

Entwicklung einer Prüfmethode für die schnelle Bestimmung von VOC aus Holzprodukten zur frühzeitigen Ableitung des langfristigen Emissionsverhaltens und Qualitätskontrolle bei der Herstellung von Holzwerkstoffen

Friederike Mennicke, Martin Ohlmeyer, Vera Steckel, Jörg Hasener, Julia Borowka, Joachim Hasch

Thünen Report 72

Bibliografische Information:
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikationen in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet unter www.dnb.de abrufbar.

Bibliographic information:
The Deutsche Nationalbibliothek (German National Library) lists this publication in the German National Bibliography; detailed bibliographic data is available on the Internet at www.dnb.de

Bereits in dieser Reihe erschienene Bände finden Sie im Internet unter www.thuenen.de

Volumes already published in this series are available on the Internet at www.thuenen.de

Zitationsvorschlag – Suggested source citation:

Mennicke F, Ohlmeyer M, Steckel V, Hasener J, Borowka J, Hasch J (2019) Entwicklung einer Prüfmethode für die schnelle Bestimmung von VOC aus Holzprodukten zur frühzeitigen Ableitung des langfristigen Emissionsverhaltens und Qualitätskontrolle bei der Herstellung von Holzwerkstoffen. Braunschweig: Johann Heinrich von Thünen-Institut, 108 p, Thünen Rep 72, DOI: 10.3220/REP1568967391000

Die Verantwortung für die Inhalte liegt bei den jeweiligen Verfassern bzw. Verfasserinnen.

The respective authors are responsible for the content of their publications.



Thünen Report 72

Herausgeber/Redaktionsanschrift – *Editor/address*

Johann Heinrich von Thünen-Institut
Bundesallee 50
38116 Braunschweig
Germany

thuenen-report@thuenen.de
www.thuenen.de

ISSN 2196-2324

ISBN 978-3-86576-200-9

DOI: 10.3220/REP1568967391000

urn:nbn:de:gbv:253-201909-dn061360-5

Entwicklung einer Prüfmethode für die schnelle Bestimmung von VOC aus Holzprodukten zur frühzeitigen Ableitung des langfristigen Emissionsverhaltens und Qualitätskontrolle bei der Herstellung von Holzwerkstoffen

Friederike Mennicke, Martin Ohlmeyer, Vera Steckel, Jörg Hasener, Julia Borowka, Joachim Hasch

Thünen Report 72

VERANTWORTLICHE AUTOREN:

Friederike Mennicke und Dr. Martin Ohlmeyer
Thünen-Institut für Holzforschung
Leuschnerstraße 91
21031 Hamburg

Dr. Vera Steckel und Dr. Jörg Hasener
Fagus-GreCon Greten GmbH & Co. KG
Hannoversche Str. 58
31061 Alfeld

Dr. Julia Borowka und Prof. Dr. Joachim Hasch
SWISS KRONO TEX GmbH & Co. KG
Wittstocker Chaussee 1
16909 Heiligengrabe

Kontakt: Dr. Martin Ohlmeyer
Telefon: +49 40 73962-635
Fax: +49 40 73962-699
Email: martin.ohlmeyer@thuenen.de

Thünen Report 72

Braunschweig/Deutschland, September 2019

Zusammenfassung

Das derzeit standardisierte Verfahren zur Bestimmung von VOC-Emissionen aus Bauprodukten ist in den Normen DIN EN 16516:2018 und DIN ISO 16000-6:2004 festgelegt. Dabei verbleibt das Bauprodukt unter definierten Bedingungen über 28 Tage in einer Prüfkammer. Zu bestimmten Tagen (mindestens an Tag 3 und 28) wird die flächenspezifische Emissionsrate ermittelt. Dieser sehr zeit- und kostenintensive Prüfzyklus ist aber für eine Produktionskontrolle und Produktentwicklung nachteilig. Ziel des Forschungsvorhabens ist daher die Entwicklung einer Schnelltestmethode, um das langfristige Emissionsverhalten von Holz und Holzwerkstoffen bereits nach wenigen Stunden ableiten zu können und so die derzeitige nötige Prüfdauer zu verkürzen.

Im Rahmen dieses Projektes wurden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt: Zum einen wurde die Leistungsfähigkeit der Micro-Chamber (μ -CTE™, Markes International, Llantrisant, UK) in Verbindung mit der TD-GC-MS-Analyse und parallel dazu die der Gasanalyse (in Anlehnung an EN ISO 12460-3:2015) kombiniert mit der SPME-GC-FAIMS-Analyse untersucht. Als Referenzverfahren dienen die Kammerprüfverfahren für Bauprodukte gemäß DIN EN ISO 16000-9:2006 und DIN EN 16516:2018. Für die Entwicklung der Schnelltestmethoden wurden die Einflüsse von Prüfparametern wie Konditionierungsdauer, Temperatur und Luftfluss auf das Emissionsverhalten untersucht und geeignete Einstellungen festgelegt. Verschiedene OSB-Produkte und Kiefernholz wurden parallel mittels den entwickelten Schnelltestmethoden und dem Referenzverfahren geprüft und die Korrelation der Ergebnisse ermittelt.

Aufgrund der unterschiedlichen Emissionsverläufe müssen die Substanzgruppen getrennt voneinander bewertet werden. Primäre Emissionen zeigten stets eine Reduzierung der Emissionen während einer Prüfung bei Raumtemperatur; hierfür wurden gute Korrelationen der Ergebnisse aus Schnelltest- und Referenzmessung gefunden. Hingegen ergaben sich für sekundäre Emissionen (vornehmlich Aldehyde) nur gute Zusammenhänge zwischen den beiden Methoden, wenn zum Zeitpunkt der Messung in der Schnelltestmethode der Anstieg der Emissionsraten bereits durchlaufen war und diese ein Abklingen zeigten. Durch Verwendung einer erhöhten Prüftemperatur konnte die Aldehydbildung beschleunigt werden, sodass sich auch die sekundären Emissionen in einem Prüfzyklus von wenigen Tagen ableiten ließen.

Die Prüfdauer der Schnelltestmethoden beträgt wenige Stunden bzw. Tage und vermindert so den zeitlichen Prüfaufwand gegenüber dem standardisierten Verfahren (28 Tage) erheblich.

Schlüsselwörter

Schnelltest, abgeleitete Methode, Emissionsprüfkammer-Verfahren, flüchtige organische Verbindungen (VOC), Baustoffe, Holzwerkstoffe

Abstract

The standards DIN EN 16516:2018 and DIN ISO 16000-6:2004 define the currently standardised method for determination of VOC-emissions from construction products. According to these, the samples of construction products are tested for 28 days under defined conditions in a test chamber. At specific testing days (at least at day 3 and 28) the area specific emission rate is determined. However this costly and time consuming testing duration is disadvantageous for product controlling and developing. Therefore, the objective of this work is to develop of a rapid test method in order to derive the long term emission behaviour of VOC from wood and wood-based products within hours. This should lead in a significantly reduced testing period.

Two different approaches were followed: On the one hand the efficiency of the Micro-Chamber (μ -CTE™, Markes International, Llantrisant, UK) combined with TD-GC-MS-analysis was analysed. In parallel the gas analysis system (according to EN ISO 12460-3:2015) combined with a SPME-GC-FAIMS-analysis was investigated. The reference method was the emission test chamber method according to DIN EN ISO 16000-9:2006 and DIN EN 16516:2018. The influence of testing parameters, like sampling time, temperature, and air flow rate on the emission performance were investigated and defined. Several OSB and pine wood samples were tested utilising the developed rapid test methods and the reference test chamber method in parallel. Afterwards, coefficients of determinations were calculated from the results.

Due to the different emission behaviour the substance groups must be considered and evaluated separately: Primary emissions decreased during testing at room temperature. Consequently, the results from the rapid test method and reference method showed a good correlating. However results of secondary emissions (mainly aldehydes) only correlated, if the time of sampling was defined after the for this substance group characteristically increasing of the emission rate. The formation of aldehydes could be accelerated by using a higher test temperature, so that a derivation of emission rates of secondary emissions was also possible within a few days.

The testing time of the raid test methods was just a few hours or days. This is a major reduction of testing time compared to the standard or reference method (28 days).

Keywords

rapid test method, derived method, emission test chamber method, volatile organic compounds (VOC), building material, wood-based panels

Inhalt

1	Einleitung	1
1.1	Kenntnisstand	1
1.2	Zielsetzung	3
Teil 1: Schnelltestmethode auf Grundlage der Micro-Chamber TD-GC-MS		4
2	Material und Methoden	4
2.1	TD-GC-MS Analyse	4
2.2	Referenzmethode	5
2.3	Aufbau Micro-Chamber	5
2.4	Ermittlung der Konditionierungsdauer	7
2.4.1	OSB bei 23 °C Prüftemperatur	7
2.4.2	OSB bei 40 °C Prüftemperatur	8
2.4.3	Kiefer-Vollholz	8
2.5	Prüfung verschiedener Produkte und Ermittlung des statistischen Zusammenhangs	9
2.5.1	klimateilerte OSB bei Referenztemperatur	9
2.5.2	stapelgelagerte OSB	10
2.5.3	klimateilerte OSB bei erhöhter Prüftemperatur	11
2.5.4	klimateilertes Kiefern-Vollholz	13
3	Ergebnis und Diskussion	14
3.1	Ermittlung der Konditionierungsdauer	14
3.1.1	OSB bei 23 °C Prüftemperatur	14
3.1.2	OSB bei 40 °C Prüftemperatur	17
3.1.3	Kiefern-Vollholz	18
3.1.4	Fazit	19
3.2	Ergebnisse der Produktprüfungen und der statistischen Zusammenhänge	20
3.2.1	klimateilerte OSB bei 23 °C	20
3.2.2	stapelgelagerte OSB	31
3.2.3	klimateilerte OSB bei erhöhter Prüftemperatur	38
3.2.4	klimateilerte Pappel-OSB bei erhöhter Prüftemperatur	44
3.2.5	klimateilertes Kiefern-Vollholz	48
3.2.6	allgemeine Bewertung des statistischen Zusammenhangs	52
3.2.7	Fazit	52
Teil 2: Schnelltestmethode auf Grundlage der Gasanalyse –SPME-GC-FAIMS		54
4	Material und Methoden	55

4.1	Aufbau des GA-SPME-GC-FAIMS-Systems	55
4.2	Kalibrierung des Systems	57
4.3	Prüfung von stapelgelagerten Kiefern-OSB	58
4.4	Prüfung von unklimateisierten und klimatisierten Pappel-OSB und Kiefern-OSB	60
4.5	Temperatureinfluss	61
4.6	Einfluss der Durchflussrate	62
4.7	Korrelationen ausgewählter Messungen	64
5	Ergebnis und Diskussion	65
5.1	stapelgelagerte Kiefern-OSB	65
5.2	unklimateisierte und klimatisierte Pappel-OSB und Kiefern-OSB	68
5.3	Temperatureinfluss	70
5.4	Einfluss der Durchflussrate	73
5.5	Korrelationen ausgewählter Messungen	75
6	Fazit	77
7	Zusammenfassung	79
8	Literaturverzeichnis	80
9	Anhang	i
9.1	Einfluss der Lagerung auf das Emissionsverhalten	i
9.1.1	Material und Methoden	i
9.1.2	Ergebnisse und Diskussion	ii
9.2	Ermittlung der Luftdurchflussrate während der Konditionierungsdauer	v
9.2.1	Material und Methodik	v
9.2.2	Ergebnisse und Diskussion	vi
9.3	Messung nicht gefriergelagerter Pappel-OSB bei erhöhter Prüftemperatur	vi
9.3.1	Material und Methoden	vii
9.3.2	Ergebnisse und Diskussion	viii
10	Abbildungsverzeichnis	x
11	Tabellenverzeichnis	xii
12	Abkürzungsverzeichnis	xiv

1 Einleitung

1.1 Kenntnisstand

Der Mensch hält sich überwiegend im Innenraum auf, sodass es einer für die Gesundheit unbedenklichen Innenraumlufthqualität bedarf. Dabei wird die Innenraumlufthqualität neben Einflussfaktoren wie Nutzer- und Lüftungsverhalten auch von den verwendeten Baustoffen bestimmt. Holz und Holzwerkstoffe sind natürliche Quellen von VOCs (volatile organic compounds), die bei Verwendung als Baustoffe zu erhöhten VOC-Konzentrationen im Innenraum führen können und somit unmittelbar die Innenraumlufthqualität beeinflussen. Bei Holz handelt es sich um ein Naturprodukt, welches zahlreiche organische Verbindungen enthält, die im Laufe der Einsatzdauer emittieren können. Dabei hängt das Emissionspotential wiederum von zahlreichen Faktoren wie z.B. Produktart, Bearbeitungs- bzw. Herstellungsverfahren, eingesetztem Rohstoff und Materialstärke ab, die bereits Thema verschiedener Studien waren (Englund, 1999; Steckel, 2011; Fischer und Aehlig, 2007; Makowski, 2007; Ohlmeyer et al., 2008a; Wilke et al., 2012; Baumann et al., 2000; Hasegawa et al., 2006; Horn und Jann, 2006).

Das derzeit standardisierte Verfahren zur Bestimmung von VOC-Emissionen aus Bauprodukten ist in der Norm DIN EN 16516:2018-01 festgelegt, die unter anderem auf der Norm DIN ISO 16000-6:2004 basiert. Dabei verbleibt das Bauprodukt unter definierten Bedingungen über 28 Tage in einer Prüfkammer. Zu bestimmten Tagen (mindestens an Tag 3 und 28) wird die flächenspezifische Emissionsrate ermittelt. Dieser sehr zeit- und kostenintensive Prüfzyklus ist für eine Produktionskontrolle und Produktentwicklung nachteilig. Um diese Zeitspanne zu verkürzen und eine Prüfung so rentabler zu gestalten, gibt es Ansätze zur Entwicklung einer Schnelltestmethode, die eine Abschätzung des Langzeitverhaltens von VOCs innerhalb weniger Stunden erlauben soll. Ein Prinzip dabei ist die Verkürzung der Prüfdauer durch Reduktion des Prüfkammervolumens unter Beibehaltung der bedeutsamsten VOC-Emissionen (Salthammer, 2009). Die dafür häufig verwendete Micro-Chamber/ Thermal Extractor™ (μ -CTE™, Markes) enthält sechs Kammern mit einem Volumen von je etwa 44 cm³, die zeitgleich betrieben werden können (Salthammer, 2009; Schripp et al., 2007; Schripp et al., 2006). Entwickelt wurde die Micro-Chamber, um ein schnelles Screening der Emissionen eines Produktes zu erhalten. Es soll das Standardverfahren jedoch nicht ersetzen (Salthammer, 2009). In einer Vielzahl von Arbeiten wurde die Micro-Chamber für ein schnelles Abschätzen von VOC-Konzentrationen und vergleichende Messungen eingesetzt. Schripp et al. (2006) prüften Plastik-Granulat in der Micro-Chamber und in der 1 m³-Prüfkammer und verglichen die Ergebnisse miteinander. Ein qualitativer Vergleich der emittierten Substanzen führte zu guten Zusammenhängen. Gute quantitative Zusammenhänge der flächenspezifischen Emissionsrate (SER) zwischen den Messmethoden konnten durch Verlängerung der Konditionierungsdauer in der Micro-Chamber erreicht werden. Vergleichbare Ergebnisse zeigten Untersuchungen in der Micro-Chamber und 1 m³-Prüfkammer

an Polymeren, die als Autoinnenverkleidung eingesetzt werden (Schripp et al., 2007). Scherer et al. (2006) wiesen ebenfalls an Acrylnitril-Butadien-Styrol-Granulat und verschiedenen Bodenbelägen nach, dass zwischen Ergebnissen der 1 m³-Prüfkammer und Micro-Chamber bzw. Thermoextraktion gute qualitative Zusammenhänge bestehen. Die Warwick Manufacturing Group (2009) untersuchte Zusammenhänge zwischen Ergebnissen, die mittels Micro-Chamber und 1 m³-Prüfkammer, gemäß VDA 276 gemessen wurden. Der Fokus lag dabei auf Materialien für den Innenraum, wie Teppiche oder Gummidichtungen. Holz- und Holzwerkstoffe wurden nicht untersucht. Verschiedene Kiefernvollholz- und Strandproben wurden in der Micro-Chamber geprüft, um grundlegende Aussagen zur Beeinflussung des Emissionsverhaltens durch Zugabe von Antioxidantien zu erhalten (Wilke et al., 2012). Gegenüberstellende Messungen in verschiedenen Prüfkammern an OSB zeigten in Micro-Chamber und einer 23 L-Prüfkammer über 28 Tage hinweg einen ähnlichen Verlauf der flächenspezifischen Emissionsrate der Gesamtemissionen, wobei dieser über die gesamte Prüfdauer in der Micro-Chamber höher ausfiel (Höllbacher et al., 2014). Die Entwicklung einer Schnelltestmethode, die emittierende VOCs aus Dreischicht-Parkett untersucht, ist von Wanjun et al. (2017) beschrieben. Diese haben den Einfluss der Prüftemperatur (60/80 °C), relativen Luftfeuchte (40/60 % rel. Lf.) und der flächenspezifischen Luftdurchflussrate (0,2/0,5/1,0 m³m⁻²h⁻¹) auf das Emissionsverhalten untersucht. Die Emissionen erhöhten sich durch Zunahme der Temperatur oder relativen Luftfeuchte, wobei der Einfluss der Temperatur stärker war. Sie konnten zeigen, dass die innerhalb eines Prüfverlaufs zu verschiedenen Zeitpunkten gemessenen Konzentrationen der Schnelltestmethode (Micro-Chamber) unter den Bedingungen 80 °C; 60 % rel. Lf und 0,2 m³m⁻²h⁻¹ gut mit den Konzentrationen eines Prüfverlaufs des standardisierten Verfahrens (1 m³-Prüfkammer) korrelierten. Qifan et al. (2017) befassten sich mit der Micro-Chamber/Thermal Extractor-Messung von emittierenden VOCs aus Brettsperrholz und dem Einfluss von Prüfbedingungen. Sie fanden eine Zunahme der Konzentration mit steigender Temperatur oder relativer Luftfeuchte. Bei Zunahme des Verhältnisses von Luftaustauschrate zum Beladungsfaktor reduzierte sich diese jedoch nicht proportional. Eine direkte Korrelation der Ergebnisse der Micro-Chamber mit dem 28-Tageswert eines standardisierten Kammervorgangs ist an Holz- oder Holzwerkstoffen bislang nicht durchgeführt worden.

Nie et al. (2017) entwickelten eine automatisierte, mikroskalierte Prüfkammermethode zum Screening von emittierenden VOCs und Formaldehyd aus Holzwerkstoffen. Die Probenahme in einem Autosampler erfolgte für die VOCs mit dem Adsorbens Tenax®TA und einer anschließenden Thermodesorption (TD) – Gaschromatographie (GC) – Massenspektrometrie (MS)-Analyse. Die Probenahme zur Formaldehydbestimmung erfolgte in einem Autosampler mittels 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) gefüllten Sorptionsröhrchen. Nach manueller Elution wurden die Proben mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)-Diodenarraydetektor (DAD) analysiert. Die Prüfung von OSB, MDF und Sperrholz ergab, dass alle Proben Formaldehyd emittierten. OSB wies die höchsten Konzentrationen an Aldehydemissionen auf.

Die Gasanalyse (GA) findet Anwendung bei der Bestimmung der Formaldehydabgabe (DIN EN 717-2:1994). Erste Untersuchungen zur Verwendung der Gasanalyse-Methodik in Verbindung mit der VOC-Analytik gemäß DIN ISO 16000-6:2004 als eine Möglichkeit zur schnellen Messung von VOC-Emissionen führten Ohlmeyer et al. (2007) durch. Korrelierbare Ergebnisse ließen sich mit der angewendeten Methode jedoch noch nicht darstellen. Solid Phase Micro Extraction (SPME) ist ein Verfahren zur Anreicherung von VOCs auf einer Faser. In Verbindung mit einem GC – Ionenmobilitätsspektrometer (engl. High Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometer (FAIMS)) ist das System bereits eine Methodik zur schnellen und präzisen Bestimmung von freigesetztem Formaldehyd aus Holzwerkstoffen (Himmel et al., 2014; Schumann et al., 2012).

1.2 Zielsetzung

Zur Bewertung der Raumlufkonzentrationen bedarf es belastbaren Angaben über die Emissionscharakteristik der eingesetzten Materialien. Ziel des Forschungsvorhabens ist daher die Entwicklung einer Schnelltestmethode, um das langfristige Emissionsverhalten von Holz und Holzwerkstoffen bereits nach wenigen Stunden ableiten zu können und so die derzeitige nötige Prüfdauer zu verkürzen.

Im Rahmen dieses Projektes werden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt: Zum einen wird die Micro-Chamber (μ -CTE™, Markes International, Llantrisant, UK) in Verbindung mit der TD-GC-MS-Analyse und parallel dazu die Gasanalyse (in Anlehnung an EN ISO 12460-3:2015), kombiniert mit der SPME-GC-FAIMS-Analyse, untersucht. Die Prüfparameter der Schnelltestmethoden werden variiert, um optimale Bedingungen für die Durchführung und Reproduzierbarkeit zu ermitteln. Als Referenzverfahren dienen die Bauproduktprüfungen gemäß DIN EN ISO 16000-9:2006 und DIN EN 16516:2018-01. Aus den Ergebnissen der Schnelltest- und Referenzmethode werden Korrelationen und deren Bestimmtheitsmaße ermittelt, die zur Bewertung der Güte der Schnelltestmethode dienen.

Teil 1: Schnelltestmethode auf Grundlage der Micro-Chamber TD-GC-MS

2 Material und Methoden

2.1 TD-GC-MS Analyse

Die Proben der Micro-Chamber- und Referenzmethode wurden mittels TD-GC-MS-System analysiert. Vor der Beprobung wurden die mit Tenax[®]TA gefüllten Sorptionsröhrchen thermisch gereinigt und mit 200 ng deuteriertem Toluol_{d8} als internen Standard dotiert. Die auf dem Tenax[®]TA gesammelten VOCs wurden thermisch desorbiert, im Gaschromatographen getrennt und mit einem Massenspektrometer detektiert.

Zur Thermodesorption der VOCs wurde die „Ultra Series 2 (50:50) TD Autosampler“-Einheit des Herstellers Markes International (Markes, Llantrisant, UK) verwendet. Daran schloss sich ein GC (7890A) gekoppelt mit MS (5975C) der Firma Agilent Technologies (Santa Clara, USA) an. Die eingesetzte Säule war eine VF1701ms (CP9151), ebenfalls Agilent Technologies, mit den Maßen 30 m * 0,25 mm * 0,25 µm Filmdicke. Die Thermodesorption erfolgte für 7 Minuten bei 280 °C. Die Ofentemperatur des GCs startete bei 32 °C und wurde nach 3 Minuten mit 6 °C min⁻¹ auf 90 °C erhöht. Nach vier Minuten Haltezeit stieg diese mit 8 °C min⁻¹ auf 200 °C an, ehe sie letztlich mit 12 °C min⁻¹ auf 240 °C erhöht wurde und diese Temperatur für 2 Minuten gehalten wurde. Der Scan des MS erfolgte von 22 bis 300 amu.

Quantifiziert wurden sieben Zielsubstanzen und der TVOC-Wert (TVOC_{IS}). Die sieben Zielsubstanzen waren: α-Pinen, β-Pinen, 3-Caren, Hexanal, (trans)-2-Octenal, Essigsäure und Hexansäure. Sie wurden nach folgenden Kriterien gewählt: a) es sollten Einzelsubstanzen aus den bedeutsamsten Substanzgruppen (Terpene, (un)gesättigte Aldehyde, organische Säuren) vertreten sein und b) diese sollten den Hauptanteil der emittierenden Menge ausmachen. Die Quantifizierung der Substanzen basierte auf einer Fünf-Punkt-Kalibrierung unter Verwendung der Reinsubstanzen. Der TVOC_{IS} -Wert diente zusätzlich zur Bewertung der Gesamtemissionen. Dafür wurde der Response der Fläche zwischen n-Hexan und n-Hexadekan bestimmt und als toluoläquivalent quantifiziert. Auf gleiche Weise wurde der TVOC-Wert der Blindproben vor jeder Messung ermittelt. Um Artefakte und andere Effekte, die den TVOC verfälschen, herauszurechnen, wurde die Formel 1 angewandt. Dabei müssen Multiplier des Probevolumens von Blindprobe und Probe übereinstimmen.

Formel 1: Berechnung TVOC_{IS}

$$\text{TVOC}_{\text{IS}} = \text{TVOC}_{\text{Probe}} - \text{TVOC}_{\text{Blindprobe}}$$

Zusätzlich erfolgte in einigen Versuchen die Bestimmung der Gesamtemissionen über die Summe aller detektierten Substanzen, die über eine substanzspezifische Kalibrierung quantifiziert wurden (TVOC_{OR}).

Die quantifizierten Konzentrationen der Substanzen und des TVOC wurden in flächenspezifische Emissionsraten (SER) umgerechnet, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten (Formel 2).

Formel 2: Berechnung SER

$$\text{SER} [\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}] = c [\mu\text{g m}^{-3}] * q [\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}]$$

2.2 Referenzmethode

Die Referenzmethode zur Bestimmung der Emissionen von flüchtigen VOCs aus Holz und Holzwerkstoffen wurde gemäß der Normenreihe DIN ISO 16000 ff. durchgeführt. Dafür wurden Prüfkammern entsprechend den in DIN EN ISO 16000-9:2006 beschriebenen Aufbauten und Ausstattungen eines Emissionsprüfkammersystems mit einem Volumen von 23 L genutzt. Die Prüfungen wurden gemäß DIN EN ISO 16000-9:2006 bzw. DIN EN 16516:2018-01 bei einer konstanten Temperatur von 23°C ± 2°C und Luftfeuchte von 50% ± 5% durchgeführt. Die Kanten der Prüfkörper wurden mit Aluminiumklebeband abgeklebt. Die Kammern wurden mit einer Oberfläche von 720 cm² beladen, sodass sich ein Beladungsgrad von 3,1 m²m⁻³h⁻¹ ergab. Aus dem eingestellten Luftwechsel von 3,1 h⁻¹ resultierte eine flächenspezifische Luftwechselrate von q=1 m³m⁻²h⁻¹. Die Probenahme erfolgte nach der in DIN ISO 16000-6:2004; DIN EN ISO 16000-9:2006 beschriebenen Methodik auf mit Tenax[®]TA befüllten Sorptionsröhrchen an den Prüftagen 1, 3, 7, 14, 21 und 28.

2.3 Aufbau Micro-Chamber

Die Micro-Chamber (μ-CTE™, Markes International, Llantrisant, UK) besteht aus insgesamt sechs zylinderförmigen Prüfkammern mit je einem Volumen von circa 44 cm³, die parallel betrieben werden können (Abbildung 1 und Abbildung 2). Angeordnet sind die Kammern in einem Heizblock, der eine Prüfung zwischen Raumtemperatur bis maximal 120°C ermöglicht. Die Proben wurden mittels einer Lochsäge ausgeschnitten und hatten einen Durchmesser von 44,8 mm. So schlossen sie bündig mit der Innenwand der Kammer ab. In jeder der Kammern war ein

Federsystem eingebracht, das die Probe gegen einen Abstandshalter im Deckel drückte. So war die Prüffläche der Probe durch die Deckelfläche definiert und entsprach circa $12,7 \text{ cm}^2$. Durch die Höhe des Abstandshalters ergab sich darüber ein Raumvolumen von etwa $3,07 \text{ cm}^3$. Im Deckel der Micro-Chamber ist ein Eingang für den Zufluss des Trägergases. Es strömt über die Prüboberfläche und entweicht über den Ausgang, der sich ebenfalls im Deckel befindet. Die Micro-Chamber kann mit einem Volumenstrom zwischen 10 und 500 ml min^{-1} betrieben werden. Als Trägergas wurde Stickstoff oder gereinigte Luft mit einer relativen Luftfeuchte von 0% verwendet. Am Ausgang des Deckels wurde ein Sorptionsröhrchen, gefüllt mit dem Adsorbens Tenax®TA, angeschlossen, auf welchem die von der Probe emittierten VOC gesammelt wurden. In Tabelle 1 sind die Parameter der Micro-Chamber gelistet, die in den nachfolgenden Versuchsreihen verwendet wurden. Bei Abweichungen von den hier aufgeführten Parametern, werden diese im entsprechenden Kapitel genannt.

Die für die Gesamtmethode, bestehend aus der Prüfung in der Micro-Chamber unter definierten Prüfparametern sowie anschließender Analyse über das TD-GC-MS-System, gewählte Abkürzung lautet MC-VOC.

Tabelle 1: allgemeine Prüfparameter der Micro-Chamber

freies Kammervolumen	Beladungsfaktor	Luftaustauschrate	flächenspezifische Luftdurchflussrate	Volumenstrom
m^3	$\text{m}^2 \text{ m}^{-3}$	h^{-1}	$\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	ml min^{-1}
$3,06697 * 10^{-6}$	413,22	1271,62	3,08	65

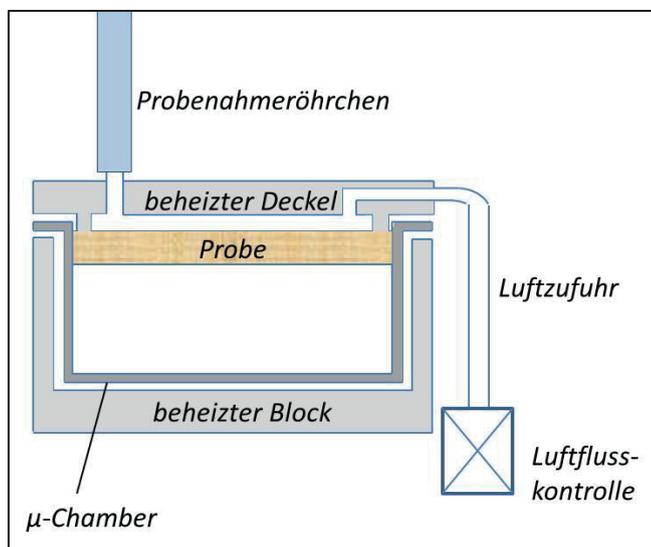


Abbildung 1: Schematischer Aufbau der Micro-Chamber



Abbildung 2: geöffnete Prüfkammer der Micro-Chamber mit OSB-Probe

2.4 Ermittlung der Konditionierungsdauer

Die Konditionierungsdauer entspricht hier dem Zeitraum zwischen Prüfbeginn (Beladung der Kammer mit Prüfmaterial) in der Micro-Chamber und der Luftprobenahme. Da das Emissionsverhalten der Hölzer und Holzwerkstoffe von der Temperatur abhängig ist, wurde die Konditionierungsdauer bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt.

2.4.1 OSB bei 23 °C Prüftemperatur

Als Prüfmaterial für die Bestimmung der Konditionierungsdauer von OSB bei einer Prüftemperatur von 23 °C wurde eine Kiefern-OSB/3 (SWISS KRONO, Żary, Polen) mit einer Dicke von 10 mm verwendet. Die Platte wurde für den Versand in Folie eingewickelt und nach Liefereingang bis zum Zuschnitt bei -20 °C gelagert. Der Zeitraum zwischen Produktion und Liefereingang betrug 4 Tage.

Es wurde eine Konditionierungsdauer von insgesamt 24 Stunden untersucht. Dazu wurden zwei Versuchsreihen erstellt: In Reihe 1 erfolgte eine stündliche Probenahme ab der 1. Minute (= 0,0167 Stunden) bis 12 Stunden nach Prüfbeginn. In Reihe 2 wurden Proben zwischen 13 bis 24 Stunden genommen und zusätzlich, um einen Vergleich zur ersten Reihe zu erhalten, ebenfalls nach einer und drei Stunden. Es erfolgte jeweils eine Dreifachbestimmung. Die Prüfparameter der Micro-Chamber sind in Tabelle 1 gelistet. Als Trägergas wurde Stickstoff verwendet.

In Anlehnung an die DIN EN 717-1:2004 zur Bestimmung der Formaldehydabgabe nach der Prüfkammer-Methode wurde aus den gewonnenen Messdaten ein Ausgleichszustand für die VOCs ermittelt. Als Grundlage diente die in der Norm aufgeführten Formeln (Formel 3 und 4). Die originale Gleichung berechnet den Ausgleichszustand auf Basis von Konzentrationen. In der vorliegenden Arbeit wurde diese bearbeitet, sodass sich ein Ausgleichszustand des SER ergibt.

Formel 3: Gleichung zur Bestimmung der Ausgleichsemissionsrate

$$SER = A/(1 - Bt^D)$$

Dabei ist

SER = die flächenspezifische Emissionsrate, in Milligramm je Quadratmeter und Stunde

A, *B* und *D* = sind positive Konstanten, die nach iterativem Verfahren bestimmt werden

t = Zeit in Stunden

Der Ausgleichszustand wird nach Formel 4 berechnet und gilt erreicht, wenn $\delta \leq 5 \%$ ist.

Formel 4: Gleichung zur Festlegung des Ausgleichszustandes

$$[(SER_t - SER_{t+1})/SER_{t+1}] \leq \delta$$

2.4.2 OSB bei 40 °C Prüftemperatur

Die geeignete Konditionierungsdauer von OSB bei 40 °C Prüftemperatur wurde an einer frischen OSB/4 (SWISS KRONO, Heiligengrabe, Deutschland) geprüft. Dabei handelte es sich um eine Kiefern-OSB mit einer Dicke von 15 mm. Nach dem Pressvorgang wurden Abschnitte der OSB entnommen und im Werk für den Transport in Aluminiumfolie eingeschlagen und anschließend bei -20 °C eingelagert. Der Zeitraum zwischen dem Pressvorgang und der Gefrierlagerung betrug 3,5 Stunden.

Zur Bestimmung der Konditionierungsdauer wurden die Proben über insgesamt 70 Stunden in Vier-Stunden-Intervallen geprüft. Darüber hinaus wurde die Versuchsreihe bei einer Prüftemperatur von 23 °C wiederholt, um den Einfluss der höheren Prüftemperatur auf das Emissionsverhalten und die Konditionierungsdauer zu untersuchen. Prüfparameter der Micro-Chamber sind Tabelle 1 zu entnehmen. Als Trägergas wurde gereinigte Luft mit einer relativen Luftfeuchte von 0 % verwendet. Das Volumen und die daraus resultierende Probenahmedauer wurden der zu erwartenden Konzentration angepasst.

2.4.3 Kiefer-Vollholz

Da die MC-VOC nicht nur für Holzwerkstoffe sondern auch für Vollholzprodukte anwendbar sein soll, wurden auch Messungen an Kiefern-Vollholz durchgeführt.

Zur Ermittlung der Konditionierungsdauer für die MC-VOC wurden drei Proben aus einem frisch gehobelten Kiefern Brett im Kernholzbereich zugeschnitten. Die Micro-Chamber wurde mit einer Temperatur von 23 °C und Stickstoff als Trägergas betrieben. Die übrigen Prüfparameter sind in Tabelle 1 gelistet. Die Probenahme erfolgte in Anlehnung an die Bestimmung der Konditionierungsdauer für OSB bei 23 °C in zweistündigen Intervallen zwischen 16 und 30 Stunden Konditionierung mit einem Volumen von 0,033 L.

2.5 Prüfung verschiedener Produkte und Ermittlung des statistischen Zusammenhangs

Um eine Korrelation zwischen zwei Prüfverfahren erstellen zu können, sind Daten verschiedener Emissionsniveaus eines Holz- bzw. Holzwerkstoffproduktes notwendig. Es wurde als vorteilhaft angesehen, an gleichem bzw. ähnlichem Material zu arbeiten. Hierfür wurde jeweils dasselbe Material mehrere Wochen klimatisiert und in regelmäßigen Zeitabständen parallel mittels Standardverfahren und MC-VOC im Hinblick auf ihre VOC-Emissionen geprüft. Es wurde somit dasselbe Material aber zu unterschiedlichen Zeitpunkten während des materialtypischen Emissionsverhaltens untersucht. Die Ergebnisse aus der MC-VOC nach entsprechender Konditionierungsdauer und des 28-Tageswerts aus der Referenzmethode wurden anschließend in einer Korrelation gegeneinander aufgetragen. Dabei wurde der Zusammenhang der Emissionsraten zwischen Referenzmethode und MC-VOC mittels Korrelationskoeffizient und Bestimmtheitsmaß ermittelt.

Die folgenden Versuchsreihen sollen Aufschluss darüber geben, ob sich die Anwendung der MC-VOC unter Verwendung vorher definierter Prüfparameter zur Ableitung der Referenzmethode eignet.

2.5.1 klimatisierte OSB bei Referenztemperatur

Zwei unterschiedliche OSB-Produkte wurden insgesamt über einen Zeitraum von 56 Tagen klimatisiert und in regelmäßigen Abständen parallel bei 23 °C nach dem Standardverfahren und der MC-VOC geprüft. Das Probenmaterial wurde von SWISS KRONO, Żary, Polen bereitgestellt. Materialkennwerte können der Tabelle 2 entnommen werden.

Tabelle 2: Materialparameter zur Messung nicht klimatisierter und klimatisierter OSB nach der MC-VOC und Referenzmethode

	OSB _{pa}	OSB _{ki}
Deckschicht	100 % Pappelholz	100 % Kiefernholz
Mittelschicht	25 % Pappelholz 50 % Kiefernholz 25 % Laubholz	100 % Kiefernholz
Stärke	15mm	15mm

Die Proben wurden vom Eingang bis zum Zuschnitt in Alufolie geschlagen bei -20°C gelagert.

Tabelle 3: Probenbezeichnungen zur Messung nicht klimatisierter und klimatisierter OSB

Plattenbezeichnung	Klimatisierungsdauer
P0	frisch; nicht klimatisiert
P14	14 Tage
P28	28 Tage
P56	56 Tage

Aus beiden OSB-Produkten wurden Prüfkörper zugeschnitten, die Kanten abgeklebt und anschließend für die entsprechende Dauer klimatisiert (

Tabelle 3). Die Klimatisierungsbedingungen sind in Tabelle 4 gelistet. Diese entsprachen den Prüfbedingungen der Kammerprüfung.

Tabelle 4: Parameter zur Klimatisierung der OSB

Temperatur	relative Luftfeuchte	flächenspezifische Luftdurchflussrate
°C	%	$\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$
23±2	50±5	1,00

Nach Abschluss der Klimatisierung wurden die Platten aus der Klimakammer entnommen und die Proben für die Schnelltestmethode zugeschnitten. Die Proben wurden dann in die 23 L-Prüfkammer und Micro-Chamber eingebracht. Die Micro-Chamber wurde mit einer Temperatur von 23 °C und Stickstoff als Trägergas betrieben. Die übrigen Prüfparameter sind in Tabelle 1 gelistet. Die Proben der OSB_{Ki} und OSB_{Pa} wurden parallel, je als Dreifachbestimmung, getestet. Die Prüfkörper wurden 15 h konditioniert ehe Luftproben von je 2,6 L genommen wurden. Am Folgetag wurde die Prüfung mit einem zweiten Probevolumen (1,3 L) wiederholt.

2.5.2 stapelgelagerte OSB

Der Einfluss der Stapellagerung auf den Fortschritt der Autoxidation der Fettsäuren und die VOC-Emissionen sollte geprüft werden, um die Anwendungsmöglichkeiten der MC-VOC im Rahmen der industriellen Produktion zu ermitteln. Hierfür wurde OSB in festgelegten Zeitabständen der Stapellagerung, welche im Anschluss an das Verpressen der Platten erfolgte, entnommen und parallel mittels Referenz- und Schnelltestmethode im Hinblick auf VOC-Emissionsraten geprüft. Die Versuchsreihe soll Aufschluss darüber geben, ob sich die aus der Stapellagerung resultierenden verschiedenen Emissionsniveaus zur Erstellung einer Mehrpunktkorrelation eignen.

Als Probenmaterial wurde eine 15 mm OSB der Firma SWISS KRONO, Żary, Polen, verwendet, deren Deck- und Mittelschicht ausschließlich Kiefer enthielt. Die Platten wurden im Werk nach verschiedenen Zeitpunkten dem Stapel (Tabelle 5) entnommen und in Folie eingeschlagen versandt. Bis zum Zuschnitt wurden die Platten bei -20 °C in Aluminiumfolie gelagert. Die Proben wurden zugeschnitten (vgl. Kap. 2.2 und Kap. 2.3) und mittels Referenz- und Schnelltestmethode, unter Verwendung einer Konditionierungsdauer von 16 Stunden, untersucht.

Tabelle 5: Plattenbezeichnungen zur Messung ungestapelter und stapelgelagerter OSB nach der MC-VOC und Referenzmethode

Plattenbezeichnung	Probeentnahme	Eingang	Zuschnitt	Prüfbeginn MC-VOC	Prüfbeginn Referenzmethode
P0	direkt nach Pressvorgang	12.07.2017	12.07.2017	12.07.2017	12.07.2017
S4	nach 4 Tagen Stapellagerung	12.07.2017	17.07.2017	17.07.2017	17.07.2017
S7	nach 7 Tagen Stapellagerung	14.07.2017	18.07.2017	18.07.2017	18.07.2017

Die Micro-Chamber wurde mit einer Temperatur von 23 °C und Stickstoff als Trägergas betrieben. Die übrigen Prüfparameter sind in Tabelle 1 gelistet. Die Messungen wurden mit drei verschiedenen Probevolumina (1,3 L; 0,65 L und 0,325 L) durchgeführt.

Aus den 28 Tageswerten und den Ergebnissen der MC-VOC wurden Regressionsfunktionen und Bestimmtheitsmaß der Zielsubstanzen und des TVOCs bestimmt.

2.5.3 klimatisierte OSB bei erhöhter Prüftemperatur

Um die autoxidative Bildung der Aldehyde zu Beginn der Messreihen zu beschleunigen, wurde die Prüfung der frischen und klimatisierten OSB in der Micro-Chamber bei erhöhten Temperaturen durchgeführt. Diese Versuche wurden bei einer Temperatur in der Micro-Chamber von 30 °C und 40 °C durchgeführt. Als Trägergas wurde gereinigte Luft mit einer relativen Luftfeuchte von 0 % verwendet.

verwendet.

Tabelle 6 listet die kennzeichnenden Prüfparameter der Micro-Chamber. Die Referenzprüfung erfolgte nach der in Kap. 2.2. erläuterten Methodik.

Tabelle 6. Prüfparameter der Micro-Chamber zur Messung OSB bei variierender Temperatur

OSB	Temperatur °C	Trägergas	Konditionierungsdauer [h]
Kiefer-OSB; Pappel-OSB	23		
Kiefer-OSB	30	gereinigte Luft	16; 40; 48
Kiefer-OSB; Pappel-OSB	40		

Zur Klimatisierung wurden die Proben der MC-VOC bei 23 ± 2 °C, 50 ± 5 % relativen Luftfeuchte und $q=1,00\text{ m}^3\text{ m}^{-2}\text{ h}^{-1}$ in einer 23 L-Kammer gelagert. Tabelle 7 listet die Dauer der Klimatisierung. Die Micro-Chamber kann zeitgleich nur mit einer Temperaturstufe betrieben werden. Aus diesem Grunde erfolgte die Durchführung der Versuchsreihen nacheinander. Je Reihe handelte es sich um eine sechsfache Bestimmung, wobei die Luftproben jeweils nach 16 h, 40 h und 48 h Konditionierungsdauer genommen wurden.

Tabelle 7: Probenbezeichnungen zur Messung OSB bei variierender Temperatur in der Micro-Chamber

Plattenbezeichnung	Klimatisierungsdauer
P0	frisch; nicht klimatisiert
P7	7 Tage
P14	14 Tage

Die Referenzprüfung wurde ausschließlich bei 23°C durchgeführt. Aus Gründen mangelnder Prüfkapazitäten erfolgte die Referenzmessung lediglich an einer Probe. Um 28-Tageswerte klimatisierter Proben zu erhalten, wurde die Probe insgesamt 42 Tage lang geprüft. Durch den versetzten Prüfbeginn ergaben sich für den 28 Tageswert die nachstehenden Prüftage (Tabelle 8).

Tabelle 8: Liste der Prüftage, die dem 28-Tageswert entsprechen

Bezeichnung	Prüftag dem 28-Tageswert entsprechend
P0_23°C	
P0_30°C	Prüftag 28
P0_40°C	
P7_23°C	
P7_30°C	Prüftag 35
P7_40°C	
P14_23°C	
P14_30°C	Prüftag 42
P14_40°C	

Die Prüfkörper der Kiefern-OSB wurden aus denselben Platten zugeschnitten, die für die Bestimmung der Konditionierungsdauer bei 40°C verwendet wurden. Produktparameter sowie Lagerung sind Kapitel 2.4.2 zu entnehmen.

Der Versuch erfolgte zusätzlich mit einer Pappel-OSB, die in Deck- und Mittelschicht zu 100 % aus Pappel bestand. Klassifiziert war sie als OSB/3. Um die Verweildauer bis zur Prüfung möglichst kurz zu halten, wurden Abschnitte der OSB nach dem Pressprozess entnommen und unmittelbar, eingeschlagen in Folie, an SWISS KRONO, Żary, und das Thünen-Institut, Hamburg, zur Versuchsdurchführung versendet. Nach Probeneingang wurden die OSB bis zum Einschnitt und Prüfbeginn bei -20 °C gelagert. Die Dauer zwischen Pressvorgang und Gefrierlagerung betrug 2 Tage.

2.5.4 klimatisiertes Kiefern-Vollholz

Die Proben wurden einem Kiefern Brett entnommen, welches in einem Abstand von 45 cm keine Äste aufwies, um möglichst homogenes Probenmaterial zu erhalten. Die Proben wurden nur aus dem Kernholzes hergestellt. Die Probe für die Referenzmessung wurde mit den Maßen 25 cm x 16 cm zugeschnitten, wobei sie 0,5 cm überlappend mit Aluminiumtape abgeklebt wurde, sodass sich eine Prüffläche von 720 cm² ergab. Kiefernvollholz verhält sich aufgrund der anatomischen Struktur bezüglich der Holzemissionen sehr inhomogen, was einen Vergleich zwischen zwei Prüfmethode erschwert. Um die Inhomogenität weitestgehend zu reduzieren, wurden die Prüfkörper beim Zuschnitt unmittelbar nebeneinander angeordnet. Abweichend von den vorherigen Versuchen, erfolgte die Prüfung der frischen und klimatisierten Proben als Sechsfachbestimmung an denselben Prüflingen. Dies war ein weiterer Punkt die Inhomogenität zu reduzieren. Die Prüflinge der MC-VOC wurden nach der Prüfung zur Klimatisierung bei 23 °C, 50 % rel. Lf. und $q=1,00 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ in einer 23 L-Kammer gelagert, nach der jeweiligen Klimatisierungsdauer zur Prüfung (Tabelle 9) entnommen und im Anschluss an die Prüfung wieder in die 23 L-Kammer zur weiteren Klimatisierung zurückgestellt.

Tabelle 9: Probenbezeichnungen zur Messung von nicht klimatisiertem und klimatisiertem Kiefern-Vollholz

Probenbezeichnung	Klimatisierungsdauer
P0	frisch; nicht klimatisiert
P7	7 Tage
P14	14 Tage

Die Referenzprüfung erfolgte der Methodik aus Kapitel 2.2. Die Prüfung in der Micro-Chamber wurde mit Stickstoff als Trägergas und ausschließlich bei 23 °C sowie 24 h und 30 h Konditionierungsdauer durchgeführt. Die übrigen Prüfparameter können Tabelle 1 und

Tabelle 6 entnommen werden.

3 Ergebnis und Diskussion

3.1 Ermittlung der Konditionierungsdauer

Die Konditionierungsdauer ist hier definiert als die Zeitspanne zwischen dem Einbringen der Probe in die Prüfeinrichtung und der Probenahme. Sie ist auf einen geeigneten Zeitpunkt festzulegen, der die Ableitung der Referenzmessung durch die MC-VOC ermöglicht. Da die Konditionierungsdauer maßgeblich die Prüfzeit der MC-VOC bestimmt, ist diese möglichst kurz zu halten.

3.1.1 OSB bei 23 °C Prüftemperatur

Die VOC-Konzentrationen sollten vor der Probenahme der MC-VOC ein stabiles Niveau aufweisen, um eine möglichst gute Reproduzierbarkeit und eine geeignete Ableitung der Referenzmethode zu erreichen. Die Konditionierungsdauer ist so zu wählen, dass sie dem frühestmöglichen Zeitpunkt eines stabilen Zustandes der Emissionsrate entspricht. Die Unterschreitung der relativen Änderung je Stunde von 5 % (in Analogie zu der Definition der Gleichgewichtsbedingungen gemäß EN 717-1:2004) wird als stabiler Zustand des Emissionsniveaus gewertet.

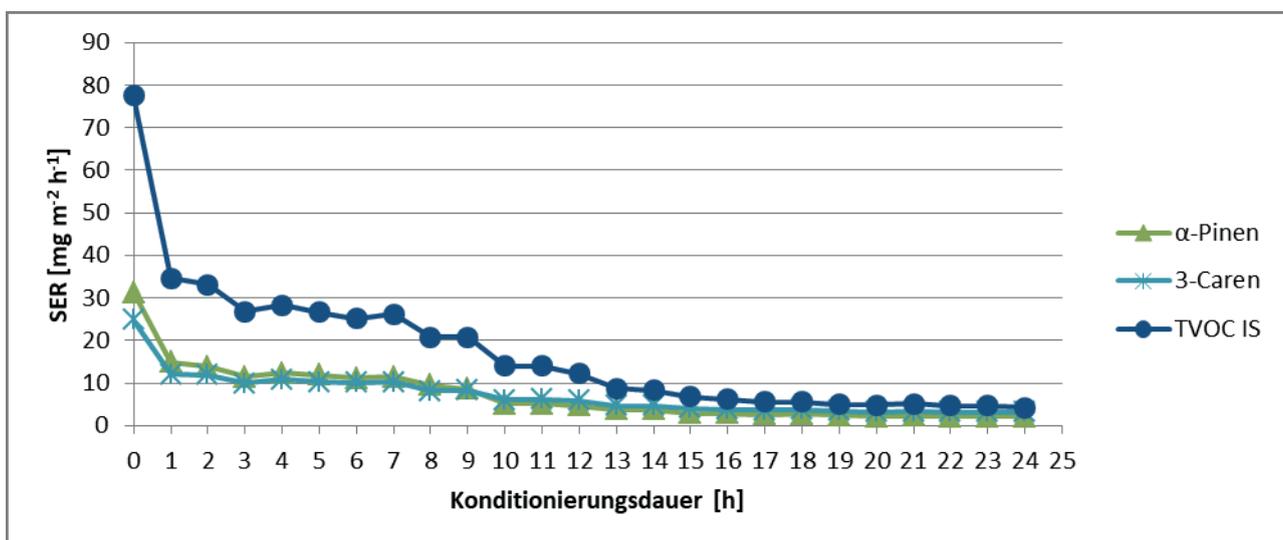


Abbildung 3: Emissionsrate der Hauptsubstanzen im zeitlichen Verlauf bei stündlicher Probenahme zur Ermittlung der Konditionierungsdauer

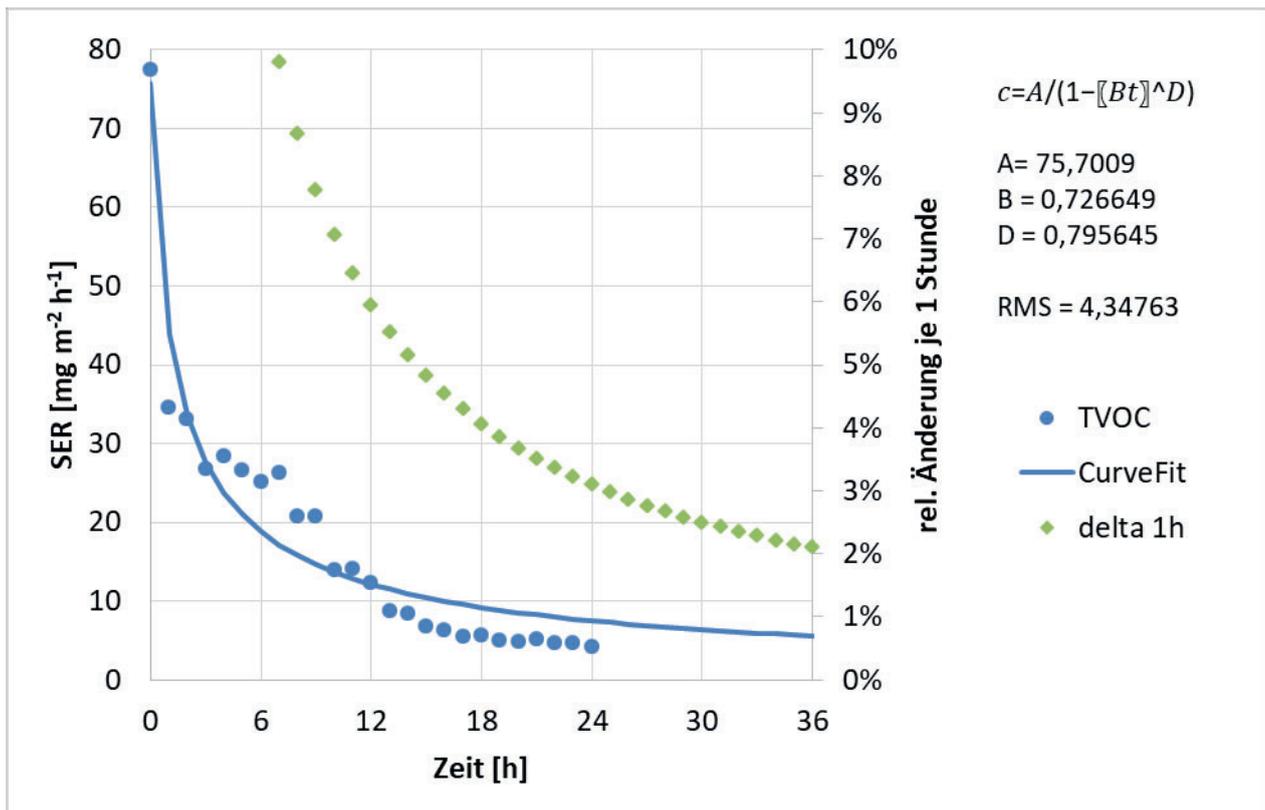


Abbildung 4: Ermittelte Potenzfunktion zur Bestimmung eines Ausgleichszustandes des TVOC₁₅; TVOC₁₅ und Curve Fit dargestellt als SER [mg m⁻² h⁻¹]; Δ 1h dargestellt als relative Änderung [%]

Abbildung 3 und 4 ist zu entnehmen, dass der TVOC₁₅-Wert anfangs stark abfiel. Aus der Berechnung einer iterativen Ausgleichsfunktion des TVOC₁₅ in Anlehnung an die DIN EN 717-1:2004 ergab sich nach 15 Stunden eine relative Änderung je Stunde des SER unter 5 %. Daher wurde die Konditionierungsdauer für OSB bei einer Prüftemperatur von 23 °C auf 16±1 Stunden festgelegt. Dies ergibt einen Vorteil hinsichtlich der Praktikabilität: Bei Beladung der Prüfkammern am Nachmittag kann am Morgen des Folgetages die Luftprobenahme erfolgen.

Eine Wiederholmessung zur Bestimmung der Konditionierungsdauer ergab eine auffällig hohe Abnahme des SER beim Wechsel des Probenahmeverolumens zwischen zwei Messzeitpunkten (Abbildung 5). Bis einschließlich 14 Stunden Konditionierung betrug die Probenahmedauer 40 Minuten (2,6 L) anschließend wurde diese auf 60 Minuten (3,9 L) erhöht. Bei einer 40-minütigen Probenahme wurde im letzten Drittel des Zeitintervalls von einer Stunde keine Probe genommen. Da in dem Drittel die Abklingraten am geringsten waren, ergaben sich für ein 40-minütige Probenahme höhere Ergebnisse als für eine 60-minütige Probenahme. Des Weiteren lässt sich die hohe Abnahme durch die Überladung des Massenspektrometers infolge der hohen Emissionsraten erklären. Diese führte zu einer Unterschätzung der tatsächlichen Werte. Aufgrund dieser Beobachtung wurde der Versuch wiederholt und Proben stündlich zwischen 12 und 16 Stunden mit gleichem Probevolumen entnommen (Abbildung 6). Der sich daraus ergebende

deutlich homogenere Emissionsverlauf deutet darauf hin, dass die Dauer der Probenahme bei hohen Abklingraten die Ergebnisse der SER beeinflusst.

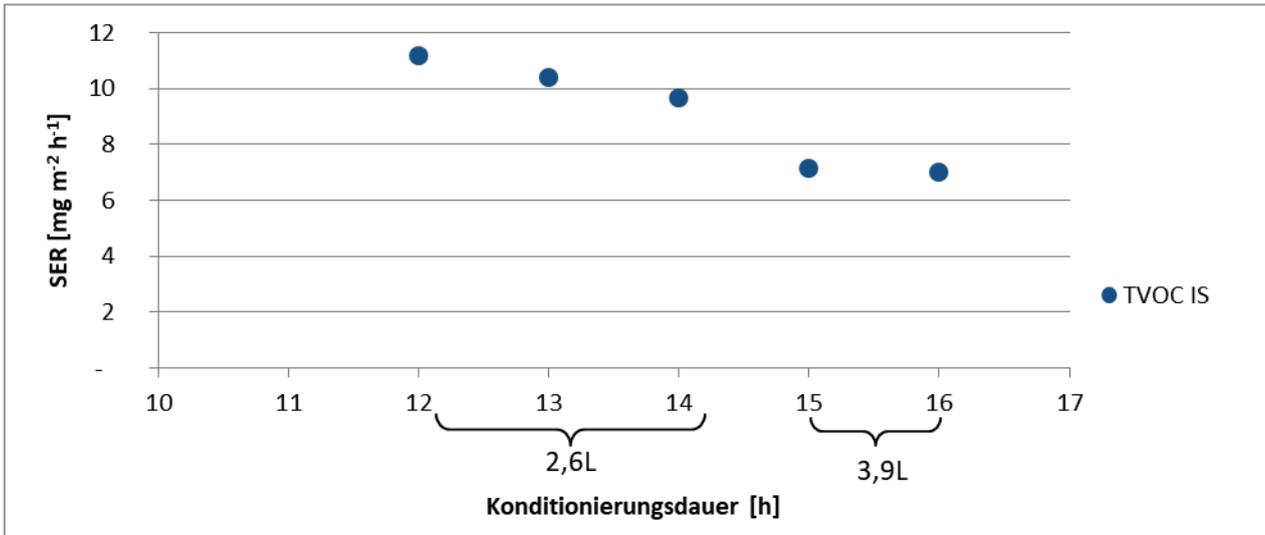


Abbildung 5: TVOC_{IS}-SER im zeitlichen Verlauf der Konditionierungsdauer bei wechselndem Probevolumen

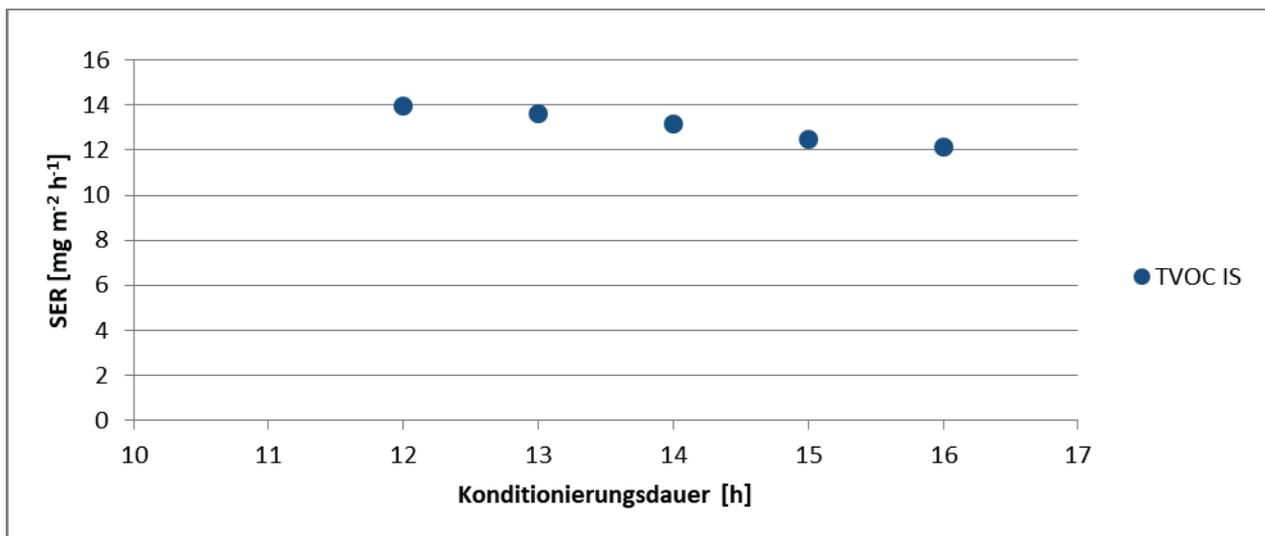


Abbildung 6: TVOC_{IS}-SER im zeitlichen Verlauf der Konditionierungsdauer bei gleichbleibendem Probevolumen

3.1.2 OSB bei 40 °C Prüftemperatur

Die Emissionsraten des TVOC_{IS} und von α-Pinen bei einer Prüftemperatur von 40 °C (Abbildung 7) zeigten einen ähnlichen Verlauf wie die Ergebnisse bei 23°C Prüftemperatur: Zu Beginn wurde ein starkes Abklingverhalten festgestellt, welches sich mit zunehmender Konditionierungsdauer reduzierte.

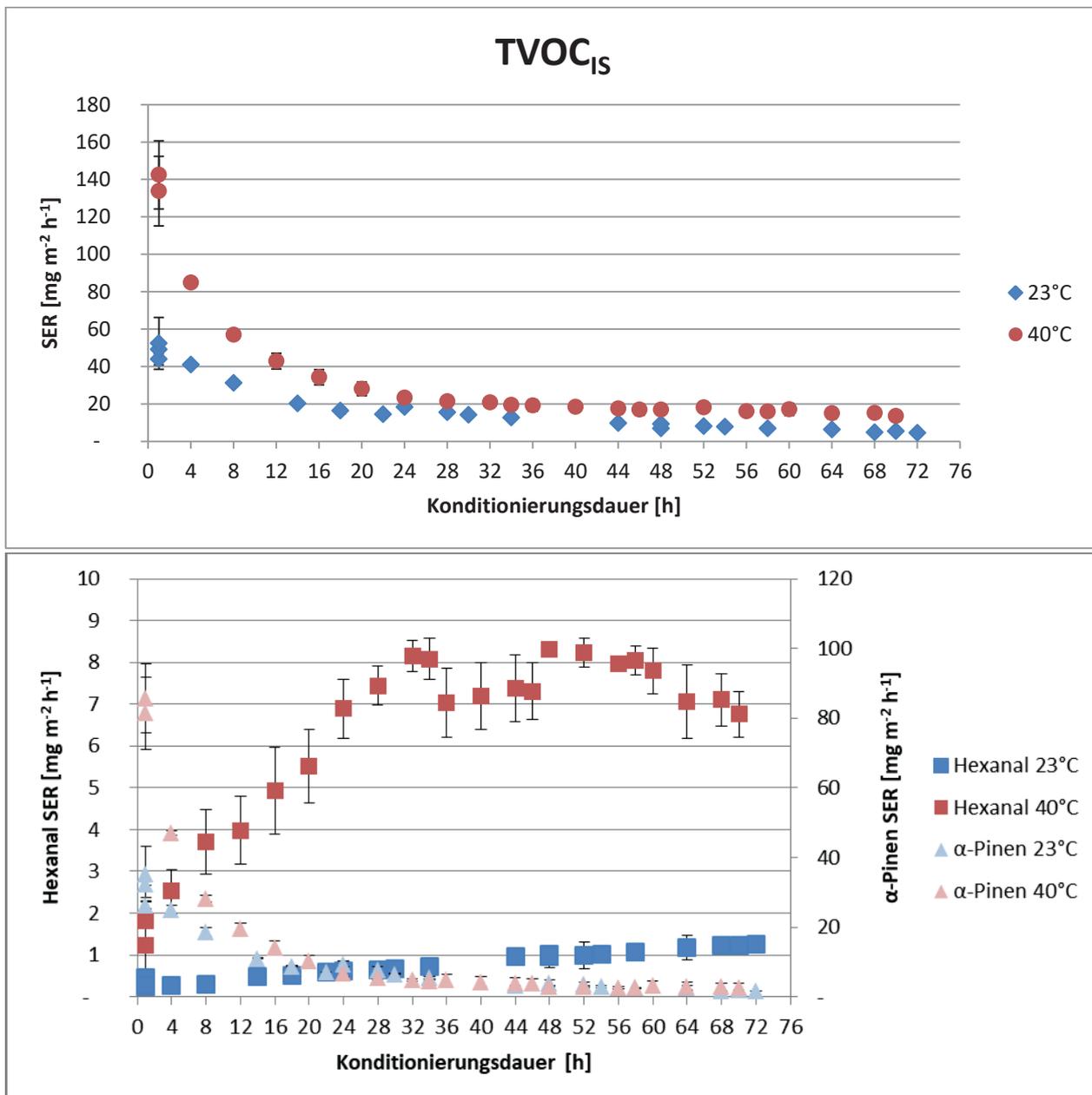


Abbildung 7: Emissionsraten im zeitlichen Verlauf bei 23 C und 40°C Prüftemperatur

Ab Prüfbeginn emittierte Hexanal mit zunehmender Konditionierungsdauer in ansteigenden Emissionsraten. Das Maximum (8,32 mg m⁻² h⁻¹) wurde nach 48 Stunden Konditionierungsdauer

gemessen. Im weiteren Prüfverlauf reduzierten sich die Emissionsraten leicht, sodass nach 70 Stunden $6,76 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ gemessen wurden. Dieser für Aldehyde charakteristische Emissionsverlauf wird durch die reaktive Bildung von Hexanal in einem Autoxidationsprozess bedingt, der während der OSB-Herstellung durch hohe Temperaturen bei der Trocknung und dem Pressen initiiert wird (Makowski, 2007). Die für die Bildung von Aldehyden verantwortliche Autoxidation der freien Fettsäuren aus dem Holz ist temperaturabhängig. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird bei höheren Temperaturen beschleunigt (Chan, 1987), sodass die Hexanalemissionen bei 40 °C nach 48 Stunden Konditionierungsdauer ihr Maximum erreichen, während bei 23 °C das Emissionsniveau deutlich niedriger ist und auch noch nach 72 Stunden ein Anstieg zu verzeichnen ist. Um die Referenzmethode in Form der MC-VOC ableiten zu können, muss das Maximum der Emissionsrate innerhalb der Konditionierungsdauer erreicht werden, sodass die Probenahme während des Abklingens der Aldehydemissionen erfolgt. Daher wurde die Konditionierungsdauer für die nachfolgenden Untersuchungen auf 40 ± 1 , 48 ± 1 und 16 ± 1 Stunden festgelegt. Letztere diente in erster Linie dem Vergleich zu Ergebnissen und Untersuchungen bei 23 °C Prüftemperatur.

3.1.3 Kiefern-Vollholz

Den Hauptanteil der Gesamtemissionen der Kiefer machten die Terpene α -Pinen und 3-Caren aus. Sie wiesen starke Abklingraten auf, welche sich mit zunehmender Konditionierungsdauer reduzierten (Abbildung 8). Dies entspricht dem typischen Prüfergebnis einer Kiefer und dem Emissionsverhalten von Terpenen, die zusammen mit Harzsäuren im Harz der Kiefer vorliegen und deren Emissionen sich mit zunehmender Zeit reduzieren (Englund, 1999; Steckel, 2011; Wilke et al., 2012; Czajka und Fabisiak, 2012). Auffällig war, dass der nach 24 Stunden gemessene SER höher war, als der vorherige nach 22 Stunden. Dabei kann es sich eventuell um einen Mess- bzw. Handhabungsfehler handeln. Aufgrund der sehr hoch zu erwartenden Gesamtemissionen wurde ein sehr geringes Probenahmenvolumen ($0,0325 \text{ L}$) gewählt. Dies entsprach einer Probenahmedauer von 0,5 Minuten, um eine Überladung des Massenspektrometers und daraus resultierende analytische Fehler zu vermeiden. Wicht die tatsächliche Probenahmedauer der vorgeschriebenen jedoch um wenige Sekunden ab oder traten unvorhersehbare Schwankungen im Trägergasfluss auf, hatte dies durch das geringe Gesamtprobenahmenvolumen einen großen Einfluss auf die Messergebnisse.

Auffällig war der sehr hohe Variationskoeffizient. Für α -Pinen betrug dieser im Mittel 154 %, für 3-Caren 156 %. Auch Englund (1999) zeigte hohe Abweichungen der Emissionsraten bei der Prüfung von Kiefer-Vollholz. Dies führt die starke Inhomogenität der VOC-Emissionen aus Kiefern-Vollholz auf, da die Verteilung der Harzkanäle abhängig von der Position im Baumstamm heterogen ist (Back und Ekman, 2000; Back, 2000).

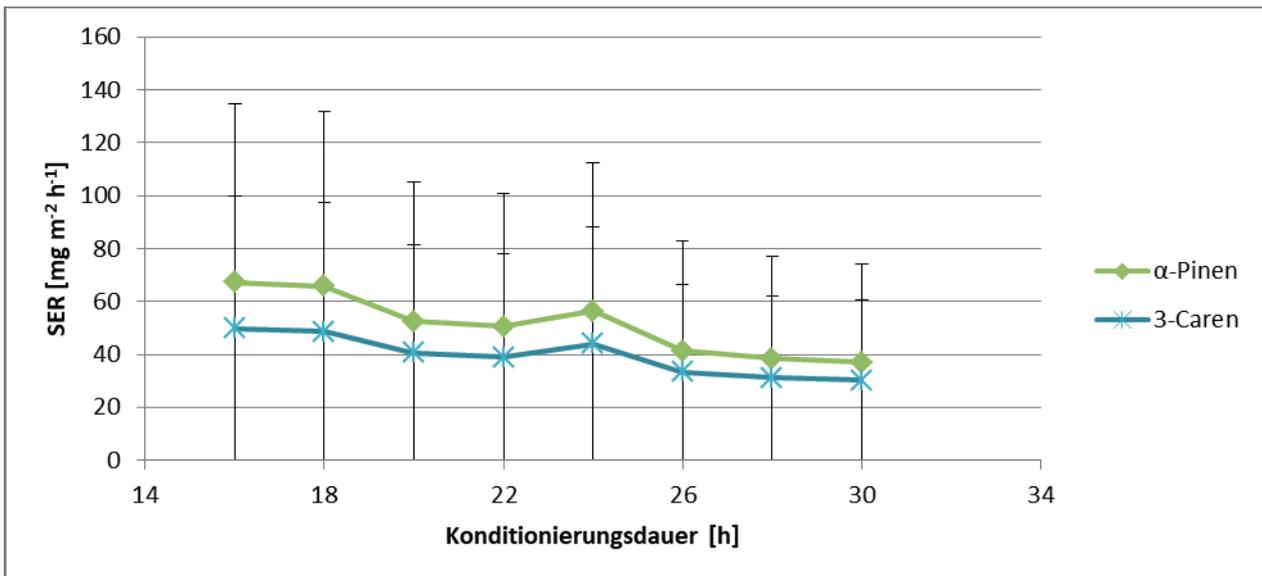


Abbildung 8: Emissionsraten aus Kiefern-Vollholz im zeitlichen Verlauf zur Ermittlung der optimalen Konditionierungsdauer

Aufgrund der fortgeschrittenen Reduktion der Abklingraten sowie der der guten Praktikabilität wurde anhand der Ergebnisse die Konditionierungsdauer für die weitere Prüfung nach der MC-VOC von Kiefern-Vollholz auf 24 und 30 Stunden festgelegt.

3.1.4 Fazit

Die Konditionierungsdauer ist definiert als die Zeitspanne zwischen dem Einbringen der Probe in die Prüfeinrichtung und der Probenahme. Die Konditionierungsdauer ist für eine Ableitung einer Schnellmethode ein entscheidender Parameter. Diese ist möglichst kurz zu wählen. Verschiedene Ansätze zur Ermittlung der optimalen Konditionierungsdauer sind ermittelt worden. In Anlehnung an die DIN EN 717-1:2004 legte die Funktion zur Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration für VOC aus OSB bei 23 °C ab 15 Stunden optimale Bedingungen nahe. Vor dem Hintergrund eine praktikable Methode zu schaffen, wurde die Konditionierungsdauer auf 16±1 h festgelegt. Zur Ableitung der sekundären Emissionen ist die Konditionierungsdauer so zu wählen, dass der Anstieg der Emissionen durchlaufen ist und der maximale SER bereits erreicht ist. Durch die Erhöhung der Prüftemperatur wird die Autoxidation beschleunigt, sodass die Konditionierungsdauer für weitere Prüfungen von OSB bei 30 °C und 40 °C auf 40 bzw. 48 h festgelegt wurde. Für Kiefer-Vollholz wurde eine Konditionierungsdauer von 24 h und 30 h festgelegt. Die geeignete Konditionierungsdauer ist abhängig vom Emissionsverhalten eines Produktes und daher spezifisch zu ermitteln.

3.2 Ergebnisse der Produktprüfungen und der statistischen Zusammenhänge

3.2.1 klimatisierte OSB bei 23 °C

Abbildung 9 zeigt, dass das Maximum des SER für den TVOC₁₅ für P0 an Tag 1 gemessen wurde ($7,36 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$). An Tag 28 emittierte die Probe nur noch $0,65 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Das verdeutlicht die starke Abnahme des TVOC₁₅ -Wertes während der vierwöchigen Prüfdauer. Mit zunehmender Klimatisierungsdauer wurde diese Abnahme immer geringer, sodass sich das Emissionsniveau aneinander angleich. Dasselbe galt für die Terpene. Dabei hatten α -Pinen, 3-Caren und β -Pinen zu Beginn der Prüfung von P0 die größte Bedeutung. Der SER von α -Pinen reduzierte sich für P0 von $2,42 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (Tag 1) auf $0,19 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (Tag 28). Terpene sind akzessorische Bestandteile des Kiefernholzes, welches als Rohstoff für OSB_{Ki} eingesetzt wurde. Durch ihren hohen Dampfdruck sind Terpene leicht flüchtig und machen daher in der ersten Prüfphase den Hauptanteil der Gesamtemissionen aus.

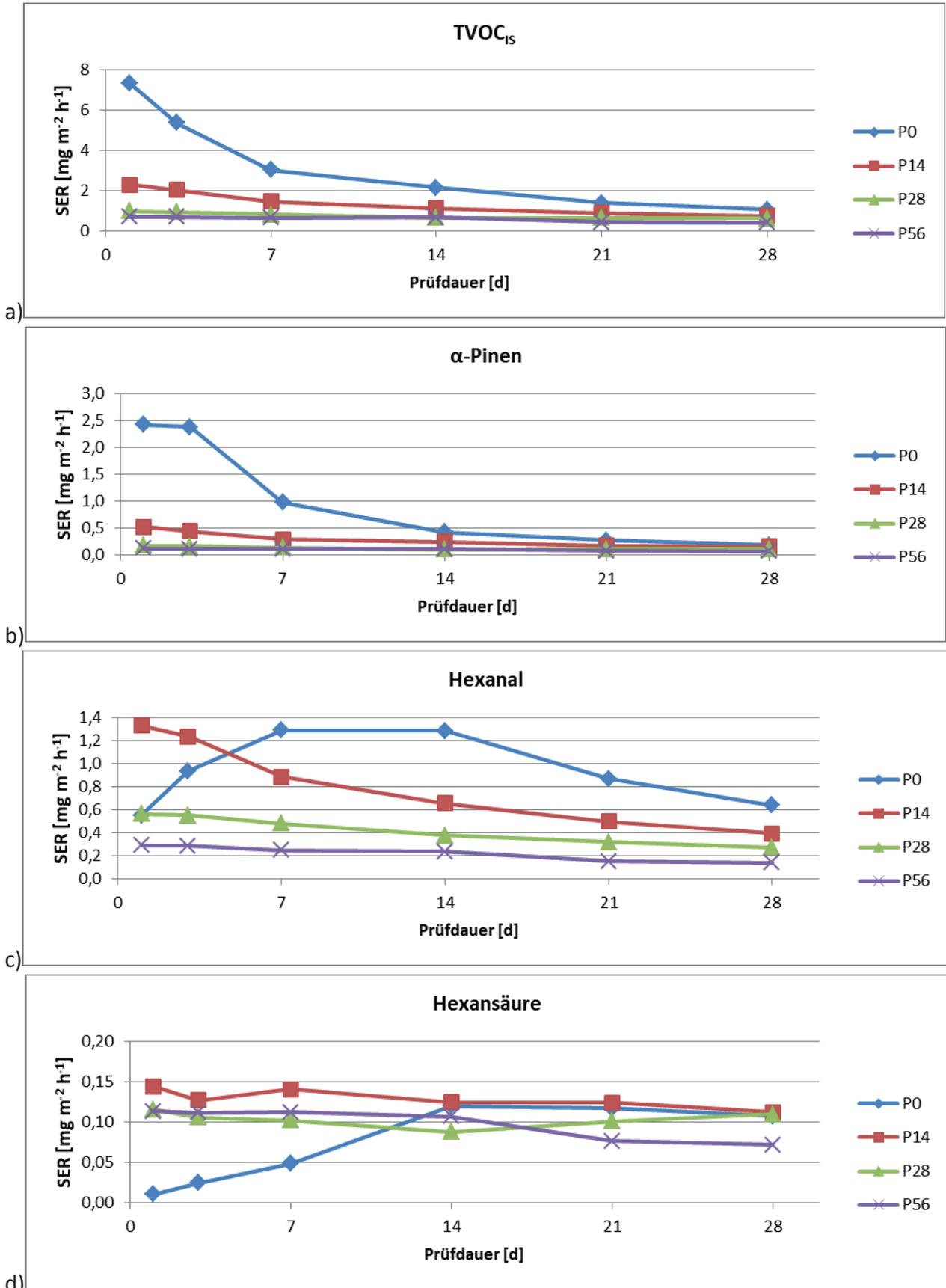


Abbildung 9: Emissionsraten aus nicht klimatisierter und klimatisierter OSB_{KI} über 28 Tage

Im Verlauf der Prüfung veränderte sich das Terpen-Aldehyd-Verhältnis. Ab Prüftag 7 der Probe P0 war Hexanal die Substanz mit dem größten Anteil am TVOC₁₅. Während die Emissionen von α -Pinen über den gesamten Prüfzeitraum konstant sanken, stiegen die gemessenen Hexanalemissionen der Probe P0 bis zum 7. Prüftag an ($1,285 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$). Diesen Verhältniswechsel der flüchtigen Terpene und Aldehyde beobachteten für OSB auch Makowski et al. (2005). Ab Tag 14 reduzierten sich die Emissionen, sodass P0 am 28. Prüftag $0,637 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ Hexanal emittierte. Die Ergebnisse von P0 spiegeln den für Aldehyde charakteristischen Emissionsverlauf einer frischen OSB-Probe wider. Dieser ist gekennzeichnet durch einen Anstieg der Konzentrationen zu Prüfbeginn, ehe die Emissionen nach Erreichen eines Maximums abklingen (Makowski et al., 2005). Hexanal sowie alle übrigen Aldehyde sind sekundär emittierende Substanzen. Sie werden infolge einer Autoxidation der im Holz vorkommenden ungesättigten Fettsäuren gebildet. Bei Kiefernholz (*Pinus sylvestris*) sind die Linol- sowie die Ölsäure vorherrschend (Holmbom und Ekman, 1978). Die Autoxidation teilt sich in den Start, Kettenwachstum, Kettenverzweigung und den Kettenabbruch, wobei die Schritte nicht strikt nacheinander erfolgen, sondern parallel auftreten (Belitz et al., 2008; Chan, 1987). Die Bildung von Radikalen ist Start des reaktiven Prozesses, der neben UV-Licht und der katalytischen Wirkung von Metallionen auch durch Wärmeenergie ausgelöst werden kann (Nawar, 1984; Frankel, 1982). Die hohen Temperaturen während der Trocknung und des Pressens bei der OSB-Herstellung initiieren die Autoxidation (Makowski et al., 2005). Durch Reaktion der Radikale mit den ungesättigten Fettsäuren verlagern sich zunächst die Doppelbindungen, in weiteren Reaktionsschritten erfolgt die Oxidation zu Hydroperoxiden. Diese sind bei hohen Temperaturen nicht stabil (Choe und Min, 2006). Durch weitere Reaktionen mit freien Radikalen erfolgt der Abbau der Hydroperoxide zu Aldehyden. Bei der Oxidation der im Kiefernholz vorrangig auftretenden Linolsäure entsteht durch die Reaktion der gebildeten Hydroperoxide mit Peroxyradikalen Hexanal und (trans)-2-Octenal (Frankel, 1982). Durch ein Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit und Kettenabbrüche reduziert sich die Hexanalbildung, sodass die Emissionsraten im weiteren Prüfverlauf abnehmen. Da das Emissionsmaximum der klimatisierten Proben bereits während der Klimatisierung erreicht war, zeigten diese keinen SER-Anstieg, sondern eine Reduzierung der flächenspezifischen Emissionsrate im gesamten Prüfverlauf. Je länger die Proben klimatisiert waren, desto geringer war das jeweilige Emissionsniveau zu Prüfbeginn.

Für Probe P0 wurde bis Tag 14 ($0,120 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) ein Anstieg von Hexansäureemissionen gemessen. Das Maximum der Hexansäure trat somit zu einem späteren Zeitpunkt als das Maximum der Hexanalemissionen auf. Aldehyde können weiter zu Carbonsäuren oxidieren (Christen, 1974). Bei der Oxidation von Hexanal wird Hexansäure gebildet (Englund, 1999). Das Emissionsniveau von P0 wurde anschließend auch für die klimatisierten Proben im Verlauf der Prüfung gehalten, sodass die 28-Tageswerte der Proben nicht stark voneinander abwichen (Tabelle 10). Die Schwankungen für Hexansäure sind darauf zurückzuführen, dass die Messergebnisse teilweise zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze der verwendeten Analytik lagen.

Sowohl während der Klimatisierung der Prüfkörper als auch während der Prüfung in der 23 L-Prüfkammer herrschten hinsichtlich Temperatur, Luftfeuchte und Luftwechsel dieselben Bedingungen. Daher hatten Proben, die x Tage lang klimatisiert wurden, das gleiche Emissionsniveau wie Proben die x Tage lang geprüft wurden.

Tabelle 10: Emissionsraten von Zielsubstanzen und TVOC₁₅ aus OSB_{Ki} am 28.Prüftag

Substanz	SER [mg m ⁻² h ⁻¹]			
	P0	P14	P28	P56
TVOC ₁₅	1,069	0,766	0,647	0,421
α-Pinen	0,190	0,159	0,113	0,069
β-Pinen	0,023	0,019	0,016	0,013
3-Caren	0,153	0,112	0,084	0,056
Hexanal	0,637	0,392	0,275	0,141
(trans)-2-Octenal	0,023	0,018	0,015	0,008
Hexansäure	0,107	0,112	0,110	0,072
Essigsäure	0,019	0,018	0,027	0,016

Abbildung 10 zeigt die durch die Referenzmethode gemessenen flächenspezifischen Emissionsraten der Pappel-OSB. Der TVOC₁₅ der Probe P0 hatte zu Beginn einen Wert von 0,508 mg m⁻² h⁻¹. Innerhalb der vierwöchigen Prüfdauer reduzierte sich der Wert auf etwa ein Viertel, sodass die OSB_{Pa} am 28. Tag 0,122 mg m⁻² h⁻¹ TVOC₁₅ emittierte. Unter den Einzelsubstanzen hatte Hexanal mengenmäßig den größten Anteil am TVOC₁₅. Sowohl das Emissionsniveau der frischen als auch der klimatisierten Proben nahm im Laufe der Prüfung ab. So reduzierten sich die Hexanalemissionen der Probe P0 von 0,202 mg m⁻² h⁻¹ auf 0,098 mg m⁻² h⁻¹. Im Gegensatz zum typischen Emissionsverlauf von Aldehyden bei Nadelholz-OSB wurde zu Beginn der Prüfung kein SER-Anstieg von Hexanal gemessen. Die geprüfte OSB_{Pa} enthielt in der Mittelschicht einen Kiefernholzanteil von 50 %. In frisch geerntetem Pappel-Holz (*Populus tremula*) wurde ein Gehalt an freien Fettsäuren von 0,12 % bezogen auf trockene Holzmasse gemessen (Assarsson und Åkerlund, 1967). Die vorherrschenden Fettsäuren in Pappelholz sind dabei Linol- und Linolensäure (Ekman und Holmbom, 2000). Im Vergleich dazu enthält *Pinus sylvestris* in etwa 0,17 % freie Fettsäuren bezogen auf trockene Holzmasse (Assarsson und Åkerlund, 1967). Eventuell beeinflussten Diffusionsprozesse das Emissionsverhalten, da die Aldehyde auch aus dem Nadelholzanteil der Mittelschicht stammten. Eine denkbare Ursache wäre auch ein zu langer Zeitraum zwischen dem Pressen der OSB und dem Versuchsbeginn, sodass dieser die Autoxidation der Fettsäuren und die daraus resultierende Aldehydbildung möglicherweise schon abgelaufen war.

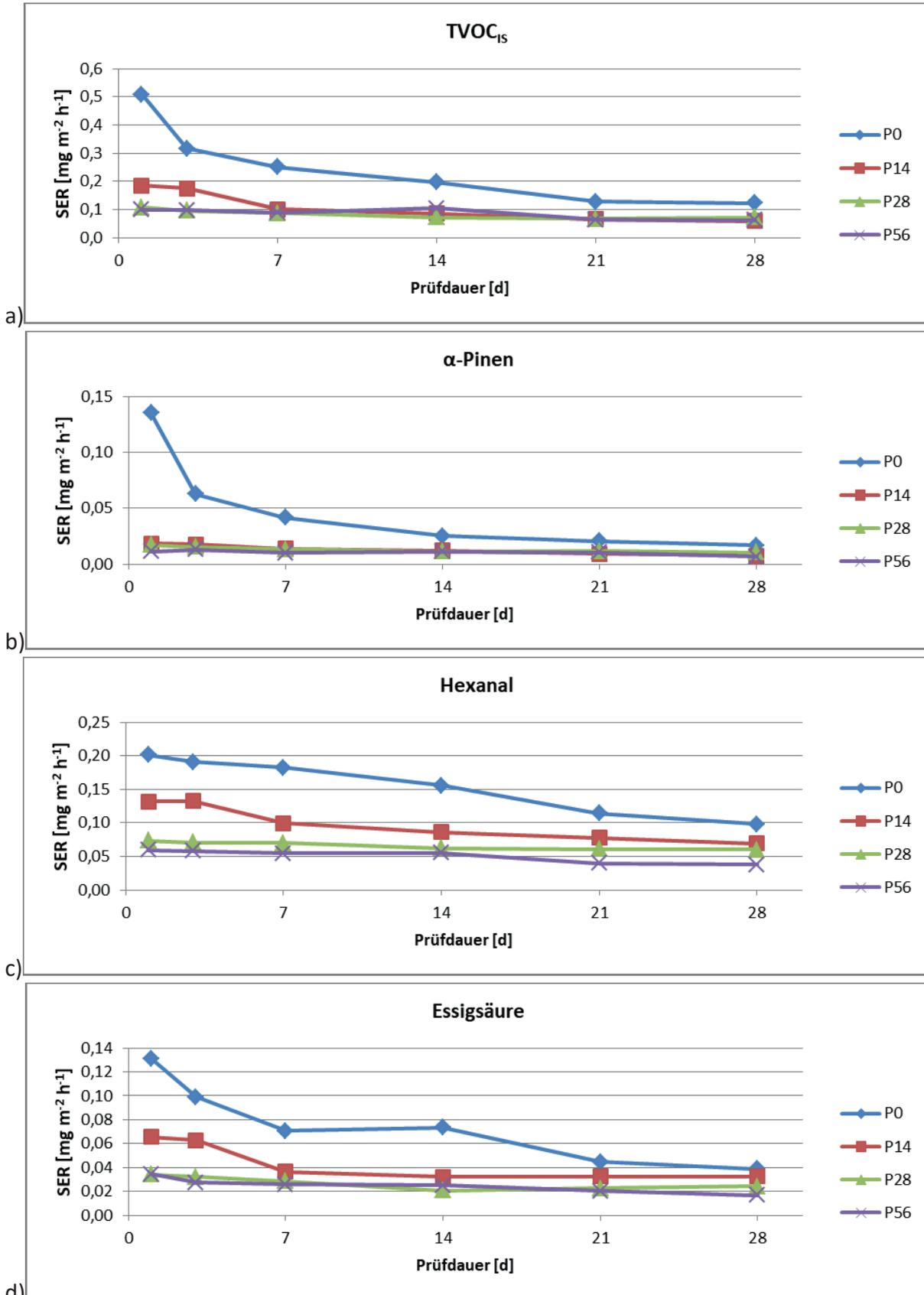
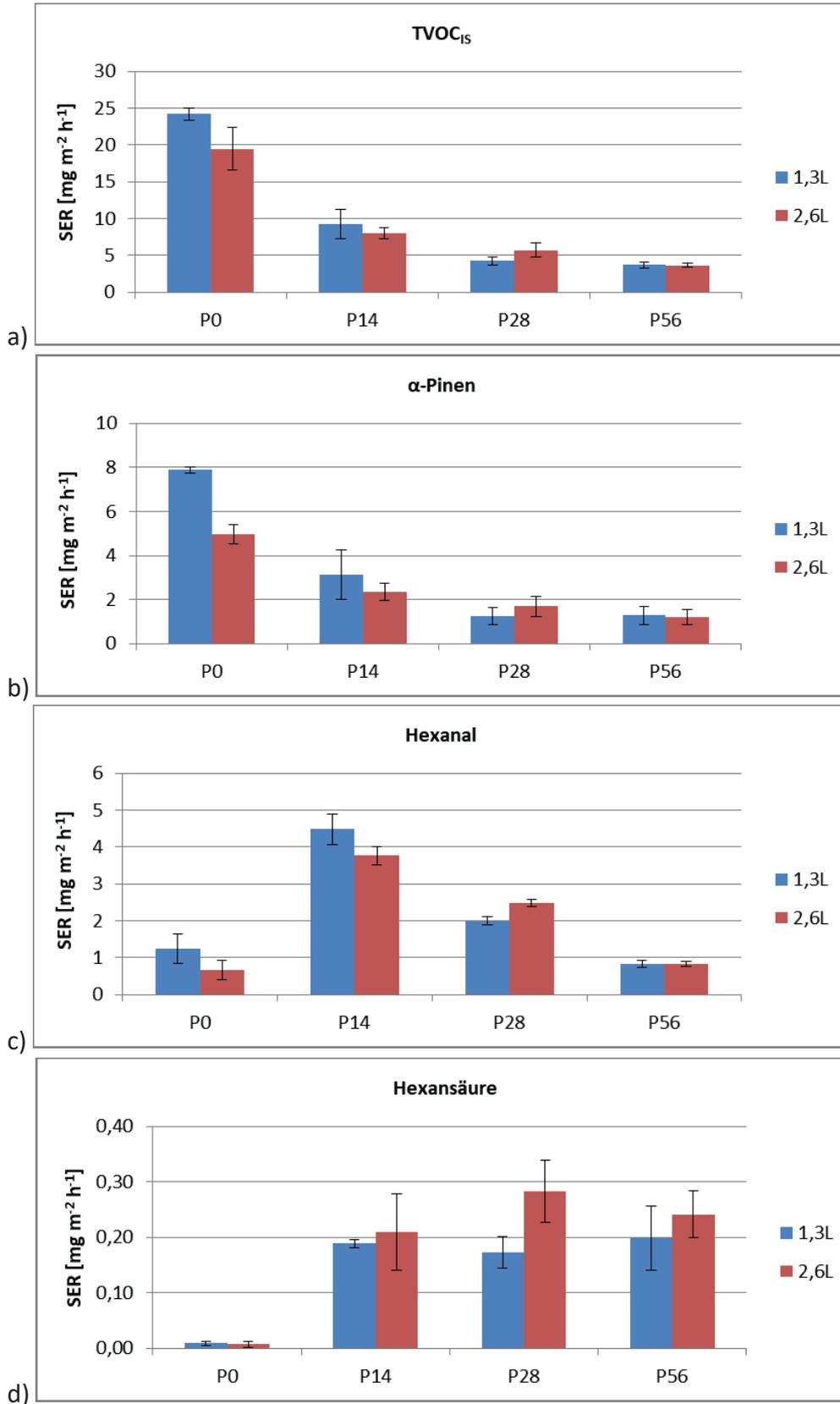


Abbildung 10: Emissionsraten aus nicht klimatisierter und klimatisierter OSB_{pa} über 28 Tage

Insbesondere in der ersten Prüfwoche zeigte α -Pinen für Probe P0 eine starke Abnahmerate, sodass die Prüfung nach 28 Tagen mit einer Emissionsrate von $0,010 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ abschloss. Das flüchtige α -Pinen stammte aus dem Nadelholzanteil der Mittelschicht, da es sich um einen akzessorischen Bestandteil handelt, welcher im Harz der Nadelhölzer vorliegt (Back, 2000). Im Vergleich zu OSB aus Kiefernholz emittierte die OSB_{Pa} insgesamt weniger VOC-Mengen, was unter anderem aus dem geringeren Nadelholzanteil resultierte und den daraus folgenden geringeren Terpenmengen im Rohstoff.

Eine Reduzierung des SER mit zunehmender Klimatisierungsdauer der OSB_{Ki} wurde sowohl für den TVOC₅ als auch für die Terpene auch mittels MC-VOC gemessen (Abbildung 11). Die emittierenden Hauptsubstanzen für P0 waren die Terpene α -Pinen (1,3 L: $7,9 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$; 2,6 L: $5 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) und 3-Caren (1,3 L: $7,2 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$; 2,6 L: $5,3 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$). Die Emissionsraten der Proben P28 und P56 wichen nicht stark voneinander ab, sodass eine Klimatisierung von 56 Tagen nicht zur Erzeugung eines zusätzlichen Emissionsniveaus führt. Wie bereits beobachtet, zeigten sich bei hohen Abklingraten für unterschiedliche Probevolumen Abweichungen der Ergebnisse (vgl. Kapitel 3.1.1). Ein zusätzlicher Grund für die Abweichungen war der zeitlich verzögerte Messbeginn. Die Probenahmen erfolgten nicht zeitgleich, sodass die 2,6 l-Probe erst im Anschluss an die 1,3 l Probe genommen wurde. Mit zunehmender Klimatisierung reduzierten sich die Abnahmeraten der VOC-Emissionen, sodass der Einfluss der Probenahmedauer und das daraus resultierende Probenahmevervolumen vernachlässigt werden kann.

Für P14 (1,3 L: $4,483 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$; 2,3 L: $3,770 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) wurden höhere Emissionsraten für Hexanal ermittelt als für P0 (1,3 L: $1,253 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$; 2,3 L: $0,667 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$). Mit fortschreitender Klimatisierung reduzierten sich die Hexanalemissionen. Hexansäure emittierte bei den klimatisierten Proben unter Berücksichtigung der hohen Standardabweichung in gleichbleibenden Raten. Das charakteristische Emissionsverhalten der Primär- und Sekundäremissionen zeigte sich somit auch bei der Messung frischer und klimatisierter OSB mit der MC-VOC.

Abbildung 11: Emissionsraten aus nicht klimatisierter und klimatisierter OSB_{Ki}, gemessen mit MC-VOC

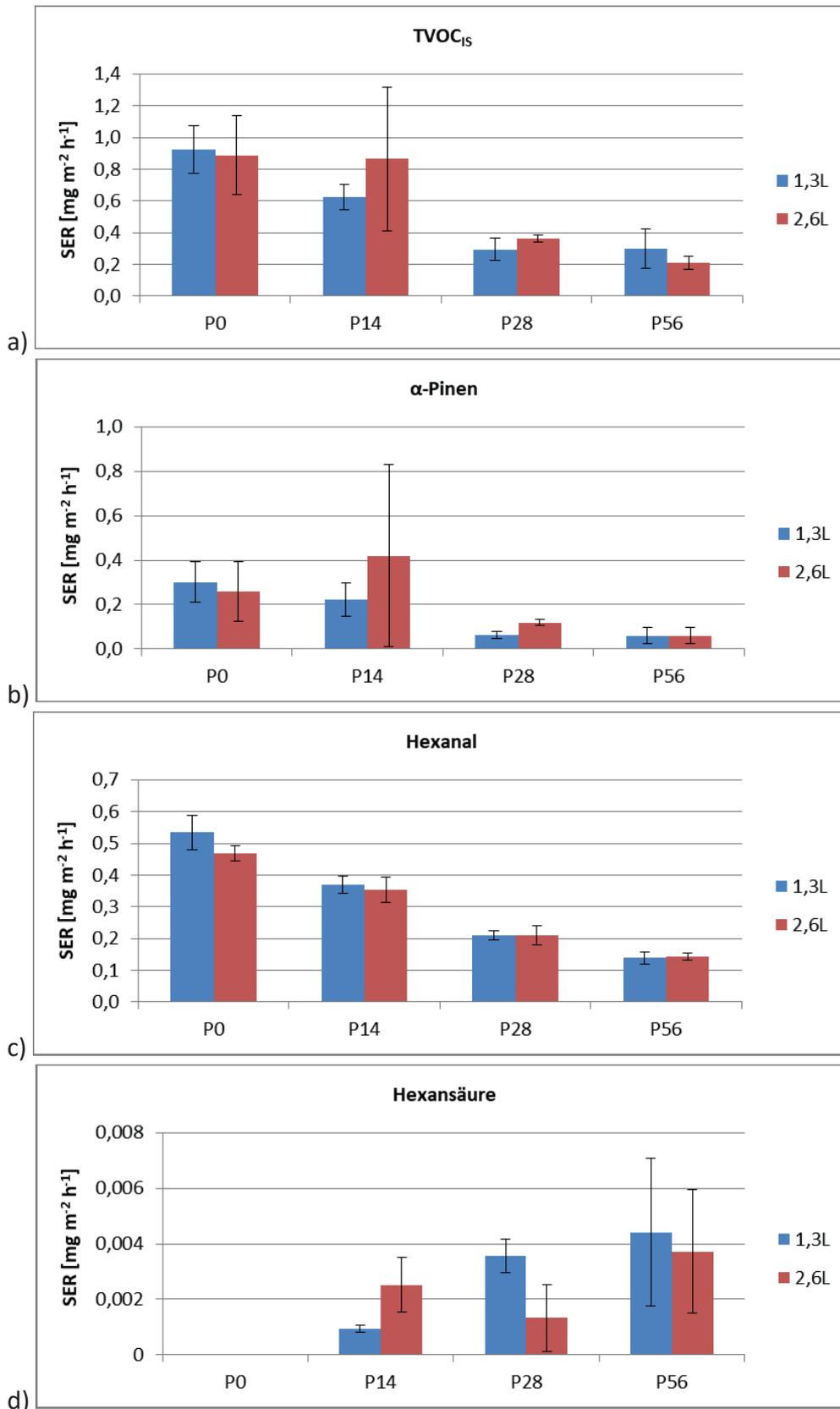


Abbildung 12: Emissionsraten aus nicht klimatisierter und klimatisierter OSB_{pa}, gemessen mit der MC-VOC

Das mit der MC-VOC gemessene Emissionsniveau der OSB_{Pa} war im Vergleich zur OSB_{Ki} deutlich geringer (Abbildung 12). Dabei machten Hexanal und α -Pinen den größten Anteil des $TVOC_{IS}$ aus. Auffällig war die vergleichsweise hohe Standardabweichung bei den Terpenen. Diese könnte daraus resultieren, dass die Terpene ausschließlich aus dem Nadelholzanteil der Mittelschicht stammten und daher der Diffusionsprozess und die Strandanordnung entscheidend das Emissionsverhalten beeinflussten. Eine weitere Ursache war der anzunehmende variierende Nadelholzanteil in der Mittelschicht. Diese Faktoren können bei kleiner Probengröße sehr inhomogen sein und daher zu hohen Standardabweichungen führen.

Aufgrund der hohen Standardabweichung können Aussagen bezüglich des Einflusses des Probenahmevolumens nur für Hexanal getroffen werden. Die Differenz der Mittelwerte der Hexanalemissionen lag innerhalb der Standardabweichung, sodass sich kein Einfluss durch das Volumen ergab. Mit zunehmender Klimatisierungsdauer war für die meisten Substanzen eine Abnahme der SER-Werte erkennbar. Ausnahmen sind die Säuren und (trans)-2-Octenal. Jedoch lagen die SER-Werte teilweise unter der Bestimmungsgrenze und waren daher Schwankungen unterlegen. Lediglich für Hexanal und α -Pinen konnten in Bezug auf die Bestimmungsgrenze ausreichend hohe Konzentrationen gemessen werden, sodass sich belastbare Aussagen treffen lassen.

Das gemessene Maximum der Hexanalemissionen hatte Probe P0 (1,3 L: $0,534 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$; 2,6 L: $0,468 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$). Mit zunehmender Klimatisierungsdauer reduzierte sich der SER. Ein vergleichbarer Emissionsverlauf wurde auch durch die Referenzmethode ermittelt und die bereits genannten, möglichen Ursachen durch Diffusionsprozesse und ein bereits zu Prüfbeginn abgeschlossener Autoxidationsprozess bestehen auch für die Ergebnisse der MC-VOC.

Die Regressionsgraden und Bestimmtheitsmaße der Korrelationen aus den Ergebnissen der zwei Messmethoden sind in Tabelle 11 gelistet.

Tabelle 11: Regressionsfunktionen und Bestimmtheitsmaße der Korrelationen für Zielsubstanzen zwischen MC-VOC und Referenztest aus Ergebnissen von nicht klimatisierter und klimatisierter OSB_{Ki} und OSB_{Pa}

	Substanz	Probenvolumen	Regressionsfunktion	Bestimmtheitsmaß
OSB _{Ki}	TVOC _{IS}	1,3 L	$y = 0,0263x + 0,453$	0,869
		2,6 L	$y = 0,0363x + 0,3907$	0,905
	α-Pinen	1,3 L	$y = 0,0145x + 0,0835$	0,735
		2,6 L	$y = 0,028x + 0,0612$	0,781
	β-Pinen	1,3 L	$y = 0,0035x + 0,0151$	0,76
		2,6 L	$y = 0,0039x + 0,015$	0,74
	3-Caren	1,3 L	$y = 0,012x + 0,0687$	0,776
		2,6 L	$y = 0,0182x + 0,0592$	0,804
	Hexanal	1,3 L	$y = 0,0161x + 0,3271$	0,016
		2,6 L	$y = -0,0148x + 0,3902$	0,011
	(trans)-2-Octenal	1,3 L	$y = 0,0072x + 0,0154$	0,002
		2,6 L	$y = -0,0164x + 0,0168$	0,013
	Hexansäure	1,3 L	$y = -0,0706x + 0,1104$	0,109
		2,6 L	$y = -0,0367x + 0,1071$	0,056
Essigsäure	1,3 L	$y = -0,0958x + 0,0234$	0,525	
	2,6 L	$y = -0,1122x + 0,0235$	0,494	
OSB _{Pa}	TVOC _{IS}	1,3 L	$y = 0,0763x + 0,0374$	0,601
		2,6 L	$y = 0,0431x + 0,0532$	0,253
	α-Pinen	1,3 L	$y = 0,0251x + 0,0062$	0,448
		2,6 L	$y = 0,0037x + 0,0095$	0,017
	β-Pinen	1,3 L	$y = 0,0097x + 0,0011$	0,113
		2,6 L	$y = 0,0265x + 0,0008$	0,191
	3-Caren	1,3 L	$y = 0,055x + 0,0021$	0,679
		2,6 L	$y = 0,0355x + 0,0024$	0,595
	Hexanal	1,3 L	$y = 0,1375x + 0,0232$	0,943
		2,6 L	$y = 0,1662x + 0,0173$	0,933
	(trans)-2-Octenal	1,3 L	$y = 0,0688x + 0,001$	0,007
		2,6 L	$y = 0,3509x + 0,0001$	0,471
	Hexansäure	1,3 L	$y = -0,0845x + 0,0025$	0,388
		2,6 L	$y = -0,1862x + 0,0027$	0,827
Essigsäure	2,6 L	$y = -0,2632x + 0,0324$	0,589	

Die Bestimmtheitsmaße der ermittelten Korrelationen dienten zur Bewertung der abgeleiteten Ergebnisse der Referenzmessung durch die Ergebnisse der MC-VOC.

OSB_{KI}

Für die Einzelsubstanzen der Terpene sowie den TVOC₁₅ ergaben sich hohe Bestimmtheitsmaße. Grund dafür war neben der geringen Standardabweichung, dass in beiden Methoden mit zunehmender Klimatisierungsdauer der Proben eine Reduzierung der Emissionsrate gemessen wurde. Außerdem führte die Klimatisierung der OSB zu geringeren Emissionsniveaus, sodass die Ergebnisse ein gleichmäßig verteiltes Wertespektrum abdeckten. Die hohen Bestimmtheitsmaße deuteten an, dass sich die Ergebnisse der Terpenemissionen aus der Referenzmethode durch die entwickelte Schnelltestmethode ableiten lassen.

Bei der MC-VOC stiegen die Emissionsraten von Hexanal und (trans)-2-Octenal von P0 zu P14 an, ehe sie sich anschließend reduzierten. Die 28 Tageswerte der Referenzmessung nahmen mit zunehmender Klimatisierung hingegen ab, da diese zu späterem Zeitpunkt und daher während des Abklingens des SER gemessen wurden. Somit ergab sich ein sehr geringes Bestimmtheitsmaß und es war kein Zusammenhang zwischen den Ergebnissen der MC-VOC und des 28-Tageswerts erkennbar. Auch für die Emissionen der Hexansäure zeigten sich voneinander abweichende Ergebnisse zwischen den Prüfmethode. Des Weiteren ergaben sich bei der MC-VOC durch die Klimatisierung nur minimale Unterschiede des Emissionsniveaus. Diese Aspekte resultierten in einem geringen Bestimmtheitsmaß. Demzufolge konnten die SER-Werte der Sekundäremissionen aus der Referenzmethode nicht durch die entwickelte MC-VOC abgeleitet werden.

Die hier ausgewählte Methodik über das Adsorbens Tenax[®]TA und die anschließende Analyse mittels TD-GC-MS-System sind für die Quantifizierung von Essigsäure nicht optimal geeignet, da die Konzentrationen unterschätzt werden. Eine bessere Bestimmbarkeit wird durch die Beprobung mit dem Sammelmedium Silicagel erreicht (VDI 4301; Risholm-Sundman et al., 1998). Die Entwicklung der Schnelltestmethode auf Basis zweier unterschiedlicher Sorptionsmittel sowie Analytiksysteme war im Rahmen dieses Projektes zu zeitaufwändig, sodass die Beprobung ausschließlich mit Tenax[®]TA erfolgte. In Folge der unzureichenden Bestimmung durch Tenax[®]TA lag die Nachweisgrenze für Essigsäure im angewandten Verfahren bei etwa 20 ng und war damit sehr hoch. Das bedeutet, dass durch Probevolumina, die bei der MC-VOC verwendet wurden, die Essigsäurekonzentration der Luftproben die Nachweisgrenze oftmals nicht überschreitet hat. Dazu kam, dass die Micro-Chamber mit trockener Luft bzw. Stickstoff betrieben wurde. Bei der Referenzmethode hatte die Luft einen Feuchtegehalt von 50 % ± 5 %, sodass es während der Prüfung aufgrund der Hydrolyse der Hemicellulosen zur Bildung und Emission von Essigsäure kommen konnte. Ein Vergleich unterschiedlicher Luftfeuchten während einer VOC-Prüfung an verschiedenen Holzarten zeigte, dass bei sehr geringer Luftfeuchte wenig Essigsäure freigesetzt wurde, was auf eine Verlangsamung der Hydrolyse zurückgeführt wurde (Gibson und Watt, 2010). Der Zusammenhang zwischen den Ergebnissen der Essigsäure aus beiden Prüfmethode

war daher nur mäßig, sodass sich die Ergebnisse der Referenzmethode nicht durch die MC-VOC ableiten ließen.

OSB_{Pa}

Die Bestimmtheitsmaße der Korrelationen zwischen den Prüfergebnissen der Terpenemissionen beider Methoden waren niedrig. Grund dessen waren die sehr geringen Emissionsraten der Terpene, sodass durch die Klimatisierung kein breiter SER-Bereich abgedeckt wurde. Der Zusammenhang zwischen den Ergebnissen der Terpenemissionen aus beiden Prüfmethoden war daher nur gering, sodass sich die Ergebnisse der Referenzmethode nicht durch die Schnelltestmethode ableiten ließen.

Abweichend von der OSB_{Ki} zeigte die OSB_{Pa} für Hexanal in beiden Messmethoden mit zunehmender Klimatisierung ein Absinken des SER. Dadurch ergab sich ein hohes Bestimmtheitsmaß für die Regressionsfunktion aus den Ergebnissen beider Messmethoden. Das wies darauf hin, dass sich die aus der Referenzmethode ergebenden Hexanalemissionen durch die MC-VOC ableiten lassen.

Für (trans)-2-Octenal und die Säuren konnten nur sehr geringe SER-Werte mit sehr hohen Standardabweichungen bestimmt werden. Demzufolge war kein Zusammenhang der Ergebnisse aus Referenz- und Schnelltestmethode erkennbar.

3.2.2 stapelgelagerte OSB

Aus dem Versuch zur Prüfung von klimatisierter OSB konnten erste korrelierende Ergebnisse der Referenz- und Schnelltestmethode ermittelt werden (vgl. Kapitel 3.2.1). Bei den Proben handelte es sich um frische OSB, die direkt nach dem Pressvorgang entnommen wurden. In der Praxis wird die OSB im Anschluss an die Pressung gestapelt. Es ist anzunehmen, dass die Stapellagerung durch anhaltende hohe Temperaturen im Stapel und Diffusionsprozesse einen Einfluss auf das Emissionsverhalten hat. Die Ableitung der Ergebnisse des Langzeitverhaltens durch Prüfung in der Micro-Chamber bei 23 °C für sekundäre Emissionen ist ungenügend, da diese erst im Laufe der Prüfung gebildet werden. Daher wurde insbesondere der Einfluss der Stapellagerung auf die Autoxidation der Fettsäuren und die damit verbundenen Aldehydbildung geprüft.

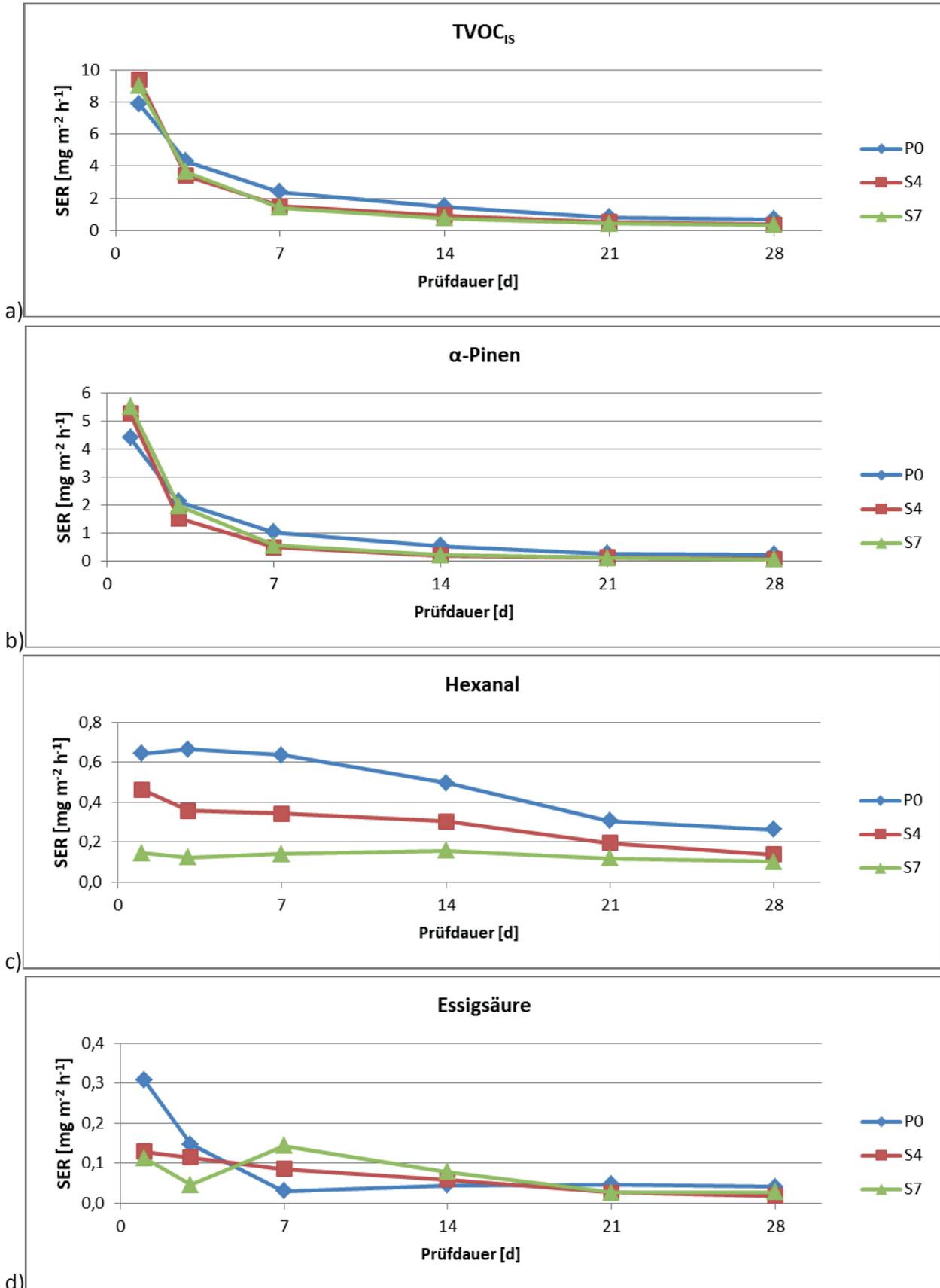


Abbildung 13: Emissionsraten aus ungestapelter und stapelgelagerter OSB im zeitlichen Verlauf über 28 Tage

Die ungestapelte und stapelgelagerte OSB hatten eine vergleichbare Zusammensetzung der detektierten Substanzen. Der Emissionsverlauf des TVOC₁₅ war mit dem der Terpene vergleichbar, da mengenmäßig α -Pinen und 3-Caren Hauptsubstanzen der OSB waren (Abbildung 13). Das stimmt mit den Ergebnissen aus Kapitel 3.2.1 und vergangener Studien an ungestapelter und stapelgelagerter OSB überein (Makowski, 2007). Auffällig war, dass zu Beginn die Emissionsraten der Pinene für die stapelgelagerten Proben höher waren als für die der ungestapelten Proben. Makowski (2007) zeigte, dass eine OSB, die drei Tage im Stapel gelagert wurde, in der ersten Prüfphase Terpene in höheren Konzentrationen emittiert als eine ungestapelte OSB. Aus hohen Emissionen zu Beginn der Prüfung folgte gegenüber der ungestapelten Platte im weiteren Prüfverlauf (11. Prüftag) ein geringeres Konzentrationsniveau. Für die hier vorliegenden Ergebnissen ergab sich dieser Zeitpunkt bereits am 7. Prüftag. Ursache dessen könnte eine Anreicherung der Terpene während der Lagerdauer in der Deckschicht gewesen sein, da ein Entweichen der Substanzen über die OSB-Oberfläche im stapelgelagerten Zustand hinderlich ist (Makowski, 2007). Im Verlauf der Prüfung glichen sich die Ergebnisse der Terpene einander an (Tabelle 12), sodass die Stapellagerung auf das Langzeitverhalten keinen Einfluss zu haben scheint.

Hexanal zeigte einen anderen Emissionsverlauf. Zu Beginn der Prüfung wies die ungestapelte Probe die höchsten Emissionsraten auf. Im Laufe der Prüfdauer glichen sich die Werte an, erreichten jedoch nicht dasselbe Niveau (Tabelle 12). Der für sekundäre Emissionen typische Anstieg der Emissionsrate aufgrund der Autoxidation wurde hier nur in geringem Maße für P0 gemessen. Da die Proben vor der Prüfung sechs Tage bei -20°C gelagert wurden und die Autoxidation nach Initiierung auch während der Gefrierlagerung abläuft (Kurzhaus, 2007), lässt sich der geringe Anstieg dadurch erklären. Jedoch ist dies nicht die Begründung, dass die stapelgelagerten Proben zu Prüfbeginn keinen Anstieg zeigten. Die Ergebnisse wichen gegenüber der Literatur ab. So hat Makowski (2007) sowohl für die ungestapelte OSB als auch für die drei Tage gestapelte Platte einen Anstieg der Konzentrationen gemessen. Dabei bewirkte eine kurze Lagerung im Stapel zu Prüfbeginn eine kurzfristige Abnahme der Emissionsraten. Dies wurde auf das Entweichen der bereits gebildeten Aldehyde, die an der Oberfläche angereichert waren, zurückgeführt. Die beschleunigte Aldehydbildung durch höhere Temperaturen im Stapel führt zu Prüfbeginn dann zu einer verminderten Bildung neuer Aldehyde. Möglicherweise erreichte der Autoxidationsprozess der vorliegenden Messreihe bereits während der Stapellagerung bzw. des Versands das Maximum und die gebildeten Moleküle waren vor dem Platzieren der Proben in die Prüfkammer verflüchtigt. Am ersten Prüftag wurde für S7 nur ein Hexanalwert von 0,145 mg m⁻² h⁻¹ gemessen, sodass dieser in etwa dem 28-Tageswert von S4 (0,137 mg m⁻² h⁻¹) entsprach. Das lässt darauf schließen, dass die Autoxidation der freien Fettsäuren zu Prüfbeginn bereits abgeschlossen war. Zu beachten ist, dass die Platten nicht gleich nach Produktions- bzw. Stapelentnahme geprüft wurden. Der Versand von P0 und S4 erfolgte zusammen, sodass die P0-Platte vor dem Versand tiefgekühlt wurde. Die Ergebnisse aus Kapitel 9.1 zeigen, dass die Lagerung bei -20 °C nur zu einer Reduktion der Autoxidationsgeschwindigkeit führte, diese jedoch nicht stoppt. So war die Autoxidation vermutlich bereits vor Prüfbeginn fortgeschritten, sodass kein starker Aldehydanstieg zu beobachten ist.

Die Emissionsraten der Essigsäure reduzierten sich mit zunehmender Prüfdauer. P0 emittierte zu Beginn den höchsten SER, zeigte anschließend jedoch auch die höchsten Abklingraten. Der Rückgang des SER am dritten Prüftag und anschließende Anstieg zum siebten Prüftag wurde auch für (trans)-2-Octenal und Hexansäure gemessen. Eindeutig erklärt werden konnte diese Beobachtung nicht. Eventuell spielten auch die Messunsicherheiten aufgrund des geringen Emissionsniveaus und das für organische Säuren nicht optimal geeignete Adsorbens Tenax®TA und das TD-GC-MS-System eine Rolle.

Tabelle 12: Emissionsraten aus ungestapelter und stapelgelagerter OSB am 28.Prüftag

Substanz	SER [$\text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$]		
	P0	S4	S7
TVOC ₁₅	0,710	0,372	0,339
α -Pinen	0,214	0,064	0,052
β -Pinen	0,026	0,007	0,07
3-Caren	0,147	0,041	0,019
Hexanal	0,262	0,137	0,101
(trans)-2-Octenal	0,010	0,005	0,004
Hexansäure	0,056	0,048	0,039
Essigsäure	0,041	0,018	0,028

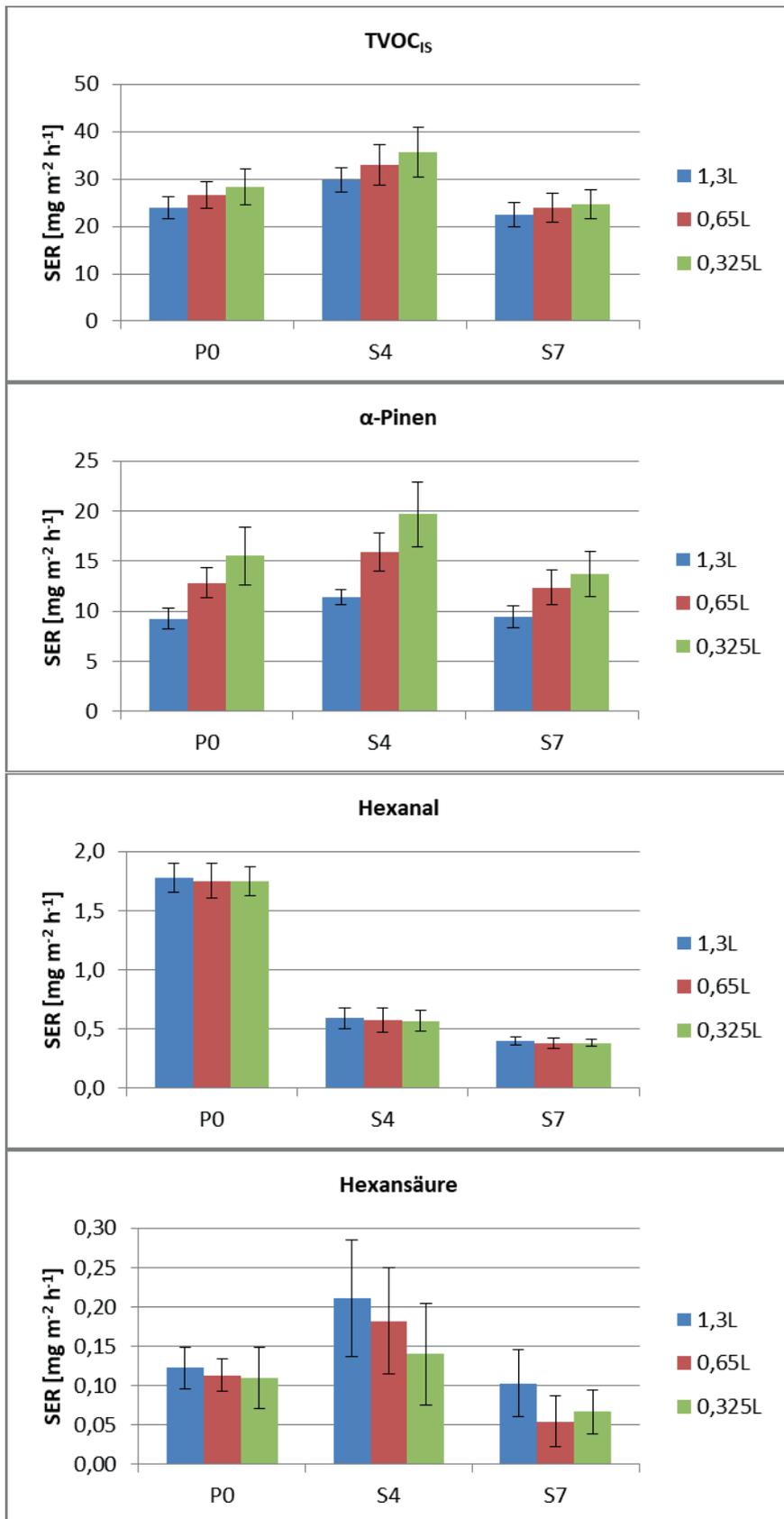


Abbildung 14: Emissionsraten aus ungestapelter und stapelgelagerter OSB der Dicke 15 mm, gemessen mit der MC-VOC

Die Ergebnisse der MC-VOC zeigten, dass der TVOC₁₅ maßgeblich vom Emissionsverhalten der Terpene bestimmt wurde, da α -Pinen, β -Pinen und 3-Caren ca. 89 – 96 % des TVOC₁₅ ausmachten (Abbildung 14). Die Emissionen von α -Pinen stiegen von S4 gegenüber P0 an. Die Zunahme der Probe S4 kann, wie bereits beschrieben, damit zusammenhängen, dass sich die flüchtigen Substanzen während der Stapellagerung an der Deckschicht durch Diffusionsprozesse anreicherten und somit bei Entnahme aus dem Stapel in erhöhten Raten emittieren konnten. Gegen diese Annahme spricht, dass die S7-Platte je nach Substanz das gleiche oder ein reduziertes Emissionsverhalten gegenüber der P0-Platte zeigte. Dabei muss erwähnt werden, dass die Differenzen zwischen den Ergebnissen der ungestapelten und gestapelten Proben nur Tendenzen zeigten, da diese im Bereich der Standardabweichungen lagen.

Dagegen wurde eine deutliche Reduktion des Emissionsniveaus von Hexanal durch die Stapellagerung gemessen. Ein Erklärungsansatz ist, dass die Autoxidation während der Stapellagerung durch die vorherrschenden hohen Temperaturen beschleunigt wurde, sodass es anschließend zu einer verminderten Aldehydbildung kam. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass die Autoxidation aus den oben genannten Gründen bereits abgeschlossen war. Jedoch konnte die letztliche Ursache für das beobachtete Emissionsverhalten nicht sicher ergründet werden.

Abbildung 15 zeigt die Ergebnisse der Messung an einer 22 mm starken OSB. Die Stapellagerung bewirkte keine deutliche Veränderung des Emissionsverhaltens dieser OSB. Dennoch zeigte Hexanal ein abweichendes Emissionsverhalten zu den Ergebnissen der 15 mm OSB, da die gestapelten Proben gegenüber den ungestapelten Proben unter Berücksichtigung der Standardabweichungen keine eindeutige Reduktion des SER aufwiesen. Ein Einfluss auf die VOC-Emissionen der OSB durch die Stapellagerung ließ sich nicht klar bestimmen. Die starke Abweichung der Ergebnisse zwischen den zwei verwendeten Probevolumina bei P0 lassen sich eventuell auf hohe Abklingraten der Emissionsraten zurückführen.

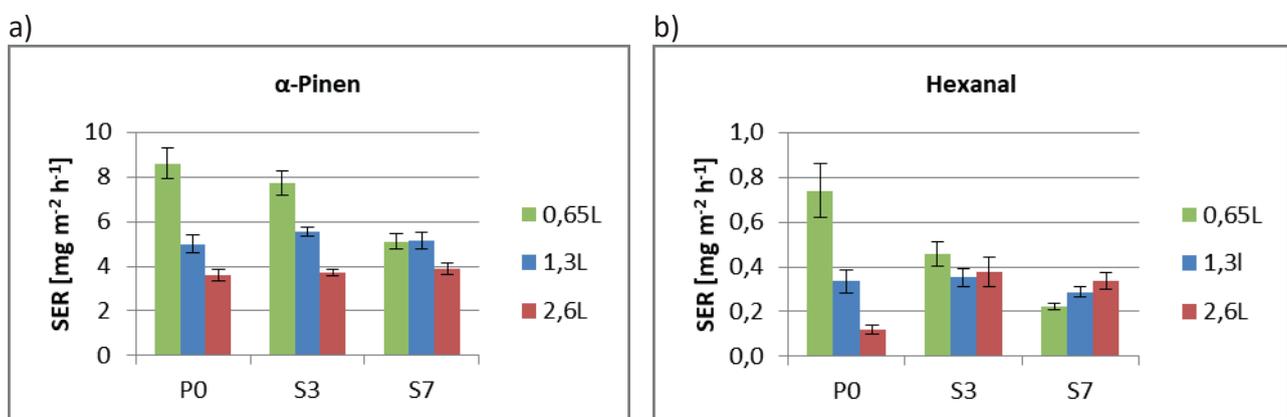


Abbildung 15: Emissionsraten aus ungestapelter und stapelgelagerter OSB der Dicke 22 mm, gemessen mit der MC-VOC

Abweichungen der Ergebnisse bei hohen Abklingraten für unterschiedliche Probevolumen wurden bereits diskutiert (vgl. Kapitel 3.1.1). Ein zusätzlicher Grund für die Abweichungen ist hier der zeitlich verzögerte Messbeginn. Die drei Probenahmen an einer Probe erfolgten nicht zeitgleich, sondern aufeinanderfolgend.

Die Messung zweier verschiedener ungestapelter und gestapelter OSB-Produkte ließ keine konkreten Aussagen und Rückschlüsse über den Einfluss der Stapellagerung auf physikalische Prozesse und das Emissionsverhalten zu. Die Anwendung einer Schnelltestmethode an stapelgelagerten Holzwerkstoffen ist sehr praxisnah, sodass eine erneute Überprüfung der Stapellagerung im Hinblick auf die Bildung von Aldehyden sowie Diffusionsprozesse und Freisetzung von VOCs sehr hilfreich für das Verständnis der physikalischen Abläufe wäre. Bei einer erneuten Untersuchung dieser Thematik muss ein verstärkter Fokus auf die Entnahme im Stapel und Lager- bzw. Versandbedingungen gelegt werden.

3.2.3 klimatisierte OSB bei erhöhter Prüftemperatur

Die Ergebnisse der Referenzprüfung zeigten einen typischen Emissionsverlauf einer OSB-Probe (Abbildung 16) und entsprachen damit den Ergebnissen und Erläuterungen aus Kapitel 3.2.1. Während die Terpene mit zunehmender Prüfdauer in geringer werdenden Raten emittierten, stieg der SER der gesättigten und ungesättigten Aldehyde aufgrund der Autoxidation zunächst an, bevor es nach Erreichen des Maximums zum Abklingen kam. Für Hexanal wurde der Höchstwert nach zwei Wochen Prüfdauer ($0,62 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) gemessen. An Prüftag 21 erreichte (trans)-2-Octenal das gemessene Maximum ($0,15 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$). Beide Substanzen entstehen aus dem Abbau der Linolsäure infolge der Autoxidation (Frankel, 1982).

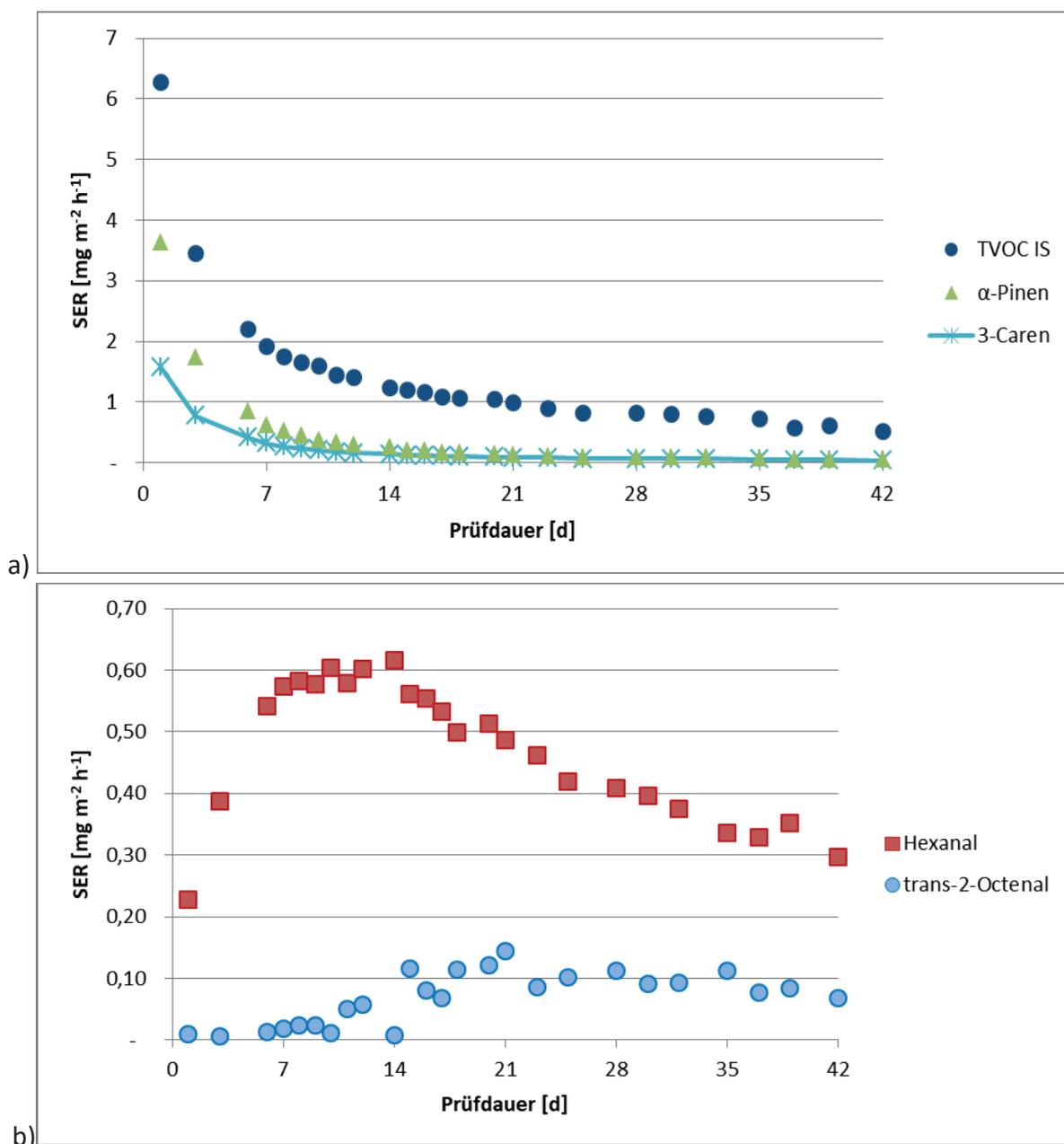


Abbildung 16: Emissionsraten aus Kiefern-OSB im zeitlichen Verlauf über 42 Tage

Die 28-Tageswerte der Proben können Tabelle 13 entnommen werden. Den Erwartungen entsprechend ergab sich durch die Klimatisierung der Proben eine Reduzierung des SER-Wertes. Eine Ausnahme hiervon bildete Essigsäure, was durch das für Säuren nicht optimale verwendete Sammelmedium Tenax®TA (VDI 4301) sowie die hohe Nachweisgrenze der Essigsäure (vgl. Kapitel 3.2.1) zu begründen ist.

Tabelle 13: Emissionsraten aus nicht klimatisierter und klimatisierter Kiefern-OSB am 28.Prüftag

	SER [$\text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$]		
	P0	P7	P14
TVOC _{IS}	0,816	0,715	0,512
α -Pinen	0,100	0,085	0,054
β -Pinen	0,026	0,021	0,013
3-Caren	0,065	0,055	0,036
Hexanal	0,409	0,335	0,297
(trans)-2-Octenal	0,024	0,019	0,012
Hexansäure	0,113	0,113	0,068
Essigsäure	0,026	0,038	0,019

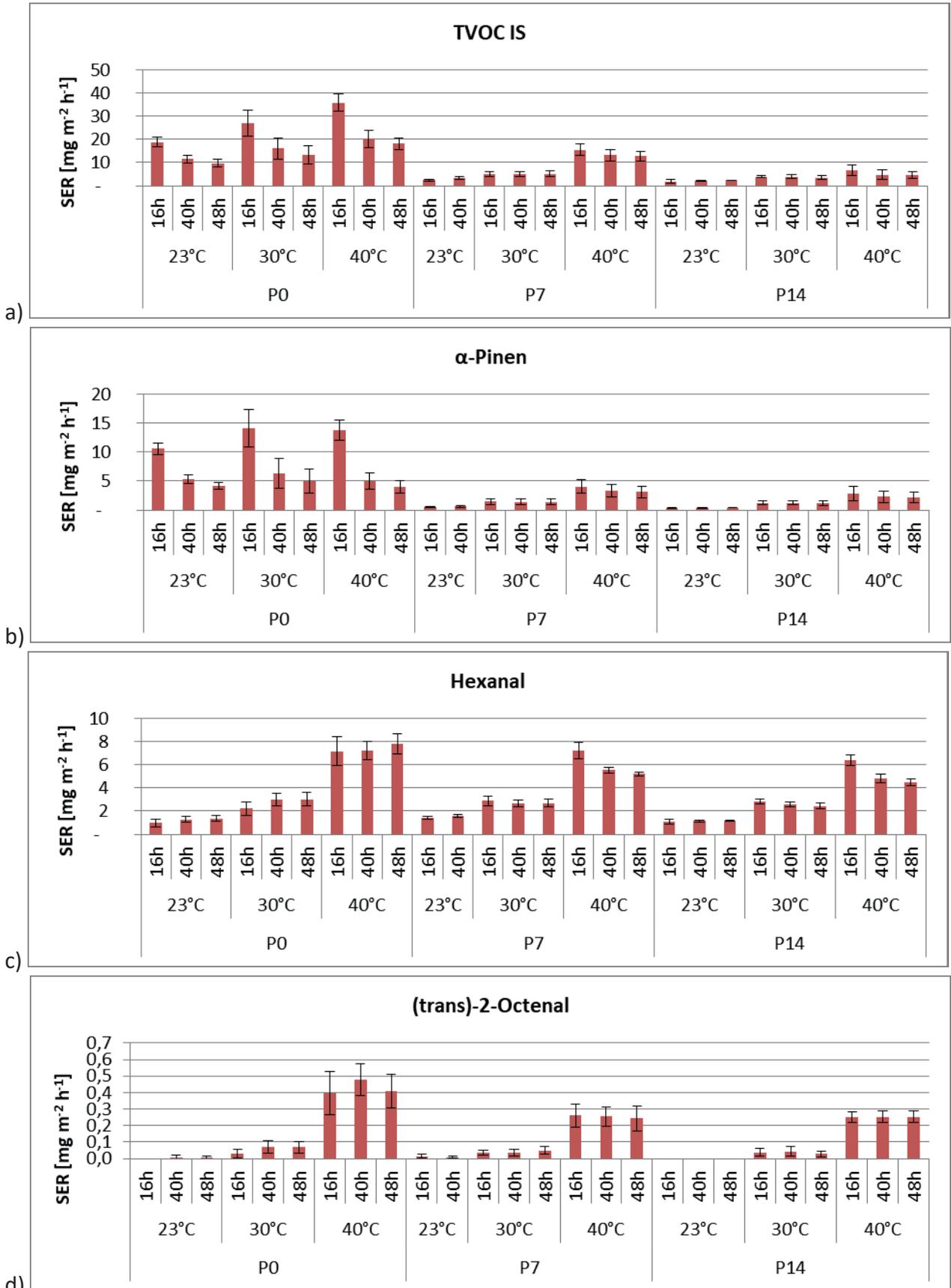


Abbildung 17: Emissionsraten aus nicht klimatisierter und klimatisierter Kiefern-OSB, gemessen bei variierenden Temperaturen ; gemessen mit der MC-VOC

Abbildung 17 zeigt die Ergebnisse der Kiefern-OSB bei verschiedenen Temperaturen für die MC-VOC. Durch die Erhöhung der Prüftemperatur änderte sich das Anteilsverhältnis der Terpene und Aldehyde am TVOC₁₅. Während die Terpenemissionen der Probe P0 bei 23 °C noch 82 bis 92 % des TVOC₁₅ ausmachten, betrug der Anteil bei der Verwendung von 40 °C Prüftemperatur nur noch 43 bis 71 % und der Aldehydanteil stieg auf 21 bis 45 %. Bedingt durch die Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Temperatur bewirkten die wärmeren Prüfbedingungen gesteigerte Emissionsraten der VOCs. Sowohl mit zunehmender Konditionierungsdauer als auch Klimatisierung reduzierten sich die Terpenemissionen. α -Pinen wies den höchsten Anteil des TVOC₁₅ für P0 bei 23°C und 30°C auf. Bei Verwendung einer Prüftemperatur von 40°C war Hexanal nach 40 Stunden ($7,25 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) und 48 Stunden ($7,81 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) die Hauptschubstanz. Im Hinblick auf die Aldehyde führte die Temperaturerhöhung zu einem zweiten Effekt. Die für die Bildung von Aldehyden verantwortliche Autoxidation der freien Fettsäuren aus dem Holz (vgl. Kap. 3.1.2) ist temperaturabhängig. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch höhere Temperaturen beschleunigt (Chan, 1987), sodass die Proben P0 bei 30 °C und 40 °C bereits nach 48 Stunden Konditionierungsdauer ihr gemessenes Maximum erreichen. Für die Prüfung bei 23 °C ergab sich erst in Folge der siebentägigen Klimatisierung und der damit verbundenen zusätzlichen Zeitspanne das Maximum.

Ein vergleichbares Emissionsverhalten wurde für den SER von (trans)-2-Octenal ermittelt. Da das ungesättigte Aldehyd nur in geringen Emissionsraten emittierte, unterlagen die Ergebnisse teilweise hohen Standardabweichungen. Dennoch war der positive Effekt der Temperaturerhöhung auf die Emissionsrate erkennbar, da P0 aufgrund der beschleunigten Autoxidation bei 40 °C im Vergleich zu den übrigen Prüftemperaturen die höchsten SER-Werte aufwies.

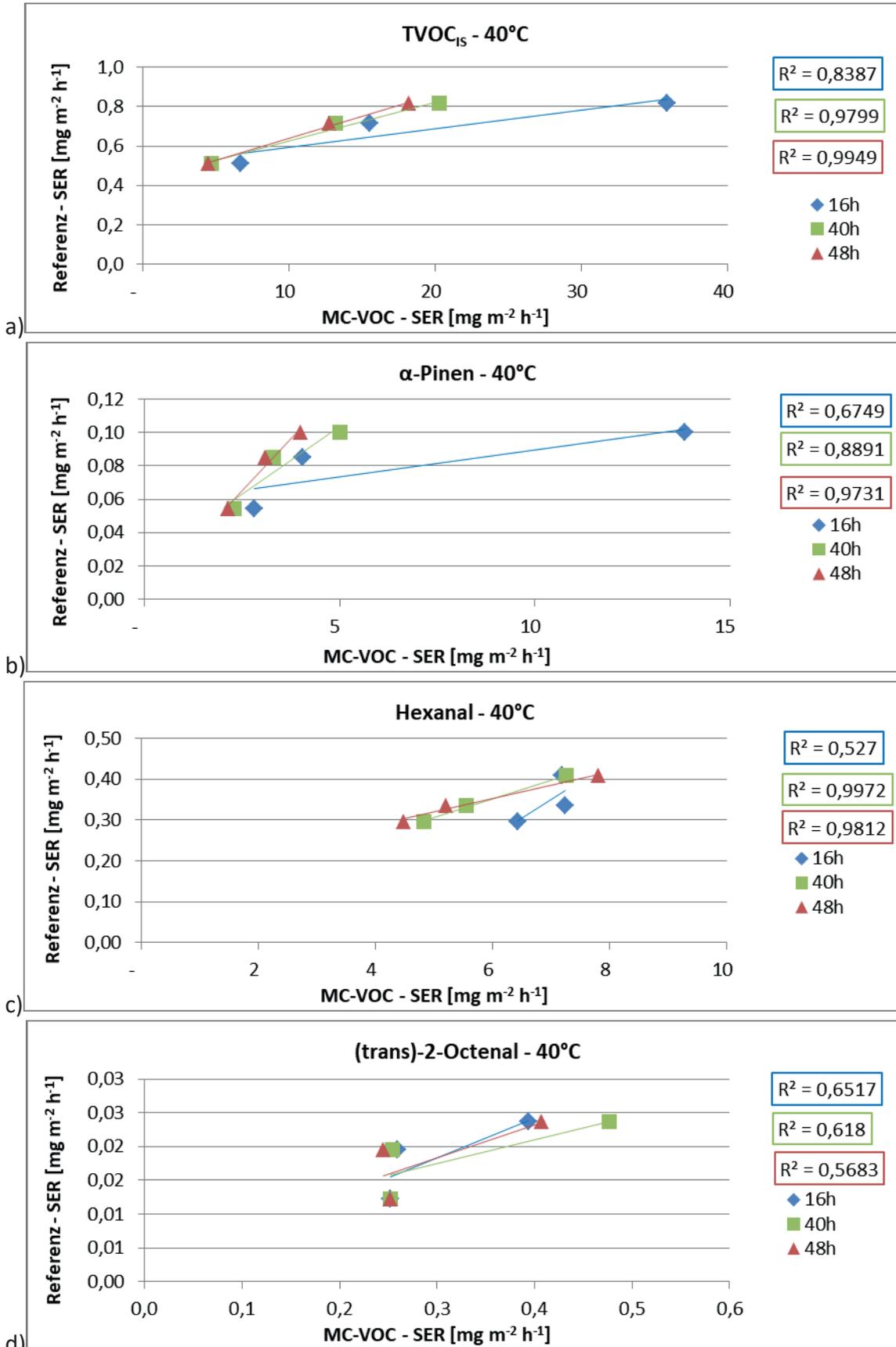


Abbildung 18: Korrelationen für Zielsubstanzen zwischen MC-VOC und Referenztest aus Ergebnissen von nicht klimatisierter und klimatisierter Kiefern-OSB bei variierender Konditionierungsdauer

Dargestellt in Abbildung 18 sind die Korrelationen der Messergebnisse aus Referenzmessung und der MC-VOC bei 40 °C Prüftemperatur. Beim Vergleich der Ergebnisse ließ sich feststellen, dass das Bestimmtheitsmaß der Korrelationen einer Substanz nach 16 Stunden Konditionierung im Vergleich zu den übrigen Konditionierungsdauern häufig am geringsten ausfiel. Durch die hohe Abnahmerate von α -Pinen zu Prüfbeginn ergab sich bei der MC-VOC für P7 und P14 im Vergleich zu den Proben P0 nach 16 Stunden ein etwa dreifach bzw. fünffach niedrigeres Emissionsniveau. Diese Differenzen spiegelten sich nicht im entsprechenden 28-Tageswert der Referenzmessung wider. Innerhalb 40 und 48 Stunden Konditionierungsdauer in der Micro-Chamber haben sich die Emissionsraten von α -Pinen deutlich reduziert und die Differenzen der Ergebnisse zwischen P0, P7 und P14 waren geringer. Während der 28-tägigen Referenzprüfungen glichen sich die Emissionsraten der Proben aneinander an. Daher ließen sich die Ergebnisse der Referenzmessung mit einer längeren Konditionierungsdauer in der Micro-Chamber von 48 Stunden verbessert ableiten.

Da der TVOC_{15} abhängig vom Emissionsverhalten der Hauptsubstanzen ist, zeigte sich für dessen Regressionsfunktion ein vergleichbares Bestimmtheitsmaß wie bei dem von α -Pinen beziehungsweise Hexanal.

Aus den Ergebnissen aus Kapitel 3.2.1 ging hervor, dass für Hexanal der 28-Tageswert durch die Schnelltestmethode nicht abgeleitet werden kann, wenn bei der MC-VOC zum Zeitpunkt der Messung das Konzentrationsmaximum durch eine noch andauernde Autoxidation nicht erreicht ist. Durch Erhöhung der Prüftemperatur in der Micro-Chamber ergab sich eine Beschleunigung des Autoxidationsprozesses. Nach 16 Stunden Konditionierungsdauer war das SER-Maximum noch nicht erreicht, sodass der Zusammenhang der Prüfergebnisse sehr gering war. Das Bestimmtheitsmaß erhöhte sich durch die Konditionierungsdauer von 40 Stunden ($R^2=0,9972$). Sowohl in der Referenzmethode als auch in der MC-VOC reduzierten sich so die gemessenen Hexanalemissionen mit zunehmender Klimatisierungsdauer. Das hohe Bestimmtheitsmaß deutete auf einen guten Zusammenhang der Messergebnisse und die Möglichkeit einer Ableitung des 28-Tageswert durch die Schnelltestmethode hin.

Ein mäßiger Zusammenhang zeigte sich für Ergebnisse von (trans)-2-Octenal. Diese Substanz wird durch die Oxidation der Hydroperoxide, die bei der Spaltung der Linolsäure entstehen, gebildet (Frankel, 1982). Möglicherweise war nach 48 Stunden Konditionierung das Maximum des SER noch nicht erreicht. Die Emissionen in der Micro-Chamber haben sich von P7 zu P14 nur geringfügig reduziert. Das deutete darauf hin, dass die Autoxidation nach 14 Tagen Klimatisierung noch andauerte.

3.2.4 klimatisierte Pappel-OSB bei erhöhter Prüftemperatur

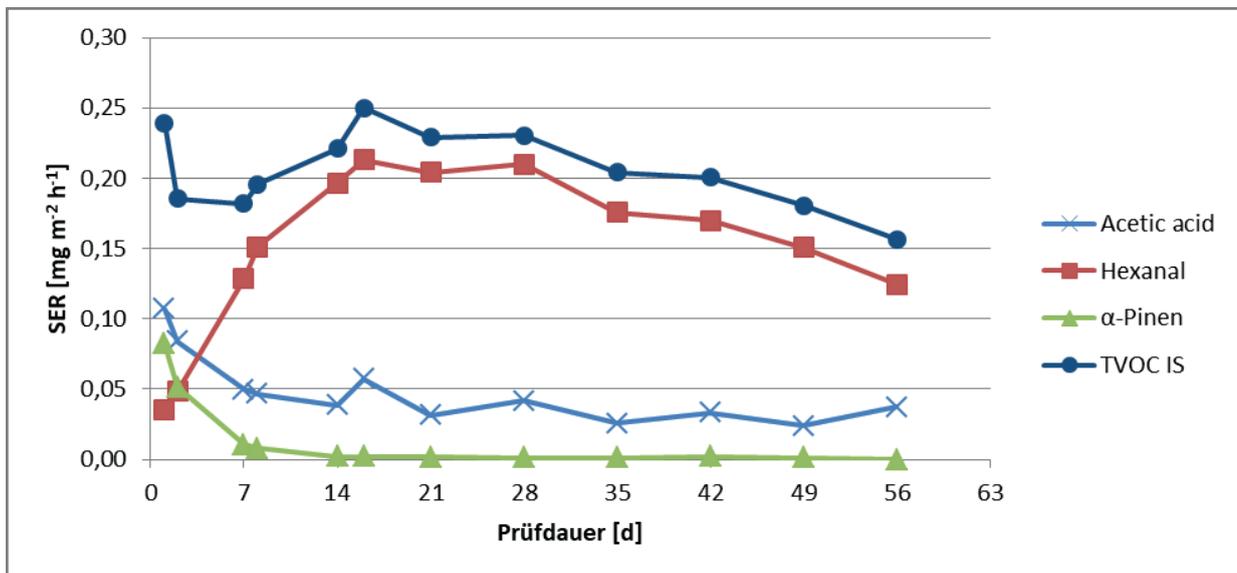


Abbildung 19: Emissionsraten von Hauptsubstanzen aus Pappel-OSB im zeitlichen Verlauf über 56 Tage

Das Emissionsniveau der Referenzmessung war, aufgrund des Einsatzes von Pappelholz als Rohstoff sehr niedrig (Abbildung 19). Geringe Konzentrationen einer Pappel-OSB zeigten auch die Arbeiten von Akrami (2014) und Makowski (2007).

Die bedeutendste emittierende Substanz war Hexanal. Pappelholz ist ausschließlicher Holzrohstoff in der untersuchten OSB und gehört zu den fetthaltigen Laubholzarten. In frisch geerntetem *Populus tremula*-Holz wurde ein Gehalt an freien Fettsäuren von 0,12% bezogen auf atro Holzmasse gemessen (Assarsson und Åkerlund, 1967). Vorherrschende enthaltene freie Fettsäuren sind Linol- und Linolensäure (Ekman und Holmbom, 2000). Da es sich bei der verwendeten Probe um eine frisch produzierte Platte handelte, wurden zu Prüfbeginn nur geringe Mengen Hexanal gemessen. Im Laufe der Prüfung stieg der SER aufgrund des fortschreitenden Autoxidationsprozesses an. Das Maximum (0,21 mg m⁻² h⁻¹) wurde an Tag 16 gemessen. Ab dem 28. Prüftag reduzierten sich die Emissionsraten.

Die zu Beginn gemessenen Terpene waren im Rohstoff der Pappel-OSB nicht enthalten. Diese entstammten vermutlich einem Holzwerkstoffprodukt, welches zuvor im Werk auf denselben Maschinen hergestellt wurde, sodass die Pappel-OSB diese adsorbiert und während der Prüfung freigesetzt hat. Dafür spricht auch die schnelle Reduktion der Terpenemissionen, die nach zwei Wochen Prüfdauer nicht mehr detektiert werden konnten.

In vergangenen Untersuchungen sind an im Labor hergestellter Pappel-OSB hohe Konzentrationen von Essigsäure gemessen worden, die am 28. Prüftag 74 % des TVOC ausgemacht haben (Ohlmeyer et al., 2008b). Die hohen Essigsäureemissionen wurden auf den

hohen Hemicelluloseanteil von Laubhölzern zurückgeführt. In der vorliegenden Messreihe wurde ebenfalls Essigsäure detektiert, allerdings lagen die Emissionsraten deutlich unter denen von Hexanal und reduzierten sich im Laufe der Prüfung. Anzumerken ist, dass die hier verwendete Analytik aus den bereits genannten Gründen für Essigsäure nicht optimal geeignet ist (vgl. Kapitel 3.2.1).

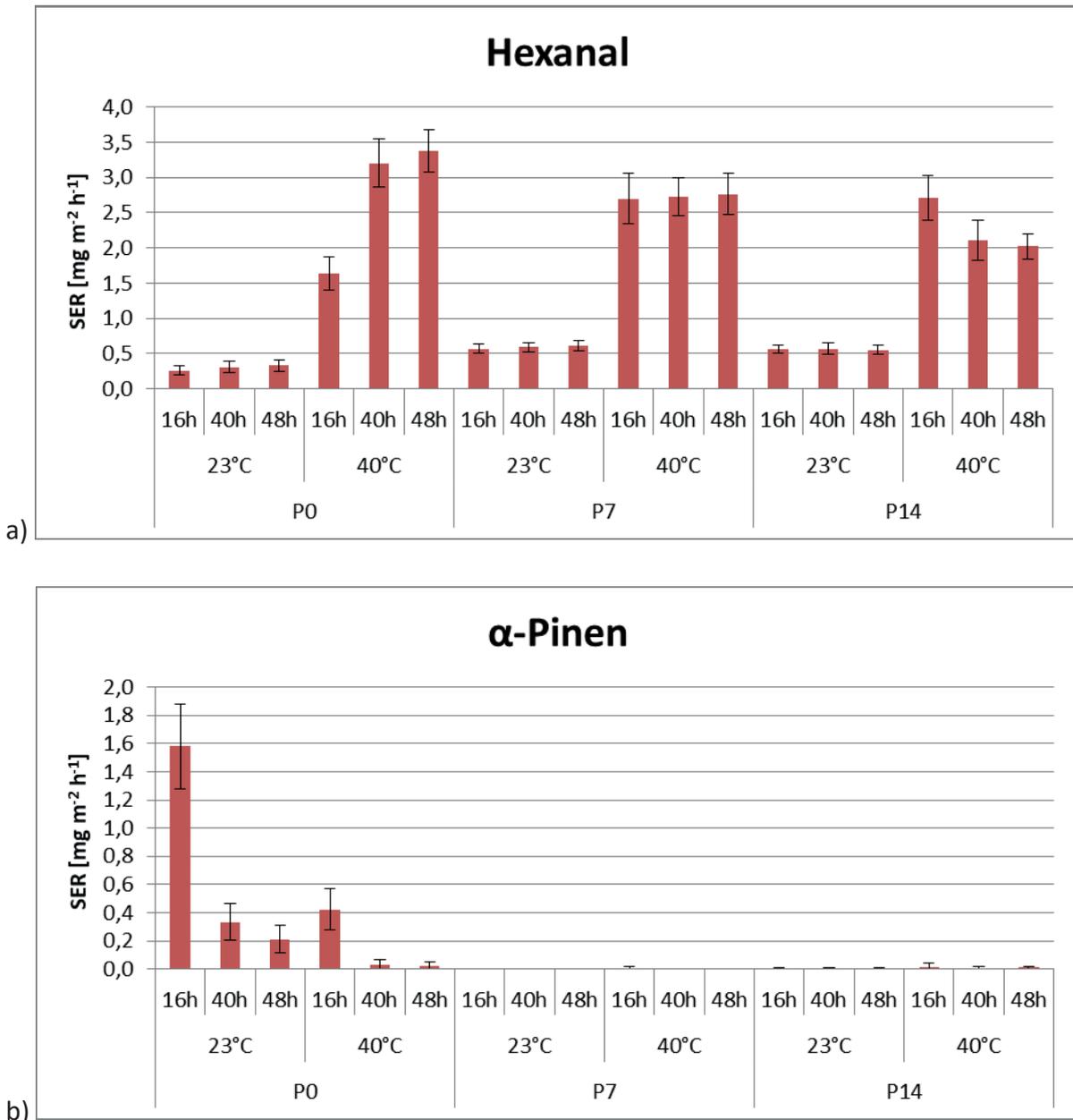


Abbildung 20: Emissionsraten aus nicht klimatisierter und klimatisierter Pappel-OSB, gemessen bei variierenden Prüftemperaturen; gemessen mit MC-VOC

Die für P0 mittels MC-VOC gemessenen α -Pinen-Emissionen fielen nach 16 Stunden Konditionierungsdauer mit $1,59 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (23 °C) bzw. $0,47 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (40 °C) für eine Pappel-OSB hoch aus, reduzierten sich aber bereits nach 40 Stunden Konditionierungsdauer sehr stark. Die Ergebnisse bestätigten die Annahme, dass die Terpenemissionen einer Vorproduktion im Werk entstammen.

Die Prüftemperatur hatte einen erheblichen Einfluss auf die Emissionsrate der Aldehyde. Wie auch schon für die Kiefern-OSB beobachtet wurde, zeigten sich bei 40 °C im Vergleich zu 23 °C Prüftemperatur, bedingt durch beschleunigte Autoxidation und den höheren Dampfdruck, deutlich höhere SER-Werte (Abbildung 20).

Bei 23 °C Prüftemperatur kam es von P0 zu P7 zu einem Anstieg der SER-Werte. Aufgrund des Autoxidationsprozesses wurde das Maximum erst für P7 gemessen. So ergab sich bei 23 °C weder ein abklingendes Verhalten der Emissionsrate noch die Abdeckung eines ausreichenden Wertebereiches, der für eine gute Ableitung der Referenzmethode durch die MC-VOC notwendig ist.

Für P0 wurden die maximalen Hexanalemissionen bei 40 °C nach 48 Stunden gemessen ($3,38 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$). Bei diesen Prüfparametern wurde für P7 und P14 dann ein abklingendes Verhalten gemessen. Das Erreichen des gemessenen Maximums innerhalb 48 Stunden Prüfdauer zeigte, dass die Anwendung einer erhöhten Prüftemperatur auch bei der wenig emittierenden Pappel-OSB eine Beschleunigung der Aldehydbildung bewirkt. Jedoch reichte die Konditionierungsdauer von 16 Stunden nicht aus, um die Messung während der Hexanalabnahme erfolgen zu lassen. Der Höchstwert nach 16 Stunden Konditionierungsdauer wurde erst für Probe P14 gemessen.

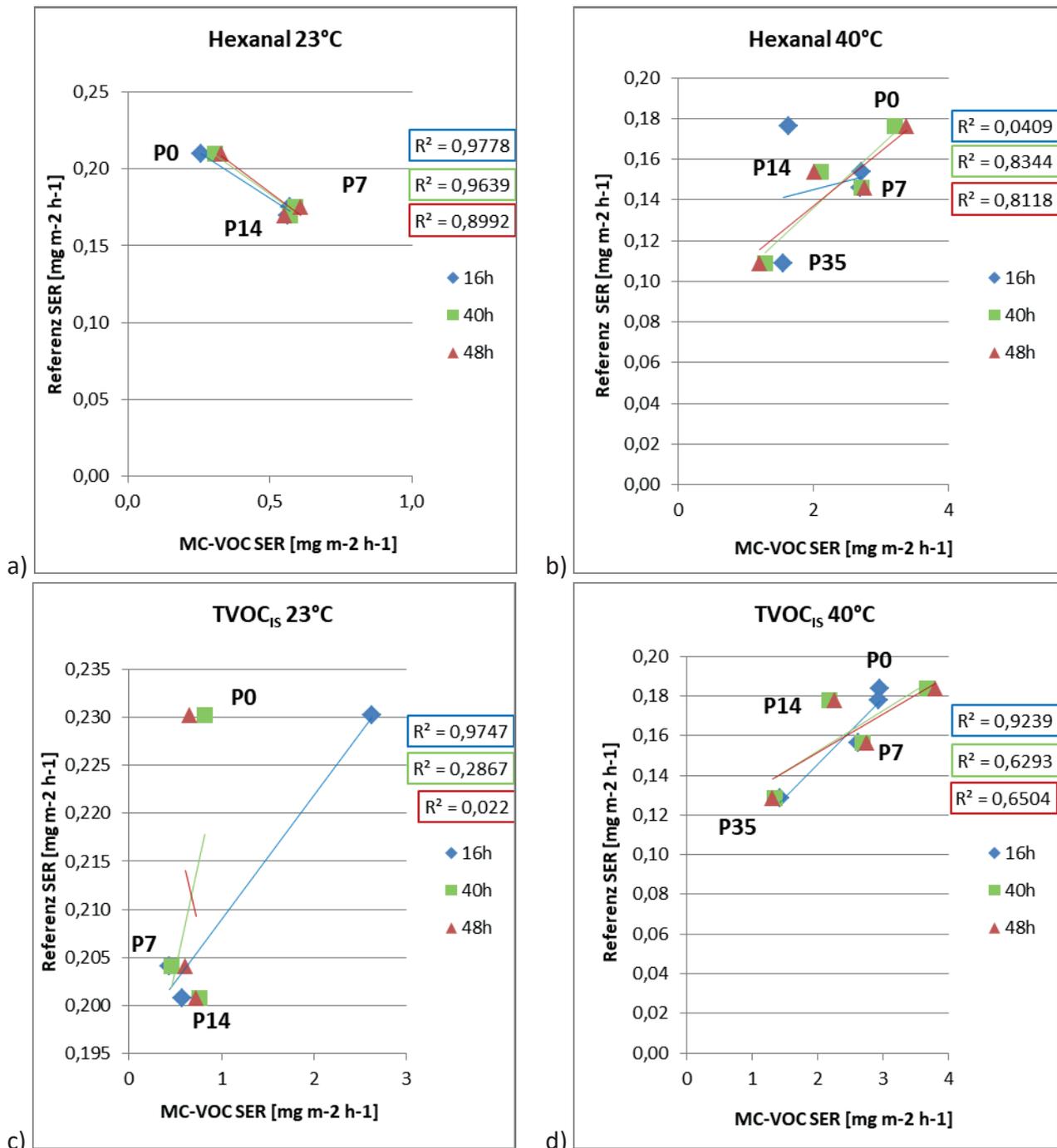


Abbildung 21: Korrelationen für Hexanal (a, b)) und TVOC₁₅ (c, d)) zwischen MC-VOC und Referenztest aus Ergebnissen von nicht klimatisierter und klimatisierter Pappel-OSB bei variierender Konditionierungsdauer und Prüftemperatur

Für die Korrelationen zwischen Prüfergebnissen der Pappel-OSB aus der Referenzmessung und der MC-VOC ergaben sich überwiegend geringe Bestimmtheitsmaße, die darauf hindeuten, dass eine Ableitung des 28-Tageswertes mittels MC-VOC nicht möglich war (Abbildung 21). Den teilweise hohen Bestimmtheitsmaßen der Hexanalemissionen konnte keine Bewertung eines starken Zusammenhangs entnommen werden, da die Steigung der Regressionsgrade negativ war. Die Pappel-OSB war zu gering emittierend, sodass die Wertepaare der Proben keinen

ausreichend großen Wertebereich abdeckten. Insbesondere die Ergebnisse der Proben P7 und P14 zeigten nur geringe Differenzen zueinander. Möglicherweise müssten zur Ableitung der Referenzmethode für diesen Holzwerkstoff eine längere Gesamtklimatisierungsperiode oder kürzere Klimatisierungsintervalle gewählt werden, um differenzierte Emissionsniveaus zu erhalten.

3.2.5 klimatisiertes Kiefern-Vollholz

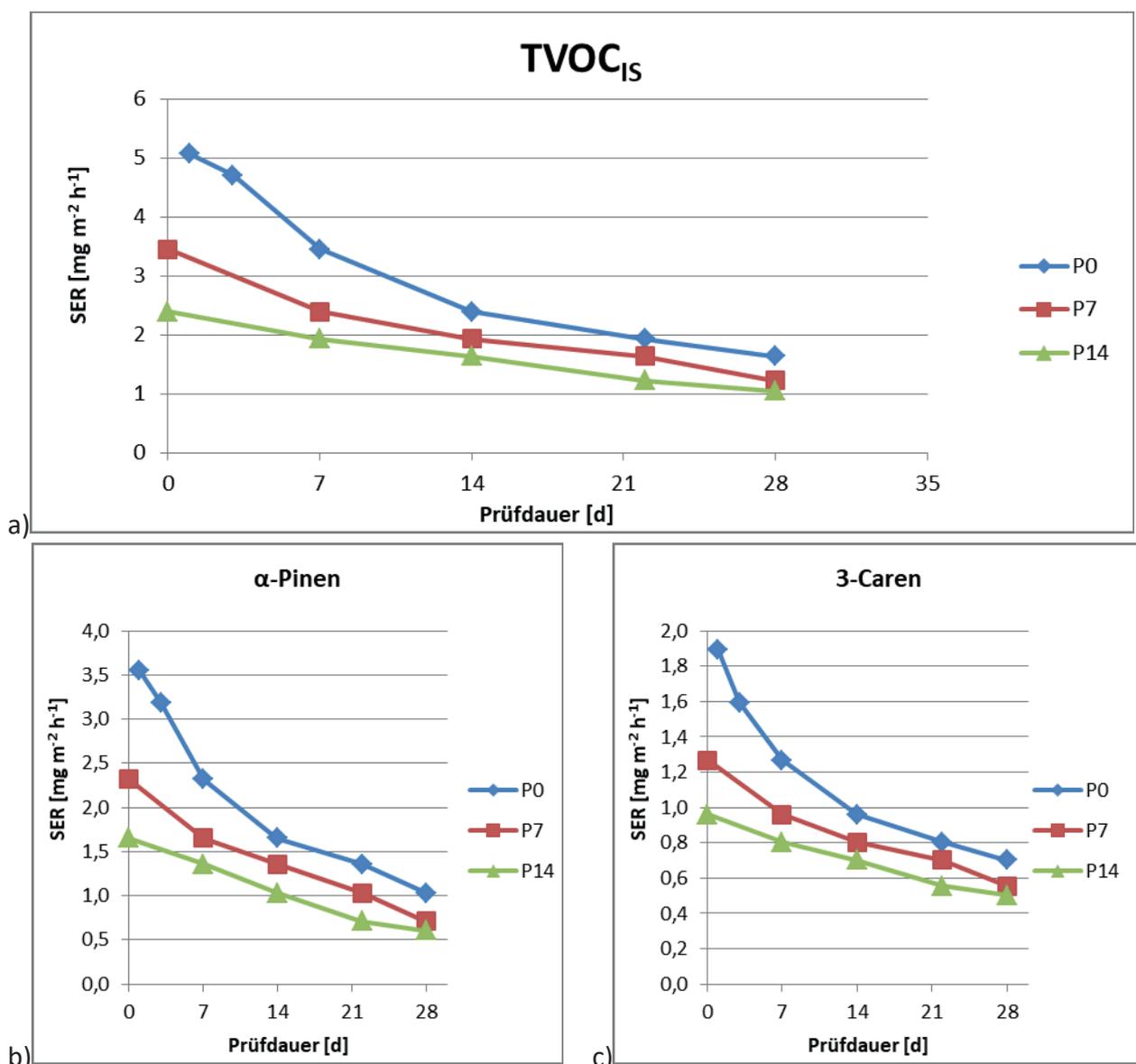


Abbildung 22: Emissionsraten von Hauptsubstanzen aus Kiefern-Vollholz im zeitlichen Verlauf über 28 Tage

Abbildung 22 ist zu entnehmen, dass die Gesamtemissionen des Kiefern-Vollholzes fast ausschließlich aus Terpenen bestanden und daher vergleichbar sind mit den Ergebnissen aus Kapitel 3.1.3 und der Literatur (Steckel, 2011; Englund, 1999). Die Aufsummirung von 3-Caren

und α -Pinen überschreitet den dargestellten TVOC_{IS}, da die Terpene substanzspezifisch quantifiziert wurden. Die Bestimmung des TVOC_{IS} erfolgte als Toluoläquivalent. Der Response von Toluol_{d8} war geringer als der der Terpene, sodass der SER des TVOC_{IS} unterschätzt wurde. Wie auch schon bei den OSB-Proben beobachtet wurde, sanken die Terpene und somit auch der TVOC_{IS} mit zunehmender Klimatisierungs- bzw. Prüfdauer. Das Emissionsniveau der Proben gleich sich im Laufe der Prüfdauer an. Da aber auch nach 28 Tagen Prüfdauer ein weiteres Abklingen der SER zu verzeichnen war, wichen die 28-Tageswerte der nicht klimatisierten und klimatisierten Proben voneinander ab (Tabelle 14).

Tabelle 14: Emissionsraten aus Kiefern-Vollholz am 28.Prüftag

	SER [$\text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$]		
	P0	P7	P14
TVOC _{IS}	1,635	1,220	1,050
α -Pinen	1,031	0,711	0,605
β -Pinen	0,008	0,006	0,005
3-Caren	0,703	0,554	0,503

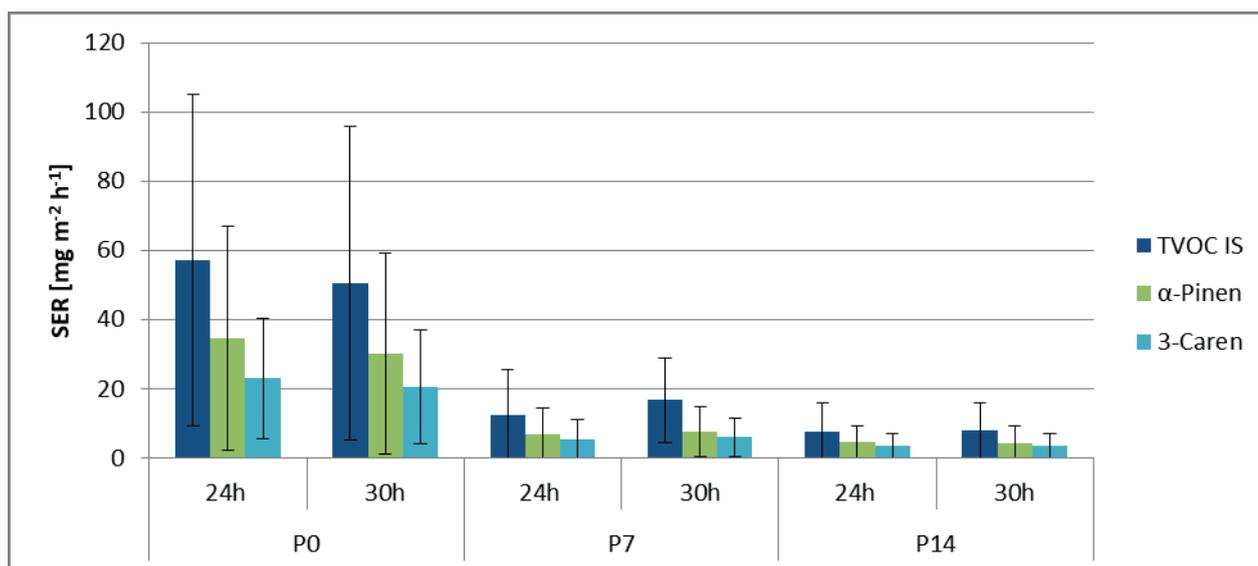


Abbildung 23: Emissionsraten aus nicht klimatisiertem und klimatisiertem Kiefern-Vollholz, bei variierenden Konditionierungsdauer; gemessen mit der MC-VOC

Die Gesamtemissionen der MC-VOC-Prüfung bestanden hauptsächlich aus Terpenen, wobei α -Pinen und 3-Caren den größten Anteil ausmachten (Abbildung 23). Mit zunehmender Klimatisierungsdauer reduzierten sich die Terpenemissionen und in Folge dessen auch der TVOC_{IS}.

Die sechs Proben wurden aus demselben Brett nebeneinanderliegend ausgeschnitten unter Ausschluss von Ästen, Harzgallen, etc. Trotz der sorgfältigen Probenauswahl zur Reduzierung der Inhomogenität ergaben sich für alle Zielsubstanzen hohe Variationskoeffizienten. Die Mittelwerte der Schnelltestprüfung waren deutlich höher als die der Referenzmessung. Ursächlich dafür war möglicherweise der hohe Variationskoeffizient der Ergebnisse der MC-VOC. Die Schnelltestmethode ist anfällig gegenüber Probeninhomogenität, da die Repräsentativität der Proben durch die limitierte Probengröße beschränkt ist. Die Referenzprüfung ist aus Kapazitätsgründen nur an einem Prüfkörper durchgeführt worden, jedoch muss bei einer Mehrfachbestimmung aufgrund der MC-VOC-Ergebnisse sowie des inhomogenen und variablen Terpenegehaltes in Kiefer (Back und Ekman, 2000) von einer hohen Variationskoeffizienten ausgegangen werden.

Die Mittelwerte der Konditionierungsdauer von 24 und 30 Stunden wichen nur in geringem Maße voneinander ab. Somit ist für weitere Prüfungen eine Konditionierungsdauer von 24 Stunden vorzuziehen, um die Prüfdauer im Hinblick auf die Entwicklung einer Schnelltestmethode möglichst kurz zu halten.

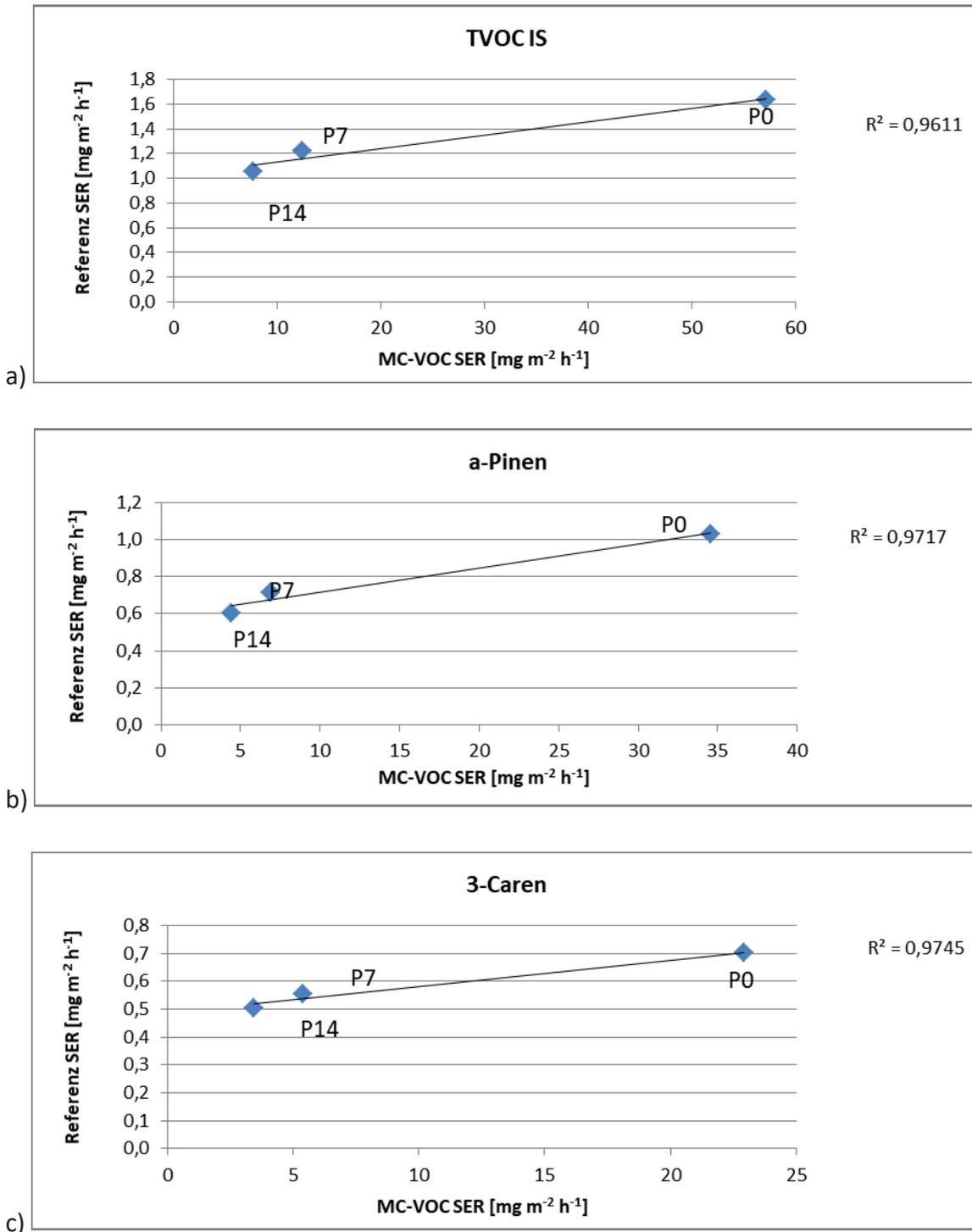


Abbildung 24: Korrelationen für TVOC_{IS} (a), α-Pinen (b) und 3-Caren (c) zwischen MC-VOC und Referenztest aus Ergebnissen von nicht klimatisiertem und klimatisiertem Kiefern-Vollholz bei variierender Konditionierungsdauer in der Micro-Chamber

Aus den in Abbildung 24 aufgeführten Korrelationen zwischen den Ergebnissen aus der MC-VOC und Referenzmethode ergaben sich hohe Bestimmtheitsmaße. Grund dafür ist, dass in beiden Prüfmethode eine Reduktion der Emissionen mit zunehmender Klimatisierung der Kiefer gemessen wurde.

Allerdings muss beachtet werden, dass die Korrelation lediglich aus drei Wertepaaren ermittelt wurde und daher statistisch nicht abgesichert ist. Außerdem wirkte sich der hohe Variationskoeffizient negativ auf eine hinreichende Ableitung der Referenzprüfung durch die MC-VOC aus.

Die Ergebnisse zeigten, dass das Prinzip der Klimatisierung zur Erzeugung verschiedener Emissionsniveaus und Ermittlung des Zusammenhangs der Prüfmethode auch für Kiefern-Vollholz anwendbar ist. Jedoch führen die starke Inhomogenität des Emissionsverhaltens und der daraus resultierende hohe Variationskoeffizient möglicherweise zu starken Fehlern bei der Ableitung eines 28-Tageswertes von Kiefer-Vollholz. Für die Verwendung der MC-VOC an Kiefern-Vollholz ist somit eine hohe Datendichte erforderlich.

3.2.6 allgemeine Bewertung des statistischen Zusammenhangs

Beim Vergleich der Absolutwerte der Schnelltest- und Referenzergebnisse, ließ sich feststellen, dass in der Micro-Chamber überwiegend höhere SER-Werte als in der 23 L-Prüfkammer gemessen wurden. Eine Ausnahme davon bildete die Essigsäure. Eine Ursache für abweichende Größenordnungen der Ergebnisse war der wesentlich kürzere Zeitraum zwischen Prüfbeginn und der Probenahme bei der MC-VOC Prüfung im Vergleich zur Referenzmethode. Scherer et al. (2006) und Schripp et al. (2007) beobachteten höhere Emissionsraten bei paralleler Messung in der Micro-Chamber als in der 1 m³-Prüfkammer in Abhängigkeit der Vorkonditionierung der Schnelltestgeräte.

3.2.7 Fazit

Zur Bewertung der MC-VOC wurden parallele Messungen von frischen und klimatisierten OSB sowie Kiefer-Vollholz durchgeführt. Durch Klimatisierung der Proben konnte am selben Material unterschiedliche Emissionsniveaus erzeugt werden, um so einen möglichst breiten SER-Wertebereich abzudecken. Die Berechnungen von Korrelationen und Bestimmtheitsmaßen haben ergeben, dass sich die Ergebnisse von primären Emissionen (Terpenen) des 28-Tageswertes nach der Referenzmethode gut durch die entwickelte MC-Methode ableiten lassen. Hingegen zeigten sich für sekundäre Emissionen (Aldehyde) nur Zusammenhänge zwischen den beiden Methoden, wenn zum Zeitpunkt der Messung mit der MC-Methode der Anstieg bereits durchlaufen war und die Emissionsraten abklagen. Da die sekundären Emissionen erst durch Autoxidation gebildet werden, sind an frischer OSB zum Zeitpunkt der Schnelltestmessung nur geringe Konzentrationen bestimmbar. 28 Tage später zum Zeitpunkt der Standardmessung liegen diese je nach Verlauf der Autoxidation höher.

Die verschiedenen Größenordnungen der Ergebnisse aus beiden Prüfmethode sind auf unterschiedliche Prüfbedingungen und Messzeitpunkte zurückzuführen.

Die Korrelationen und Bestimmtheitsmaße sind aufgrund zu geringer Messkapazitäten über eine geringe Datendichte berechnet worden, sodass diese nicht statistisch abgesichert sind und lediglich Tendenzen eines Zusammenhanges der Messmethoden aufzeigen.

Teil 2: Schnelltestmethode auf Grundlage der Gasanalyse –SPME-GC-FAIMS

Neben Versuchen mit produktionsfrischem Probenmaterial wurden auch stapelgelagerte und klimatisierte Platten bzw. mit Platten mit einer niedrigemittierenden Holzart in der Deckschicht getestet. Das Ziel war Korrelationen zwischen den Ergebnissen des Schnelltests und den Ergebnissen des Referenztests zu erstellen und dabei eine Datenbasis zur Verfügung zu haben, die einen relativ weiten Konzentrationsbereich abdeckt, um aussagekräftige Werte für das Bestimmtheitsmaß zu erhalten.

Ferner wurden Schnelltests durchgeführt, bei denen die Parameter Temperatur und Durchflussrate in der Gasanalyse-Anlage variiert wurden. Ziel war es, das Maximum der Aldehydabgabe möglichst rasch nach Start des Schnelltests zu durchlaufen. Dadurch sollte erreicht werden, dass die für die Korrelationserstellung verwendeten Werte des Schnelltests im Bereich des Abklingens liegen anstatt im Anstieg oder im Maximum.

4 Material und Methoden

4.1 Aufbau des GA-SPME-GC-FAIMS-Systems

Der Aufbau des Systems bestand aus einer Gasanalyse-Anlage zur Probenaufbereitung, einem Sampler zur Anreicherung der flüchtigen Substanzen aus dem Prüfgasstrom mittels Solid Phase Micro Extraction (SPME) und einem Gaschromatographie (GC) – Ionenmobilitätsspektrometer (engl. High Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometer = FAIMS) zur Substanztrennung und Substanzdetektion. Die für das Gesamtsystem gewählte Abkürzung lautet entsprechend GA-SPME-GC-FAIMS.

Die Gasanalyse-Anlage ist ein System zur Bestimmung der Formaldehydabgabe von Holzwerkstoffen (HWS) nach EN ISO 12460-3:2015. Dazu wird ein HWS-Prüfkörper in die zylindrische Kammer des Systems eingebracht, die kontinuierlich von getrockneter, gereinigter und temperierter Luft durchströmt wird. Der Prüfkörper gibt Formaldehyd und weitere flüchtige Substanzen in den Luftstrom ab. Die Abmaße der Prüfkörper wurden für das vorliegende Projekt aus EN ISO 12460-3:2015 übernommen, d.h. die Länge betrug 40 cm, die Breite 5 cm und die Stärke entsprach der Plattenstärke. Ebenfalls in Anlehnung an EN ISO 12460-3:2015 wurden die Kantenflächen der Probe mit selbstklebendem, nicht-emittierendem Aluminiumklebeband versiegelt.

Der mit Substanzen beladene Luftstrom, d.h. das Prüfgas, wird aus der Kammer der GA geleitet und, im Falle der Bestimmung der Formaldehydabgabe nach EN ISO 12460-3:2015, durch Waschflaschen geleitet. Die Waschflaschen sind mit destilliertem Wasser gefüllt, in denen das Formaldehyd gelöst und damit angereichert wird. Die Bestimmung der Formaldehydkonzentration im Wasser erfolgt spektrophotometrisch.

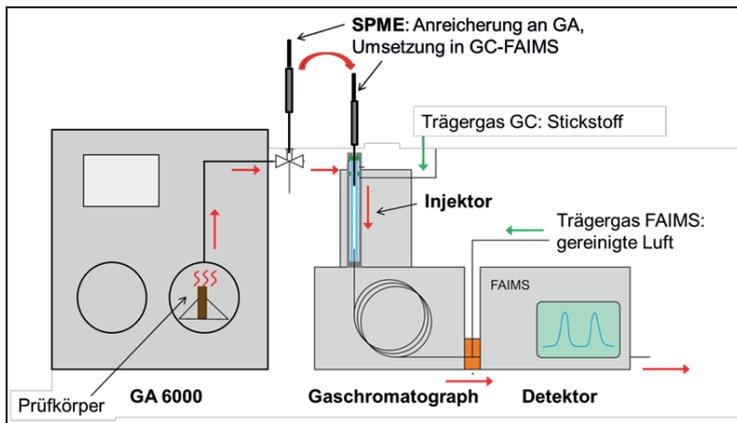


Abbildung 25: Schematische Darstellung einer GA-SPME-GC-FAIMS-Anlage

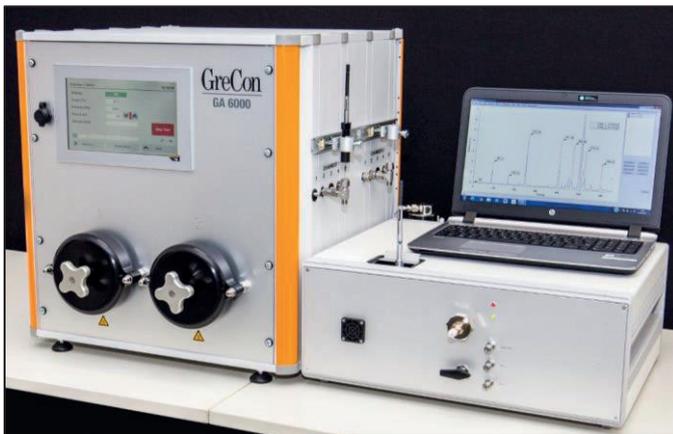


Abbildung 26: Prototyp GA-SPME-GC-FAIMS

Im vorliegenden Projekt wurde statt der Waschflaschen die SPME zur Anreicherung der VOCs aus dem Prüfgasstrom verwendet. Das fadenförmige Anreicherungsmedium wird dazu für eine definierte Zeitdauer im Prüfgasstrom platziert. Die Überführung in das analytische System (GC-FAIMS) erfolgt durch Einbringen des SPME-Fadens in den Injektor des GC.

Die Detektion der Stoffe wurde mittels FAIMS realisiert. Das Messprinzip von FAIMS besteht darin, dass eine gasförmige Probe ionisiert wird und die entstandenen Ionen mit einem Trägergas zwischen zwei Platten mit starkem elektrischem Feld mit asymmetrischer Wellenform gebracht werden. Im vorliegenden Projekt erfolgte die Ionisierung mittels UV-Lampe. Als Trägergas wurde durch Aktivkohle gereinigte Umgebungsluft verwendet. Die Ionen werden in Abhängigkeit von ihrer Ladung und sterischen Konfiguration entweder zwischen den Platten gehalten und mit dem Trägergasstrom zum Detektor geführt, oder sie prallen gegen eine der Platten und gelangen somit nicht zum Detektor. Das elektrische Feld kann durch Anlegen einer niedrigen Gleichspannung (der sog. Kompensationsspannung) verändert werden, damit wird beeinflusst, welche Ionenarten zum Detektor gelangen. Beim Detektor handelt es sich um einen Faradaybecher mit Verstärker. Die auftreffenden Ionen erzeugen einen messbaren Strom. Der

Aufbau ermöglicht im Unterschied zu Massenspektrometern eine Messung bei Atmosphärendruck.

Die graphische Darstellung des Ergebnisses einer Messung ist ein Chromatogramm. Die quantitative Auswertung erfolgt über die Bestimmung der Peakfläche und das Anlegen von Kalibrierkurven mittels bekannter Konzentrationen der Zielsubstanzen. Über die Steigung der Kalibrierkurven (Kalibrierfaktor) kann die Peakfläche in eine Konzentration (mg m^{-3}) umgerechnet werden. Die Substanzidentifikation erfolgte über die Retentionszeit. Dazu wurden Reinsubstanzen der Zielstoffe erworben, gemessen und ihre Retentionszeiten in einer Bibliothek hinterlegt.

Der $\text{TVOC}_{\text{Ziel}}$ wurde als Summe der quantifizierten Zielsubstanzen (α -Pinen, β -Pinen, 3-Caren, Hexanal, (trans)-2-Octenal) berechnet. Die Terpene wurden durch die Kalibrierung von α -Pinen und die Aldehyde durch die Kalibrierung von Hexanal quantifiziert.

Im Folgenden werden beispielhaft α -Pinen für die Terpene und Hexanal für die Aldehyde dargestellt, da sich die Aussagen für die weiteren Zielsubstanzen, die aus der jeweiligen Stoffgruppe bestimmt wurden, verallgemeinern lassen. Von den im Projekt benannten Zielsubstanzen α -Pinen, β -Pinen, 3-Caren, Hexanal, (trans)-2-Octenal, Essigsäure und Hexansäure wurden die Säuren nicht detektiert. Der Grund bestand darin, dass die Menge der abgegebenen Säuren unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze des Schnelltestverfahrens lag. Um mit dem Schnelltestverfahren organische Säuren in den für OSB relevanten Konzentrationen quantitativ bestimmen zu können, sind weitere Verfahrensschritte notwendig. Über die projektspezifischen Zielsubstanzen hinaus wurden zahlreiche weitere Terpene und Aldehyde bestimmt.

Die GA wurde modifiziert, so dass von den Normwerten abweichende Temperaturen und Durchflussmengen eingestellt werden konnten. Die Prüfkörper wurden für die gesamte jeweilige Versuchsdauer bei den gewählten Parametern von Temperatur und Fluss in der Gasanalyse-Anlage belassen.

4.2 Kalibrierung des Systems

Für quantitative Analysen mit der FAIMS-Technik ist eine Kalibrierung des Systems erforderlich. Diese erfolgt durch das Permeationsverfahren nach ASTM D3609-00(2014):

Das Permeationsverfahren ist ein Verfahren zur Herstellung von Kalibriergasen. Dazu wird ein Kunststoffröhrchen mit der benötigten Reinsubstanz befüllt (z.B. α -Pinen) und bei konstanter Temperatur in einer kleinen Kammer einem definierten Gasstrom (z.B. gereinigte Luft oder Stickstoff) ausgesetzt. Die Reinsubstanz permeiert nach Einstellung des Gleichgewichts mit einer konstanten Rate durch die Kunststoffwandung des Röhrchens in den Gasstrom. Durch Wägung des Röhrchens wird die Menge an abgegebener Substanz pro Zeiteinheit ermittelt. Da der

Massenstrom des Gases ebenfalls bekannt ist, kann damit die Konzentration des so hergestellten Kalibrierungsgases ermittelt werden. Durch Verdünnung mit einem zweiten definierten Luft- bzw. Stickstoffstrom können verschiedene Konzentrationen und damit Kalibrierstufen erzeugt werden. Die Probenaufgabe erfolgt wie bei einem Test, indem der SPME-Faden zunächst für eine definierte Dauer dem Kalibrierungsstrom ausgesetzt und dann in den GC-Injektor überführt wird.

4.3 Prüfung von stapelgelagerten Kiefern-OSB

Ziel: Durch Stapellagerung des Probenmaterials sollte die abgegebene Menge flüchtiger Stoffe gesenkt werden, um den unteren Konzentrationsbereich bei der Erstellung von Korrelationen zwischen den Ergebnissen des Schnelltests und des Referenztests abdecken zu können.

Als Probenmaterial wurde ungeschliffene OSB 3 mit einer Plattendicke von 15 mm verwendet. Holzrohstoff der OSB war zu 100 % Kiefernholz. Die Lagerzeiten und Probenmaße sind Tabelle 15 zu entnehmen. Die Prüfung der stapelgelagerten Proben wurde als Doppelbestimmung durchgeführt.

Tabelle 15: Probenbezeichnungen der stapelgelagerten Kiefern-OSB zur GA-SPME-GC-FAIMS-Prüfung

Plattenbezeichnung	Probeentnahme	Probenmaße
P0	direkt nach Pressvorgang	40 cm x 5 cm x Plattendicke;
S4a	nach 4 Tagen Stapellagerung	Kanten wurden mit
S4b		selbstklebendem
S7a	nach 7 Tagen Stapellagerung	Aluklebeband versiegelt
S7b		(entsprechend GA-Methode EN ISO 12460-3:2015)

Tabelle 16 listet die Prüfparameter der Gasanalyse. Die Prüfstücke verblieben die gesamte Prüfdauer über in der Gasanalyseanlage. Temperatur und Luftfluss waren währenddessen konstant

Tabelle 16: Prüfparameter der Gasanalyse zur Prüfung stapelgelagerter Kiefern-OSB

Temperatur [°C]	Fluss [L h ⁻¹]	Trägergas
30	15	Gereinigte und getrocknete Luft Relative Luftfeuchte ≤ 3

Die Ergebnisse sind als Signalintensität dargestellt, d.h. als Peakfläche in arbitrary units (a.u.), da im Messzeitraum keine Kalibrierung des GC-FAIMS durchgeführt werden konnte. Der Grund waren Verzögerungen in der Bereitstellung der benötigten Kalibrierungsgase. Für die Bewertung der Ergebnisse ist dies nicht relevant, da für die betrachteten Bereiche ein linearer Zusammenhang

zwischen Peakfläche und Konzentration besteht. Durch die Kalibrierung wird die Peakfläche mittels eines Faktors in die Konzentration (der Zielsubstanz im Prüfgas, Einheit mg m^{-3}) umgerechnet. Damit bleiben Verhältnisse innerhalb der Schnelltestergebnisse je Zielsubstanz konstant.

Als Indikator für die Güte der Doppelbestimmung wurde aus den Ergebnissen die prozentuale Abweichung vom Mittelwert (Mittelwert = 100 %) bestimmt.

4.4 Prüfung von unklimatisierten und klimatisierten Pappel-OSB und Kiefern-OSB

Ziel: Durch die Rohstoffauswahl (Kiefer bzw. Pappel) und die Klimatisierung des Probenmaterials sollte die abgegebene Menge flüchtiger Stoffe variiert werden, um den unteren und mittleren Konzentrationsbereich bei der Erstellung von Korrelationen zwischen den Ergebnissen des Schnelltests und des Referenztests abzudecken.

Tabelle 17: Bezeichnungen und Parameter des eingesetzten Probenmaterials zur Prüfung unklimatisierter und klimatisierter OSB

Bezeichnung	Produkt-Typ	Holzrohstoff	Dicke [mm]	Oberflächenbeschaffenheit
OSB _{KI} OSB _{KI klima}	OSB 3	Kiefer	15	
OSB _{PA} OSB _{PA klima}	OSB 3	Deckschicht: Pappel Mittelschicht: Kiefer	15	ungeschliffen

Nach Produktion wurde ein Teil des Probenmaterials (Tabelle 17) für eine Dauer von 14 Tagen bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte klimatisiert (OSB_{PA klima} bzw. OSB_{KI klima}) und im Anschluss daran sowohl mit Schnelltest als auch mit Referenztest emissionsgeprüft. Ein anderer Teil des Probenmaterials (OSB_{PA} bzw. OSB_{KI}) wurde unmittelbar nach Produktion für zehn Tage bei – 20 °C konserviert, da vorher keine Testkapazität zur Verfügung stand. Es wurde je Variante eine Einfachbestimmung durchgeführt.

Die Prüfkörper wurden auf die Maße 40 cm x 5 cm x Plattendicke zugeschnitten. Im Anschluss wurden alle Kanten mit selbstklebendem Aluklebeband versiegelt (beides siehe GA-Methode nach EN ISO 12460-3:2015).

Tabelle 18: Parameter der Gasanalyse zur Prüfung unklimatisierter und klimatisierter OSB

Temperatur [°C]	Fluss [L h ⁻¹]	Trägergas
30	15	Gereinigte und getrocknete Luft relative Luftfeuchte ≤ 3

Die Prüfstücke verblieben die gesamte Prüfdauer über in der Gasanalyseanlage. Dabei blieben Temperatur und Luftfluss (Tabelle 18) währenddessen konstant.

4.5 Temperatureinfluss

Ziel ist die Untersuchung des Einflusses der Temperatur in der Gasanalyse-Anlage auf die Ergebnisse, insbesondere auf die zeitliche Lage der Aldehydmaxima. Es ist wünschenswert, Einfluss auf die zeitliche Lage der Aldehydmaxima zu nehmen, damit diese so schnell wie möglich nach Teststart durchlaufen werden und die Abklingphase entsprechend früh eintritt. Hintergrund ist, dass die Beprobung mit der Schnelltestmethode sinnvollerweise während der Abklingphase erfolgt, da dieses Ergebnis zur Korrelation mit dem 28-Tages-Wert der Referenzmethode herangezogen wird.

Es wurden zwei Versuchsreihen mit dieser Fragestellung durchgeführt (Start 07/2017 bzw. 01/2018), da bei der ersten Versuchsreihe keine Aldehydmaxima beobachtet wurden. Der Grund dafür war die Verwendung von Probenmaterial, das über einen Zeitraum von 25 Tagen tiefkühlgelagert wurde. In weiteren Versuchen im Rahmen dieses Projekts (vgl. Kap. 9.1) konnte gezeigt werden, dass die Tiefkühlagerung die Prozesse, die zu einem Anstieg der Aldehydabgabe führen nicht vollständig stoppt. In der zweiten Versuchsreihe wurden daher die Prüfkörpern so rasch wie möglich nach Produktion getestet.

1. Versuchsreihe (Start 07/2017)

Als Probenmaterial wurde ungeschliffene OSB 3 mit einer Plattendicke von 15 mm verwendet. Kiefernholz wurde als Rohstoff in Deck- und Mittelschicht eingesetzt. Nach der Produktion bis zum Teststart sowohl des Schnelltests als auch des Referenztests (23 L-Prüfkammertest am Thünen Institut) wurden die entnommenen OSB für 25 Tage verpackt in Aluminium- und Polyethylen-Folie bei -20 °C tiefkühlgelagert.

Die Prüfkörper wurden auf die Maße 40 cm x 5 cm x Plattendicke zugeschnitten. Im Anschluss wurden alle Kanten mit selbstklebendem Aluklebeband versiegelt (beides siehe GA-Methode nach EN ISO 12460-3:2015).

Die OSB wurde als Einfachbestimmung bei den in der Gasanalyse betriebenen Temperaturvarianten 30, 40, 50, bzw. 60 °C getestet.

Tabelle 19: Parameter der Gasanalyse zur Prüfung des Temperatureinflusses in der 1. Versuchsreihe

Temperatur [°C]	Fluss [L h ⁻¹]	Trägergas
30; 40; 50 bzw. 60	15	Gereinigte und getrocknete Luft relative Luftfeuchte ≤ 3

Die Proben verblieben die gesamte Prüfdauer über in der Gasanalyseanlage. Temperatur und Luftfluss (Tabelle 19) waren währenddessen konstant.

2. Versuchsreihe (Start 01/2018)

In der zweiten Versuchsreihe wurde der Temperatureinfluss an ungeschliffener OSB 4 der Dicke 15 mm getestet. Holzrohstoff der OSB war Kiefernholz. Der Teststart des Schnelltests war zwei Tage nach Produktion, der Teststart des Referenztests (23 L-Prüfkammertest am Thünen Institut) einen Tag nach Produktion. Über Nacht wurden die Proben eingeschlagen in Aluminiumfolie tiefkühlgelagert.

Die Prüfkörper wurden auf die Maße 40 cm x 5 cm x Plattendicke zugeschnitten. Im Anschluss wurden alle Kanten mit selbstklebendem Aluklebeband versiegelt (beides siehe GA-Methode nach EN ISO 12460-3:2015).

Die OSB wurde als Einfachbestimmung bei den in der Gasanalyse betriebenen Temperaturvarianten 30 °C und 50 °C getestet.

Tabelle 20: Parameter der Gasanalyse zur Prüfung des Temperatureinflusses in der 2. Versuchsreihe

Temperatur [°C]	Fluss [L h ⁻¹]	Trägergas
30; 50	15	Gereinigte und getrocknete Luft relative Luftfeuchte ≤ 3

Die Proben verblieben die gesamte Prüfdauer über in der Gasanalyseanlage. Temperatur und Luftfluss (

Tabelle 20) waren währenddessen konstant.

Die Ergebnisse sind als Signalintensität dargestellt, d.h. als Peakfläche in arbitrary units (a.u.), da im Messzeitraum keine Kalibrierung des GC-FAIMS durchgeführt werden konnte. Der Grund waren Verzögerungen in der Bereitstellung der benötigten Kalibriergase. Für die Bewertung der Ergebnisse ist dies nicht relevant, da für die betrachteten Bereiche ein linearer Zusammenhang zwischen Peakfläche und Konzentration besteht. Durch die Kalibrierung wird die Peakfläche mittels eines Faktors in die Konzentration (der Zielsubstanz im Prüfgas, Einheit mg m⁻³) umgerechnet. Damit bleiben Verhältnisse innerhalb der Schnelltestergebnisse je Zielsubstanz konstant.

4.6 Einfluss der Durchflussrate

Ziel ist die Untersuchung des Einflusses des Flusses in der Gasanalyse-Anlage auf die Ergebnisse, insbesondere auf die zeitliche Lage der Aldehydmaxima. Es ist wünschenswert, Einfluss auf die zeitliche Lage der Aldehydmaxima zu nehmen, damit diese so früh wie möglich nach Teststart durchlaufen werden und die Abklingphase entsprechend früh eintritt. Hintergrund ist, dass die

Beprobung mit der Schnelltestmethode sinnvollerweise während der Abklingphase erfolgt, da dieses Ergebnis zur Korrelation mit dem 28 –Tages-Wert der Referenzmethode herangezogen wird.

Der Einfluss der Durchflussrate wurde an ungeschliffener OSB 3 der Dicke 15 mm getestet. Holzrohstoff der OSB war Kiefernholz. Sowohl mit dem Schnelltest als auch mit dem Referenztest (23 L-Prüfkammertest am Thünen Institut) wurde ein Tag nach der OSB-Produktion begonnen.

Die Prüfkörper wurden auf die Maße 40 cm x 5 cm x Plattendicke zugeschnitten. Im Anschluss wurden alle Kanten mit selbstklebendem Aluklebeband versiegelt (beides siehe GA-Methode nach EN ISO 12460-3:2015).

Die getesteten Varianten der Durchflussrate durch die Kammern der Gasanalyse waren 10 L h^{-1} – 15 L h^{-1} – 20 L h^{-1} – 30 L h^{-1} . Der Einfluss der Durchflussrate wurde als Einfachbestimmung geprüft. Verwendet wurde gereinigte und getrocknete Luft mit $\leq 3\% \text{ RH}$ und 30°C

Tabelle 21: Parameter der Gasanalyse zur Prüfung des Einflusses der Durchflussrate auf die VOC-Abgabe und zeitliche Verschiebung des Aldehydmaximums

Temperatur [$^\circ\text{C}$]	Fluss [L h^{-1}]	Trägergas
30	10; 15; 20; 30	Gereinigte und getrocknete Luft relative Luftfeuchte ≤ 3

Die Proben verblieben die gesamte Prüfdauer über in der Gasanalyseanlage. Temperatur und Luftfluss (Tabelle 21) waren währenddessen konstant.

4.7 Korrelationen ausgewählter Messungen

Der Zweck des Schnelltestverfahrens ist es, rasch Ergebnisse zu liefern, die mit den Ergebnissen des Referenzverfahrens, d. h. dem Prüfkammertest über 28 Tage nach DIN ISO 16000 Teil 6:2004 und Teil 9:2006, korrelieren. Für die Erstellung einer Korrelation werden mehrere Wertepaare aus Messungen von Prüfkörpern desselben Probenmaterials mit Schnell- und Referenztest verwendet, wobei die Ergebnisse einen relativ weiten Konzentrationsbereich abdecken sollten.

Jeweils zeitlich parallel zu den vorgestellten Schnelltestmessungen wurden Tests mit dem Referenzverfahren durchgeführt (vgl. Kap. 2.2; Kap. 3.2.1; Kap. 3.2.3; die Referenzmessung zur Versuchsreihe „Einfluss der Durchflussrate“ entspricht den Ergebnissen aus Kap. 9.1.2). Dafür wurden alle verwendeten Prüfkörper je Versuch aus derselben OSB gefertigt. Für die Erstellung der Korrelationen wurde für den Schnelltest der an Prüftag drei bestimmte Wert verwendet. Die Wahl fiel auf Tag drei, da dann die Geschwindigkeit, mit der sich die Substanzkonzentrationen über die Zeit ändern, gegenüber den Bedingungen zum Teststart bereits abgenommen hat. Damit fallen Unterschiede des Beprobungszeitpunkts weniger ins Gewicht. Dies gilt zumindest für solche Stoffe, deren Konzentration unmittelbar nach Teststart abfällt, anstatt zunächst anzusteigen. Mit einem Ergebnis von Tag drei kann gleichzeitig die zentrale Anforderung an einen Schnelltest erfüllt werden, nach Produktion rasch ein Ergebnis zu liefern. Für den Referenztest wurde der an Prüftag 28 ermittelte Wert herangezogen, da dieser nach DIN EN 16516:2018-01 relevant ist für die Bewertung der VOC-Abgabe.

Die Auswahl der Messungen, die für die Erstellung der Korrelationen verwendet wurden, erfolgte zum einen danach, dass die Testparameter einheitlich waren (Temperatur und Durchfluss in der Gasanalyseanlage), und dass das Probenmaterial nicht für einen langen Zeitraum (d. h. 25 Tage für den ersten Versuch mit variierter Temperatur) zwischen Produktion und Teststart tiefgekühlt worden war.

5 Ergebnis und Diskussion

5.1 stapelgelagerte Kiefern-OSB

Mit den stapelgelagerten Proben wurden Doppelbestimmungen durchgeführt. Zur Bewertung der Güte der Doppelbestimmung wurde aus den Ergebnissen die prozentuale Abweichung vom Mittelwert bestimmt (Tabelle 22 und Tabelle 23).

Tabelle 22: Prozentuale Abweichung der Einzelwerte vom Mittelwert (Mittelwert = 100 %) für die Proben, die vier Tage stapelgelagert wurden (S4)

	Hexanal	α -Pinen	β -Pinen	3-Caren	TVOC _{alle}	TVOC _{Ziel}
d1	8	24	7	16	10	15
d2	16	17	13	16	16	15
d3	-1	47	-4	13	8	15
d6	3	22	n.d.	11	10	17
d9	11	14	n.d.	21	18	22

Tabelle 23: Prozentuale Abweichung der Einzelwerte vom Mittelwert (Mittelwert = 100 %) für die Proben, die sieben Tage stapelgelagert wurden (S7)

	Hexanal	α -Pinen	β -Pinen	3-Caren	TVOC _{alle}	TVOC _{Ziel}
d1	24	1	5	9	10	9
d2	20	8	1	5	7	7
d3	24	3	-5	5	6	7
d6	12	6	2	9	9	8
d9	18	6	11	24	20	19

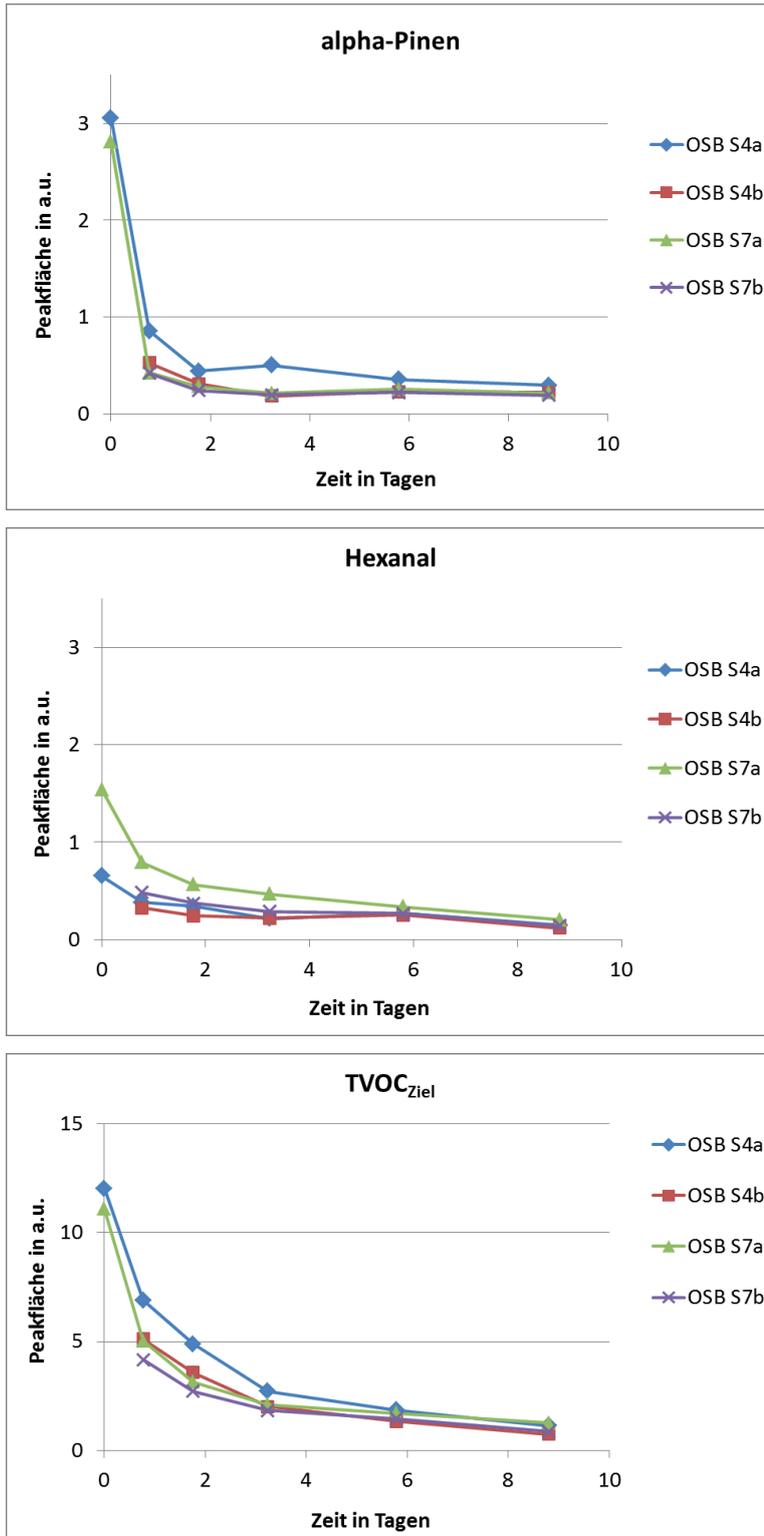


Abbildung 27: zeitlicher Verlauf der Abgabe (dargestellt als Peakfläche in a.u.) von α -Pinen (oben), Hexanal (Mitte) und TVOC_{Ziel} (unten) der vier bzw. sieben Tage stapelgelagerten OSB-Proben

Abklingkurven

Sowohl die Abgabe von α -Pinen als auch von Hexanal sank im Prüfungsverlauf (Abbildung 27). Es kann davon ausgegangen werden, dass der bei frischen Proben zunächst zu beobachtende Anstieg der Aldehydemissionen bereits in der Zeit der Stapellagerung durchlaufen wurde.

Ferner wurde beobachtet, dass die Unterschiede zwischen den für vier bzw. sieben Tage stapelgelagerten Proben nur gering waren bzw. die Unterschiede zwischen den Doppelbestimmungen in einer ähnlichen Größenordnung oder höher lagen. Neben der Inhomogenität des Probenmaterials (z.B. eine relativ höhere Terpenabgabe bedingt durch einen zufällig höheren Anteil an Kernholzstrands im Prüfkörper) wird dies als Indiz dafür gewertet, dass der Unterschied bedingt durch vier bzw. sieben Tage Stapellagerungsdauer nicht ausreichend ist, um einen deutlichen Unterschied in der Abgabe flüchtiger Substanzen zu erzeugen.

Bewertung der Doppelbestimmung

Die Abweichungen liegen maximal bei rund 25 %, abgesehen von einer Ausnahme bei α -Pinen an Tag 3 mit 47 %. Was zu der hohen Abweichung geführt hat, ist unklar. Eine Abweichung von 25 % und weniger ist vergleichbar mit den Abweichungen, die für die Referenzmethode innerhalb eines Labors auftreten (Oppl, 2008). Neben den unterschiedlichen Fehlerquellen, die sich aus Probenaufbereitung, Probenahme und der eigentlichen Messung ergeben, kann auch die Inhomogenität des Probenmaterials zu erheblichen Abweichungen bei Mehrfachbestimmungen führen.

5.2 unklimateisierte und klimatisierte Pappel-OSB und Kiefern-OSB

Die klimatisierten Proben wiesen im Vergleich zu den nicht klimatisierten Proben fast kein bzw. ein deutlich reduziertes Abklingen der Menge des abgegebenen α -Pinen und des TVOC_{Ziel}-Werts auf. Im weiteren zeitlichen Verlauf (> 15 d Prüfdauer) wurden jeweils vergleichbare Mengen α -Pinen und TVOC_{Ziel} von OSB_{PA} und OSB_{PA klima} bzw. von OSB_{KI} und OSB_{KI klima} freigesetzt (Abbildung 28). Damit konnte für die Terpenabgabe und somit auch für die TVOC_{Ziel}-Abgabe (da diese hauptsächlich aus Terpenen bestand) im für den Schnelltest entscheidenden Bereich von weniger als fünf Testtagen eine Variation des Emissionsniveaus erzielt werden.

Analog zum beobachteten Effekt der Klimatisierung auf die α -Pinen-Abgabe wies die Probe OSB_{PA klima} im Vergleich zu OSB_{PA} nahezu kein Abklingen der Hexanal-Abgabe auf und die absolute Höhe des freigesetzten Hexanals lag nach ca. 15 Prüftagen für beide Proben auf ähnlichem Niveau. Die Probe OSB_{KI} wies zunächst einen Anstieg der Hexanal-Emissionen auf mit einem Maximum nach ca. fünf Prüftagen. Für die Probe OSB_{KI klima} wurde kein Maximum beobachtet, sondern ein relativ schnelles Absinken mit erneutem Anstieg an Prüftag zwei und nachfolgendem Abklingen der Aldehydabgabe. Bei dem Anstieg an Prüftag zwei handelt es sich möglicherweise um einen Effekt der Klimatisierung. Es ist zu vermuten, dass das Maximum der Aldehydabgabe während der Klimatisierung durchlaufen wird.

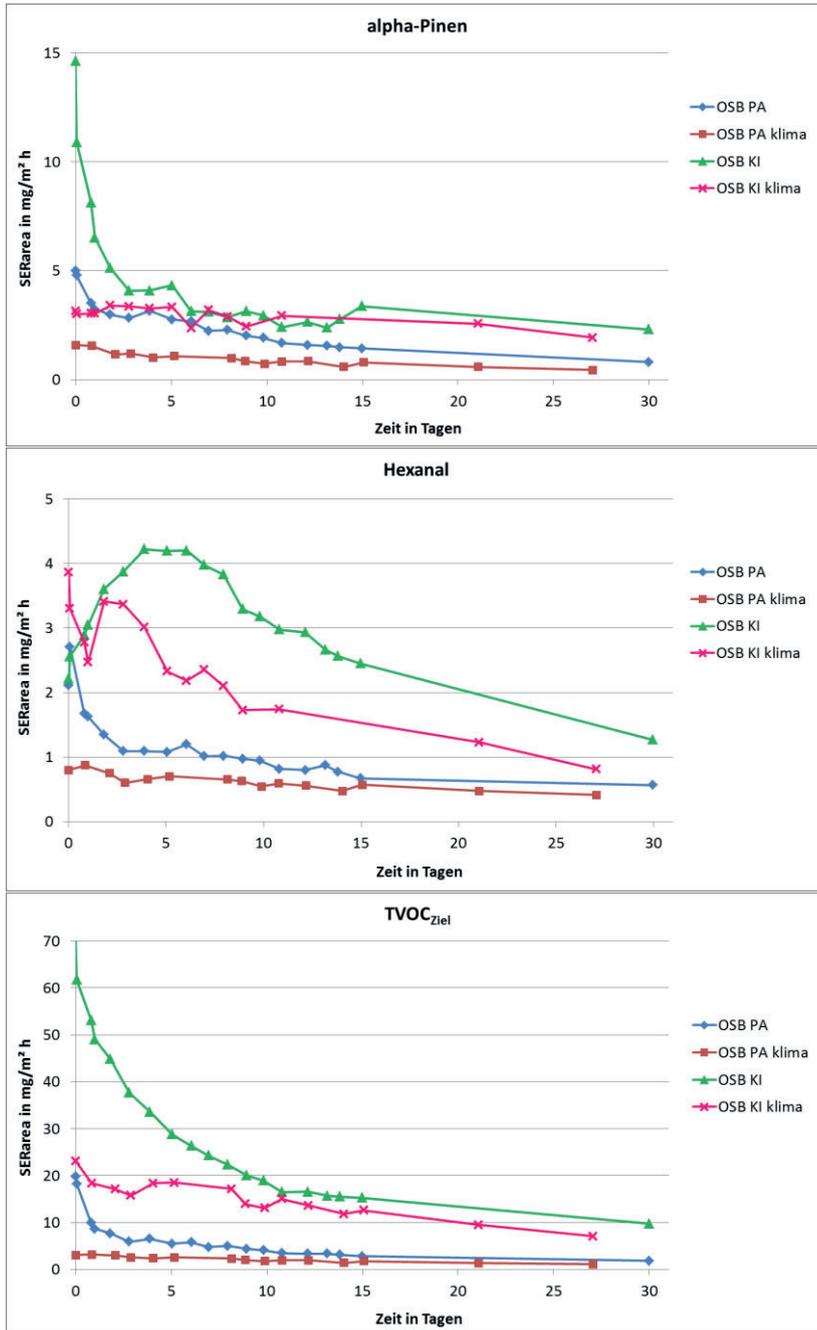


Abbildung 28: Zeitlicher Verlauf der Abgabe von α -Pinen (oben), Hexanal (Mitte) und TVOC_{Ziel} (unten) von unklimatisierten OSB-Proben mit einer Deckschicht aus Pappel (OSB_{PA}) bzw. Kiefer (OSB_{KI}) sowie von klimatisierten OSB-Proben mit Deckschicht

5.3 Temperatureinfluss

1. Versuchsreihe (Start 07/2017)

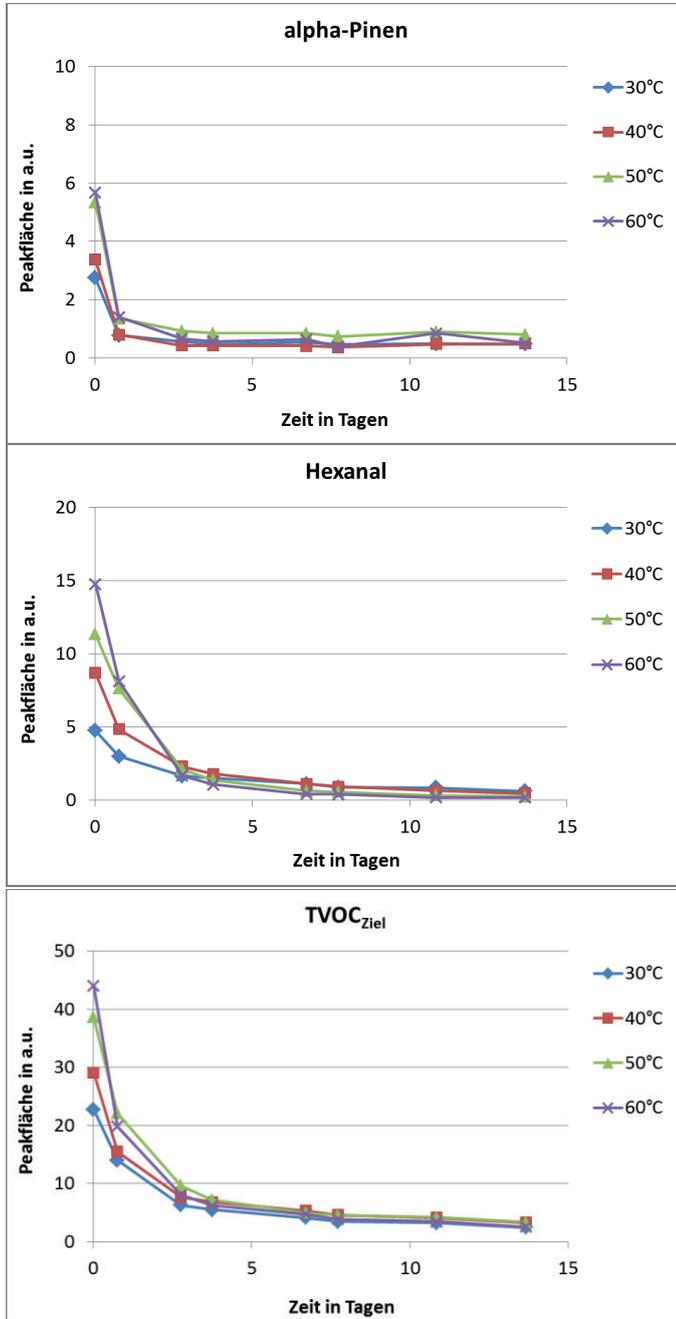


Abbildung 29: Zeitlicher Verlauf der Abgabe von α -Pinen (oben), Hexanal (Mitte) und TVOC_{Ziel} (unten) aus Kiefern-OSB, dargestellt als Peakfläche in a.u.

Wie bereits oben dargestellt, wurden in der ersten Versuchsreihe keine Aldehydmaxima beobachtet (Abbildung 29). Grund dafür war wahrscheinlich die lange (> 10 d) Tiefkühlagerung zwischen Produktion des Probenmaterials und Teststart. Beobachtet wurde sowohl für die

Terpen- als auch die Aldehydemissionen ein kontinuierliches Abklingen. Dabei wurde zu Messstart für beide Substanzklassen eine deutliche Abstufung der freigesetzten Substanzmenge in Abhängigkeit von der Prüftemperatur festgestellt, d. h. bei 60 °C wurden die höchste Abgabe gemessen und bei 30 °C die niedrigste. Nach dem zweiten Prüftag bis Prüfende erfolgte eine zunehmende Angleichung der Abgabe von sowohl Terpenen als auch Aldehyden.

2. Versuchsreihe (Start 01/2018)

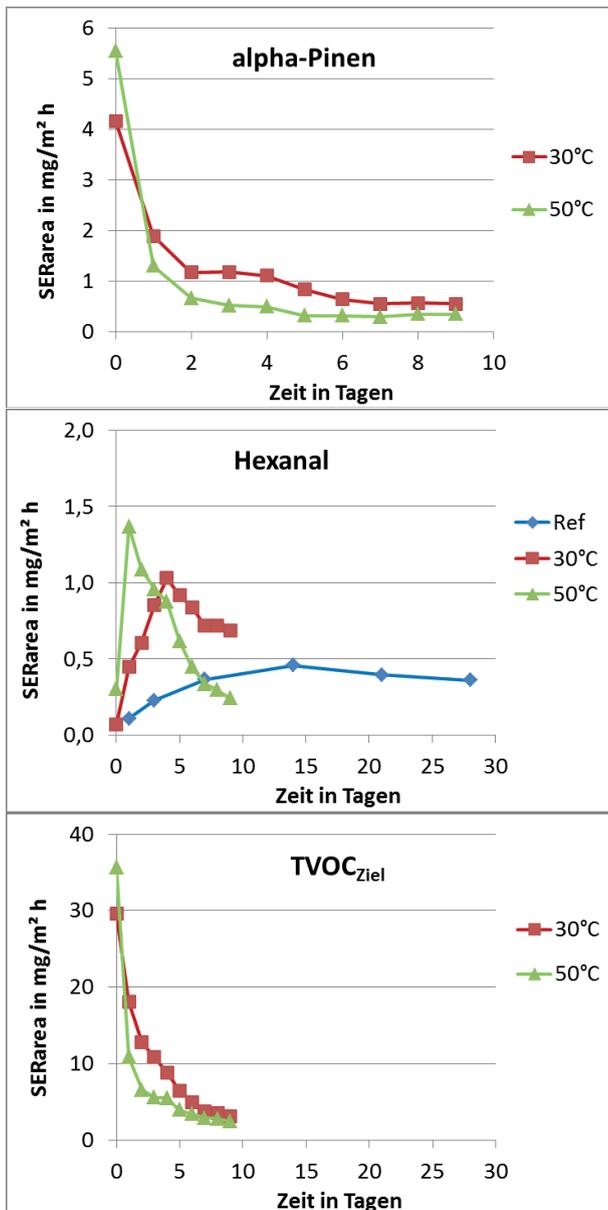


Abbildung 30: Zeitlicher Verlauf der Abgabe von α -Pinen (oben), Hexanal (Mitte) und TVOC_{Ziel} (unten), ermittelt bei 30°C bzw. 50°C, dargestellt als flächenspezifische Emissionsrate in $\text{mg}/\text{m}^2 \text{ h}$. Für die Hexanal-Abgabe wurden zusätzlich die Ergebnisse der Referenzmethode (Ref) dargestellt.

In der zweiten Versuchsreihe wurde für die Terpene bzw. $\text{TVOC}_{\text{Ziel}}$ (da zum größten Teil aus Terpenen bestehend) im Schnelltest beobachtet, dass an Tag null bei 50 °C eine deutlich höhere Abgabe stattfand als bei 30 °C (Abbildung 30). Im weiteren Verlauf klangen die Terpenemissionen bei höherer Testtemperatur stärker ab als bei niedrigerer Temperatur, so dass im weiteren Verlauf eine Angleichung des Emissionsniveaus erfolgte.

Für die Aldehyde wurde ein Einfluss der Temperatur sowohl auf die absolute Höhe als auch die zeitliche Lage des Maximums beobachtet. Das Maximum der Hexanal-Abgabe lag bei 50 °C an Tag 1, bei 30 °C hingegen an Tag 4. Im Vergleich dazu wurde die maximale Hexanalabgabe beim Referenztest an Tag 14 ermittelt. Zum Teststart wiesen der Schnelltest bei 30 °C und der Referenztest eine ähnlich hohe Abgabe an Hexanal auf, während der Schnelltest bei 50 °C zu diesem Zeitpunkt deutlich mehr Hexanal freisetzte. Das höchste Maximum wurde für den Schnelltest bei 50 °C beobachtet, das niedrigste für den Referenztest. Im weiteren Verlauf der Tests sank die Hexanalabgabe im Test mit 50 °C deutlich und unter den Wert der Referenz, während die Hexanalabgabe im Test mit 30 °C auch nach neun Tagen weiterhin höhere Werte als die Referenzmessung aufwies.

Es wurde gezeigt, dass die Testtemperatur einen starken Einfluss auf die Menge und den Verlauf der Aldehydabgabe hat. Damit stellt die Testtemperatur einen Parameter dar, mit dem Einfluss auf die zeitliche Lage der maximalen Aldehydabgabe genommen werden kann.

5.4 Einfluss der Durchflussrate

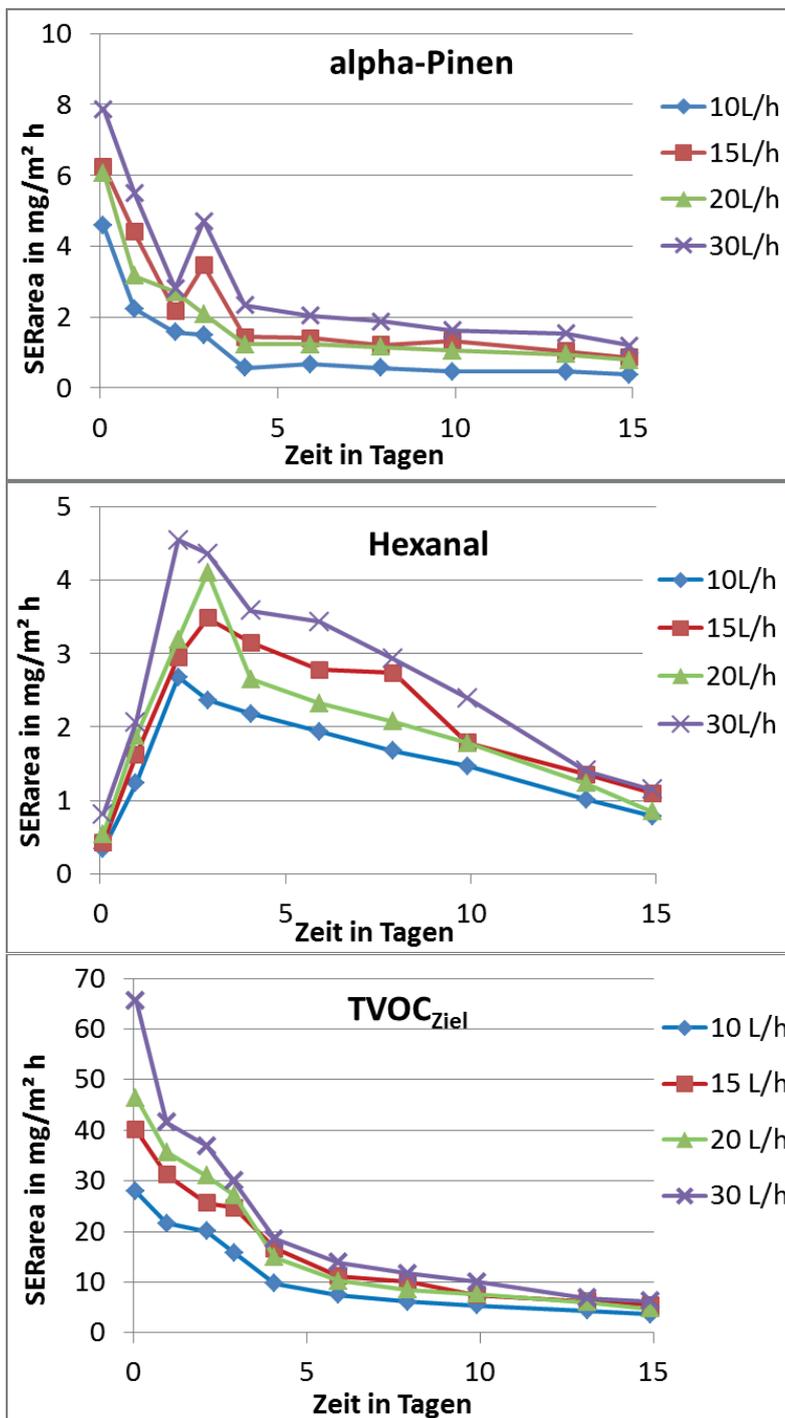


Abbildung 31: Abgabe von α -Pinen (oben), Hexanal (Mitte) und TVOC_{Ziel} (unten) aus Kiefern-OSB im zeitlichen Verlauf; ermittelt bei verschiedenen Durchflussraten

Die Variation des Durchflusses hatte einen Einfluss auf die absolute Menge der abgegebenen Substanzen, d.h. mit steigender Durchflussrate stieg die flächenspezifische Emissionsrate (SER_{area}). Bluysen et al. (1997) beschrieben, dass bei konstanter Temperatur, relativer

Luftfeuchte und Luftgeschwindigkeit an der Oberfläche die flächenspezifische Emissionsrate mit abnehmender Kammerkonzentration und ansteigender spezifische Luftwechselrate zunimmt. Es wurde hingegen kein einheitlicher Einfluss auf die zeitliche Lage der Aldehydmaxima beobachtet. Das Maximum der Hexanalabgabe lag bei den Versuchen mit 15 L h^{-1} bzw. 20 L h^{-1} bei drei Tagen, und für die Versuche mit 10 L h^{-1} bzw. 30 L h^{-1} bei zwei Tagen. Für eine genauere Aussage sollte ggf. ein engerer Messtakt als eine Beprobung pro Tag gewählt werden.

Der Durchfluss stellt damit keinen (wesentlichen) Parameter dar, mit dem in der Schnelltestmethode Einfluss auf die zeitliche Lage der maximalen Aldehydabgabe genommen werden kann.

Beim Test mit der Referenzmethode wurde die maximale Hexanalabgabe an Tag acht beobachtet. Möglicherweise wurde das wahre Maximum bereits vorher erreicht, durch den relativ weiten Messtakt aber nicht beobachtet. Jedoch trat das Maximum nach Messtag drei auf. Damit wird im Schnelltest generell früher als im Referenztest das Maximum durchlaufen.

5.5 Korrelationen ausgewählter Messungen

Bei der Auswahl der Messungen, die für die Erstellung der Korrelationen verwendet wurden, zeigte sich, dass weder die Werte der Proben mit Pappel-Deckschicht noch die Werte der stapelgelagerten Proben in die Korrelationen passten. Sie wurden daraufhin entfernt. Es muss jedoch in weiteren Versuchen ermittelt werden, welche Probentypen sinnvoll für die Erstellung von Korrelationen gruppiert werden können. Beispielhaft ist hier die Vorgehensweise im Bereich der Formaldehydmessung: Für die Bestimmung der Formaldehydabgabe aus Holzwerkstoffen sind mehrere Schnelltestverfahren etabliert, die mit dem Referenzverfahren (Prüfkammertest über maximal 28 Tage nach EN 717-1 (2005)) korrelieren. Jedoch ist auch bekannt, dass diese Korrelationen produktspezifisch sind, d. h. Produkte werden zu Gruppen - in der Regel nach Dickenbereich und Rezeptur - zusammengefasst und es wird für jede Produktgruppe eine eigene Korrelation erstellt.

Während die Korrelationen für α -Pinen und TVOC_{Ziel} ein Bestimmtheitsmaß von mehr als 0,9 aufwiesen, lag das Bestimmtheitsmaß der Korrelation für Hexanal nur bei 0,5 (Abbildung 32). Zur Verbesserung der Korrelationen der Aldehyde müssen die Prüfparameter weiter optimiert werden. Ziel ist hierbei, bereits am dritten Prüftag Schnelltestergebnisse zu erhalten, die sicher reproduzierbar sind. Für die Aldehyde bedeutet dies, dass das Maximum der Abgabe optimalerweise bereits durchschritten wurde.

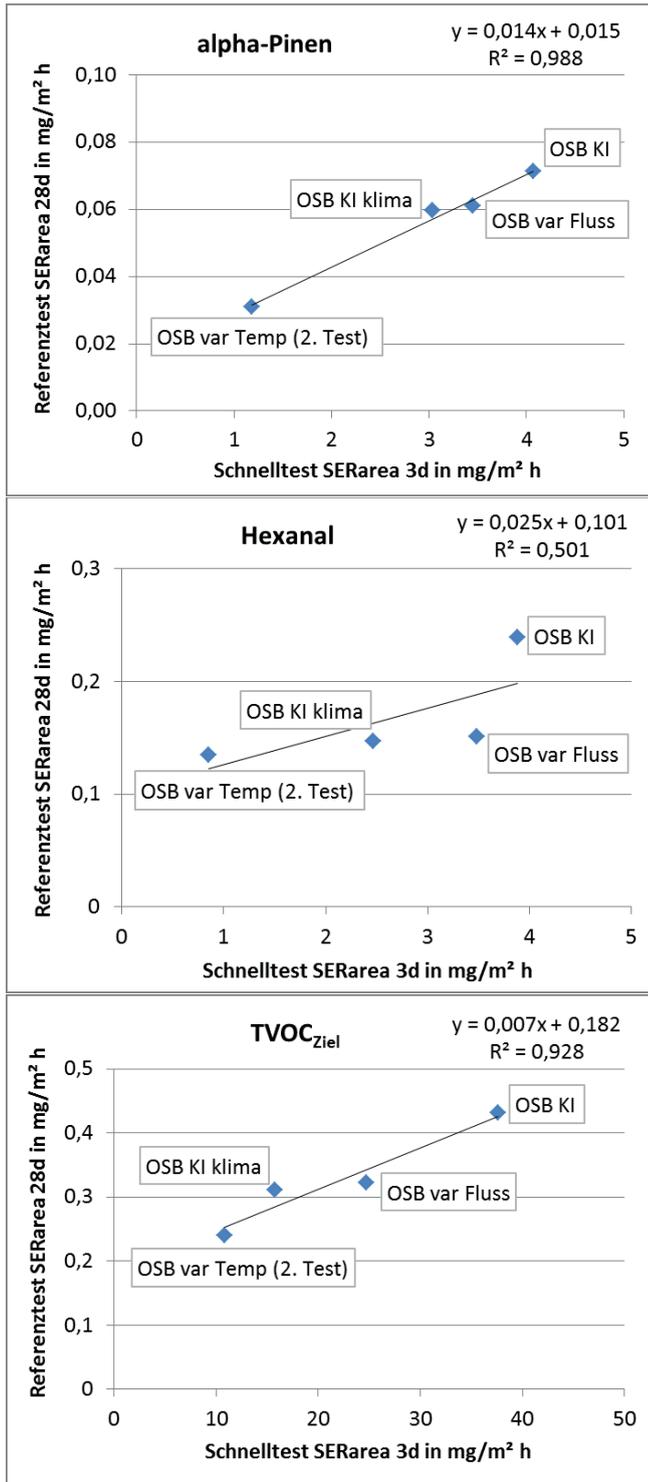


Abbildung 32: Korrelationen zwischen Schnelltest (Prüftag 3) und Referenztest (Prüftag 28) für α -Pinen (oben), Hexanal (Mitte) und TVOC_{Ziel} (unten) aus Ergebnissen von Kiefern OSB aus den Versuchen mit variiertem Temperatur (2. Test), mit klimatisiertem Prüfkörper, mit variiertem Durchfluss und mit unklimatisiertem Prüfkörper.

6 Fazit

Auf Basis einer Micro-Chamber in Verbindung mit einem TD-GC-MS-System und einer Gasanalyse in Kombination mit SPME-GC-FAIMS wurden Schnelltestverfahren entwickelt, um die Langzeitemissionen von VOCs aus Holz- und Holzwerkstoffen abzuleiten. Bei beiden Methoden erfolgte die Probenahme und anschließende Auswertung sowie Analyse im Labor manuell. Für die Entwicklung der Schnelltestmethoden wurden die Einflüsse von Prüfparametern wie Konditionierungsdauer, Temperatur und Luftfluss auf das Emissionsverhalten geprüft und geeignete Einstellungen festgelegt. Verschiedene OSB-Produkte und Kiefernholz wurden parallel mittels den entwickelten Schnelltestmethoden und standardisiertem Referenzverfahren getestet und Regressionsgraden sowie Bestimmtheitsmaße der Ergebnisse ermittelt.

Die Anzahl der Messdaten und Wertepaare, die innerhalb des Projektes eruiert wurden, war nicht ausreichend, um allgemeingültige Korrelationen zwischen Schnelltest- und Referenzmethode zu erstellen. Allerdings zeigte sich ein Zusammenhang der Ergebnisse aus beiden Methoden, sodass Ableitungen des Emissionsniveaus des Langzeitverhaltens aus Holz- und Holzwerkstoffen durch die entwickelten Schnelltestmethoden getroffen werden konnten. Aufgrund der unterschiedlichen Emissionsverläufe müssen die Substanzgruppen getrennt voneinander bewertet werden. Terpene zeigten stets eine Reduzierung der Emissionen während eines Prüfverlaufs, sodass sich hohe Bestimmtheitsmaße für die Korrelationen der Ergebnisse aus Schnelltest- und Referenzmessung ergaben. Hingegen ergaben sich für sekundäre Emissionen (Aldehyde) nur geringe Zusammenhänge zwischen den beiden Methoden. Ursächlich dafür ist die zeitliche Versetzung der Messzeitpunkte. Da die sekundären Emissionen erst durch Autoxidation gebildet werden, waren an frischer OSB zum Zeitpunkt der Schnelltestmessung nur geringe spezifische Emissionsraten bestimmbar. 28 Tage später zum Zeitpunkt der Standardmessung liegen diese je nach Verlauf der Autoxidation weitaus höher. Gute Korrelationen der sekundären Emissionen ergeben sich erst durch Prüfung von Proben, bei denen der Autoxidationsprozess bereits abgeschlossen und das Konzentrationsmaximum erreicht ist. Durch Erhöhung der Prüftemperatur wird die Autoxidation beschleunigt, sodass sich die Zusammenhänge der Ergebnisse aus Schnelltestmethode und Referenzmessung verbessern. Die Ergebnisse der Säureemissionen, die durch die MC-VOC geprüft wurden, unterliegen Messunsicherheiten, da Tenax®TA kein optimales Sammelmedium für organische Säuren ist. Infolgedessen wiesen die Ergebnisse der Prüfmethode nur geringe Zusammenhänge auf.

Die Prüfdauer der Schnelltestmethoden beträgt 2 Tage (MC-VOC) bzw. 3 Tage (GA-SPME-GC-FAIMS) und vermindert so den zeitlichen Prüfaufwand gegenüber dem standardisierten Verfahren (28 Tage) erheblich.

Holz und Holzwerkstoffe verhalten sich je nach Rohstoffeinsatz und Herstellungsverfahren sehr unterschiedlich, sodass nur eine produktspezifische Prüfung möglich ist. Das bedeutet, dass

Korrelationen, die für ein Produkt oder eine Produktgruppe ermittelt wurden, sich möglicherweise nicht zwingend auf andere Produkte übertragen lassen.

7 Zusammenfassung

Der Mensch hält sich überwiegend im Innenraum auf, sodass es einer für die Gesundheit unbedenklichen Innenraumluftqualität bedarf. Holz und Holzwerkstoffe sind natürliche Quellen von VOCs (volatile organic compounds), die bei Verwendung als Baustoffe zu erhöhten VOC-Konzentrationen im Innenraum führen können und so direkten Einfluss auf die Innenraumluftqualität nehmen.

Das derzeit standardisierte Verfahren zur Bestimmung von VOC-Emissionen aus Bauprodukten ist in der Norm DIN EN 16516:2018-01 festgelegt. Dabei verbleibt das Bauprodukt unter definierten Bedingungen über 28 Tage in einer Prüfkammer. Zu bestimmten Tagen (mindestens an Tag 3 und 28) wird die flächenspezifische Emissionsrate ermittelt. Dieser sehr zeit- und kostenintensive Prüfzyklus ist für eine Produktionskontrolle und Produktentwicklung nachteilig. Ziel des Forschungsvorhabens ist daher die Entwicklung einer Schnelltestmethode, um das langfristige Emissionsverhalten von Holz und Holzwerkstoffen bereits nach wenigen Stunden ableiten zu können und so die derzeitige nötige Prüfdauer zu verkürzen.

Im Rahmen dieses Projektes werden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt: Zum einen wird die Micro-Chamber (μ -CTE™, Markes International, Llantrisant, UK) in Verbindung mit der TD-GC-MS-Analyse und parallel dazu die Gasanalyse (in Anlehnung an EN ISO 12460-3:2015) kombiniert mit der SPME-GC-FAIMS-Analyse untersucht. Als Referenzverfahren dienen die Bauproduktprüfungen gemäß DIN EN ISO 16000-9:2006 und DIN EN 16516:2018-01. Für die Entwicklung der Schnelltestmethoden wurden die Einflüsse von Prüfparametern wie Konditionierungsdauer, Temperatur und Luftfluss auf das Emissionsverhalten untersucht und geeignete Einstellungen festgelegt. Verschiedene OSB-Produkte und Kiefernholz wurden parallel mittels den entwickelten Schnelltestmethoden und dem Referenzverfahren geprüft und Regressionsgraden sowie Bestimmtheitsmaße der Ergebnisse ermittelt.

Aufgrund der unterschiedlichen Emissionsverläufe müssen die Substanzgruppen getrennt voneinander bewertet werden. Primäre Emissionen zeigten stets eine Reduzierung der Emissionen während eines Prüfverlaufs bei Raumtemperatur. So ergaben sich hohe Bestimmtheitsmaße für die Korrelationen der Ergebnisse aus Schnelltest- und Referenzmessung. Hingegen ergaben sich für sekundäre Emissionen (Aldehyde) nur gute Zusammenhänge zwischen den beiden Methoden, wenn zum Zeitpunkt der Messung in der Schnelltestmethode der Anstieg der Emissionsraten bereits durchlaufen war und diese ein Abklingen zeigten. Durch Verwendung einer erhöhten Prüftemperatur wurde die Aldehydbildung beschleunigt, sodass sich auch die sekundären Emissionen in einem Prüfzyklus von wenigen Tagen ableiten ließen.

Die Prüfdauer der Schnelltestmethoden beträgt wenige Tage und vermindert so den zeitlichen Prüfaufwand gegenüber dem standardisierten Verfahren (28 Tage) erheblich.

8 Literaturverzeichnis

- Assarsson A, 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
- ASTM D3609-00(2014) Standard Practice for Calibration Techniques Using Permeation Tubes. ASTM International: West Conshohocken, PA
- Back EL (2000) The location and morphology of resin components in the wood In: Back, E.; Allen, L. (Hrsg.): Pitch control, wood resin and deresination. Atlanta: TAPPI Press, GA, S. 1-35.
- Back EL, Ekman R (2000) The variability of wood resin In: Back, E.; Allen, L. (Hrsg.): Pitch control, wood resin and deresination. Atlanta: TAPPI Press, GA, S. xii-xiii
- Baumann MGD, Lorenz LF, Batterman SA, Zhang G-Z (2000) Aldehyde emissions from particleboard and medium density fiberboard products. *Forest Products Journal* 50(9):p. 75-82
- Belitz H-D, Grosch W, Schieberle P (2008) Lehrbuch der Lebensmittelchemie, 6., vollst. überarb. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer. Springer-Lehrbuch, Abrufbar unter <<http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-73202-0>>
- Chan HWS (1987) Autoxidation of unsaturated lipids. London [etc]: Academic Press, 296 S. Food science and technology
- Choe E, Min DB (2006) Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 5(4):169–186
- Christen HR (1974) Chemie, 9., neu bearb. Aufl. Aarau, Frankfurt a. M: Sauerländer; Diesterweg, 590 S.
- Czajka M, Fabisiak EWA (2012) Emission of volatile organic compounds from cross section of pine wood (*Pinus sylvestris* L.). *Warsaw University of Life Sciences*:150
- DIN EN 717-2:1994 (1995) Bestimmung der Formaldehydabgabe - Teil 2: Formaldehydabgabe nach der Gasanalysemethode. Deutsches Institut für Normung e.V.: Berlin
- DIN ISO 16000-6:2004 (2004) Innenraumluftverunreinigungen - Teil 6: Bestimmung von VOC in der Innenraumluft und in Prüfkammern, Probenahme auf TENAX TA®, thermische Desorption und Gaschromatographie mit MS/FID (ISO 16000-6:2004). Deutsches Institut für Normung e.V.: Berlin
- DIN EN 717-1:2004 (2005) Holzwerkstoffe – Bestimmung der Formaldehydabgabe – Teil 1: Formaldehydabgabe nach der Prüfkammer-Methode. Deutsches Institut für Normung e.V.: Berlin
- DIN EN ISO 16000-9:2006 (2008) Innenraumluftverunreinigungen Teil 9: Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Emissionsprüfkammer-Verfahren (ISO 16000-9:2006);. Deutsches Institut für Normung e.V.: Berlin
- EN ISO 12460-3:2015 (2016) Holzwerkstoffe - Bestimmung der Formaldehydabgabe - Teil 3: Gasanalyse-Verfahren (ISO 12460-3:2015). Deutsches Institut für Normung e.V.: Berlin
- DIN EN 16516:2018-01 (2018) Bauprodukte - Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen - Bestimmung von Emissionen in die Innenraumluft. Deutsches Institut für Normung e.V.
- Ekman R, Holmbom B (2000) The Chemistry of Wood Resin. In: Back, E.; Allen, L. (Hrsg.): Pitch control, wood resin and deresination. Atlanta: TAPPI Press, GA, S. 37-76.

- Englund F (1999) Emissions of volatile organic compounds (VOC) from wood. Institutet för träteknisk forskning, Rapport. Stockholm
- Fischer M, Aehlig K (2007) Emission from Wood and Wood Products-two case studies, COST Action E49 Conference "Measurement and Control of VOC Emissions from Wood-Based Panels"
- Frankel EN (1982) Volatile lipid oxidation products. *Progress in Lipid Research* 22(1):1–33
- Gibson LT, Watt CM (2010) Acetic and formic acids emitted from wood samples and their effect on selected materials in museum environments. *Corrosion Science* 52(1):172–178
- Hasegawa A, Ikeda M, Sasaki K, Salthammer T, Gunschera J (2006) The Effect of Drying Temperature on Chemical-Substance Emission Rate from Solid Wood. *Proceedings of healthy buildings*:143–146
- Himmel S, Mai C, Schumann A, Hasener J, Steckel V, Lenth C (2014) Determination of formaldehyde release from wood-based panels using SPME-GC-FAIMS. *Int. J. Ion Mobil. Spec.* 17(2):55–67
- Höllbacher E, Rieder-Gradinger C, Habla E, Fürhapper C, Stratev D, Weigl M (2014) VOC emissions from wood products and indoor air quality: Project report, 82 S.
- Holmbom B, Ekman R (1978) Tall oil precursors of Scots pine and common spruce and their change during sulphate pulping, Åbo Akademi
- Horn W, Jann O (2006) Umwelt- und Gesundheitsanforderungen an Bauprodukte: – Ermittlung und Bewertung der VOC-Emissionen und geruchlichen Belastungen. Abschlussbericht UFO-Plan-Nr.: 202 62 320, Hermann-Rietschel-Institut der Technischen Universität Berlin
- Kurzthals PDHA (2007) Kühlen und Gefrieren von Lebensmitteln: Lebensmitteltechnologie in der Praxis. Behr GmbH, Abrufbar unter <<https://books.google.de/books?id=sksn7KAVFBC>>
- Makowski M (2007) Untersuchungen über die Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen von OSB aus Kiefernholz. Dissertation, Universität Hamburg
- Makowski M, Ohlmeyer M, Meier D (2005) Long-term development of VOC emissions from OSB after hot-pressing. *Holzforschung* 59(5):pp. 519-523. doi: 10.1515/HF.2005.086
- Nawar WW (1984) Chemical changes in lipids produced by thermal processing. *J. Chem. Educ.* 61(4):299. doi: 10.1021/ed061p299
- Ohlmeyer M, Makowski M, Fried H, Hasch J, Schöler M (2008a) Influence of panel thickness on the release of volatile organic compounds from OSB made of *Pinus sylvestris* L. *Forest Products Journal* 58(1/2):66–70
- Ohlmeyer M, Makowski M, Schöler M, Hasch J, Fried H (2008b) Entwicklung von Konzepten zur Reduzierung von VOC-Emissionen aus Holz und Holzwerkstoffen unter Berücksichtigung des Herstellungsprozesses : Teilvorhaben 2: Weiterführende Untersuchungen, Johann Heinrich von Thünen – Institut für Holztechnologie und Holzbiologie
- Oppl R (2008) Reliability of VOC emission chamber testing-progress and remaining challenges. *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft -German Edition-* 68(3):83
- Risholm-Sundman M, Lundgren M, Vestin E, Herder P (1998) Emissions of acetic acid and other volatile organic compounds from different species of solid wood. *Holz als Roh-und Werkstoff* 56(2):125–129. doi: 10.1007/s001070050282
- Salthammer T (2009) Environmental test chambers and cells, In: Salthammer, T.; Uhde, E. (Hrsg.): *Organic Indoor Air Pollutants*. WILEY-VCH
- Schripp T, Nachtwey B, Toelke J, Salthammer T, Uhde E, Wensing M, Bahadir M (2007) A microscale device for measuring emissions from materials for indoor use. *Anal Bioanal Chem* 387(5):1907–1919. doi: 10.1007/s00216-006-1057-2

- Schripp T, Uhde E, Wensing M, Salthammer T (2006) Comparison of a Quick Analytical Method to test chamber measurements: Emission of plastic samples, 6 S. Proceedings of Healthy Buildings
- Schuchmann HP (2012) Lebensmittelverfahrenstechnik: Rohstoffe, Prozesse, Produkte. Wiley, Abrufbar unter <<https://books.google.de/books?id=Qtf0fP39sqkC>>
- Schumann A, Lenth C, Hasener J, Steckel V (2012) Detection of volatile organic compounds from wood-based panels by gas chromatography-field asymmetric ion mobility spectrometry (GC-FAIMS). Int. J. Ion Mobil. Spec. 15(3):157–168. doi: 10.1007/s12127-012-0103-3
- Steckel V (2011) Einfluss von Trocknungs- und Prüfbedingungen auf die Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen aus Kiefer (*Pinus sylvestris* L.) und Fichte (*Picea abies* (L.) H. Karst.). Dissertation, Universität Hamburg
- VDA 276 (2005) Bestimmung organischer Emissionen aus Bauteilen für den Kfz-Innenraum mit einer 1m³-Prüfkammer. Verband der Automobilindustrie
- VDI 4301 (2017) Messen von Innenraumluftverunreinigung-Messen von Carbonsäuren. Verein deutscher Ingenieure
- Wilke O, Wiegner K, Jann O, Brödner D, Scheffer H (2012) Emissionsverhalten von Holz und Holzwerkstoffen, Umweltbundesamt, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

9 Anhang

9.1 Einfluss der Lagerung auf das Emissionsverhalten

Innerhalb dieses Projektvorhabens kam der Logistik des Probenmaterials eine große Bedeutung zu, da das Material an drei verschiedenen Standorten parallel geprüft wurde und die Dauer des Versands möglichst kurz gehalten werden sollte. Die Gefrierlagerung ist die gängige Methode zur Konservierung. Die verwendeten OSB-Proben wurden nach der Produktion bzw. Probeneingang bis zum Prüfstart bei -20 °C in einer Tiefkühltruhe gelagert. Dies soll die vorzeitige Emission der VOCs unterbinden, um so einen frischen und produktionsnahen Zustand der Emissionen zu gewährleisten.

Im Laufe des Projektes kam die Vermutung auf, dass der Autoxidationsprozess, der für die Bildung der Aldehyde verantwortlich ist, durch die Gefrierlagerung nicht vollständig unterbunden werden kann. Um dies zu überprüfen, wurde in einer Versuchsreihe der Einfluss der Gefrierlagerung auf die Bildung von Hexanal und (trans)-2-Octenal überprüft. Neben der Gefrierlagerung wurde auch die vakuumierte Lagerung mittels eines Vakuumiergeräts bei Raumtemperatur untersucht. Durch diese Technik wird der Probe verfügbarer Sauerstoff entzogen und ein Luftaustausch verhindert.

9.1.1 Material und Methoden

OSB/3-Abschnitte (SWISS KRONO, Żary, Polen) der Plattendicke 15 mm wurden direkt nach der Presse entnommen, in das Format 0,7 x 0,7 m zugeschnitten und in Folie eingeschlagen. Der Transport zum Thünen-Institut erfolgte im Anschluss, wo die Platten der Proben P0 in Probekörper für MC-VOC- und Referenzprüfung entsprechend den Maßen aus Kap. 2.2 und Kap. 2.3 zugeschnitten wurden. Für die Lagerproben wurden Proben für die Referenzmessung sowie Platten der Maße 0,2 x 0,15 m zugeschnitten. Die Kanten des Prüfmaterials wurden mit Aluminiumtape 1 cm überlappend abgeklebt, anschließend wurden die Proben in Aluminiumfolie eingeschlagen.

Das Probenmaterial der Gefrierlagerung wurde bei -20 °C in einer Tiefkühltruhe gelagert. Das der Vakuumlagerung wurde mittels eines Vakuumiergeräts (V.200, Landig + Lava GmbH & Co. KG, Bad Salgau, Deutschland) in Folie eingeschweißt und bei etwa 23 °C Raumtemperatur gelagert.

In der Tabelle A1 sind die Probenbezeichnungen sowie Lagerart und –dauer gelistet. Erst im Anschluss der Lagerung erfolgte der Zuschnitt in Micro-Chamber-Proben aus den vorher zugesägten Abschnitten.

Tabelle A1: Probenbezeichnung der OSB-Proben zur Untersuchung des Einflusses der Lagerung

Probenbezeichnung	Lagerart	Lagerdauer [Tag]
P0	-	-; Prüfung direkt nach Zuschnitt
G7		7
G14	Gefrierlagerung	14
G28		28
G9W		63
V7		7
V14	Vakuumlagerung	14
V28		28
V9W		63

Nach der entsprechenden Lagerdauer wurden die Prüfungen in der 23 L-Kammer und der Micro-Chamber parallel gestartet, wobei die Prüfung der vakuumierten Proben nur in der Micro-Chamber durchgeführt wurde.

Die Micro-Chamber wurde mit Stickstoff und einer Prüftemperatur von 23 °C betrieben. Nach 16 Stunden Konditionierungsdauer erfolgte die Probenahme mittels Tenax®TA-Adsorbensröhrchen.

Die Referenzmessung erfolgte entsprechend der in Kap 2.2 beschriebenen Methodik. Die Analyse der Proben wurde mittels TD-GC-MS-System durchgeführt.

9.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Die emittierende Hauptsubstanz aller OSB-Proben war α -Pinen. Der Mittelwert der α -Pinen-Emissionen betrug für P0 $10,03 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (CoV = 23 %). Der Wert diente als Bezugsgröße zur Beurteilung des Lagereinflusses auf die Emissionsrate. Der Mittelwert der Proben G9W ergab für α -Pinen $13,010 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (CoV = 19 %), die Proben V9W emittierten im Mittel $11,08 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (CoV = 14%). Die Mittelwerte nach 9-wöchiger Lagerung stiegen gegenüber der Probe P0 an, wobei die Ergebnisse im Bereich des Variationskoeffizienten (CoV) lagen. Ein eindeutiger Einfluss der Lagerung unabhängig der Art und Dauer bis einschließlich 9 Wochen konnte nicht gezeigt werden, sodass sowohl eine Lagerung unter Gefrier- als auch unter Vakuumbedingungen als geeignete Methoden zur Konservierung der Terpenemissionen als geeignet scheint.

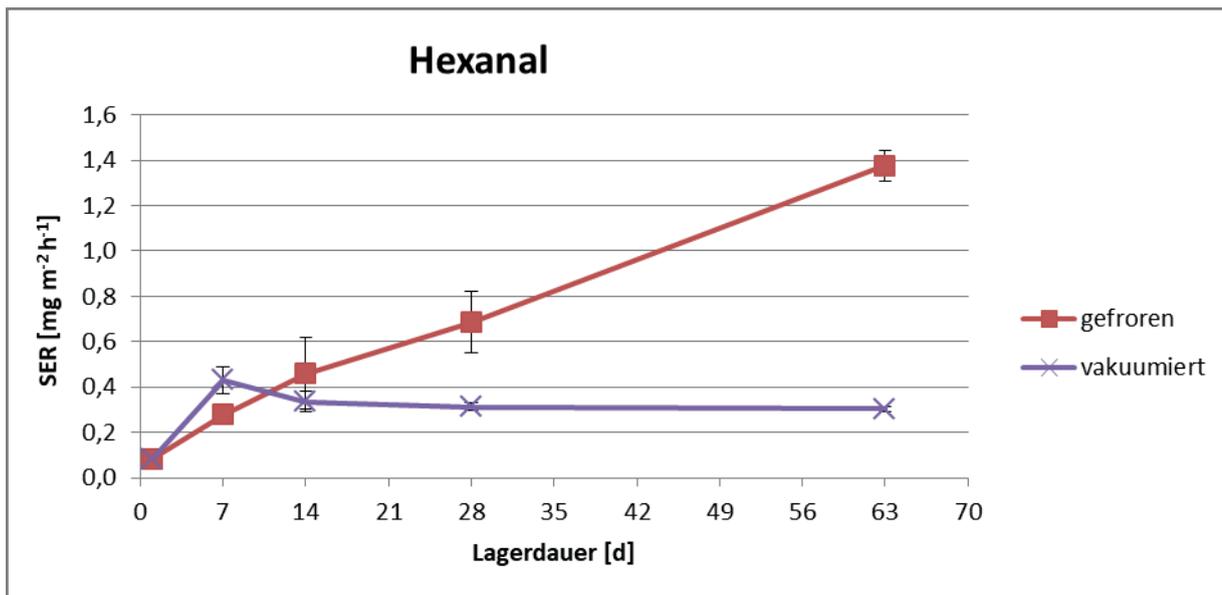


Abbildung A1: Hexanalemissionen aus gefriergelagerter und vakuumgelagerter Kiefern-OSB im zeitlichen Verlauf der Lagerdauer, gemessen mit der MC-VOC

Für Hexanal wurde ein deutlicher Anstieg der Emissionsraten mit zunehmender Lagerdauer unter Gefrierbedingungen gemessen (Abbildung A1). Während der 9-wöchigen Lagerdauer stieg der Mittelwert um 1553 %. Das weist darauf hin, dass der Prozess der Autoxidation bei einer Temperatur von -20 °C weiter abläuft und folglich die Aldehydbildung durch Gefrierlagerung nicht unterbunden werden kann. Beobachtet wurde das Verhalten bereits in der Lebensmittelindustrie. Dort ist die Konservierung fettsäurehaltiger Produkte von hoher Bedeutung und wurde näher untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Autoxidation von Fetten auch bei -20 °C abläuft. Allerdings ist die Reaktionsgeschwindigkeit durch die geringe Temperatur verlangsamt (Kurzthals, 2007; Schuchmann, 2012).

Bei Betrachtung der Lagerung unter Vakuumbedingung zeigte sich während der maximalen Lagerdauer von 9 Wochen für Hexanal ein Anstieg des Mittelwertes um 304 % gegenüber P0. Dieser lag jedoch weit unter dem Anstieg, der für die Gefrierlagerung beobachtet wurde. Die Geschwindigkeit der Autoxidation ist unter anderem von der Verfügbarkeit des Sauerstoffes abhängig (Chan, 1987). Da dieser der OSB durch die Vakuumierung in Folie entzogen wurde und so kein Luftaustausch während der Lagerung stattfand, konnte Hexanal nur bis zu einem bestimmten Maß gebildet werden. Die Ergebnisse zeigten, dass für die Konservierung des Probenmaterials in Bezug auf die Aldehydemissionen der Ausschluss der Sauerstoffverfügbarkeit einen stärkeren Einfluss hat als die Lagertemperatur und die Vakuumierung des Probenmaterials eine geeignete Art der Lagerung darstellt.

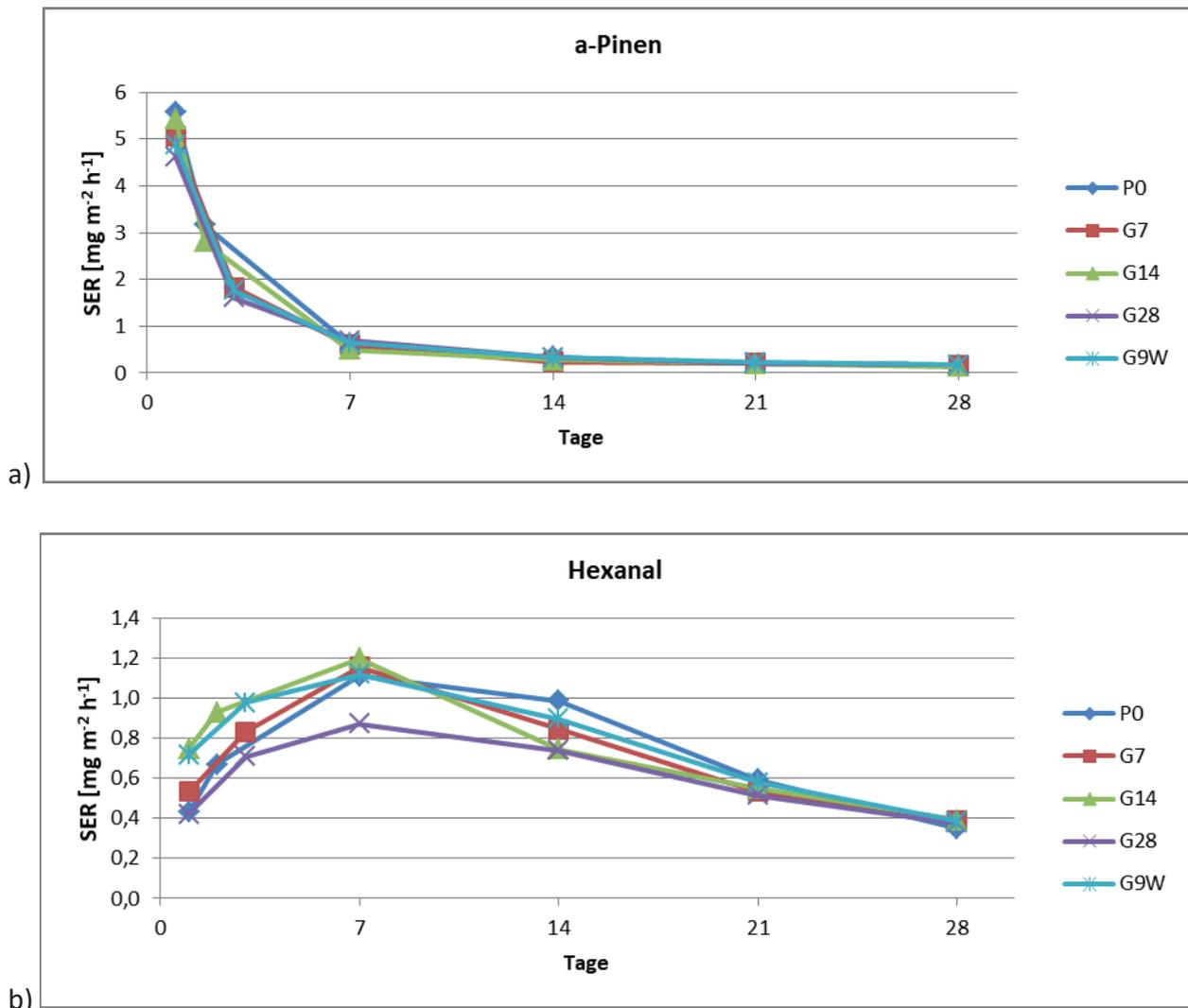


Abbildung A2: Emissionsraten aus nicht gelagerter und gefriergelagerter OSB im zeitlichen Prüfverlauf über 28 Tage

Dass die Bildung von Hexanal während der Gefrierlagerung nicht aufgehalten werden kann, hat jedoch keinen Einfluss auf die Langzeitemissionen, wie Abbildung A2 zu entnehmen ist. Bis auf G28 deuteten die Werte zu Beginn der Referenzprüfung an, dass die Emissionsraten mit zunehmender Lagerdauer unter Gefrierbedingungen ansteigen. Im Laufe der Prüfung glichen sich die Werte jedoch immer weiter an, sodass diese am 28. Prüftag alle auf dem gleichen Niveau lagen und die Mittelwerte der 28-Tageswerte aller Proben einen Variationskoeffizienten von 5% besaßen.

Die Emissionsraten von α -Pinen lagen bereits ab Tag 7 auf dem gleichen Niveau, sodass sich für den 28-Tageswert aller Proben ein Variationskoeffizient von 10% ergab. Die Unterschiede zu Prüfbeginn zwischen den Proben lassen sich nicht auf den Einfluss der Lagerdauer zurückführen, sondern sind durch Messunsicherheiten aufgrund der hohen Abklingrate zu Prüfbeginn zu erklären.

Für die Untersuchung des Langzeitverhaltens sind sowohl die Lagerung bei -20 °C als auch die vakuumierte Lagerung zu empfehlen. Ist jedoch das kurzzeitige Emissionsverhalten im Fokus des Vorhabens, wie in der hier vorliegenden Arbeit, ist eine Gefrierlagerung zur Probenkonservierung nur dann sinnvoll, wenn die Dauer nur wenige Tage beträgt. Nichtsdestotrotz sollte die Lagerdauer auf das Minimum reduziert werden.

9.2 Ermittlung der Luftdurchflussrate während der Konditionierungsdauer

Die Luftdurchflussrate bezeichnet nach Norm DIN EN ISO 16000-9:2006 das Luftvolumen, das einer Prüfkammer in einer bestimmten Zeiteinheit zugeführt wird. Die Luftflussrate ist ein entscheidender Parameter bei der Prüfung von VOCs der Einfluss auf die Ergebnisse Prüfkammerkonzentration hat. Da die Micro-Chamber einen höheren Beladungsgrad als die Referenzprobe aufweist, muss die optimale Luftdurchflussrate bestimmt werden. In bisherigen nicht veröffentlichten Vorversuchen an der Micro-Chamber wurde eine Luftdurchflussrate von 65 ml/min verwendet.

9.2.1 Material und Methodik

Der Einfluss der Luftwechselrate wurde an einer OSB geprüft (Tabelle A2) mit verschiedenen Einstellungen der Luftdurchflussrate untersucht.

Tabelle A2: Produktparameter der Kiefern-OSB zur Prüfung der Luftwechselrate

Holzart in MS und DS	Leim	Dicke
Kiefer	100 % PMDI	10 mm

Aus dieser OSB wurden sechs Proben mit dem Durchmesser von 44 mm herausgeschnitten und in der Micro-Chamber positioniert (gemäß Kap. 2.3). Die Prüfparameter können Tabelle A3: entnommen werden.

Tabelle A3: Prüfparameter der Micro-Chamber zur Bestimmung der Luftdurchflussrate

Probenbezeichnung	Prüftemperatur [°C]	Trägergas	Luftdurchflussrate [ml/min]
B20_2	23	Stickstoff	10
B20_4			30
B20_6			50
B20_1			80
B20_3			110
B20_5			140

Die Luftprobenentnahme erfolgte nach einer Konditionierungsdauer von 13 Stunden durch mit Tenax®TA gefüllte Röhrchen über 60 Minuten bei einem gleichen Luftdurchfluss von 65 ml/min. Jede Probe wurde zweifach untersucht. Die VOCs der Luftproben wurden mittels TD-GC-MS-System analysiert.

9.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Ein sehr geringer Luftwechsel von 10 ml min^{-1} während der Konditionierungsdauer resultierte in einem sehr hohen Emissionsniveau des TVOC_{OR} ($80,6 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$; Abbildung A3). Durch Erhöhung des Luftwechsels auf 50 ml min^{-1} reduzierte sich der SER stark ($4,9 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$). Im Vergleich dazu war die Reduktion der Emissionsrate mit fortschreitendem Anstieg auf 80 ml min^{-1} gering ($3,7 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$). Die Ergebnisse sprechen möglicherweise dafür, dass der Einfluss der Luftwechselrate während der Konditionierungsdauer auf das Emissionsniveau geringer ist, wenn der Luftwechsel einen bestimmten Wert, der zwischen 10 ml min^{-1} und 30 ml min^{-1} liegt, nicht unterschreitet. Berücksichtigt werden muss, dass abweichend von den übrigen Untersuchungen an der Micro-Chamber, die Luftwechselrate während der Konditionierungsdauer und Probenahme nicht gleichbleibend war.

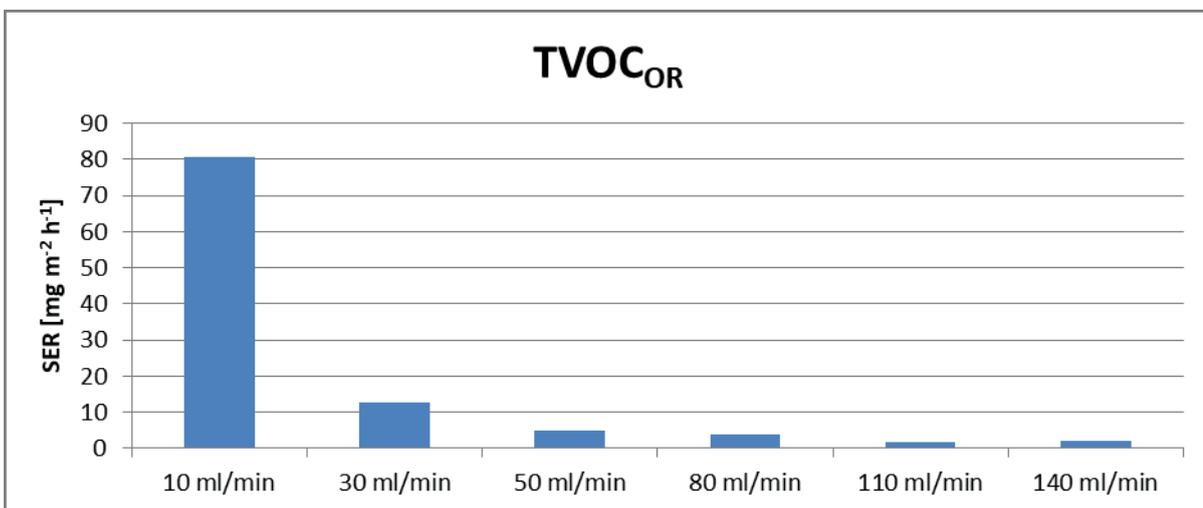


Abbildung A3: SER- TVOC_{OR} aus Kiefern-OSB bei variierendem Luftfluss während Konditionierung in der Micro-Chamber

9.3 Messung nicht gefriergelagerter Pappel-OSB bei erhöhter Prüftemperatur

Die Versuchsreihe ist ein Parallelversuch zu „Messung klimatisierter Pappel-OSB bei erhöhter Prüftemperatur“ (vgl. Kap. 2.5.3 und Kap. 3.2.4). Im Gegensatz zu den dort verwendeten Proben, wurden die Proben im hier beschriebenen Teil, zwischen Produktion und Zuschnitt bzw. Messung

nicht bei -20 °C gelagert. Ziel dabei war es den Einfluss der Prüftemperatur auf die Emissionen und die Verschiebung des Aldehydmaximums nicht konservierter OSB zu untersuchen. Geprüft wurde unklimateisierte und klimatisierte Pappel-OSB bei variierender Prüftemperatur in der Micro-Chamber.

9.3.1 Material und Methoden

Das Prüfmaterial war Pappel-OSB, die in Deck- und Mittelschicht zu 100 % aus Pappelholz bestand. Klassifiziert war sie als OSB/3. Die OSB wurde direkt nach dem Pressprozess entnommen und unmittelbar, eingeschlagen in Folie, an SWISS KRONO (Żary, Polen) versendet. Nach Probeneingang wurden die OSB bis zum Einschnitt und Prüfbeginn bei Raumtemperatur gelagert. Die Lagerdauer betrug insgesamt 27 Tage (Prüfung: 1 m³-Prüfkammer; MC-VOC 40 °C) bzw. 29 Tage (Prüfung: MC-VOC 23 °C).

Die Pappel-OSB wurde entsprechend den in Tabelle A4: gelisteten Angaben bei 23±2 °C, 50±5 % relativer Luftfeuchte und einer flächenspezifischen Luftwechselrate von 1,00 m³ m⁻² h⁻¹ klimatisiert.

Tabelle A4: Probenbezeichnungen zur Messung unklimateisierter und klimatisierter Pappel-OSB

Plattenbezeichnung	Klimatisierungsdauer
P0	frisch; nicht klimatisiert
P14	14 Tage

Für die Messung in der Micro-Chamber wurden kreisförmige Proben mit einem Durchmesser von 44 mm zugeschnitten. Tabelle A5: listet die kennzeichnenden Prüfparameter der Micro-Chamber. Die Messungen mit der MC-VOC wurden als Dreifachbestimmung durchgeführt.

Tabelle A5: Prüfparameter der Micro-Chamber zur Messung unklimateisierter und klimatisierte Pappel-OSB

Versuchsreihe	Temperatur	Konditionierungsdauer	q	Träger gas	Volumenstrom		Probenahme- volumen
	°C				h	m ³ m ⁻² h ⁻¹	
A	23	16	3,08	Stickstoff	65	0,0039	0,65
B	50	16; 40; 44					

Die Referenzprüfung erfolgte als Einfachbestimmung in einer m³-Kammer, die mit den in Tabelle A6: angegeben Prüfparametern betrieben wurde.

Tabelle A6: Prüfparameter der m³-Kammer zur Messung unklimatisierter und klimatisierter Pappel-OSB

Probemaße	Prüfoberfläche	Temperatur	Relative Luftfeuchte	q	Luftwechselrate
m * m * m	m ²	°C	%	m ³ m ⁻² h ⁻¹	m ³ h ⁻¹
0,5 * 0,5 * 0,015	1	23	50	0,5	0,5

Die Prüfdauer jeder Probe betrug insgesamt 28 Tage. Die Probenahmen erfolgten währenddessen in regelmäßigen Intervallen mit Tenax® TA gefüllten Adsorbensröhrchen. Die Luftproben wurden im Anschluss durch ein TD-GC-MS-System analysiert.

9.3.2 Ergebnisse und Diskussion

Das Emissionsniveau der Pappel-OSB war sehr niedrig. Hauptsubstanz war Hexanal. Die Hexanalemissionen klingen durchgehend ab (Abbildung A4). Daher ist davon auszugehen, dass die Autoxidation bereits während der etwa vierwöchigen Lagerdauer abgeschlossen war und das Maximum zum Zeitpunkt des Prüfbeginns bereits überschritten war. Wie auch bei dem im Hauptteil beschriebenen Hauptversuch (Kapitel 3.2.4), stammen die geringen Konzentrationen der Terpenemissionen vermutlich aus einem OSB-Produkt, welches vor der Pappel-OSB auf derselben Produktionsanlage hergestellt wurde.

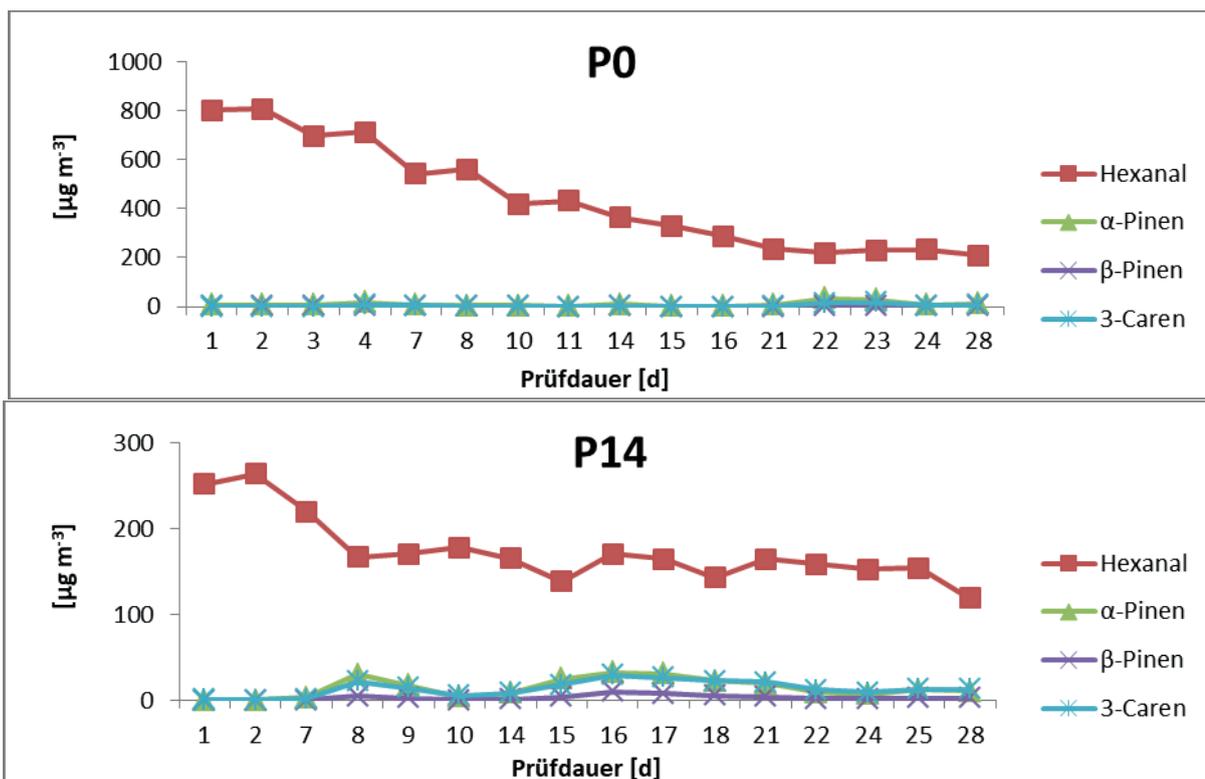


Abbildung A4: Konzentrationen der Hauptsubstanzen aus Pappel-OSB; P0 (oben) und P14 (unten)

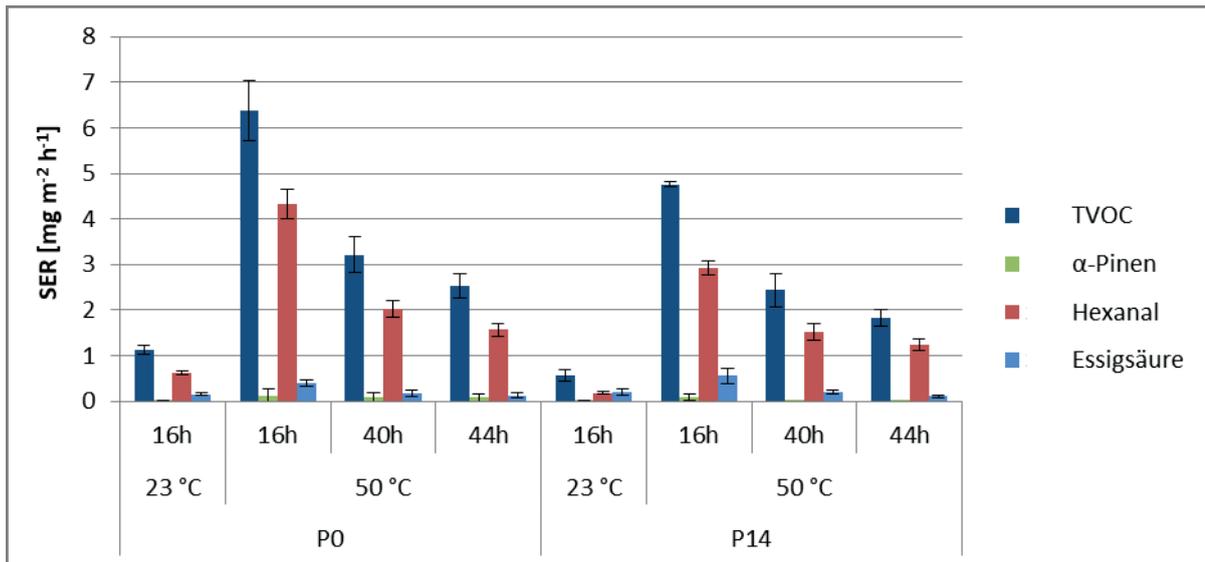


Abbildung A5: Emissionsrate der Hauptsubstanzen aus Pappel-OSB bei variierender Prüftemperatur und Konditionierungsdauer; gemessen mit MC-VOC

Das Emissionsniveau der Pappel-OSB hat sich durch Anwendung einer Prüftemperatur von 50 °C gegenüber 23 °C deutlich erhöht (Abbildung A5). Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus Kapitel 3.2.4, lässt sich darauf schließen, dass die Temperatur von 50°C höhere Emissionen als 40 °C Prüftemperatur bewirkte, trotz dessen, dass die bei 40 °C geprüften OSB bis zu Prüfbeginn bei -20 °C gelagert wurden. Beim Vergleich der Ergebnisse ist jedoch zu berücksichtigen, dass Messungen und Analysen an unterschiedlichen Standorten und Geräten erfolgten.

Da die Referenzmessung eine bereits abgeschlossene Autoxidation vermuten lässt, sind die hohen Emissionsraten nicht auf eine beschleunigte Autoxidation zurückzuführen, sondern durch den höheren Dampfdruck bedingt. Infolge der Lagerung der in Folie eingeschlagenen Pappel-OSB bei Raumtemperatur konnten die Emissionen nicht ausreichend konserviert werden. Die Emissionsraten der OSB haben vor Beginn der Prüfung bzw. Klimatisierung abgenommen, sodass die 14-tägige Klimatisierung keine deutliche Reduktion des Emissionsniveaus bewirkte.

Eine Lagerung frisch produzierter OSB, eingeschlagen in Folie, bei Raumtemperatur ermöglicht keine ausreichende Konservierung der VOC-Emissionen. Sie führt zu einem Fortschreiten des Autoxidationsprozesses der Aldehyde, sodass die Beschleunigung der Aldehydbildung durch die Erhöhung der Prüftemperatur nicht beurteilt werden konnte.

10 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematischer Aufbau der Micro-Chamber	6
Abbildung 2: geöffnete Prüfkammer der Micro-Chamber mit OSB-Probe	6
Abbildung 3: Emissionsrate der Hauptsubstanzen im zeitlichen Verlauf bei stündlicher Probenahme zur Ermittlung der Konditionierungsdauer	14
Abbildung 4: Ermittelte Potenzfunktion zur Bestimmung eines Ausgleichszustandes des TVOC _{IS} ; TVOC _{IS} und Curve Fit dargestellt als SER [$\text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$]; Δ 1h dargestellt als relative Änderung [%]	15
Abbildung 5: TVOC _{IS} -SER im zeitlichen Verlauf der Konditionierungsdauer bei wechselndem Probevolumen	16
Abbildung 6: TVOC _{IS} -SER im zeitlichen Verlauf der Konditionierungsdauer bei gleichbleibendem Probevolumen	16
Abbildung 7: Emissionsraten im zeitlichen Verlauf bei 23 C und 40°C Prüftemperatur	17
Abbildung 8: Emissionsraten aus Kiefern-Vollholz im zeitlichen Verlauf zur Ermittlung der optimalen Konditionierungsdauer	19
Abbildung 9: Emissionsraten aus nicht klimatisierter und klimatisierter OSB _{Ki} über 28 Tage	21
Abbildung 10: Emissionsraten aus nicht klimatisierter und klimatisierter OSB _{Pa} über 28 Tage	24
Abbildung 11: Emissionsraten aus nicht klimatisierter und klimatisierter OSB _{Ki} , gemessen mit MC-VOC	26
Abbildung 12: Emissionsraten aus nicht klimatisierter und klimatisierter OSB _{Pa} , gemessen mit der MC-VOC	27
Abbildung 13: Emissionsraten aus ungestapelter und stapelgelagerter OSB im zeitlichen Verlauf über 28 Tage	32
Abbildung 14: Emissionsraten aus ungestapelter und stapelgelagerter OSB der Dicke 15 mm, gemessen mit der MC-VOC	35
Abbildung 15: Emissionsraten aus ungestapelter und stapelgelagerter OSB der Dicke 22 mm, gemessen mit der MC-VOC	36
Abbildung 16: Emissionsraten aus Kiefern-OSB im zeitlichen Verlauf über 42 Tage	38
Abbildung 17: Emissionsraten aus nicht klimatisierter und klimatisierter Kiefern-OSB, gemessen bei variierenden Temperaturen ; gemessen mit der MC-VOC	40
Abbildung 18: Korrelationen für Zielsubstanzen zwischen MC-VOC und Referenztest aus Ergebnissen von nicht klimatisierter und klimatisierter Kiefern-OSB bei variierender Konditionierungsdauer	42
Abbildung 19: Emissionsraten von Hauptsubstanzen aus Pappel-OSB im zeitlichen Verlauf über 56 Tage	44

Abbildung 20: Emissionsraten aus nicht klimatisierter und klimatisierter Pappel-OSB, gemessen bei variierenden Prüfttemperaturen; gemessen mit MC-VOC	45
Abbildung 21: Korrelationen für Hexanal (a, b)) und TVOC _{IS} (c, d)) zwischen MC-VOC und Referenztest aus Ergebnissen von nicht klimatisierter und klimatisierter Pappel-OSB bei variierender Konditionierungsdauer und Prüftemperatur	47
Abbildung 22: Emissionsraten von Hauptsubstanzen aus Kiefern-Vollholz im zeitlichen Verlauf über 28 Tage	48
Abbildung 23: Emissionsraten aus nicht klimatisiertem und klimatisiertem Kiefern-Vollholz, bei variierenden Konditionierungsdauer; gemessen mit der MC-VOC	49
Abbildung 24: Korrelationen für TVOC _{IS} (a), α -Pinen (b) und 3-Caren (c) zwischen MC-VOC und Referenztest aus Ergebnissen von nicht klimatisiertem und klimatisiertem Kiefern-Vollholz bei variierender Konditionierungsdauer in der Micro-Chamber	51
Abbildung 25: Schematische Darstellung einer GA-SPME-GC-FAIMS-Anlage	56
Abbildung 26: Prototyp GA-SPME-GC-FAIMS	56
Abbildung 27: zeitlicher Verlauf der Abgabe (dargestellt als Peakfläche in a.u.) von α -Pinen (oben), Hexanal (Mitte) und TVOC _{Ziel} (unten) der vier bzw. sieben Tage stapelgelagerten OSB-Proben	66
Abbildung 28: Zeitlicher Verlauf der Abgabe von α -Pinen (oben), Hexanal (Mitte) und TVOC _{Ziel} (unten) von unklimatisierten OSB-Proben mit einer Deckschicht aus Pappel (OSB _{PA}) bzw. Kiefer (OSB _{KI}) sowie von klimatisierten OSB-Proben mit Deckschicht	69
Abbildung 29: Zeitlicher Verlauf der Abgabe von α -Pinen (oben), Hexanal (Mitte) und TVOC _{Ziel} (unten) aus Kiefern-OSB, dargestellt als Peakfläche in a.u.	70
Abbildung 30: Zeitlicher Verlauf der Abgabe von α -Pinen (oben), Hexanal (Mitte) und TVOC _{Ziel} (unten), ermittelt bei 30°C bzw. 50°C, dargestellt als flächenspezifische Emissionsrate in mg m ⁻² h. Für die Hexanal-Abgabe wurden zusätzlich die Ergebnisse der Referenzmethode (Ref) dargestellt.	71
Abbildung 31: Abgabe von α -Pinen (oben), Hexanal (Mitte) und TVOC _{Ziel} (unten) aus Kiefern-OSB im zeitlichen Verlauf; ermittelt bei verschiedenen Durchflussraten	73
Abbildung 32: Korrelationen zwischen Schnelltest (Prüftag 3) und Referenztest (Prüftag 28) für α -Pinen (oben), Hexanal (Mitte) und TVOC _{Ziel} (unten) aus Ergebnissen von Kiefern OSB aus den Versuchen mit variierter Temperatur (2. Test), mit klimatisiertem Prüfkörper, mit variiertem Durchfluss und mit unklimatisiertem Prüfkörper.	76

Abbildung A1: Hexanalemissionen aus gefriergelagerter und vakuumgelagerter Kiefern-OSB im zeitlichen Verlauf der Lagerdauer, gemessen mit der MC-VOC	iii
Abbildung A2: Emissionsraten aus nicht gelagerter und gefriergelagerter OSB im zeitlichen Prüfverlauf über 28 Tage	iv
Abbildung A3: SER-TVOC _{OR} aus Kiefern-OSB bei variierendem Luftfluss während Konditionierung in der Micro-Chamber	vi
Abbildung A4: Emissionsrate der Hauptsubstanzen aus Pappel-OSB; P0 (oben) und P14 (unten)	viii
Abbildung A5: Emissionsrate der Hauptsubstanzen aus Pappel-OSB bei variierender Prüftemperatur und Konditionierungsdauer; gemessen mit MC-VOC	ix

11 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: allgemeine Prüfparameter der Micro-Chamber	6
Tabelle 2: Materialparameter zur Messung nicht klimatisierter und klimatisierter OSB nach der MC-VOC und Referenzmethode	9
Tabelle 3: Probenbezeichnungen zur Messung nicht klimatisierter und klimatisierter OSB	10
Tabelle 4: Parameter zur Klimatisierung der OSB	10
Tabelle 5: Plattenbezeichnungen zur Messung ungestapelter und stapelgelagerter OSB nach der MC-VOC und Referenzmethode	11
Tabelle 6: Prüfparameter der Micro-Chamber zur Messung OSB bei variierender Temperatur	12
Tabelle 7: Probenbezeichnungen zur Messung OSB bei variierender Temperatur in der Micro-Chamber	12
Tabelle 8: Liste der Prüftage, die dem 28-Tageswert entsprechen	12
Tabelle 9: Probenbezeichnungen zur Messung von nicht klimatisiertem und klimatisiertem Kiefern-Vollholz	13
Tabelle 10: Emissionsraten von Zielsubstanzen und TVOC _{IS} aus OSB _{Ki} ; am 28.Prüftag	23
Tabelle 11: Regressionsfunktionen und Bestimmtheitsmaße der Korrelationen für Zielsubstanzen zwischen MC-VOC und Referenztest aus Ergebnissen von nicht klimatisierter und klimatisierter OSB _{Ki} und OSB _{Pa}	29
Tabelle 12: Emissionsraten aus ungestapelter und stapelgelagerter OSB am 28.Prüftag	34
Tabelle 13: Emissionsraten aus nicht klimatisierter und klimatisierter Kiefern-OSB am 28.Prüftag	39
Tabelle 14: Emissionsraten aus Kiefern-Vollholz am 28.Prüftag	49
Tabelle 15: Probenbezeichnungen der stapelgelagerten Kiefern-OSB zur GA-SPME-GC-FAIMS-Prüfung	58

Tabelle 16: Prüfparameter der Gasanalyse zur Prüfung stapelgelagerter Kiefern-OSB	58
Tabelle 17: Bezeichnungen und Parameter des eingesetzten Probenmaterials zur Prüfung unklimatisierter und klimatisierter OSB	60
Tabelle 18: Parameter der Gasanalyse zur Prüfung unklimatisierter und klimatisierter OSB	60
Tabelle 19: Parameter der Gasanalyse zur Prüfung des Temperatureinflusses in der 1. Versuchsreihe	61
Tabelle 20: Parameter der Gasanalyse zur Prüfung des Temperatureinflusses in der 2. Versuchsreihe	62
Tabelle 21: Parameter der Gasanalyse zur Prüfung des Einflusses der Durchflussrate auf die VOC-Abgabe und zeitliche Verschiebung des Aldehydmaximums	63
Tabelle 22: Prozentuale Abweichung der Einzelwerte vom Mittelwert (Mittelwert = 100 %) für die Proben, die vier Tage stapelgelagert wurden (S4)	65
Tabelle 23: Prozentuale Abweichung der Einzelwerte vom Mittelwert (Mittelwert = 100 %) für die Proben, die sieben Tage stapelgelagert wurden (S7)	65
Tabelle A 1: Probenbezeichnung der OSB-Proben zur Untersuchung des Einflusses der Lagerung	ii
Tabelle A2: Produktparameter der Kiefern-OSB zur Prüfung der Luftwechselrate	v
Tabelle A3: Prüfparameter der Micro-Chamber zur Bestimmung der Luftdurchflussrate	v
Tabelle A4: Probenbezeichnungen zur Messung unklimatisierter und klimatisierter Pappel-OSB	vii
Tabelle A5: Prüfparameter der Micro-Chamber zur Messung unklimatisierter und klimatisierte Pappel-OSB	vii
Tabelle A6: Prüfparameter der m ³ -Kammer zur Messung unklimatisierter und klimatisierter Pappel-OSB	viii

12 Abkürzungsverzeichnis

a.u.	arbitrary units
c	Konzentration in $\mu\text{g m}^{-3}$
d	Tag
CoV	Variationskoeffizient in %
DAD	Diodenarraydetektor
DNPH	Dinitrophenylhydrazin
FAIMS	High Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometer, Ionenmobilitätsspektrometer
GA	Gasanalyse
GC	Gaschromatographie
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HWS	Holzwerkstoff
IS	interner Standard
Kap.	Kapitel
Ki	Kiefer
MDF	mitteldichte Faserplatte
MS	Massenspektrometrie
OR	original response
OSB	oriented strand board
Pa	Pappel
q	flächenspezifische Luftdurchflussrate in $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$
Ref	Referenzmethode
rel. Lf.	relative Luftfeuchte in %
SER	area specific emission rate, flächenspezifische Emissionsrate in $\text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$
SPME	Solid Phase Micro Extraction
TD	Thermodesorption
TVOC	total volatile organic compounds
UV	Ultraviolettstrahlung
VOC	volatile organic compounds

Thünen Report

Bereits in dieser Reihe erschienene Hefte – *Volumes already published in this series*

1 - 50	siehe http://www.thuenen.de/de/infothek/publikationen/thuenen-report/
51	Stefan Neumeier Modellvorhaben chance.natur – Endbericht der Begleitforschung –
52	Andreas Tietz Überregional aktive Kapitaleigentümer in ostdeutschen Agrarunternehmen: Entwicklungen bis 2017
53	Peter Mehl (ed) Aufnahme und Integration von Geflüchteten in ländliche Räume: Spezifika und (Forschungs-)herausforderungen Beiträge und Ergebnisse eines Workshops am 6. und 7. März 2017 in Braunschweig
54	G. Rahmann, C. Andres, A.K. Yadav, R. Ardakani, H.B. Babalad, N. Devakumar, S.L. Goel, V. Olowe, N. Ravisankar, J.P. Saini, G. Soto, H. Willer Innovative Research for Organic 3.0 - Volume 1 Proceedings of the Scientific Track at the Organic World Congress 2017 November 9-11 in Delhi, India
54	G. Rahmann, C. Andres, A.K. Yadav, R. Ardakani, H.B. Babalad, N. Devakumar, S.L. Goel, V. Olowe, N. Ravisankar, J.P. Saini, G. Soto, H. Willer Innovative Research for Organic 3.0 - Volume 2 Proceedings of the Scientific Track at the Organic World Congress 2017 November 9-11 in Delhi, India
55	Anne Margarian unter Mitarbeit von Matthias Lankau und Alena Lilje Strategien kleiner und mittlerer Betriebe in angespannten Arbeitsmarktlagen Eine Untersuchung am Beispiel der niedersächsischen Ernährungswirtschaft
56	Frank Offermann, Martin Banse, Florian Freund, Marlen Haß, Peter Kreins, Verena Laquai, Bernhard Osterburg, Janine Pelikan, Claus Rösemann, Petra Salamon Thünen-Baseline 2017 – 2027: Agrarökonomische Projektionen für Deutschland
57	Hans-Dieter Haenel, Claus Rösemann, Ulrich Dämmgen, Ulrike Döring, Sebastian Wulf, Brigitte Eurich-Menden, Annette Freibauer, Helmut Döhler, Carsten Schreiner, Bernhard Osterburg Calculations of gaseous and particulate emissions from German agriculture 1990 - 2016 Berechnung von gas- und partikelförmigen Emissionen aus der deutschen Landwirtschaft 1990 – 2016
58	Anja-Kristina Techen Reduzierung von landwirtschaftlichen Stickstoffeinträgen in Gewässer: die Wirksamkeit von Beratung am Beispiel der hessischen WRRL-Beratung
59	Katja Oehmichen, Susann Klatt, Kristin Gerber, Heino Polley, Steffi Röhling, Karsten Dunger Die alternativen WEHAM-Szenarien: Holzpräferenz, Naturschutzpräferenz und Trendfortschreibung Szenarienentwicklung, Ergebnisse und Analyse
60	Anne Margarian Strukturwandel in der Wissensökonomie: Eine Analyse von Branchen-, Lage- und Regionseffekten in Deutschland



- 61 Meike Hellmich
Nachhaltiges Landmanagement vor dem Hintergrund des Klimawandels als Aufgabe der räumlichen Planung - Eine Evaluation im planerischen Mehrebenensystem an den Beispielen der Altmark und des Landkreises Lüchow-Dannenburgs -
- 62 Bernd Degen, Konstantin V. Krutovsky, Mirko Liesebach (eds.)
German Russian Conference on Forest Genetics - Proceedings - Ahrensburg, 2017 November 21-23
- 63 Jutta Buschbom
Exploring and validating statistical reliability in forensic conservation genetics
- 64 Anna Jacobs, Heinz Flessa, Axel Don, Arne Heidkamp, Roland Prietz, René Dechow, Andreas Gensior, Christopher Poeplau, Catharina Riggers, Florian Schneider, Bärbel Tiemeyer, Cora Vos, Mareille Wittnebel, Theresia Müller, Annelie Säurich, Andrea Fahrion-Nitschke, Sören Gebbert, Rayk Hopfstock, Angélica Jaconi, Hans Kolata, Maximilian Lorbeer, Johanna Schröder, Andreas Laggner, Christian Weiser, Annette Freibauer
Landwirtschaftlich genutzte Böden in Deutschland – Ergebnisse der Bodenzustandserhebung
- 65 Jörn Sanders, Jürgen Heß (Hrsg.)
Leistungen des ökologischen Landbaus für Umwelt und Gesellschaft
- 66 Patrick Kupper, Jan Cornelius Peters
Entwicklung regionaler Disparitäten hinsichtlich Wirtschaftskraft, sozialer Lage sowie Daseinsvorsorge und Infrastruktur in Deutschland und seinen ländlichen Räumen
- 67 Claus Rösemann, Hans-Dieter Haanel, Ulrich Dämmgen, Ulrike Döring, Sebastian Wulf, Brigitte Eurich-Menden, Annette Freibauer, Helmut Döhler, Carsten Schreiner, Bernhard Osterburg, Roland Fuß
**Calculations of gaseous and particulate emissions from German agriculture 1990 - 2017
Berechnung von gas- und partikelförmigen Emissionen aus der deutschen Landwirtschaft 1990 – 2017**
- 68 Alexandra Purkus, Jan Lüdtkke, Georg Becher, Matthias Dieter, Dominik Jochem, Ralph Lehnen, Mirko Liesebach, Heino Polley, Sebastian Rüter, Jörg Schweinle, Holger Weimar, Johannes Welling
Evaluation der Charta für Holz 2.0: Methodische Grundlagen und Evaluationskonzept
- 69 Andreas Tietz
Bodengebundene Einkommensteuern in einer strukturschwachen ländlichen Gemeinde
- 71 Thomas Schmidt, Felicitas Schneider, Dominik Leverenz, Gerold Hafner
Lebensmittelabfälle in Deutschland – Baseline 2015 –
- 72 Friederike Mennicke, Martin Ohlmeyer, Vera Steckel, Jörg Hasener, Julia Borowka, Joachim Hasch
Entwicklung einer Prüfmethode für die schnelle Bestimmung von VOC aus Holzprodukten zur frühzeitigen Ableitung des langfristigen Emissionsverhaltens und Qualitätskontrolle bei der Herstellung von Holzwerkstoffen



THÜNEN

Thünen Report 72

Herausgeber/Redaktionsanschrift

Johann Heinrich von Thünen-Institut

Bundesallee 50

38116 Braunschweig

Germany

www.thuenen.de

ISBN 978-3-86576-200-9

