

Praktische Überprüfung des Konzepts zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten

Ergebnisse eines Ringversuchs

U. Windhövel, R. Oppl

Zusammenfassung Die Gemeinschaft Emissionskontrollierte Verlegewerkstoffe e. V. (GEV) führte im Jahre 2003 einen zweiten Ringversuch zur Überprüfung der GEV-Prüfmethode durch. An dem Ringversuch nahmen 20 Laboratorien aus sieben Staaten teil. Die Teilnahme erfolgte nach einem Aufruf der GEV auf freiwilliger Basis. Die Teilnehmer erhielten gleiche Teile eines speziellen Modellklebstoffs und bestimmten TVOC sowie alle VOC-Einzelstoffe ab $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nach definierter Anfertigung eines Prüflings und zehntägiger Lagerung in einer Prüfkammer gemäß präzisen Vorgaben. Zusätzlich sandte jeder Teilnehmer Messrohre zur Analyse an einer zentralen Stelle ein. Die Ergebnisse zeigten für TVOC und mehrere Einzelstoffe eine Streuung in der gleichen Größenordnung wie von früheren Ringversuchen bekannt (Faktor 10 bis 15 zwischen dem kleinsten und dem größten Ergebnis sowie über 40 % relative Standardabweichung um den Mittelwert). Während diverse technische Parameter als wesentliche Ursachen ausgeschlossen werden konnten, erwiesen sich die Identifizierung und Quantifizierung bei der Analyse als ein wesentliches Problem. Es erscheint weiterhin fragwürdig, ob Anforderungen für Summenparameter oder Einzelstoffe unterhalb von $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ mit dem Prüfkammerverfahren zuverlässig, d. h. mit der gebotenen Genauigkeit und der erforderlichen Reproduzierbarkeit bestimmt werden können.

Verification of the health-related evaluation procedure of building products in practice – results of a round robin test

Abstract The Association for the Control of Emissions in Products for Flooring Installation (GEV) organised a second round-robin test in 2003 for assessing the GEV testing protocol. 20 laboratories from seven countries followed a call for voluntary participation. The participants prepared a test specimen from a special model adhesive and stored it in a test chamber under well-defined conditions. Then they determined the TVOC and all individual VOC substances with more than $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ after ten days. Besides that each participant sent sampling tubes for analysis to a central laboratory. The results showed a variation of TVOC and individual VOC in the same order of magnitude, as did results in previous round-robin tests (largest results 10 to 15 times higher than lowest results and more than 40% relative standard deviation around the mean value). Many technical parameters did not show any significant influence on the test result but analytical identification and quantification showed to be the core problem. It is continuously questionable whether sum parameters or individual compounds can be determined below $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in a reliable manner by test chamber methodology – that means with sufficient precision and reproducibility.

1 Einleitung

Die Prüfung der Emission flüchtiger organischer Stoffe aus Bauprodukten gewinnt seit Anfang der 90er Jahre zunehmend an Bedeutung. Eine wachsende Anzahl von frei-

willigen Qualitätskennzeichnungen beeinflusst den Markt zugunsten emissionsarmer Bauprodukte (EMICODE, GuT, M1, Blauer Engel und andere). Der Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten (AgBB) legte im Jahre 2002 ein Konzept für hygienische Anforderungen an Bauprodukte vor [1], das im Rahmen des Zulassungsverfahrens für schwer entflammable Bodenbeläge vom Deutschen Institut für Bautechnik (DIBt) angewendet wird [2]. Vor diesem Hintergrund ist die Zuverlässigkeit der Prüfmethode von entscheidender Bedeutung. Aufgrund der Komplexität der Prüftechnik ist diese Forderung nicht leicht zu erfüllen, wie frühere Ringversuche zeigten [3].

Die Gemeinschaft Emissionskontrollierte Verlegewerkstoffe e. V. (GEV) wurde gegründet, um emissionsarme Verlegewerkstoffe (Bodenbelagsklebstoffe, Spachtelmassen, Grundierungen, Verlegeunterlagen und andere) mit dem EMICODE® zu kennzeichnen [4; 5]. Zur Überprüfung der GEV-Prüfmethode führte die GEV im Zeitraum von April bis Juni 2003 einen zweiten Ringversuch durch. An dem Ringversuch nahmen 20 Laboratorien aus sieben Staaten teil (Tabelle 1). Die Teilnahme erfolgte nach einem Aufruf der GEV auf freiwilliger Basis. Die Ergebnisse wurden zur Überprüfung der GEV-Prüfmethode verwendet. Zusätzlich wurden die Daten genutzt, um die praktische Anwendbarkeit des AgBB-Bewertungsschemas für Bauprodukte zu erproben.

Tabelle 1. Liste der teilnehmenden Laboratorien.

ALAB, Berlin (Analytik) und Institut für Umwelt und Gesundheit, Fulda (Prüfkammer, Probenahme)
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin
BRE Environment, Großbritannien
eco-Umweltinstitut, Köln
ERGO, Hamburg
Eurofins, Dänemark
Finnish Institute Occupational Health (FIOH)
Fraunhofer WKI, Braunschweig
ihd – Institut für Holztechnologie, Dresden
LGA Bayern, Nürnberg
Mapei S.p.A., Italien
MPA, Weimar
Österreichisches Textilforschungsinstitut ÖTI
Österreichisches Forschungsinstitut ÖFI
Textiles Flooring Institute, Aachen
TÜV Nord Umweltschutz, Hamburg
TÜV Produkt und Umwelt, Köln
TÜV Süddeutschland, München
Universidade de Porto, Faculdade De Ciencias, Depart. Quimica
VTT, Finnland

(Die Reihenfolge in dieser Tabelle stimmt nicht mit der Reihenfolge oder der Nummerierung in späteren Tabellen überein).

Dr. Udo Windhövel,

Henkel KGaA, Düsseldorf, Vorsitzender Technischer Beirat GEV.

Dipl.-Chem. Reinhard Oppl,

Eurofins Danmark, Hamburg.

Tabelle 2. Abgefragte Parameter.

<p>Probe und Prüfling</p> <p>Datum des Probeneingangs Datum des Beginns der Prüfungen Datum der Probenahme an der Prüfkammer Datum des Versands der Messrohre an GEV zur zentralen Analyse bei Eurofins Datum der Laboranalyse Homogenisierung der Probe vor Anfertigung des Prüflings (Technik) Auftragsmenge des Klebstoffs auf Glasplatte</p>
<p>Prüfkammer</p> <p>Größe der Prüfkammer Wandmaterial der Prüfkammer Beladung der Prüfkammer Platzierung des Prüflings in der Prüfkammer (Boden, Mitte, anderer Ort) Datum der letzten Prüfung der Luftdurchmischung Ergebnisse der letzten Prüfung der Luftdurchmischung Datum der letzten Prüfung der Wiederfindung aus der Prüfkammer Ergebnisse der letzten Prüfung der Wiederfindung aus der Prüfkammer Einsatz einer Zwischenlagerungskammer vor der Prüfung nach 10 Tagen?</p>
<p>Betrieb der Prüfkammer</p> <p>Temperatur während der Prüfung Relative Luftfeuchte der Zuluft während der Prüfung (Median und Bereich, in %) Relative Luftfeuchte der Kammerluft nach 10 Tagen (wenn gemessen, in %) Luftdurchflussrate während der Prüfung Luftwechselrate während der Prüfung Luftgeschwindigkeit 1 cm oberhalb des Prüflings (wenn gemessen)</p>
<p>Luftprobenahme an der Prüfkammer nach 10 Tagen</p> <p>Adsorbens zur Probenahme Dauer der Probenahme Probenahmeflussstrom Probenahmeflussvolumen</p>
<p>Thermodesorption</p> <p>Name des Thermodesorbers Desorptionstemperatur in °C Dauer der Thermodesorption Temperatur der Transfer Line in °C Betriebsparameter der Kühlfalle</p>
<p>Analyse</p> <p>Name des Gaschromatografen GC-Säule (Bezeichnung, Typ, Innendurchmesser, Länge usw.) Bezeichnung des Detektors Betriebsparameter des Detektors Externer oder interner Standard zur Kalibrierung Einpunkt- oder Mehrpunkt-Kalibrierung</p>

2 Methodik

Von einem Mitgliedsunternehmen der GEV wurde ein handelsüblicher Dispersionsklebstoff mit relevanten semi-volatilen organischen Stoffen (SVOC) angereichert (Stearinsäuremethylester in technischer Qualität). Dieser speziell angefertigte Klebstoff wurde von einem anderen Mitgliedsunternehmen der GEV in gleiche Teile aufgeteilt und an die Teilnehmer des Ringversuchs versandt.

Zusätzlich erhielten die Teilnehmer mit Tenax TA gefüllte Messrohre, die parallel zu den eigenen Messungen mit Prüfkammerluft zu beaufschlagen waren und dann zentral bei Eurofins Danmark vermessen werden sollten. Aus dem Vergleich der zentral ausgewerteten Messrohre mit den individuell ermittelten Ergebnissen versprach sich die GEV neue Erkenntnisse über den Einfluss

- der Prüfkörpervorbereitung und des Betriebs der Prüfkammer und

- der nachfolgenden Analytik auf das Gesamtergebnis der VOC-Bestimmung.

Nach Ablauf der zehntägigen Lagerung in der Prüfkammer sollten folgende Parameter gemessen werden:

- TVOC gemäß GEV-Prüfmethode von 2002 (Identifizierung und Quantifizierung der maximal zehn größten Einzelstoffe sowie alle anderen Stoffe als Toluoläquivalent, rechnerische Korrektur auf einen Klebstoffauftrag von 300 g/m²),
- TVOC gemäß GEV, jedoch ohne Korrekturrechnung für die Auftragsmenge,
- TVOC gemäß ISO 16000-6 (als Toluoläquivalent im Intervall n-Hexan bis n-Hexadecan auf einer unpolaren Säule),
- alle Einzelstoffe ab 5 µg/m³,
- Blindwerte aus der Prüfkammer ohne Prüfling waren ggf. vom Messwert abzuziehen.

Die Ergebnisse wurden von jedem Teilnehmer in eine Tabelle eingetragen. In der gleichen Tabelle wurden Angaben zur technischen Durchführung der Prüfung abgefragt (vgl. **Tabelle 2**). Die Messergebnisse der Teilnehmer und die zusätzlichen Angaben zur Durchführung der Prüfungen wurden von der GEV anonymisiert und an Eurofins Danmark zur Auswertung übergeben. In diese Auswertung wurden auch die Ergebnisse der zentral durchgeführten Analysen einbezogen. Anschließend bewertete der Technische Beirat der GEV diese Auswertung.

3 Messtechnik

Die Teilnehmer sollten aus dem angelieferten Klebstoffmuster einen Prüfling nach den Maßgaben der GEV anfertigen (300 ± 50 g/m² auf Glasplatte, Oberfläche strukturiert mit B1-Zahnrad) und unter den in der GEV-Prüfmethode enthaltenen Vorgaben zehn Tage lang in einer Prüfkammer lagern (25 °C, 50 % relative Feuchte der Zuluft, halber Luftwechsel, Beladung 0,4 m²/m³). Die GEV-Prüfmethode legt nicht alle Details der Probenahme und der Analytik fest, sondern gibt nur einen Rahmen vor und bezieht sich ansonsten auf die Normen EN 13419 und ISO 16000.

Die Messrohre zur zentralen Auswertung wurden von Eurofins Danmark mit einer Bedienungsanleitung sowie mit einem Werkzeug zum sicheren Verschließen an die Teilnehmer geliefert. Darunter waren zwei fertig montierte Sets aus Haupt- und Backup-Rohr (zur parallelen Doppelprobenahme) sowie zwei Blindrohre. Ein Blindrohr sollte im Prüflabor des Teilnehmers geöffnet und sofort wieder verschlossen werden (Laborblindprobe), während das zweite Blind-

Tabelle 3. TVOC-Ergebnisse.

Labor bzw. Auswertung	TVOC in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ GEV-Methode (2002)	TVOC in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ GEV-Methode (2002)	TVOC in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ GEV-Methode ohne Korrektur- rechnung	TVOC in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ISO 16000-6 (Toluol- äquivalent)	TVOC in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ISO 16000-6 (Toluol- äquivalent)	Anzahl der angegebenen Einzelstoffe
	Teilnehmer	Eurofins	Teilnehmer	Teilnehmer	Eurofins	Teilnehmer
Median	428	480	495	339	494	14,5
Mittelwert	485	627	501	369	602	14,4
relative Standardabweichung in %	45	56	42	56	49	35
minimaler Wert	52	309	53	67	317	5
maximaler Wert	784	1 692	751	751	1 293	23
D	685	309	726	681	317	17
E	52	609	53	71	565	8
F	719	421	719	309	390	13
G	295	1 017	339	247	1 100	9
H	470	526	495	67	530	13
I	590	460	720	630	458	20
J	?	352	?	?	382	10
L	406	715	447	418	851	20
M	689	855	689	692	835	18
O	147	561	150	125	542	7
P	740	1 306	733	751	1 293	15
Q	683	453	590	562	370	18
R	374	421	413	208	448	14
S	766	418	751	437	380	21
T	281	463	375	225	607	16
U	390	708	390	345	602	13
V	428	399	523	339	437	23
W	328	496	293	265	390	11
X	380	356	390	360	335	17
Y	784	1 692	719	287	1 200	5

rohr während der ganzen Zeit nicht geöffnet werden sollte (Transportblindprobe). Die Teilnehmer gaben Datum, Dauer und Luftvolumen der Probenahme an.

Die Rohre wurden zwischen dem Eintreffen und der Analyse bei Raumtemperatur gelagert. Die Analyse der beiden parallel belegten Messrohr-Sets erfolgte bei Eurofins in verschiedenen Gerätedurchläufen. Die Analyse erfolgte unter folgenden Bedingungen:

- Desorption: 7 min bei 300 °C,
- Transferleitung: 225 °C,
- Kühlfalle (mit Tenax TA gefüllt): -28 °C, erhitzt auf 300 °C,
- Gaschromatografie: HP GC1800A mit MSD, Säule: HP-MS 1, Länge: 50 m, Durchmesser: 0,25 mm, Filmdicke: 0,25 μm , Temperaturprogramm: 5 min. 50 °C, dann 15 °C/min bis 300 °C.

Die Ergebnisse wurden in eine gemeinsame Tabelle eingetragen und über einen Kennbuchstaben den entsprechenden Ergebnissen des jeweiligen Labors zugeordnet. Fast alle Ergebnisse sind Mittelwerte aus Doppelbestimmungen.

4 Ergebnisse

4.1 TVOC-Ergebnisse der Teilnehmer

Ein Teilnehmer (Labor J) lieferte keinen eigenen TVOC-Wert, sondern nur Ergebnisse für Einzelstoffe. Eurofins analysierte die Messrohre, die von den Teilnehmern vor Ort an ihren jeweiligen Prüfkammern belegt worden waren. Der Hinweis „Korrekturrechnung“ in **Tabelle 3** bezieht sich auf die Vorgabe in der GEV-Methode, das Ergebnis rechnerisch auf einen Klebstoffauftrag von 300 g/m² zu normieren.

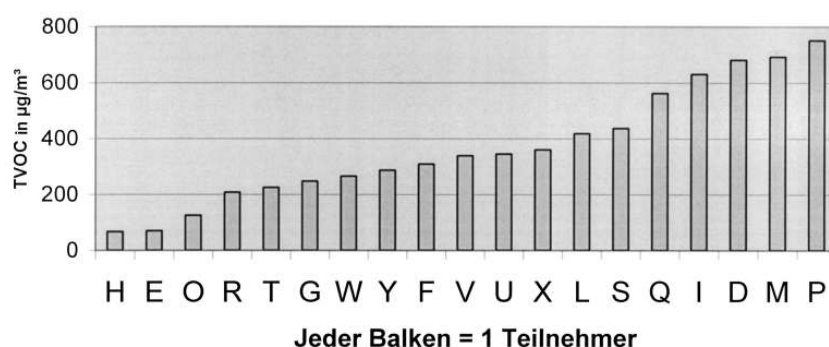


Bild 1. TVOC-Ergebnisse der Teilnehmer (gemäß ISO 16000-6).

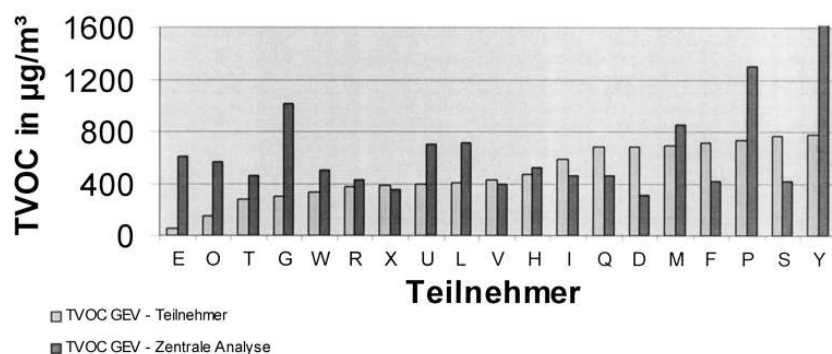


Bild 2. TVOC-Ergebnisse der Teilnehmer und zentralen Auswertung (gemäß GEV).

Tabelle 4. Am häufigsten gefundene VOC.

Name	CAS	Gefunden durch ... Teilnehmer	Median in µg/m³	Min in µg/m³	Min** in µg/m³	Max in µg/m³
Essigsäure	64-19-7	10	19	0	6	98
1,2-Ethandiol/Ethylenglykol	107-21-1	14	188	0	12	471
1,2-Propandiol/Propylenglykol	57-55-6	7	15	0	9	27
2-Ethyl-1-hexanol	104-76-7	20	58	30	30	121
2-Ethylhexylacetat	103-09-3	16	9	0	3	26
Borneol	464-45-9*	9	6	0	5	35
alpha-Terpineol	20126-76-5*	17	30	0	8	60
Nopol	128-50-7*	17	91	0	5	139
Longicyclen	1137-12-8	12	9	0	5	25
Longifolen	475-20-7	19	22	0	8	45

*: Dieser Stoff wird unter mehreren CAS-Nummern geführt.

** : Dies ist der kleinste Wert von den Laboratorien, die den jeweiligen Stoff überhaupt gefunden haben.

Angesichts einer typischen laborinternen Streuung von ± 20 % (relative Standardabweichung) sind Angaben mit drei oder vier signifikanten Ziffern nicht sinnvoll. Dennoch wurden hier solche Angaben unverändert übernommen, auch wenn es sich um eine rein rechnerische Genauigkeit handelt.

Die Ergebnisse zeigten für TVOC eine Streuung in der gleichen Größenordnung wie von früheren Ringversuchen bekannt (Bild 1) (mit einem Faktor 15 zwischen dem kleinsten und dem größten Wert sowie, je nach Messparameter, 42 bis 56 % relativer Standardabweichung um den Mittelwert).

4.2 Zentrale Auswertung von Messrohren

Die Auswertung von Messrohren in einem zentralen Labor sollte Hinweise darauf geben, ob die wesentlichen Quellen für unterschiedliche Ergebnisse in der Analytik oder in der Handhabung von Probenpräparation und Prüfkammer zu finden sind. Allerdings ist nicht bekannt, ob das zentrale Labor oder einer der Teilnehmer am dichtesten am „wahren“ Wert liegt, weil dieser „wahre“ Wert nicht bestimmt werden kann. Die zentrale Auswertung von Messrohren, die von den Teilnehmern an den jeweiligen Prüfkammern belegt worden waren, führte nicht zu den erwarteten homogeneren Ergebnissen (vgl. Tabelle 3 sowie Bild 2). Eine Detailbetrachtung der Ergebnisse zeigte in einigen Fällen, dass die beiden Messrohre sehr unterschiedliche Ergebnisse aufwiesen. Der Grund liegt wahrscheinlich darin, dass mehrere Labors, die normalerweise mit anderen Messrohren arbeiten, Fehler bei der Probenahme mit den Rohren des zentral auswertenden Labors gemacht haben. Bei solchen Abweichungen wurde nur der plausiblere Wert aus der Doppelbestimmung

in die Auswertung einbezogen, anderenfalls wären die Unterschiede noch größer ausgefallen. Als weniger wahrscheinlich gilt die prinzipielle Möglichkeit, dass die zentrale Auswertung größeren Schwankungen unterliegt als die Analytik der anderen Laboratorien. Gegen diese Möglichkeit spricht, dass das zentrale Labor eine Streuung der Ergebnisse von maximal 20 % ausweist (relative Standardabweichung um den Mittelwert). Somit wurde das Ziel verfehlt, mit diesen an einer zentralen Stelle durchgeführten Analysen mehr Klarheit darüber zu gewinnen, ob die Hauptursache für unterschiedliche Ergebnisse eher bei der Probenpräparation und Prüfkammer oder aber bei der Analyse zu suchen sind.

4.3 Ergebnisse für Einzelstoffe

Die Identifizierung der Einzelstoffe durch die Teilnehmer führte zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen. Die Anzahl der identifizierten Einzelstoffe betrug zwischen fünf und 21. Die Stoffe in Tabelle 4 sind die zehn am häufigsten gefundenen VOC. Tabelle 5 enthält Einzelergebnisse für die drei Einzelstoffe mit den höchsten Konzentrationsangaben.

5 Diskussion

5.1 Allgemeines

Die GEV-Prüfung besteht aus folgenden Teilschritten:

1. Entnahme eines Musters (i. d. R. durch den Hersteller oder Importeur)
2. luftdichte Verpackung und Versand an das Prüflabor
3. Entnahme oder Anfertigung eines Prüflings aus dem Muster

Tabelle 5. Ergebnisse für ausgewählte Einzelstoffe.

Labor bzw. Auswertung	Angegebene Einzelstoffe Anzahl	Identifizierte Einzelstoffe Anzahl	Ethylenglykol in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ vgl. Bild 3	Nopol in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	2-Ethyl-1- hexanol in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ vgl. Bild 4
Median	15	13	27	78	58
Mittelwert	14	14	120	75	64
relative Standardabweichung in %	35	35	125	64	34
minimaler Wert	5	5	0	0	30
maximaler Wert	23	21	471	139	121
D	17	16	230	100	58
E	8	8	20	5	30
F	13	13	414	75	58
G	9	9	–	66	121
H	13	13	199	49	56
I	20	20	300	71	66
J	10	10	–	–	46
L	20	19	55	92	57
M	18	17	17	–	57
O	7	7	–	45	84
P	15	15	177	139	55
Q	18	18	207	–	83
R	14	13	–	102	49
S	21	20	252	135	72
T	16	11	–	51	73
U	13	13	28	125	35
V	23	21	25	135	65
W	11	8	–	81	44
X	17	17	12	130	62
Y	5	5	471	91	103

–: Nicht identifiziert/nicht angegeben.

4. Einbringen und Lagerung des Prüflings in der Prüfkammer und Spülen mit gereinigter Luft bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte der Zuluft, bei einem halben Luftwechsel pro Stunde

5. Probenahme aus der Ausgangsluft der Kammer zu festgelegten Zeitpunkten

6. Analyse (Identifizierung und Quantifizierung)

7. Berechnungen

8. Berichterstellung

Jeder Teilschritt ist für Fehler anfällig. In dem vorliegenden Ringversuch wurden die Schritte 1 und 2 zentral und einheitlich durchgeführt. Für Schritt 8 gab es ein elektronisches Berichtsformular sowie eine Handlungsanleitung. Der Einfluss der Schritte 3 bis 7 wurde anhand der Ergebnisse und der zusätzlichen Angaben der Teilnehmer näher untersucht.

5.2 Analyse verschiedener Einflussfaktoren

Hätten die Schritte 3 bis 5 (Prüfling, Prüfkammer, Luftprobenahme) einen dominierenden Einfluss auf die Ergebnisse, würden alle Messparameter eine große Streuung aufweisen. Ein Vergleich der Ergebnisse für Ethylhexanol mit den anderen Einzelstoffen zeigt jedoch, dass die Streuung der Ergebnisse sehr unterschiedlich ist, vgl. Tabelle 5.

Am Beispiel von Ethylhexanol konnte gezeigt werden, dass eine Streuung der Ergebnisse von weniger als 40 % möglich ist (**Bild 3**), während die quantitativen Ergebnisse für andere Einzelstoffe erheblich stärker schwankten (**Bild 4**). Hinzu kommt, dass viele Einzelstoffe nur von einem Teil der Labore gefunden wurden (vgl. Tabelle 4). Dies wirkt sich auch auf die Summenergebnisse (TVOC) aus, da sich diese aus den Einzelergebnissen zusammensetzen.

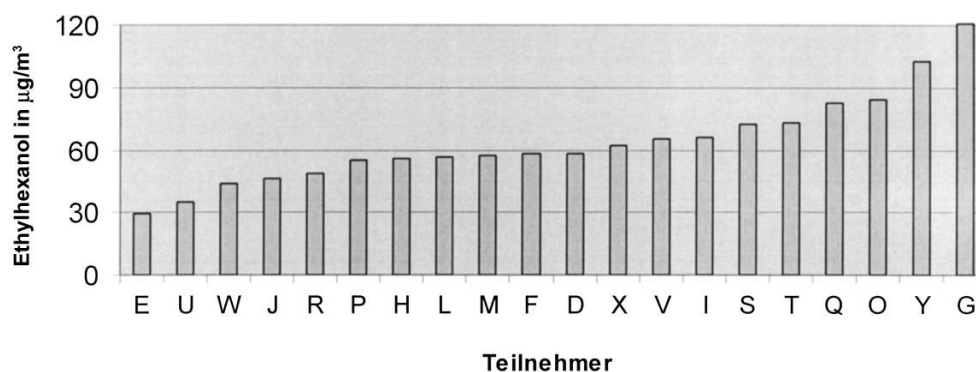


Bild 3. Ergebnisse der Teilnehmer für 2-Ethyl-1-hexanol.

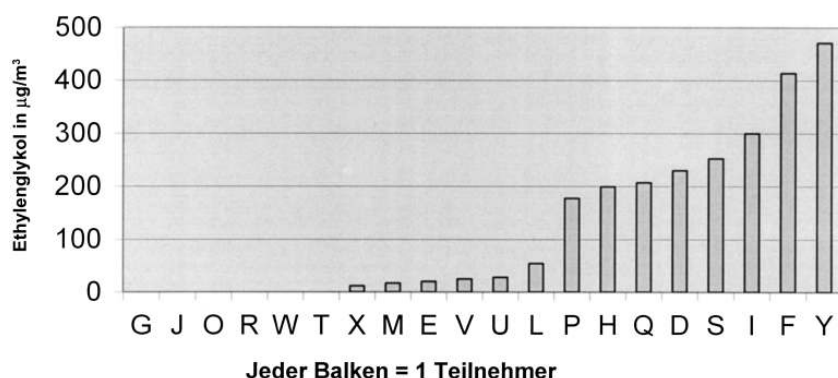


Bild 4. Ergebnisse der Teilnehmer für Ethylenglykol.

Tabelle 6. Auswertung des TVOC (in µg/m³ nach GEV-Prüfmethode 2002) für besonders relevante Parameter.

Parameter	Wert	Anzahl Messergebnisse	Min bis Max	Median	Mittelwert	relative Standardabweichung in %
Auftragsmenge in g/m²	250 bis 350	15	52 bis 784	470	507	46
	Größer oder kleiner	4	281 bis 590	362	399	36
dito, aber TVOC ohne Korrekturrechnung	250 bis 350	15	53 bis 751	495	504	45
	Größer oder kleiner	4	339 bis 720	449	489	35
Platzierung des Prüflings	Auf dem Boden	11	52 bis 784	428	458	53
	In der Mitte der Kammer	8	281 bis 766	498	521	38
Effektivität der Luftdurchmischung	Gemäß EN 13419	7	328 bis 740	360	464	48
	Nicht normgemäß	8	147 bis 681	577	521	43
Bestimmung der Wiederfindung	Gemäß EN 13419	10	52 bis 740	377	397	56
	Keine Angabe oder nicht normgemäß	9	295 bis 784	683	582	31
Thermodesorptionssystem	PerkinElmer	11	52 bis 784	406	434	54
	Gerstel	5	295 bis 740	685	624	30
Desorptionstemperatur	250 bis 300 °C	10	295 bis 784	417	484	35
	> 300 °C	7	147 bis 766	689	532	48
Temperatur der Transferline	bis 225 °C	9	147 bis 784	428	480	50
	> 225 °C	9	52 bis 740	406	477	47
Teilnahme schon am 1. GEV-Ringversuch	ja	13	147 bis 784	590	546	37
	nein	6	52 bis 689	342	352	59

Dies legt nahe, dass die Hauptursache für unterschiedliche Ergebnisse nicht in den Schritten 3 bis 5 (Probenpräparation, Prüfkammer, Luftprobenahme) zu finden ist, sondern vielmehr in der Analytik und den Berechnungen (Schritte 6 und 7). Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass die näher untersuchten technischen Parameter (Tabelle 2), wie z. B.

- Zeitpunkt der Prüfung,
- Homogenisierung des Klebstoffmusters,
- Auftragsmenge,
- Größe der Prüfkammer,
- Wandmaterial der Prüfkammer,
- Effektivität der Luftdurchmischung in der Prüfkammer,
- Platzierung des Prüflings auf dem Boden oder in der Mitte der Prüfkammer,

keine eindeutigen Zusammenhänge mit den Ergebnissen lieferten. Wenn sich überhaupt Unterschiede ergaben, dann waren die Unterschiede nicht größer als die relative Standardabweichung der Ergebnisse. Zu berücksichtigen ist jedoch, dass aufgrund der geringen Fallzahl eine rein statistische Auswertung kaum sinnvoll ist und stattdessen ergänzende Plausibilitätsbetrachtungen erforderlich sind. **Tabelle 6** zeigt die Auswertungen für jene Parameter, die besonders relevante Informationen lieferten.

Die Problematik der Interpretation lässt sich an dem Parameter „Platzierung des Prüflings auf dem Boden oder in der Mitte der Prüfkammer“ erkennen. Median und Mittelwert deuten auf höhere Werte bei Platzierung in der Mitte der Prüfkammer hin, was plausibel wäre, wenn am Boden der Prüfkammer keine vollständige Durchmischung der Luft gegeben wäre. Andererseits enthalten die beiden Datenmengen sowohl hohe wie niedrige Ergebnisse, so dass dieser Parameter offenbar keinen bestimmenden Einfluss auf das Ergebnis hat.

Im Unterschied zu anderen Ringversuchen deuten die Daten in Tabelle 6 an, dass der Einsatz des Gerstel-Thermodesorbbers zu höheren Ergebnissen führt. Angesichts der geringen Fallzahl (fünf Ergebnisse) verwundert es nicht, dass sich dieses Ergebnis bei späteren noch unveröffentlichten Ringversuchen nicht bestätigt hat.

Zur Klärung der Hypothese, ob der Zugewinn an Erfahrung durch eine Teilnahme an Ringversuchen und die anschließende Auswertung das Ergebnis beeinflusste, wurden die Ergebnisse jener Teilnehmer, die bereits am ersten GEV-Ringversuch im Jahre 2000 teilgenommen hatten, mit den Ergebnissen der Teilnehmer verglichen, die erstmals beim zweiten Ringversuch im Jahre 2005 teilnahmen. Die Labora-

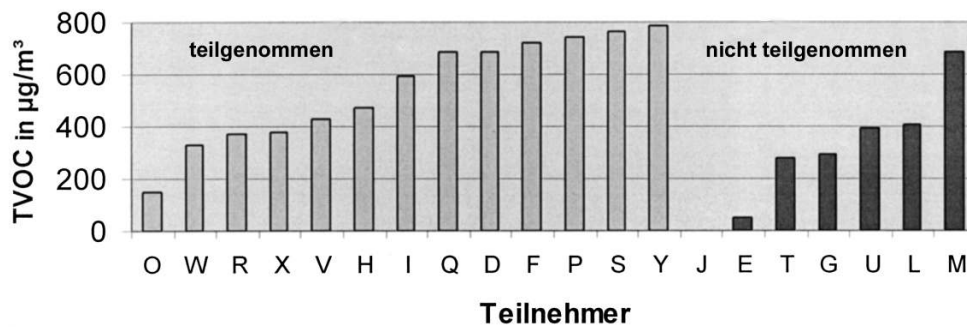


Bild 5. Vergleich der Ergebnisse für TVOC (nach GEV-Methode) zwischen Erstteilnehmern und solchen, die bereits an einem früheren GEV-Ringversuch teilgenommen hatten.

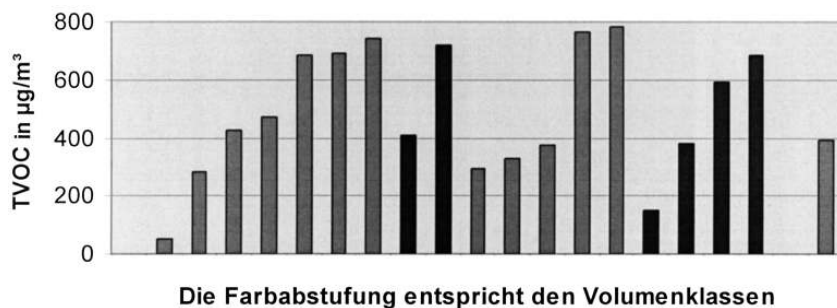


Bild 6. Vergleich der Ergebnisse für TVOC (nach GEV-Methode) bei Einsatz unterschiedlich großer Prüfkammern.

torien, die bereits am ersten GEV-Ringversuch teilgenommen hatten, erzielten im Mittel höhere Ergebnisse als die anderen Teilnehmer. Andererseits enthalten die beiden Datenmengen sowohl hohe als auch niedrige Ergebnisse, so dass offenbar auch dieser Parameter keinen bestimmenden Einfluss auf das Ergebnis hat. Diese Ergebnisse sind in Bild 5 dargestellt.

Insgesamt sind die Unterschiede zwischen den jeweiligen Datenmengen für die in Tabelle 6 genannten Parameter nicht groß genug, um allgemein gültige Schlussfolgerungen sicher ableiten zu können.

Die Größe der Prüfkammer wurde in fünf Volumenklassen beschrieben und in Bild 6 gegen das TVOC-Ergebnis aufgetragen. Aufgrund der geringen Fallzahl war eine statistische Betrachtung nicht sinnvoll. Eine qualitative Betrachtung legt nahe, dass im Bereich von ca. 100 bis 1 000 l kein Zusammenhang zwischen dem Volumen der Prüfkammer und dem Ergebnis besteht.

Weitere Parameter: 15 Prüfkammern bestanden aus Edelstahl, vier Kammern aus Glas und eine Kammer aus Plexiglas. Drei Laboratorien verwendeten eine GC-Säule des Typs HP-1 oder vergleichbar, neun Laboratorien arbeiteten mit HP-5 oder vergleichbaren Säulen, sieben Laboratorien verwendeten andere GC-Säulen. Zwei Laboratorien verwendeten einen FID-Detektor zur Quantifizierung, 17 dagegen einen massenselektiven Detektor oder ein Massenspektrometer. Die Ergebnisse zeigten jedoch keinerlei Zusammenhang zwischen den TVOC und den oben genannten Parametern.

5.3 Auswertung der Ergebnisse nach dem AgBB-Bewertungsschema

Anhand der vorliegenden Ergebnisse aus dem Ringversuch wurde die Praktikabilität des Konzepts zur gesundheitlichen Bewertung nach AgBB [1] überprüft (s. a. *Däumling, C. et al.*, S. 90). Im Unterschied zur VOC-Prüfung nach zehn Tagen gemäß GEV findet die Probenahme für die einzelstoffliche Bewertung nach dem AgBB-NIK-Konzept zwar erst nach 28 Tagen statt, so dass der hier untersuchte Klebstoff im Realfall

wahrscheinlich zu einem anderen, deutlich niedrigeren Ergebnis (weniger Stoffe in geringerer Konzentration) geführt hätte. So war das Ziel der folgenden Betrachtung auch nicht, die Bewertung eines Klebstoffs vorzunehmen. Vielmehr stand die Robustheit der Prüfmethode und des Bewertungskonzepts an sich im Vordergrund des Interesses, weshalb die etwas höheren Konzentrationen bei der VOC-Prüfung bereits nach zehn Tagen eine aussagekräftigere Auswertung der Ergebnisse ermöglichen sollte.

Die Bewertung von Bauprodukten nach dem AgBB-Schema besteht einerseits aus der Betrachtung der Summenparameter TVOC und SVOC und andererseits aus dem Vergleich der Ergebnisse für Einzelstoffe mit den sog. NIK-Werten [1; 2]. Unabhängig davon, ob die Probenahme nach zehn Tagen (GEV) oder nach 28 Tagen (AgBB) erfolgt, ist mit Schwankungen der Ergebnisse im o. a. Bereich zu rechnen. Im Fall einzelner Stoffe können die Unterschiede manchmal erfreulich gering (siehe z. B. Ethylhexanol) oder auch unerfreulich groß (siehe z. B. Ethylenglykol) ausfallen.

Die gesundheitliche Bewertung nach AgBB [1] stellt jedoch nicht nur an die Genauigkeit der quantitativen Aussage hohe Ansprüche, sondern erfordert auch eine möglichst eindeutige Identifizierung, da davon die entscheidende Zuordnung der NIK-Werte und die verlässliche gesundheitliche Produkteinstufung abhängt. Fehlerhafte Zuordnung und Unterschiede in der Quantifizierung haben in der Praxis dramatische Folgen: So wäre der im Ringversuch beprobte Testklebstoff von acht Labors abgelehnt, von zwölf Labors wahrscheinlich zugelassen worden. In einigen Fällen (Labors G, H, L, P, V) liegen die Werte nur knapp unter oder über den AgBB-Einstufungswerten, so dass hier auch Zweifel hätten auftreten können (siehe Tabelle 7).

Die Ablehnung resultiert in fünf Fällen aus einer deutlichen Überschreitung des R-Wertes, in den beiden anderen Fällen aus einer zu hohen Summe von Stoffen ohne NIK. In mindestens sieben Fällen unterschreiten die ermittelten Werte die gesetzten Grenzen so klar, dass im Endergebnis die Wahl des Prüflabors das Ergebnis stärker bestimmt als die untersuchte Probe.

Tabelle 7. Einzelstoffbewertung nach AgBB-Schema [1].

Labor	R-Wert	Ergebnis	Summe der Stoffe ohne NIK in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Ergebnis	Gesamt-Bewertung
Anforderung gemäß AgBB	1		100		
Median	0,296		43		
Mittelwert	0,611		79		
relative Standardabweichung in %	98		127		
minimaler Wert	0,065		0		
maximaler Wert	1,914		375		
D	1,311	Überschreitung	44	in Ordnung	negativ
E	0,154	in Ordnung	7,55	in Ordnung	positiv
F	1,79	Überschreitung	22,9	in Ordnung	negativ
G	0,09	in Ordnung	84,5	in Ordnung	positiv
H	0,897	knapp in Ordnung	30,76	in Ordnung	positiv
I	1,398	Überschreitung	18	in Ordnung	negativ
J	0,089	in Ordnung	31,3	in Ordnung	positiv
L	0,413	in Ordnung	84,5	in Ordnung	positiv
M	0,366	in Ordnung	312	Überschreitung	negativ
O	0,065	in Ordnung	9	in Ordnung	positiv
P	1,028	knappe Überschreitung	36,5	in Ordnung	positiv
Q	0,946	knapp in Ordnung	199	Überschreitung	negativ
R	0,235	in Ordnung	12,4	in Ordnung	positiv
S	1,428	Überschreitung	28	in Ordnung	negativ
T	0,204	in Ordnung	47	in Ordnung	positiv
U	0,249	in Ordnung	5,6	in Ordnung	positiv
V	0,414	in Ordnung	95	knapp in Ordnung	positiv
W	0,175	in Ordnung	122,6	Überschreitung	negativ
X	0,204	in Ordnung	42	in Ordnung	positiv
Y	1,914	Überschreitung	0	in Ordnung	negativ

6 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die Ergebnisse zeigten für TVOC und mehrere Einzelstoffe eine Streuung in der gleichen Größenordnung wie von früheren Ringversuchen bekannt (Faktor 15 zwischen dem kleinsten und dem größten Wert sowie über 42 bis 56 % relative Standardabweichung um den Mittelwert). Für eine große Anzahl Einzelstoffe war die Streuung der Ergebnisse wesentlich größer.

Die meisten der untersuchten Einflussgrößen aus den Bereichen Probenpräparation, Prüfkammer und Analysentechnik zeigten keinen oder nur einen schwachen Zusammenhang mit den Ergebnissen der Ringversuchsteilnehmer. Die wichtigste Einflussgröße ist im Bereich der Analytik anzusiedeln, hier speziell in der Identifizierung der Einzelstoffe, vgl. Tabelle 4. Wenn die Zahl der identifizierten Stoffe zwischen fünf und 21 schwankt, dann werden unterschiedliche relative Responsefaktoren zur Quantifizierung herangezogen und die Ergebnisse sowohl des Einzelstoffs als auch des Summenwerts unterschiedlich berechnet.

Darüber hinaus gibt es für manche Einzelstoffe große Unterschiede bei der quantitativen Angabe. Da die GEV-Prüfmethode für sehr polare Stoffe wie Ethylenglykol nicht optimal ist, ist es schwierig, Kalibrierung und Wiederfindung zuverlässig zu bestimmen. Dies zeigt insbesondere die Gegenüberstellung von Ethylenglykol und 2-Ethyl-1-hexanol (0 bis $471 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bzw. 30 bis $121 \mu\text{g}/\text{m}^3$ – vgl. Tabelle 5 sowie Bilder 3 und 4). Die Vergleichbarkeit der Prüfmethode hängt außerdem von der Verfügbarkeit von Kalibrierstandards der

gemessenen Einzelstoffe ab, wie das Beispiel des Sesquiterpens Nopol zeigt (0 bis $139 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Man sollte erwarten, dass sich diese Probleme weniger stark auswirken, wenn alle Stoffe als Toluoläquivalent bestimmt werden, unabhängig davon, wie der stoffspezifische Responsefaktor ist. TVOC gemäß ISO 16000-6 wird auf diese Weise berechnet und mittlerweile lehnt sich auch die GEV an diese Bestimmungsmethode an [6]. Tatsächlich ist aber die Streuung der Ergebnisse für TVOC gemäß ISO 16000-6 etwas größer als für TVOC gemäß der GEV-Methode aus dem Jahre 2002. Dies legt die Schlussfolgerung nahe, dass die Quantifizierung von den Teilnehmern nicht einheitlich gehandhabt wurde.

Insgesamt ergibt sich somit, dass die Kalibrierung des analytischen Systems aus Thermodesorber, Gaschromatograf und Massenspektrometer sowie die Identifizierung und quantitative Berechnung der Ergebnisse die Hauptursache für unterschiedliche Ergebnisse aus verschiedenen Laboratorien darstellen.

Dieses Ergebnis entspricht auch den Ergebnissen früherer Ringversuche [3]. Eine Streuung der Ergebnisse aus verschiedenen Messlabors um ± 40 bis 50 % (relative Standardabweichung des Mittelwerts) ist heute Stand der Technik für VOC-Messungen in Prüfkammern. Dies bedeutet aber auch, dass sich die Extremwerte mindestens um den Faktor 10 unterscheiden können.

Eine Streuung der Messergebnisse in dieser Größenordnung ist für den Anwender dieser Prüfungen nicht akzeptabel. Wenn die Auswahl des Messlabors darüber entscheidet, ob

bestimmte Einstufungskriterien bestanden werden oder nicht, dann sind diese Prüfungen nicht geeignet, das VOC-Emissionsverhalten von Produkten auf objektive Weise zu beschreiben. Dies gilt ganz besonders, wenn neue Anforderungen formuliert werden, bei denen Einzelstoffe bereits ab einer Konzentration von $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ mit teilweise sehr niedrigen Einstufungswerten verglichen werden sollen [1; 2]. Die einzigen praktikablen Lösungen sind die Berücksichtigung der Streubreite der Prüfergebnisse bei der Entscheidung über die Zulassung eines konkreten Produkts sowie die Beschränkung der prüfenden Laboratorien auf solche routinierte Messlabors, die mehrfach in Ringversuchen ihre Befähigung bewiesen haben.

Die gesundheitliche Bewertung von Bauprodukten nach dem vorliegenden Ansatz [1; 2] anhand von Summenparametern (TVOC und SVOC) sowie einzelstofflicher Bewertung anhand von NIK-Werten scheidet derzeit an der nicht erreichbaren analytischen Genauigkeit und der mangelnden Reproduzierbarkeit. Es erscheint fragwürdig, ob überhaupt Anforderungen für Summenparameter oder Einzelstoffe unterhalb von $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ mit dem Prüfkammerverfahren zuverlässig bestimmt werden können, solange Prüflaboratorien mit sehr unterschiedlicher Qualifikation beteiligt sind. Neben den Schwierigkeiten bei der Quantifizierung von Stoffen ist vor allem die uneinheitliche Identifizierung ein Ärgernis für alle Beteiligten, die dem hohen Anspruch einer möglichst zuverlässigen gesundheitlichen Bewertung gerecht werden wollen. Wenn eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse aus verschiedenen Laboratorien erreicht werden soll, dann sind wahrscheinlich strenge Anforderungen an die Erfahrung der beteiligten Laboratorien erforderlich – über eine Akkreditierung der Prüfkammer-Prüfung gemäß ISO 17025 hinaus.

Die GEV hat kein formelles Zulassungsverfahren für Prüflabors. Prüfergebnisse aller Laboratorien, die gemäß ISO 17025 speziell für Prüfkammermessungen akkreditiert sind und ihre Eignung bewiesen haben, werden akzeptiert. Die Verantwortung für die Auswahl des Prüflabors liegt beim

jeweiligen Hersteller und Auftraggeber der Prüfung. Um Missbrauch auszuschließen, lässt die GEV regelmäßig Kontrollprüfungen an zufällig im Markt gezogenen Proben durchführen. Zusätzlich hat die GEV ein erfahrenes Prüfinstitut als Referenzlabor für den Fall von Unklarheiten oder Streitfällen benannt. Aufgrund dieser Maßnahmen kann mit ziemlich großer Sicherheit ausgeschlossen werden, dass ein Verlegewerkstoff nur aufgrund der Auswahl eines unerfahrenen Prüflabors als sehr emissionsarm bezeichnet wird. Auch anderen Organisationen mit VOC-Emissionsanforderungen ist eine entsprechende Qualitätskontrolle – auf welchem Wege auch immer – dringend zu empfehlen.

Literatur

- [1] Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten (AgBB): Vorgehensweise bei der gesundheitlichen Bewertung der Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) aus Bauprodukten. DIBt-Mitteilungen (2001) Nr. 1, S. 3-12. Aktualisierung: Juli 2004, www.umweltbundesamt.de.
- [2] Zulassungsgrundsätze zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten in Innenräumen – Stand Juni 2004. DIBt-Mitteilungen 35 (2004) Nr. 4, S. 119-141.
- [3] *Oppl, R.; Winkels, K.*: Uncertainty of VOC and SVOC measurement – How reliable are results of chamber emission testing? Proceedings Indoor Air Conference, Bd. II, S. 902-907. Monterey CA 2002.
- [4] GEV-Einstufungskriterien. Anforderungen an emissionskontrollierte Verlegewerkstoffe und Vergabe des EMICODE. Hrsg.: Gemeinschaft Emissionskontrollierte Verlegewerkstoffe – GEV, Düsseldorf 1999. www.emicode.com
- [5] GEV-Prüfmethode. Bestimmung flüchtiger organischer Verbindungen zur Charakterisierung emissionskontrollierter Verlegewerkstoffe. Hrsg.: Gemeinschaft Emissionskontrollierte Verlegewerkstoffe – GEV, Düsseldorf 2002.
- [6] GEV-Prüfmethode. Bestimmung flüchtiger organischer Verbindungen zur Charakterisierung emissionskontrollierter Verlegewerkstoffe. Hrsg.: Gemeinschaft Emissionskontrollierte Verlegewerkstoffe – GEV, Düsseldorf 2004. www.emicode.com.