

**Bundeforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft
Hamburg**

Leuschnerstraße 91, 21031 Hamburg

Arbeitsbericht

aus dem

Institut für Holzphysik und mechanische Technologie des Holzes

Nr. 2006 / 01

Abschlussbericht des FNR-Verbundvorhabens

ENTWICKLUNG VON KONZEPTEN ZUR REDUZIERUNG
VON VOC-EMISSIONEN AUS HOLZ UND HOLZWERKSTOFFEN
UNTER BERÜCKSICHTIGUNG DES HERSTELLUNGSPROZESSES
– GRUNDLAGENUNTERSUCHUNGEN –

von

Martin Ohlmeyer, Mathias Makowski,
Michael Schöler*, Joachim Hasch**, Christian Ulrich***

**Bundeforschungsanstalt
für Forst- und Holzwirtschaft
und
Zentrum Holzwirtschaft der
Universität Hamburg**

in Zusammenarbeit mit

*** Siempelkamp GmbH & Co KG**

und mit Unterstützung durch

**** Kronoply GmbH & Co KG**

und

***** IKP der Universität Stuttgart**



E-Mail: ohlmeyer@holz.uni-hamburg.de
Tel: 040 / 739 62-635
Fax: 040 / 739 62-480



Entwicklung von Konzepten zur Reduzierung
von VOC-Emissionen aus Holz und Holzwerkstoffen
unter Berücksichtigung des Herstellungsprozesses
– Grundlagenuntersuchungen –

– FKZ: 22001903 –

in Verbindung mit

– FKZ: 22005904 –

Abschlussbericht

Ausführende Institutionen:

Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft
Institut für Holzphysik und mechanische Technologie des Holzes
Leuschnerstraße 91
21031 Hamburg

Siempelkamp Maschinen- und
Anlagenbau GmbH & Co. KG
Siempelkampstraße 75
47083 Krefeld

Dr. Michael Schöler

Kronoply GmbH & Co KG
Wittstocker Chaussee 1
16909 Heiligengrabe

Dr. Joachim Hasch

Universität Stuttgart, IKP
Pfaffenwaldring 32
70569 Stuttgart

Christian Ulrich

Projektleiter:

Dr. Martin Ohlmeyer
ohlmeyer@holz.uni-hamburg.de
Tel.: 040 / 739 62 635
Fax: 040 / 428 912 925

Projektbearbeiter:

Diplom-Holzwirt Mathias Makowski

Hamburg, im Februar 2006

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Projektabschnitt Status Quo	2
2.1	Material und Methoden	2
2.1.1	Strands	3
2.1.2	OSB	4
2.1.3	Emissionsprüfung	5
2.1.4	Berechnung der Emissionsraten	6
2.2	VOC-Emissionen verschiedener industrieller Zwischen- und Endprodukte	9
2.2.1	Strands	9
2.2.2	Emissionen verschiedener OSB	13
2.3	Bewertung des Emissionsverhaltens industrieller Zwischen- und Endprodukte	18
2.3.1	Strands	18
2.3.2	OSB	19
3	Projektabschnitt Einflussfaktoren	22
3.1	Material und Methoden	22
3.1.1	Material	22
3.1.2	Emissionsprüfung	25
3.2	Ergebnisse	27
3.2.1	Strandtrocknung und Presszeitfaktor	27
3.2.2	Heizplattentemperatur	31
3.2.3	Oberflächenbeschaffenheit	33
3.2.4	Heißpressvorgang	34
3.2.5	Stapelsimulator	36
3.3	Bewertung der Einflussfaktoren	38
3.3.1	Trocknung	38
3.3.2	Heißpressvorgang	39
3.3.3	Oberflächenbeschaffenheit	42
3.3.4	Stapelsimulator	42
4	Laboruntersuchungen zur Emissionsentstehung	44
4.1	TGA/FT-IR-Messungen	44
4.2	Direkte Thermoextraktion	45
4.2.1	VDA 278	45
4.2.2	Angepasste Thermodesorption	49
4.2.3	Bewertung der Thermoextraktionsversuche	56
5	Fazit	58
6	Zusammenfassung	61
7	Literatur	63
	Abbildungen	66
	Tabellen	67

1 Einleitung

Neben den Hauptbestandteilen des Holzes Lignin, Cellulose und Hemicellulosen, die ein miteinander vernetztes Polymersystem bilden, liegt im Holz eine Vielzahl freier Stoffe vor. Diese können als Emissionen aus dem Holz entweichen, je nach Holzart zählen hierzu unter anderem Terpene, Aldehyde und organische Säuren. Nadelholzprodukte emittieren überwiegend Terpene und Aldehyde. Letztere kommen nicht originär im Holz vor, sondern entstehen durch Autoxidation im Holz enthaltener ungesättigter Fettsäuren.

Im Sinne des Verbraucherschutzes wurden in der Vergangenheit verschiedene Konzepte zur Reduzierung von VOC-Emissionen und -Immissionen entwickelt. Zum Beispiel sollen Bauprodukte seitens des Deutschen Institutes für Bautechnik (DIBt) künftig unter raumluft-hygienischen Aspekten bewertet werden. Der Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten (AgBB) hat dazu ein Bewertungsschema veröffentlicht, nach dem Bauprodukte verschiedenen Anforderungen genügen müssen. Nach drei und 28 Tagen müssen sie bestimmte TVOC- (Summe flüchtiger Emissionen) und TSVOC-Werte (Summe schwerflüchtiger Verbindungen) unterschreiten; darüber hinaus werden die Einzelstoffe bewertet. Nach Abschluss einer zweijährigen Erprobungsphase ist das Schema offizieller Bestandteil der Bauzulassung für zulassungspflichtige Bodenbeläge. Das Schema soll künftig bei allen zulassungspflichtigen Bauprodukten Anwendung finden (AgBB 2005).

Das Einhalten bzw. Unterschreiten von Emissionsgrenzwerten ist außerdem Voraussetzung für die Vergabe freiwilliger Umweltzeichen, zum Beispiel „natureplus“ und „Der Blaue Engel“ (natureplus 2003a-c, RAL UZ 1999).

Abgesehen von Emissionsgrenzwerten entwickelt die Ad-hoc-Arbeitsgruppe des Umweltbundesamtes verschiedene Richtwerte für die Innenraumluft. Diese sollen eine allgemein unbelastete Innenraumluft mit möglichst geringer Geruchsbeeinträchtigung gewährleisten. In diesem Zusammenhang wurde 2003 ein Richtwert I von 0,2 mg bicyclische Terpene (zum Beispiel α -Pinen, β -Pinen sowie 3-Caren) pro Kubikmeter Raumluft veröffentlicht. Des Weiteren hat die Hamburger Behörde für Umwelt und Gesundheit (BUG) eine Hexanal-Konzentration von 0,02 mg m⁻³ als vorläufigen Richtwert I für die Innenraumluft festgelegt (Sagunski 2003, BUG 2005).

Ziel des Projektes ist die Entwicklung eines Konzepts zur Kontrolle und Reduzierung der VOC-Emissionen von OSB (Oriented Strand Board) aus dem Holz der gemeinen Kiefer (*Pinus sylvestris* L.). Im ersten Teilvorhaben erfolgt eine Analyse des gesamten Prozessverlaufes. Hierzu werden die Emissionen verschiedener Zwischenprodukte (Strands frisch und getrocknet sowie OSB) ermittelt. Die Schwerpunkte der Untersuchungen sind dabei das Trocknen und Heißpressen der Zwischenprodukte sowie ein Konditionieren der Endprodukte. Im Anschluss daran wird der Einfluss verschiedener Parameterkombinationen auf das Emissionsverhalten untersucht. Im zweiten Teilvorhaben soll der Herstellprozess im Hinblick auf eine Emissionsreduzierung unter praxisnahen und wirtschaftlichen Aspekten angepasst werden.

2 Projektabschnitt Status Quo

Um die Emissionspotenziale einzelner industrieller Zwischenprodukte darzustellen, wurden die Emissionen verschiedener Strandsortimente (frisch und getrocknet) und unterschiedlicher OSB (verschiedene Dicken) untersucht. Zunächst soll dadurch geklärt werden, von welchen Verbindungen die VOC-Emissionen der Zwischen- und Endprodukte bestimmt werden. Anhand dieser Erkenntnisse soll daraufhin abgeleitet werden, durch welchen Prozessschritt die Emissionen beeinflusst bzw. verändert werden. Im Vordergrund stehen hierbei vor allem Antworten auf die Frage, unter welchen Bedingungen – und somit wann genau – es bei der OSB-Herstellung zur Entstehung von Aldehyden kommt. Es wird außerdem geklärt, wie sich die Terpenemissionen in Höhe und Zusammensetzung über den Prozessverlauf bzw. die einzelnen Zwischenprodukte verändern.

Schließlich soll mit Hilfe der Ergebnisse abgeschätzt werden, wie der Herstellprozess in seiner Gesamtheit (Spanaufbereitung, Trocknung, Heißpressung und Lagerung) Einfluss auf das Emissionsverhalten der OSB ausübt. Relevant ist dies vor allem bei einer Emissionsmessung zur hygienischen Bewertung von Holzwerkstoffen. Solche Prüfungen dauern üblicherweise 28 Tage. Inwieweit aber zum Beispiel der Startzeitpunkt Einfluss auf den so genannten 28-Tages-Wert hat, ist bisher ungeklärt. In diesem Zusammenhang ist auch noch offen, wie der Emissionsverlauf einer OSB durch die Lagerbedingungen verändert wird. Für eine vergleichbare bzw. reproduzierbare Emissionsbewertung von OSB und anderen Holzwerkstoffe sind diese Erkenntnisse essentiell.

2.1 Material und Methoden

Bei dem untersuchten Material handelt es sich ausschließlich um Holz der gemeinen Kiefer (*Pinus sylvestris* L.). Dieser Rohstoff wird europaweit am häufigsten für die OSB-Herstellung verwendet. Als Industrieholz wird meist Durchforstungsholz eingesetzt mit geringen Stammdurchmessern und verhältnismäßig hohem Splintholzanteil. Dies erklärt den erhöhten Splintholzanteil in der OSB-Deckschicht (vgl. Abbildung 1). Back und Allen (2000) zufolge unterscheiden sich Kern- und Splintholz der Kiefer vor allem in der Zusammensetzung ihrer Extraktstoffe. Da willkürlich ausgesuchte Strands jeweils unbekannte Splint-Kern-Verhältnisse aufweisen, wurde Kern- und Splintholz in den folgenden Untersuchungen gesondert voneinander betrachtet. Der Einsatz eines Kiefernkernreagenzes (10 % NaNO_2 plus 1 % o-Anisidin) ermöglichte dabei Rückschlüsse auf die Splint- und Kernholzzusammensetzung. Im Gegensatz zu Splintholz färbt sich Kiefernkernholz nach dem Auftrag des Reagenz stark rot (vgl. Abbildung 1).

Mit Ausnahme eines Falls, wurden die Strands in einer thermisch isolierten Box zum Labor transportiert. Frühzeitige Reaktionen – insbesondere bei frischen Strands – werden so vermieden.



Abbildung 1: Kiefernkerne reagiert an Strands und OSB

2.1.1 Strands

Die frischen Strands wurden 24 Stunden nach Entnahme aus dem Nassspanbunker in die Prüfkammer eingebracht. Die getrockneten Strands wurden nach der industriellen Trocknung dem Prozess entnommen. Das Material wird dabei Temperaturen zwischen 260 bis 340 °C ausgesetzt. Im Rahmen des Vorhabens wurde eine durchschnittliche Verweildauer der Strands im Trockner von 15 Minuten ermittelt. Da dieser Wert von der jeweils aktuellen Produktionsauslastung abhängen kann, soll er lediglich als grobe Orientierung dienen. Für die Emissionsmessung wurden drei Strandsortimente mit unterschiedlichen Anteilen an Splint- und Kernholz ausgewählt. Um eine definierte Raumbeladung einzustellen, wurden 24 Strands (mit einer Dicke von ca. 0,1 cm) in 8 x 2 cm² große Proben geschnitten und anschließend vereinzelt in den Exsikkator gehängt. Die Bedingungen bei der Emissionsprüfung von Strands sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefasst.

Tabelle 1: Bedingungen bei der Emissionsprüfung frischer Strands

Probe	Anteil Splintholz	Oberfläche in cm ²	Raumbeladung in m ² m ⁻³	Luftwechselrate in h ⁻¹	g in m ³ m ⁻² h ⁻¹
1	Unbekannt	800	3,4	3,4	1
2	10 %	800	3,4	3,4	1
3	90 %	800	3,4	3,4	1

Tabelle 2: Bedingungen bei der Emissionsprüfung getrockneter Strands

Probe	Anteil Splintholz	Oberfläche in cm ²	Raumbeladung in m ² m ⁻³	Luftwechselrate in h ⁻¹	g in m ³ m ⁻² h ⁻¹
1	10 %	800	3,4	3,4	1
2	30 %	800	3,4	3,4	1
3	90 %	800	3,4	3,4	1

2.1.2 OSB

Neben der Strandtrocknung wird der Rohstoff Holz im Rahmen der OSB-Herstellung beim Pressvorgang hohen Temperaturen ausgesetzt. Über den zeitlichen Verlauf des Pressvorgangs beträgt die Heizplattentemperatur dabei zwischen 190 und 260 °C. Der spezifische Pressdruck ist maximal 350 N cm⁻², und die Presszeitfaktoren liegen zwischen 8 und 10 Sekunden je Millimeter Plattendicke.

Die OSB wurden direkt nach Verlassen der Heißpresse entnommen und für den Transport diffusionsdicht in Aluminiumfolie verpackt. Zwei Proben wurden außerdem nach verschiedenen Zeiten (72 Stunden und 6 Monate) einem industriellen Stapel entnommen. Beim Einstackeln wurde eine Oberflächentemperatur von 50 °C gemessen, nach 72 Stunden hatte die Platte aus der Stapelmitte noch eine Oberflächentemperatur von ungefähr 35 °C.

Jeweils 24 Stunden nach Entnahme wurden die Proben in die Prüfkammer eingebracht und hierzu vorher in das entsprechende Format (21 x 21 cm²) geschnitten. Die Kantenflächen der OSB wurden 1 cm überlappend mit selbstklebender Aluminiumfolie versiegelt, so dass insgesamt eine Fläche von 722 cm² frei blieb. Die Prüfkammer wurde mit 3,1 Luftwechseln pro Stunde betrieben, daraus resultierte eine flächenspezifische Luftdurchflussrate q von 1 m³ m⁻² h⁻¹. Tabelle 3 dokumentiert die Eigenschaften sowie verschiedene verfahrenstechnische Parameter der untersuchten OSB.

Tabelle 3: Eigenschaften der untersuchten OSB

Parameter	Probenbezeichnung						
	OSB1	OSB2	OSB3	OSB4	OSB5	OSB6	OSBX1
Trocknungstemperatur in °C							
Brennertemperatur (Ausgangstemperatur)	336 (122)	301 (124)	233 (122)	260 (130)	260 (130)	260 (130)	260 (130)
Dicke in mm	15	18	22	25	25	25	25
Dichte kg m ⁻³	670	670	680	630	630	630	630
sonstiges	-	-	-	-	-	72 h im Stapel	6 Monate im Stapel

2.1.3 Emissionsprüfung

Die Emissionsprüfung fand gemäß der prEN 13419 Teil 1 (2003) Emissionsprüfkammern aus Glas und einem Volumen von 23,5 l statt. Die Emissionsprüfungen fanden bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte (r. Lf.) statt (vgl. Abbildung 2).



Abbildung 2: Emissionsprüfkammern aus Glas

Zur Luftprobennahme wurde 1 bis 4 l der Prüfkammerabluft auf Tenax TA (60/80 mesh) gezogen. Hierzu kam eine Probenahmepumpe mit elektronischer Flusskontrolle zum Einsatz, der Volumenstrom betrug $100 \pm 1 \text{ ml min}^{-1}$. Das Tenax wurde anschließend thermodesorbiert; die dabei frei werdenden Verbindungen wurden gaschromatographisch getrennt und in einem Massenspektrometer (MS) identifiziert und quantifiziert. Dies erfolgte in Anlehnung an die ISO/DIS 16000-6 (2002). Die verwendeten Geräte und Einstellungen sind in den beiden folgenden Tabellen zusammengefasst:

Tabelle 4: Verwendete GC/MS-Konfiguration

Thermodesorptionseinheit	PAL/TDAS 2000, Fa. Chromtech
Gaschromatograph	HP 6895
Trägergas	Helium 5.0
Säule	Zebtron ZB1701 60m, 0,25 mm, 0,25 μm 14 % Cyanopropylphenyl-methylpolysiloxan
Kühlfalle	JAS, Glass Liner, gefüllt mit Tenax TA
Detektor	HP 5972A 25 – 400 amu; 2,2 scans s^{-1}

Tabelle 5: Analyseparameter

Thermodesorption		10 min. @ 280 °C
Kühlfalle	Starttemperatur	-30 °C
	Endtemperatur	280 °C
	Split-Verhältnis	1:30
GC	Ofenprogramm	45 °C, 10 min. isotherm
		5 K min ⁻¹ bis 140 °C
		10 K min ⁻¹ bis 240 °C
		25 K min ⁻¹ bis 290 °C
		290 °C, 5 min isotherm
Säulenfluss		1,0 ml min ⁻¹

Quantifiziert wurden die Ergebnisse mit dem Responsefaktor des internen Standards (Toluol). Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse werden deshalb in Toluoläquivalenten (TÄ) angegeben. Eine solche Halbquantifizierung spiegelt den Emissionsverlauf wider und erlaubt eine Abschätzung der Höhe; die so ermittelten Ergebnisse entsprechen jedoch nicht individuell quantifizierten Konzentrationen bzw. Emissionsraten und können daher nur bedingt mit den Anforderungen der verschiedenen Bewertungsschemata in Beziehung gesetzt werden.

2.1.4 Berechnung der Emissionsraten

Im Folgenden werden die Emissionen als flächenspezifische Emissionsrate (SER) angegeben, das heißt als emittierte Masse pro Fläche und Zeit ($\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$). Gemäß prEN 13419 Teil 1 (2003) und bezogen auf relativ konstante Emissionen sowie unter Vernachlässigung möglicher Senkeneffekte und Leckverluste kann die flächenspezifische Emissionsrate nach Zellweger et al. (1997) wie folgt aus der gemessenen Raumluftkonzentration ermittelt werden:

$$SER_a = \frac{Q \cdot c}{A} = \frac{N \cdot c}{L}$$

SER_a	=	Emissionsfaktor	in $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$
Q	=	Zuluft Prüfkammer	in $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$
c	=	Raumluftkonzentration	in $\mu\text{g m}^{-3}$
A	=	emittierende Oberfläche	in m^2
N	=	Luftwechselrate	in h^{-1}
L	=	Raumbeladung	in $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$
V	=	Prüfkammervolumen	in m^3

Treten dagegen abnehmende Emissionen auf, so lässt sich die zeitliche Änderung der Emissionsrate durch eine exponentielle Konzentrationsabnahme beschreiben (Tichenor 1989):

$$SER(t) = SER_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

SER_0	=	Emissionsrate zur Zeit 0	in $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$
t	=	Zeit	in h
k	=	Konstante erster Ordnung	in h^{-1}

Die Massenbilanz innerhalb der Prüfkammer über ein kurzen Zeitraum dt entspricht der emittierten Masse abzüglich der Masse, die die Prüfkammer mit der Abluft verlässt. Es gilt:

$$V \cdot dc = A \cdot SER_0 \cdot e^{-k \cdot t} \cdot dt - Q \cdot c \cdot dt$$

$$SER(t) = \frac{V \cdot dc(t)}{A \cdot dt} + \frac{Q}{A} \cdot C(t)$$

$c(t)$ ist als Funktion unbekannt, sodass die folgende Annäherung verwendet wird:

$$\frac{dc(t)}{dt} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

$$\frac{dc}{dt} + \frac{Q \cdot c}{V} = \frac{A}{V} \cdot SER_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

Für $c = 0$ und $t = 0$ gilt:

$$c(t) = \frac{L \cdot SER_0 \cdot (e^{-k \cdot t} - e^{-N \cdot t})}{N - k}$$

Dieser Konzentrationsverlauf entspricht dem Verdünnungsmodell von Dunn und Tichenor (1988) für abnehmende Emissionsraten. Ändern sich die Konzentrationen jedoch ausreichend langsam, kann der folgende Zusammenhang angenommen werden:

$$\frac{V \cdot dc(t)}{A \cdot dt} \ll \frac{Q}{A} \cdot c(t)$$

Die flächenspezifische Emissionsrate zum Zeitpunkt t kann so durch die nachfolgende Formel vereinfacht berechnet werden.

$$SER(t) = \frac{Q \cdot c(t)}{A} = \frac{N \cdot c(t)}{L}$$

Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse zeigen zwar einen dynamischen Emissionsverlauf. Da kurzfristige Konzentrationsänderungen während der ersten Minuten und Stunden der Prüfkammeruntersuchung jedoch nicht relevant sind für die Bewertung des Emissionsverhaltens, werden alle Ergebnisse in dieser Arbeit als flächenspezifische Emissionsraten angegeben. Diese Darstellung hat den Vorteil, dass die Ergebnisse unabhängig von der flächenspezifischen Durchlüftungsrate q leicht auch auf andere Szenarien übertragen werden können

Darüber hinaus ist zu berücksichtigen, dass nicht alle von den untersuchten Proben freigesetzten Verbindungen ein exponentielles Abklingverhalten aufweisen. So lässt sich der Emissionsverlauf von Aldehyden nicht durch die oben beschriebenen Formeln beschreiben. Bevor Aldehyde freigesetzt werden können, müssen sie zunächst gebildet werden. Da diese Verbindungen nicht originär im Holz vorhanden sind, wird ihr Emissionsverlauf nicht allein durch Verdampfung kontrolliert.

2.2 VOC-Emissionen verschiedener industrieller Zwischen- und Endprodukte

2.2.1 Strands

2.2.1.1 Frische Strands

Die gemessenen VOC-Emissionen frischer Strands sinken kontinuierlich im Verlauf der Prüfung. Vier Stunden nach Beginn der Untersuchung schwanken die Emissionen zwischen 29.400 (10 % Splintholzanteil) und 20.629 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{TÄ}$ (95 % Splintholzanteil). Nach 72 Stunden Prüfung betragen die VOC-Emissionen 3.851 (10 % Splint) bzw. 148 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{TÄ}$. Die Emissionen setzen sich überwiegend aus Terpenen und Aldehyden zusammen. Dabei sind Terpene sowohl hinsichtlich der Anzahl nachgewiesener Verbindungen als auch bezüglich ihrer Konzentration als dominant zu bezeichnen. Neben den Hauptkomponenten α -Pinen und 3-Caren kommt außerdem eine Vielzahl weiterer Terpene vor. Hierzu zählen unter anderem β -Pinen, Limonen und Terpinolen. Allein ihre anfängliche Konzentration schwankt zwischen 29.354 und 20.612 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{TÄ}$, das bedeutet, dass ihr Anteil nach 3 Stunden 99,9 % der gesamten Emissionen ausmacht – unabhängig von der Probe. Nach 72 Stunden werden noch Terpene in Höhe von 3.809 (10 % Splint) bzw. 173 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{TÄ}$ (95 % Splint) nachgewiesen. Dies entspricht einem Terpenanteil von 99 % (10 % Splint) und 92 % (90 % Splint) an den gesamten Emissionen (vgl. Abbildung 3).

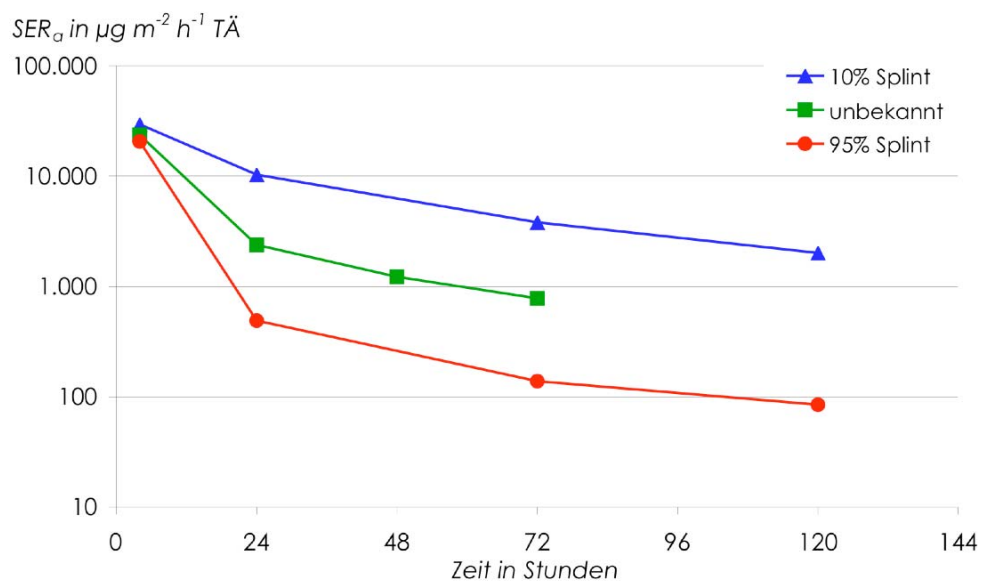


Abbildung 3: Terpenemissionen frischer Strands (logarithmierte Darstellung)

Die Aldehydemissionen bestehen überwiegend aus Hexanal und Pentanal. Darüber hinaus werden geringere Konzentrationen an Benzaldehyd und Nonanal nachgewiesen. Im Gegensatz zu den Terpenemissionen ist aus dem Verlauf der freigesetzten Aldehyde kein eindeutiger Trend abzuleiten. Insbesondere die Probe mit unbekanntem Splint-Kernholzverhältnis hebt sich ganz erheblich von den weiteren Proben ab. Bei 10 %igen Splintholzanteil ist ein Anstieg von 4 (nach 24 Stunden) auf 46 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{TÄ}$ (nach 120 Stunden) zu beobachten. Die Proben aus 95 % Splint weisen dagegen zwischen 11 und 20 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{TÄ}$ schwankende Emissionen auf (vgl. Abbildung 4).

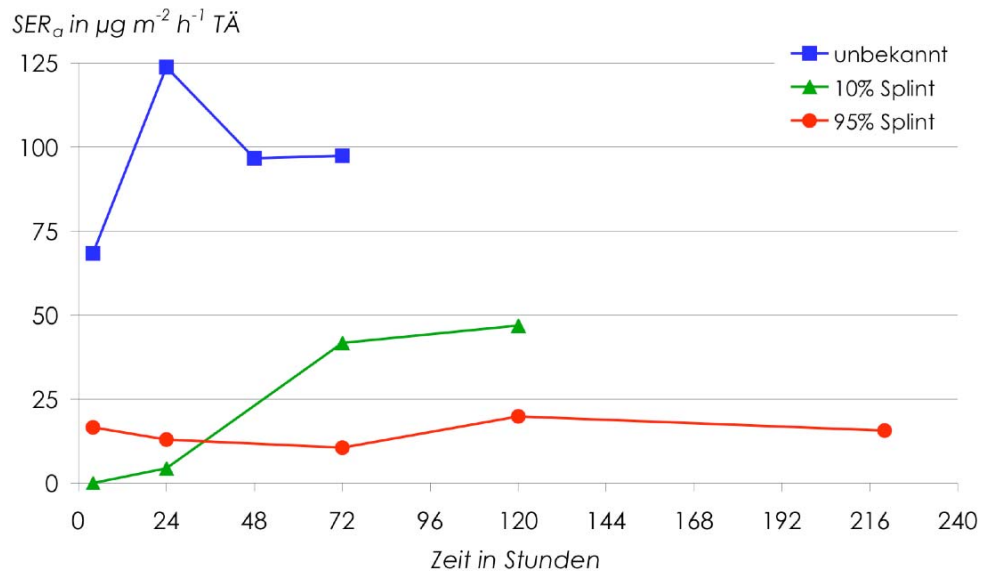


Abbildung 4: Aldehydemissionen frischer Strands

Bei der Probe mit unbekannter Zusammensetzung sind Emissionshöhe und -verlauf auf einen Handhabungsfehler zurückzuführen. In diesem Fall fand die industrielle Materialentnahme im Juli statt. Da die Proben nicht isoliert verpackt wurden, konnten beim Transport ins Labor stark erhöhte Temperaturen auf die Proben wirken. In Verbindung mit der erhöhten Feuchte frischer Strands führte dies scheinbar zu einer beschleunigten Reaktion der freien Fettsäuren zu Aldehyden. Ein Vergleich der Terpenoidkonzentration (nach 3 Stunden) zeigt die erhöhte Terpenoidemissionen der unbekannt Probe (vgl. Abbildung 5).

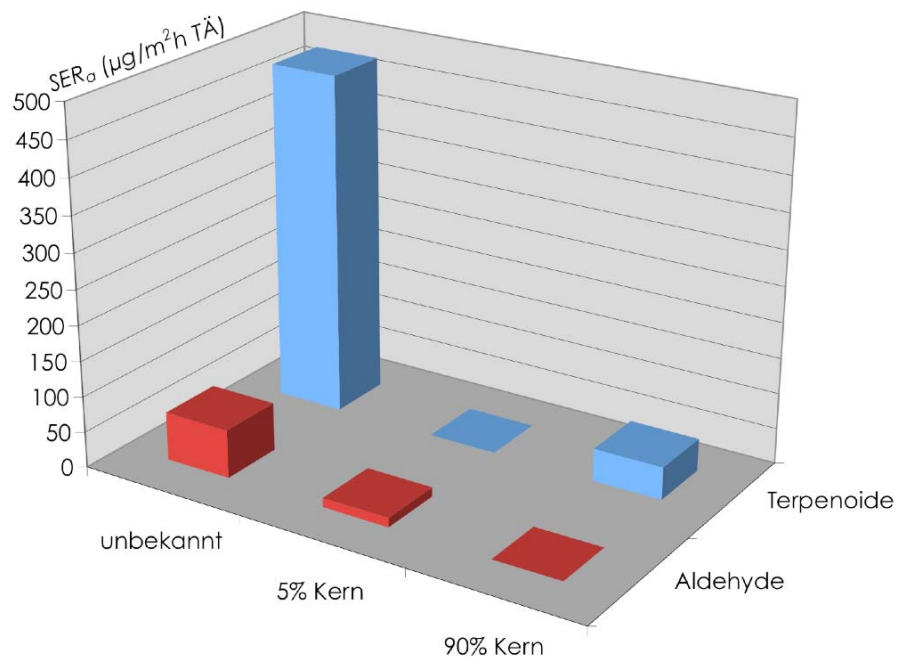


Abbildung 5: Terpenoid- und Aldehydemissionen frischer Strands nach drei Stunden

Bei Terpenoiden handelt es sich unter anderem um Terpenderivate mit funktionellen Gruppen – zum Beispiel Terpenalkohole oder -aldehyde, die unter anderem bei Oxidationsvorgängen entstehen. Die vergleichsweise hohen Terpenoidkonzentrationen der unbekannt Probe ist daher als ein Indiz für vorzeitige Reaktionen der Probe während des Transportes zu betrachten.

2.2.1.2 Getrocknete Strands

Die VOC-Emissionen getrockneter Strands klingen während der Emissionsprüfung kontinuierlich ab: Nach 4 Stunden Emissionsprüfung schwanken die Emissionen zwischen 1.537 (90 % Splint) und 5.719 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{TÄ}$ (10 % Splint). Nach 120 Stunden werden Emissionen in Höhe von 230 (90 % Splint) bis 1.097 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{TÄ}$ (10 % Splint) gemessen.

Ebenso wie bei dem frischen Material wird die Höhe der VOC-Emissionen anfänglich von den kontinuierlich abklingenden Terpenemissionen bestimmt: Nach 4 Stunden beträgt die Terpenkonzentration der Prüfkammerluft zwischen 1.498 und 5.719 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{TÄ}$; nach 120 Stunden werden zwischen 106 und 369 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{TÄ}$ freigesetzt. Grundsätzlich hat ein höherer Splintholzanteil niedrigere Terpenemissionen zur Folge (vgl. Abbildung 6).

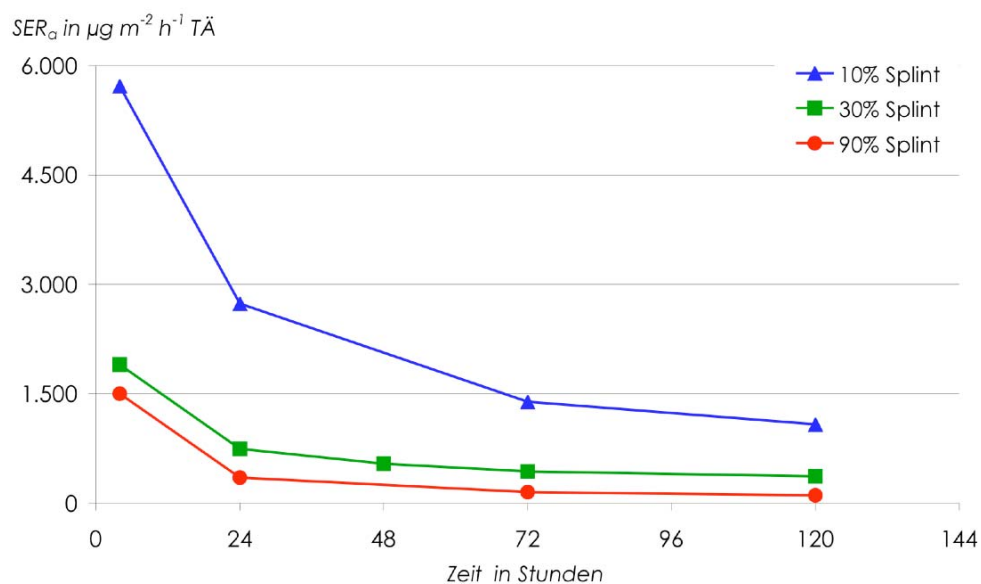


Abbildung 6: Terpenemissionen industriell getrockneter Strands

Die Aldehydkonzentrationen aller untersuchten Sortimenten steigen im Verlauf der Emissionsprüfung an; im Fall der Probe aus 30 % Splint beginnen sie nach 48 Stunden langsam abzuklingen. Mit dem Anteil an Splintholz steigt die Konzentration freigesetzter Aldehyde. Nach 4 Stunden werden 31 (30 % Splint) bzw. 39 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{TÄ}$ (90 % Splint) Aldehyde emittiert; nach 120 Stunden werden Aldehydkonzentrationen zwischen 46 (10 % Splint) und 126 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{TÄ}$ (90 % Splint) nachgewiesen (vgl. Abbildung 7).

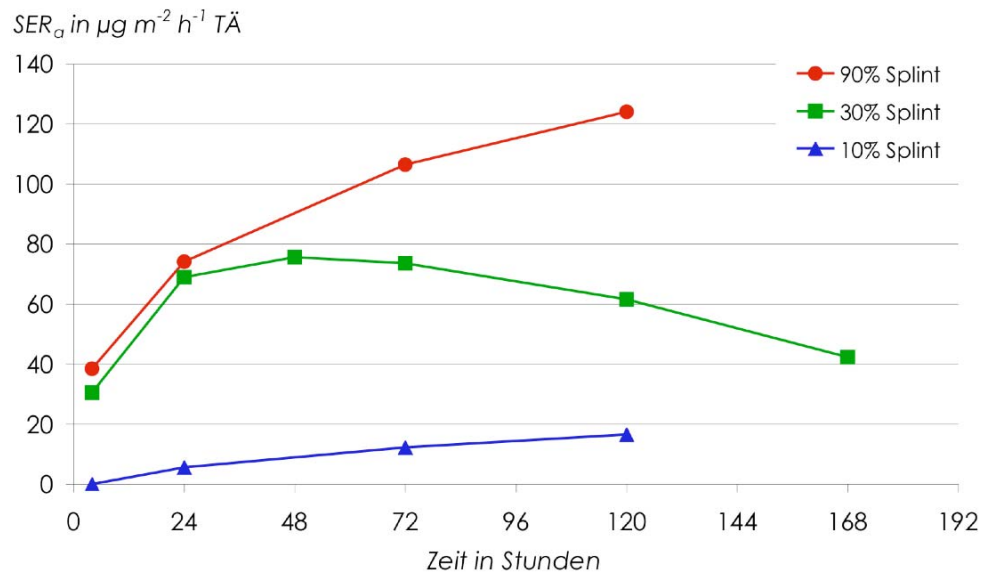


Abbildung 7: Aldehydemissionen industriell getrockneter Strands

Der Aldehydanteil an den Gesamtemissionen steigt mit steigender Konzentration und gleichzeitigem Abklingen der Terpenkonzentration. Setzen sich die VOC-Emissionen getrockneter Strands nach 4 Stunden noch aus einem bis zwei Prozent Aldehyde zusammen, so beträgt ihr Anteil nach 120 Stunden bis zu 116 % (90 % Splint). In diesem Fall werden mehr Aldehyde als Terpene freigesetzt.

2.2.2 Emissionen verschiedener OSB

2.2.2.1 Unmittelbar nach der Fertigung

Ähnlich wie bei Strands bestehen die VOC-Emissionen der untersuchten OSB anfangs hauptsächlich aus Terpenen – erst im Verlauf der Emissionsprüfung bilden sich Aldehyde.

Über die gesamte Dauer der Emissionsprüfung klingen die Terpenemissionen der OSB kontinuierlich ab. Je nach untersuchter OSB schwankt die anfängliche (nach 24 Stunden) Terpenkonzentration der Prüfkammerluft zwischen 7.037 und 13.056 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{TÄ}$. Nach 13 Tagen klingen die Terpenemissionen auf Konzentrationen von 1.823 bis 3.923 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{TÄ}$ ab; nach 28 Tagen werden Terpene in Höhe von 664 bis 1.167 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{TÄ}$ frei. Dabei fällt auf, dass die dünneren OSB (15 und 18 mm) anfänglich zwar höhere Terpenemissionen aufweisen, diese jedoch nach 28 Tagen deutlich niedriger sind als die der dickeren Proben (vgl. Abbildung 8).

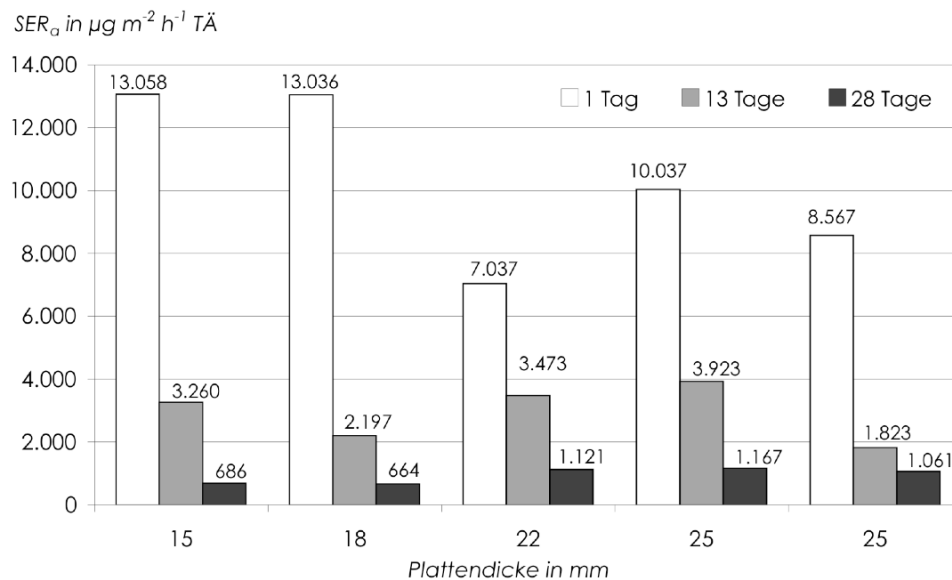


Abbildung 8: Terpenemissionen industriell produzierter OSB

Die Zusammensetzung der Terpenemissionen ist in Abbildung 9 exemplarisch für eine OSB dargestellt. Daraus wird deutlich, dass die Höhe der Terpenemissionen vor allem von α -Pinen und 3-Caren abhängt. Ihr Anteil schwankt zwischen 85 und 91 % – in Abhängigkeit von der Probe und dem Messzeitpunkt. Zu Beginn der Prüfung bestehen die Emissionen aus fast 100 % Terpenen.

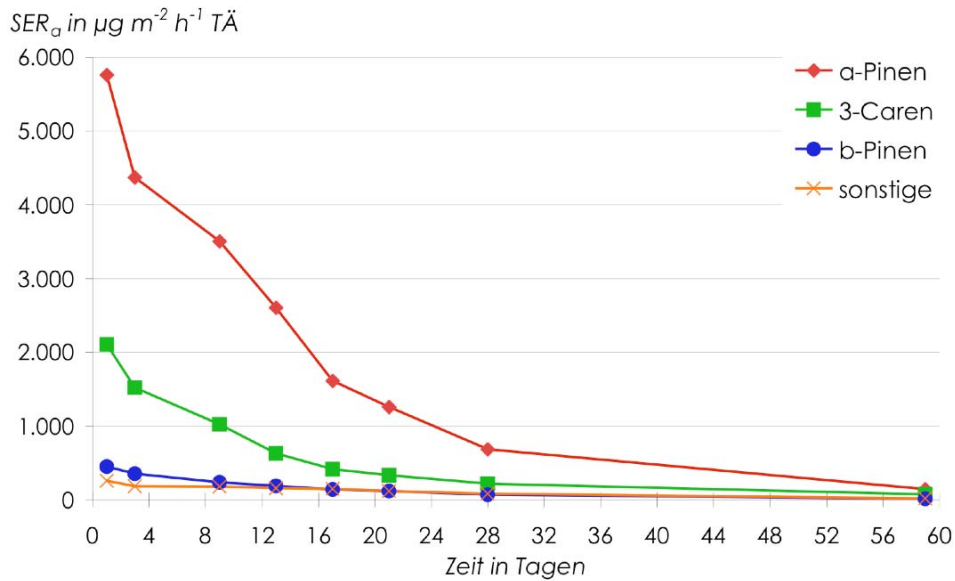


Abbildung 9: Emissionsverhalten (Terpene) einer OSB (25 mm)

Im Gegensatz zu den Terpenemissionen weisen die Aldehyde kein kontinuierliches Abklingverhalten auf, sondern bilden sich erst während der Prüfung. Die anfänglich gemessenen Aldehydkonzentrationen schwanken zwischen 8 und 96 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{TÄ}$ am ersten Tag und steigen an auf Werte zwischen 412 und 1.091 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{TÄ}$ nach 28 Tagen. Dadurch steigt der Aldehydanteil an den VOC-Emissionen im Laufe der Prüfung von 0,1 bis 0,3 % (nach 24 Stunden) auf 37 bis 62 % (nach 28 Tagen) – je nach untersuchter OSB. Auffällig ist, dass die 25 mm dicken OSB nach 28 Tagen mehr Aldehyde freisetzen als die 15 bis 22 mm dicken Platten (vgl. Abbildung 10).

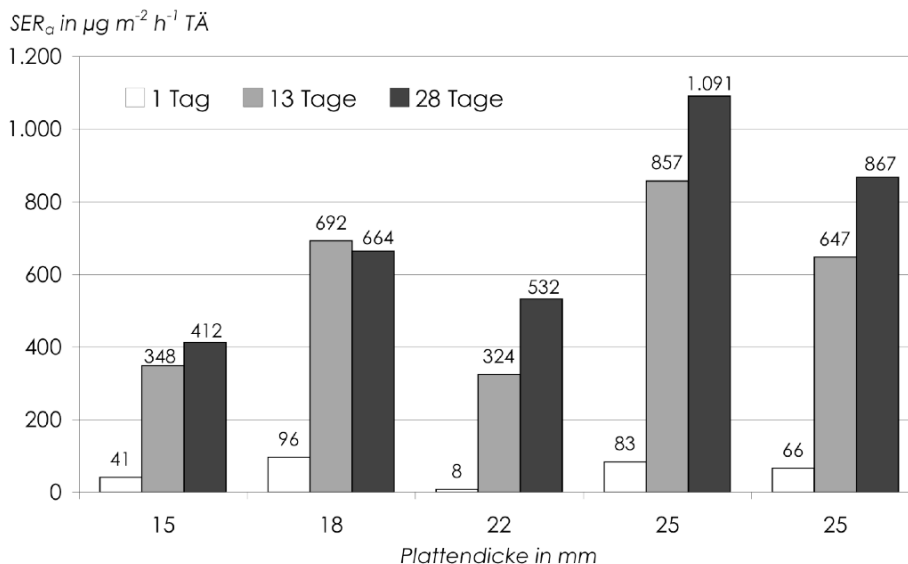


Abbildung 10: Aldehydemissionen industriell produzierter OSB

Hexanal und Pentanal können als Hauptkomponenten der Aldehydemissionen bezeichnet werden, wobei insbesondere Hexanal für die Höhe der Aldehydkonzentration verantwortlich ist. Darüber hinaus ist festzuhalten, dass meist erst nach 28 Tagen ein langsames Abklingen einsetzt (vgl. Abbildung 11).

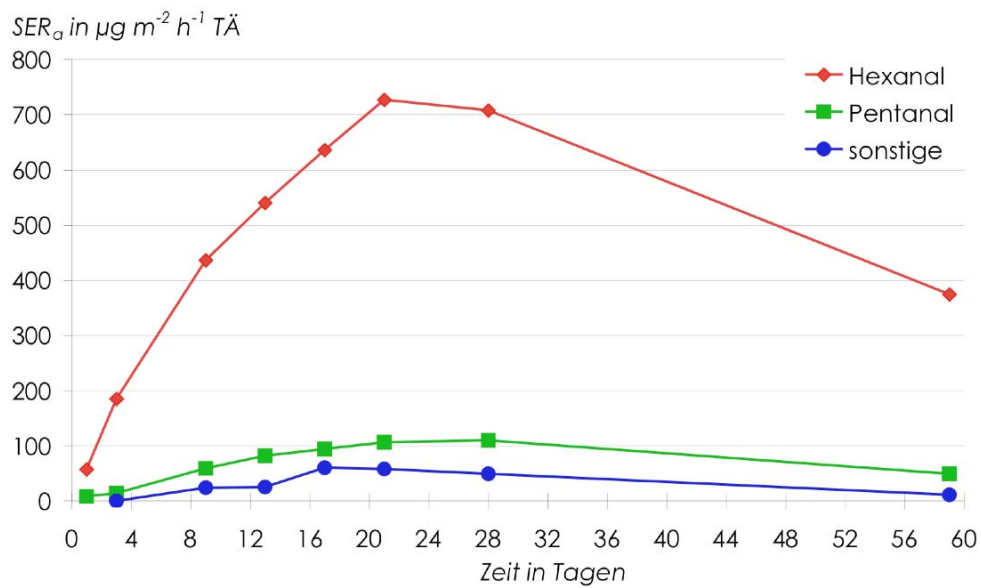


Abbildung 11: Emissionsverhalten der Aldehyde einer OSB (25 mm)

Neben Hexanal und Pentanal bilden sich während der Emissionsmessung weitere gesättigte und ungesättigte Aldehyde. Hierzu zählen unter anderem 2-Octenal, Benzaldehyd und Nonanal sowie 2-Heptanon. Abbildung 12 stellt den Emissionsverlauf sonstiger Aldehyde dar. Daraus ist erkennbar, dass diese zeitlich versetzt gebildet werden: 2-Octenal, Benzaldehyd und Octanal werden bereits nach 72 Stunden nachgewiesen, 2-Heptenal, 2-Heptanon sowie Nonanal erst nach 16 Tagen.

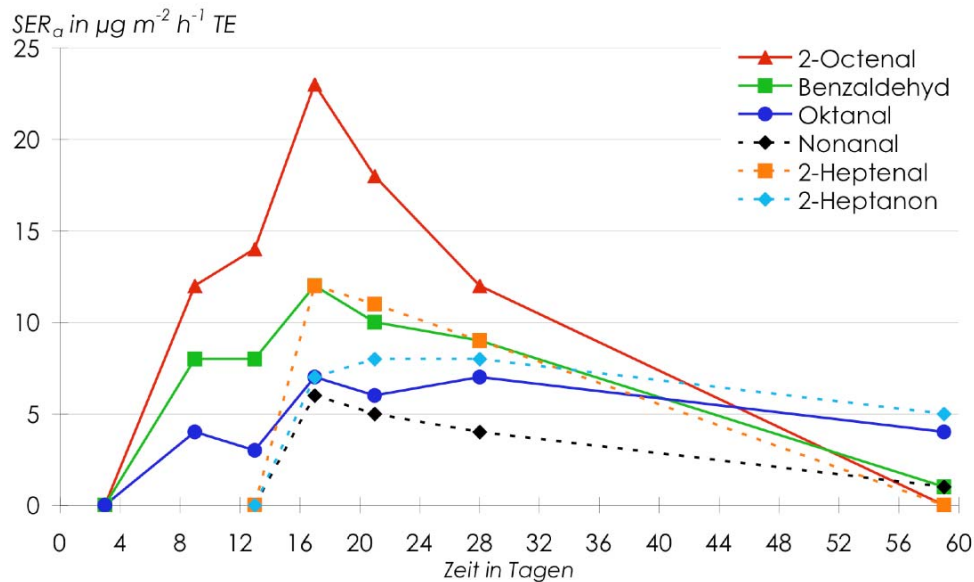


Abbildung 12: Emissionsverhalten sonstiger Aldehyde einer OSB (25 mm)

2.2.2.2 Nach industrieller Stapellagerung

Eine Lagerung der OSB im industriellen Stapel, direkt im Anschluss an die Heißpressung, übt deutlichen Einfluss auf die Terpen- und Aldehydemissionen aus. Abbildung 13 zeigt den Verlauf der Terpenemissionen einer direkt der Presse entnommenen OSB sowie zweier Platten, die unterschiedlich lang (72 Stunden und 6 Monate) stapelgelagert wurden. Hierbei ist zu beachten, dass die Ergebnisse der 6 Monate alten Probe individuell quantifiziert wurden (vgl. Kapitel 3.1.2). Die Messergebnisse können daher nur begrenzt miteinander verglichen werden. Möglich sind allerdings zuverlässige Aussagen hinsichtlich des Emissionsverlaufs bzw. des Abklingverhaltens.

Die Terpenemissionen klingen auch nach einer Stapellagerung kontinuierlich ab, wobei die kurzzeitig stapelgelagerte OSB anfänglich (24 Stunden bis 7 Tage) mehr Terpene freisetzt als die nicht gestapelte. Ungefähr nach einer Woche sinken die Terpenemissionen jedoch stärker und nach 28 Tagen emittiert die kurzzeitig stapelgelagerte Platte $503 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{TÄ}$. Dies entspricht einer Reduzierung um ca. 53 % verglichen mit der nicht stapelgelagerten Platte. Zur gleichen Zeit emittiert diese noch $1.061 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{TÄ}$ Terpene. Trotz unterschiedlicher Quantifizierung ist davon auszugehen, dass die langzeitstapelgelagerte OSB die geringsten Terpenemissionen aufweist. Diese klingen von $735 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (72 Stunden) auf $175 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (28 Tage) ab. Im Verlauf der Emissionsmessung sinkt die Terpenkonzentration nach 28 Tagen auf 16,5 % (nicht stapelgelagert), 5 % (72 Stunden stapelgelagert) bzw. 23 % (6 Monate stapelgelagert) bezogen auf die Konzentration nach 72 Stunden. Diese emittiert (vgl. Abbildung 13).

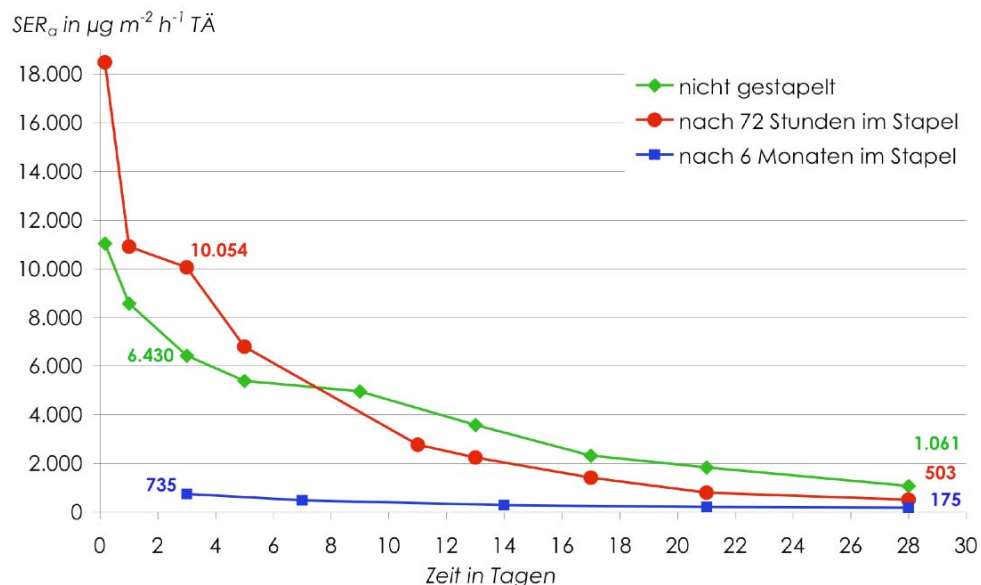


Abbildung 13: Terpenemissionen im industriellen Stapel gelagerter OSB

Stärker als die Terpenemissionen beeinflusst die Stapellagerung das Emissionsverhalten der Aldehyde. Die in Abbildung 14 dargestellten Emissionsverläufe wurden an OSB der gleichen Produktionscharge ermittelt.

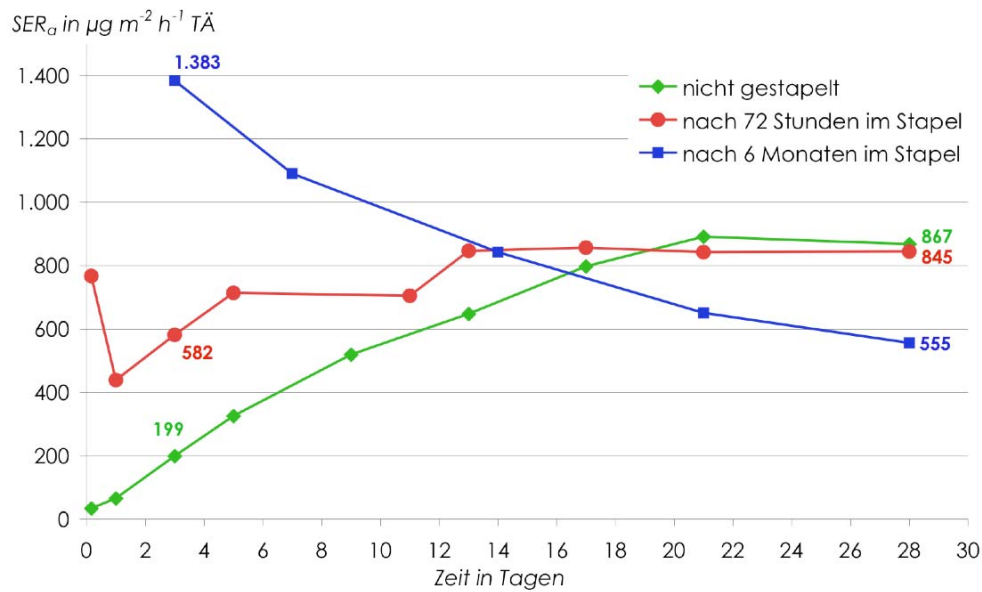


Abbildung 14: Aldehydemissionen im industriellen Stapel gelagerter OSB

Mit zunehmender Stapelzeit steigen die anfänglichen Aldehydkonzentrationen und der Zeitpunkt des Konzentrationsmaximums wird früher erreicht. Die sechs Monate im Stapel gelagerte OSB weist gegenüber der nicht bzw. der kurzzeitig gestapelten Probe ein deutliches Abklingverhalten auf. Nach drei Tagen werden von den verschiedenen OSB 199 (nicht gestapelt) sowie 582 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{TÄ}$ (72 Stunden) bzw. 1.383 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (6 Monate) Aldehyde freigesetzt. 28 Tage später betragen die Emissionen 867 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (nicht gestapelt) und 845 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{TÄ}$ (72 Stunden) bzw. 555 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (6 Monaten Stapelzeit). Bei der langzeitstapelgelagerten OSB werden neben Aldehyden und Terpenen auch Alkohole (1-Pentanol und 1-Octen-3-ol) sowie Hexansäure nachgewiesen. Alle Verbindungen klingen im Verlauf der Emissionsmessung ab: Nach 72 Stunden werden insgesamt 99 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Alkohole) bzw. 275 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ Hexansäure freigesetzt; die Konzentrationen klingen nach 28 Tagen ab auf 46 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Alkohole) und 12 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ Hexansäure.

2.3 Bewertung des Emissionsverhaltens industrieller Zwischen- und Endprodukte

2.3.1 Strands

Die dargestellten Ergebnisse verdeutlichen, dass bereits unbehandelte Strands die gleichen Verbindungen freisetzen wie industriell getrocknete. Die Unterschiede liegen dabei vor allem in der Höhe der Emissionen: Die höchsten Emissionen weisen frische Strands nach 4 Stunden in der Emissionsprüfkammer auf. Ihre Emissionen in Höhe von bis zu $29.400 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ TÄ (10 % Splint) übersteigen die getrockneter Strands maximal um das 19-fache (90 % Splint). Dieser Unterschied sinkt jedoch im Laufe der Emissionsmessung. Nach 120 Stunden beträgt der Unterschied im Fall von 10 %igen Splintholzanteil nur noch das 1,9-fache. Diese Unterschiede sind vor allem auf unterschiedliche Terpenkonzentrationen zurückzuführen. Während der industriellen Strandtrocknung wird bereits ein Großteil der Terpene emittiert, sodass das getrocknete Material die niedrigsten Terpenemissionen aufweist. Im Verlauf der Prüfdauer sinken die Unterschiede jedoch und kehren sich in einem Fall um: Die Proben mit 90 % Splintholz weisen nach 120 Stunden in der Prüfkammer Terpenemissionen in Höhe von 104 (frisch) bzw. $230 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ TÄ (getrocknet) auf. Daraus ist zu schließen, dass das Emissionsverhalten nicht nur von verfahrenstechnischen Einflüssen abhängt, sondern insbesondere von natürlichen Schwankungen der Holzinhaltstoffe. Die Höhe der Terpenemissionen hängt direkt vom untersuchten Funktionsgewebe ab: Mit steigendem Kernholzanteil steigen auch die Terpenemissionen. Dies korrespondiert mit den Ergebnissen von Dix et al. (2004a).

Im Gegensatz zu den Terpenen klingen die Aldehyde nicht eindeutig ab – weder die Proben aus frischem noch die aus getrocknetem Holz. Vielmehr weisen getrocknete Strands im Verlauf der Emissionsprüfung steigende Aldehydemissionen auf (vgl. Abbildung 7). Bei frischen Strands ist in einem Fall (10 % Splint) ein Anstieg der Aldehydkonzentration, in einem anderen (90 % Splint) ein relativ konstantes Konzentrationsniveau zu beobachten (vgl. Abbildung 4). Die Aldehydemissionen der frischen Strands unbekannter Zusammensetzung übersteigen vermutlich aufgrund falscher Probenbehandlung die der anderen ungetrockneten Proben.

Das getrocknete Material weist einen deutlicheren Anstieg auf sowie teilweise höhere Emissionen. Die Probeanzahl sowie die Dauer der Emissionsprüfung reichen jedoch nicht aus, um sicher zu beurteilen, inwieweit die industrielle Trocknung das langfristige Aldehyd-Emissionsverhalten beeinflusst. Es kann jedoch als gesichert angenommen werden, dass es sowohl bei industriell getrocknetem als auch bei frischem Holz zu Aldehydemissionen kommt. Dix et al. (2004b) konnten nachweisen, dass 7 und 14 Tage gelagerte Kiefern-splint-holzstrands mehr Aldehyde freisetzen, als nicht gelagerte Strands. Im Fall der falschen Probenhandhabung wird zudem deutlich, dass frisches Kiefernholz auch ohne höhere Temperatur vergleichsweise hohe Aldehydkonzentrationen freisetzt. Bei getrockneten Strands kommt es erst im Verlauf der Emissionsprüfung zur Entstehung von Aldehydemissionen – sie bilden sich demnach nicht während der Hitzeeinwirkung bei der Holz-trocknung.

Schlussfolgernd ist aufgrund der dargestellten Ergebnisse davon auszugehen, dass die erhöhten Temperaturen nicht allein die Ursache für die Aldehydbildung sind. Sie ist in erster Linie als eine Eigenschaft der untersuchten Holzart zu betrachten. Darüber hinaus gibt es vermutlich noch eine Vielzahl weiterer Einflussfaktoren auf die Entstehung von Aldehyden, zum Beispiel die Holzfeuchte oder Oberflächeneigenschaften der untersuchten Proben.

2.3.2 OSB

Die VOC-Emissionen der untersuchten OSB setzen sich analog zu denen der untersuchten Strands zusammen: sie bestehen aus Terpenen und Aldehyden. Von den Holzwerkstoffen werden mehr Verbindungen in höheren Konzentrationen freigesetzt. Neben weiteren Aldehyden (unter anderem Octanal, 2-Heptanal, 2-Octenal), Alkohole (1-Pentanol, 1-Octen-3-ol) wird im Fall der stapelgelagerten OSB auch Hexansäure detektiert.

Die flächenspezifischen Emissionen der OSB liegen deutlich über denen der Strands und klingen nicht so stark ab. Die höheren Terpen- und Aldehydemissionen dickerer OSB (nach 28 Tagen) weisen darauf hin, dass die VOC-Emissionen von Holzwerkstoffen nicht allein eine Funktion der Fläche sind (vgl. Abbildung 8). Allerdings stammen die untersuchten 25 mm dicken Platten aus der gleichen Produktion und die 22 mm dicke OSB bestätigt diese Annahme nicht – aufgrund ihrer vergleichsweise niedrigen Aldehydemissionen (vgl. Abbildung 10). Vorstellbar ist darüber hinaus auch ein Einfluss der gesamten Holzmasse, die in die Prüfkammer eingebracht wurde. Möglicherweise ist dies eine Ursache für die höheren bzw. langsamer abklingenden Emissionen der OSB im Vergleich zu den Strands. Trotz versiegelter Kanten und gleicher freier Flächen, kann ein Diffundieren von VOC aus dem Platteninneren an die Oberfläche nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden

Die Aldehydemissionen aller direkt nach der Heißpresse entnommenen OSB bilden sich im Verlauf der Prüfung. 24 Stunden nach der Entnahme sind nur geringe Aldehydkonzentrationen in der Prüfkammerluft nachweisbar. Der Zeitpunkt des beobachteten Konzentrationsmaximums ist dabei nicht für alle untersuchten Platten gleich: es wird zwischen dem 13. und 28. Tag erreicht. Ein Anstieg der Aldehydkonzentration über den 28. Tag hinaus kann außerdem nicht ausgeschlossen werden. Aus zeitlichen Gründen und um die vorhandenen Prüfkapazitäten optimal zu nutzen, wurden die meisten Emissionsprüfungen nach diesem Zeitpunkt beendet. Außerdem entspricht er den üblichen Vorgaben der Emissionsprüfungen verschiedener Bewertungsschemata (natureplus 2003a-c, RAL-UZ 38 1999, AgBB 2005). Wird eine gerade produzierte OSB den Vorgaben entsprechend geprüft, fällt der zweite Prüfzeitpunkt (28. Tag) womöglich genau auf den Punkt der höchsten Aldehydkonzentration.

Ursächlich für den Anstieg der Aldehydemissionen sind Autoxidationsreaktionen der im Kiefernholz enthaltenen freien und veresterten ungesättigten Fettsäuren (Makowski et al. 2005). Es handelt sich dabei hauptsächlich um einfach ungesättigte Ölsäure sowie zweifach ungesättigte Linolsäure (Holmborn 1978). Die Umwandlung der Fettsäuren kann entweder enzymkatalysiert stattfinden, oder aufgrund autoxidativer Reaktionen (Chan 1987, Nordermeer et al. 2001). Wegen der hohen Temperaturen bei der Holz Trocknung und dem Heißpressvorgang ist eine enzymatische Reaktion bei Holzwerkstoffen jedoch auszuschließen. Aus den unterschiedlichen Fettsäuren entstehen verschiedene Aldehyde. Neben Hexanal und

Pentanal entstehen unter anderem 2-Octenal sowie 2-Heptanon aus der Linolsäure. Octanal und Nonanal sind dagegen Reaktionsprodukte der Ölsäure¹. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit dem Grad der Unsattheit, sodass die verschiedenen Aldehyde zeitversetzt gebildet werden (Back 2000).

Eine Lagerung der Holzwerkstoffe im industriellen Stapel übt Einfluss auf die Terpen- und Aldehydemissionen aus. Bereits eine 72-stündige Stapellagerung reduziert die Terpenemissionen stärker als durch das normale Abklingverhalten zu erwarten wäre. Im Hinblick auf die anfänglich sehr hohen Terpenkonzentrationen der Platte ist davon auszugehen, dass die erhöhte Temperatur im Stapel ebenso ein frühes Freiwerden der Terpene begünstigt, wie auch ihre mögliche Diffusion aus der Plattenmitte an die Oberfläche (vgl. Abbildung 13). Die Oberflächentemperatur von 50 °C steigt im Stapel aufgrund der von Ohlmeyer (2002) beschriebenen Homogenisierung zunächst an und sinkt anschließend relativ langsam. Je nach Temperatur beim Einstapeln kann es mehrere Wochen dauern, bis es in der Stapelmitte zu einem Temperaturangleich mit der Umgebung kommt (Ohlmeyer 2002).

Am niedrigsten sind die Terpenemissionen der 6 Monate lang gestapelten OSB. Stark erhöhte Anfangskonzentrationen sind nicht mehr erkennbar. Vermutlich hat sich der größte Terpenanteil während der Stapellagerung verflüchtigt, obwohl es sich um eine Probe aus der Stapelmitte handelt. Neben der Verflüchtigung kommt auch eine Umwandlung in Terpenoide als Ursache für sinkende Terpenemissionen in Frage. Die nachgewiesenen Terpenoidkonzentrationen von 68 bis 23 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ – je nach Prüfzeitpunkt – reichen jedoch nicht aus, um ein so starkes Abklingen zu erklären. Vielmehr spricht alles dafür, dass die Verbindungen über die Kantenflächen aus dem Stapel entweichen. In diesem Zusammenhang muss der lange Zeitraum berücksichtigt werden, der zwischen den betrachteten Platten liegt. Die Terpenemissionen der nicht gestapelten OSB sind in der gleichen Zeit vermutlich auf ein ähnlich niedriges Niveau abgeklungen. Wahrscheinlich ist sogar, dass eine ungestapelte Platte mittlerweile noch niedrigere Emissionen aufweist. Die Abklingbedingungen einer OSB im Stapel müssen schlechter angenommen werden als im vereinzelt Zustand. Eine optimale Minimierung der Terpenemissionen wird daher durch eine kurzzeitige Stapellagerung erreicht. Dabei wird die Oberflächentemperatur am längsten auf vergleichsweise hohem Niveau gehalten, was das Entweichen von Terpenen aus der gesamten Platte begünstigt.

Eine kurzzeitige Stapellagerung beeinflusst vor allem den Verlauf der Aldehydemissionen. Die anfänglich hohe Aldehydkonzentration – der kurz und lang gestapelten Proben – zu Beginn der Prüfung zeigt, dass es im Stapel zu einer verstärkten Bildungsreaktion kommt. Ursächlich hierfür ist vermutlich die erhöhte Temperatur im Stapel. In Abgrenzung zu den Terpenemissionen ist nach 28 Tagen jedoch nur ein geringer Konzentrationsunterschied zwischen nicht und kurz gestapelter OSB feststellbar. Dabei sind die gemessenen Konzentrationsunterschiede wahrscheinlich auf natürliche Schwankungen des Holzes oder Messfehler zurückzuführen. Der Emissionsverlauf nach 6-monatiger Stapellagerung unterscheidet sich

¹ 1-Octen-3-ol und 2-Heptanon können auch als Sekundärmetabolite biogener Emissionsquellen (zum Beispiel Schimmelpilz) vorkommen und werden in diesem Zusammenhang als MVOC (**M**icrobial **V**olatile **O**rganic **C**ompound) bezeichnet. Die Konzentration einiger MVOC in der Innenraumluft wird oft für den Nachweis eines nicht offensichtlichen Schimmelpilzbefalls herangezogen (Keller 2003). Möglicherweise verbaute Holzwerkstoffe aus Kiefernholz müssen dabei als potenzielle Quelle solcher Verbindungen mitberücksichtigt werden. Andernfalls ist eine Fehldiagnose nicht ausgeschlossen.

am stärksten von allen anderen untersuchten OSB, da die Aldehydemissionen über den gesamten Verlauf der Emissionsprüfung abklingen. Obgleich es sich in diesem Fall um individuell quantifizierte Ergebnisse handelt – im Gegensatz zu den halbquantifizierten Ergebnissen der anderen Proben – ist dieser Verlauf klar erkennbar. Auch der große Konzentrationsunterschied 72 Stunden nach der Prüfung ($582 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{TÄ}$) gegenüber $1.383 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (nach 6 Monaten) und der erheblich geringere Unterschied nach 28 Tagen ($846 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{TÄ}$ nach 72 Stunden) gegenüber $555 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (nach 6 Monaten) sind unabhängig von der Art der Quantifizierung.

Somit ist festzustellen, dass es im gestapelten Zustand – vermutlich aufgrund erhöhter Temperatur – zu einer verstärkten Aldehydbildung kommt. Diese Bedingungen führen im Verlauf der Emissionsprüfung jedoch nicht zu erhöhten Aldehydemissionen. Die anfänglich hohen Aldehydkonzentration nach 6-monatiger Stapelung ist vermutlich auf folgende Zusammenhänge zurückzuführen: Wegen erhöhter Temperaturen und einem vermutlich reduzierten Sauerstoffgehalt zum Trotz finden im Stapel Autoxidationen statt. Die dabei gebildeten flüchtigen Bestandteile (zum Beispiel Aldehyde) können jedoch nicht unbehindert entweichen und reichern sich an der Oberfläche an. Da es sich bei der Autoxidation um eine autokatalytische Reaktion handelt, ist es zudem möglich, dass die Reaktionsprodukte diese Reaktion weiter begünstigen. Es kommt somit während der Stapellagerung zu einer größtmöglichen Umsetzung ungesättigter Fettsäuren zu Aldehyden. Die bei der 6 Monate lang gestapelten OSB nachgewiesenen Konzentrationen Hexansäure bestätigen diese Vermutung. Im Verlauf der Autoxidation reagieren Aldehyde weiter zu den korrespondierenden organischen Säuren – aus Hexanal bildet sich Hexansäure (Chan 1987). Da gebildetes Hexanal im Stapel vermutlich schlechter und langsamer entweicht, werden größere Teile davon in die weniger flüchtige Hexansäure umgewandelt. Wird die Probe anschließend dem Stapel entnommen, werden die gebildeten Aldehyde und organischen Säuren freigesetzt, ohne dass es – unter den Bedingungen der Emissionsprüfung – zu einer weiteren Neubildung kommt.

Beim Vergleich der unterschiedlichen Stapelzeiten ist das tatsächliche Alter (6 Monate) der langzeitgestapelten OSB beim Beginn der Emissionsmessung mit einzubeziehen. Eine unter optimalen Bedingungen (zum Beispiel ausreichendem Luftwechsel) die gleiche Zeit lang gelagerte Probe setzt nach 28 Tagen vermutlich weniger Aldehyde frei. Unter diesen Umständen ist anzunehmen, dass alle gebildeten Aldehyde ungehindert freierwerden können.

Hergestellte Holzwerkstoffe werden in Stapeln gelagert, bevor sie endgültig Verwendung finden. Im Vergleich zu einer Probennahme direkt nach der Heißpresse ist dieser Zustand somit der realistischere. Darin ist vermutlich auch die Ursache abweichender Ergebnisse verschiedener Publikationen zu sehen. Salthammer (2003) und Kuebart (2004) berichten über abklingende Aldehydemissionen, Tobisch et al. (2005) und Makowski et al. (2005) hingegen haben ansteigende Konzentrationen nachweisen können. Um die Emissionen von Holzwerkstoffen zu bewerten und miteinander vergleichen zu können, ist es daher unerlässlich, den Zeitpunkt der Emissionsprüfung genau zu definieren und festzulegen, unter welchen Bedingungen die Proben vorher gehandhabt werden.

3 Projektabschnitt Einflussfaktoren

Im folgenden Projektabschnitt werden verschiedene Parameter der OSB-Herstellung verändert. Anhand einer Emissionsprüfung soll festgestellt werden, in welchem Umfang sich die Emissionen dadurch beeinflussen lassen. Der Fokus der Untersuchungen ist dabei sowohl auf verfahrenstechnische Parameter (Holztrocknung und Heißpressvorgang) als auch auf Parameter der Plattenkonditionierung (zum Beispiel Stapellagerung und Rückkühlung) gerichtet. Vorausgesetzt, dass einige der Parameter mit den Emissionen korrelieren, soll schließlich auf Basis der Ergebnisse eine optimale Parameterkombination ermittelt werden.

3.1 Material und Methoden

3.1.1 Material

Die im Folgenden beschriebenen Versuche fanden im Technikum der Firma Siempelkamp statt und sollen den industriellen Fertigungsprozess so gut wie möglich widerspiegeln. Im ersten Versuch wurden Deckschichtstrands (*Pinus sylvestris* L.) bei 120 und 170 °C in einem Trommeltrockner getrocknet. Aufgrund der indirekten Heizung konnten keine höheren Trocknungstemperaturen verwendet werden. Die Trocknung im Labortrockner erfolgte etwa 24 Stunden nach industrieller Zerspanung durch ein Werk der Krono-Gruppe. Die anschließend auf einer Einetagen-Laborpresse gepressten einschichtigen OSB waren 100 % isocyanatgebunden und hatten eine Nenndicke von 16 mm. Es kamen zwei verschiedene Presszeitfaktoren (8 und 12 s mm⁻¹) zum Einsatz (vgl. Tabelle 6). Im Vergleich hierzu werden industriell gefertigte OSB üblicherweise mit Presszeitfaktoren von 8 bis 10 s mm⁻¹ hergestellt.

Tabelle 6: Variierte Trocknungs- und Pressbedingungen

Herstellparameter	Probenbezeichnung			
	120/8/200	120/12/200	170/12/200	170/8/200
Streugewicht in g	2.500	2.500	2.500	2.500
Klebstoffanteil in %	4	4	4	4
Trocknungstemperatur in °C	120	120	170	170
Verweildauer im Trockner in min	10	10	< 10	< 10
Umdrehungen pro min	1,9	1,9	4	4
Holzfeuchte in %	2,5 ... 3	2,5 ... 3	2,5 ... 3	2,5 ... 3
Beleimte Feuchte DS/MS in %	12/6,2	12/6,2	13,1/4,4	13,1/4,5
spez. Pressdruck in N cm ⁻²	350	350	350	350
Heizplattentemperatur in °C	200	200	200	200
PZF in s mm ⁻¹	8	12	12	8
Dicke in mm	16	15,8	15,7	15,4
Dichte in kg m ⁻³	628	622	627	627

Ein weiterer Versuch sollte den Einfluss der Presstemperatur klären. Ungefähr 24 Stunden nach der industriellen Trocknung wurden Strands mit 100 % pMDI beleimt und heiß verpresst. Dabei kamen Presstemperaturen von 180, 220 und 260 °C zum Einsatz. Industriell werden OSB auf kontinuierlichen Heißpressen bei Heizplattentemperaturen bis 240 °C (vgl. Tabelle 3) verpresst. Des Weiteren wurde eine dreischichtige OSB hergestellt und auf Emissionen geprüft. Die Deckschicht bestand dabei aus fein gemahlene Kiefernstrands, die eine möglichst glatte und homogene Oberfläche erzeugen sollten (vgl. Abbildung 15). Die Deckschicht bestand aus der 1,52 bis 2 mm großen Siebfraktion (vgl. Tabelle 7).

Tabelle 7: Variierte Presstemperaturen und Oberflächenstruktur

Herstellparameter	Probenbezeichnung			
	ind./180	ind./220	ind./220/fein	ind./260
Streugewicht in g	2.500	2.500	2.500	2.500
Klebstoffanteil in %	4	4	4	4
Trocknungstemperatur in °C	industriell (260 / 130)	industriell (260 / 130)	industriell (260 / 130)	industriell (260 / 130)
Verweildauer im Trockner in min	industriell (ca. 15min)	industriell (ca. 15min)	industriell (ca. 15min)	industriell (ca. 15min)
Holzfeuchte in %	1,4 ... 2	1,4 ... 2	1,4 ... 2	1,4 ... 2
Beleimte Feuchte DS/MS in %	10,5/5,5	10,5/5,5	11,5/5,5	10,5/5,5
spez. Pressdruck in N cm ⁻²	350	350	350	350
Heizplattentemperatur in °C	180	220	220	260
PZF in s mm ⁻¹	12	12	12	12
Dicke in mm	15,3	15,2	14,3	14,1
Dichte in kg m ⁻³	632	638	681	684
Deckschichtstrands	Normal	Normal	< 1,25 -2 mm	Normal



Abbildung 15: Oberflächenbeschaffenheit der untersuchten OSB

Um abschätzen zu können, welche Einflüsse noch vom Herstellungsprozess auf die Produktmissionen ausgehen können, wurde der Heißpressvorgang weiter verändert. Alle untersuchten Proben wurden aus industriell hergestellten Kiefernstrands auf einer Einetagen-

Laborpresse auf eine Dicke von 16 mm gepresst. Bei einer OSB wurde der zeitliche Verlauf der Verdichtung verändert: 90 Sekunden lang wurde nur 70 % des Pressdrucks aufgebracht, nach 110 Sekunden wurde der Pressdruck auf 100 % erhöht. Daraus resultiert eine deutlich veränderte Verdichtung der Matte, die in Abbildung 16 erkennbar ist.

Um die Temperatureinwirkung beim Pressvorgang zu minimieren, sind bei einer Probe die Pressbleche mittels Wasserkühlung aktiv rückgekühlt worden – nachdem in der Mittelschicht 100 °C erreicht wurden und von einer vollständigen Aushärtung des pMDI auszugehen war. Abbildung 17 zeigt den Verlauf von Pressplatten- und Mattenoberflächentemperatur der rückgekühlten Probe sowie der Referenzplatte. Durch die Rückkühlung beginnt die Mattenoberflächentemperatur von ca. 200 °C nach 90 Sekunden auf 127 °C am Ende des Pressvorgangs (nach 192 Sekunden) zu sinken. Bei der Referenzplatte erwärmt sich die Mattenoberfläche während des Heißpressvorgang auf 210 °C.

Außerdem wurde überprüft, ob der von Ohlmeyer (2002) beschriebene Stapelsimulator auch hinsichtlich der VOC-Emissionen vergleichbar mit einem Industriestapel ist. Hierfür wurde eine Referenzplatte (60 x 40 cm²) für 72 Stunden bei 80 °C in dem Simulator gelagert. Die OSB wurde direkt nach dem Heißpressvorgang diffusionsdicht in Aluminiumfolie verpackt. Um die Bedingungen im Stapel so gut wie möglich nachzustellen, wurde die Probe zwischen zwei weiteren OSB gelagert. Die so gestapelten Holzwerkstoffe wurden außerdem durch ein etwa 80 Kilogramm schweres Gewicht beschwert. Dadurch sollten Druck- und Gewichtsverhältnisse innerhalb eines industriellen Stapels nachgestellt werden.

Die Emissionen Proben wurden mit einer bei 12 s mm⁻¹ und 220 °C hergestellten Referenzplatte verglichen (vgl. Tabelle 8).

Tabelle 8: Veränderte Pressbedingungen sowie Stapelsimulator

Herstellparameter	Probenbezeichnung			
	Referenz	Verdichtung	Rückgekühlt	Stapelsim.
Klebstoffanteil in %	5	5	5	5
Trocknungstemperatur in °C	industriell (260 / 130)	industriell (260 / 130)	industriell (260 / 130)	industriell (260 / 130)
Verweildauer im Trockner in min	industriell (ca. 15 min)	industriell (ca. 15 min)	industriell (ca. 15 min)	industriell (ca. 15 min)
Holzfeuchte in %	2,5	2,5	2,5	2,5
Mattenfeuchte DS-MS in %	10	10	8,5	8,5
spez. Pressdruck in N cm ⁻²	280	280	280	280
Heizplattentemperatur in °C	220	220	220	220
PZF in s mm ⁻¹	12	12	12	12
Dicke in mm	16	16	16	16
Dichte in kg m ⁻³	690	660	670	660
sonstiges	-	90 s 70 %; ab 110. s 100% Verdichtung	Rückgekühlt	72h im Stapelsimulator

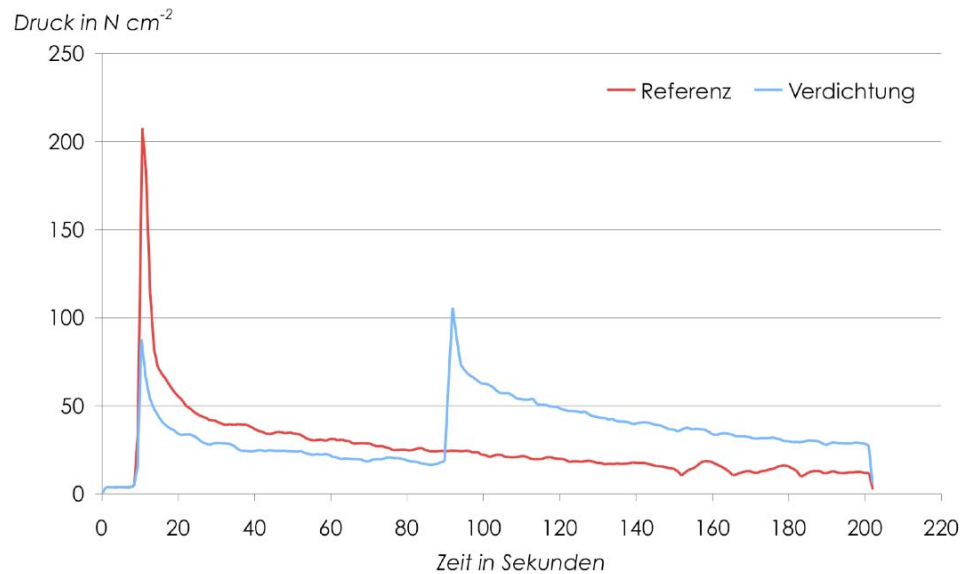


Abbildung 16: Ist-Druckverlauf während des Heißpressvorgangs

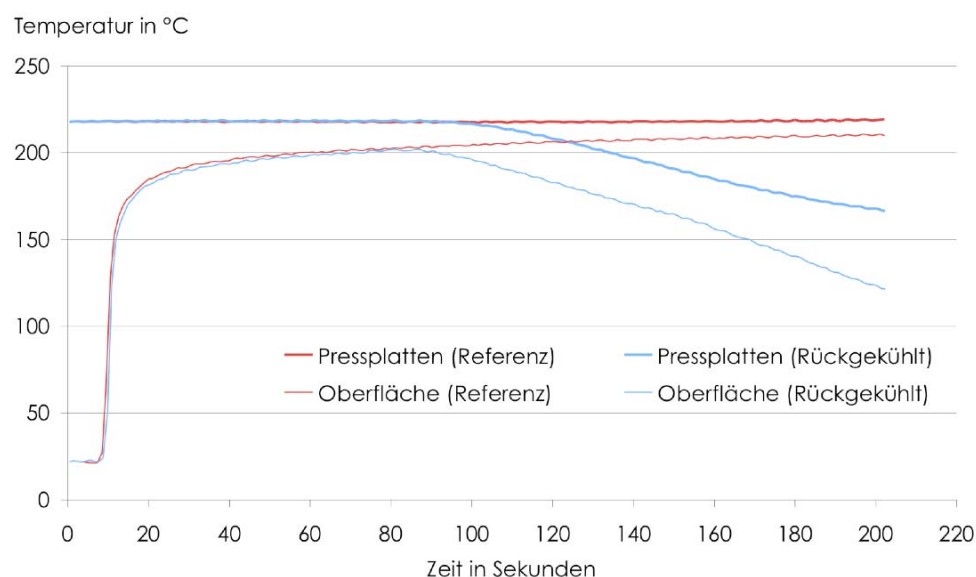


Abbildung 17: Temperaturverlauf der Pressplatten und Mattenoberflächen

3.1.2 Emissionsprüfung

Nach Herstellung wurden die $50 \times 50 \text{ cm}^2$ großen Laborplatten diffusionsdicht in Aluminiumfolie verpackt. 24 Stunden später wurden die Proben in die Prüfkammer eingebracht und vorher in das entsprechende Format ($21 \times 21 \text{ cm}^2$) geschnitten. Die Kantenflächen der OSB waren 1 cm überlappend mit selbstklebender Aluminiumfolie versiegelt, so dass insgesamt eine Fläche von 722 cm^2 frei blieb. Bei 3,1 Luftwechseln pro Stunde in der Prüfkammer resultierten in einer flächenspezifischen Luftdurchflussrate q von $1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Die Emissionsprüfung dauerte – je nach Probe – unterschiedlich lange. In Anlehnung an die Vorgaben des AgBB-Schemas verblieben die Proben dabei innerhalb der ersten 28 Tage in der Prüfkammer. Um die vorhandenen Kapazitäten optimal auszunutzen, wurden sie

anschließend im Normklima (23 °C und 50 % r.Lf.) gelagert. Entsprechend der prEN 13419-1 (2003) wurden die Proben 72 Stunden vor weiteren Probennahmen in den Exsikkator eingebracht.

Die Quantifizierung der im Folgenden dargestellten Ergebnisse erfolgt über eine lineare Mehrpunktkalibrierung entsprechender Standards sowie dem relativen Responsefaktor des internen Standards (Toluol_{dB}). Verbindungen, für die kein entsprechender Standard verfügbar war, wurden substanzähnlich quantifiziert (vgl. Tabelle 9). In Folgenden sind verwendete Geräte und Parameter dargestellt.

Tabelle 9: Standards zur Quantifizierung von NebenkompONENTEN

Verbindung	Standard
Terpene	α -Pinen
Aldehyde	Hexanal, Nonanal
ungesättigte Aldehyde	1-Heptenal
Alkohole	1-Pentanol
Sonstige Verbindungen	Toluol (IS)

Tabelle 10: Verwendetes GC/MS-System

Thermodesorptionseinheit	TDS 3, Fa. Gerstel, Mühlheim a. d. Ruhr
Gaschromatograph	Agilent 6895
Trägergas	Helium 5.0
Säule	Zebtron ZB1701, 30m, 0,25 mm, 0,25 μ m 14 % Cyanopropylphenyl-methylpolysiloxan
Kühlfalle	KAS, Glass Liner, gefüllt mit Tenax TA
Detektor	Agilent 5973N 29 – 400 amu; 3,8 scans s ⁻¹
Thermodesorption	
Starttemperatur	20 °C
Endtemperatur	280 °C
Aufheizrate	60 °C min ⁻¹
Hold	4 min
Kühlfalle	
Starttemperatur	-30 °C
Endtemperatur	280 °C
Aufheizrate	12 °C s ⁻¹
Hold	3 min
Split-Verhältnis	1:20
Ofenprogramm	
	40 °C, 4 min. halten
	6 °C min ⁻¹ bis 90 °C, 4min halten
	8 °C min ⁻¹ bis 200 °C
	12 °C min ⁻¹ bis 280 °C, 5 min halten
Säulenfluss	1,2 ml min. ⁻¹

3.2 Ergebnisse

3.2.1 Strandtrocknung und Presszeitfaktor

In Abbildung 18 sind die abklingenden VOC-Emissionen der OSB dargestellt, die aus verschiedenen getrockneten Strands (120 und 170 °C) bestehen und unterschiedlich lange (8 und 12 s mm⁻¹) gepresst wurden. In Abhängigkeit von den variierten Prozessparametern schwanken die VOC-Emissionen 72 Stunden nach Beladung der Prüfkammer zwischen 7.418 (120/12) und 11.171 µg m⁻² h⁻¹ (120/8) und klingen ab auf 366 (120/12) und 456 µg m⁻² h⁻¹ (170/8). Wie bei allen untersuchten OSB aus Kiefernholz bestehen die Emissionen hauptsächlich aus Terpenen und Aldehyden.

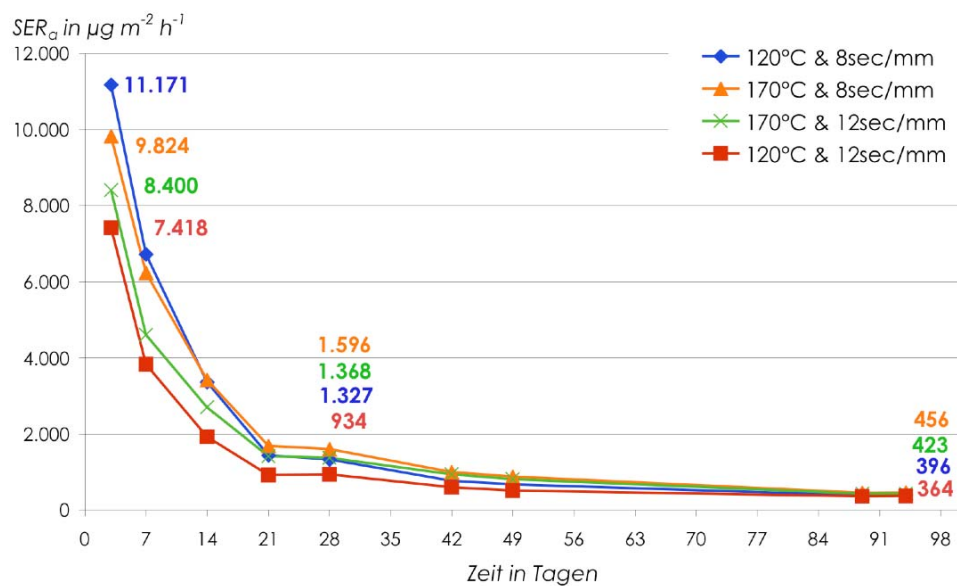


Abbildung 18: Σ VOC-Emissionen in Abhängigkeit von Trocknungstemperatur und Presszeitfaktor

Die Terpenkonzentration schwankt nach 3 Tagen zwischen 7.407 µg m⁻² h⁻¹ (120/12) und 11.612 µg m⁻² h⁻¹ (120/8) und klingt im Verlauf der Emissionsprüfung ab. Nach 94 Tagen beträgt sie 153 (120/12) bzw. 236 µg m⁻² h⁻¹ (170/8); dies entspricht in etwa 10 bis 12 % der Anfangskonzentration nach 28 Tagen bzw. 2 % nach 94 Tagen (vgl. Abbildung 19).

Ein Einfluss unterschiedlicher Trocknungstemperaturen auf die frei werdenden Terpene ist dabei nicht deutlich erkennbar: Anfänglich werden sowohl die niedrigsten (120/12) als auch die höchsten Terpenkonzentrationen (120/8) von Proben freigesetzt, die bei 120 °C getrocknet wurden. Im Verlauf der Emissionsprüfung nähern sich diese aneinander an, sodass nach 48 Tagen kaum mehr ein Unterschied festzustellen ist. Deutlicher scheint der Presszeitfaktor die Terpenemissionen zu beeinflussen. Alle mit 8 s mm⁻¹ verpressten OSB emittieren mehr Terpene als solche, die mit 12 s mm⁻¹ verpresst wurden.

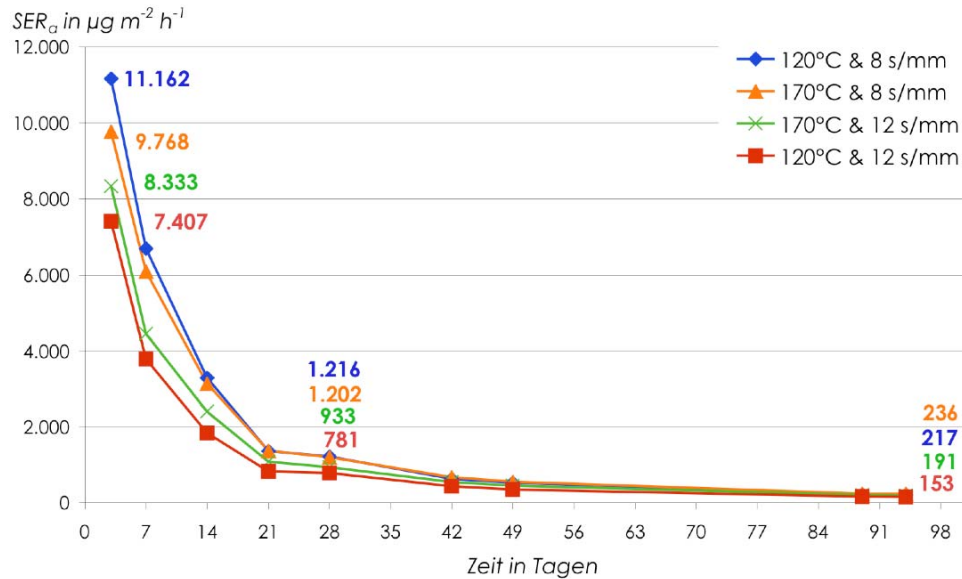


Abbildung 19: Terpenemissionen in Abhängigkeit von Trocknungstemperatur und Presszeitfaktor

Im Verlauf der Emissionsprüfung steigt die Aldehydkonzentration an. Sie wird dabei deutlich von der Trocknungstemperatur der Strands beeinflusst. Abbildung 20 zeigt, dass es nach einer Strandtrocknung bei 170 °C zu einem steileren Anstieg der Aldehydemissionen kommt als bei Trocknungstemperaturen von 120 °C. Nach 28 Tagen hat dies höhere Aldehydemissionen zur Folge. Während der ersten vier Wochen steigt die Aldehydkonzentration der OSB bei mit 170 °C getrockneten Strands von 55 auf 393 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (8 s mm^{-1}) bzw. von 67 auf 435 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (12 s mm^{-1}). Nach einer Strandtrocknung bei 120 °C emittiert die OSB 12 (12 s mm^{-1}) und 9 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (8 s mm^{-1}) Aldehyde nach 72 Stunden bzw. 111 (8 s mm^{-1}) und 152 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (12 s mm^{-1}) nach 28 Tagen. Dies entspricht einer Zunahme um das sieben- (170 °C) bzw. 12-fache (120 °C) der Anfangskonzentration. Die OSB aus bei 170 °C getrocknetem Material erreichen am 28. Tag ihr Konzentrationsmaximum und beginnen anschließend abzuklingen. Je nach Presszeitfaktor werden nach 49 Tagen 325 (8 s mm^{-1}) bzw. 359 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (12 s mm^{-1}) Aldehyde freigesetzt. Bis zum 94. Tag sinkt die Konzentration weiter auf 220 (8 s mm^{-1}) bzw. 231 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (12 s mm^{-1}). Dies ist ungefähr 55 % des 28 Tage-Wertes und das drei- bis vierfache der anfänglichen Konzentration. Werden die Strands bei 120 °C getrocknet, steigen die Aldehydemissionen der OSB kontinuierlich; über den gesamten Betrachtungszeitraum ist kein Abklingen zu beobachten. Die Anstiegsrate nimmt dabei im Laufe der Zeit ab: in den ersten 28 Tagen werden durchschnittlich 3,6 (12 s mm^{-1}) und 5 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (8 s mm^{-1}) Aldehyde pro Tag gebildet, anschließend sind es nur noch ca. 1 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$.

Im Vergleich zur Trocknungstemperatur übt der Presszeitfaktor geringeren Einfluss auf die Aldehydbildung aus. Dennoch wird deutlich, dass die Aldehydemissionen mit der Presszeit leicht ansteigen. Je nach Trocknungstemperatur beträgt die Erhöhung ungefähr 10 (170 °C) bzw. 27 % (120 °C) nach 28 Tagen.

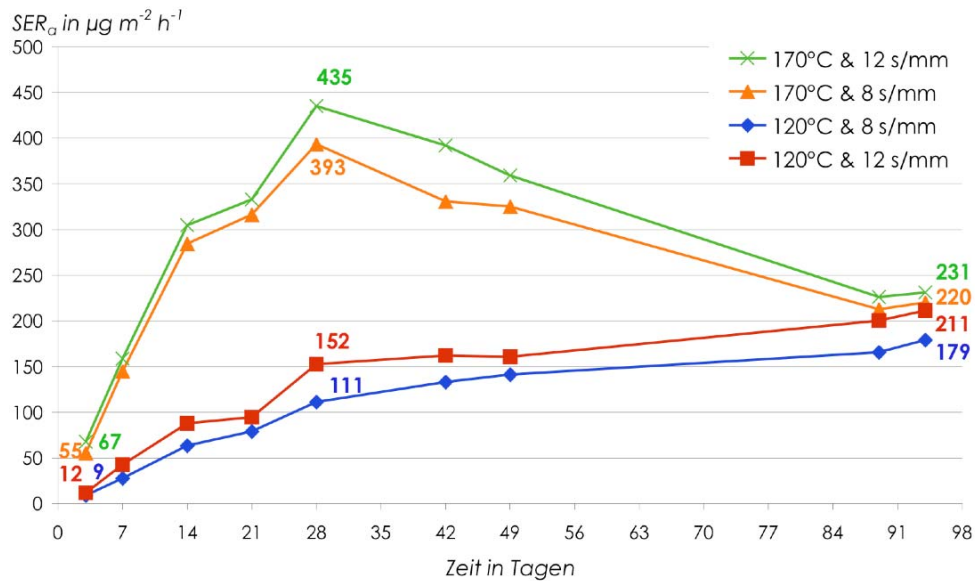


Abbildung 20: Aldehydemissionen in Abhängigkeit von Trocknungstemperatur und Presszeitfaktor

Um weiter abschätzen zu können, welchen Einfluss die Strandtrocknung auf das Emissionsverhalten der OSB ausübt, werden im Folgenden zwei Proben aus industriell getrockneten Strands (industrielle Trocknung 1 und 2) mit einer OSB aus im Labor getrockneten Strands (Labortrocknung) verglichen. Das bei 170 °C im Labormaßstab getrocknete Strandmaterial, wurde mit 220 °C und 12 s mm⁻¹ verpresst (vgl. Tabelle 6). Die Temperaturen bei der industriellen Strandtrocknung können bis zu 260 °C betragen. Die daraus hergestellten Proben wurden mit dem gleichen Presszeitfaktor und bei 200 °C verpresst (vgl. Tabelle 7).

Die Proben aus industriell getrocknetem Holz emittieren dabei grundsätzlich weniger Terpene als vergleichbare OSB aus laborgetrocknetem Material (vgl. Abbildung 19 und 22). Am dritten Tag werden zwischen 4.706 und 5.529 µg m⁻² h⁻¹ Terpene frei; die Platte aus laborgetrocknetem Material emittiert zur gleichen Zeit 8.333 µg m⁻² h⁻¹. Bis zum 28. Tag sinken die Terpenemissionen auf 933 und 772 µg m⁻² h⁻¹ (industrielle Trocknung 1 und 2) bzw. 554 µg m⁻² h⁻¹ (Labortrocknung) (vgl. Abbildung 21). Am 48. (Labortrocknung und industrielle Trocknung 1) bzw. 52. Tag (industrielle Trocknung 2) werden noch 447 und 266 bzw. 368 µg m⁻² h⁻¹ freigesetzt. Durch die industrielle Strandtrocknung werden die Terpenemissionen um etwa 60 bis 80 % reduziert – je nach Probe und Zeitpunkt.

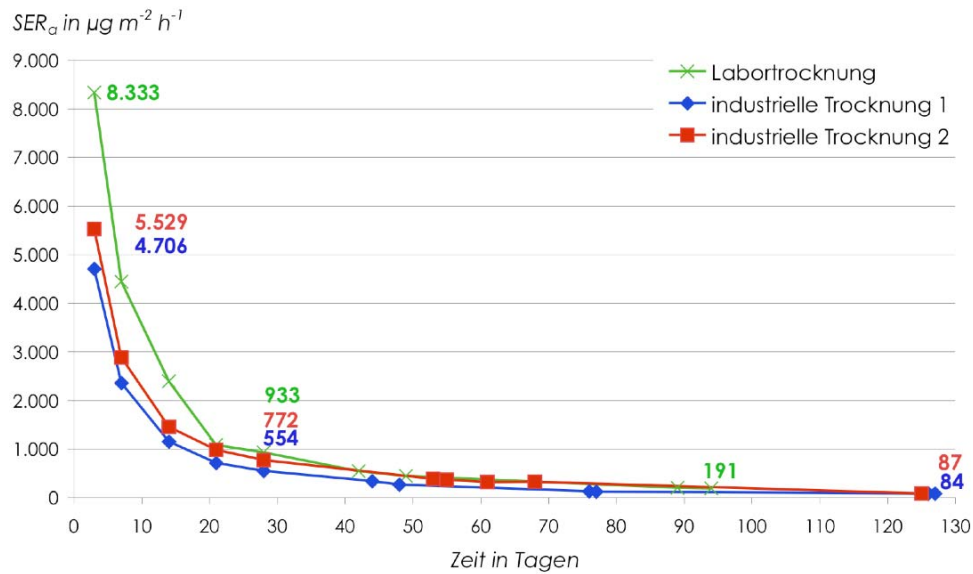


Abbildung 21: Terpenemissionen der OSB aus industriell und im Labor getrockneten Strands

In Abbildung 22 ist der Verlauf der Aldehydemissionen der verschiedenen OSB dargestellt. Die aus industriell getrockneten Strands hergestellten OSB emittieren nach 14 Tagen eine maximale Aldehydkonzentrationen von 503 (industrielle Trocknung 1) bzw. 688 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$, (industrielle Trocknung 2). Anschließend setzt das Abklingverhalten ein und am 48. Tag werden 222 und 326 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (industrielle Trocknung 1 und 2) Aldehyde freigesetzt. Nach 68 Tagen werden 237 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (industrielle Trocknung 1) bzw. noch 110 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ am 77. Tag (industrielle Trocknung 2). Am 130. Tag werden von den industriell getrockneten Proben noch 69 bzw. 77 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ Aldehyde emittiert.

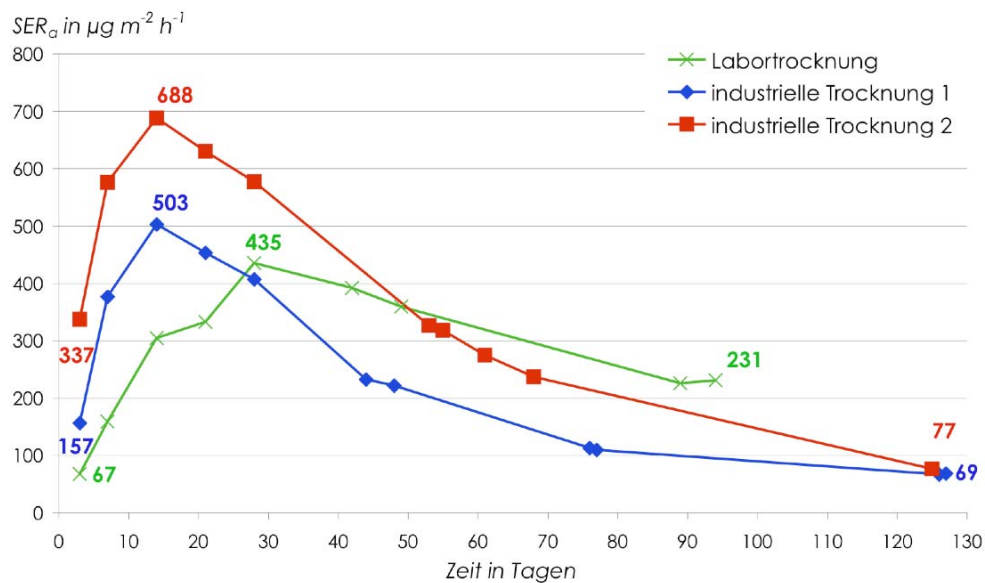


Abbildung 22: Aldehydemissionen der OSB aus industriell und im Labor getrockneten Strands

Die Aldehydemissionen der OSB aus laborgetrocknetem Material steigen dagegen langsamer an und erreichen erst nach 28 Tagen ihr Maximum ($435 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$). Das anschließend einsetzende Abklingverhalten reduziert die Aldehydkonzentration auf 359 (48. Tag) bzw. $231 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (94. Tag). Im Verlauf der Emissionsprüfung überschreiten die Aldehydemissionen der laborgetrockneten Probe der beiden OSB aus industriell getrocknetem Material nach 28 bzw. 44 Tagen.

3.2.2 Heizplattentemperatur

Wie in Abbildung 23 dargestellt, sinkt die Konzentration freiwerdender flüchtiger organischer Verbindungen mit steigender Presstemperatur. Die Höhe der Emissionen wird dabei zu Beginn der Untersuchung von Terpenen dominiert. Da diese im Verlauf der Prüfkammeruntersuchung abklingen und gleichzeitig Aldehyde entstehen, gewinnen letztere mit der Zeit an Bedeutung.

72 Stunden nach Beladung der Prüfkammer werden 6.683 (180°C), 4.706 (220°C) sowie $2.875 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (260°C) Terpene emittiert (vgl. Abbildung 23). Eine Erhöhung der Presstemperatur um 40°C führt in etwa zu einer Reduzierung der Terpenemissionen um 30 bis 40 % – je nach Probe und Zeitpunkt. Dieses Verhältnis bleibt dabei im Verlauf der Emissionsmessung relativ konstant. Am 28. Tag betragen die flächenspezifischen Emissionsraten der OSB noch 770 (180°C), 554 (220°C) sowie $321 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (260°C) – dies entspricht 11 % der Anfangskonzentration. Nach 48 Tagen sind die Emissionsraten aller Proben um 94 % abgeklungen und schwanken zwischen 184 und $347 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Nach 127 Tagen unterscheiden sich die Terpenemissionen der bei 220°C sowie 260°C verpressten Probe um ungefähr 35 % voneinander.

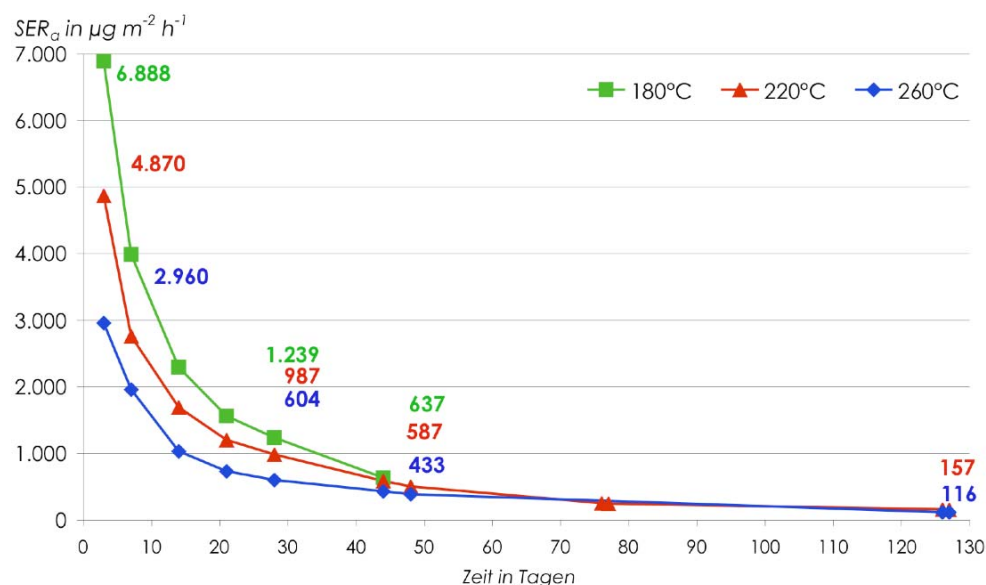


Abbildung 23: Σ VOC-Emissionen in Abhängigkeit von der Presstemperatur

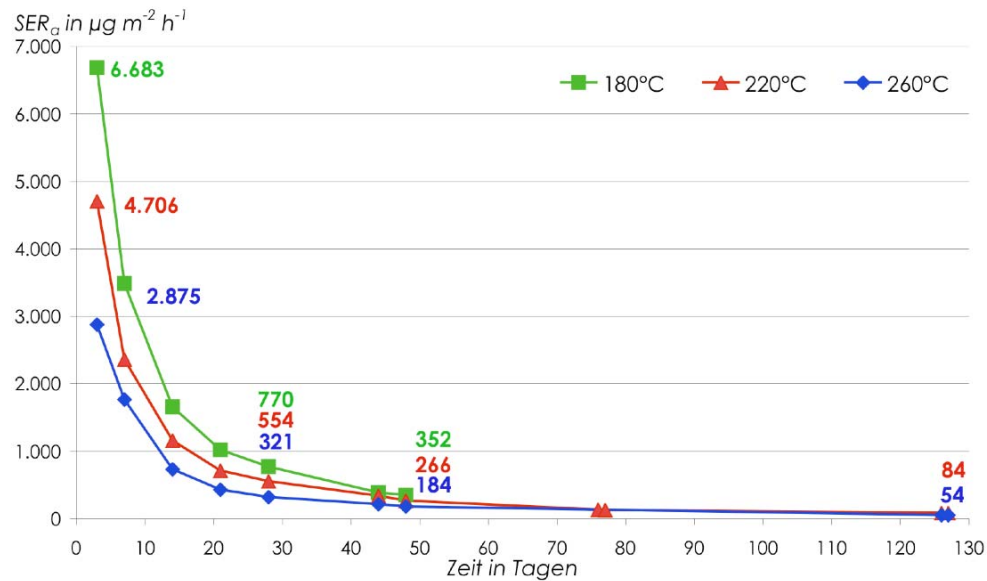


Abbildung 24: Terpenemissionen in Abhängigkeit von der Presstemperatur

Die Presstemperatur beeinflusst auch den Verlauf der Aldehydemissionen. Im betrachteten Zeitraum hat eine höhere Presstemperatur jedoch geringere Aldehydkonzentrationen zur Folge. Die Ergebnisse der Emissionsmessungen nach 78 bzw. 128 Tagen weisen jedoch auf einen vor allem anfänglichen Unterschied hin, der im Laufe der Zeit immer geringer wird.

Die maximale Aldehydkonzentration beträgt 595 (180 °C), 503 (220 °C) und 284 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (260 °C) und wird nach 14 (180 und 220 °C) bzw. 21 Tagen (260 °C) erreicht. Die Differenz in den Aldehydemissionen sinkt dabei kontinuierlich: In den ersten 21. Tagen schwankt er zwischen 45 und 60 %, nach 28 Tagen liegt er bei 35 % und fällt in der restlichen Zeit auf 12 bis 16 % ab (vgl. Abbildung 25).

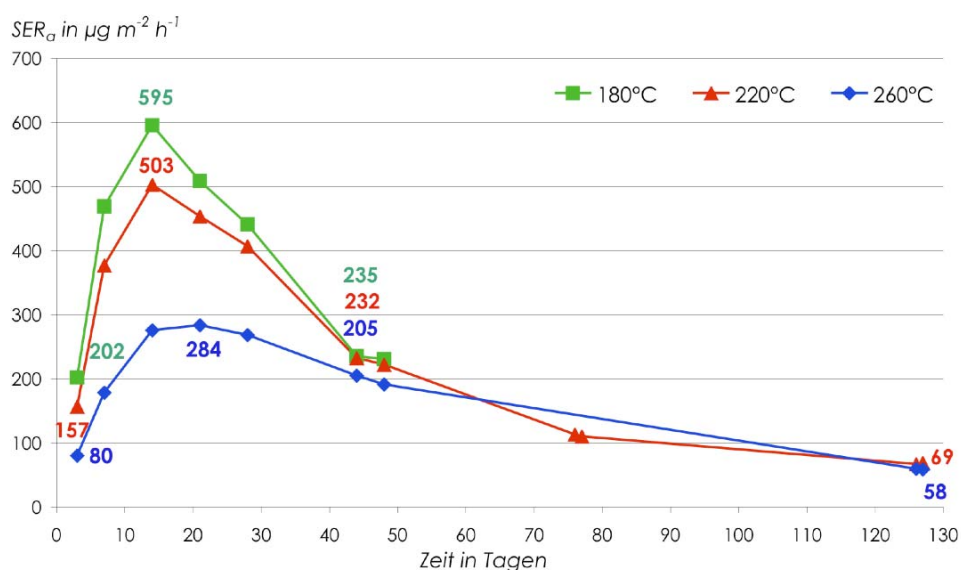


Abbildung 25: Aldehydemissionen in Abhängigkeit von der Presstemperatur

Das spätere Erreichen des Konzentrationsmaximums bei der mit 260 °C verpressten Platte weist bereits auf das langsamere Ansteigen und Abklingen ihrer Aldehydemissionen hin. Dabei sinken die Bildungs- und Abnahmerate mit steigender Presstemperatur (vgl. Tabelle 11). Die Aldehydkonzentration steigt bei der mit 180 °C verpressten OSB am stärksten ($\Delta \text{SER} = +36 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ pro Tag) und sinkt anschließend auch am deutlichsten ab ($\Delta \text{SER} = -11 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ pro Tag). In der gleichen Zeit (3. bis 14. Tag und 14. bis 48. Tag) steigen die Aldehydkonzentrationen der mit 260 °C verpressten Probe mit $18 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ pro Tag und sinken mit lediglich $3 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ pro Tag.

Tabelle 11: Durchschnittliche Zu- und Abnahme der Aldehydemissionen der mit unterschiedlichen Temperaturen gepressten OSB

Probe	SER in $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ nach			SER in $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ nach	
	3 Tagen	14 Tagen	$\Delta \text{SER pro Tag}$	48 Tagen	$\Delta \text{SER pro Tag}$
180 °C	202	595	+36	230	-11
220 °C	157	503	+31	226	-8
260 °C	80	275	+18	191	-3

3.2.3 Oberflächenbeschaffenheit

Die OSB mit feiner Deckschicht emittiert weniger Terpene als die gleich produzierte OSB mit normaler Deckschicht. Es handelt sich dabei 50 bis 55 % der Terpene zur Vergleichsplatte. Diese emittiert nach 72 Stunden $4.706 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ Terpene; mit „feiner“ Oberfläche sind es zur gleichen Zeit $2.620 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$. 28 Tage später sinken die Terpenemissionen auf 554 (normal) bzw. $271 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (glatt). Dies entspricht einer Reduzierung um 88 bis 90 %. Nach 42 Tagen werden 264 (normal) und $131 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (glatt) Terpene frei – ungefähr 6 % der Anfangskonzentration. Der Unterschied in den Terpenemissionen beträgt über den gesamten Prüfungszeitraum 40 bis 50 %. (vgl. Abbildung 26).

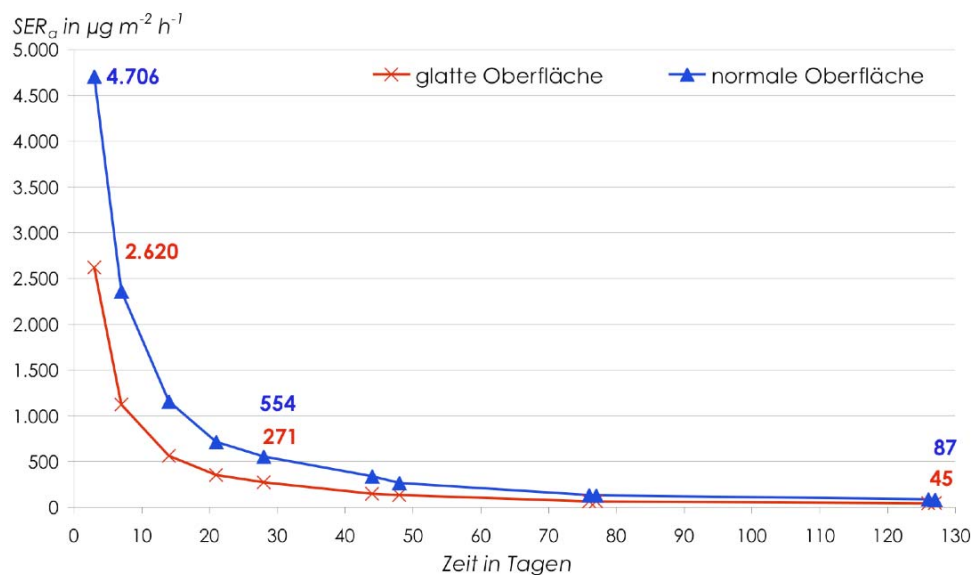


Abbildung 26: Terpenemissionen von OSB mit verschiedenen Oberflächen

Die Aldehydemissionen der OSB mit glatter Deckschicht unterscheiden sich deutlich von Vergleichsprobe mit konventioneller Oberflächenbeschaffenheit. Zu Beginn der Emissionsprüfung führt die glatte Deckschicht zu höheren sowie stärker ansteigenden Aldehydemissionsraten. Nach 7 Tagen emittiert die Probe insgesamt $978 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ Aldehyde; die Vergleichsplatte setzt zur gleichen Zeit nur Aldehyde in Höhe von $377 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ frei. Die Emissionsverläufe beider OSB nähern sich im weiteren Verlauf der Prüfkammeruntersuchung an und nach 28 Tagen lassen sich beide Platten kaum mehr anhand der Aldehydkonzentration voneinander unterscheiden (glatt: $409 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ und normal: $407 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$). Anschließend klingt die Emissionsrate der feinen OSB zwar etwas stärker ab, der Unterschied von 15 % am 48. Tag ist aber nicht mehr so groß wie zu Beginn der Untersuchung (vgl. Abbildung 27).

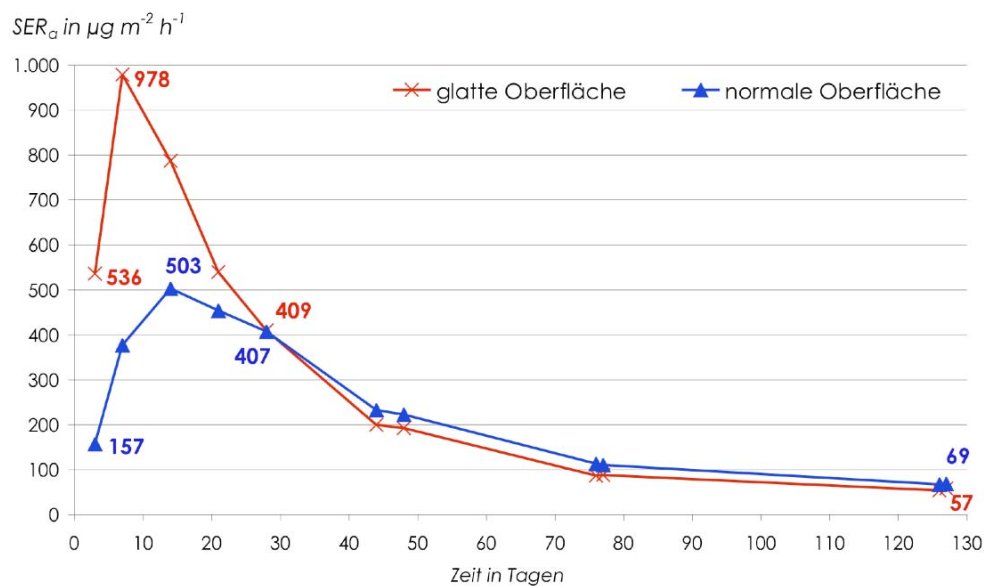


Abbildung 27: Aldehydemissionen von OSB mit verschiedenen Oberflächen

3.2.4 Heißpressvorgang

Weitere Anpassungen des Heißpressvorgangs üben lediglich geringen Einfluss auf die Terpenemissionen aus. Eine Rückkühlung hat höhere Terpenemissionen zur Folge, im Gegensatz dazu führt der variierte Verdichtungsverlauf zu leicht verringerten Terpenkonzentrationen. Nach 3 Tagen sind 5.529 (Referenz), 4.870 (Verdichtung) sowie $6.345 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Rückkühlung) Terpene in der Prüfkammerluft nachweisbar. Die Emissionen sinken im Laufe der Zeit und betragen nach 28 Tagen 772 (Referenz), 692 (Verdichtung) bzw. $1.005 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Rückkühlung). Dies entspricht 14 bis 16 % der anfänglichen Konzentration. Am 68. Tag sind die Terpenemissionen auf 5 bis 6 % ihres Anfangswertes abgeklungen. Nach 137 Tagen betragen die Terpenemissionen 77 (Verdichtung), 98 (Referenz) bzw. $104 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Rückgekühlt); dies ist etwa 1,6 der Anfangskonzentration (vgl. Abbildung 27).

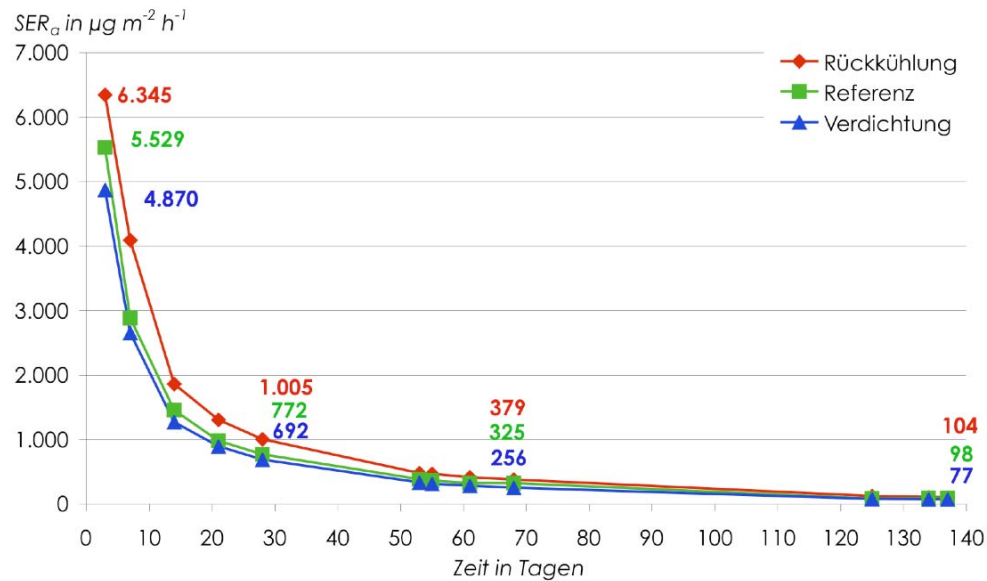


Abbildung 28: Terpenemissionen in Abhängigkeit vom Heißpressvorgang

Abbildung 29 zeigt den Verlauf der Aldehydemissionen. Die aktive Rückkühlung der OSB noch in der Presse führt zu einer niedrigeren Anfangskonzentration sowie einem langsameren Anstieg im Vergleich zu den beiden anderen OSB. Am dritten Tag werden 337 (Referenz), 173 (Rückgekühlt) und 530 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Verdichtung) Aldehyde emittiert. Nach 21 Tagen erreicht die rückgekühlte Probe ihr Konzentrationsmaximum von 460 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$, die anderen beiden OSB weisen bereits am 14. Tag eine maximale Konzentration von 668 (Referenz) bzw. 751 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Verdichtung) auf. Nach Erreichen des Maximums klingen die Aldehydemissionen aller Proben ab. Dabei sinken die Emissionen auf 229 (Rückkühlung), 237 (Referenz) sowie 279 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Verdichtung) nach 68 Tagen. Am 137. Tag enthalten die VOC-Emissionen noch 107 (Referenz) 111 (Rückkühlung) und 137 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Verdichtung) Aldehyde.

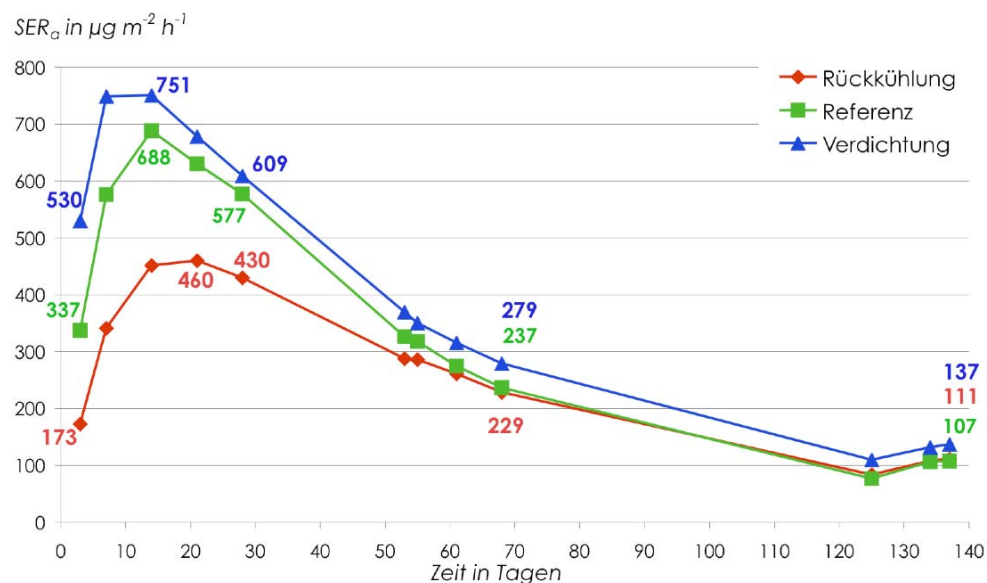


Abbildung 29: Aldehydemissionen in Abhängigkeit vom Heißpressvorgang

Auffällig ist der Konzentrationsanstieg vom 125. bis 134. Tag, nachdem die Proben aus der Klimakammer wieder in den Exsikkator eingebracht wurden. Dieser Anstieg geht womöglich auf unterschiedliche Bedingungen – vor allem Raumbeladung und Luftwechsel – in Prüf- und Klimakammer zurück. Erst am 134. Tag stellt sich wieder eine konstante Ausgleichskonzentration ein (vgl. Abbildung 29). Ein ähnliches Phänomen ist bei den unterschiedlich heiß getrockneten Proben zu beobachten (vgl. Abbildung 20).

Das Verhältnis der verschiedenen Aldehydemissionen verändert sich über den gesamten Untersuchungszeitraum: Bezogen auf die Anfangskonzentration sinkt der Unterschied dabei. Die unterschiedlich verdichtete OSB setzt nach drei Tagen ca. 60 % mehr Aldehyde frei als die Referenzprobe. Der Unterschied sinkt auf ungefähr 6 % nach 28 Tagen und steigt auf 18 % bzw. 28 % nach 68 bzw. 137 Tagen. Die rückgekühlte Platte emittiert zwar anfänglich am wenigsten Aldehyde; die maximalen Emissionen sinken dafür auch am langsamsten. Dies hat ein sehr deutliches sich Annähern der Emissionen zur Folge: Nach drei Tagen emittiert die rückgekühlte Platte etwa 50 % weniger Aldehyde als die Referenzprobe. Die Differenz sinkt auf 25 % (28. Tag) und 3 % (68. Tag). Nach 137 Tagen emittiert sie 4 % mehr Aldehyde als die Referenzprobe (vgl. Abbildung 29).

3.2.5 Stapelsimulator

Durch die Lagerung der OSB in einem Stapelsimulator werden die Terpenemissionen deutlich reduziert. Sie klingen von 4.292 (3. Tag) auf $45 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ nach 54 Tagen ab. Bezogen auf die Referenzprobe entspricht dies einer Reduzierung um etwa 22 % (3. Tag) bzw. 70 % (14. Tag) und 87 % nach 28 Tagen (vgl. Kapitel 3.2.5). Dieser Unterschied bleibt bis zum Ende der Untersuchung bestehen (vgl. Abbildung 30).

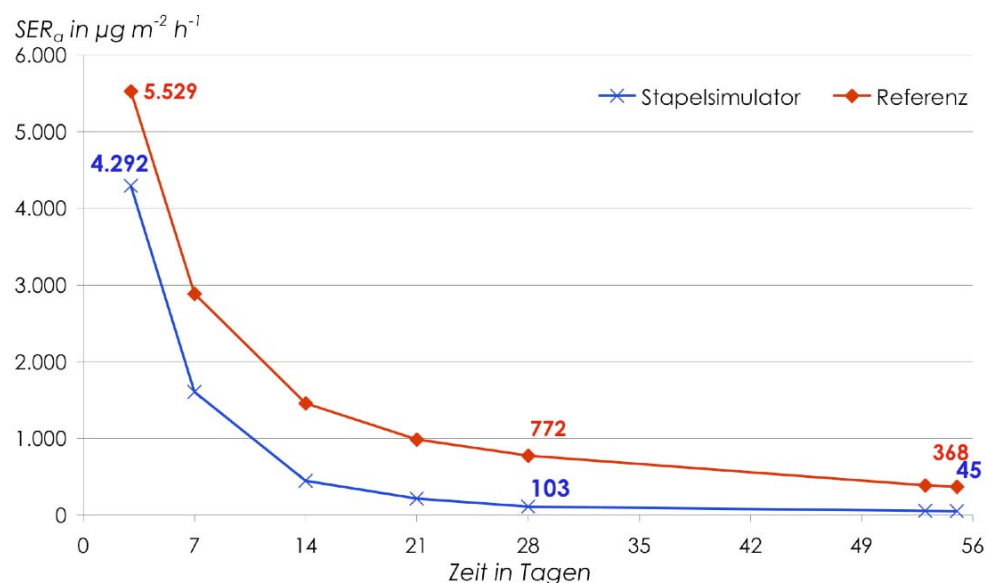


Abbildung 30: Terpenemissionen nach 72 Stunden im Stapelsimulator

Noch deutlicher verändern sich die Aldehydemissionen. Im Vergleich zur Referenzplatte ist ein deutlicher Unterschied in ihrer Höhe und Verlauf der festzustellen. Nach anfänglichen Emissionen in Höhe von $108 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ kommt es zu einem leichter Anstieg um 22 % auf $139 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$, was das Maximum darstellt. Nach 54 Tagen ist die Aldehydkonzentration auf $99 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ abgeklungen.

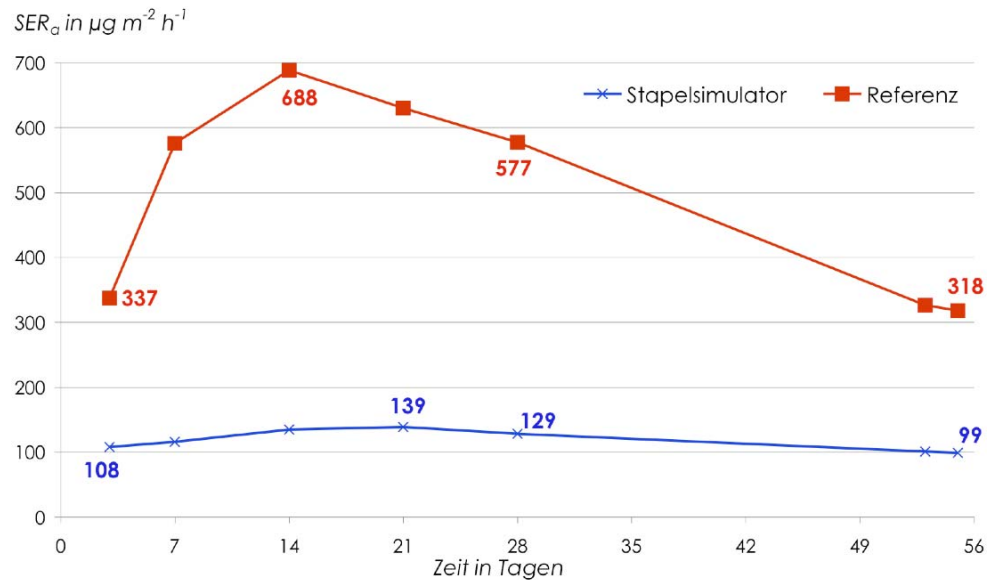


Abbildung 31: Aldehydemissionen 72-stündiger Lagerung im Stapelsimulator

3.3 Bewertung der Einflussfaktoren

Im Rahmen des Forschungsvorhabens sollten mögliche verfahrenstechnische Einflüsse auf das VOC-Emissionsverhalten von OSB aus Kiefernholz (*Pinus sylvestris* L.) untersucht werden. Die ermittelten Einflüsse der Temperatur bei der Strandtrocknung, des Heißpressvorgangs werden dabei im Folgenden diskutiert und bewertet.

3.3.1 Trocknung

Für eine bessere Lesbarkeit, werden im Folgenden die OSB aus den bei verschiedenen Temperaturen getrockneten Strands als 120 °C- bzw. 170 °C-OSB bezeichnet.

Unter den gewählten Versuchsbedingungen ist keine Abhängigkeit der Terpenemissionen aus OSB von den Temperaturen bei der Strandtrocknung festzustellen (vgl. Abbildung 19). In der Literatur finden sich jedoch hinreichend Hinweise auf einen solchen Zusammenhang: Salthammer et al. (2003) haben mit steigender Trocknungstemperatur sinkende Terpene-missionen von Strands ermittelt. Auch Broege (2001) hat festgestellt, dass die Terpenemissionen von OSB aus unterschiedlich getrockneten Strands mit steigender Trocknungstemperatur sinken. Die Ergebnisse von Salthammer et al. (2003) beziehen sich nur auf Strands und aus denen von Broege (2001) geht der Emissionsverlauf nicht hervor, da die Emissionen nur zu einem Zeitpunkt gemessen wurden. Für die industrielle Praxis relevante Ableitungen sind aus diesen Ergebnissen nicht möglich.

Auf eine Reduzierung der Terpenemissionen nach der Trocknung weist auch der im ersten Abschnitt dargestellte Vergleich von Emissionen frischer und getrockneter Strands hin (vgl. Kapitel 2.2.1). Darüber hinaus emittiert die OSB aus industriell getrockneten Strands anfänglich weniger Terpene als die Probe aus dem im Labor getrockneten Material (vgl. Abbildung 21). Ursache hierfür ist in erster Linie, dass die wasserlöslichen Terpene mit dem im Holz enthaltenen Wasser entweichen. Ein möglicher Grund für das Abweichen der vorliegenden Ergebnisse ist die zu niedrige Differenz der verwendeten Trocknungstemperaturen. Aufgrund technischer Gegebenheiten konnten nur Temperaturen in Höhe von 120 und 170 °C miteinander verglichen werden. Salthammer et al. (2003) haben das Holz mehrere Stunden 30, 120 und 220 °C ausgesetzt. Broege (2001) hat einen Temperaturbereich von 104 bis 700 °C untersucht. Somit ist davon auszugehen, dass weder die untersuchte Temperaturdifferenz von 50 °C noch der Unterschied in der Trocknungszeit ausgereicht haben, um den Terpengehalt der Strands stärker zu beeinflussen. Bestätigt wird diese Annahme durch die Ergebnisse von Banerjee (2001); danach wird vor allem zu Beginn der Holz-trocknung eine große Menge Terpene frei, anschließend kommt es zu einer fast konstanten Terpenabgabe.

Tobisch et al. (2005) hat beim Vergleich verschiedener Trocknungstemperaturen und Verweilzeiten nachgewiesen, dass bei Verwendung von Laborstrands (Länge max. 80 mm, mittlere Dicke ca. 0,65 mm) die Verweilzeiten (180 und 90 s) einen größeren Einfluss auf die Terpenemissionen ausübt als die Trocknungstemperaturen (340 und 430 °C). Unklar ist dabei jedoch, wie es bei einer OSB (340/180) innerhalb von 28 Tagen zu einem Anstieg der Terpenemissionen kommen kann. Auf die Ursache dieses Phänomens gehen die Autoren nicht ein. Eventuell konnte sich innerhalb der ersten 24 Stunden noch keine Terpen-

Ausgleichskonzentration einstellen. In dem Bericht finden sich allerdings keine Hinweise über die verwendeten Parameter bei der Prüfkammeruntersuchung (zum Beispiel Raumbeladung oder Luftwechselrate).

Der Einfluss unterschiedlicher Strandtrocknungstemperaturen auf die Aldehydemissionen der OSB ist offensichtlich. Die höhere Trocknungstemperatur der Strands führt zu einem schnelleren und höheren Anstieg der Aldehydkonzentration. Nachdem am 28. Tag das Maximum erreicht wird, setzt ein relativ starkes Abklingen ein. Die 120 °C-OSB weist demgegenüber bis zum 91. Tag kontinuierlich ansteigende Aldehydemissionen auf. Nach 91 Tagen ist der Konzentrationsunterschied der OSB aus unterschiedlich getrockneten Strands nur relativ gering (vgl. Abbildung 20). Zusätzlich sind noch Schwankungen und Fehler in Analytik und Probennahme zu berücksichtigen. Der nach 91 Tagen gemessene Unterschied von 22 % zwischen höchster und niedrigster Aldehydkonzentration ist daher vernachlässigbar und ein verfahrenstechnischer Einfluss ist nicht sicher erkennbar. Vielmehr scheint die Temperatureinwirkung die Autoxidation lediglich zu beschleunigen, wodurch die maximal mögliche Aldehydmenge früher gebildet würde. Bestätigt wird diese Annahme durch den Vergleich der Proben aus industriell getrockneten Strands mit der aus dem im Labor getrockneten Material. Aufgrund der höheren Temperaturen bei der industriellen Trocknung erreichen diese OSB das Konzentrationsmaximum früher und auch das Abklingen setzt früher ein. Dies hat zur Folge, dass im Laufe der Zeit die Aldehydemissionen der laborgetrockneten Probe die industriell getrockneten überschreiten (vgl. Abbildung 22).

Broege (2001) hat festgestellt, dass die Aldehydemissionen aus OSB mit der Trocknungstemperatur steigen. Gemessen wurden die Emissionen jedoch nur zu einem Zeitpunkt, weshalb keine Aussage über die Konzentration nach 28 Tagen möglich ist. Im Fall der von Tobisch et al. (2005) untersuchten OSB aus verschiedenen getrockneten Strands ist nicht klar, ob die unterschiedlich hohen Aldehydemissionen auf verschiedene Emissionsverläufe zurückgeführt werden können, da lediglich ein 24-Stunden- und 28-Tages-Wert angegeben ist.

3.3.2 Heißpressvorgang

3.3.2.1 Presszeit

Mit steigender Presszeit sinken die Terpenemissionen der untersuchten OSB. Beide mit 12 s mm^{-1} verpressten OSB emittieren weniger Terpene als solche, die mit 8 s mm^{-1} gepresst wurden (vgl. Abbildung 19). Dabei fällt der Unterschied zwischen den 120 °C-OSB größer aus als bei den 170 °C-OSB. Vermutlich überlagern natürliche Schwankungen des Holzes den Einfluss der Presszeit. Bei verlängerter Presszeit wird eine größere Wärmemenge über einen längeren Zeitraum auf das Holz übertragen. Dabei können sowohl während des Heißpressvorgangs als auch direkt danach – wenn die OSB noch heiß ist – mehr Terpene freigesetzt werden als bei kürzeren Presszeiten. Nach Tobisch et al. (2005) führt eine Verlängerung der Presszeit zu höheren Terpenemissionen während des Heißpressvorgangs. Die daraus verpressten OSB wiesen jedoch mit der Presszeit steigende Terpenemissionen auf. Die Ursache hierfür ist unklar, da grundsätzlich davon auszugehen ist, dass bereits im Prozess frei werdende Terpene nicht mehr vom Produkt emittiert werden. Möglicherweise ist dies auf die von Tobisch et al. (2005) miteinander verglichenen Presszeitfaktoren von 12, 16 und

20 s mm⁻¹ zurückzuführen. So lange Presszeiten entsprechen nicht mehr der industriellen Realität und haben eventuell zur Folge, dass Terpene aus den Mittelschichten der OSB an die Oberfläche gelangen und anschließend emittiert werden.

Auch ein Einfluss des Presszeitfaktors auf die Aldehydemissionen ist erkennbar: mit steigender Presszeit steigt auch die Aldehydkonzentration leicht an. Im Vergleich zur Trocknungstemperatur ist die Wirkung der Presszeit jedoch eher als gering einzustufen.

3.3.2.2 *Presstemperatur*

Die unterschiedlich hohen Terpenemissionen der OSB, die bei verschiedenen Temperaturen verpresst wurden, ist auf den bereits erörterten Zusammenhang zwischen Temperatur und Terpenemissionen zurückzuführen. Mit steigender Presstemperatur sinkende Terpenemissionen sind demnach plausibel. Weniger plausibel dagegen erscheinen die mit steigender Presstemperatur sinkenden Aldehydemissionen. Auffällig dabei ist der große Unterschied zwischen den bei 180 bzw. 220 °C verpressten OSB und der bei 260 °C verpressten (vgl. Tabelle 11). Die von ihr freigesetzten Aldehydemissionen betragen maximal 284 µg m⁻² h⁻¹. Demgegenüber emittieren die anderen OSB maximal 503 (220 °C) bzw. 595 µg m⁻² h⁻¹ (180 °C). Nach 48 Tagen ist der Unterschied jedoch wesentlich geringer, der Unterschied zwischen der am kältesten und am heißesten gepressten OSB beträgt noch 17 % bzw. 39 µg m⁻² h⁻¹. Beim Heißpressen kommt es zu einem starken Erhitzen der OSB-Deckschichten, begünstigt durch den Pressdruck und die Tatsache, dass das in der Deckschicht enthaltene Wasser schlagartig verdampft und in die Plattenmitte strömt. Das Holz der Deckschichten wird während des Heißpressvorgangs deshalb höheren Temperaturen ausgesetzt als bei der Trocknung. Dort können zwar Lufttemperaturen oberhalb 260 °C auftreten; das aus dem Holz verdampfende Wasser verhindert jedoch einen so starken Anstieg der Oberflächentemperatur. So hohe Temperaturen haben eine starke thermische Degradation des Holzes und seiner Inhaltsstoffe zur Folge. Dabei kommt es zu einer dunklen Färbung und zur Entstehung von Furfural aus den degradierten Hemicellulosen. Darüber hinaus kann es bei Temperatur über 200 °C zu einer Polymerisation der Fettsäuren kommen (Belitz et al 2001). Der große Unterschied im Emissionsverlauf zwischen der bei 260 °C und den bei 180 bzw. 220 °C verpressten OSB kann eventuell als ein Hinweis darauf gewertet werden, dass die durch polymerisierten Fettsäuren einen veränderten Autoxidationsverlauf aufweisen. Zu berücksichtigen ist hierbei, dass solche Pressbedingungen (260 °C und 12 s mm⁻¹) industriell nicht angewendet werden. Die im ersten Projektteil untersuchten Holzwerkstoffe wurden bei Temperaturen bis 240 °C mit Presszeitfaktoren von 8 bis 10 s mm⁻¹ hergestellt. Eine probate Methode, um die Aldehydemissionen langfristig zu senken, ist dies jedoch nicht, da die Bildung des giftig wirkenden und flüchtigen Furfurals nicht ausgeschlossen werden kann. Zudem ist der Unterschied in den Aldehydkonzentrationen der unterschiedlich heiß gepressten Platten 42 Tage nach Beladung der Prüfkammer nicht so deutlich wie am 28. Tag.

3.3.2.3 Verdichtung und Rückkühlung

Die Terpenemissionen der OSB werden beim Heißpressen nicht nur durch die Presszeit und -temperatur verändert. Auch der Verlauf der Verdichtung sowie eine aktive Rückkühlung der OSB in der Heißpresse haben Einfluss auf die Produktemissionen. Im Vergleich zu einer aus dem gleichen Material gefertigten Referenzplatte emittiert die rückgekühlte OSB mehr und die unterschiedlich verdichtete Probe weniger Terpene. In beiden Fällen ist dies vermutlich auf die im Holz verbliebene Terpenmenge zurückzuführen. Bei der Rückkühlung wird die Dauer der Temperatureinwirkung auf die Matte bzw. Platte verkürzt und es werden somit weniger Terpene frei. Diese verbleiben in der Platte und sind die Quelle für die deutlich höheren Terpenemissionen der rückgekühlten OSB. Im Gegensatz dazu weist die unterschiedlich verdichtete OSB einen vermutlich niedrigeren Terpengehalt bzw. messbar geringere Terpenemissionen auf. In der ersten Pressphase ist die Matte noch nicht so stark verdichtet und die enthaltenen Verbindungen können so leicht entweichen als im voll verdichteten Zustand.

Die Aldehydemissionen der drei verschiedenen Platten unterscheiden sich in ihrer Höhe vor allem innerhalb der ersten 28 bis 58 Tage. Anschließend nähern sich die Emissionen der rückgekühlten OSB deutlich an die der Referenzplatte an. Bei der Rückkühlung werden durch die verkürzte Temperatureinwirkung wahrscheinlich weniger Fettsäuren gespalten und die Reaktion verläuft insgesamt langsamer. Ähnlich wie im Fall unterschiedlicher Trocknungstemperaturen hat dies aber lediglich anfangs einen Einfluss. Während die Referenzplatte nach 137 Tagen nur noch 15 % ihrer maximal gemessenen Aldehydkonzentration freisetzt, sind es 24 % bei der rückgekühlten OSB. Durch die Rückkühlung werden zwar anfänglich weniger Aldehyde gebildet; diese klingen jedoch auch langsamer ab, so dass am Ende der Emissionsprüfung kaum mehr ein Unterschied der beiden Proben erkennbar ist.

Durch die anfänglich niedrigere Verdichtung wird die Matte dagegen vermutlich besser durchwärmt. Dies hätte schnellere Reaktionsraten der Autoxidation und somit höhere Aldehydkonzentrationen zur Folge. Hierbei kommt es jedoch nicht zu einer deutlichen Annäherung der Emissionen. Vielmehr bleibt der Unterschied zur Referenzplatte über den gesamten Untersuchungszeitraum mehr oder weniger konstant, so dass ein Einfluss der Verdichtung vermutlich von natürlichen Schwankungen der Emissionen überlagert wird.

Der leichte Anstieg der Aldehydemissionen nach 125 Tagen ist wahrscheinlich auf veränderte klimatische Bedingungen – vor allem Luftwechselrate und Oberflächengeschwindigkeit – im Vergleich zur Klimakammer zurückzuführen. Nach dem 68. Tag wurden die Proben darin gelagert und 72 Stunden vor der nächsten Probenahme wieder in den Exsikkator eingebracht. Da dieses Phänomen ausschließlich bei den Aldehyden auftritt, ist ein Fehler unwahrscheinlich und es muss davon ausgegangen werden, dass die veränderten Bedingungen eine erneute und weitere Autoxidation von Fettsäuren begünstigen. Dies trifft auch für die OSB aus unterschiedlich getrocknetem Strandmaterial zu: auch hier ist ein erneuter Anstieg der Aldehydemissionen zu beobachten, nachdem die Probe wieder in den Exsikkator eingebracht wurde (vgl. Abbildung 20). Dies verdeutlicht die Notwendigkeit, Proben solange in der Prüfkammer zu lagern, bis die Emissionsmessung abgeschlossen ist. Insbesondere dann, wenn reproduzierbare und vergleichbare Ergebnisse erzielt werden sollen.

3.3.3 Oberflächenbeschaffenheit

Die Unterschiede im Emissionsverhalten von OSB aus unterschiedlich feinen Strands ist auf die resultierende spezifische Oberfläche zurückzuführen. Beim Heißpressvorgang kann dabei mehr Energie in Form von Wärme auf die fein gemahlene Oberfläche übertragen werden als auf die vergleichsweise grobe konventionelle OSB-Deckschicht. Dies hat unter anderem deutlich verminderte Terpenemissionen zur Folge, da viele kleinere Holzpartikel während des Pressens mehr Terpene freisetzen können als wenige große. Auch der anfänglich starke Anstieg der Aldehydemissionen kann auf die veränderte Oberflächenstruktur feiner Strands zurückgeführt werden. Die höhere spezifische Oberfläche ermöglicht gleich zu Beginn schnellere Autoxidationsraten. Eine weitere Ursache ist möglicherweise auch der höhere Grad an zerstörten Zellen bei feinen Strands bzw. Spänen. Terpene und Fettsäuren kommen überwiegend in den Epithel- und Holzstrahlzellen vor. Werden diese durch den Mahlvorgang zerstört, gelangen die Inhaltsstoffe leichter und vermutlich auch schneller an die Oberflächen. Dort entweichen sie entweder sofort (zum Beispiel Terpene) oder die Autoxidationsreaktionen beginnen schneller (zum Beispiel ungesättigte Fettsäuren bzw. Aldehyde). Sozusagen aufgrund besserer Zugänglichkeit der ungesättigten Fettsäuren im fein gemahlene Holz kommt es sowohl zu einem schnelleren Konzentrationsanstieg als auch zu einem früheren Einsetzen des Abklingens. Auch in diesem Fall gleichen sich die Emissionen im Verlauf der Untersuchung aneinander an, so dass nach 48 Tagen keine sichere Aussage hinsichtlich einer langfristigen Beeinflussung der Aldehydemissionen getroffen werden kann.

3.3.4 Stapelsimulator

Eine 72-stündige Lagerung in dem Stapelsimulator reduziert die Terpen- und Aldehydemissionen der OSB im Vergleich zu der Referenzprobe. Verglichen mit den bereits beschriebenen Ergebnissen (siehe Kapitel 2.2.2.2) unterscheiden sich die Emissionen von denen industriell stapelgelagerter Proben in ihrer Höhe und ihrem Verlauf. Nach drei Tagen im industriellen Stapel werden höhere Terpen- und Aldehydkonzentrationen gemessen als nach der gleichen Zeit im Stapelsimulator. Ursächlich hierfür sind vermutlich die höheren Temperaturen im Simulator als im industriellen Stapel. Dort beträgt die Oberflächentemperatur beim Einstapeln ungefähr 50 °C. Im Simulator wurde die Temperatur konstant auf 80 °C gehalten. Zudem ist die kleinere Probendimension im Simulator zu berücksichtigen. Trotz luftdichter Verpackung kann ein Freiwerden von VOCs nicht ausgeschlossen werden. Daraus ist zu schlussfolgern, dass der industrielle Stapel die Emissionen stärker behindert als der Stapelsimulator. Die höhere Simulatortemperatur führt zudem zu einer Beschleunigten Autoxidation bei gleichzeitigem Freiwerden der gebildeten Verbindungen. Zwar kommt es im industriellen Stapel sowie im Simulator zu frühzeitiger Aldehydbildung. Die höheren Temperaturen im Simulator haben aber einen stärkeren Einfluss. Demnach ist der Stapelsimulator nur begrenzt dazu geeignet, den Einfluss eines industriellen Stapels auf die VOC-Emissionen von OSB abzubilden. Er entspricht der von Tobisch et al. (2005) beschriebenen thermischen Nachbehandlung. Bei Temperaturen zwischen 80 und 210 °C wurden reduzierte Terpen- und Aldehydgehalte nachgewiesen. Hierbei handelt es sich jedoch nicht um Emissionsmessungen sondern um Headspaceuntersuchungen, die nur begrenzte Aussagekraft hinsichtlich des Emissionsverhaltens besitzen.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass es unter den gewählten Bedingungen im Stapelsimulator offensichtlich zu einem Freiwerden von VOCs kommt; vermutlich aufgrund der kleineren Probendimension und der erhöhten Temperatur.

4 Laboruntersuchungen zur Emissionsentstehung

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Laborversuche zur Emissionsentstehung im Holz zusammengefasst. Thermogravimetrie und direkte Thermodesorption sollen Aufschluss darüber geben, wie genau und in welchen Bereichen des Holzwerkstoffes es zur Bildung von Emissionen kommt.

4.1 TGA/FT-IR-Messungen

Im Antrag war vorgesehen, grundlegende Untersuchungen zur Entstehung von VOC aus Holz und Holzwerkstoffen mittels Thermogravimetrie in Kombination mit FT-IR-Spektroskopie durchzuführen. Das Verfahren erlaubt, definierte Temperaturen unter verschiedener Atmosphäre (Luft oder Ausschluss von Sauerstoff) auf die Proben einwirken zu lassen und die emittierten Substanzen am FTIR-Spektrometer zu identifizieren.

Bei den Versuchen mit verschiedenen Ausgangsmaterialien stellte sich heraus, dass mit den systembedingt geringen Einwaagen von etwa 10 mg die Empfindlichkeit des FTIR-Spektrometers zur Identifizierung der freigesetzten Verbindungen nicht ausreicht. Deshalb wird künftig nur das wesentlich empfindlichere TDS/GC/MS-Verfahren eingesetzt. In Abbildung 32 ist beispielhaft der 3D-Plot² der FTIR-Spektren getrockneter Strands dargestellt.

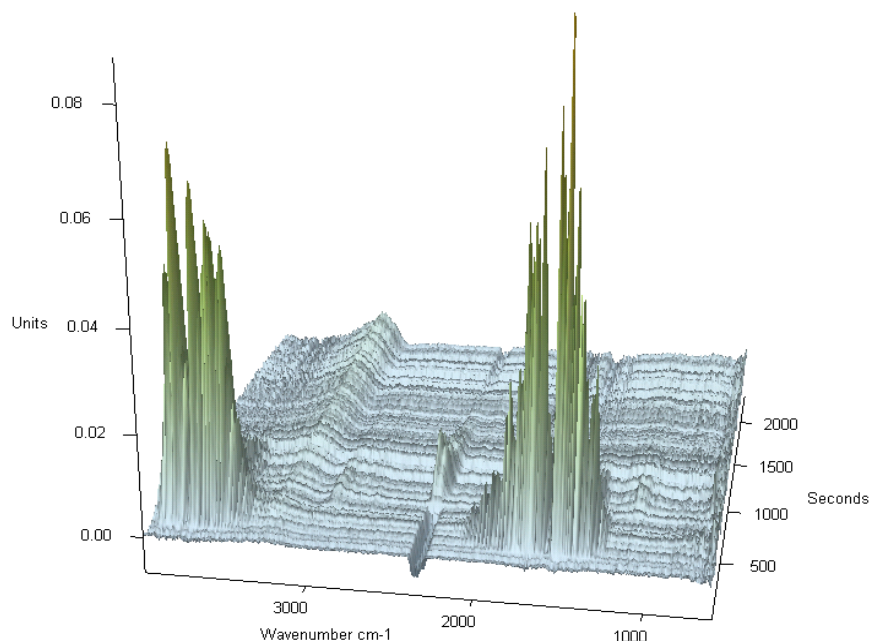


Abbildung 32: 3D-Plot der FTIR-Spektren (TGA-Gase von Strands getrocknet)

² kleinste Fraktion, TGA bis 200°C unter SL, 20 K/min, 30 min halten.

4.2 Direkte Thermoextraktion

Mittels einer Thermodesorptionsanalyse sollen Entstehung und Verlauf der VOC-Emissionen bei OSB charakterisiert werden. Hierfür werden unterschiedliche industrielle Zwischen- und Endprodukte unter verschiedenen Bedingungen thermoextrahiert. Grundlage für die folgenden Versuche ist die VDA 278. Ursprünglich dient dieses Analyseverfahren zur Ermittlung von Emissionen aus nichtmetallischen Formteilen in Kraftfahrzeugen.

4.2.1 VDA 278

4.2.1.1 Material und Methoden

Im ersten Versuch werden verschiedene Strandsortimente, eine OSB sowie unterschiedliche Schichten einer weiteren OSB, nach den Vorgaben der VDA 278 (2002) analysiert. Das Material stammt von der Krono-Gruppe. Die folgenden Tabellen fassen die Eigenschaften der untersuchten Proben zusammen:

Tabelle 12: Einwaage der Proben

Probe	Einwaage in mg	atro Einwaage in mg
Strands, frisch	12,50	7,02
Strands, beleimt	11,01	10,58
Strands, getrocknet	12,43	11,20
OSB	11,63	10,97
OSB 0 – 0,5 mm	12,61	11,90
OSB 0,5 - 3 mm	12,72	12,00
OSB 3 - 7 mm	12,49	11,78

Tabelle 13: Untersuchte Schichten

Schicht	Schichtlage in mm
DS	0 ... 0,5
ZS	0,5 ... 3
MS	3 ... 7

Bei der direkten Thermodesorption werden geringe Probenmengen in einem Glasrohr nach einem bestimmten Temperaturprogramm thermisch extrahiert. Die emittierenden flüchtigen Substanzen werden mittels eines Inertgas-Stromes, hier Helium 5.0, in einer Kühlfalle eines temperatur-programmierbaren Verdampfers kryofokussiert. Nach Beendigung der Ausheizphase wird die Kühlfalle auf 280 °C erhitzt und die fokussierten Substanzen verdampfen. Die Emissionen werden auf einer Quarzkapillartrennsäule als stationäre Phase gaschromatographisch aufgetrennt und massenspektroskopisch detektiert. Abbildung 33 gibt den Ablauf der TDS wieder.

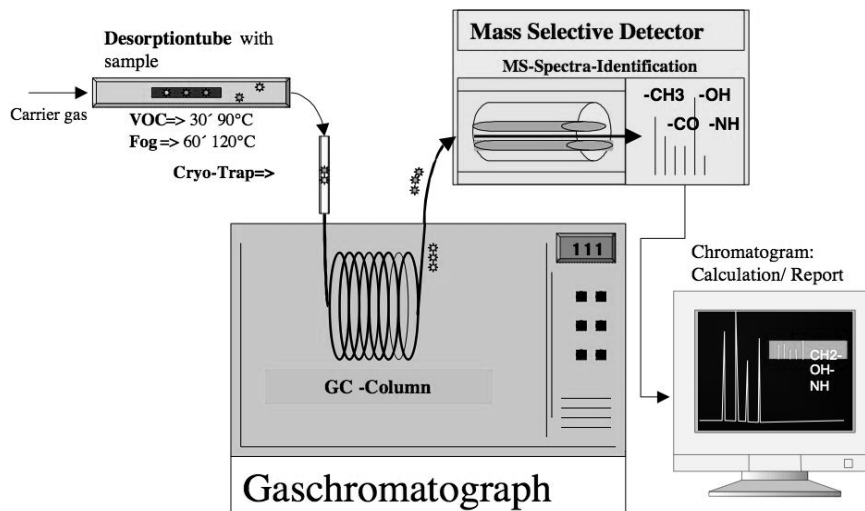


Abbildung 33: Aufbau der Thermodesorptionsanalyse (VDA278 2002)

Bei der TDS wurden der VOC- und der FOG-Wert ermittelt. Nach VDA 278 definiert sich der VOC-Wert als Summe leicht- bis mittelflüchtiger Substanzen, die im Siede- bzw. Elutionsbereich bis n-Eicosan (C20) erfasst werden. Dieser Wert wurde zur Quantifizierung als Responsefaktor von Toluol berechnet (TÄ). Zur Analyse wurden die Holzproben 30 Minuten bei 90 °C erhitzt. Der VOC-Wert wurde hier nur als Einzelbestimmung ermittelt. Der FOG-Wert wird nach VDA 278 als Summe schwerflüchtiger Substanzen, die einschließlich der Retentionszeit von n-Hexadecan (C16) eluiert werden, definiert und als Hexadecan-Äquivalent (HÄ) zur Quantifizierung berechnet. Nach der VOC-Analyse wird die VOC-Probe im Desorptionsröhrchen belassen und 60 Minuten bei 120 °C erhitzt.

4.2.1.2 Ergebnisse

In Abbildung 34 sind die Ergebnisse der direkten Thermodesorption verschiedener Strandfraktionen und einer OSB dargestellt. VOC- und FOG-Werte steigen nach der Trocknung an und sinken im weiteren Verlauf der OSB-Fertigung. Sowohl VOC- als auch der FOG-Wert werden von den Terpenen bestimmt. Aldehyde sind erst in den beleimten Strands detektierbar. Grundsätzlich werden alle Zielverbindungen im VOC- und FOG-Analyselaufr wieder gefunden. Bei Betrachtung der Substanzen, die über die Terpene und Carbonylverbindungen hinausgehen, ist aus Tabelle 14 ersichtlich, dass vor allem bei den beleimten Strands sowie der Platte vermehrt höhere n-Alkane auftraten. Diese Verbindungen überstiegen die VOC- sowie FOG-Summenwerte der Terpene und Aldehyde bis um ein Vielfaches. Diese Substanzen stammen aus Hydrophobierungs- sowie aus Trennmitteln. Sie stellen wenig flüchtige Verbindungen dar und sind somit bei Emissionsmessungen nicht nachweisbar. Sie spielen bei der Innenraumluftproblematik keine Rolle und sind daher für weitere Betrachtungen nicht relevant.

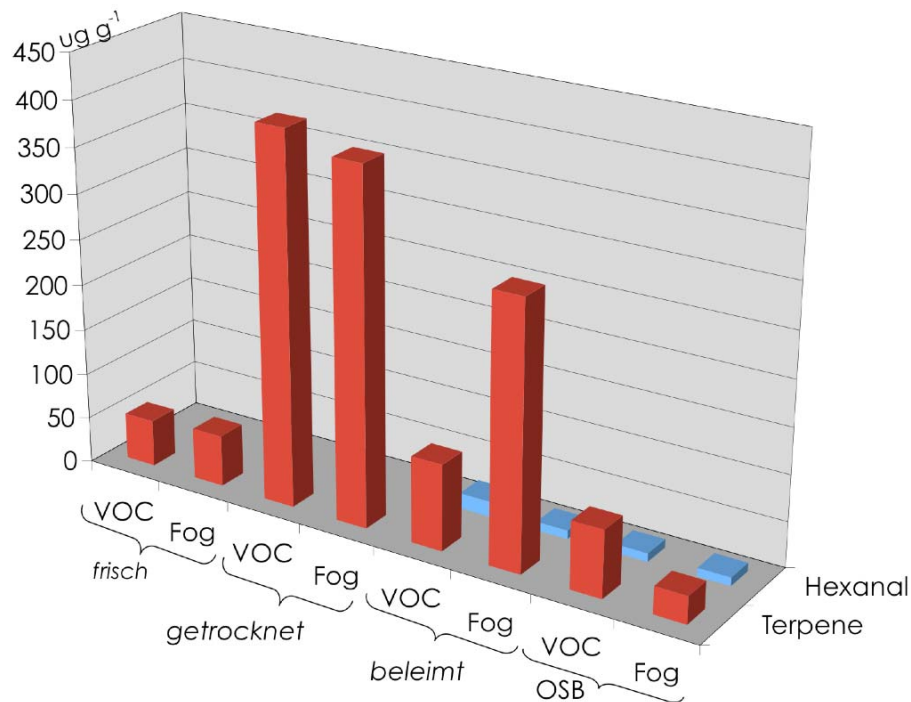


Abbildung 34: Direkte Thermodesorption unterschiedlicher Zwischenprodukte

Tabelle 14: Weitere Emissionen der Proben in $\mu\text{g g}^{-1}$ atro Einwaage

Verbindungen	Probenfraktionen							
	frisch		getrocknet		beleimt		OSB	
	VOC in TÄ	FOG in HÄ	VOC in TÄ	FOG in HÄ	VOC in TÄ	FOG in HÄ	VOC in TÄ	FOG in HÄ
9H-Carbazol		26						
Acridin-9-amin		68		138				253
Phenanthrenecarboxylic acid		13						
Cyclohexen-1-ol			X					
1-methyl-Cyclohexen			X					
1-methyl-Cyclohexan				X				
Heneicosan					41	17	X	19
Heptadecan					30	X	68	X
Octacosan						X	21	
Heptacosan						X	X	139
Eicosan						53		279
Tetracosan						176	75	254
<i>Summe</i>		<i>107</i>		<i>138</i>	<i>71</i>	<i>246</i>	<i>164</i>	<i>944</i>

X = identifiziert, aber nicht quantifiziert

Bei der Untersuchung verschiedener Schichten einer industriell gefertigten OSB sind nur in der obersten und tiefsten Schicht Terpene nachweisbar. Die Terpenkonzentrationen liegen jedoch deutlich unter denen der im vorherigen Versuch ermittelten. Hier ist von einem Fehler bei der Probenhandhabung auszugehen. Aldehyde werden in allen OSB-Schichten gefunden. Zur Plattenmitte hin steigen die Aldehydkonzentrationen zunächst an und sinken dann wieder ab. Auch in diesem Versuch ist kein quantitativer oder qualitativer Unterschied zwischen VOC- und FOG-Lauf zu erkennen (vgl. Abbildung 38).

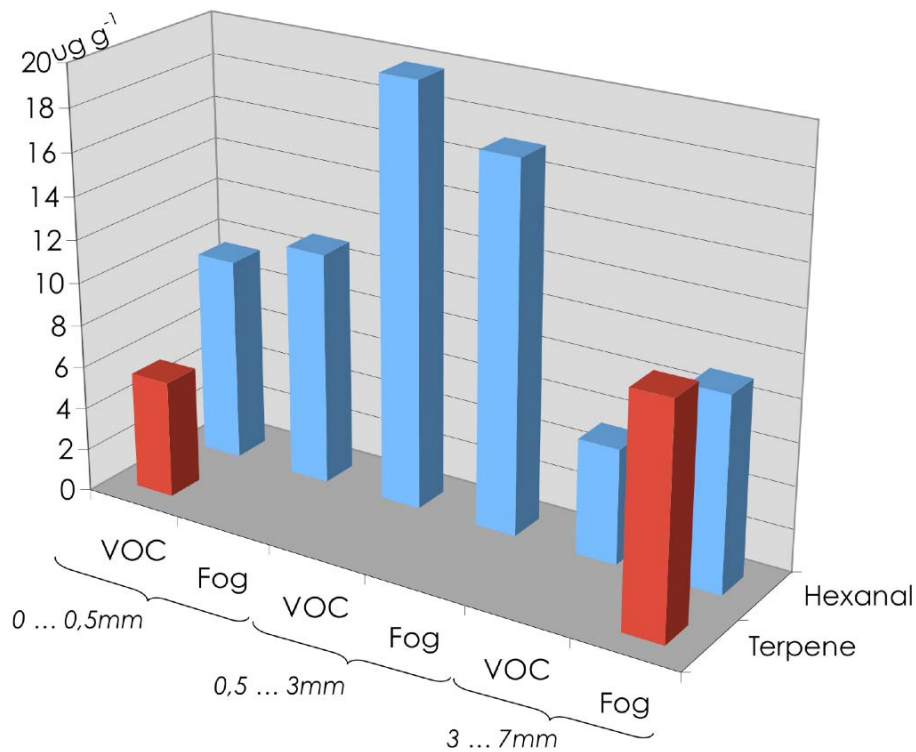


Abbildung 35: Direkte Thermodesorption unterschiedlicher OSB-Schichten

Aus den dargestellten Resultaten lassen sich keine direkten Erkenntnisse bezüglich der Entstehung des Emissionspotenzials ableiten. Die Ergebnisse sind hierzu nicht eindeutig genug, außerdem wurde jeweils nur eine Probe analysiert. Somit kann auch keine Aussage darüber gemacht werden, wie reproduzierbar die Methode bei Holz ist. Da kein Unterschied zwischen FOG- und VOC-Werten feststellbar ist und da aus Holz und Holzprodukten hauptsächlich leichtflüchtige Verbindungen freigesetzt werden, ist die Aufteilung in zwei Analyseläufe wenig sinnvoll.

4.2.2 Angepasste Thermodesorption

Im Rahmen der folgenden Versuche soll geklärt werden, welche Potenziale die direkte Thermodesorption hat, um die Emissionseigenschaften von Kiefernholz zu charakterisieren. Ein Schwerpunkt liegt dabei auf der Reproduzierbarkeit der Methode und auf einer möglichst optimalen Anpassung der Desorptionsbedingungen.

4.2.2.1 Material und Methoden

Untersucht wurde Holz der Kiefer (*Pinus sylvestris* L.), das in Form von Strands und Vollholz vorlag. Die Kiefernstrands entstammen dem Nassspanbunker eines Werkes der Krono-Gruppe. Das Vollholz wurde dort nach der Entrindung entnommen. Beides wurde in Polyethylenbeuteln transportiert und anschließend eingefroren, um Pilzbefall zu verhindern. Das Probenmaterial wird dadurch weitestgehend konserviert und ein vorzeitiges Freiwerden flüchtiger Verbindungen wie auch sonstige unerwünschte Reaktionen verhindert.

Zur Probenvorbereitung wurde das Material zerkleinert, getrocknet und zur Analyse in Desorptionsröhrchen eingewogen. Ausgangspunkt der Probenvorbereitung sind die Vorgaben der VDA 278. Alle Proben wurden vor der Zerkleinerung 24 Stunden lang im Normklima (23 °C und 65 % r.Lf.) gelagert, so dass eine vergleichbare Holzfeuchte angenommen werden konnte.

Im vorherigen Abschnitt wurde dargestellt, dass die Aufteilung in VOC- und FOG-Werte keinerlei Vorteile bei der Analyse von Kiefernholz mit sich bringt. Im Folgenden wird daher je Probe nur noch eine Desorptionszeit und –temperatur verwendet. Größere Holzproben wurden in einem externen Vorbereitungssystem (ThermoExtractor TE1, Gerstel, Mülheim a.d. Ruhr) thermisch extrahiert. Darin wurden die Proben auf 60 °C erhitzt und bei einem konstanten Heliumgasstrom von 100 ml min⁻¹ extrahiert. Die dabei frei werdenden VOC werden auf einem mit Tenax TA gefüllten Probenahmeröhrchen angereichert. Das Röhrchen wurde anschließend gemäß den in Tabelle 10 beschriebenen Parametern im GC/MS-System thermodesorbiert. Tabelle 15 fasst Material und Bedingungen der nachfolgenden Untersuchungen zusammen.

Tabelle 15: Bedingungen bei der thermischen Extraktion

Versuch	Material	Spanfraktion in mm	Einwaage in mg	Temperatur in °C	Dauer in Minuten
1	Strands	0,75 ... 1	10	90	10
2	Splint	0,75 ... 1	10	90	10
3	Splint	0,75 ... 1	20 / 40	90	10
4	Splint	0,75 ... 1	40	60	10
5	Splint	-	500...900	60	15

Eine quantifizierende Gehaltsbestimmung flüchtiger Verbindungen ist kein Ziel dieses Abschnittes. Eine Quantifizierung in $\mu\text{g g}^{-1}$ kann nur aussagen, wie viele Terpene bei der gewählten Temperatur während der Extraktionszeit aus der Probe herausgelöst werden. Dabei bleibt jedoch unklar, inwieweit diese Angaben in Bezug zu den tatsächlichen Emissionen unter Normbedingungen (23 °C und $50\% \text{ r.Lf.}$) gesetzt werden können. Da jedoch überprüft werden soll, welche Möglichkeiten der Methodenoptimierung existieren, ist es unerheblich, welcher Anteil des Gehaltes unter den gewählten Bedingungen extrahiert wird. Die Messwerte werden deshalb nur noch als Flächeneinheiten (FE) angeben, eine darüber hinausgehende Quantifizierung erfolgt nicht.

Versuche 1 und 2: Kiefernstrands und Kiefernspint

Messwerte von Kiefernstrands und Kiefernspint werden gegenübergestellt, um die Schwankungsbreite der Extraktionswerte zu vergleichen.

Abbildung 36 zeigt Extraktionswerte von acht Proben aus Kiefernstrands. In Abbildung 37 werden Extraktionsgehalte von sieben Kiefernspintproben aus Versuch 2 dargestellt. Es werden nicht alle detektierten Verbindungen dargestellt, sondern nur eine repräsentative Auswahl, die in allen Proben zweifelsfrei bestimmt werden konnte.

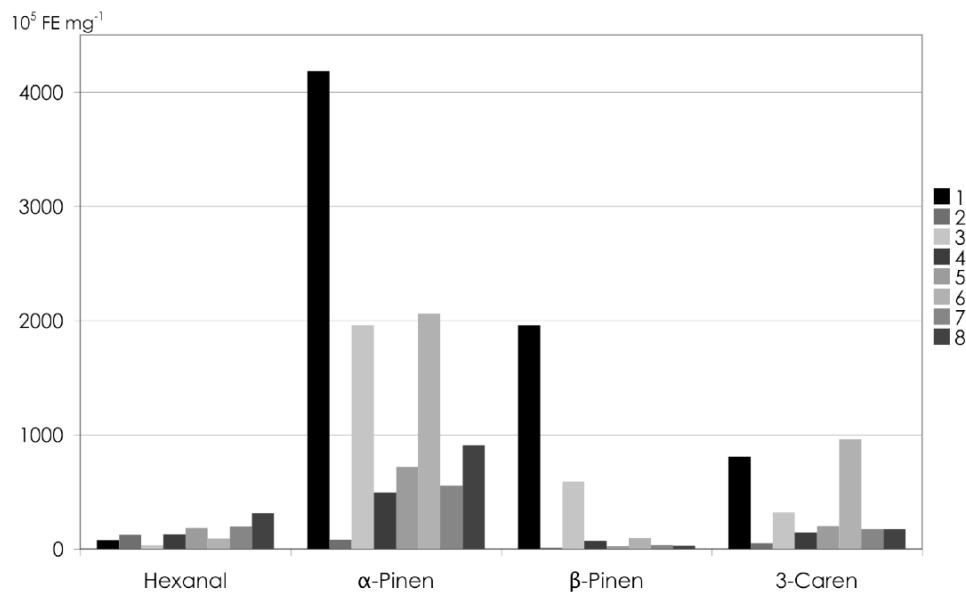


Abbildung 36: Extraktionswerte von acht Proben aus Kiefernstrands

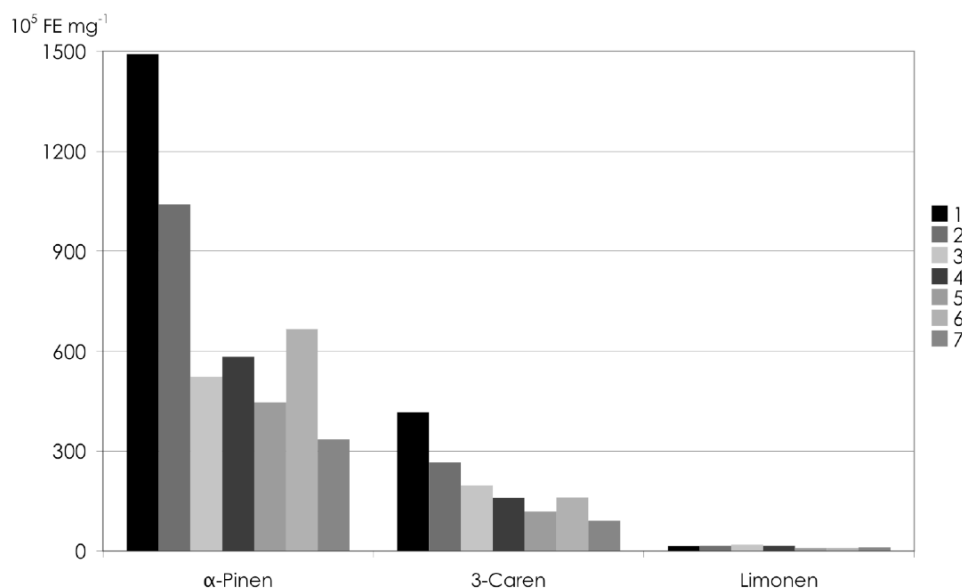


Abbildung 37: Extraktionswerte von acht Proben aus KiefernSplint

Die Extraktionswerte einzelner Strands übersteigen die Werte von KiefernSplint um ein Vielfaches (vgl. Abbildung 36 und 33). Die Werte der Strands zeigen eine erhebliche Streuung bei α-Pinen, β-Pinen und 3-Caren. Außerdem wurde in den Strands Hexanal festgestellt. Bei KiefernSplint war ein Signalanstieg zur Retentionszeit von Hexanal so gering, dass weder eine zweifelsfreie Bestimmung, noch eine zufrieden stellende Integration der Peakfläche gelang. Vermutlich sind in ihnen nur äußerst geringe Spuren Hexanal enthalten.

Auch die Extraktionsgehalte aus KiefernSplint schwanken, jedoch nicht so stark wie die der Strands. Die Höhe der Schwankungen wird für Strands in Tabelle 16 dargestellt, für Splint in Tabelle 17. Aus den Werten wird für die jeweiligen Stoffe der Maximal- und Minimalwert angegeben und ein Faktor aus dem Maximalwert bezogen auf den Minimalwert.

Tabelle 16: Maximal- und Minimalwerte der Extraktion von Kiefernstrands

Verbindung	Signal in 10 ⁵ FE mg ⁻¹		
	Maximal	Minimal	Max. : Min.
Hexanal	314	34	9
α-Pinen	4185	83	51
β-Pinen	1959	13	154
3-Caren	963	51	19

Tabelle 17: Maximal- und Minimalwerte der Extraktion von KiefernSplint

Verbindung	Signal in 10 ⁵ FE mg ⁻¹		
	Maximal	Minimal	Max. : Min.
α-Pinen	1491	335	4
3-Caren	417	91	5
Limonen	19	10	2

Die Schwankungen der Extraktionswerte bei Strands betragen das 9- bis 154-fache des Minimalwertes. Bei den Splintwerten betragen die Faktoren das 2- bis 5-fache. Die Faktoren für α -Pinen betragen bei Strands das 51-fache, bei KiefernSplint das 4-fache. Bei 3-Caren beträgt der Maximalwert aus Strands das 19-fache des Minimalwertes, bei Kiefernplint das 5-fache.

Tabelle 18 stellt Extraktionswerte für α -Pinen und 3-Caren der acht Strandproben dar. Zur Beurteilung der Zusammensetzung der Terpene werden die Verhältnisse α -Pinen zu 3-Caren angegeben. In Tabelle 19 sind die Extraktionsgehalte und Verhältnisse der sieben Proben aus KiefernSplint angegeben.

Tabelle 18: Terpen-Zusammensetzung bei Kiefernstrands

Verbindung	Signal in 10^5 FE mg^{-1} bei Probe							
	1	2	3	4	5	6	7	8
α -Pinen	4185	83	1959	495	722	2062	554	908
3-Caren	808	51	321	145	204	963	177	176
α -Pinen : 3 Caren	5	2	6	3	3	2	3	5

Tabelle 19: Terpen-Zusammensetzung bei KiefernSplint

Verbindung	Signal in 10^5 FE mg^{-1} bei Probe						
	1	2	3	4	5	6	7
α -Pinen	1491	1041	523	584	447	665	335
3-Caren	417	267	197	160	119	162	91
α -Pinen : 3 Caren	4	4	3	4	4	4	4

Das Verhältnis α -Pinen zu 3-Caren schwankt bei Strands zwischen dem 2- und 6-fachen der Gehalte an 3-Caren. Die Splintgehalte von α -Pinen bezogen auf 3-Caren differieren dagegen nur zwischen dem 3- und dem 4-fachen. Die Verhältnisse der Gehalte aus Kiefernstrands weisen höhere Schwankungen auf als die Proben aus KiefernSplint.

Versuch 3: Einwaage

Auffällig ist, dass bei einer 40 mg schweren Probe erheblich mehr Terpene pro Einwaage extrahiert wurden als bei allen anderen Proben. Darüber hinaus weisen die 40 mg-Proben etwas höhere Signale auf. Bei den Aldehyden gilt dies jedoch nicht, hier ergeben die 20 mg-Proben größere Signale. Eine größere Homogenisierung bzw. bessere Reproduzierbarkeit wird durch eine Erhöhung der Einwaage nicht erreicht (vgl. Abbildung 38 und Tabelle 20).

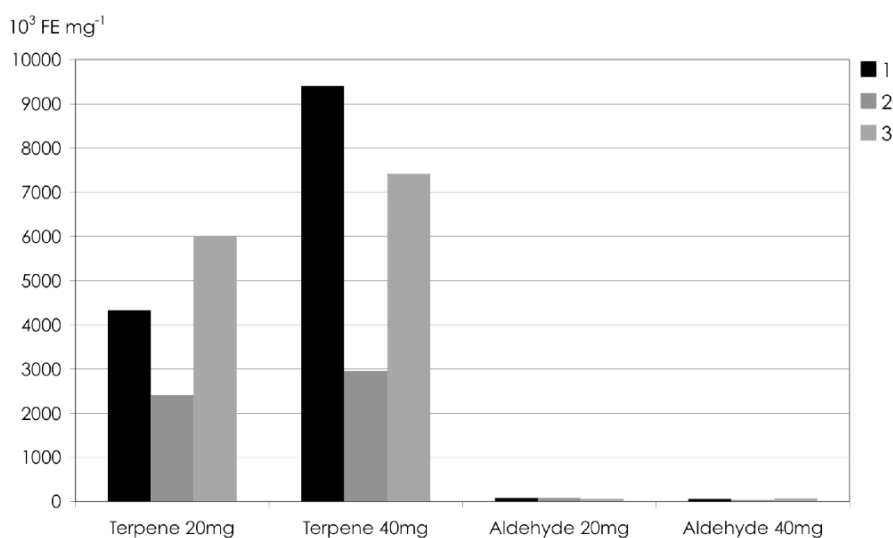


Abbildung 38: Extraktionswerte bei unterschiedlicher Einwaage von gemahlenem Kiefernspint

Tabelle 20: Extraktionswerte bei unterschiedlicher Einwaage

Verbindung	Signal in 10^5 FE mg^{-1} bei Probe		
	1	2	2
Terpene 20 mg	4.331	2.413	6.008
Terpene 40 mg	9.408	2.955	7.414
Aldehyde 20 mg	86	88	61
Aldehyde 40 mg	60	43	77

Versuch 4: Extraktionstemperatur

Mit der Extraktionstemperatur steigt auch die Konzentration extrahierter Terpene und Aldehyde. Mit Ausnahme der 2. Probe steigt das Terpensignal bei einer Temperaturerhöhung von 30 °C um ungefähr das Fünffache an. Deutliche, aber im Vergleich zu den Terpenen viel schwächere, Signale sind nur bei den bei 90 °C extrahierten Proben nachweisbar. Auch eine Veränderung der Desorptionstemperatur führt nicht zu einer besseren Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Nach einer Extraktion bei 60 °C schwanken die Ergebnisse im Extremfall um das 2-fache; nach einer Extraktion bei 90 °C schwanken die Ergebnisse noch bis zum 3-fachen (vgl. Abbildung 39 und Tabelle 21).

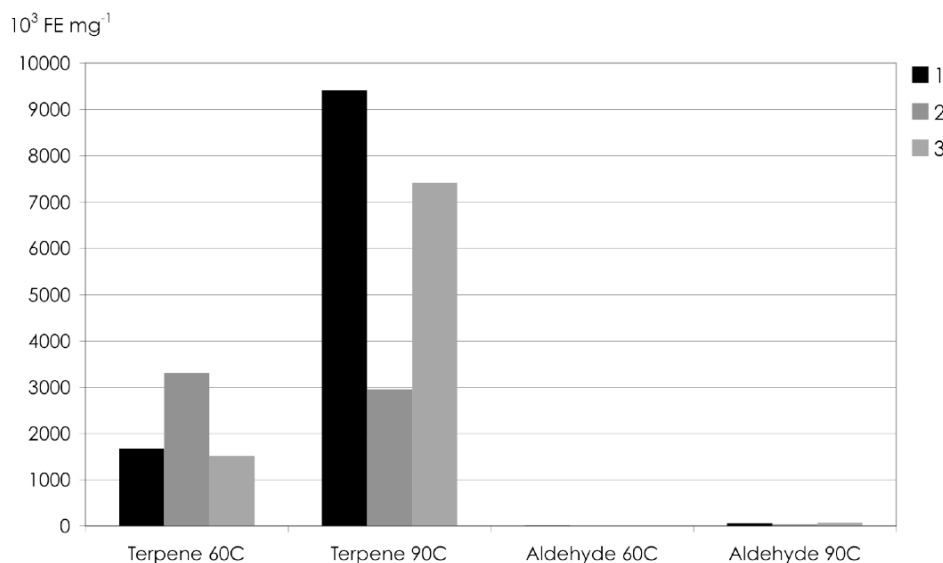


Abbildung 39: Extraktionswerte in Abhängigkeit der Desorptionstemperatur bei 40 mg Einwaage

Tabelle 21: Extraktionswerte in Abhängigkeit der Desorptionstemperatur

Verbindungen	Signal in 10 ⁵ FE mg ⁻¹ bei Probe		
	1	2	3
Terpene 60 °C	1.673	3.307	1.517
Terpene 90 °C	9.408	2.955	7.414
Aldehyde 60 °C	11	0	0
Aldehyde 90 °C	60	43	77

Versuch 5: Thermoextraktor

Nach externer Thermoextraktion werden überwiegend verschiedene Terpene nachgewiesen. Hexanal – in deutlich geringerer Konzentration – ist das einzige detektierte Aldehyd (vgl. Tabelle 22). Die Zusammensetzung der flüchtigen Verbindungen entspricht somit dem zu erwartenden Ergebnis. Auffällig ist jedoch, dass kein 3-Caren nachweisbar ist. Neben α -Pinen zählt es zu den charakteristischen Terpenen in den Emissionen aus Kiefernholz.

Tabelle 22: Extraktionswerte nach externer Thermoextraktion

Verbindung	Signal in 10 ⁵ FE mg ⁻¹ bei Probe				
	1	2	3	4	5
Hexanal	4	4	3	4	3
α -Pinen	917	915	809	1.049	891
Camphen	20	20	17	24	17
β -Pinen	31	29	26	35	26
Myrcen	18	18	15	23	13
Limonen	193	185	157	243	149
Phellandren	8	8	7	11	6

Aus Abbildung 40 und Tabelle 23 ist ersichtlich, dass nur vergleichsweise geringe Signalchwankungen bei der Wiederholungsmessung von fünf Proben aus einem Holzstück auftreten. Im Fall von Myrcen, Limonen und Phellandren schwanken die Ergebnisse ungefähr um das 2-fache. Bei den anderen Substanzen fällt der Unterschied geringer aus.

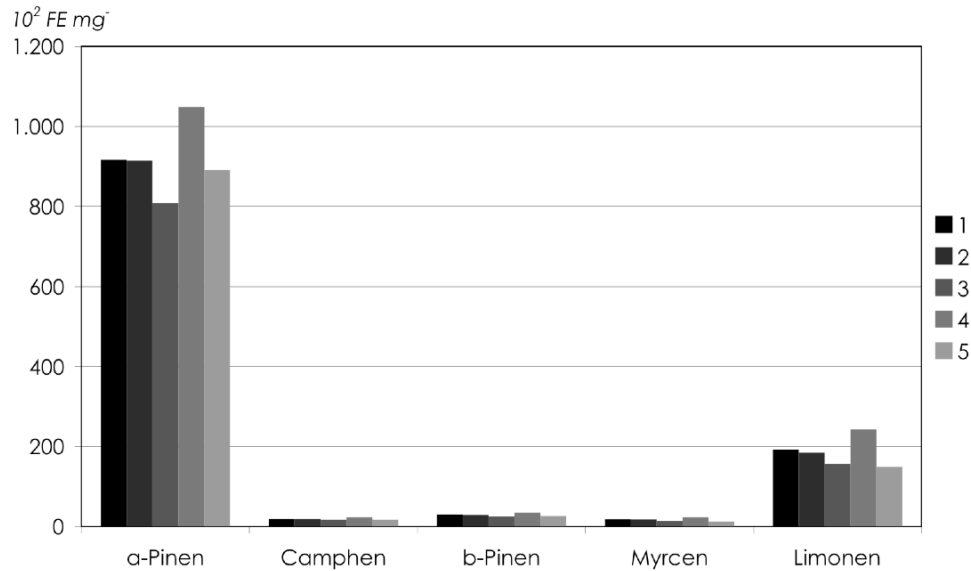


Abbildung 40: Extraktionswerte nach externer Thermoextraktion

Tabelle 23: Schwankung der Extraktionswerte nach externer Thermoextraktion

Verbindung	Signal in 10^5 FE mg^{-1}		Max:Min
	Maximal	Minimal	
Hexanal	4	3	1,4
α -Pinen	1049	809	1,3
Camphen	24	17	1,4
β -Pinen	35	26	1,4
Myrcen	23	13	1,8
Limonen	243	149	1,6
Phellandren	11	6	1,8

4.2.3 Bewertung der Thermoextraktionsversuche

Die Vorgaben der VDA 278, bei zwei verschiedenen Temperaturen (90 und 120 °C) zu extrahieren, sind nicht optimal, um die kiefernholztypischen Emissionen zu detektieren. Bei den frei werdenden Verbindungen handelt es sich um verhältnismäßig flüchtige Verbindungen. Der so genannte FOG-Lauf (bei 120 °C) zielt jedoch auf die Messung schwerflüchtiger Verbindungen ab. Bei der OSB werden dabei Fragmente der bei der Produktion verwendeten Hydrophobierungs- und Bindemittel nachgewiesen. Solche Verbindungen werden unter normalen Bedingungen nicht in den Emissionen detektiert und sind so im Rahmen des Forschungsvorhabens irrelevant. Hinsichtlich der Zielverbindungen lassen sich aus den ersten Ergebnissen keine Erkenntnisse bezüglich der Emissionsbildung ableiten. Wahrscheinlich ist dies auf eine zu geringe Probenanzahl zurückzuführen sowie darauf, dass zu wenig Aufmerksamkeit auf die Probenbehandlung bzw. -vorbereitung gerichtet wurde. Nach der Zerkleinerung wurden die Proben vermutlich zu lange gelagert; darüber hinaus blieb der wahrscheinliche Einfluss der Probengeometrie unberücksichtigt.

Bei den anschließenden Versuchen sollten die Thermoextraktionsbedingungen optimiert und die Reproduzierbarkeit der Methode überprüft werden. Dabei wurde zunächst nur eine Desorptionstemperatur verwendet. Die Extraktionsergebnisse verschiedener Proben eines Strandsortimentes weisen erhebliche Schwankungen auf. Die Ergebnisse verschiedener Splintproben schwanken zwar auch noch stark, aber wesentlich weniger als bei den Strands. Ursächlich hierfür ist die inhomogene Mischung der Strands. Dabei handelt es sich um Material aus verschiedenen Stammabschnitten und unterschiedlichsten Bäumen. So spiegelt sich der unterschiedliche Terpengehalt von Splint- und Kernholz bereits in den Emissionsmessungen von Strands wider (vgl. Kapitel 2.2.1). Die Extraktionsergebnisse der Splintproben schwanken zwar weniger, aber noch immer zu stark, um sichere quantitative Aussagen treffen zu können. Diese sind auf die inhomogene Terpenverteilung im Holz zurückzuführen. Terpene kommen vornehmlich in den Harzkanälen vor und diese wiederum durchziehen vereinzelt den Stamm. Die verwendeten Einwaagen (10...40 mg) waren somit zu gering, um eine gleichmäßige Terpenverteilung in den Proben sicherzustellen. Vermutlich muss eine zehnmal so hohe Einwaage verwendet werden, um reproduzierbare Extraktionsergebnisse erzielen zu können. Allerdings ist die Einwaage durch das Volumen der Desorptionsröhrchen begrenzt und eine so große Menge Holz kann nicht mehr direkt in der Thermodesorptionseinrichtung des GC/MS analysiert werden. Mit Hilfe der externen Thermoextraktion lassen sich größere Proben (500...900 mg) problemlos thermoextrahieren. Dabei treten deutlich niedrigere Signalschwankungen auf, als bei der internen Extraktion. Daraus ist abzuleiten, dass reproduzierbare Thermoextraktionsergebnisse bei einem so inhomogenen Material wie Holz nur bei ausreichend großen Probenmengen erzielt werden können. Auf Basis der vorliegenden Ergebnisse, ist davon auszugehen, dass die Proben mindestens 0,5 bis 1 Gramm schwerer sein müssen. Eine interne Extraktion im Thermodesorptionssystem des GC/MS ist bei solchen Probendimensionen ausgeschlossen. Für eine möglichst hohe Reproduzierbarkeit ist zudem auf möglichst homogene Probenabmessungen zu achten.

Mit steigender Desorptionstemperatur steigt naturgemäß die nachgewiesene Konzentration. Dabei ist zu beachten, dass zum Teil bereits bei einer Temperatur von 90 °C einige

terpenoide Umwandlungsprodukte nachweisbar waren. Dies deutet auf eine Zersetzung der Terpenemissionen aufgrund der Temperatureinwirkung hin. Selbst bei 60 °C ist dies nicht gänzlich auszuschließen.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass bei der direkten und internen Thermodesorption auf die Materialfeuchte zu achten ist. Wird beispielsweise frisches Holz mit einem zu hohen Feuchtegehalt thermodesorbiert, gelangt das frei werdende Wasser in die bis zu minus 150 °C kalte Kühlfalle und gefriert dort naturgemäß, eine Analyse der Probe ist nicht mehr möglich.

Die direkte Thermodesorption ist somit nur begrenzt geeignet, um das Emissionspotenzial von Holz- bzw. Kiefernholzprodukten zu charakterisieren. Qualitative Aussagen bezüglich der Emissionszusammensetzung sind zwar möglich und stimmen mit den Ergebnissen der Emissionsmessung überein. Für sichere Aussagen sind die Schwankungen jedoch zu groß. Hierfür müsste das Probenmaterial weiter homogenisiert werden, was den ohnehin schon recht hohen Aufwand bei der Probenvorbereitung weiter erhöht. Die Proben müssen aus dem gleichen Gewebe (Splint- oder Kernholz) sein, sie müssen zunächst gemahlen und anschließend gesiebt werden. Das gemahlene Gut darf zudem nicht zu lange lagern, die Zielverbindungen verflüchtigen sich sonst leicht. Der Aufwand übersteigt damit den der Emissionsmessung.

Broege (2001) hat sowohl Strands als auch OSB aus verschiedenen Kiefernholzern untersucht. Neben den VOC-Emissionen verschiedener OSB wurden auch VOC-Gehalte mittels Headspace ermittelt. Dabei stimmen die Terpengehalte ungefähr mit den Terpenemissionen von OSB überein: Mit beiden Methoden lässt sich eine Abnahme der Gehalte beziehungsweise der Emissionen mit steigender Trocknungstemperatur nachweisen. Die Differenzen der Gehalte sind zwar geringer als die Emissionsunterschiede; dennoch lässt sich der gleiche Trend erkennen. Beim Vergleich der detektierten Aldehydgehalte bzw. -emissionen unterscheiden sich beide Methoden jedoch. Dabei ist darauf hinzuweisen, dass zwar Aldehydgehalte in mg kg^{-1} angegeben werden, daneben aber lediglich Hexanalemissionen genannt werden. Bei den Emissionsmessungen wird mit steigender Trocknungstemperatur eine höhere Hexanalkonzentration detektiert; mittels Headspace-Analysen werden dagegen sinkende Gehalte mit steigender Trocknungstemperatur festgestellt. Dies ist eventuell auf Unterschiede bei den Messzeitpunkten beider miteinander verglichenen Methoden zurückzuführen; diese sind nur ungenau spezifiziert. Die Bestimmung der Gehalte erfolgte dabei 8 bis 12 Wochen nach den Versuchen. Der Zeitpunkt der Emissionsmessungen wird nicht weiter spezifiziert (Broege 2001). Wahrscheinlich ist außerdem eine Abhängigkeit der gemessenen Aldehydgehalte von den Headspacebedingungen. Für das Erreichen eines Gleichgewichtszustandes werden die Headspacegefäße für 100 Minuten auf 100 °C erhitzt. Unter solchen Bedingungen sind Sekundärreaktionen nicht auszuschließen.

Die Emissionsmessung ermöglicht im Gegensatz oder zu anderen indirekten Methoden, zum Beispiel Thermoextraktion oder Headspaceuntersuchungen, Aussagen bezüglich der tatsächlichen Emissionen und deren Verlauf. Gerade vor dem Hintergrund einer autoxidativen Aldehydentstehung ist dies entscheidend.

5 Fazit

Die Terpen- und Aldehydemissionen werden durch den Herstellungsprozess beeinflusst. Die Terpene kommen bereits als Inhaltsstoffe im Holz vor und verflüchtigen sich mehr oder weniger stark im Laufe des Herstellungsprozesses – vor allem durch die Einwirkung erhöhter Temperaturen. Vereinfacht dargestellt führt somit eine höhere Temperatur im Prozess zu niedrigeren Terpenemissionen des Produktes. Die Aldehyde dagegen entstehen aufgrund von Autoxidationen der im Holz enthaltenen Fettsäuren erst im Anschluss an den Fertigungsprozess. In diesem Zusammenhang konnte nachgewiesen werden, dass der Verlauf der Aldehydemissionen durch die im Prozess auftretenden Temperaturen verändert wird. Verändert werden dabei insbesondere die Anstiegs- und Abklingraten (vgl. Abbildung 20 und 24). Vereinfacht bedeutet dies: Eine hohe Temperatur führt frühzeitig zu hohen Aldehydemissionen, welche wiederum früh abzuklingen beginnen. Eine niedrigere Temperatur hat langsamer ansteigende Aldehydkonzentrationen zur Folge, welche langsamer oder gar nicht im bisher betrachteten Zeitraum abklingen. Dieser Zusammenhang bezieht sich hauptsächlich auf die Trocknungstemperatur; eine Erhöhung der Press-temperatur hat, wie bereits dargestellt, eher gegenteilige Auswirkungen.

Über einen Zeitraum von 28 Tagen hinaus sinkt der Unterschied in den Aldehydemissionen der OSB aus unterschiedlich getrockneten Strands. Eine Ursache hierfür ist vermutlich in der Kinetik der Autoxidationsreaktionen zu suchen. Diese wird nach Chan (1987) zunächst induziert (zum Beispiel durch hohe Energie), dabei bilden sich unter anderem Hydroperoxyradikale, welche die Reaktion wiederum katalysieren. Begünstigt werden Autoxidationsreaktionen außerdem durch die im Kiefernholz enthaltenen Übergangsmetalle (transition metals). Ihre Elektronenkonfiguration kann in verschiedenen Wertigkeiten vorliegen, daher spielen sie insbesondere bei Redoxvorgängen eine wesentliche Rolle. Zu den Übergangsmetallen zählen unter anderem Eisen und Mangan, die bei Kiefernholz in Konzentrationen von über 10 bis 1.000 mg kg⁻¹ vorliegen können (Faix 2001).

Da eine höhere Temperatur mit mehr Energieeintrag gleichzusetzen ist, könnte dies kurzfristig zu einer größeren Menge gebildeter Hydroperoxyradikale führen. Dadurch wiederum würden in kürzerer Zeit mehr Fettsäuren in Aldehyde umgesetzt. Grundsätzlich kommt die Autoxidationsreaktion zu einem Ende, sobald die Oxidationsrate eine „limiting rate“ erreicht. Eine Zunahme des Katalysators führt dann nicht mehr zu einer Steigerung der Reaktionsrate (Kamiya et al. 1963, zit. in Chan 1987). Die „limiting rate“ wird erreicht, wenn die Abbaurate des Hydroperoxyds die Rate der Neubildung übersteigt (Tobolsky 1948, zit. in Chan 1987). Wird dieser Zustand aufgrund einer relativ hohen Hitzeeinwirkung schneller erreicht, ist denkbar, dass das Holz der 170 °C-OSB die maximal mögliche Aldehydkonzentration früher erreicht und auch das Abklingen früher einsetzt.

Eine grundsätzliche Aussage darüber, ob und inwieweit eine Probe aus mit höher Temperatur getrockneten Strands insgesamt mehr Aldehyde freisetzt als die 120 °C-OSB, kann anhand der Ergebnisse nicht getroffen werden. Selbst Zeiträume, die über die für Emissionsmessungen üblichen 28 Tage hinausgehen, reichen hierzu nicht aus. Allerdings reichen sie aus, um festzustellen, dass ein großer Konzentrationsunterschied am 28. Tag

nicht gleichbedeutend ist mit einem über den gesamten Verlauf der Emissionsmessung konstanten Konzentrationsunterschied. Aufgrund des starken Abklingens hoher Aldehydkonzentrationen kommt es im betrachteten Zeitraum bei allen untersuchten Proben zu einem Ausgleich, so dass nach 42 oder 94 Tagen nur noch relativ geringe Unterschiede bemerkbar sind. Daraus kann gefolgert werden, dass die langfristigen Aldehydemissionen einer OSB weniger eine Funktion verfahrenstechnischer Einflüsse sind als eine Funktion der im Holz enthaltenen Inhaltsstoffe bzw. ungesättigten Fettsäuren. Über Zeiträume von 3 Monaten oder länger betrachtet, ist die Dauer des gesamten Herstellungsprozess bzw. der Hitzeeinwirkung auf das Holz vergleichsweise kurz. Womöglich wird der Verlauf der Aldehydemissionen auch nur kurzfristig dadurch beeinflusst. Längerfristig werden die komplexen Autoxidationsreaktionen vermutlich von anderen Faktoren begünstigt. Hierzu zählt beispielsweise die Zugänglichkeit. Strands haben eine relativ hohe spezifische Oberfläche. Die in den Parenchymzellen des Holzes gespeicherten Fettsäuren bekommen so leichter Radikalkontakt als Vollholz. Bestätigt wird dies durch den Verlauf der Aldehydemissionen der OSB mit einer Deckschicht aus feinen Strands (vgl. Abbildung 27).

Der Emissionsverlauf hängt außerdem von den Umgebungsbedingungen ab. Die nach 6-monatiger Stapellagerung nachgewiesenen organischen Säuren sind darauf zurückzuführen, dass die gebildeten leichtflüchtigen Aldehyde im Stapel nicht vollständig emittieren können. Sie oxidieren weiter zur korrespondierenden Säure. Bei den direkt in die Prüfkammer eingebrachten Proben kann keine Hexansäure nachgewiesen werden, da die Aldehyde frei werden und von der Oberfläche entweichen, bevor sie weiter reagieren können.

Die hier dargestellten Ergebnisse müssen mit denen von Tobisch et al. (2005) und Broege (2001) verglichen werden. Beide haben untersucht, welchen Einfluss Holz Trocknung und Herstellungsprozesses auf das Emissionsverhalten von OSB ausüben. Einige Ergebnisse wurden bereits anhand konkreter Beispiele diskutiert. Allgemein ist jedoch festzuhalten, dass in beiden Arbeiten die Emissionen nur zu einem (Broege) oder zwei Zeitpunkten (Tobisch) gemessen wurden. Wie die hier dargestellten Ergebnisse zeigen, reicht dies nicht aus. Insbesondere im Fall der Aldehyde muss der Emissionsverlauf bekannt sein, um eine Aussage hinsichtlich eventuell beeinflusster Emissionen treffen zu können. Wie der Vergleich der beiden OSB aus industriell und im Labor getrockneten Strands zeigt, ist es möglich, dass eine Probe nach 14 Tagen ihr Emissionsmaximum erreicht, die andere Platte dagegen erst nach 28 Tagen höchste Aldehydemissionen aufweist (vgl. Abbildung 22). Werden lediglich die 28-Tages-Werte miteinander verglichen, führt dies zu falschen Schlussfolgerungen über das Emissionsverhalten. Vermutlich auch aufgrund zu weniger Messpunkte kommen Tobisch et al. (2005) schließlich zu ihrem Ergebnis: „Eine Abhängigkeit der Emissionen von den gewählten Pressparametern konnte nicht bestätigt werden, ...“ Dass der kurz- und mittelfristige Emissionsverlauf durchaus von den Prozessparametern abhängt, geht aus den Ergebnissen von Tobisch et al. (2005) nicht hervor.

Um möglichst vergleichbare Ergebnisse zu produzieren, ist es erforderlich, die Zeit zwischen Holzwerkstoffherstellung und Beginn der Emissionsprüfung genau zu definieren. Zudem müssen die Lagerungsbedingungen in dieser Zeit festgelegt und für alle Proben gleich sein, was aus dem Emissionsverhalten unterschiedlich lange im Stapel gelagerter OSB abzuleiten

ist (vgl. Abbildung 14). Bei Broege (2001) und Tobisch et al. (2005) finden sich keine Angaben darüber, wie die OSB in die Prüfkammer eingelagert wurde. Hierbei ist auch relevant, ob und wie die Kantenflächen versiegelt wurden. Aufgrund unterschiedlicher Strukturen ist auch ein unterschiedliches Emissionsverhalten beider Flächen wahrscheinlich.

All diese Anforderungen gelten auch für die verschiedenen Schemata zur Bewertung des Emissionsverhaltens von Bauprodukten. Ohne Definition des Probenalters und der Lagerungsbedingungen bis zur Emissionsprüfung ist nicht mit vergleichbaren und reproduzierbaren Ergebnissen unterschiedlicher Emissionsprüfungen zu rechnen. Aus dem Handel entnommene Produkte lagern schon längere Zeit im Stapel und weisen deshalb ein anderes Emissionsverhalten auf als direkt dem Herstellungsprozess entnommene OSB. Die dargestellten Versuche zeigen darüber hinaus, dass 28 Tage nicht ausreichen, um den langfristigen Emissionsverlauf der Platten zu bewerten oder gar zu determinieren. Der Fokus solcher Bewertungsschemata auf den 28. Tag lässt somit nach derzeitigem Kenntnisstand die Eigenschaften natürlicher Baustoffe aus Holz unberücksichtigt.

Die Frage, inwieweit sich das Emissionsverhalten durch den Herstellprozess beeinflussen lässt, kann abschließend nur teilweise beantwortet werden. Als Holzinhaltstoffe kann die Terpenkonzentration durch erhöhte Temperaturen reduziert werden. Könnten OSB aus frischem Holz und ohne erhöhte Temperaturen verpresst werden, wäre mit signifikant höheren Terpenemissionen zu rechnen. Der Einfluss auf die Aldehydemissionen dagegen ist komplexer. Dass auch OSB aus luftgetrockneten Strands Aldehyde emittieren, hat bereits Broege (2001) festgestellt. Kurz- und mittelfristig scheint der Herstellungsprozess lediglich den Verlauf der Aldehydemissionen zu beeinflussen. Das Potenzial, Aldehyde zu bilden und freizusetzen, gehört zu den Eigenschaften der Holzart *Pinus sylvestris* L. Diese lassen sich nur kurzfristig in den direkten und alleinigen Zusammenhang mit dem Fertigungsprozess bringen. Über einen größeren zeitlichen Horizont betrachtet ist es nach gegenwärtigem Kenntnisstand nicht möglich, die Aldehydemissionen allein durch Anpassung der Fertigungsbedingungen nachhaltig genug zu reduzieren, um die beschriebenen Anforderungen zu erfüllen.

Die thermischen Extraktionsversuche lassen nur begrenzt Aussagen über die Emissionsentstehung zu. Zwar waren qualitative Übereinstimmungen mit den gemessenen Terpenemissionen vorhanden. Der Tatsache, dass die Aldehyde sich erst im Laufe der Zeit bilden, werden die Methoden allerdings nicht gerecht. Die Autoxidationsrate ist zudem zu stark von externen Bedingungen abhängig (zum Beispiel Oberflächeneigenschaften), als dass diese exakt nachgestellt werden könnten. Darüber hinaus ist die Extraktstoffverteilung im Kiefernholz zu inhomogen, um mit Probeneinwaagen von 10...40 mg und vertretbarem Aufwand reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen. Mit dieser Methode ist es somit kaum möglich, Emissionsentstehung und -verlauf unter realen Bedingungen darzustellen. Dies ist bei Kiefernholz-Produkten nur mittels Emissionsmessung möglich.

6 Zusammenfassung

Die Terpenemissionen der Strands aus *Pinus sylvestris* L. stimmen qualitativ überein mit bereits veröffentlichten Ergebnissen anderer Autoren. Erkennbar ist ein Zusammenhang zwischen Funktionsgewebe (Splint- oder Kernholz) und Höhe der Terpenemissionen. Mit steigendem Kernholzanteil nehmen auch die Terpenemissionen zu – sowohl bei getrockneten als auch bei frischen Strands. Frische Strands emittieren signifikant mehr Terpene als getrocknete. Dieser Unterschied ist zu Beginn der Emissionsmessung am größten. Der Unterschied zwischen den Terpenemissionen frischer und getrockneter Strands nimmt im Laufe der Emissionsprüfung ab.

Aldehyde werden sowohl von getrockneten als auch von frischen Strands freigesetzt; es handelt sich dabei überwiegend um Hexanal.

Bei den Terpenemissionen der untersuchten OSB handelt es sich um die gleichen Verbindungen wie bei den untersuchten Strands. Die Terpenkonzentration sinkt kontinuierlich über den betrachteten Prüfzeitraum. Im Gegensatz dazu steigen die Aldehydemissionsraten zunächst an und bleiben anschließend auf relativ konstantem Niveau bzw. klingen langsam ab. Es handelt sich dabei hauptsächlich um Hexanal und Pentanal. Daneben werden niedrigere Konzentrationen gesättigter (z. B. Benzaldehyd und Octanal) und ungesättigter Aldehyde (2-Octenal und 2-Nonenal) sowie des Ketons 2-Heptanon nachgewiesen. Ursächlich hierfür ist die Autoxidation im Kiefernholz enthaltener ungesättigter Fettsäuren.

Erkennbar ist ein Einfluss der untersuchten Prozessparameter (Trocknung, Heißpresse und Stapellagerung) auf die VOC-Emissionen. Mit steigender Prozess Temperatur sinken die frei werdenden Terpenkonzentrationen der OSB. Die Aldehydemissionen dagegen werden durch den Herstellprozess vor allem in ihrem Verlauf beeinflusst: bei höherer Trocknungstemperatur der Strands werden die maximalen Aldehydkonzentrationen der OSB früher erreicht. Da sich die Aldehydemissionen aller Proben im Laufe der Prüfzeit aneinander angleichen, kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob auch die absolute Menge gebildeter Aldehyde von den Trocknungsbedingungen abhängt. Eine Erhöhung der Presstemperatur hat zwar niedrigere Aldehydemissionen zur Folge, doch dies ist wahrscheinlich auf thermische Degradation der Fettsäuren zurückzuführen.

Insgesamt war es nicht möglich, die VOC-Emissionen so zu beeinflussen, dass die hergestellten OSB den Anforderungen verschiedener Bewertungsschemata gerecht wurden. Neben allgemein zu hohen Emissionen sind insbesondere die durch die Autoxidation entstehenden ungesättigten Aldehyde hierfür verantwortlich. Um eine den Anforderungen entsprechende OSB herzustellen, sind deshalb alternative Lösungsansätze erforderlich. Allein eine Anpassung des Produktionsprozesses ist dazu nachhaltig nicht geeignet.

Es hat sich gezeigt, dass die TGA-FT-IR bei Einwaagen um 10 mg nicht empfindlich genug ist, um die aus Holzprodukten freigesetzten Substanzen detektieren zu können.

Die VDA 278 scheint grundsätzlich geeignet, um die Emissionseigenschaften von Holzprodukten qualitativ zu beschreiben. Da es sich bei den aus der OSB frei werdenden Verbindungen hauptsächlich um verhältnismäßig leichtflüchtige Verbindungen handelt, ist jedoch die Aufteilung in VOC- und FOG-Werte wenig sinnvoll.

Um die Methode weiter zu optimieren, wurden Versuche an verschiedenen Strand- bzw. Splintproben durchgeführt. Daraus geht hervor, dass sich die Thermoextraktion zwar grundsätzlich dazu eignet, das Emissionspotenzial eines Materials zu bewerten. Quantitativen Aussagen stehen jedoch die großen Signalschwankungen und die damit einhergehende schlechte Reproduzierbarkeit im Wege. Zurückzuführen ist dies auf die Struktur des Kiefernholzes bzw. die Akkumulation der Extraktstoffe in den Harzkanälen. Da diese unregelmäßig verteilt sind, ist bei den geringen Probeneinwaagen (10 ... 60 mg) nicht mit reproduzierbaren Ergebnissen zu rechnen. Durch die Verwendung größerer Proben in einem externen Thermoextraktionsgerät sowie der Substanzanreicherung auf Tenax TA ließen sich die Schwankungen in den Signalen weitestgehend reduzieren. Grundsätzlich ist es jedoch nicht möglich, den Verlauf der Autoxidation bei Kiefernholz-Produkte an zerkleinerten Proben derselben abzubilden.

Die Anpassung verfahrenstechnischer Einflussfaktoren verändert in erster Linie den Verlauf der Aldehydemissionen, von dem die Emissionscharakteristik der OSB im Laufe der Zeit dominiert wird. Falls es darüber hinaus einen Einfluss auf die absolute Menge gebildeter Aldehyde bei der OSB gibt, ist dieser zu gering, um ihn für gezielte Veränderungen der Emissionseigenschaften zu nutzen. Da dies jedoch nach wie vor notwendig ist, um die Holzverwendung im Innenraum nicht einzuschränken, muss in weitergehenden Untersuchungen nach alternativen Möglichkeiten zur Emissionsminderung von Holzwerkstoffen gesucht werden.

7 Literatur

- AgBB (2005): Vorgehensweise bei der gesundheitlichen Bewertung der Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) aus Bauprodukten - mit aktualisierten NIK-Werten.
<http://www.umweltbundesamt.de/bauprodukte/voc.htm>, zuletzt besucht am 28.10.2005
- Back, E. L., Allan, L. H. - Pitch Control, Wood Resin and Deresination. TAPPI Press, Atlanta, 2000. pp. 392
- Banerjee, S. (2001): Mechanisms of terpene release during sawdust and flake drying. Holzforschung 55: 413-416
- Belitz H.-D., Grosch W., Schieberle P. - Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2001. p. 213
- Broege M. (2001): Untersuchungen zum Einfluss ausgewählter praxisbezogener Trocknungsbedingungen auf nachträgliche Emissionen geruchsintensiver Verbindungen. Ihd-Forschungsbericht, 43 S.
- BUG (2005): Richtwerte für ausgewählte flüchtige organische Verbindungen in der Raumluft nicht-gewerblicher Innenräume der Ad-hoc-Arbeitsgruppe Innenraumrichtwerte des Umweltbundesamtes und der Landesgesundheitsbehörden sowie der Landesgesundheitsbehörde Hamburg.
<http://fhh.hamburg.de/stadt/Aktuell/behoerden/wissenschaft-gesundheit/verbraucherschutz/umwelteinfluesse/tox/s2-toxi.html>, zuletzt besucht am 03.06.2005
- Chan, H. W.-S. - Autoxidation of Unsaturated Lipids. Academic Press, London, 1987. pp. 293
- Dix, B., Roffael, E., Schneider, T. (2004): Einfluss der Lagerung auf die Bildung und Abgabe an flüchtigen organischen Verbindungen (volatile organic compounds (VOC)) von Strands, hergestellt aus Kern- und Splintholz der Kiefer. WKI-Kurzbericht Nr 7/04
- Dix, B., Roffael, E., Schneider, T. (2004): Abgabe an flüchtigen organischen Verbindungen (volatile organic compounds (VOC)) von Strands, hergestellt aus Kern- und Splintholz der Kiefer. WKI-Kurzbericht Nr 6/04
- Dunn J., Tichenor B. (1988): Compensating for Sink Effects in Emission Test Chambers by Mathematical Modelling. Atmospheric Environment 22: 455-460
- Faix O. (2001): Grundlagen der Holzchemie. Teil II Akzessorische Bestandteile und Repititorium. Unveröffentlichtes Vorlesungsskript Universität Hamburg, Ordinariat für Holztechnologie (Chemie). 254 S.
- Holmborn, B., Eckman, R. (1978): Tall oil precursors of Scots pine and common spruce and their change during sulphate pulping. Acta Academiae Aborensis, Ser B 38: 1 - 11

ISO/DIS 16000-6 (2002): Determination of volatile organic compounds in indoor air and chamber air by active sampling an TENAX TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MSD/FID.

Kamiya, Y., Beaton, S., Lafortune, A., Ingold, K. U. (1963): Metal-Catalyzed Autoxidation of Tetralin .1. Introduction Cobalt-Catalyzed Autoxidation in Acetic Acid. Canadian Journal of Chemistry 41: 2020-2053

Keller, R., Reinhardt-Benitez, S., et al.: Hintergrundwerte von flüchtigen Schimmelpilzmetaboliten in unbelasteten Wohngebäuden in Schrifftenreihe des Institutes für medizinische Mikrobiologie und Hygiene der Universität zu Lübeck, Keller, R., Senkpiel, K., Samson, R.-A., Hoeckstra, E. S., Eds. (2003), pp. 127-139.

Kuebart (2004): Korkboden und OSB-Platten. 2 Fachgespräch zur Vorgehensweise bei der gesundheitlichen Bewertung der Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) aus Bauprodukten S. 67-85.

Makowski, M., Ohlmeyer, M., Meier, D. (2005): Long-term developement of VOC-emissions from OSB after hot-pressing. Holzforschung 59: 519–52

natureplus (2003a): Vergaberichtlinie 0203 – OSB-Platten für das Bauwesen. <http://natureplus.org/data/download/RL0203OSBplatten.pdf>, zuletzt besucht am 03.07.2005

natureplus (2003b): Ausführungsbestimmung „Prüfkammer-Untersuchung“. http://natureplus.org/data/download/natureplus_ausfuehrungsbestimmungen.pdf, zuletzt besucht am 28.06.2005

natureplus (2003c): Emissionen aus Bauprodukten – Erarbeitung eines Schemas zur Bewertung flüchtiger organischer Verbindungen im Rahmen der Produktbewertung für das Qualitätszeichen natureplus. <http://natureplus.org/data/download/NPGListe.pdf>, zuletzt besucht am 28.06.2005

Noordermeer, M. A., Veldink, G. A., Vliegenthart, J. F. G. (2001): Fatty Acid Hydroperoxidase Lyase: A Plant Cytochrome P450 Enzyme Involved in Wound Healing and Pest Resistance. Chembiochem 2: 494-504

Ohlmeyer, M. (2002): Untersuchung über die Eigenschaftsentwicklung von Holzwerkstoffen nach dem Heißpressen. Universität Hamburg, 203 S.

prEN 13419-1 (2003): Bauprodukte - Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen - Teil 1: Emissionsprüfkammer-Verfahren.

RAL-UZ (1999): RAL-UZ 38: Grundlage für Umweltzeichenvergabe. Emissionsarme Produkte aus Holz und Holzwerkstoffen. <http://blauer-engel.de/>, zuletzt besucht am 28.06.2005

Sagunski, H., Heinzow, B. (2003): Richtwerte für die Innenraumluft: Bicyclische Terpene (Leitsubstanz α -Pinen). Bundesgesundheitsblatt 46: 346–352

-
- Salthammer, T., Boehme, B., Meyer, B., Siwinski (2003): Release of primary compounds and reaction products from oriented strand board (OSB). *Healthy Buildings 2003* S. 160-165.
- Tichenor B. (1989): *Indoor Air Sources; Using Small Environmental Test Chambers to characterize Organic Emissions from Indoor Materials and Products*. EPA-600/8-89-074. Air and Energy Engineering Research Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency.
- Tobisch S., Dube H., Lilie B. (2005): Minimierung der Dickenquellung und der Emissionen von OSB. *Schlußbericht AiF-Vorhaben-Nr.: AiF 13527 BR*, 120 S.
- Tobolsky, A. V. (1948): *Rubber World* 118: 363-364
- VDA (2002): *VDA-Richtlinie 278: Thermodesorptionsanalyse organischer Emissionen zur Charakterisierung von nichtmetallischen Kfz-Werkstoffen*.
- Zellweger C., Hill M., Gehrig R., Hofer P. (1997): *Schadstoffemissionsverhalten von Baustoffen. Methodik und Resultate*. Forschungsbericht EMPA, Abt. Umwelttechnik

Abbildungen

Abbildung 1: Kiefernkernelreagenz an Strands und OSB	3
Abbildung 2: Emissionsprüfkammern aus Glas	5
Abbildung 3: Terpenemissionen frischer Strands (logarithmierte Darstellung)	9
Abbildung 4: Aldehydemissionen frischer Strands	10
Abbildung 5: Terpenoid- und Aldehydemissionen frischer Strands nach drei Stunden.....	10
Abbildung 6: Terpenemissionen industriell getrockneter Strands	11
Abbildung 7: Aldehydemissionen industriell getrockneter Strands.....	12
Abbildung 8: Terpenemissionen industriell produzierter OSB	13
Abbildung 9: Emissionsverhalten (Terpene) einer OSB (25 mm)	14
Abbildung 10: Aldehydemissionen industriell produzierter OSB	14
Abbildung 11: Emissionsverhalten der Aldehyde einer OSB (25 mm).....	15
Abbildung 12: Emissionsverhalten sonstiger Aldehyde einer OSB (25 mm).....	15
Abbildung 13: Terpenemissionen im industriellen Stapel gelagerter OSB	16
Abbildung 14: Aldehydemissionen im industriellen Stapel gelagerter OSB	17
Abbildung 15: Oberflächenbeschaffenheit der untersuchten OSB.....	23
Abbildung 16: Ist-Druckverlauf während des Heißpressvorgangs	25
Abbildung 17: Temperaturverlauf der Pressplatten und Mattenoberflächen	25
Abbildung 19: Σ VOC-Emissionen in Abhängigkeit von Trocknungstemperatur und Presszeitfaktor	27
Abbildung 20: Terpenemissionen in Abhängigkeit von Trocknungstemperatur und Presszeitfaktor	28
Abbildung 21: Aldehydemissionen in Abhängigkeit von Trocknungstemperatur und Presszeitfaktor ...	29
Abbildung 22: Terpenemissionen der OSB aus industriell und im Labor getrockneten Strands	30
Abbildung 23: Aldehydemissionen der OSB aus industriell und im Labor getrockneten Strands.....	30
Abbildung 24: Σ VOC-Emissionen in Abhängigkeit von der Presstemperatur	31
Abbildung 25: Terpenemissionen in Abhängigkeit von der Presstemperatur.....	32
Abbildung 26: Aldehydemissionen in Abhängigkeit von der Presstemperatur	32
Abbildung 27: Terpenemissionen von OSB mit verschiedenen Oberflächen.....	33
Abbildung 28: Aldehydemissionen von OSB mit verschiedenen Oberflächen	34
Abbildung 29: Terpenemissionen in Abhängigkeit vom Heißpressvorgang	35
Abbildung 30: Aldehydemissionen in Abhängigkeit vom Heißpressvorgang.....	35
Abbildung 31: Terpenemissionen nach 72 Stunden im Stapelsimulator	36
Abbildung 32: Aldehydemissionen 72-stündiger Lagerung im Stapelsimulator	37
Abbildung 34: 3D-Plot der FTIR-Spektren (TGA-Gase von Strands getrocknet).....	44
Abbildung 35: Aufbau der Thermodesorptionsanalyse (VDA278 2002)	46
Abbildung 36: Direkte Thermodesorption unterschiedlicher Zwischenprodukte	47
Abbildung 37: Direkte Thermodesorption unterschiedlicher OSB-Schichten	48
Abbildung 38: Extraktionswerte von acht Proben aus Kiefernstrands	50
Abbildung 39: Extraktionswerte von acht Proben aus Kiefernspint.....	51
Abbildung 40: Extraktionswerte bei unterschiedlicher Einwaage von gemahlenem Kiefernspint	53
Abbildung 41: Extraktionswerte in Abhängigkeit der Desorptionstemperatur bei 40 mg Einwaage	54
Abbildung 42: Extraktionswerte nach externer Thermoextraktion	55

Tabellen

Tabelle 1: Bedingungen bei der Emissionsprüfung frischer Strands	3
Tabelle 2: Bedingungen bei der Emissionsprüfung getrockneter Strands	3
Tabelle 3: Eigenschaften der untersuchten OSB.....	4
Tabelle 4: Verwendete GC/MS-Konfiguration	5
Tabelle 5: Analyseparameter	6
Tabelle 6: Variierte Trocknungs- und Pressbedingungen.....	22
Tabelle 7: Variierte Presstemperaturen und Oberflächenstruktur	23
Tabelle 8: Veränderte Pressbedingungen sowie Stapelsimulator	24
Tabelle 9: Standards zur Quantifizierung von Nebenkomponenten.....	26
Tabelle 10: Verwendetes GC/MS-System	26
Tabelle 11: Durchschnittliche Zu- und Abnahme der Aldehydemissionen	33
Tabelle 18: Einwaage der Proben.....	45
Tabelle 19: Untersuchte Schichten.....	45
Tabelle 20: Weitere Emissionen der Proben in $\mu\text{g g}^{-1}$ atro Einwaage	47
Tabelle 21: Bedingungen bei der thermischen Extraktion	49
Tabelle 22: Maximal- und Minimalwerte der Extraktion von Kiefernstrands.....	51
Tabelle 23: Maximal- und Minimalwerte der Extraktion von Kiefernsplint	51
Tabelle 24: Terpen-Zusammensetzung bei Kiefernstrands	52
Tabelle 25: Terpen-Zusammensetzung bei Kiefernsplint	52
Tabelle 26: Extraktionswerte bei unterschiedlicher Einwaage	53
Tabelle 27: Extraktionswerte in Abhängigkeit der Desorptionstemperatur.....	54
Tabelle 28: Extraktionswerte nach externer Thermoextraktion	54
Tabelle 29: Schwankung der Extraktionswerte nach externer Thermoextraktion	55