

# Fallbeispiel: Raumlufbelastung durch Aldehyde, Ketone und 1,2-Dichlorethan - Vergleichsmessungen von organischen Säuren auf Tenax- und Silicagel-Sammelröhrchen

*Florian Weese*

## Einführung

Des Öfteren sehen sich Sachverständige mit Anfragen hinsichtlich einer Geruchsbelastung in Büroräumen konfrontiert. Den betroffenen Raumnutzern ist es meist nicht möglich die Gerüche näher zu charakterisieren. Häufig werden vorhandene Gerüche lediglich als "unangenehm" oder "chemisch" beschrieben. Daher ist die Durchführung von Raumlufmessungen auf flüchtige organisch Verbindungen (VOC) oft der erste Schritt, sich der Problematik zu nähern. Bei der Erstellung eines Raumlufbelastungsprofils zählen sowohl Tenax TA<sup>®</sup>- als auch 2,4-Dinitrophenylhydrazine (DNPH)-Sammelröhrchen zu den am häufigsten verwendeten Probenahmemedien. Mit den genannten Adsorbentien lässt sich ein breites Spektrum an VOC analysieren, die typischerweise aus der Bausubstanz oder auch aus Einrichtungsgegenständen freigesetzt werden. Ergeben sich jedoch aufgrund der geruchlichen Empfindungen vor Ort beziehungsweise aufgrund der Analyseergebnisse Hinweise auf das Vorhandensein "spezieller" Substanzen, ist ggf. eine erneute Raumlufmessung mit weiteren Adsorbentien ratsam. Im folgenden Fallbeispiel werden sowohl die Vorgehensweise bei der Auffindung von Geruchsquellen als auch die Auswahl von geeigneten Adsorbentien für die Raumlufuntersuchung beschrieben. Des Weiteren wurden Vergleichsmessungen von organischen Säuren auf Tenax TA<sup>®</sup>- und Silicagel-Sammelröhrchen mittels einer Emissionsprüfkammer durchgeführt.

## Bewertungsgrundlagen

1,2-Dichlorethan (1,2-DCE) wird heute vorwiegend im industriellen Bereich als Prozess- und Extraktionslösemittel eingesetzt. Des Weiteren wird 1,2-Dichlorethan als Begasungsmittel in Import-Containern verwendet, wodurch transportierte Einrichtungsgegenstände und Möbel als relevante Innenraumquelle auftreten können. Früher wurde 1,2-Dichlorethan beispielsweise als Abbeizmittel, Lösungsmittel für Kunst- und Naturharze, Asphalte und Bitumen sowie in chemischen Reinigungen eingesetzt. 1,2-Dichlorethan kann durch Abbau z.B. von Trichlorethen und Tetrachlorethen gebildet werden und aus Deponien und durch Altlasten in Innenräume eingetragen werden. [1]

Seit 2019 existiert für 1,2-Dichlorethan mit  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ein "vorläufiger Leitwert". Für krebserzeugende Stoffe hat der Ausschuss für Innenraumrichtwerte (AIR) im Jahr 2015 ein Verfahren zur Ableitung von "Leitwerten" veröffentlicht. [2] Als krebserzeugend gelten alle Stoffe, die laut dem europäischen und deutschen Gefahrstoffrecht in eine der drei Kanzerogenitätskategorien 1A (Stoffe, die für den Menschen bekanntermaßen karzinogen sind), 1B (Stoffe, die wahrscheinlich beim Menschen karzinogen sind) oder 2 (Stoffe, bei denen ein Verdacht auf eine karzinogene Wirkung beim Menschen besteht) eingestuft sind. [3]

Mit Hilfe mathematischer Modelle werden auf der Basis verfügbarer Daten - z.B. aus bevölkerungsbezogenen Studien, Arbeitsplatzstudien oder tierexperimentellen Untersuchungen - die gesundheitlichen Risiken durch eingeatmete krebserzeugende Stoffe abgeschätzt. Falls sich so eine belastbare Expositions-Risikobeziehung ermitteln

lässt, wird diejenige Konzentration des krebserzeugenden Stoffes berechnet, die nach lebenslanger Exposition mit einem theoretischen Krebsrisiko von  $10^{-6}$ , also einer durch die Exposition verursachten Krebserkrankung pro 1.000.000 Exponierter, verbunden ist. Da es sich beim Krebsrisiko durch Verunreinigungen der Innenraumluft in der Regel um ein Risiko nach Langzeitexposition handelt, werden Hinweise zur Messstrategie in den Mitteilungen zu den einzelnen krebserzeugenden Stoffen in der Innenraumluft gegeben.

Falls diese Konzentration über der üblichen Belastung der Innenraumluft liegt, wird sie als "risikobezogener Leitwert" verwendet. Bei Einhaltung des risikobezogenen Leitwertes sind nach Ansicht des AIR expositionsminimierende Maßnahmen nicht erforderlich. [3]

Als übliche Belastung gilt das aus möglichst repräsentativen Raumluftuntersuchungen statistisch berechnete 95. Perzentil ("Referenzwert") einer Stoffkonzentration in der Raumluft. Falls der Referenzwert mit einem höheren theoretischen Risiko als  $10^{-6}$  verknüpft ist, wird ein "vorläufiger Leitwert" anhand des Referenzwertes in der Innenraumluft festgelegt. Bei dauerhafter Überschreitung des vorläufigen Leitwertes sollten nach Ansicht des AIR grundsätzlich expositionsminimierende Maßnahmen ergriffen werden. [3]

Aldehyde gehören zu den besonders stark schleimhautreizenden flüchtigen organischen Substanzen. Dabei gilt: je kleiner das Aldehyd-Molekül, desto stärker seine Reizwirkung. Formaldehyd weist daher von allen Aldehyden die stärkste Reizwirkung auf, gefolgt von Acetaldehyd und den höheren Aldehyden. Potenzielle Quellen für Aldehyde in Innenräumen sind z.B. trocknende Öle, harzreiche Hölzer, Linoleum, OSB-Platten sowie Bodenbelagskleber auf der Basis von Tallharzen/Tallölen. Eine Vielzahl von Ketonen gehört zu den sehr geruchsintensiven Substanzen. Methylethylketon (MEK), Methylisobutylketon (MIBK) und weitere Ketone werden beispielsweise als Lösemittel in verschiedenen industriellen Prozessen eingesetzt. Ketone können auch durch Oxidation von sekundären Alkoholen gebildet werden.

2009 veröffentlichte die Ad-hoc-Arbeitsgruppe Innenraumrichtwerte (Ad-hoc AG IRW) Richtwerte (RW) für die Gruppe der gesättigten azyklischen aliphatischen  $C_4$  bis  $C_{11}$ -Aldehyde und 2013 für Acetaldehyd.

**Tab. 1:** Richtwerte für die Summe der Aldehyde  $C_4$ - $C_{11}$  und Acetaldehyd [4], [5]

	RW I	RW II
	[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]
Summe: Aldehyde ( $C_4 - C_{11}$ ) <sup>+</sup>	100	2.000
Acetaldehyd (Ethanal)	100	1.000

<sup>+</sup> Die Summe ( $C_4$ - $C_{11}$ ) umfasst die Aldehyde Methylpropanal, n-Butanal, 3-Methylbutanal, n-Pentanal, n-Hexanal, n-Heptanal, 2-Ethylhexanal, n-Octanal, n-Nonanal, n-Decanal und n-Undecanal

Organische Säuren (Carbonsäuren, Fettsäuren) können aus verschiedenen Baumaterialien, die im Innenraum Verwendung finden, wie Holz- und Holzwerkstoff-Produkten, Bodenbelagsklebern, Alkydharzprodukten, Kunstharzputz, Dämmstoffen oder Silikonabdichtungen emittieren. Niedere Carbonsäuren, wie z.B. Buttersäure haben ausgesprochen unangenehme Geruchseigenschaften. Darüber hinaus reizen niedere Carbonsäuren die Schleimhäute insbesondere der Atemwege. Höhere Fettsäuren sind eher geruchsneutral, können jedoch durch mikrobiellen Abbau niedermolekulare und geruchsintensive Metaboliten wie Alkohole, Aldehyde, Ketone und Säuren bilden.

Der Ausschuss für Innenraumrichtwerte (AIR) hat für die Gruppe der C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkansäuren im Jahr 2018 folgenden vorläufigen Summenrichtwert II (RW II) bzw. Summenrichtwert I (RW I) festgelegt.

**Tab. 2:** Richtwerte für die Summe der Alkansäuren C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> [6]

	<b>RW I</b>	<b>RW II</b>
C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkansäuren	300 µg/m <sup>3</sup>	1.000 µg/m <sup>3</sup>

Die Beschränkung der Richtwerte auf C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkane dient der Anpassung an die VDI-Richtlinie 4301 Blatt 7. [7] Nach VDI 4301 Blatt 7 sind die C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Carbonsäuren mittels konventioneller VOC-Analytik gemäß DIN ISO 16000-6 [8] nur schwierig bestimmbar, weil erfahrungsgemäß für diese Carbonsäuren – unter anderem bei Verwendung von Tenax TA<sup>®</sup> als Sorbens – Minderbefunde zu erwarten sind. Für die Bestimmung dieser Substanzen wird unter anderem eine Probenahme mit Silicagel als Adsorbens empfohlen.

### **Fallbeispiel:**

Die Nutzer von mehreren Büroräumen in einem Gebäude im Regierungsviertel von Berlin klagten insbesondere bei erhöhten Temperaturen in den Sommermonaten über eine Geruchsbelastung. Die Gerüche wurden von den Raumnutzern als "chemisch" beschrieben. Der Gebäudekomplex wurde in der Zeit bis Mitte der 1920er Jahre errichtet. Im Jahr 1990 wurde das Gebäude umfangreich saniert bzw. wurden Renovierungsarbeiten durchgeführt. Die Außenwände des Gebäudes bestehen aus Mauerwerk, die Innenwände waren teilweise in Leichtbauweise errichtet worden. Als Wandbelag wurde in den Büroräumen eine Strukturtapete mit Dispersionsfarbe verwendet. Die Decken waren verputzt und ebenfalls mit Dispersionsfarbe gestrichen. Auf den aus Beton bestehenden Geschossdecken befand sich ein Doppelboden, der aus Holzwerkstoffplatten bestand. Auf den Holzwerkstoffplatten waren austauschbare Teppichfliesen fixiert.

#### **1. Begutachtungsschritt**

Insgesamt wurden in sieben Büroräumen Untersuchungen durchgeführt. Büro 1 diente hierbei als Vergleichsraum, in dem von den Raumnutzern keine auffälligen Gerüche wahrnehmbar waren. In mehreren Büroräumen konnte vom Sachverständigen ein chemischer, herber Geruch zum Zeitpunkt der Raumluftprobenahmen festgestellt werden. Bei genauerer Betrachtung der Lage der Räume im Gebäude war ein Zusammenhang zwischen der Geruchsintensität und der Dauer einer möglichen Sonneneinstrahlung zu erkennen. Die chemischen Gerüche traten zudem insbesondere in Büroräumen der oberen Etagen auf (s. Tabelle 3).

Die Raumluftmessungen wurden unter der Verwendung sowohl von Tenax-, als auch DNPH-Sammelröhrchen durchgeführt. Die quantitative Analyse erfolgte nach DIN ISO 16000-6 [8] mittels thermischer Desorption sowie Kapillar-Gaschromatographie und Massenspektrometer (GC-TDS-MS) bzw. nach DIN ISO 16000-3 [9] mittels Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) und Diodenarray-Detektor (DAD). Das Probenahmenvolumen betrug bei den Messungen auf Tenax-Sammelröhrchen 4 L und 1 L (jeweils zwei beladene Sammelröhrchen pro Messpunkt), bei den Messungen auf DNPH-Sammelröhrchen 72 L.

Unter Ausgleichsbedingungen, im ungelüfteten Zustand der Räume, wurde im Büro 1 und im Büro 7 für die Substanz 1,2-Dichlorethan mit 1,7 µg/m<sup>3</sup> bzw. 1,9 µg/m<sup>3</sup> der

vorläufige Leitwert überschritten. Bei den durchgeführten Raumlufmessungen unter Nutzungsbedingungen, eine Stunde nach einer intensiven Lüftung der Räume, wurde der vorläufige Leitwert für 1,2-Dichlorethan in allen untersuchten Büros sicher eingehalten. Für die Ableitung des vorläufigen Leitwerts für 1,2-Dichlorethan wurden Kurzzeitmessungen unter Ausgleichsbedingungen zugrunde gelegt. Wird im Rahmen einer Kurzzeitmessung der Leitwert überschritten, ist mit einer Wiederholungsmessung zu klären, ob es sich um eine einmalige oder andauernde Innenraumluftkontamination handelt. Dementsprechend wurden für die beiden betroffenen Büroräume erneute Raumlufmessungen auf 1,2-Dichlorethan empfohlen.

**Tab. 3:** Subjektive Geruchsbewertung zum Zeitpunkt der Raumlufmessungen

	<b>Geruchsintensität</b>	<b>Geruchsbeschreibung mit intuitiven Stichworten</b>	<b>Lage im Gebäude</b>
Büro 1 (ungelüftet)	schwach - mittel	süßlich, fruchtig, Tee	1. OG, Fenster zur Südseite, wenig Sonneneinstrahlung
Büro 2 (ungelüftet)	mittel	muffig, abgestanden	2. OG, Fenster zur Südseite, mittlere Sonneneinstrahlung
Büro 3 (ungelüftet)	schwach	frisch, Akten, Papier	3. OG, Fenster zur Ostseite, wenig Sonneneinstrahlung
Büro 4 (ungelüftet)	schwach	chemisch, herb	1. OG, Fenster zur Nordseite, wenig Sonneneinstrahlung
Büro 5 (ungelüftet)	mittel		3. OG, Fenster zur Westseite, mittlere Sonneneinstrahlung
Büro 6 (ungelüftet)	mittel		3. OG, Fenster zur Südseite, viel Sonneneinstrahlung
Büro 7 (ungelüftet)	mittel - stark		5. OG, Fenster zur Südseite, viel Sonneneinstrahlung

Im Büro 4, Büro 6 und Büro 7 wurde der toxikologisch begründete Richtwert I für Acetaldehyd unter Ausgleichsbedingungen überschritten, unter Nutzungsbedingungen eingehalten. Weiterhin wurde unter Ausgleichsbedingungen im Büro 4 und im Büro 6 der toxikologisch begründete Richtwert I für die Summe der C<sub>1</sub> – C<sub>8</sub> Alkansäuren überschritten, im Büro 7 deutlich überschritten. Auch unter Nutzungsbedingungen konnte für das Büro 6 und Büro 7 eine Überschreitung bzw. deutliche Überschreitung des Summenrichtwerts I für C<sub>1</sub> – C<sub>8</sub> Alkansäuren unter der Verwendung von mit Tenax gefüllten Sammelröhrchen festgestellt werden. Da bei Raumlufmessungen auf organische Säuren bei der Verwendung von Tenax-Sammelröhrchen ein Minderbefund nicht ausgeschlossen werden kann, wurde für die Büroräume 4 bis 7 eine Überprüfung der Raumlufkonzentration unter Ausgleichs-, als auch unter Nutzungsbedingungen für die Summe der C<sub>1</sub> – C<sub>8</sub> Alkansäuren unter der Verwendung von mit Silicagel als Adsorbens gefüllten Probenahmeröhrchen empfohlen.

In Tabelle 4 sind die ermittelten Raumlufkonzentrationen mit ausgewählten Ketonen, organischen Säuren und Acetaldehyd für die Büroräume 4 bis 7 dargestellt. Die in der Tabelle aufgeführten Substanzen waren mit hoher Wahrscheinlichkeit hauptsächlich für den zum Zeitpunkt der Probenahme in den Büroräumen vorhandenen chemischen Geruch. Insbesondere die in der Raumluf teils in deutlich erhöhten Konzentrationen nachgewiesene Buttersäure gehört mit einem Geruch nach Ranzigem und Erbrochenem

zu den sehr geruchsintensiven Substanzen. Zudem kann ein Zusammenhang zwischen der Intensität der Geruchsbelastung und der ermittelten Raumlufkonzentrationen abgeleitet werden. Im Büro 7 war sowohl die festgestellte Geruchsbelastung, als auch die ermittelte Belastung der Raumluf mit den genannten Substanzen am höchsten. Zur Ermittlung der Quelle der Geruchsbelastungen wurde die Entnahme von Materialproben im Büro 7 zur Untersuchung auf flüchtige organische Verbindungen empfohlen.

**Tab. 4:** Raumlufbelastung ausgewählter Ketone, organischer Säuren und Acetaldehyd

	<b>Büro 4 ungelüftet</b>	<b>Büro 5 ungelüftet</b>	<b>Büro 6 ungelüftet</b>	<b>Büro 7 ungelüftet</b>	<b>BG</b>	<b>AOW</b>
	[µg/m <sup>3</sup> ]	[µg/m <sup>3</sup> ]	[µg/m <sup>3</sup> ]	[µg/m <sup>3</sup> ]	[µg/m <sup>3</sup> ]	[µg/m <sup>3</sup> ]
<b>Ketone</b>						
Methylethylketon	25	16	27	78	1	33
Methylisobutylketon	2	1	2	4	1	4
3-Heptanon	3	2	3	5	1	2
2-Pentanon	7,3	6,4	7,9	19,5	0,2	*
2-Hexanon	4,2	3,1	4,5	9,3	0,1	1
3-Hexanon	4	2	4	6	1	*
2-Heptanon	1,9	1,6	2,0	3,7	0,1	1,9
2,4-Pentandion	35	39	30	72	1	*
Diacetonalkohol	5	9	5	19	1	*
Mesityloxid	7	7	9	22	1	*
<b>Organische Säuren</b>						
Essigsäure	231	200	289	684	10	88
Propionsäure	63	63	73	130	1	7
2-Methylpropansäure	< BG	1	< BG	< BG	1	1
Buttersäure	6	8	8	14	1	2
Pentansäure	< BG	< BG	< BG	1	1	2
Hexansäure	1	1	1	1	1	5
<b>Aldehyde</b>						
Acetaldehyd <sup>+</sup>	130	77	120	220	2	54

AOW: AGÖF-Orientierungswert; < BG: Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze

\* AGÖF-Orientierungswerte wurden bislang noch nicht aufgestellt; <sup>+</sup> Messung auf DNPH

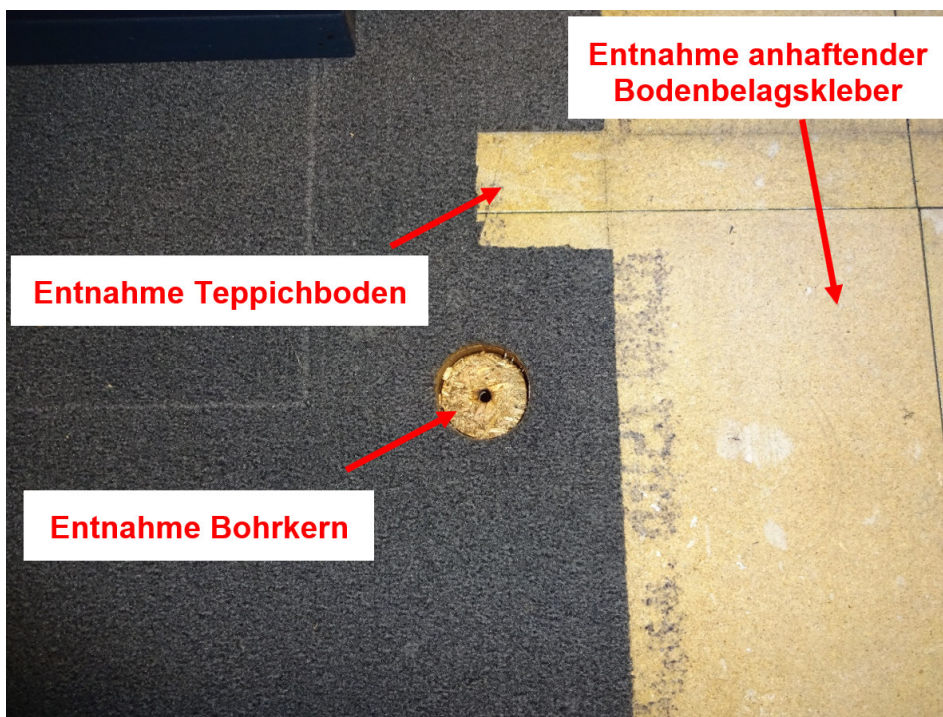
## **2. Begutachtungsschritt**

In dem Büro 1 und Büro 7 wurden erneute Raumlufmessungen unter Ausgleichsbedingungen auf die Substanz 1,2-Dichlorethan durchgeführt. Die Wiederholungsmessung ergab im Büro 1 mit 0,6 µg/m<sup>3</sup> eine Unterschreitung und im Büro 7 mit 1,0 µg/m<sup>3</sup> ein Erreichen des vorläufigen Leitwerts. Die Wiederholungsmessungen deuteten somit auf das Vorhandensein einer spezifischen Belastungsquelle in den beiden untersuchten Räumen hin, jedoch nicht auf eine dauerhafte Überschreitung des vorläufigen Leitwerts für 1,2-Dichlorethan. Es wurde empfohlen, sofern ein weitergehendes Vorsorgeniveau gewünscht ist, die Quelle(n) für 1,2-Dichlorethan sicher zu identifizieren und unter Beachtung des Grundsatzes der Verhältnismäßigkeit zu beseitigen bzw. zu minimieren. Weitere Untersuchungen hinsichtlich der Belastung mit 1,2-Dichlorethan in den betroffenen Räumen waren jedoch nicht gewünscht.

Unter der Verwendung von Silicagel-Sammelröhrchen konnten im Büro 4, Büro 5 und im Büro 7 sowohl unter Ausgleichsbedingungen als auch unter Nutzungsbedingungen

erneut Überschreitungen des Richtwertes I für die Summe der C<sub>1</sub> – C<sub>8</sub> Alkansäuren ermittelt werden. Das Raumlufbelastungsprofil in den Büroräumen 4 bis 7 war vergleichbar mit den Raumlufmessungen im 1. Begutachtungsschritt. Bei der verwendeten Analysenmethode wurden die organischen Säuren mit Aceton von den Silicagel-Sammelröhrchen desorbiert und der Extrakt mittels GC-MS untersucht. Eine Derivatisierung der Säuren erfolgte nicht. Die Untersuchungen wurden von einem hierfür akkreditierten Fremdlabor durchgeführt.

Im Büro 7 wurden folgende Materialproben zur Analyse entnommen: Wandfarbe, Gipskartonplatte der Leichtbauwände, ein Stück der Außenjalousie, Teppich, Bodenbelagskleber bzw. Bodenbelagsfixierung, Fußbodenplatte aus Holzwerkstoff. Zusätzlich wurde eine Probe des Bodenbelagsklebers aus dem Originalgebäude untersucht. Ein Aliquot des jeweiligen Probenmaterials wurde in einem kleinen Prüfraum auf 60°C temperiert. Dabei wurde über einen Zeitraum von 2 Stunden gereinigte Luft über die Probe gezogen und die freigesetzten Substanzen auf einem Tenax-Sammelröhrchen angereichert. Die adsorbierten Substanzen wurden von dem beladenen Tenaxröhrchen thermisch desorbiert und mittels Kapillar-Gaschromatographie und Massenspektrometer (GC-MS) analysiert.



**Abb. 1:** Entnahme von Materialproben aus dem Fußbodenaufbau von Büro 7

Die Ergebnisse der untersuchten Materialproben aus dem Fußbodenaufbau "Teppich" und "Fußbodenplatte" lieferten Anhaltspunkte dafür, dass die Materialien organische Säuren und Ketone in relevanten Konzentrationen in die Raumluf abgeben. Es ist zu vermuten, dass diese untersuchten Materialien jedoch nicht die Primärquelle der im Rahmen der Raumlufmessungen in dem Büro 7 nachgewiesenen Raumlufkonzentrationen an organischen Säuren und Ketonen sind. Bei dem untersuchten Teppich und der Fußbodenplatte handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um eine Sekundärkontamination mit den genannten Substanzen. Der entnommene

Bodenbelagskleber im Büro 7 ist mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit hauptsächlich für die im Rahmen der Raumluftmessungen in dem Büro nachgewiesenen auffälligen Raumluftkonzentrationen an organischen Säuren und Ketonen. Die festgestellten Verteilungsmuster der Probe des entnommenen Bodenbelagsklebers und der Probe des Bodenbelagsklebers aus dem Originalgebinde weisen eine hohe Übereinstimmung auf. Aus gutachterlicher Sicht handelte es sich bei dem im Büro 7 verwendeten Bodenbelagskleber um das Produkt aus dem Originalgebinde oder einem Produkt mit weitestgehend identischer Rezeptur. Weiterhin deuten die Untersuchungsergebnisse darauf hin, dass einige der ermittelten organischen Säuren und Ketone erst nach der Anwendung des Bodenbelagsklebers gebildet werden. Als mögliche Ursache können unter anderem der Einfluss von Temperatur, Sauerstoff, Luftfeuchtigkeit und Sonneneinstrahlung angesehen werden. Sofern bei der Produktion von Bodenbelagsklebern Tallharze bzw. Tallöle eingesetzt werden, können diese enthaltenen Fettsäuren durch Oxidation mit Luftsauerstoff zu einigen der ermittelten organischen Säuren und Ketonen umgesetzt werden. [10] Nach der Identifizierung der Geruchsquelle wurden bauliche Maßnahmen zur Verminderung der Exposition ergriffen.

### Vergleichsmessungen von organischen Säuren

Im Rahmen des zweiten Begutachtungsschrittes wurden acht Parallelmessungen der Raumluft auf Silicagel- und Tenax-Sammelröhrchen zur Untersuchung auf organische Säuren durchgeführt. Das Probenahmenvolumen betrug bei den Silicagel-Sammelröhrchen jeweils 100 L, bei den Tenax-Sammelröhrchen wurde jeweils ein Röhrchen mit 1 L und ein Röhrchen mit 4 L beladen. Die Probenahmedauer wurde bei den Messungen auf Tenax-Sammelröhrchen mittels Intervallprogramm der verwendeten Pumpe auf die Probenahmedauer der Silicagel-Sammelröhrchen angepasst. Die Untersuchung erfolgte nach Umfang der in der VDI 4301 Blatt 7 angegebenen organischen Säuren (C<sub>1</sub> bis C<sub>8</sub>), wobei eine Bestimmung der Ameisensäure unter der Verwendung von Tenax-Sammelröhrchen nicht möglich ist.

IUPAC-Name	Trivialname	CAS	Summenformel	Molmasse in g/mol	Schmelzpunkt in °C	Siedepunkt in °C
Methansäure	Ameisensäure	64-18-6	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	46,03	8	101
Ethansäure	Essigsäure	64-19-7	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	60,05	17	118
Propansäure	Propionsäure	79-09-4	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	74,08	-21	141
n-Butansäure	Buttersäure	107-92-6	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88,11	-5	163
2-Methylpropansäure	Isobuttersäure	79-31-2	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88,11	-46	155
n-Pentansäure	Valeriansäure	109-52-4	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	102,13	-32	184...187
3-Methylbutansäure	Isovaleriansäure	503-74-2	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	102,13	-33	175...177
n-Hexansäure	Capronsäure	142-62-1	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116,16	-4	206
4-Methylpentansäure	Isocapronsäure	646-07-1	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116,16	-33	199...201
n-Heptansäure	Önanthsäure	111-14-8	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	130,18	-10	222...224
2-Ethylhexansäure		149-57-5	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	144,21	-59	226...229
n-Octansäure	Caprylsäure	124-07-2	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	144,21	16	237

**Abb. 2:** Namen und chemisch-physikalische Kenndaten von Monocarbonsäuren nach VDI 4301 Blatt 7 [8]

Die Bestimmungsgrenzen der jeweiligen organischen Säuren lagen bei der Analysenmethode mittels Silicagel-Sammelröhrchen bei 10 µg/m<sup>3</sup>. Für die Bestimmung mittels Tenax-Sammelröhrchen lagen die Bestimmungsgrenzen für Essigsäure bei 10 µg/m<sup>3</sup>, Heptansäure und Octansäure bei 5 µg/m<sup>3</sup> und allen weiteren untersuchten organischen Säuren bei 1 µg/m<sup>3</sup>.

Bei den Untersuchungen auf Silicagel-Sammelröhrchen konnten verhältnismäßig niedrige Raumlufkonzentrationen an Ameisensäure festgestellt werden, die in einem Bereich von 13  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  bis 29  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  lagen. Des Weiteren lagen die Raumlufkonzentrationen aller weiteren organischen Säuren, bis auf die Essig- und Propionsäure, unter der Bestimmungsgrenze. Zum Vergleich der Untersuchungsmethoden eignen sich daher nur die ermittelten Raumlufkonzentrationen an Essig- und Propionsäure. In Tabelle 5 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

**Tab. 5:** Ermittelte Raumlufkonzentrationen an Essig- und Propionsäure bei den Parallelmessungen

	Büro 4 ungel.	Büro 4 gel.	Büro 5 ungel.	Büro 5 gel.	Büro 6 ungel.	Büro 6 gel.	Büro 7 ungel.	Büro 7 gel.
	[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]
<b>Silicagel</b>								
Essigsäure	360	330	480	460	210	200	390	370
Propionsäure	82	68	91	91	28	29	80	67
<b>Tenax 1 L</b>								
Essigsäure	276	200	343	377	180	186	324	251
Propionsäure	83	72	89	82	24	25	73	69
<b>Tenax 4 L</b>								
Essigsäure	167	146	237	282	71	85	286	205
Propionsäure	52	49	61	58	22	24	56	46

ungel. = ungelüftet; gel. = gelüftet

Im Vergleich der Raumlufmessungen auf Silicagel-Sammelröhrchen zu Tenax-Sammelröhrchen (4 L Probenahmevolumen) erbrachten die Ergebnisse für die Bestimmung der Essigsäure mit Tenax-Sammelröhrchen Hinweise auf deutliche Minderbefunde. Durchschnittlich wurden um 49 % geringere Raumlufkonzentrationen ermittelt. Bezüglich der Propionsäure lagen die ermittelten Raumlufkonzentrationen unter der Verwendung von Tenax-Sammelröhrchen (4 L Probenahmevolumen) durchschnittlich 29 % niedriger.

Bei einem gezogenen Raumlufvolumen von 1 L auf Tenax-Sammelröhrchen lagen die ermittelten Raumlufkonzentrationen an Essig- und Propionsäure im Vergleich zum gezogenen Raumlufvolumen von 4 L in einem höheren Bereich. Im Vergleich zur verwendeten Methode mittels Silicagel-Sammelröhrchen lagen die Raumlufkonzentrationen unter der Verwendung von Tenax-Sammelröhrchen (1 L Probenahmevolumen) durchschnittlich für die Essigsäure 22 % und für die Propionsäure 5 % niedriger.

## Vergleichsmessungen von organischen Säuren mittels Emissionsprüfkammer-Untersuchungen

Für die Vergleichsmessungen zur Bestimmung von organischen Säuren auf Silicagel-Sammelröhrchen und Tenax-Sammelröhrchen wurde eine mit organischen Säuren dotierte OSB-Platte (ca. 15 cm x 15 cm) in eine 250 L Emissionsprüfkammer eingebracht und für ca. 12 Stunden bei einem Luftwechsel von 0,75/h konditioniert. Anschließend wurden nacheinander sechs Parallelmessungen mit jeweils zwei Silicagel-Sammelröhrchen (je 100 L Probenahmevolumen, mit 1,2 L/min) und zwei Tenax-Sammelröhrchen (1 L Probenahmevolumen und 4 L Probenahmevolumen, mit je 0,05 L/min) beladen. Die Temperatur der Emissionsprüfkammer lag während der Probenahmen konstant bei 23 °C. Zur Anpassung der Probenahmedauer der Tenax-



Sammelröhrchen an die Probenahmedauer der Silicagel-Sammelröhrchen wurde ein Intervallprogramm der Probenahmepumpe verwendet. Es wurden somit je Parallelmessung vier Sammelröhrchen beladen. Bezüglich der Probenahmen auf die Tenax-Sammelröhrchen wurden nach dem Konditionieren der Emissionsprüfkammer Blindwertuntersuchungen durchgeführt. Es sollte überprüft werden, ob es während der Intervallpausen der Probenahmepumpe zu einer Blindwertbildung kam. Hierfür wurden die Tenax-Sammelröhrchen für die Dauer der Intervallpausen an die Probenahmeauslässe der Emissionsprüfkammer angeschlossen, ohne aktiv Luft durch die Sammelröhrchen zu leiten.



**Abb. 3:** 250 L Emissionsprüfkammer mit eingebrachtem Prüfstück (dotierte OSB Platte)

Für die Analyse der Probenahmen auf Silicagel-Sammelröhrchen wurden zwei unterschiedliche Methoden verwendet.

- Methode 1: Laboraufarbeitung und Analyse erfolgte äquivalent zu den Raumluftmessungen im beschriebenen Fallbeispiel. Die organischen Säuren wurden mit Aceton von den Silicagel-Sammelröhrchen desorbiert und der Extrakt mittels GC-MS untersucht. Eine Derivatisierung der Säuren erfolgte nicht. Die Untersuchungen wurden von einem hierfür akkreditierten Fremdlabor durchgeführt. Die jeweiligen Bestimmungsgrenzen liegen bei  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .
- Methode 2: Die organischen Säuren wurden mit einem Gemisch aus Dichlormethan und Aceton (DCM/Ac) von den Silicagel-Sammelröhrchen desorbiert. Anschließend erfolgte eine Derivatisierung (Silylierung) mit dem Reagenz N,O-Bis-trimethylsilyl-trifluoracetamid (BSTFA). Die Analyse der derivatisierten organischen Säuren erfolgte mittels GC-MS. Die Bestimmungsgrenzen für Ameisensäure und Essigsäure lagen bei  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , die Bestimmungsgrenzen aller weiteren organischen Säuren lagen bei  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

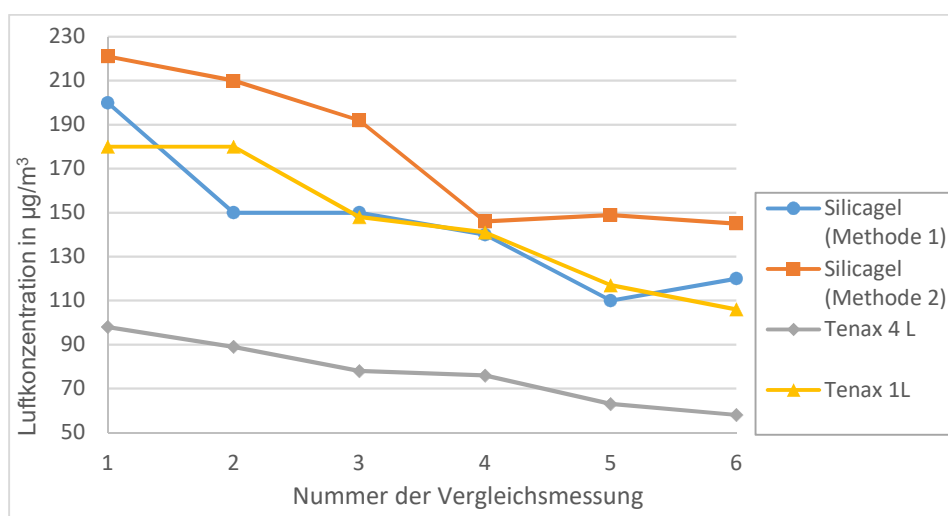
Die Analyse der Tenax-Sammelröhrchen erfolgte äquivalent zu den Raumluftmessungen im beschriebenen Fallbeispiel nach DIN ISO 16000-6 mittels thermischer Desorption sowie GC-TDS-MS. Für Bestimmung mittels Tenax-Sammelröhrchen lagen die Bestimmungsgrenzen für Essigsäure bei  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , Heptansäure und Octansäure bei  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  und allen weiteren untersuchten organischen Säuren bei  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Der Untersuchungsumfang hinsichtlich der Vergleichsmessung beinhaltete folgende organische Säuren: Essigsäure, Propionsäure, n-Buttersäure, 2-Methylpropansäure, n-Pentansäure, 3-Methylbutansäure, n-Hexansäure, n-Heptansäure, 2-Ethylhexansäure, n-Octansäure. Die Bestimmung der Ameisensäure, Nonansäure und Decansäure ist unter der Verwendung von Silicagel-Sammelröhrchen mit beiden angegebenen Methoden möglich, eine Bestimmung mit Tenax-Sammelröhrchen jedoch nicht. Daher werden diese organischen Säuren für die Vergleichsmessungen nicht berücksichtigt.

### Ergebnisse der Vergleichsmessungen

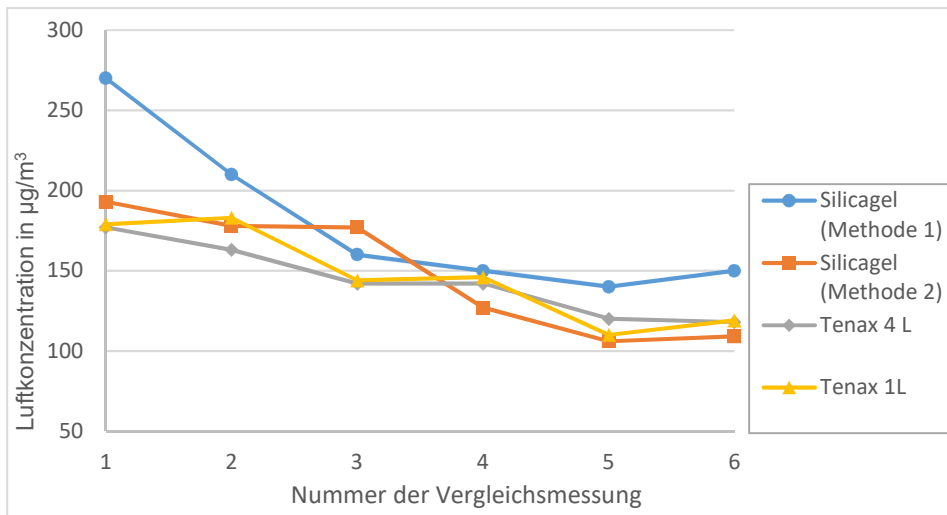
Bei der Überprüfung des Blindwertes bezüglich der Tenax-Sammelröhrchen konnten sowohl für den Messaufbau für das 1 L Probenahmevolumen, als auch für das 4 L Probenahmevolumen keine organischen Säuren bestimmt werden.

In dem folgenden Diagramm sind die Ergebnisse der Analysen auf die Essigsäure grafisch dargestellt.



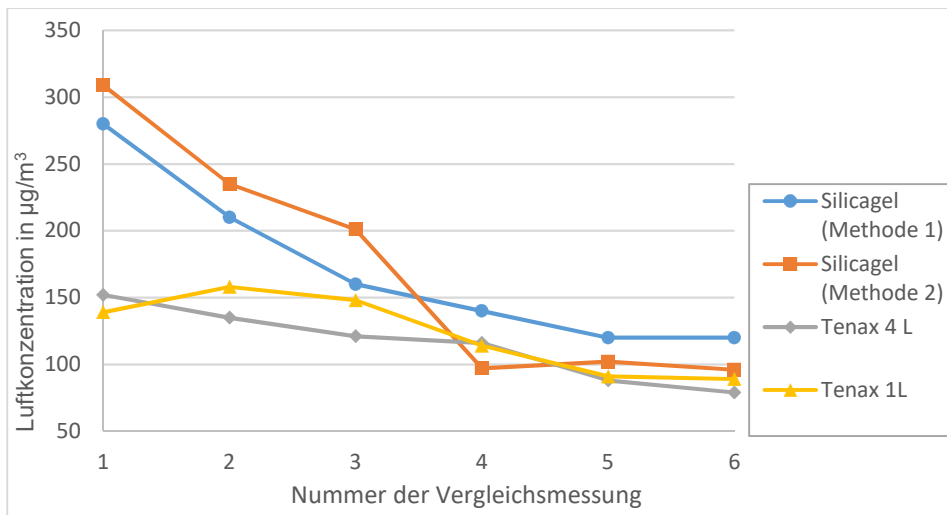
**Abb. 4:** Grafische Darstellung der sechs Parallelmessungen auf Essigsäure

In dem folgenden Diagramm sind die Ergebnisse der Analysen auf Propionsäure grafisch dargestellt.



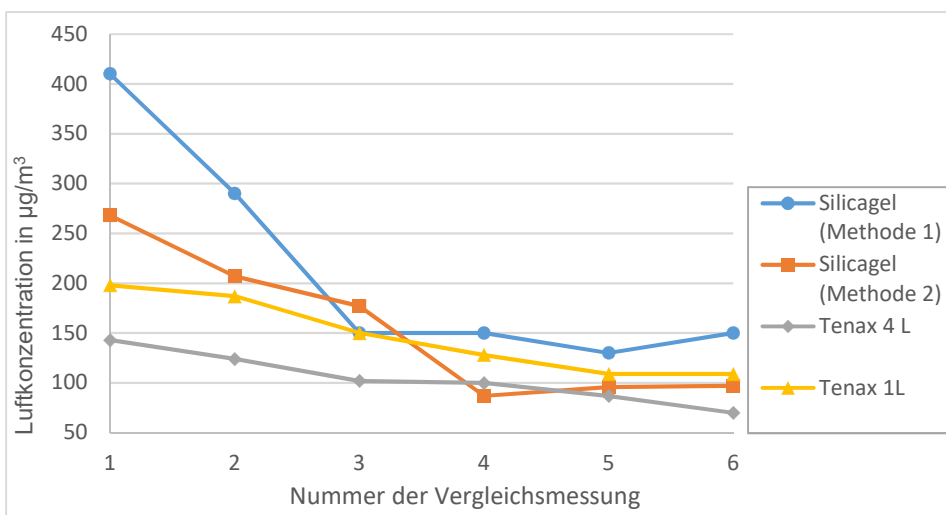
**Abb. 5:** Grafische Darstellung der sechs Parallelmessungen auf Propionsäure

In dem folgenden Diagramm sind die Ergebnisse der Analysen auf Butansäure grafisch dargestellt.



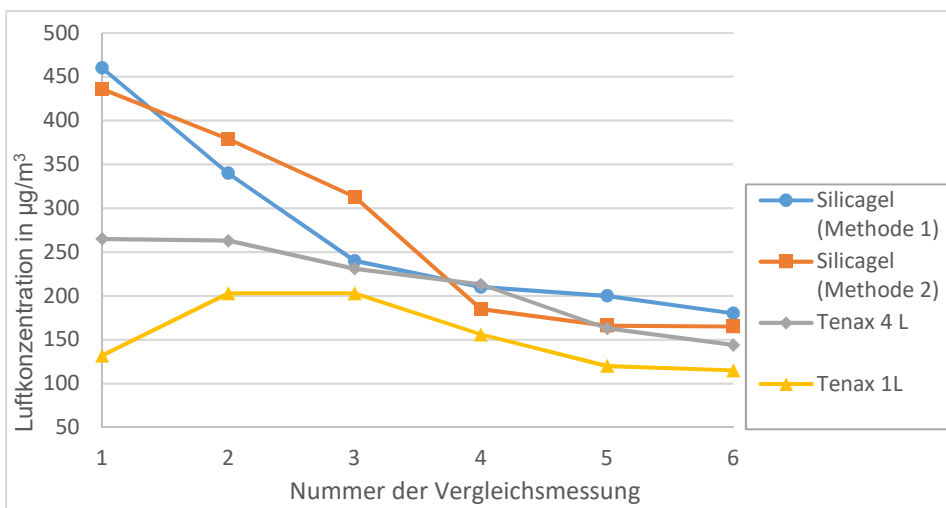
**Abb. 6:** Grafische Darstellung der sechs Parallelmessungen auf Butansäure

In dem folgenden Diagramm sind die Ergebnisse der Analysen auf 2-Methylpropansäure grafisch dargestellt.



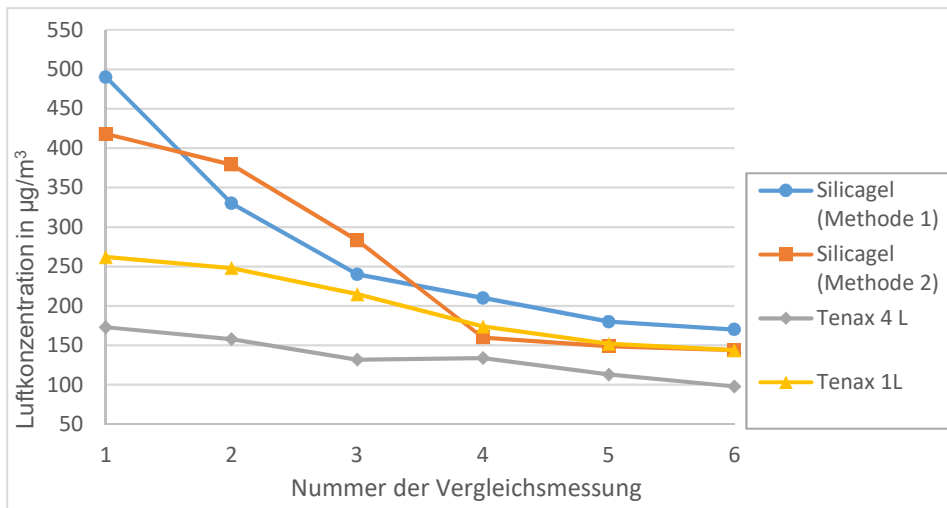
**Abb. 7:** Grafische Darstellung der sechs Parallelmessungen auf 2-Methylpropansäure

In dem folgenden Diagramm sind die Ergebnisse der Analysen auf Pentansäure grafisch dargestellt.



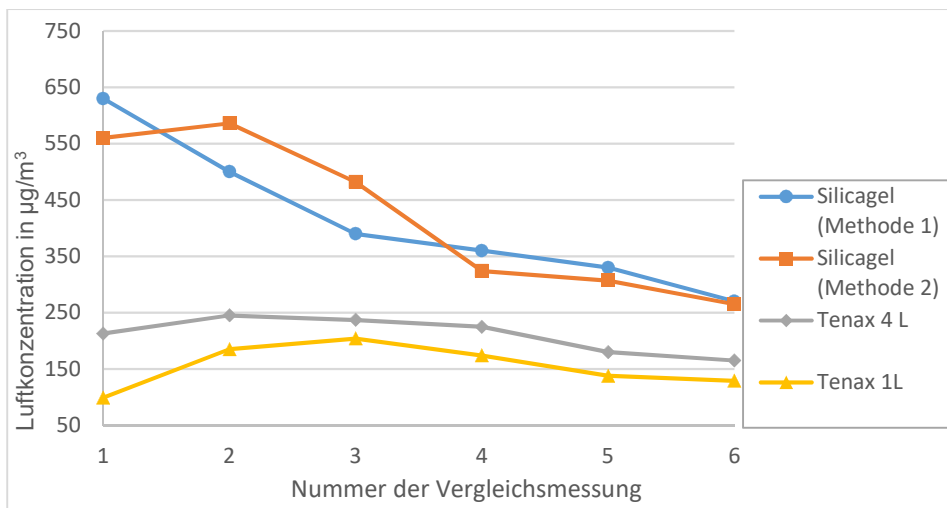
**Abb. 8:** Grafische Darstellung der sechs Parallelmessungen auf Pentansäure

In dem folgenden Diagramm sind die Ergebnisse der Analysen auf 3-Methylbutansäure grafisch dargestellt.



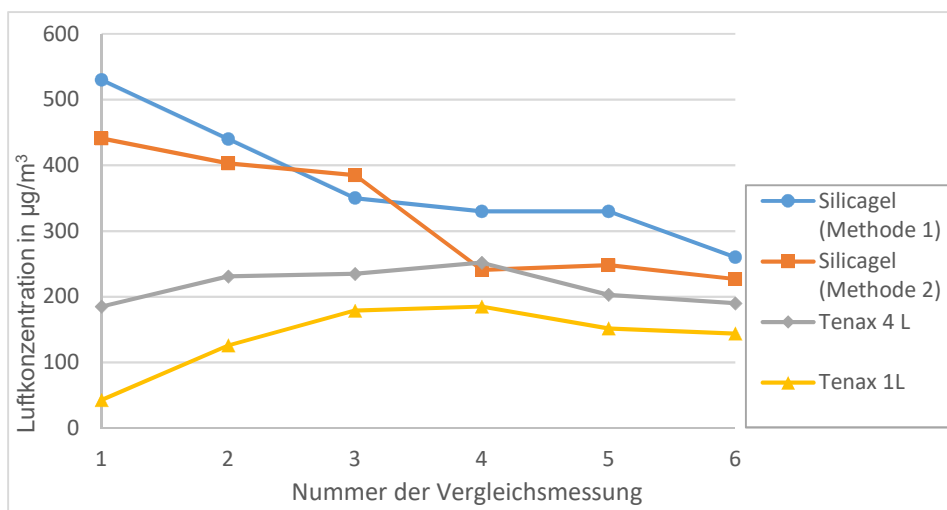
**Abb. 9:** Grafische Darstellung der sechs Parallelmessungen auf 3-Methylbutansäure

In dem folgenden Diagramm sind die Ergebnisse der Analysen auf Hexansäure grafisch dargestellt.



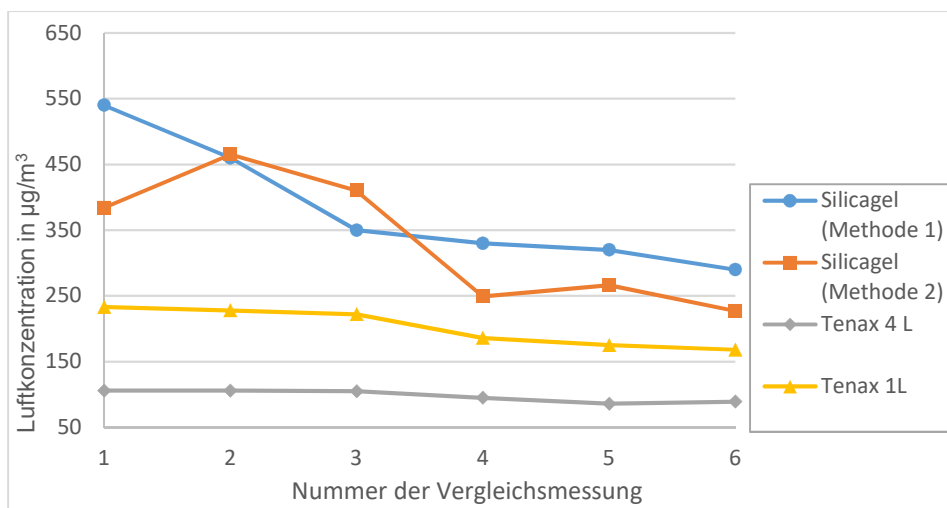
**Abb. 10:** Grafische Darstellung der sechs Parallelmessungen auf Hexansäure

In dem folgenden Diagramm sind die Ergebnisse der Analysen auf Heptansäure grafisch dargestellt.



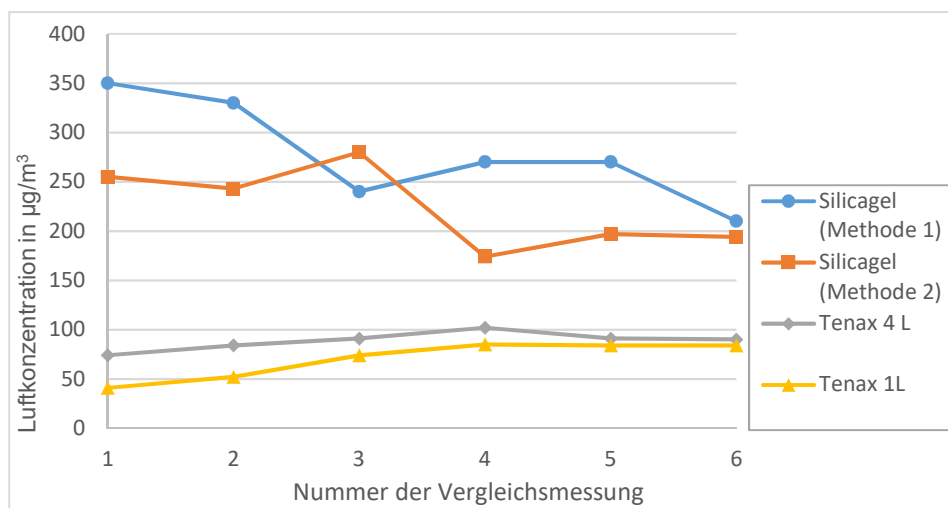
**Abb. 11:** Grafische Darstellung der sechs Parallelmessungen auf Heptansäure

In dem folgenden Diagramm sind die Ergebnisse der Analysen auf 2-Ethylhexansäure grafisch dargestellt.



**Abb. 12:** Grafische Darstellung der sechs Parallelmessungen auf 2-Ethylhexansäure

In dem folgenden Diagramm sind die Ergebnisse der Analysen auf Octansäure grafisch dargestellt.



**Abb. 13:** Grafische Darstellung der sechs Parallelmessungen auf Octansäure

### **Fazit zu den durchgeführten Vergleichsmessungen**

Für die Vergleichsmessungen wurden zwei unterschiedliche Methoden bezüglich der Probenahme auf Silicagel-Sammelröhrchen verwendet. Bei den beiden Methoden wurden die organischen Säuren mit Lösemittel desorbiert. Bei Methode 2 wurden die organischen Säuren im Gegensatz zur Methode 1 nach dem Desorbieren derivatisiert. Die Analyse erfolgte bei beiden Methoden mittels GC-MS. Die Desorption bei den Tenax-Sammelröhrchen erfolgte hingegen thermisch. Zur Analyse wurde ebenfalls eine GC-MS Methode verwendet. Da je Vergleichsmessung nur eine Einfachbestimmung erfolgte, stellen die vorliegenden Daten keine statistisch abgesicherten Ergebnisse dar. Ziel der Untersuchungen war es, bei dem Vergleich der angewendeten Methoden mögliche Tendenzen zu ermitteln.

Die sechs Vergleichsmessungen wurden nacheinander an einem Tag durchgeführt, nachdem die Emissionsprüfkammer für ca. 12 Stunden bei einem Luftwechsel von 0,75/h konditioniert wurde. Die Messungen wurden in der Reihenfolge Nr. 1 bis Nr. 6 durchgeführt. Die Ergebnisse der beiden Silicagel-Methoden zeigen eine Abnahme der Prüfkammer-Luftkonzentration an organischen Säuren im Verlauf der Messreihe. Die Auswertungen der Vergleichsmessungen auf die Essigsäure erbrachten Hinweise darauf, dass es bei einem Probenahmevolumen von 4 L auf Tenax-Sammelröhrchen zu deutlichen Minderbefunden kommt. Ursache für die ermittelten Minderbefunde ist mit hoher Wahrscheinlichkeit das bei 23 °C verhältnismäßig niedrige Durchbruchsvolumen für die Essigsäure bei der Verwendung von Tenax-Sammelröhrchen. Bei einem Probenahmevolumen von 1 L konnten im Vergleich zu den angewandten Silicagel-Methoden keine Minderbefunde festgestellt werden. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass es bei Raumluftmessungen mit erhöhten Lufttemperaturen auch bei einem Probenahmevolumen von 1 L bei Anwendung von Tenax-Sammelröhrchen zu Minderbefunden kommen kann.

Des Weiteren zeigte sich die Tendenz, dass die verwendeten Tenax-Methoden mit steigendem Siedepunkt der organischen Säuren verstärkt Minderbefunde liefern. Ein Abklingverhalten im Verlauf der Messreihe ist bei den untersuchten organischen Säuren

mit einer höheren Molmasse bzw. mit einem höheren Siedepunkt nicht mehr festzustellen. Eine mögliche Ursache hierfür kann eine unvollständige thermische Desorption der organischen Säuren vom Tenax sein.

Im Gesamtbild erbrachten die Untersuchungen Hinweise darauf, dass die Verwendung von Silicagel-Sammelröhrchen zur Bestimmung von organischen Säuren im Vergleich zu Tenax-Sammelröhrchen besser geeignet ist. Für ausgewählte niedermolekulare organische Säuren wie der Propionsäure erbrachten die verwendeten Tenax-Methoden keine Hinweise auf Minderbefunde.

Da sich die Untersuchungen auf einen geringen Probenumfang beziehen, handelt es sich um statistisch nicht abgesicherte Ergebnisse.

## Literatur

- [1] Baur, Xaver; Ollesch, T.; Poschadel, B.; Budnik, L.T.; Finger, S.; Matz, G. (2006): Begasungsmittelrückstände und toxische Industriechemikalien in Import-Containern. Herausgegeben von Universitätsklinikum Hamburg-Eppendorf - Professur für Arbeitsmedizin. Hamburg. Online verfügbar unter [http://www.uke.uni-hamburg.de/institute/arbeitsmedizin/downloads/universitaetsprofessur-arbeitsmedizin/ZfAM\\_Begasmittelrueckstaende\\_2006.pdf](http://www.uke.uni-hamburg.de/institute/arbeitsmedizin/downloads/universitaetsprofessur-arbeitsmedizin/ZfAM_Begasmittelrueckstaende_2006.pdf), zuletzt geprüft am 04. Juni 2007.
- [2] Ausschuss für Innenraumrichtwerte/UBA (2019): Gesundheitliche Bewertung von 1,2-Dichlorethan (1,2-DCE) in der Innenraumluft. Mitteilung des Ausschusses für Innenraumrichtwerte. In: Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz, Jg. 62, H. 1, S. 114–117. Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1007/s00103-018-2849-1>, zuletzt geprüft am 29.11.2019.
- [3] Ausschuss für Innenraumrichtwerte/UBA (2015): Gesundheitliche Bewertung krebserzeugender Verunreinigungen der Innenraumluft – erste Ergänzung zum Basisschema. Bundesgesundheitsblatt Gesundheitsforschung Gesundheitsschutz 58(7):769–773.
- [4] Ad-hoc-Arbeitsgruppe Innenraumrichtwerte der IRK/AOLG (2009): Richtwerte für gesättigte azyklische aliphatische C<sub>4</sub>- bis C<sub>11</sub>-Aldehyde in der Innenraumluft. Bundesgesundheitsblatt Gesundheitsforschung Gesundheitsschutz 52(6):650–659.
- [5] Ad-hoc-Arbeitsgruppe Innenraumrichtwerte der IRK/AOLG (2013): Richtwerte für Acetaldehyd in der Innenraumluft. Bundesgesundheitsblatt Gesundheitsforschung Gesundheitsschutz 56(10):1434–1447.
- [6] Ausschuss für Innenraumrichtwerte/UBA (2017): Ergebnisprotokoll der 6. Sitzung am 02. und 03. November 2017 – Richtwerte für Alkan-säuren, S. 3 f.
- [7] VDI 4301 Blatt 7 (2018): Messen von Innenraumluftverunreinigungen – Messen von Carbonsäuren. Ausgabe Oktober 2018. Beuth, Berlin.
- [8] DIN ISO 16000-6:2020-08. Entwurf. Innenraumluft-verunreinigungen - Teil 6: Bestimmung organischer Verbindungen (VVOC, VOC, SVOC) in Innenraum- und Prüfkammerluft durch aktive Probenahme auf Adsorptionsröhrchen, thermischer Desorption und Gaschromatographie mit MS oder MS FID (ISO/DIS 16000-6:2020); Text Deutsch und Englisch. August 2020. Berlin: Beuth.



- [9] DIN ISO 16000-3:2013-01. Innenraumluft-verunreinigungen - Teil 3: Messen von Formaldehyd und anderen Carbonylverbindungen in der Innenraumluft und in Prüfkammern - Probenahme mit einer Pumpe (ISO 16000-3:2011). Norm. Ersatz für: DIN ISO 16000-3:2002-08. Berlin: Beuth.
- [10] Wilke, Olaf; Jann, Oliver; Brödner, Doris (2003): Emissionsmessungen an Materialien für Fußbodenaufbauten. In: Verein Deutscher Ingenieure (VDI); VDI; Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN; Normenausschuss KRdL (Hg.): Luftverunreinigungen im Innenraum. Kolloquium Düsseldorf, 3. und 4. November 2003. Düsseldorf: VDI-Verl. (VDI-Berichte, 1778), S. 71–82.