Freisetzung von umweltrelevanten organischen Bestandteilen aus Betonen mit Betonzusatzmitteln T 2933

Fraunhofer IRB Verlag

#### T 2933

Dieser Forschungsbericht wurde mit modernsten Hochleistungskopierern auf Einzelanfrage hergestellt.

Die Originalmanuskripte wurden reprotechnisch, jedoch nicht inhaltlich überarbeitet. Die Druckqualität hängt von der reprotechnischen Eignung des Originalmanuskriptes ab, das uns vom Autor bzw. von der Forschungsstelle zur Verfügung gestellt wurde.

Im Originalmanuskript enthaltene Farbvorlagen, wie z.B. Farbfotos, können nur in Grautönen wiedergegeben werden. Liegen dem Fraunhofer IRB Verlag die Originalabbildungen vor, können gegen Berechnung Farbkopien angefertigt werden. Richten Sie Ihre Anfrage bitte an die untenstehende Adresse.

© by Fraunhofer IRB Verlag

2000, ISBN 3-8167-5773-1

Vervielfältigung, auch auszugsweise, nur mit ausdrücklicher Zustimmung des Verlages.

#### Fraunhofer IRB Verlag

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau

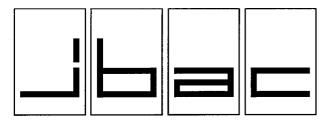
Postfach 80 04 69 70504 Stuttgart

Nobelstraße 12 70569 Stuttgart

Telefon (07 11) 9 70 - 25 00 Telefax (07 11) 9 70 - 25 08

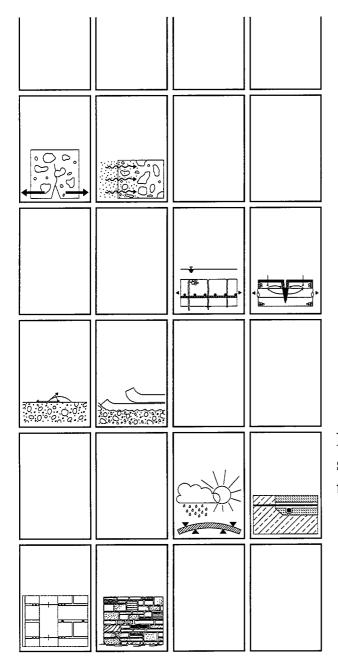
e-mail irb@irb.fhg.de

URL http://www.irb.fhg.de



# Institut für Bauforschung Aachen

Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule

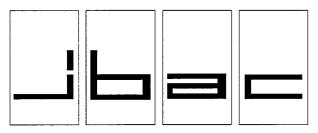


Forschungsbericht F 587

Freisetzung von umweltrelevanten organischen Bestandteilen aus Betonen mit Betonzusatzmitteln

## Baustoff · Bauteil · Bauwerk

Forschung · Entwicklung
Überwachung
Prüfung · Beratung



#### Ue/Fk

1. Ausfertigung

# INSTITUT FÜR BAUFORSCHUNG

Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen

Leitung: Professor Dr.-Ing. W. Brameshuber Professor Dr.-Ing. M. Raupach

Postfach, D-52056 Aachen Schinkelstraße 3, D-52062 Aachen

Telefon (02 41) 80-51 00 Telex 8 32 704 thac d Telefax (02 41) 88 88-139

#### **THEMA**

Freisetzung von umweltrelevanten organischen Bestandteilen aus Betonen mit Betonzusatzmitteln

**ABSCHLUSSBERICHT** 

Forschungsbericht Nr.

F 587 vom 05.07.2000

Projektleiter

Prof. Dr.-Ing. W. Brameshuber

Sachbearbeiter

Dipl.-Ing. S. Uebachs

Auftraggeber/ Förderer Deutsches Institut für Bautechnik Kolonnenstr. 30

10829 Berlin

Auftragsdatum Aktenzeichen

27.08.1997

Dieser Bericht umfaßt 184 Seiten, davon 62 Textseiten. Soweit Versuchsmaterial nicht verbraucht ist, wird es nach 4 Wochen vernichtet. Eine längere Aufbewahrung bedarf einer schriftlichen Vereinbarung. Die auszugsweise Veröffentlichung dieses Berichtes, seine Verwendung für Werbezwecke sowie die inhaltliche Übernahme in Literaturdatenbanken bedürfen der Genehmigung des ibac.



INHALI	<u>ISVERZEICHNIS</u>	Seite
1	EINLEITUNG	1
1.1	Allgemeines	1
1.2	Problemstellung	1
1.3	Zielsetzung und Vorgehensweise	2
2	BETONZUSATZMITTEL UND UMWELT	3
2.1	Mögliche Umweltbelastung durch gasförmige Emissionen aus Betonen mit BZM	3
2.2	Einteilung der Betonzusatzmittel in Wirkstoffgruppen	4
2.3	Beschreibung der Wirkstoffe	4
3	GASFÖRMIGE EMISSIONEN AUS BAUSTOFFEN/BAUTEILEN - SACHSTAND	9
3.1	Allgemeines	9
3.2	Flüchtige organische Bestandteile	9
3.3	Mechanismus der Gasemission aus zementgebundenen Baustoffen	10
3.4	Gasförmige Emissionen aus zementgebunden Baustoffen – Forschungs- ergebnisse	11
3.5	Untersuchungsverfahren zur Ermittlung der gasförmigen Emission umweltrelevanter organischer Stoffe	13
3.5.1	Allgemeines	13
3.5.2	Prüfkammerverfahren	13
3.5.2.1	Versuchsaufbau	13
3.5.2.2	Prüfbedingungen	16
3.5.2.3	Quantitative Auswertung	17
3.5.2.4 3.5.3	Senkeneffekte Emissionsprüfzellenverfahren	19 20
3.6	Richt- und Grenzwerte	21
3.6.1	Summe flüchtiger organischer Verbindungen - TVOC	21
3.6.2	Bewertung einer möglichen Innenraumbelastung	22
3.7	Emissionsquellen und -charakteristika von VOC	26
3.8	Wirkung von VOC-Emissionen auf die Bodenluft und den Boden	28



<u>INHAL'</u>	TSVERZEICHNIS	Seite
4	CHARAKTERISIERUNG DER AUSGANGSSTOFFE	29
4.1	Betonzusatzmittel	29
4.1.1	Auswahl der BZM	29
4.1.2	Chemische Charakterisierung der verwendeten Betonzusatzmittel	29
4.1.2.1	Infrarotspektroskopie	29
4.1.2.2	Headspace-Gaschromatographie	34
4.2	Verwendete Betone	34
5	UNTERSUCHUNG DER GASFÖRMIGEN EMISSION MIT DEM PRÜFKAMMERVERFAHREN	36
5.1	Versuchsaufbau	36
5.2	Versuchsdurchführung	38
5.3	Bestimmung der VOC	39
5.4	Bestimmung der Aldehyde	40
5.5	Darstellung und Diskussion der Ergebnisse der Untersuchungen zur	
	gasförmigen Emission	
5.5.1	Beschreibung der Ergebnisse	
5.5.2	Bewertung der Ergebnisse	
5.5.2.1 5.5.2.2	BewertungskriterienBewertung	
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	54
7	LITERATUR	56
	ANHANG A: TABELLEN A	1-A29
		1 D12
	ANHANG B: BILDER B	1-B13
	ANHANG C: VOC-ANALYTIK	C1-C3
	ANHANG D: INFRAROTSPEKTREN, CHROMATOGRAMME D	1-D77



#### 1 EINLEITUNG

## 1.1 Allgemeines

Durch das in der Öffentlichkeit stark gestiegene Umweltbewußtsein hat die Umweltrelevanz von Baustoffen in den letzten Jahren einen immer größeren Stellenwert bekommen. Durch ihren weit verbreiteten Einsatz stehen zementgebundene Baustoffe, in der Regel Beton und Zementmörtel, oft im Zentrum des Interesses. Zum Thema Umweltverträglichkeit von Baustoffen wurde ein umfangreicher Sachstandsbericht erarbeitet /19/, der verschiedene Aspekte im Bereich der Umweltverträglichkeit von zementgebundenen Baustoffen behandelt. Ein Ergebnis dieses Sachstandsberichtes ist, daß bislang zur Frage der gasförmigen Emission umeltrelevanter organischer Bestandteile aus Betonen mit Einsatz von Betonzusatzmitteln (BZM) nur vereinzelte Ergebnisse vorliegen und daher eine systematische Untersuchung sinnvoll ist. Die Ergebnisse der Untersuchungen können dann zu einer Versachlichung der Diskussion beitragen.

#### 1.2 Problemstellung

Betonzusatzmittel (BZM) werden zur gezielten Beeinflussung von Frisch- und Festbetoneigenschaften eingesetzt. Durch den Einsatz organischer Betonzusatzmittel können möglicherweise umweltrelevante organische Stoffe in zementgebundene Baustoffe gelangen. Inwieweit diese organischen Komponenten z. B. durch Auslaugung oder gasförmige Emission freisetzbar sind und zu einer Beeinträchtigung der Schutzgüter Boden, Wasser und Luft führen können, hängt von ihrem Emissionsverhalten ab, dessen Kenntnis somit von wesentlicher Bedeutung ist, aber bislang nur vereinzelt systematisch untersucht wurde.

Im Rahmen dieses Forschungsprojektes wird eine mögliche Belastung der Umwelt durch gasförmige Emission umweltrelevanter organischer Stoffe aus Betonen mit BZM untersucht. Eine mögliche Belastung der Umwelt durch Auslaugung umweltrelevanter organischer Stoffe aus Betonen mit BZM wird im Rahmen dieses Forschungsvorhabens nicht betrachtet. Eine gasförmige Emission umweltrelevanter organischer Stoffe aus Baustoffen ist nur dann wahrscheinlich, wenn mit den Ausgangsstoffen des Baustoffes ein nennenswerter Eintrag solcher Bestandteile stattfindet. Werden herkömmliche Betonausgangsstoffe wie Zement, natürlicher Zuschlag und anorganische Betonzusatzstoffe verwendet, so ist dies i. d. R. nicht der Fall, da diese Stoffe keine relevanten Mengen umweltrelevanter organischer Bestandteile enthalten.



Durch die Freisetzung gasförmiger umweltrelevanter Bestandteile besteht eine mögliche Belastung der Umwelt in einer Kontamination der Luft (Atmosphäre, Bodenluft, Raumluft). So ist z. B. das Vorhandensein von flüchtigen organischen Verbindungen in Kombination mit Stickoxiden und intensiver Sonneneinstrahlung die Voraussetzung für die Entstehung hoher Ozonkonzentrationen in bodennahen Luftschichten ("Sommersmog") /39/. Außerdem können flüchtige organische Verbindungen mit dem Regenwasser versickern und so das Grundwasser belasten /20/.

#### 1.3 Zielsetzung und Vorgehensweise

Das Forschungsvorhaben soll zu einer Beschreibung der zeitabhängigen Freisetzung von gasförmigen organischen Bestandteilen aus Betonen mit Betonzusatzmitteln führen und damit eine praxisorientierte und sachliche Bewertung der verwendeten Betonzusatzmittel ermöglichen.

Zur Untersuchung der Emission flüchtiger (gasförmiger) organischer Verbindungen aus zementgebundenen Baustoffen existieren zur Zeit noch keine vorgeschriebenen Untersuchungsverfahren. Deshalb steht zunächst im Vordergrund, geeignete Untersuchungsverfahren auszuwählen bzw. zu entwickeln. Dazu muß zunächst überprüft werden, ob die in anderen Bereichen (z. B. zur Untersuchung von Holzwerkstoffen) angewandten Prüfverfahren auch für die Bestimmung gasförmiger Emissionen aus zementgebundenen Baustoffen geeignet sind. Zur Durchführung des Forschungsvorhabens wurde folgende Vorgehensweise gewählt:

- Literatursichtung zur gasförmigen Emission umweltrelevanter Stoffe, insbesondere zur gasförmigen Emission umweltrelevanter Bestandteile aus zementgebunden Baustoffen.
- Auswahl eines geeigneten Prüfverfahrens auf Basis der Literatursichtung.
- Modifikation des ausgewählten Prüfverfahrens zur Untersuchung der gasförmigen Emission aus Beton.
- - Durchführung von systematischen Untersuchungen mit dem ausgewählten und optimierten Prüfverfahren.



Im folgenden wird nach der Beschreibung der in diesem Forschungsprojekt eingesetzten BZM der Sachstand zur gasförmigen Emission aus Baustoffen zusammengetragen. Anschließend wird das verwendete Prüfverfahren erläutert und die Ergebnisse der Untersuchungen der gasförmigen Emission aus Betonen mit verschiedenen BZM vorgestellt und diskutiert.

#### 2 BETONZUSATZMITTEL UND UMWELT

# 2.1 Mögliche Umweltbelastung durch gasförmige Emissionen aus Betonen mit BZM

Um eine mögliche Belastung der Umwelt durch gasförmige Emissionen aus Betonen mit Betonzusatzmitteln bewerten zu können, müssen die verschiedenen Auswirkungen auf die Umwelt bekannt sein.

Ganz generell unterscheiden sich die Emissionen in der Verarbeitungsphase und der Nutzungsphase.

Während der Verarbeitungsphase treten in der Regel kurzzeitig vergleichsweise deutlich höhere Konzentrationen an gasförmigen Stoffen auf. Während der Nutzungsphase ergeben sich über längere Zeiträume geringere Konzentrationen.

Für die Bewertung sind in Abhängigkeit von diesen Zeiträumen drei Auswirkungen auf die Umwelt zu unterscheiden:

- Die Belastung der Atmosphäre (Verarbeitungs- und Nutzungsphase),
- die Belastung der Bodenluft, z. B. durch ein erdberührendes Bauteil (Verarbeitungs- und Nutzungsphase) und
- die Belastung der Atemluft: am Arbeitsplatz (Verarbeitungs- und Nutzungsphase); im Innenraum (Nutzungsphase).



## 2.2 Einteilung der Betonzusatzmittel in Wirkstoffgruppen

Betonzusatzmittel werden in der Richlinie für die Erteilung von Zulassungen für Betonzusatzmittel /25/ in zehn Wirkungsgruppen unterteilt:

- Betonverflüssiger (BV),
- Fließmittel (FM),
- Luftporenbildner (LP),
- Dichtungsmittel (DM),
- Verzögerer (VZ),
- Beschleuniger (BE),
- Einpresshilfe (EH),
- Stabilisierer (ST),
- Chromatreduzierer (CR),
- Recyclinghilfen für Waschwasser (RH).

Die Wirkstoffe der BZM werden im allgemeinen so gewählt, daß von ihnen keine negativen Auswirkungen auf die Umwelt ausgehen /30/. Aus diesem Grund werden aus Betonen mit BZM keine organischen Emissionen in relevantem Ausmaß erwartet. Im alkalischen Milieu des Betons kann es aber zu chemischen Abbaureaktionen der BZM kommen, wodurch flüchtige Bestandteile entstehen können. Darüber hinaus enthalten BZM Konservierungsstoffe (Formaldehyd und Verbindungen, die Formaldehyd abspalten, phenolische Verbindungen, Isothiazolin-Zubereitungen), die umweltrelevant sind. Außerdem werden keine chemisch reinen Rohstoffe zur Produktion der BZM eingesetzt, so daß produktionsbedingte Begleitstoffe, wie z. B. Lösemittel, freigesetzt werden können. Daher sind systematische Untersuchungen für eine objektive und vergleichende Bewertung der BZM notwendig.

## 2.3 Beschreibung der Wirkstoffe

Die chemischen Inhaltsstoffe (Wirkstoffe), die zur Erzielung der Wirkungen der BZM gewählt werden, können für verschiedene Wirkungsgruppen gleich sein. Im Rahmen dieses Forschungsprojektes werden daher zunächst die verschiedenen Wirkstoffe beschrieben, aufgrund derer auch die BZM für die Untersuchungen ausgewählt werden (s. Abschnitt 4). BZM, die aus anorganischen Rohstoffen bestehen, werden nicht betrachtet, da hier keine gasförmigen Emissionen erwartet werden. Als Beispiele hierfür sind Silikate, Aluminate, Aluminiumsulfat, amorphe Aluminiumhydroxide, Derivate der Phosphorsäure und Aluminium zu nennen. Im folgenden werden die maßgeblichen in organischen BZM enthaltenen Wirkstoffe beschrieben.



#### • Ligninsulfonat

Ligninsulfonate sind Salze der Ligninsulfonsäuren, die in großen Mengen bei der Zellstoffgewinnung in den sogenannten Sulfit-Ablaugen anfallen /44/. Die molare Masse kann dabei zwischen 5000 und 100000 g/mol liegen /18/. Daher kann die Anzahl der Struktureinheiten (n, s. Bild 1) Zahlen von 112 bis 256 annehmen. Der chemische Aufbau ist in Bild 1 dargestellt. Ligninsulfonate sind als toxikologisch unbedenklich anzusehen /30/. Ökotoxikologische Versuche an verschiedenen Fischarten und Wasserorganismen zeigen, daß Ligninsulfonate keine Schädigungen hervorrufen. Sie sind in die Wassergefährdungsklasse 1 - schwach wassergefährdend - eingestuft.

Bild 1: Ligninsulfonat

## • Melaminformaldehydkondensat (Melaminsulfonat)

Melaminformaldehykondensat ist ein Kondensationspolymerisat, das bei der Umsetzung von Melamin mit Schwefelsäure und Formaldehyd entsteht. Die Strukturformel ist in Bild 2 dargestellt, wobei die mittlere molare Masse 20000 g/mol beträgt /11/. Aufgrund aktueller Untersuchungen zur akuten Toxizität können Melaminsulfonate als unbedenklich angesehen werden /30/. Personenbezogene Messungen beim Umgang mit diesen Stoffen haben ergeben, daß die Formaldehydkonzentration deutlich unter dem MAK-Wert liegt. Auch bei längerfristiger Verabreichung (28 Tage) erweisen sich Melaminsulfonate als wenig toxisch.

Bild 2: Melaminformaldehydkondensat



#### • Naphthalinformaldehydkondensat (Naphthalinsulfonat)

Naphthalinformaldehydkondensat (Naphthalinsulfonat) wird durch Sulfonierung von Naphthalin zu 2-Naphthalinsulfonsäure und anschließender Kondensation mit Formaldehyd hergestellt. Die molare Masse beträgt rund 2000 g/mol. Der chemische Aufbau ist in Bild 3 dargestellt.

Bild 3: Naphthalinformaldehykondensat

In der Betontechnologie wurden Naphthalinsulfonate schon vor dem zweiten Weltkrieg zur Verflüssigung von Beton eingesetzt. Sie können hinsichtlich ihrer akuten Toxizität als unbedenklich angesehen werden. Bisherige Untersuchungen zeigen, daß die akute Bakterientoxizität und die akute Fischtoxizität gering sind und außerhalb der für die Kennzeichnung nach GefStoffV vorgeschriebenen Grenzen liegen /30/.

Ligninsulfonat und Naphthalinsulfonatharz werden sehr häufig als Wirkstoffkombination in Betonverflüssigern (BV) und Fließmitteln (FM) eingesetzt.

#### Polycarboxylat (hier: Polycarboxylatether)

Übliche Rohstoffe für Betonverflüssiger und Fließmittel sind wasserlösliche Polycarboxylate, oftmals in Form ihrer Natriumsalze. Sie sind von organischen Carbonsäuren abgeleitet /30/. Der chemische Aufbau eines Polycarboxylatethers ist in Bild 4 dargestellt. Zum
Einsatz kommen üblicherweise Acrylate, Maleinate sowie verschiedene daraus abgeleitete
Derivate (z. B. Polyglycolether, Polymerisationsprodukte mit Styrol). Polycarboxylate zur
Herstellung von BZM sind nicht akut toxisch (belegt durch Versuche an Ratten und Kaninchen durch orale und dermale Verabreichung) /30/. Durch Acrylate können Haut- und
Schleimhautreizungen hervorgerufen werden. Maleinate und Polycarboxylatether sind als
nicht reizend einzustufen. Die Rohstoffe sind nicht kennzeichnungspflichtig nach GefStoffV
und EG-Richtlinien /30/.



Seite 7 des Abschlüßberichtes Nr. F 587

$$-CH_{2} = CH_{3} = CO_{2}Na$$

$$-CH_{2} = CCC_{2}Na$$

$$-CH_{2} = CCC_{2}Na$$

$$-CH_{2} = CCC_{2}Na$$

$$-CH_{2} = CCC_{2}Na$$

$$-CCC_{2}Na$$

$$-CCC_{2}Na$$

$$-CCC_{2}Na$$

$$-CCC_{2}Na$$

$$-CCC_{2}CC_{2}Na$$

$$-CCC_{2}$$

Polycarboxylatether /47/ Bild 4:

#### Alkylethersulfat

Die genaue chemische Struktur ist nicht bekannt. Allgemein werden diese Stoffe als Tenside bezeichnet. Als Rohstoff werden im wesentlichen Alkylpolyglykolether, Alkylsulfate und -sulfonate eingesetzt. Diese sind aus toxikologischer Sicht unbedenklich, wie aus Versuchen an Ratten bei oraler Verabreichung bekannt ist /30/. Die oben genannten Rohstoffe reizen in der Regel die Haut und Schleimhäute und sind deshalb mit dem Gefahrensymbol Xi (reizend) zu kennzeichnen. Tenside werden in Körperpflegemitteln, Reinigungs- und Waschmitteln eingesetzt.

#### Calciumdiformiat

Diese Substanz mit der chemischen Formel Ca(HCOO)<sub>2</sub> ist leicht hautreizend und schwach bis deutlich augenreizend. Eine Kennzeichnung nach GefStoffV ist nicht erforderlich /30/.

#### Polyethylenoxid

Die Strukturformel dieses Wirkstoffes ist in Bild 5 dargestellt.

$$CH_2$$
  $CH_2$   $CH_2$   $CH_2$   $CH_2$ 

Polyethylenoxid Bild 5:



Als Rohstoffe für Stabilisierer (ST) werden Polysaccharide - und im besonderen die Celluloseether und Stärkeether - eingesetzt. Celluloseether werden durch Aufschluß und Modifikation von Baumwolle und/oder Holz gewonnen. Stärkeether sind Modifikationen der natürlichen Stärke.

Diese Stoffe sind ungiftig und nicht haut- oder schleimhautreizend. Eine Kennzeichnung nach GefStoffV ist nicht notwendig /30/.

#### Konservierungsmittel

Konservierungsmittel werden BZM zum temporären Schutz gegen biogenen Befall zugegeben. Aufgrund niedriger Einsatzkonzentrationen, geringer Flüchtigkeit und/oder leichten Abbaus zu unschädlichen Folgeprodukten sind diese Stoffe im fertigen Endprodukt, dem Beton, kaum noch vorhanden bzw. analytisch nicht nachweisbar /30/. Als Konservierungsmittel werden im wesentlichen folgende Wirkstoffgruppen eingesetzt:

- Formaldehyd und Formaldehyd abspaltende Verbindungen,
- Phenolische Verbindungen,
- Isothiazolin-Zubereitungen.

Die Einsatzkonzentrationen von Formaldehyd im BZM betragen etwa 0,1 M.-% des zu konservierenden Produktes. Die orale und dermale Toxizität von Formaldehyd ist gering, eine Sensibilisierung durch Formaldehyd ist möglich /30/.

Die Einsatzkonzentrationen der phenolischen Verbindungen liegen bei etwa 0,2 bis 0,5 M.-% bezogen auf die Gesamtproduktmasse. Diese Produktklasse besitzt in der Regel geringe orale und dermale Toxizität. Eine Sensibilisierungsgefahr ist beim Menschen nicht gegeben /30/.

Isothiazolin-Zubereitungen kommen in Konzentrationen von 0,02 M.-% bis 0,2 M.-% zum Einsatz. Ihre orale bzw. dermale Toxizität ist in der Regel größer als diejenige der phenolischen Verbindungen. Ein Sensibilisierungspotential der Wirkstoffe ist gegeben, jedoch bei den verwendeten Einsatzkonzentrationen gemindert /30/.

Aufgrund der niedrigen Einsatzkonzentration wird die Kennzeichnung des BZM durch das Konservierungsmittel nicht beeinflußt. Auch die Wassergefährdungsklasse des BZM wird in aller Regel durch den eigentlichen Wirkstoff bestimmt.



# 3 GASFÖRMIGE EMISSIONEN AUS BAUSTOFFEN/BAUTEILEN - SACHSTAND

## 3.1 Allgemeines

Zur gasförmigen Emission aus Baustoffen, insbesondere von zementgebundenen Baustoffen, wurden bislang nur wenige systematische Untersuchungen durchgeführt. Die bisher durchgeführten Untersuchungen zur gasförmigen Emission organischer Stoffe aus Bauprodukten wurden immer vor dem Hintergrund einer möglichen Innenraumbelastung betrachtet.

## 3.2 Flüchtige organische Bestandteile

In der Luft können etwa 2800 chemische Substanzen nachgewiesen werden, wovon allein 260 auf die Substanzgruppe der leicht flüchtigen organischen Verbindungen entfallen /31/.

Insbesondere in Innenräumen treten zahlreiche organische Verbindungen auf, die je nach ihrem Siedepunkt bevorzugt in der Gasphase oder aber gebunden an Schwebstaubpartikeln oder abgelagertem Staub vorliegen. Von einer Arbeitsgruppe der Weltgesundheitsorganisation (WHO) wurde in Abhängigkeit vom Siedepunkt eine Unterteilung in vier Kategorien vorgenommen, die in Tabelle 1 wiedergeben ist. Danach ist bei den organischen Emittenten grob zwischen den sehr flüchtigen organischen Verbindungen (VVOC = Very Volatile Organic Compounds), den flüchtigen organischen Verbindungen (VOC = Volatile Organic Compounds), den schwer flüchtigen organischen Verbindungen (SVOC = Semi Volatile Organic Compounds) und den partikelgebundenen organischen Verbindungen (POM = Particulare Organic Matter) zu unterscheiden /35/.

<u>Tabelle 1:</u> Klassifizierung von organischen Verbindungen in der Innenraumluft /35/

Gruppenbezeichnung	Abkürzung	Siedepunktbereich
-	-	°C
1	2	3
Very Volatile Organic Compounds	VVOC	< 0 bis 50-100
Volatile Organic Compounds	VOC	50-100 bis 250-260
Semi Volatile Organic Compounds	SVOC	250-260 bis 380-500
Particulare Organic Matter	POM	> 380



Die Begrenzung des Siedepunktintervalls der VOC auf die in Tabelle 1 angegebenen Zahlenwerte ist nicht ohne Kritik geblieben. Nach einem anderen Vorschlag sollen die VOC nicht über die Siedepunkte definiert werden sondern über einen bestimmten Bereich im Chromatogramm einer unpolaren Trennsäule, z. B. den durch die Peaks von n-Hexan und n-Hexandecan begrenzten Bereich. Das kommt einer Erweiterung des Siedepunktintervalls nach oben auf 290 °C gleich /29/.

Nach beiden Definitionen gehört Formaldehyd nicht zu den VOC (Siedepunkt –19 °C). Da Formaldehyd in BZM vorkommen kann und eine gewisse Umweltrelevanz aufweist, wird es bei den Untersuchungen gesondert analysiert (vgl. Kapitel 5). Eine Beschreibung der Umweltrelevanz von Formaldehyd findet sich in Tabelle A15, Anhang A.

#### 3.3 Mechanismus der Gasemission aus zementgebundenen Baustoffen

Der geschwindigkeitsbestimmende Mechanismus der Gasemission ist die Diffusion im Zementstein /19/. Die flüchtigen organischen Stoffe die im Festbeton vorkommen können, müssen zunächst in den Gaszustand überführt werden (verdampfen). Dabei muß der Stoff ausreichend schnell verdampfen. Hier ist der Dampfdruck der Komponenten die entscheidende Randgröße. Der Dampfdruck hängt dabei neben der Stoffart vor allem auch von der Temperatur ab. Liegt der Stoff als Gas vor, so wird er durch Diffusionsmechanismen durch den Beton transportiert /19/.

In porösen Feststoffen ist die Diffusion eines Gases dadurch behindert, daß nur der Porenraum als Bewegungsraum zur Verfügung steht. Die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Porenstruktur basiert auf der transporthemmenden Wirkung, durch eine Wegverlängerung und durch eine Porenquerschnittsveränderung /19/.

Die Durchlässigkeit eines porösen Materials gegenüber weitgehend inerten Gasen kann durch den spezifischen Permeabilitätskoeffizienten k [m²] beschrieben werden. Für die Zementsteinmatrix ist zu beachten, daß die Permeabilität mit steigendem Feuchtegehalt geringer wird /19/.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Emission von Gasen vor allem durch folgende Einflußgrößen beeinflußt wird /19/:



- den Dampfdruck der flüchtigen organischen Stoffe,
- die Temperatur,
- die Dichtheit der Matrix (Porenstruktur, Feuchtegehalt).

Die Gasemission wird auch durch baustofftechnologische Parameter, die die Porosität bzw. Porenstruktur verändern, beeinflußt. Wesentliche Einflußgrößen sind der w/z-Wert, die Zementart, die verwendeten Zusatzmittel und –stoffe sowie die Nachbehandlung /19/.

Volland und Höfler /41/ haben mit einem speziell entwickelten Versuchsaufbau Messungen der Emissionsraten aus belasteten Böden an den Beispielen Dichlormethan, Toluol und m-Xylol durchgeführt (vgl. Kapitel 3.8). Sie nennen zwei Ausgasmechanismen von VOC aus dem Boden in die Außenluft /41/:

- Die diffusive Ausbreitung der Lösemitteldämpfe über das Porensystem der Bodenphase und
- der Transport von Gas in freien, nicht flüssigkeitsgefüllten Kapillaren (z. B. Risse im Bodengefüge).

Diese Ausgasmechanismen sind nach Ansicht der Autoren auch auf zementgebundene Baustoffe übertragbar und bestätigen die in /19/ getroffenen Aussagen hinsichtlich der Diffusion als maßgeblichem Ausgasmechanismus.

## 3.4 Gasförmige Emissionen aus zementgebunden Baustoffen - Forschungsergebnisse

Der in Kapitel 3.6 beschriebene Sachstand bezieht sich auf Erkenntnisse zur gasförmigen Emission, die im Zusammenhang mit der Innenraumbelastung durch unterschiedliche Bauund Werkstoffe zu sehen sind. Erkenntnisse über die Emisson von flüchtigen organischen Verbindungen aus zementgebundenen Baustoffen liegen zur Zeit nur in sehr eingeschränktem Umfang vor.



Um die Erkenntnisse über die Abgabe von VOC aus zementgebundenen Baustoffen zu erweitern, wurden von Spanka und Thielen /37/ Untersuchungen zum Thema "Freisetzung flüchtiger Substanzen aus zementgebundenen Bauprodukten" durchgeführt. Es wurde die gasförmige Emission von flüchtigen Stoffen aus Zementleimen unter Verwendung von Steinkohlenflugasche und BZM ermittelt. Bei den Zementleimen, die unter Verwendung von Steinkohlenflugasche hergestellt wurden, wurde im wesentlichen die gasförmige Emission von Ammoniak analysiert. Bei den Zementleimen mit BZM lag der Schwerpunkt der Untersuchung auf der gasförmigen Emission von Formaldehyd. Außerdem wurden mögliche gasförmige Emissionen aus Zementen aufgrund des Einsatzes von Mahlhilfsstoffen untersucht. Überprüft wurden 25 Zemente, 10 Flugaschen und 40 verschiedene BZM der acht verschiedenen Wirkungsgruppen. Die BZM wurden zunächst hinsichtlich ihrer Hauptwirkstoffkomponenten untersucht sowie der Gehalt an Formaldehyd bestimmt. Bei den Untersuchungen der BZM mit Hilfe der Headspace-Gaschromatographie (s. Anhang C) wurde festgestellt, daß im Gasraum über den Proben geringe Anteile organischer Substanzen enthalten waren. Eine Ausnahme bildeten lediglich die untersuchten Beschleuniger.

Bei den freigesetzten Substanzen handelte es sich neben Formaldehyd um Stoffe, die in der chemischen Industrie als Lösemittel eingesetzt werden und in vielen Produkten als geringfügige Beimengungen oder Verunreinigungen enthalten sind. Bei diesen Verbindungen, wie z. B. Methanol, Aceton, Ethylacetat usw., kann davon ausgegangen werden, daß sie in den geringen Mengen, in denen sie in BZM enthalten sind, keine Gefährdung darstellen /37/. So wurde für Methanol ein maximaler Gehalt von kleiner 0,6 M.-%, bezogen auf das BZM, festgestellt /37/.

Für Formaldehyd wurden andere Ergebnisse erzielt. Die Formaldehydfreisetzung aus Zementleimen, die mit BZM hergestellt wurden, erfolgten nach der Exsikkatormethode mit ständigem Gasaustausch /37/. Als Trägergas diente Argon. Das Verhältnis der Zementleimoberfläche zum Gasstrom entsprach den Bedingungen, die bei Prüfkammeruntersuchungen von Holzwerkstoffen einzuhalten sind (1 Luftwechsel je Stunde). Der Trägergasstrom wurde durch Silicagel-Röhrchen geleitet, die mit Dinitrophenylhydrazin und Phosphorsäure belegt waren. Die aufgenommenen Formaldehydmengen wurden mittels Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC) ermittelt.



Fließmittel können Gehalte an freiem Formaldehyd (Acetylaceton-Methode) von bis zu etwa 0,6 M.-%, bezogen auf das BZM, aufweisen. Die Untersuchung der Formaldehydfreisetzung aus Zementleimen nach der Exsikkatormethode zeigte, daß in einem Zeitraum von bis zu maximal sieben Tagen meßbare Formaldehydkonzentrationen auftraten, wobei lediglich 30 % des gesamten vorhandenen Formaldehyds freigesetzt wurde. Unter den bei der Herstellung und Verarbeitung von Frischbeton auf der Baustelle oder im Werk herrschenden Verhältnissen ist gemäß Spanka und Thielen davon auszugehen, daß eine Überschreitung des für Formaldehyd geltenden, geringen MAK-Wertes von 0,6 mg/m³ nicht zu befürchten ist /37/. Eine praxisnahe Untersuchung zur Bestätigung dieser Annahme wurde aber nicht durchgeführt.

Die Untersuchungen von Spanka und Thielen deuten darauf hin, daß durch den Einsatz von BZM keine Gefährdung der Umwelt und des Menschen durch gasförmige Emission besteht. Die Ergebnisse müssen aber noch durch praxisnahe Untersuchungen, z. B. mit Betonprobekörpern in einer Prüfkammer, bestätigt werden.

# 3.5 Untersuchungsverfahren zur Ermittlung der gasförmigen Emission umweltrelevanter organischer Stoffe

## 3.5.1 Allgemeines

Für die Untersuchung von VOC werden im wesentlichen zwei Untersuchungsverfahren angewendet: das Emissionsprüfkammer-Verfahren und das Emissionsprüfzellen-Verfahren. Anhand einer Literaturzusammenstellung werden diese Verfahren im folgenden dargestellt.

#### 3.5.2 Prüfkammerverfahren

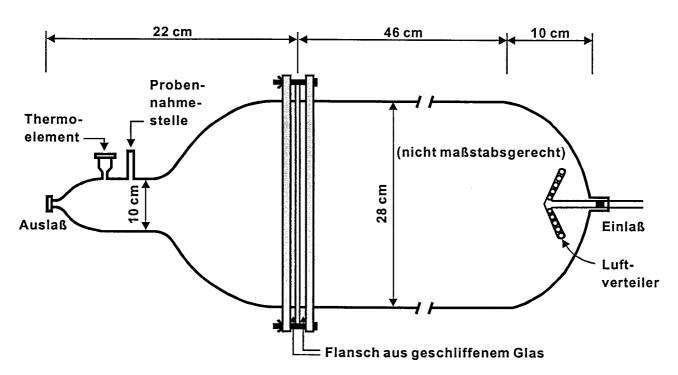
#### 3.5.2.1 Versuchsaufbau

Bei Untersuchungen nach der Prüfkammermethode werden Materialien in Kammern definierter Größe untersucht. Simuliert wird mit diesem Verfahren die gasförmige Emission aus einem Produkt in einem schlecht gelüfteten Raum. Erstmals wurden im Jahre 1974 Testversuche, z. B. von Levin und Hodgson /23/, zur Ermittlung von Formaldehydemissionen aus Holzprodukten durchgeführt. Es folgten zahlreiche Untersuchungen, meist in Testzimmern oder –kammern, die speziell dafür angefertigt worden waren. Da keine allgemeingültigen Bedingungen zur Durchführung solcher Versuche existierten, hatten die Zimmer oder Kammern Volumina von < 0,001 m³ bis über 30 m³. Marutzky et al /34/ und Wensing /43/



verwendeten für ihre Untersuchungen Prüfkammern mit einem Volumen von 1 m³. Wallace et. al. /42/ verwendeten für ihre Untersuchungen ein 34 m³-Zimmer aus Aluminium. Dabei lagerten die Proben 2 bis 3 Stunden bei einer Temperatur von 45 °C in dem Untersuchungsgefäß. Allerdings ist dieses Verfahren zur praxisnahen Untersuchung der gasförmigen Emission ungeeignet, da aufgrund der mit 45 °C sehr hohen Prüfkammertemperatur höhere VOC-Gehalte in der Prüfkammerluft zu erwarten sind, als bei einer üblichen Raumtemperatur von ca. 20 °C. Zur Analyse der VOC wurde i. d. R. das Verfahren der Headspace-Gaschromatographie mit Massenspektrometer-Kopplung (HS-GC/MS) verwendet. Dieses Analyseverfahren wurde auch im Rahmen dieses Forschungsprojektes eingesetzt und ist in Anhang C beschrieben (vgl. auch Kapitel 5.3).

VOC-Messungen werden aber auch bereits mit genormten Prüfverfahren durchgeführt. Die American Society of Testing Materials (ASTM) hat unter anderem eine 2,3 l-Kammer in ASTM E981 festgeschrieben /24/. Die von Mason et al /24/ benutzte Prüfkammer hatte ein Volumen von 34,4 l und war in Anlehnung an ASTM E981 aus Borsilikatglas gefertigt. Der Aufbau der Kammer ist in Bild 6 dargestellt.



- Bild 6: 34,4 l-Emissionsprüfkammer aus Borsilikatglas nach Mason /24/

Im Jahre 1996 erschien ein Normenentwurf zur Bestimmung der Formaldehydabgabe nach der Prüfkammermethode /6/, die zwar speziell für die Untersuchung von Holzbaustoffen erstellt worden war, aber auch für andere Formaldehyd beinhaltende Produkte verwendet



werden kann. In dieser Norm werden Kammern in drei verschiedenen Größen zur Messung vorgeschlagen. Es sind dies eine große Prüfkammer mit einem Leervolumen von mindestens 12 m³, die, falls sie größer gewählt wird, ein mehrfaches Volumen von 4 m³ betragen sollte, um die Verwendung gleicher Prüfkörperformate zu ermöglichen. Daneben werden auch eine 1 m³ Kammer und eine 0,225 m³ Kammer empfohlen. In dieser Norm sind verschiedene Bauweisen und die dazu verwendbaren Materialien beschrieben, wie auch das Verhältnis von Prüfkörperoberfläche zu Kammervolumen in m²/m³. Zur praxisnahen Prüfung sollte eine Luftwechselanlage installiert werden, die das Einstellen einer bestimmten Luftwechselrate ermöglicht. Die Formaldehydabgabe wird nach dem Acetyl-Aceton-Verfahren bestimmt. Es sind noch weitere Bedingungen angegeben, die für die Prüfung von Holzwerkstoffen erarbeitet wurden, die aber nicht zwangsweise für die Untersuchung anderer Materialien erforderlich sein müssen. Daher wird zur Zeit an der Erstellung einer Norm gearbeitet, die allgemeingültig ist und sich bezüglich der Verfahren zur Erfassung von Emissionen auch auf andere Substanzen als Formaldehyd übertragen läßt.

Eine 1 m³ Prüfkammer ist neben anderen Kammergrößen zwischen 0,1 und 1 m³ in der prENV 13 419 Teil 1 beschrieben. Die Norm kann zur Untersuchung von Bauprodukten eingesetzt werden. In der Norm werden u. a. wesentliche Qualitätsanforderungen an die Untersuchung definiert /10/. Die in der prENV 13 419 Teil 1 beschriebene Prüfkammer ist in Bild 7 dargestellt und sollte folgende Elemente enthalten /10/:

- Kammergehäuse,
- Vorrichtung f
  ür Temperierung,
- Konditionierung der Zuluft,
- Vorrichtung für die Luftdurchmischung,
- Steuer- und Regeleinrichtungen,
- Meßvorrichtung für die Klimaparameter,
- Spülgasausgang mit Probennahmevorrichtung.



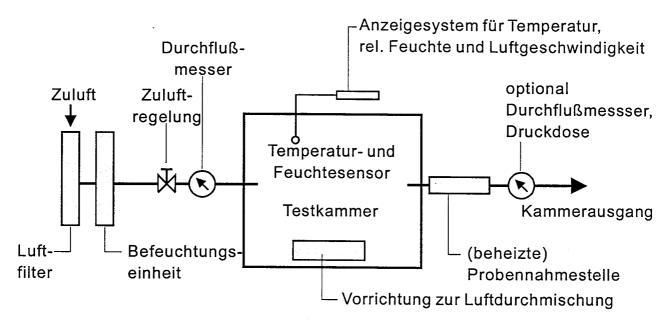


Bild 7: Prinzipskizze einer VOC-Emissionsprüfkammer /10, 43/

Basierend auf diesem Normentwurf wurde eine 1 m³-Prüfkammer zur Durchführung der Untersuchungen zur gasförmigen Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Beton mit BZM entworfen (vgl. Kapitel 5.1).

## 3.5.2.2 Prüfbedingungen

Im Hinblick auf die Vergleichbarkeit der Ergebnisse von Bauproduktuntersuchungen mit einer Prüfkammer muß die Probenvorbereitung und eine Lagerung bis zur Kammeruntersuchung unter definierten Bedingungen erfolgen.

Die produktspezifische Probenvorbereitungsnorm muß jeweils mindestens zu folgenden Punkten Angaben/Vorgaben machen:

- Probenvorbereitung,
- Probenlagerung bis zur Kammeruntersuchung,
- Zeitpunkt der Emissionsuntersuchung in der Prüfkammer,
- Beladungsfaktor L (Verhältnis von Probenoberfläche zu Kammervolumen) der Prüfkammer.



Das Prüfkammerverfahren wird hauptsächlich eingesetzt, um für ein vorkonditioniertes Bauprodukt einen VOC- oder TVOC-Emissionsfaktor für die sogenannte Nutzungsphase unter nutzungstypischen Randbedingungen zu bestimmen (vgl. Kapitel 3.6).

Alle Bauteile der Kammer, die mit dem Spülgas und der Kammeratmosphäre in Berührung kommen, müssen so gefertigt sein, daß sie unter den Prüfbedingungen selber keine VOC-Emissionen aufweisen. Geeignete Materialien für die Kammerwände sind Edelstahl und Glas. Eine Edelstahlkammer hat den Vorteil, daß der Kammerkörper quasi aus einem Stück gefertigt werden kann. Besonders kritische Bauteile sind Dichtungen. Hier hat sich der Einsatz von Teflon bewährt. Andere Materialien wie z. B. Plexiglas sind ungeeignet, da aus diesen Materialien auch gasförmige Emissionen zu erwarten sind. Bei Leermessungen, ohne zu testendes Produkt in der Kammer, soll die Hintergrundkonzentration (Systemblindwert) an TVOC < 10 μg/m³ betragen. Die Zuluft muß frei von VOC-Kontaminationen sein.

### 3.5.2.3 Quantitative Auswertung

Der Meßwert der VOC- oder TVOC-Konzentration in der Prüfkammer ist direkt mit den Randbedingungen der Untersuchung bzgl. Kammerluftwechsel und Beladungsfaktor verknüpft und wird in der Einheit μg/m³ angegeben. Eine Änderung der Versuchsbedingungen führt unmittelbar zu anderen Konzentrationsverhältnissen in der Prüfkammer. Daher ist es wenig sinnvoll, bei Kammeruntersuchungen Konzentrationswerte anzugeben und zu vergleichen. Die VOC- bzw. TVOC-Prüfkammerkonzentration kann jedoch in einen Emissionsfaktor umgerechnet werden, der gemäß Gleichung 1 als emittierte VOC-Menge (μg) pro Fläche (m²) und Zeiteinheit (Stunde) angegeben wird und den Vergleich unterschiedlicher Emissionspotentiale ermöglicht.

$$EF = Q \cdot C/A \tag{1}$$

mit

EF: Emissionsfaktor, μg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>

C: Konzentration in der Prüfkammer, µg·m<sup>-3</sup>

Q: Kammerluftwechsel, m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>

A: Probenoberfläche, m<sup>2</sup>

Jbac

Diese Berechnungsformel gilt streng genommen nur für eine konstant emittierende Quelle, bei der sich die Emissionen im zeitlichen Verlauf statisch verhalten und nur unwesentlich ändern.

In /12/ werden Untersuchungsergebnisse von gasförmigen Emissionen aus Baustoffen verglichen, die mit Prüfkammermessungen und mit Raumluftmessung erzielt wurden.

Voraussetzung für die Vergleichbarkeit der Untersuchungsergebnisse ist die gleiche Applikation des Baustoffes sowohl in der Prüfkammer als auch im realen Raum. In dem Beispiel wurden Emissionen eines Lackes für Heizungsradiatoren bestimmt, welcher Methyldiglycol und zwei verschiedene Diester emittierte. Für das Prüfzellenexperiment wurde der Lack auf eine Metallplatte aufgetragen, was einen realistischen Vergleich ermöglicht. Bild 8 zeigt den Verlauf der Emissionsfaktoren für einen der beiden Diester. Die Raumluftmessungen zeigten etwa 4 Wochen eine gute Übereinstimmung mit der Prüfzelle. Nach 900 Stunden ergibt eine Berechnung der Raumluftkonzentrationen aus den Prüfzellendaten einen etwas zu tiefen Wert. Der Grund hierfür könnte in der Reemission aus vorher beladenen Senken in den Raum liegen.

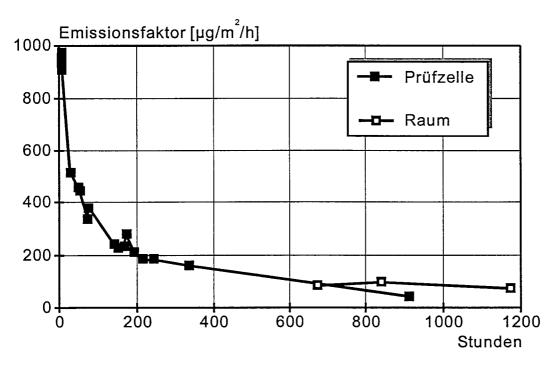


Bild 8: Emissionen eines Diesters (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>) aus einem Radiatorenlack /12/



#### 3.5.2.4 Senkeneffekte

Die Kammergröße spielt bei der Untersuchung der gasförmigen Emission eine entscheidende Rolle. Bei kleinen Kammern verkürzen sich die Zeiten für die Anreicherung von VOC auf den festen Sorbentien (z. B. Tenax-Röhrchen) und die Probennahmezeiten wesentlich. Die Wechselwirkungen durch Adsorption/Desorption mit der Wand sind für kleine Kammern mit größerer Beladung in m²/m³ (Oberfläche der Probe zu Kammervolumen), sowie für niedrige Konzentrationen dementsprechend größer. Auch schlecht durchspülte Ecken in den Kammern können zu einem zeitlich verzögerten Konzentrationsabfall führen. Diese Phänomene werden als "sink effects" /9/ bezeichnet. In einem realen Raum sind generell mehr Senken zu erwarten.

In 1 m³-Prüfkammern und vergleichenden Raumluftmessungen zeigten Gehrig et al. /12/, daß die Belastungen in Innenräumen zu Beginn zwar geringer sind, aber länger andauern können als in definierten Prüfsystemen (s. Bild 9). Dazu wurde einerseits die Luft in drei verschiedenen, neu renovierten Räumen über längere Zeit untersucht und andererseits die Emissionen der bei der Renovierung verwendeten Baustoffe gemessen. Hiernach reagiert der Beton mit seiner porösen Oberfläche als starke Senke. Spätere Desorption aus dem Beton ist möglich.

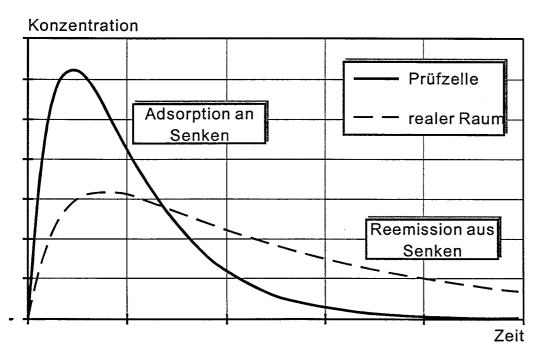


Bild 9: Konzentrationsverlauf von VOC in Prüfkammern und realen Räumen nach vergleichenden Raumluftmessungen nach /12/



Für quantitative Aussagen müssen die Senkeneffekte bekannt sein, diese können mit Testgemischen untersucht werden. Für die in /43/ eingesetzte 1 m³-Prüfkammer wurde festgestellt, daß mit abnehmender Flüchtigkeit der emittierten Verbindungen eine Adsorption an
Senken zunimmt und die Emissionen länger andauern. Werden also Substanzen in der Prüfkammerluft nicht gefunden, so darf letztendlich nicht davon ausgegangen werden, daß diese
nicht aus der Probe ausgedampft sind.

## 3.5.3 Emissionsprüfzellenverfahren

Das Prinzip der Prüfung besteht laut der Vornorm prENV 13 419-2 /10/ in der Bestimmung der flächenspezifischen Emissionsrate der VOC, die von der Oberfläche eines Prüfstückes emittiert werden. Die Prüfung wird in einer Emissionsprüfzelle bei konstanter Temperatur, konstanter relativer Feuchte und konstanter flächenspezifischer Luftdurchflußrate durchgeführt. Die Luft in der Emissionsprüfzelle wird vollständig durchmischt, und Messungen der VOC-Konzentrationen in der Auslaßluft sind repräsentativ für die Luft in der Emissionsprüfzelle anzusehen.

In Skandinavien wurde die Field and Laboratory Emission Cell (FLEC) entwickelt, um Herstellern eine Möglichkeit zur Produktionskontrolle und Produktentwicklung von Baustoffen zu ermöglichen /16, 45, 46/. Sie stellt eine glockenförmige Kleinzelle mit einem Volumen von 35 ml dar, die direkt auf die Oberfläche eines emittierenden Materials aufgesetzt und auch am bereits verbauten Material in Feldmessungen eingesetzt werden kann.

Der Aufbau einer FLEC ist in Bild 10 dargestellt.



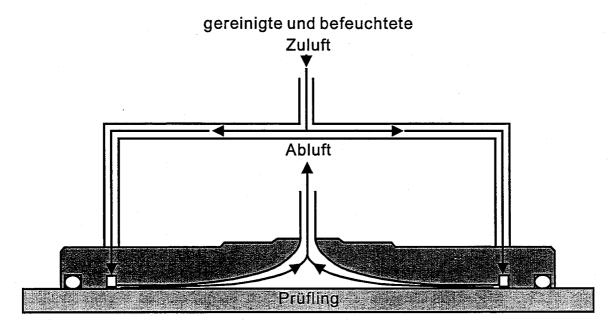


Bild 10: Aufbau der Field an Laboratory Emission Cell (FLEC) nach /12/

Der Vorteil einer FLEC gegenüber einer Prüfkammer ist, daß der Versuchsaufbau einfacher und das Verfahren unanfälliger gegen Störungen (z. B. Undichtigkeiten) ist. Für die Prüfkammer spricht aber aufgrund des größeren Luftvolumens über der Probe die Praxisrelevanz.

#### 3.6 Richt- und Grenzwerte

## 3.6.1 Summe flüchtiger organischer Verbindungen - TVOC

Zur Beurteilung der gesamten Belastung durch die Emission organischer Stoffe wird häufig die Summe der VOC-Konzentrationen herangezogen (TVOC-Wert; Total Volatile Organic Compounds). Dabei ist die Art der Summenbildung, d. h. welche Einzelkonzentrationen betrachtet werden, nicht definiert. Dies hat zur Folge, daß die Angaben in der Literatur zur Bildung des TVOC-Wertes unterschiedlich sind. In den meisten Fällen wird nach einer der folgenden Methoden vorgegangen /35/:

Bestimmung mit Hilfe direkt anzeigender Meßgeräte. Der Nachweis von organischen Verbindungen in der Luft mit Hilfe kontinuierlich registrierender Geräte erfolgt im allgemeinen unter Verwendung eines Flammenionisationsdetektors (FID), eines Photoionisationsdetektors (PID) oder eines photoakustischen Sensors (PAS). Die Geräte arbeiten ohne Trennung der einzelnen Stoffe, so daß neben den VOC teilweise auch die in der



Raumluft vorhandenen VVOC und SVOC erfaßt werden. Obwohl die einzelnen Verbindungen ein teilweise sehr unterschiedliches Ansprechverhalten im Detektor zeigen, wird der Detektor mit nur einer Verbindung kalibriert. Dies kann zu Ergebnissen führen, die nicht eindeutig sind.

- Probenahme der flüchtigen, organischen Luftverunreinigungen auf festen Sorbentien (z. B. Tenax-Röhrchen, Aktivkohle) mit anschließender gaschromatographischer Trennung und Quantifizierung der Einzelsubstanzen sowie abschließender Berechnung der TVOC-Konzentration.

Das geeignetere Verfahren zur Untersuchung der gasförmigen Emissionen aus Betonen mit Betonzusatzmitteln ist die Probennahme auf feste Sorbentien, da mit diesem Verfahren eine Quantifizierung der Einzelsubstanzen gesicherter erfolgen kann. Dieses Verfahren wurde auch im Rahmen dieses Forschungsvorhabens eingesetzt (vgl. Kapitel 5.3).

Der TVOC-Wert als bewertende Größe für die Belastung der Raumluft durch flüchtige organische Verbindungen ist aus folgenden Gründen kritisch zu betrachten:

- Die Auswirkungen von komplexen Gemischen unterschiedlicher qualitativer und quantitativer Zusamensetzung sind noch in keinerlei Hinsicht bekannt.
- Die Bestimmung des TVOC-Wertes ist nicht allgemeingültig definiert und erfolgt je nach Autor unterschiedlich.
- Je nach gewähltem Meßprinzip der direkt anzeigenden Meßgeräte können starke Schwankungen in den Ergebnissen auftreten.

# 3.6.2 Bewertung einer möglichen Innenraumbelastung

Die Verwendung von BZM findet hauptsächlich in Betonen statt, die in frühem Baustadium eingesetzt werden, d. h. zu einem Zeitpunkt, zu dem noch keine Innenraumverhältnisse herrschen. Deshalb können die in diesem Kapitel vorgestellten Grenzwerte nur bedingt für die Untersuchung der gasförmigen Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Betonen mit BZM herangezogen werden. Da aber bisher keine Kriterien zur Bewertung einer gasförmigen Emission aus Beton existieren, werden die beschriebenen Grenzwerte zu einer orientierenden Betrachtung der Ergebnisse herangezogen.



Anders als die Luft am industriellen Arbeitsplatz, wo produktionsbedingt ein in seiner Zusammensetzung meist annähernd bekanntes Stoffgemisch vorliegt, enthält die Luft von privaten, öffentlichen und anderen, nicht industriellen Räumen ein wesentlich komplexer zusammengesetztes Gemisch von Verbindungen /35/. Für den Bereich des gewerblich genutzten Innenraums liegen bereits seit Jahren anerkannte toxikologische und arbeitsmedizinische Kenntnisse sowie abgesicherte Kriterien zur Beurteilung von Luftverunreinigungen vor /2/. Die MAK-Werte (Maximale Arbeitsplatz Konzentration) sind Grenzwerte für die höchstzulässige Konzentration eines Stoffes als Gas, Dampf oder Schwebstoff in der Luft am Arbeitsplatz. Nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand beeinträchtigen diese Konzentrationen auch bei wiederholter und langfristiger Exposition (in der Regel 8 Stunden täglich, 40 Stunden wöchentlich) die Gesundheit der Beschäftigten nicht. Eine Festlegung von Grenzwerten für zulässige Gehalte an Luftverunreinigungen in der Innenraumluft (dazu zählen neben der Wohnung Hobby- und Sporträume, Kindertagesstätten, Schulen, Krankenhäuser, Gaststätten, private und öffentliche Verkehrsmittel /31/) gibt es zur Zeit nicht. Gründe hierfür sind unter anderem:

- Die Komplexität und Schwankungsbreite der Gemische von Verbindungen in Innenräumen verursacht durch untschiedliche Aktivitäten (z. B. Kochen, Putzen, Renovieren, Festivitäten).
- Die weitläufigere Exposition (z. B. Lebensmittel).
- Die längere Expositionszeit.
- Die Inhomogenität der Bevölkerung (Kinder, Schwangere, Jungendliche, ältere Menschen).

Bisher wurden lediglich Richtwerte für einige Einzelsubstanzen in der Innenraumluft veröffentlicht /1, 32, 33/. Der Richtwert RW II (Tabelle 2) ist dabei ein wirkungsbezogener Wert, der sich auf die gegenwärtigen toxikologischen und epidemologischen Kenntnisse zur Wirkungsschwelle eines Stoffes unter Einführung von Sicherheitsfaktoren stützt. Er stellt die Konzentration eines Stoffes dar, bei deren Erreichen bzw. Überschreiten unverzüglich Handlungsbedarf besteht, da sie für besonders empfindliche Personen bereits zu einer Gesundheitsgefährdung führen kann. Der Richtwert RW I (vgl. Tabelle 2) ist die Konzentration eines Stoffes in der Innenraumluft, bei der im Rahmen einer Einzelstoffbetrachtung nach gegenwärtigem Kenntnisstand auch bei lebenslanger Exposition keine gesundheitlichen Beeinträchtigungen zu erwarten sind /1/.

Tabelle 2: Richtwerte für die Innenraumluft /1/

Einzelverbindung	RWI	RW II
-	mg	/m³
1	2	3
Toluol	0,3	3
Styrol	0,03	0,3
Dichlormethan	0,2	2

Angesichts der Vielzahl, des unterschiedlichen chemischen Charakters und des unterschiedlichen Wirkungspotentials der in der Innenraumluft anzutreffenden flüchtigen organischen Verbindungen ist es jedoch sehr fraglich, ob die Einhaltung von Richtwerten für Einzelsubstanzen ausreicht /35/. Deshalb findet man in der Literatur auch andere Ansätze zur Bewertung der Wirkung von VOC-Gemischen (z. B. /35/).

Von Molhave et al. /26/ wurden kontrollierte Wirkstudien von VOC an menschlichen Probanden durchgeführt. Anhand dieser Studien wurde von Molhave eine "Konzentrations-Wirkungs-Beziehung" für Beeinträchtigungen durch VOC in der Innenraumluft aufgestellt, die in Tabelle 3 wiedergegeben ist. Sie beruht hauptsächlich auf der Betrachtung von Reizwirkungen und Geruchswahrnehmungen.

<u>Tabelle 3:</u> Vorläufige "Konzentrations-Wirkungs-Beziehung" für Beeinträchtigungen durch Expositionen gegenüber VOC /27/

TVOC- Konzentration	Wirkung		
mg/m³			
1	2		
< 0,20	keine Reizung oder Beeinträchtigung des Wohlbefindens		
0,20-3,0	Reizung oder Beeinträchtigung des Wohlbefindens möglich, wenn Wechselwirkung mit anderen Expositionsparametern gegeben ist		
3,0-25	Exposition führt zu einer Wirkung, Kopfschmerzen möglich, wenn Wech selwirkung mit anderen Expositionsparametern gegeben ist		
> 25	Kopfschmerzen, weitere neurotoxische Wirkungen außer Kopfschmerzen möglich		



Der Anlaß für die meisten Studien, bei denen dann auch VOC gemessen wurden, war der Wunsch nach Aufklärung von SBS-Beschwerden (SBS = Sick Building Syndrome), deren Genese lange Zeit zu einem erheblichen Maß auf die Gegenwart von chemischen Innenraumluftverunreinigungen, vor allem von VOC, zurückgeführt wurde. Es ist zur Zeit trotz einer großen Anzahl von Studien nicht möglich, klare Aussagen über die tatsächliche Wirkung von VOC-Gemischen, charakterisiert durch die TVOC-Konzentration, abzuleiten. Es wird jedoch darauf hingewiesen, daß für die überwiegend in der Praxis vorkommenden VOC-Gemische die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Beschwerden mit steigender TVOC-Konzentration zunimmt.

Speziell für die Innenraumluft wurde von Seifert /35/ ein TVOC-Wert von 300 µg/m³ vorgeschlagen, der nicht mit toxikologischen Erkenntnissen begründet wurde. Dieser Wert, der in der Praxis in oft kritischer Weise für Bewertungszwecke herangezogen wird, wurde aus den im Umwelt-Survey 1985/86 für VOC in etwa 500 westdeutschen Wohnräumen gefundenen durchschnittlichen Konzentrationen abgeleitet und aus den Beiträgen verschiedener Untergruppen von VOC zusammengesetzt /22/. Der vorgeschlagene Wert eignet sich als Orientierungsmarke für andere Regelungsbereiche, so z. B. auch für die Begrenzung von Emissionen aus Bauprodukten.

<u>Tabelle 4:</u> Zielwerte für Raumluftbelastungen nach Seifert /35/

Chemische Substanzgruppen	Einheit	Raumluft- Konzentration
	2	3
Alkane		0,1
Aromatische Kohlenwasserstoffe		0,05
Terpene	]	0,03
Halogenierte Kohlenwasserstoffe	3	0,03
Ester	mg/m <sup>3</sup>	0,02
Aldehyde und Ketone		0,02
Sonstige		0,05
Zielwert: Summe der VOC (TVOC)		0,3

Zieht man die Zielwerte der o. g. Tabelle nach Seifert zur Bewertung von gasförmigen Emissionen heran, so ist zu beachten, daß die Konzentration einer einzelnen Komponente weder 50 % des Richtwertes seiner Klasse, noch 10 % des TVOC-Richtwertes überschreiten sollte /35/.



## 3.7 Emissionsquellen und -charakteristika von VOC

Zur Bewertung einer gasförmigen Emission aus Beton ist neben einer Abschätzung der Ergebnissse gegen Grenz- bzw. Richtwerte die Betrachtung der zeitlichen Änderung von VOC-Konzentrationen in der Luft von entscheidender Bedeutung. Die zeitliche Änderung von VOC-Konzentrationen in der Luft ist im wesentlichen von der Art der Emissionsquellen abhängig /29/.

Die Quellen der in großer Zahl in der Innenraumluft auftretenden VOC sind vielfältig. Insbesondere zählen Bauprodukte, Innenraumausstattungen, menschliche Aktivitäten (z. B. Rauchen, Renovierungs- und Hobbyarbeiten) und in bestimmten Situationen auch die Außenluft zu den Emissionsquellen. Dabei ist zu beachten, daß die rasche Entwicklung moderner Produkte ständig ändernde Emissionsmuster bedingt.

Eine Übersicht über die in der Innenraumluft nachgewiesenen Verbindungen und deren möglichen Quellen gibt Tabelle A 1 im Anhang A. In erster Linie sind Verbindungen aufgeführt, über die häufige Messungen vorliegen. Verbindungen und Gruppen, über deren Konzentrationsbereich nur sehr geringe Kenntnisse vorliegen, sind nicht enthalten. Hierzu zählen unter anderem: Diisocyanate, Phthalate, Nitrosamine, Amine, Schädlingsbekämpfungsmittel.

Es lassen sich zwei Kategorien von Quellen unterscheiden: Es gibt kontinuierliche, über längere Zeiträume (Monate, Jahre) aktive Quellen und intermittierende, nur über kürzere Zeiträume (Tage, Stunden), aktive Quellen. Eine weitere Differenzierung ergibt sich, wenn man die Emissionsmuster näher betrachtet: Jede der beiden Hauptkategorien läßt sich in zwei Untergruppen einteilen, in solche mit konstantem und solche mit variablem Zeitmuster /29/. Tabelle 5 gibt eine Übersicht über wichtige VOC-Quellen und ihre Emissionscharakteristika.



<u>Tabelle 5:</u> Emissionscharakteristika von VOC-Quellen und der resultierende zeitliche Verlauf der Raumluftkonzentration /29/

Emissionscharakteristik der Quellen	Zeitlicher Verlauf der Raumluftkonzentration	Beispiele für Quellen
1	2	3
Kontinuierlich <sup>1)</sup> (über lange Zeit wirksam) gleichmäßig	Konzentration	Bauprodukte, Möbel, Bodenbeläge
Kontinuierlich Unregelmäßig	Konzentration	Farben, Lacke, Kleber (Renovierungsaktivitäten)
Intermittierend (kurzzeitig wirksam) gleichmäßig (periodisches Zeitmuster)	Konzentration Zeit	Gasherd, Tabakrauch
Intermittierend Unregelmäßig (variables Zeitmuster)	Konzentration	Haushalts- und Hobby- produkte
Quellen außerhalb von Gebäuden	Resultierende Innenraumluftkon- zentrationen hängen stark von den Lüftungsgewohnheiten, der Nähe und Stärke der Quelle sowie der Dichtheit der Gebäudehülle und den meteorologischen Bedingun- gen (Windrichtung, Winddruck) ab.	Verkehr, Gewerbebe- triebe, Altlasten

<sup>1)</sup> Kurzfristige Änderungen der Emissionsrate sind gering



## 3.8 Wirkung von VOC-Emissionen auf die Bodenluft und den Boden

Durch erdberührende Bauteile können gasförmige Emissionen aus Beton den Boden bzw. die Bodenluft belasten. In diesem Zusammenhang liefern Untersuchungen von Volland und Höfler wichtige Hinweise hinsichtlich einer möglichen Bewertung von gasförmigen Emissionen aus Beton in den Boden bzw. in die Bodenluft (vgl. Kapitel 5.5.2.1).

Volland und Höfler /41/ haben Messungen der Emissionsraten aus belasteten Böden an den Beispielen Dichlormethan, Toluol und m-Xylol zur gesundheitlichen Beurteilung von Expositionen gegenüber leichtflüchtigen organischen Verbindungen durchgeführt (vgl. auch Kapitel 3.3). Dazu wurde ein Versuchsaufbau entwickelt, mit dem es möglich war, die realen Transport- und Emissionsraten für VOC und VVOC beim Durchtritt durch den Boden direkt zu messen. Mit diesem Versuchsaufbau wurden ein Sandboden und zwei bindige Böden (davon ein Lehmboden) mit reinem Lösemittel beaufschlagt. Direkter Kontakt der Böden mit der flüssigen Phase des Lösemittels wurde verhindert, so daß der Flüssigkeitstransport des Lösungsmittel über die Kapillaren in den Boden nicht erfolgen konnte. Aus den beaufschlagten Bodensäulen wurden dann tiefenabhängig Luftproben entnohmen.

Es wurde festgestellt, daß für VVOC die Emissionsrate von der Bodenart unabhängig ist. Bei vergleichbarem Porenvolumen des Bodens wird die Zeit zur Einstellung eines Diffusionsgleichgewichtes von der Kornverteilung beeinflußt. Die in der Literatur angegebenen Diffusionskoeffizienten für Sand und die Lösemittel Dichlormethan, Toluol und Xylol konnten mit dem Versuchsaufbau bestätigt werden. Bei den gegebenen Versuchsbedingungen ergaben sich beim Übergang der VOC vom Boden in die Atmosphäre Verdünnungsfaktoren zwischen 400 und 1400.

Die Versuchsergebnisse von Volland und Höfler zeigten, daß zwischen den Gehalten im Boden und den Gehalten in der Bodenluft kein Zusammenhang besteht. Im Lehmboden ließen sich aber Kondensationsvorgänge von sehr leichtflüchtigen Lösemitteln nachweisen. Leichtflüchtige Lösemittel schienen in allen Bodentypen zu kondensieren. Gemäß den Autoren ist davon auszugehen, daß für Toluol und Xylol die Gehalte im Boden zeitabhängig ansteigen.

Da die Wechselwirkungen zwischen den Gehalten im Boden und den Gehalten in der Bodenluft noch nicht abschließend geklärt sind, wird zur Bewertung der Forschungsergebnisse ausschließlich die Bodenluft betrachtet, da diese durch gasförmige Emissionen aus einem erdberührenden Betonbauteil belastet werden könnte (vgl. Kapitel 5.5.2.1).



#### 4 CHARAKTERISIERUNG DER AUSGANGSSTOFFE

#### 4.1 Betonzusatzmittel

#### 4.1.1 Auswahl der BZM

Anhand der maßgeblich auf dem Markt vertretenen organischen Wirkstoffe (s. Kapitel 2) wurden Betonzusatzmittel mit bauaufsichtlicher Zulassung ausgewählt, die möglichst wenig verschiedene Rohstoffe enthielten.

Die verwendeten BZM sowie deren Rohstoffe nach Herstellerangabe werden in Tabelle 1 dargestellt.

<u>Tabelle 6:</u> Im Forschungsvorhaben eingesetzte BZM und deren Zusammensetzung (Herstellerangaben)

BZM	Wirkungs- gruppe	Erschei- nungsform	Farbe	Dichte (20 °C)	Wirkstoffe/Rohstoffe
				g/cm <sup>3</sup>	
1	2	3	4	5	6
BV1	BV	flüssig	braun	1,14	Ligninsulfonat, Hilfsstoffe
BV2	BV	pulverig	weiß	1,1	Melaminformaldehydkondensat
FM1	FM	flüssig	braun	1,15	Ligninsulfonat, Naphthalinsulfonatharz
FM2	FM	flüssig	braun	1,0	Naphthalinsulfonatharz
FM3	FM	flüssig	braun	1,1	Polycarboxylatether
LP	LP	flüssig	farblos	1,1	Alkylethersulfat
BE	BE	pulverig	weiß bis gelb	1,05	Calciumdiformiat
ST	ST	pulverig	hellgrau	1,03	Polyethylenoxid, Kalksteinmehl

## 4.1.2 Chemische Charakterisierung der verwendeten Betonzusatzmittel

## 4.1.2.1 Infrarotspektroskopie

Eine Voraussetzung für die Beurteilung der Emissionen aus Betonen mit BZM ist die Zuordnung der gasförmigen Emissionen der Betone zu den Wirkstoffgruppen der BZM. Darum wurde zunächst die chemische Zusammensetzung der Zusatzmittel mit Hilfe der Infrarotspektroskopie untersucht. Im folgenden werden die Ergebnisse der infrarotspektroskopischen Analysen erläutert.



Das Deutsche Institut für Bautechnik (DIBt) fordert bei der Zulassung von Betonzusatzmitteln eine Infrarot-Untersuchung /25/. Diese Analysemethode wird auch in anderen Literaturquellen als geeignetes Verfahren zur Charakterisierung von Betonzusatzmitteln beschrieben /4, 7, 14, 36/.

Die infrarotspektroskopischen Analysen wurden in Anlehnung an DIN EN 480 Teil 6 /5/durchgeführt. Die Zusatzmittel wurden bei 105 °C im Trockenschrank bis zur Massekonstanz getrocknet. Anschließend wurden die Trockenrückstände mit Kaliumbromid verrieben und zu einer Tablette gepreßt. Der Gehalt an Zusatzmitteltrockenrückstand in der Tablette betrug rund 10 M.-%. Da die Probe ST aus Polyethylenoxid und Kalksteinmehl bestand, mußten diese Substanzen voneinander getrennt werden. Dazu wurde das Gemisch in Wasser gelöst. Das Polyethylenoxid ist wasserlöslich, das Kalksteinmehl nicht. Durch mehrmalige Filtration wurde das Kalksteinmehl abgetrennt. Das Filtrat wurde anschließend bei 105 °C bis zur Massekonstanz getrocknet. Der zurückbleibende Film wurde auf ein Kaliumbromid-Fenster aufgetragen und infrarotspektroskopisch untersucht.

Die jeweiligen Gruppen, die das chemische Grundgerüst des Wirkstoffes ausmachen, bilden Banden bei charakteristischen Wellenzahlen. Die Wasserbande im Bereich von 3450 cm<sup>-1</sup> ist in jeder Abbildung mehr oder weniger stark zu erkennen. Aber auch OH-Gruppen, die in manchen Substanzen enthalten sind, bilden eine Bande in diesem Bereich aus. Die Infrarotspektren der zu untersuchenden Betonzusatzmittel sind vergleichbar mit den in den verschiedenen Literaturstellen abgebildeten Spektren /4, 14, 36/. In Groß und Rooß /14/ sind die IR-Spektren von Stoffen dargestellt, die für die Herstellung von Betonzusatzmittel eingesetzt werden. In den Spektren von /14/ sind die jeweiligen Wasserbanden verglichen mit den der untersuchten BZM ähnlich stark ausgeprägt.

Eine Deutung und Vergleich der Infrarotspektren der untersuchten Betonzusatzmittel erfolgt mit den Infrarotspektren, die in Groß und Rooß /14/ dargestellt sind.

## • Betonverflüssiger (BV1)

Vergleicht man das Infrarotspektrum des BZM BV1 (Bild D1, Anhang D) mit den der betonverflüssigenden Wirkstoffe in /14/ so stellt man fest, daß Natriumligninsulfonat eine ähnliche Bandenausbildung aufweist wie die Probe BV1. Da auch Hilfsstoffe enthalten sind, könnte dies die Unterschiede im Spekturm bei den Wellenzahlen 2000 cm<sup>-1</sup> und rund 1500 cm<sup>-1</sup> erklären.



## • Betonverflüssiger (BV2)

Im Bild D2, Anhang D, ist das Infrarotspektrum für diese Probe abgebildet. Es ist nahezu identisch mit dem Spektrum von Natrium-Melaminformaldehydkondensat aus /14/. Somit ist der Wirkstoff in BV2 ein weitgehend reines Produkt.

#### • Fließmittel 1 (FM1)

Wie zu erwarten war, ist die Zuordnung des Infrarotspektrums dieser Probe (Bild D3, Anhang D) schwierig, denn dieses Zusatzmittel setzt sich aus einer Mischsubstanz aus Ligninsulfonat und Naphthalinsulfonat zusammen. Hier werden auch die Grenzen der Charakterisierung mittels IR-Spektroskopie deutlich. Enthält das Zusatzmittel nur einen Wirkstoff kann eine genaue Zuordnung erfolgen. Bei Mischsubstanzen ist eine eindeutige Zuordnung ohne Kenntnis der Inhaltsstoffe nicht mehr möglich.

#### Fließmittel 2 (FM2)

Das Zusatzmittel enthält als einzigen Wirkstoff Naphthalinformaldehydkondensat. Deshalb kann aus dem Infrarotspektrum (Bild D4, Anhang D), verglichen mit den Infrarotspektren aus /14/, ein solcher Wirkstoff identifiziert werden.

## • Fließmittel 3 (FM3)

Zum Infrarotspektrum der Probe FM3 (Bild D5, Anhang D) ist in der Literatur kein Vergleich vorhanden. Eine genaue Zuordnung der Banden ist schwierig. In Tabelle 7 werden einige markante Peaks gedeutet.

<u>Tabelle 7:</u> Charakteristische Banden für die Probe FM3 (Wirkstoff: Polycarboxylatether)

Wellenzahl	Substanzgruppe	Bemerkungen
cm <sup>-1</sup>		÷
1	2	3
3450	О-Н	Valenzschwingung
2800	-CH, -CH <sub>2</sub>	Valenzschwingung
1460	O-C=O	Valenzschwingung
1340	-CH	Deformationsschwingung
1100	-C-O-C	Valenzschwingung



## • Beschleuniger (BE)

Auch zum Infrarotspektrum der Probe BE (Bild D6, Anhang D) ist in der Literatur kein Vergleich vorhanden. Eine Zuordnung der Banden (Tabelle 8) fällt hier aber leichter, da es sich um ein ionisches Molekül handelt.

<u>Tabelle 8:</u> Charakteristische Banden für die Probe BE (Wirkstoff: Calciumdiformiat)

Wellenzahl	Substanzgruppe	Bemerkungen
cm <sup>-1</sup>		
1	2	3
3450	Wasser	-
2890-2860	-CH <sub>2</sub>	asymetrische Streckschwingung, symetrische Streckschwingung
2780-2650	-СНО	
1600	-COO	]-
1400	-COO	
1360	-CH	Deformationsschwingung
1080-1060	-CO	
800-790	-CH	<u></u>

## • Luftporenbildner (LP)

In der zur Verfügung stehenden Literatur ist kein Vergleichsspektrum von Alkylethersulfat zu dem Spektrum der Probe LP (Bild D7, Anhang D) zu finden. Eine genaue Zuordnung der Banden im unteren Wellenzahlbereich ist wegen der Vielzahl schwierig, dennoch werden die markanten Peaks in der Tabelle 9 gedeutet.



Tabelle 9: Charakteristische Banden für die Probe LP

Wellenzahl	Substanzgruppe	Bemerkungen
cm <sup>-1</sup>		
1	2	3
3450	Wasser	-
2900-2850	-CH <sub>2</sub>	asymmetrische Streckschwingung, symmetrische Streckschwingung
1640	Wasser	-
1460	-CH <sub>2</sub>	symmetrische Deformationsschwingung
1380-1340	-C-C-H	Deformationsschwingung
1100	Aliphatischer Ether	
920	Kettenverzweigung	
720	-CH <sub>2</sub>	Deformationsschwingung
620	Aliphatischer Ether	
580	Aliphatischer Ether	<b>]-</b>
420	Sulfat	

## • Stabilisierer (ST)

Von der Probe ST wurden zwei IR-Spektren aufgenommen, einmal als Ursubstanz mit Kalksteinmehl (Bild D8, Anhang D) und einmal ohne Kalksteinmehl (Bild D9, Anhang D).

Vom reinen Calciumcarbonat ist in /14/ ein Vergleichsspektrum zu finden. Die Spektren sind fast identisch, wobei leichte Abweichungen durch Reste von Polyethylenoxid zu erklären sind. Das IR-Spektrum von Polyethylenoxid kann mit dem Spektrum aus /15/ verglichen werden. Abweichungen sind wiederum durch die Probenvorbereitung, d. h. eventuelle Reste von Kalkstein zurückzuführen, da eine vollständige Trennung auf mechanischem Wege durch Filtrieren schwierig ist.



## 4.1.2.2 Headspace-Gaschromatographie

Um die gasförmige Emission aus Betonen mit BZM interpretieren zu können, wurde zunächst der Gasraum über den reinen BZM mit Hilfe der Headspace-Gaschromatographie untersucht. Dazu wurden die Betonzusatzmittel in Headspace-Flaschen abgefüllt und gasdicht verschlossen. Die Bestimmung der gasförmigen Emissionen wurde mit einem Headspaceinjektor, direkt gekoppelt mit einem Gaschromatograph/Massenspektrometer-System (GC/MS-System), durchgeführt. Da Betonzusatzmittel in reiner Form in verschlossenen Behältern gelagert werden und keine gasförmigen Emissionen in die Umwelt gelangen, wurde lediglich eine qualitative Auswertung der Chromatogramme vorgenommen. Eine Interpretation der gasförmigen Emissionen aus reinen BZM wird bei den Untersuchungen der gasförmigen Emissionen aus Beton mit BZM durchgeführt (Kapitel 5).

Die Angaben über die Injektions- und Detektionsparameter, die Gaschromatographischen Parameter sowie eine allgemeine Beschreibung der Headspace-Gaschromatographie sind in Anhang C zusammengestellt. Die Ergebnisse der Analysen sind in den Tabelle A2 bis A9, Anhang A, sowie in den Bildern D10 bis D17, Anhang D, dargestellt.

#### 4.2 Verwendete Betone

Mit den ausgewählten Betonzusatzmitteln wurden Betonmischungen (B1-B11) hergestellt. Als Referenzmischung wurde ein Beton ohne Betonzusatzmittel (B0) hergestellt.

Zur Herstellung der Betone wurde ein Portlandzement CEM I 32,5 R und ein Hochofenzement CEM III/A 32,5 eingesetzt. Als Zuschlag wurde ein Rheinkies bzw. -sand der Sieblinie A/B 8 verwendet. Die chemische Zusammensetzung der Ausgangsstoffe ist der Tabelle A10 im Anhang A, zu entnehmen.

Der Zementgehalt betrug für alle Mischungen 350 kg/m³. Der Wasserzementwert wurde zu w/z = 0,6 festgelegt (außer Betone B9 und B10, vgl. Tabelle 10). Diese Zusammensetzung entspricht den Mindestanforderungen der DIN 1045 an einen Beton für Außenbauteile und stellt im Hinblick auf die gasförmige Emission relativ ungünstige Verhältnisse dar, da der Beton bei diesem w/z-Wert ein durchgängiges Kapillarporensystem aufweist. Mit den Betonen B9 und B10 wurde der Einfluß des Wasserzementwertes auf die gasförmige Emission untersucht, mit Beton B11 der Einfluß der Zementart. Bei diesen Untersuchungen wurde das BZM BV1 (Wirkstoff: Ligninsulfonat) eingesetzt, weil sich bei den Untersuchungen mit gleichem Wasserzementwert und gleicher Zementart (Betone B1 bis B8) herausstellte, daß der Beton mit diesem BZM die größten Gehalte an flüchtigem Kohlenwasserstoff in der Prüfkammerluft hervorrief (vgl. Bild B1, Anhang B).



Die Betonzusatzmittel wurden jeweils in der gemäß bauaufsichtlichen Zulassung zulässigen Maximaldosierung eingesetzt. Die Konsistenz wurde bei den Mischungen mit w/z = 0.6 ohne BV/FM auf Regelkonsistenz (KR) eingestellt. Bei den Mischungen mit w/z = 0.6 mit BV/FM wurde eine Konsistenz KF eingestellt. Eine zum Teil notwendige Regulierung der Konsistenz erfolgte über geringfügige Modifikationen der Sieblinie innerhalb des Bereiches A/B 8. Die Konsistenz der Mischungen mit w/z = 0.4 war KP, die der Mischung mit w/z = 0.5 war KR.

Eine Übersicht über die Betone enthält Tabelle 10. Eine detailliertere Beschreibung der Betone findet sich in die Tabelle A11, Anhang A.

Tabelle 10: Übersicht über die verwendeten Betone

Beton	Betonzusatzmittel	Zementart	w/z
1	2	3	4
В0	-		
B1	Betonverflüssiger 1 (BV1)		
B2	Betonverflüssiger 2 (BV2)		
B3	Fließmittel 1 (FM1)		
B4	Fließmittel 2 (FM2)		0,6
B5	Fließmittel 3 (FM3)	CEM I 32,5 R	
В6	Beschleuniger (BE)		
B7	Luftporenbildner (LP)		
B8	Stabilisierer (ST)		
B9			0,4
B10	Betonverflüssiger 1 (BV1)		0,5
B11		CEM III/A 32,5	0,6

Mit den Betonen wurden Prüfkörper mit den Abmessungen 50 · 50 · 3,5 cm³ hergestellt. Diese wurden direkt nach der Herstellung in die Prüfkammer eingebracht (vgl. Abschnitt 5.1).



# 5 UNTERSUCHUNG DER GASFÖRMIGEN EMISSION MIT DEM PRÜF-KAMMERVERFAHREN

#### 5.1 Versuchsaufbau

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurden die Untersuchungen zur gasförmigen Emission mit der "Aachener Prüfkammer" durchgeführt. Bei dieser Prüfkammer handelt es sich um eine von der Elektrophysik Aachen GmbH in Anlehnung an die prENV 13 419 Teil 1 /10/ entworfene 1 m³-Prüfkammer, die für die Untersuchungen von Betonen modifiziert wurde. Sie ist aus 8 mm starkem Sicherheitsglas gebaut. Die Abdichtung der Fugen erfolgte mit Teflonband. Bild 11 zeigt eine schematische Darstellung der Kammer.

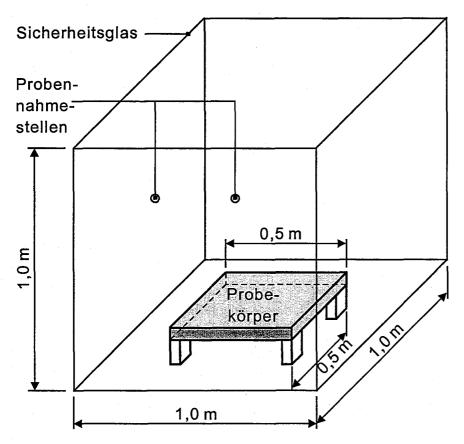


Bild 11: Aufbau der "Aachener Prüfkammer" (schematisch)



Mit diesem Versuchsaufbau werden die Verhältnisse eines schlecht gelüfteten Raumes in einer ausreichend großen Dimension simuliert. Der Versuchsaufbau eignet sich für eine Bewertung der zeitabhängigen gasförmigen Emission eines Probekörpers zu einem bestimmten Meßzeitpunkt (statischer Versuch). Er eignet sich nicht zur Ermittlung von Emissionsraten (dynamischer Versuch), weil mit diesem Versuchsaufbau die Einstellung stationärer Verhältnisse (z. B. definierte Luftwechselraten), die zur Ermittlung von Emissionsraten erforderlich sind, schwer zu realisieren ist und dieses auch nicht Ziel dieser Forschungsarbeit war.

Beim Einsatz dieses Versuchsaufbaus kann man nun durch die Kombination von kurzen Beprobungszeiten (1 h) und Belüftung der Probekörper mit hoher Luftwechselrate zwischen den Messungen praxisnah den Einsatz eines Betons in einem Bauwerk im frühen Bauzustand simulieren (vgl. Kapitel 5.2).

Ein Vorteil dieses Versuchsaufbaus ist, daß die Untersuchung der gasförmigen Emission aus Beton in einer angemessenen Zeit durchführbar ist, d. h. innerhalb von ca. zwei Stunden ist eine Bewertung der untersuchten Probe zum betreffenden Zeitpunkt möglich.

Um eine Vergleichbarkeit der einzelnen Messungen zu gewährleisten, wurden alle Versuche bei einer Kammertemperatur von 20 °C durchgeführt. Diese Temperatur wurde gewählt, um eine Praxisrelevanz zu gewährleisten. Höhere Temperaturen, wie sie z. B. bei in der Literatur beschriebenen Untersuchungen gewählt wurden (z. B. 45 °C, vgl. Kapitel 3.5.2), würden zu größeren Mengen gasförmig emittierter Stoffe führen. Diese größeren Mengen entsprächen aber nicht den Mengen, die in der Praxis unter üblichen Temperaturen emittieren würden.

Gemessen wird gegen die Raumluft, d. h. in regelmässigen Abständen wird der Gehalt an flüchtigen Verbindungen in der Raumluft (Blindwert) ermittelt um die Ergebnisse quantifizieren zu können.

Die Grundfläche der Betonprobe wurde in Anlehnung an die DIN-EN 717-1 /6/, zu 50 · 50 cm², die Höhe wurde in Anlehnung an die DIN 1048 Teil 5 /8/ zu 3,5 cm (4facher Größtkorndurchmesser des Zuschlages) gewählt.



## 5.2 Versuchsdurchführung

Die Herstellung des Betonprobekörpers zur Untersuchung der Emission von gasförmigen Bestandteilen erfordert sorgsamen Umgang mit den Gerätschaften und Ausgangsstoffen, damit keine unplanmäßigen organischen Verunreinigungen (z. B. Schalöl) in die Probe eingetragen werden.

Der Betonprobekörper wurde mit der Schalung in die Prüfkammer eingebaut. Nach dem Einbau in die Kammer erfolgte die erste Messung. Dazu wurde die Kammer geschlossen und es wurden die Temperatur und Luftfeuchte erfaßt. Dann wurden die mit einem Trägermaterial gefüllten Glasröhrchen mit den zugehörigen Pumpen verbunden und diese in die entsprechende Probenentnahmestelle zur Messung der VOC eingebracht. Die Analyse erfolgte dann mittels Headspace-Gaschromatographie mit Massenspektrometer-Detektion (GC/MS-Kopplung, s. Anhang C) im Institut für Hygiene und Umweltanalytik des Universitätsklinikums der RWTH Aachen.

Die Messungen erfolgten zu 6 Zeitpunkten gemäß Tabelle 11.

Tabelle 11: Übersicht über die Meßzeitpunkte

Messung-Nr.	Zeitpunkt
_	d
1	2
1	01)
2	1
3	2
4	7
5	14
6	28 <sup>2)</sup>

unmittelbar nach Herstellung der Emissionsplatte

<sup>2)</sup> nur Betone B0, B1 und B10



Die Versuchsdauer von 14 Tagen wurde gewählt, weil bereits nach dieser Zeit der Grenzwert für flüchtige organische Substanzen von 300 μg/m³ für eine tolerierbare Innenraumbelastung von allen Betonen (außer B10) unterschritten wurde. Die Betone B0 und B1 wurden auch nach 28 Tagen untersucht, um zu überprüfen, ob der Grenzwert auch zu diesem Zeitpunkt weiterhin unterschritten war. Der Grenzwert von 300 μg/m³ wurde bei diesen beiden Betonen auch nach 28 Tagen unterschritten, so daß nach dem Erreichen des Grenzwertes kein Ansteigen der Emissionen mehr zu erwarten ist (vgl. Tabelle A15, Anhang A). Bei Beton B10 war der Grenzwert nach 14 Tagen noch nicht erreicht. Deshalb wurde B10 auch noch nach 28 Tagen untersucht.

Um die praxisnahe Exposition eines Bauteils mit guter Belüftung zu simulieren, wurden die Betonprobekörper zwischen den Messungen in Lüftungskammern gelagert. Diese Lüftungskammern sind spezielle Apparaturen aus Edelstahl, die es erlauben, die Betonprobekörper mit definierten Luftwechseln zu beaufschlagen. Die Betonprobekörper wurden in diesen Kammern mit einer Luftwechselrate von 25 Luftwechseln je Stunde gelagert.

## 5.3 Bestimmung der VOC

Mittels GC/MS-Kopplung wurden die aus den Betonprobekörpern emittierten VOC qualitativ erfaßt. Die Angaben über die Injektions- und Detektionsparameter sowie über die gaschromatographischen Parameter sind in Anhang C zusammengestellt. Die aus den untersuchten Betonproben freigesetzten organischen Stoffe sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

<u>Tabelle 12:</u> Aus den Betonproben nachweislich freigesetzte VOC und ihre Zuordnung in Stoffklassen (Analyse mit GC/MS-Kopplung)

Detektierte VOC	Stoffklasse	
1	2	
n-Hexan	Alkane	
Naphthalin, o-Xylol, Styrol, m/p-Xylol, Ethylbenzol, Toluol, Benzol,	aromatische Kohlenwasserstoffe (KW)	
Aceton	Ketone	
1-Butanol, 2-Propanol	Sonstige	

Außerdem wurden die Kohlenwasserstoffe im Scanbereich 600-2000 separat als Summenparameter ausgewertet.



Eine Übersicht über die Umweltrelevanz und Toxizität der einzelnen Stoffe gibt Tabelle A12, Anhang A.

## 5.4 Bestimmung der Aldehyde

Wegen der Toxizität von Formaldehyd wurden die Aldehyde zusätzlich zu der VOC-Messung separat gemessen und analysiert. Die Angaben über die Injektions- und Detektionsparameter sowie die gaschromatographischen Parameter sind in Anhang C zusammengestellt.

Es wurde nur Formaldehyd ausgwertet, da keine nennenswerten Mengen anderer Aldehyde gefunden wurden.

# 5.5 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse der Untersuchungen zur gasförmigen Emission

## 5.5.1 Beschreibung der Ergebnisse

Die Ergebnisse der VOC-Untersuchung sind in den Tabellen A15 bis A27, Anhang A, bzw. in den Bildern B1 bis B23, Anhang B, dargestellt. Die Chromatogramme der GC/MS-Analysen sind in den Bildern D18 bis D75, Anhang D, die Zuordnung der Scanbereiche zu den detektierten Stoffen ist in Tabelle A14, Anhang A, dargestellt.

Der zeitliche Verlauf der gasförmigen Emission aus den Betonproben ist für alle Parameter nahezu einheitlich. Nach der ersten Messung ist tendenziell eine kontinuierliche Reduzierung der gasförmigen Emission festzustellen.

Die relativ hohen Meßwerte bei der Messung unmittelbar nach Herstellung der Probe (0 d) sind damit zu begründen, daß die VOC an der Oberfläche und in der Randzone der Probe unmittelbar in die Kammerluft entweichen. Vereinzelt ist zu beobachten, daß von der ersten Messung (0 d) zur zweiten Messung (1 d) die Emissionen ansteigen (vgl. z. B. 2-Propanol der Betone B0, B1, B3, B5, B9 und B10, Bild B3, Anhang B). Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß die Kapillarporen, die einen Transport der VOC vom Probeninneren ermöglichen würden, noch mit Wasser gefüllt sind. Nach 1 d ist das Wasser in den Kapillaren, beeinflußt durch die hohen Lüftungsraten, soweit verdunstet, daß in den Kapillarporen VOC in die Gasphase übergehen, an die Oberfläche der Probe transportiert werden und dort in die Kammerluft entweichen. Ein Anstieg der VOC-Konzentrationen in der Kammerluft ist festzustellen. Im weiteren Verlauf ist dann bis zur Messung nach 28 d ein Konzentrationsabfall der VOC feststellbar.



Im weiteren werden die Ergebnisse für die einzelnen Betone mit den unterschiedlichen BZM (d. h. für die unterschiedlichen Wirkstoffe) diskutiert.

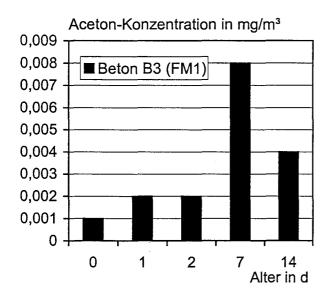
Die Referenzbetonprobe B0 wurde ohne Verwendung von Betonzusatzmittel hergestellt. Trotzdem wurden in der Prüfkammer VOC-Konzentrationen nachgewiesen. Es wurden nennenswerte Mengen 2-Propanol (vgl. Bild B3, Anhang B) und geringe Spuren an aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen (vgl. Bild B1) aus dem Prüfkörper emittiert. Diese Verbindungen stammen eventuell aus Mahlhilfsstoffen, die bei der Portlandzementherstellung eingesetzt werden, obwohl Spanka und Thielen /37/ eine Freisetzung organischer Stoffe aus Zementleimen ohne BZM nicht nachgewiesen haben.

Charakteristisch für **Betonprobe B1** (Hauptwirkstoff des Betonzusatzmittels BV1: Ligninsulfonat) sind die hohen Einzelwerte von n-Hexan und Naphthalin, die bei der ersten Messung unmittelbar nach der Herstellung sowie am 1. Tag ermittelt wurden. Diese Werte sind absolut betrachtet nicht sehr hoch, aber die höchsten Meßwerte dieser Stoffe im Rahmen der Untersuchungen. Die Naphthalin-Emissionen sind bei der Betonprobe B1 höher als bei den Betonproben B3 und B4, die unter Verwendung naphthalinhaltiger Betonzusatzmittel (FM1, FM2) hergestellt wurden. Da aber in der gaschromatographischen Untersuchung des reinen BZM (vgl. Tabelle A2, Anhang A) kein Naphthalin detektiert wurde, deutet dies auf eine Kontamination des Probekörpers oder der Prüfkammer hin.

Die Betonprobe B2 (verwendetes BZM: BV2; Hauptwirkstoff: Melaminformaldehydkondensat) wird durch die hohen Einzelwerte von 1-Butanol und Formaldehyd charakterisiert. Fast alle anderen untersuchten Verbindungen liegen unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die hohen Formaldehydgehalte in der Kammerluft könnten daher stammen, daß das Melaminharz im alkalischen Milieu des Betons depolimerisiert und so das Formaldehyd freigesetzt werden kann. Dieses wird durch die infrotspektroskopische Untersuchung bestätigt (vgl. Kapitel 4.1.2.1), da dort festgestellt wurde, daß das BZM BV2 ein weitgehend reines Produkt ist, also kein freies Formaldehyd enthält.

Die gasförmigen Emissionen der Verbindungen Aceton und n-Hexan aus der Betonprobe B3 (verwendetes BZM: FM1; Hauptwirkstoffe: Ligninsulfonat/Naphthalinsulfonatharz) sind im Vergleich zu den anderen untersuchten Proben auf einem relativ hohem Niveau vogl. Bilder 12 und 13).





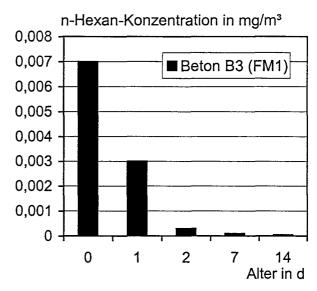


Bild 12: Zeitlicher Verlauf der Aceton-Emission aus Beton B3 in der Prüfkammer

Bild 13: Zeitlicher Verlauf der n-Hexan-Emission aus Beton B3 in der Prüfkammer

Hohe Aceton-Gehalte in FM1 sind auch in der gaschromatographischen Untersuchung des reinen BZM nachgewiesen worden (vgl. Tabelle A4, Anhang A), so daß die Emission des Acetons eindeutig auf den Einsatz von FM1 zurückzuführen ist. Die hohen n-Hexan-Gehalte sind nicht auf den Einsatz des BZM zurückzuführen, da in der GC/MS-Analyse des reinen BZM kein n-Hexan nachgewiesen wurde. In der GC/MS-Analyse des reinen BZM wurden hohe Gehalte an Naphthalin, einem der beiden Hauptwirkstoffe von FM1, detektiert. Naphthalin ist jedoch bei der Prüfkammeruntersuchung der mit FM1 hergestellten Betonprobe B3 nur in sehr geringen Mengen (unterhalb der Bestimmungsgrenze) in der Kammerluft nachgewiesen worden (vgl. Tabelle A26, Anhang A). Dies ist vermutlich auf die vergleichsweise geringe Menge an eingesetztem BZM zurückzuführen. Die geringe Konzentrationen in der Kammerluft könnte jedoch auch daran liegen, daß Naphthalin schwer verdampfbar ist und im feuchten Medium des Betons nicht verdampft. Die bei der Untersuchung des reinen BZM mit GC/MS festgestellten Spuren von Benzol, Toluol, Ethybenzol und m,p-Xylol sind auch bei der Untersuchung der Betonprobe in der Prüfkammerluft nachweisbar (vgl. Bilder B9, B13, B15, B17, Anhang B).

Die gasförmigen Emissionen aller anderen untersuchten Verbindungen aus der Betonprobe B3 sind sehr gering.

Die Betonprobe B4 wurde unter Verwendung des BZM FM2 mit dem Hauptwirkstoff Naphthalinsulfonatharz hergestellt. In der GC/MS-Analyse des reinen BZM wurde m,p-Xylol in großen Mengen und der Hauptwirkstoff Naphthalin in sehr großen Mengen über dem Gasraum über dem BZM nachgewiesen (vgl. Tabelle A5, Anhang A). m,p-Xylol ist bei der Untersuchung der Betonprobe B4 in der Prüfkammer eindeutig nachzuweisen. Die Naphthalin-Konzentrationen bei der Untersuchung des Betons B4 in der Prüfkammer sind aber lediglich bei der Probennahme unmittelbar nach Herstellung der Probe (0 d) über der Bestimmungsgrenze von 0,0001 mg/m³ (vgl. Bilder 14 und 15).

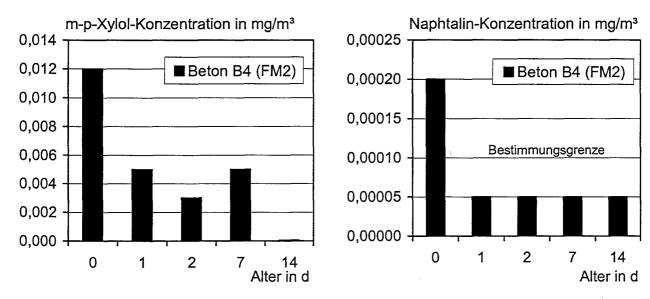


Bild 14: Zeitlicher Verlauf der m,p-Xylol- Bild 15: Zeitlicher Verlauf der Naphtha- lin-Emission aus Beton B4 in der Prüfkammer Prüfkammer

Gut erkennbar ist bei den gasförmigen Emissionen aus der Betonprobe B4 die gleiche Emissionscharakteristik der Verbindungen Benzol, Toluol, Ethylbenzol und m,p-Xylol, die in Tabelle 13 zusammengestellt wurde.



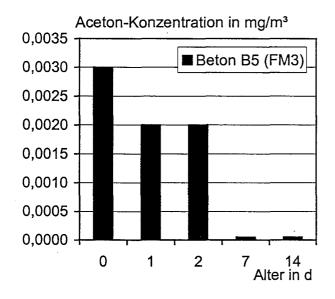
<u>Tabelle 13:</u> Zeitlicher Verlauf der Emissionen der Stoffe Benzol, Toluol, Ethylbenzol und m,p-Xylol aus Beton B4 in der Prüfkammer

Stoff		Benzol Toluol Ethylbenzol m,p-Xy			m,p-Xylol	
Einheit		mg/m³				
1		2	3	4	5	
	0	0,008	0,034	0,004	0,012	
D . 1	1	0,005	0,020	0,002	0,005	
Entnahme- zeit in d	2	0,005	0,011	0,001	0,003	
	7	0,006	0,016	0,002	0,005	
	14	<0,0001	0,004	<0,0001	<0,0001	

Nach einer kontinuierlicher Verringerung der Emissionen in der Prüfkammerluft bis zu der Messung nach 2 Tagen steigen die Emissionen dieser Verbindungen bei der Messung nach 7 Tagen wieder auf das Niveau der Messung nach 1 Tag an. Bei der Messung nach 14 Tagen liegen die gemessen Werte der gasförmigen Emissionen dieser Verbindungen in der Kammerluft unterhalb der Nachweisgrenze (außer Toluol).

Bei der gaschromatographischen Untersuchung der Betonzusatzmittelprobe FM3 (Hauptwirkstoff: Polycarboxylatether) wurden geringe Mengen an Aceton, 2-Propanol, Toluol und Naphthalin nachgewiesen (vgl. Tabelle A15, Anhang A). Diese Stoffe sind auch bei der Prüfkammeruntersuchung der **Betonprobe B5**, die unter Verwendung dieses BZM hergestellt wurde, wiederzufinden (vgl. Bilder 16 bis 19).





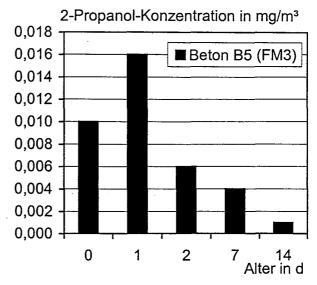
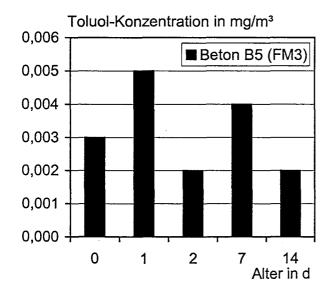
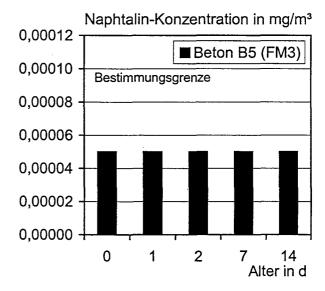


Bild 16: Zeitlicher Verlauf der Aceton-Emission aus Beton B5 in der Prüfkammer

Bild 17: Zeitlicher Verlauf der 2-Propanol-Emission aus Beton B5 in der Prüfkammer





<u>Bild 18:</u> Zeitlicher Verlauf der Toluol-Emission aus Beton B5 in der Prüfkammer

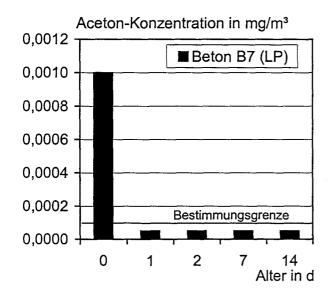
Bild 19: Zeitlicher Verlauf der Naphthalin-Emission aus Beton B5 in der Prüfkammer

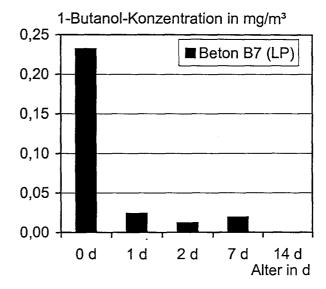


Bei Betonprobe B5 traten die maximalen Formaldehyd-Gehalte in der Kammerluft erst bei den Messungen nach 7, 14 und 28 Tagen auf. Dieses kann neben dem o. g. Aspekt der mit Wasser gefüllten Kapillaren auch daran liegen, daß Formaldehyd relativ gut wasserlöslich ist. Bei der 1. Messung unmittelbar nach der Herstellung der Betonprobe, sowie teilweise bei der Messung am 1. Tag, war, bedingt durch den hohen Wassergehalt der Proben, im jungen Alter eine Wasserkondensation an den Kammerwänden festzustellen. Es wäre möglich, daß das Formaldehyd in dem an den Kammerwänden kondensierten Wasser in Lösung ging. Da aber die Luft beprobt wird, werden die Konzentrationen in dem kondensierten Wasser nicht erfasst. Dies ist ein Nachteil des Prüfverfahrens mit der "Aachener Prüfkammer". Jedoch kann dieses Phänomen auch in der Praxis auftreten, denn man simuliert mit der Prüfkammermethode einen sehr schlecht gelüfteten Raum, in dem, wenn auch nicht so ausgeprägt, ähnliche Verhältnisse auftreten können.

In der GC/MS-Analyse des reinen BZM LP (Hauptwirkstoff: Alkylethersulfat) wurden Spuren von Ethylbenzol, geringe Mengen von Aceton, große Mengen von 1-Butanol und sehr große Mengen von Naphthalin nachgewiesen (vgl. Tabelle A7, Anhang A). Diese Stoffe sind auch in der Prüfkammeruntersuchung der mit dem LP hergestellten **Betonprobe B7** nachgewiesen worden (vgl. Bilder 20 bis 23). Die hohen Gehalte dieser Stoffe könnte möglicherweise auf Verunreinigungen des im BZM eingesetzten Lösemittels zurückzuführen sein.

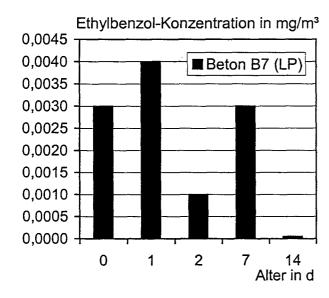


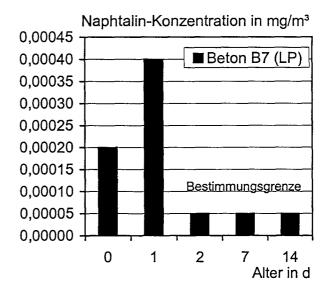




<u>Bild 20:</u> Zeitlicher Verlauf der Aceton-Emission aus Beton B7 in der Prüfkammer

Bild 21: Zeitlicher Verlauf der 1-Butanol-Emission aus Beton B7 in der Prüfkammer





<u>Bild 22:</u> Zeitlicher Verlauf der Ethyl- <u>Bild 23:</u> benzol-Emission aus Beton B7 in der Prüfkammer

Zeitlicher Verlauf der Naphthalin-Emission aus Beton B7 in der Prüfkammer

Bei der gaschromatographischen Charakterisierung des BZM ST wurden geringe Mengen Aceton und sehr große Mengen 2-Propanol detektiert. Diese beiden Stoffe wurden auch bei der Prüfkammeruntersuchung der mit ST hergestellten Betonprobe B8 nachgewiesen. In den Bildern 24 und 25 ist der zeitliche Verlauf der Konzentrationen dieser Stoffe in der Prüfkammer dargestellt.

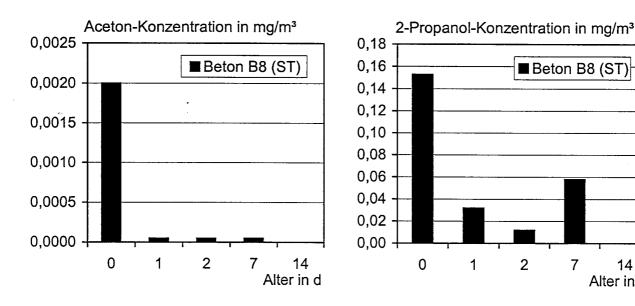


Bild 24: Zeitlicher Verlauf der Aceton-Emission aus Beton B8 in der Prüfkammer

Bild 25: Zeitlicher Verlauf der 2-Propanol-Emission aus Beton B8 in der Prüfkammer

7

14

Alter in d

Die Betone B6 (BE, Hauptwirkstoff: Calciumdiformiat), B7 (LP, Hauptwirkstoff: Alkylethersulfat) und insbesondere B8 (ST, Hauptwirkstoff: Polyethylenoxid) weisen bei den Verbindungen Toluol, Ethylbenzol, m,p-Xylol, o-Xylol und Formaldehyd im Vergleich zu den anderen untersuchten Betonen mit einem Wasserzementwert von 0,6 einen hohen Gehalt in der Kammerluft auf (vgl. Bilder B14, B16, B18, B22, B26, Anhang B).

## Einfluß des w/z-Wertes auf die gasförmige Emission aus Betonen

Aufgrund der allgemeinen Diffusionsgesetze müßten mit zunehmendem w/z-Wert wegen der höheren Porosität (durchgängiges Kapillarporensystem bei w/z = 0,6) größere Mengen gasförmiger Stoffe emittieren (vgl. Kapitel 4.2). Mit den Betonen B1 (w/z = 0.6), B9 (w/z = 0.4) und B10 (w/z = 0.5) wurde der Einfluß des Wasserzementwertes auf die gasförmige Emission organischer Stoffe aus Beton untersucht (vgl. Tabelle 10). In den Betonen wurde das BZM BV1 mit dem Wirkstoff Ligninsulfonat eingesetzt. Vergleicht man die



Ergebnisse so ist festzustellen, daß entgegen den Erwartungen aus den Betonen mit niedrigerem Wasserzementwert geringfügig größere Mengen flüchtiger Verbindungen emittieren. Die Tendenz, daß mit abnehmendem w/z-Wert höhere Konzentrationen in der Prüfkammer bewirkt werden, ist jedoch nicht eindeutig. So werden z. B. aus Beton B9 (w/z = 0,4) größere Mengen an Toluol und Benzol emittiert (vgl. Tabelle 14). Aus Beton B10 (w/z = 0,5) werden größere Mengen an Ethylbenzol und Naphhalin emittiert (vgl. Tabelle 15). Der Gehalt an flüchtigen Kohlenwasserstoffen in der Kammerluft ist bei Beton mit w/z = 0,5 (B10) größer als bei Beton B9 mit w/z = 0,4 (B9) (vgl. Bild B1, Anhang B).

<u>Tabelle 14:</u> Prüfkammermethode; Benzol- und Toluolgehalte in der Prüfkammer in Abhängigkeit von der Entnahmezeit; Einfluß des w/z-Wertes

Stoff			Benzol			Toluol	
Beton		B1	B10	B9	B1	B10	B9
w/z-Wert		0,6	0,5	0,4	0,6	0,5	0,4
Betonzusatz	mittel	BV1 (Ligninsulfonat)					
1		2	3	4	6	7	8
	0	0,004	0,004	0,006	0,015	0,004	0,024
T-41	1	0,005	0,003	0,005	0,013	0,003	0,043
Entnahme- zeit in d	2	0,003	0,003	0,006	0,01	0,003	0,023
Zeit in d	_7	0,002	0,003	0,005	0,008	0,003	0,014
	14	0,001	0,002	n. b.	0,002	0,002	n. b.

<u>Tabelle 15:</u> Prüfkammermethode; Ethylbenzol- und Naphthalingehalte in der Prüfkammer in Abhängigkeit von der Entnahmezeit; Einfluß des w/z-Wertes

Stoff			Ethylbenzol			Naphthalin	
Beton		B1	B10	B9	B1	B10	B9
w/z-Wert		0,6	0,5	0,4	0,6	0,5	0,4
Betonzusatz	mittel	BV1 (Ligninsulfonat)					
1		2	4	3	5	7	6
	0	0,003	0,0006	0,002	0,0006	0,002	0,0003
   Tour 1	1	0,003	0,0002	0,002	0,001	0,001	0,0003
Entnahme- zeit in d	2	0,005	<0,0001	0,003	0,0008	<0,0001	<0,0001
ZCILIII U	7	0,0009	<0,0001	0,003	0,0002	<0,0001	<0,0001
	14	0,002	<0,0001	n. b.	0,0002	<0,0001	n. b.



Zu beachten ist jedoch, daß der Gastransport zur Probekörperoberfläche durch flüssigkeitsgefüllte Poren gebremst werden kann. Die geringfügig höheren Emissionen aus den Betonen mit niedrigerem w/z-Wert können also auch durch den niedrigeren Feuchtegehalt in den Betonprobekörpern der Betone B9 und B10 hervorgeufen worden sein.

#### • Einfluß der Zementart auf die gasförmige Emission aus Betonen

Der Einfluß der Zementart auf die gasförmige Emission organischer Stoffe aus Beton wurde mit den Betonen B1 (CEM I 32,5 R) und B11 (CEM III/A 32,5) untersucht, die unter Verwendung des BZM BV1 (Wirkstoff: Ligninsulfonat) hergestellt wurden (vgl. Tabelle 10). Auch hier ist keine eindeutige Aussage zu dem Einfluß der Zementart auf die gasförmige Emission möglich. Von verschiedenen Verbindungen wurden größere Mengen aus dem Beton B1 mit Portlandzement emittiert (z. B. Naphthalin, s. Bild B24, Anhang B), und von anderen Verbindungen größere Mengen aus dem Beton B11 mit Hochofenzement (z. B. Toluol, s. Bild B14, Anhang B).

## Zusammenfassung der Ergebnisse

Bei Betrachtung aller Ergebnisse ist festzustellen, daß insgesamt die Mengen an umweltrelevanten organischen flüchtigen Verbindungen, die aus Betonen mit organischen BZM emittieren, unabhängig vom eingesetzten BZM gering sind. Ein signifikanter Einfluß des Wasserzementwertes und der Zementart auf die gasförmigen Emissionen konnte wegen der geringen Emissionen in den Untersuchungen nicht eindeutig nachgewiesen werden.

# 5.5.2 Bewertung der Ergebnisse

# 5.5.2.1 Bewertungskriterien

Zur Bewertung einer möglichen Umweltbelastung durch gasförmige Emissionen aus Betonen mit BZM sind in Abhängigkeit von der Zeit (Verarbeitungs- und Nutzungsphase) die Belastung der Atmosphäre, der Bodenluft und der (Atem-)Luft (z. B. Arbeitsplatzluft) zu unterscheiden (vgl. Kapitel 2.1).



Da es bisher keine Kriterien zur Bewertung einer gasförmigen Emission aus Beton gibt, werden für eine erste Abschätzung Kriterien aus anderen Gebieten herangezogen. Zu beachten ist jedoch, daß diesen Kriterien andere Prüfverfahren zugrunde liegen als das im Rahmen dieses Forschungsprojektes gewählte Prüfkammerverfahren.

Eine Abschätzung der Belastung der Umwelt erfolgt durch Vergleich der Meßwerte mit den in der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA-Luft) /38/ gegebenen Richtwerten, die in Tabelle A28, Anhang A zusammengestellt sind.

Zur Bewertung der Belastung der Bodenluft (z. B. durch ein erdberührendes Bauteil) durch gasförmige Emissionen aus zementgebundenen Baustoffen wurden die Meßwerte mit den Orientierungsdaten für (Schad-)Stoffe in Böden (Eikmann-Kloke-Werte) des Verbandes deutscher landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten (VDLUFA) verglichen /21/. Die dort zur Bewertung herangezogen Orientierungswerte sind aber kritisch zu betrachten, d. h. eine Unterschreitung der aufgeführten Konzentrationen ist keinesfalls als unbedenklich einzuordnen. Vergleichsdaten (Richt- und Grenzwerte) sind jedoch zur Zeit nicht verfügbar.

Zur toxikologischen Bewertung der Untersuchungsergebnisse wurden die zulässigen mittleren Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK) /2/ herangezogen. Die zulässigen MAK-Werte sind in Tabelle A28, Anhang A zusammengefaßt.

Die Verwendung von BZM findet hauptsächlich in Betonen statt, die in frühem Baustadium eingesetzt werden, d. h. zu einem Zeitpunkt, zu dem noch keine Innenraumverhältnisse herrschen. Zu einem späteren Zeitpunkt finden kaum gasförmige Emissionen statt (vgl. z. B. Bild B1, Anhang B). Deshalb ist eine Bewertung der Konzentrationen als Innenraumbelastung nicht notwendig. Da aber kaum Kriterien zur Bewertung von gasförmigen Emissionen aus Bauprodukte existieren, wurde zur Orientierung und Einordnung der Ergebnisse auch eine Bewertung der Konzentrationen als Innenraumbelastung durchgeführt. Die zur Zeit akzeptierten Zielkonzentrationen an VOC in Innenräumen liegen im Bereich 200 bis 300 µg/m³ Raumluft, wobei hier noch nach der Art der VOC zu differenzieren ist. Die Bewertung erfolgte in Anlehnung an der von Seifert definierten Zielkonzentration von 300 μg/m³ für TVOC /35/ (s. Tabelle 4, Kapitel 3.2). Dieser Wert wird auch vom Umwelt-- bundesamt als tolerierbarer Wert akzeptiert. Bei der Analyse der Formaldehyd-Konzentrationen war aus gerätetechnischen Gründen nur eine Bestimmungsgrenze von 0,2 mg/m<sup>3</sup> realisierbar. Deshalb ist die Abschätzung einer möglichen Innenraumbelastung nach Seifert oder auch nach der Empfehlung des Bundesgesundheitsamtes von 125 µg/m³ (0,1 ppm) /3/ schwierig, da diese Werte unterhalb der verwendeten Bestimmungsgrenze liegen.



## 5.5.2.2 Bewertung

### Luftbelastung

In der TA-Luft sind Grenzwerte für Toluol, Ethylbenzol, m/p-Xylol und o-Xylol (je 0,1 mg/m³) sowie für Benzol (5 mg/m³) und Formaldehyd (20 mg/m³) vorgegeben (vgl. Tabelle A28, Anhang A). Von keinem der untersuchten Betone geht eine Belastung der Luft gemäß der TA-Luft aus. So liegen beispielsweise die gemessenen Toluol-Gehalte in der Kammerluft der Betone B1, B2 und B5 (vgl. Tabelle A30, Anhang A) noch unterhalb der in der Außenluft auftretenden Gehalte, die bei 0,012–0,014 mg/m³ liegen können /41/ (vgl. Tabelle A30, Anhang A).

#### Bodenbelastung

Eine Belastung der Bodenluft gemäß /21/ geht von keinem der untersuchten Betone aus (vgl. Tabellen A19, A30, A25, A23, Anhang A). Die in /21/ angegebenen maximalen Dauerimmissionskonzentrationen von 3 mg/m³ für Benzol und von 20 mg/m³ für Toluol und für Xylole werden bei weitem nicht erreicht (vgl. Tabelle A29, Anhang A).

#### Toxikologische Bewertung

Die MAK-Werte wurden für alle detektierten Stoffe der untersuchten Betone unterschritten (vgl. Tabelle A28, Anhang A). Die von Spanka und Thielen /37/ aufgrund der Untersuchung der gasförmigen Emission von Formaldehyd aus Zementleimen getroffene Vermutung, daß die Emission von Formaldehyd aus Beton unter Praxisbedingungen den zulässigen MAK-Wert von 0,6 mg/m³ nicht übersteigt, ist durch die Untersuchungen der Betonprüfkörper in der Prüfkammer bestätigt worden.



## • Innenraumbelastung

Bei der Betrachtung einer möglichen Innenraumbelastung lägen die Meßwerte, insbesondere zu frühen Zeitpunkten (0 d, 1 d, 2 d) über den von Seifert gestellten Bedingungen /35/ (vgl. Kapitel 3.5). Die TVOC-Konzentration (flüchtige Kohlenstoffe im Scanbereich zwischen 600 und 2000) liegen teilweise über dem geforderten Wert von 0,3 mg/m³ (vgl. Tabelle A15, Anhang A). Auch die von Seifert definierte Bedingung, daß die Konzentration einer einzelnen Komponente weder 50 % des Richtwertes seiner Klasse, noch 10 % des TVOC-Richtwertes überschreiten sollte, wird zum Teil nicht eingehalten. So überschreiten für Beton B4 z. B. die Gehalte an aromatischen Kohlenwasserstoffen (insbesondere durch Benzol, Toluol, Ethylbenzol und m,p-Xylol) in der Kammerluft den vorgeschlagenen Wert von 0,05 mg/m³ (vgl. Bilder B9, B13, B15 und B17, Anhang B). Jedoch ist eine Gefährdung durch gasförmige Emissionen aus Betonen mit BZM in Innenräumen als unkritisch anzusehen, weil

- der Fall einer möglichen Inneraumbelastung durch Beton baupraktisch fast nicht auftreten kann (Beton wird in einem frühen Baustadium verarbeitet, wenn noch keine Inneraumverhältnisse herrschen; dies gilt auch beim Bauen im Bestand) und
- die Überschreitung der Richtwerte nach Seifert unter den gegebenen Prüfbedingungen in der Regel nur kurzzeitig bis maximal 14 Tage auftrat, und die Bauwerke innerhalb dieser Zeit auf keinen Fall als Wohnraum genutzt werden. Zu späteren Zeitpunkten wurden die Richtwerte in den Untersuchungen immer unterschritten.



## 6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In diesem Forschungsvorhaben wurde auf der Grundlage einer umfassenden Literaturstudie zur Emission von flüchtigen organischen Bestandteilen aus Baustoffen ein Prüfverfahren ausgewählt und für die Untersuchung von Beton modifiziert. Mit dem ausgewählten Prüfverfahren, einer Prüfkammer mit einem Volumen von 1 m³ ("Aachener Prüfkammer"), wurden zur Charakterisierung der gasförmigen Emission von leichtflüchtigen organischen Stoffen aus Beton mit BZM systematische Untersuchungen durchgeführt.

Es wurden Betone mit acht verschiedenen Betonzusatzmitteln der Wirkungsgruppen BV, FM, BE, LP und ST untersucht, die aufgrund der chemischen Wirkstoffe ausgewählt wurden. Zusätzlich wurde der Einfluß des Wassserzementwertes und punktuell der Zementart auf die gasförmige Emission untersucht.

Die Untersuchungen zeigten, daß der zeitliche Verlauf der gasförmigen Emission aus den Betonproben für alle Parameter nahezu einheitlich war. Nach der 1. Messung (0 d) war tendenziell eine kontinuierliche Reduzierung der gasförmigen Emission festzustellen. Nach 14 d waren keine nennenswerten gasförmigen Emissionen mehr zu detektieren.

Es gibt bisher keine Kriterien zur Bewertung einer gasförmigen Emission aus Beton. Deshalb wurden für eine erste Abschätzung Kriterien aus anderen Gebieten herangezogen. Es wurde eine Bewertung der möglichen Belastung der Atmosphäre und der Bodenluft, eine toxikologische Bewertung sowie einer Bewertung einer möglicherweise auftretenden Innenraumbelastung durchgeführt.

Eine Abschätzung der Belastung der Außenluft wurde durch den Vergleich der Meßwerte mit den in der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA-Luft) /38/ gegebenen Richtwerten vorgenommen.

Zur Bewertung der Belastung der Bodenluft durch gasförmige Emissionen aus zementgebundenen Baustoffen (z. B. durch ein erdberührendes Bauteil) wurden die Meßwerte mit den Orientierungsdaten für (Schad-)Stoffe in Böden (Eikmann-Kloke-Werte) des Verbandes deutscher landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten (VDLUFA) verglichen /21/. Die dort zur Bewertung herangezogenen Orientierungswerte sind aber kritisch zu betrachten, d. h. eine Unterschreitung der aufgeführten Konzentrationen ist für sich allein nicht als unbedenklich einzuordnen. Zudem liegt diesen Vergleichswerten ein anderes Prüfverfahren zugrunde, so daß die Meßwerte auch aus dieser Sicht nicht direkt vergleichbar sind. Andere Vergleichsdaten (Richt- und Grenzwerte) sind jedoch zur Zeit nicht verfügbar.



Zur toxikologischen Bewertung der Untersuchungsergebnisse wurden die zulässigen mittleren Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK) /2/ herangezogen.

Die Bewertung einer möglichen Innenraumbelastung wurde zur Orientierung durchgeführt.

Eine Belastung der Luft gemäß TA-Luft /38/ und der Bodenluft gemäß Empfehlungen der VDLUFA /21/ ging unter den gegebenen Versuchsbedingungen von keinem der untersuchten Betone aus.

Die MAK-Werte wurden von keinem der untersuchten Betone überschritten.

Bis zum Alter von 14 d wurden die von Seifert /35/ vorgeschlagenen Richtwerte für Innenräume leicht überschritten. In diesem Zeitraum herrschen im Bauwerk noch keine Innenraumverhältnisse. Nach 14 d wurden nur noch geringfügige Emissionen organischer Stoffe festgestellt. Aus diesem Sachverhalt geht hervor, daß die Verwendung von BZM nicht zu einer Innenraumbelastung führen.

Die Untersuchungen zeigten, daß das Prüfverfahren mit der "Aachener Prüfkammer" für einen Vergleich der untersuchten Betone mit BZM geeignet ist. Damit zukünftig die Ermittlung von Emissionsraten mit dieser Kammer möglich ist, sollte eine Modifikation des Versuchsaufbaus zur Einstellung von stationären Verhältnissen (z. B. definierte Belüftung der Proben in der Prüfkammer) erfolgen, um die Ausgasmechanismen detaillierter klären zu können.

Bei weiterführenden Untersuchungen zur Emission von organischen Stoffen aus zementgebundenen Baustoffen sollten baustoffliche Kenngrößen, wie beispielsweise der Einfluß der Permeabilität eines Baustoffes auf das Ausgasverhalten, der Einfluß der Dicke der Probekörper oder Effekte aus der Nachbehandlung in die Untersuchungen mit einbezogen werden.



#### 7 LITERATUR

- /1/ Ad-hoc-Arbeitsgruppe der Innenraumlufthygiene-Kommission, Umweltbundesamt: Richtwerte für die Innenraumluft: Basisschema. In: Bundesgesundheitsblatt 39 (1996), Nr. 11, S. 422-426
- /2/ Bundesanstalt für Arbeitsschutz: TRGS 900; MAK Werte 1999; Grenzwerte in der Luft am Arbeitsplatz "Luftgrenzwerte". Bundesanstalt für Arbeitsschutz, 1999 - In: Schriftenreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz (1999), Nr. 9
- /3/ Bundesgesundheitsamt (BGA): Bewertungsmaßstab für Formaldehyd in der Raumluft. BGA Pressedienst, Berlin, 1977
- Cunningham, J.C.; Dury, B.L.; Gregory, T.: Adsorption Characteristics of Sulphonated Melamine Formaldehyde Condensates by High Performance Size Exclusion Chromatography. In: Cement and Concrete Research 19 (1989), Nr. 6, S. 919-926
- /5/ DIN EN 480 Teil 6 02.97. Zusatzmittel für Beton, Mörtel und Einpreßmörtel; Prüfverfahren: Infrarot-Untersuchung
- /6/ DIN EN 717 Teil 1 Entwurf 07.1996. Holzwerkstoffe. Bestimmung der Formaldehydabgabe. Formaldehyd nach der Prüfkammer-Methode
- /7/ DIN 1045 07.88. Beton und Stahlbeton; Bemessung und Ausführung
- /8/ DIN 1048 Teil 5 06.91. Prüfverfahren für Beton; Festbeton, gesondert hergestellte Probekörper
- Dunn, J.E.; Tichenor, B.A.: Compensating für sink effects in emission test chambers by mathematical modeling. In: Atmos. Environ. (1988), Nr. 27A, pp. 885-894
- /10/ ENV 13419 Teil 1-3 01.99. Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen
- 711/ Fachverband Schweizerischer Hersteller von Betonzusatzmitteln: Umweltverträglichkeit von Betonzusatzmitteln. Zürich: Fachverband Schweizerischer Hersteller von Betonzusatzmitteln, 1995
- Gehrig, R.; Zellweger, C.; Hill, M.; Hofer, P.: Dübendorf/ CH: VOC-Emissionen aus Baumaterialien: Sind Prüfzellenmessungen auf reale Räume übertragbar? VDI-Berichte Nr. 1257/1996, S 393-403
- \_\_\_\_/13/ Gisbau: Gefahrstoff-Informationssystem der Berufsgenossenschaften der Bauwirtschaft. Frankfurt: 1999 (CD-Rom)
  - Gross, D.; Rooss, H.; Bundesanstalt für Materialprüfung; Bam: Analyse von Betonzusatzmitteln zur Güteüberwachung. Stuttgart: IRB-Verlag, 1982, Forschungsbericht Nr. IV/1-5-183/79; IRB-Best.-Nr. T 1273



- /15/ Günzler, D.; Heise, H.M.: IR-Spektroskopie: eine Einführung; 3. Auflage-Weinheim: VCH, 1996
- Gustafsson, H.: Building Materials Identified as Sources for Indoor Air Pollutants: A Critical Review. (Orig. schwedisch). Boras: Swedish National Testing and Research Institute, 1990. SP Rapport 1990:25
- Hachenberg, H.; Beringer, K.: Die Headspace-Gaschromatographie als Analysenund Meßmethode. Braunschweig/Wiesbaden: Friedr. Vieweg& Sohn Verlagsgesellschaft mbG, 1996
- /18/ Hermann, K.: Zusatzmittel: BV und HBV. In: Cementbulletin 62 (1994), Nr. 10, S. 3-7
- Hohberg, I.; Müller, Ch.; Schießl, P.; Volland, G.: Umweltverträglichkeit zementgebundener Baustoffe. Sachstandsbericht. Berlin: Beuth. In: Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton (1996), Nr. 458
- /20/ Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Umweltbundesamtes (WaBoLu) : Beeinflussung der Grundwasserqualität durch Deposition anthropogener organischer Stoffe aus der Atmosphäre. In: WaBoLu-Hefte des Umweltbundesamtes (1996), Nr. 10
- /21/ Kloke, A.; Eikmann, Th.: Nutzungs- und schutzbezogene Orientierungsdaten für (Schad-)Stoffe in Böden. In: Mitteilungen des Verbandes Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten (1991), Nr. 1
- /22/ Krause, C.; Chutsch, M.; Henke, M.; Huber, M.; Kliem, C.; WaBoLu; et al: Umwelt-Survey Band IIIc Wohn-Innenraum: Raumluft. Berlin: Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes. In: WaBoLu Hefte (1991), Nr. 4
- Levin, H.; Hodgson, A.T.: Sceening and Selecting Building Materials and Products Based on their Emissions of Volatile Organic Compounds (VOCs). Philadelphia: American Society for Testing and Materials, ASTM STP 1287, 1996. In: Characterizing Sources of Indoor Air Pollution and Related Sink Effects, (Tichenor, B.A.(Ed.)), S. 376-3917
- Mason, M.A.; Roache, N.F.; Guo, Z.; Costa, D.: Design and Characterization of a Small Chamber for Chemical and Biological Evaluation of Sources of Indoor Air Contamination. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, ASTM STP 1287, 1996. - In: Characterizing Sources of Indoor Air Pollution and Related Sink Effects, (Tichenor, B.A.(Ed.)), S. 112-120



- Mitteilungen Deutsches Institut für Bautechnik; DIBt; N.N.: Richtlinien für die Erteilung von Zulassungen für Betonzusatzmittel (Zulassungsrichtlinien), (Überwachungsrichtlinien). Fassung Dezember 1996. In: Mitteilungen Deutsches Institut für Bautechnik 28 (1997), Nr. 5, S. 122-143
- Molhave, L.; Bach, B.; Pedersen, O.F.: Human Reactions to low Concentrations of volatile Organic Compounds. In: Environment International 12 (1986), S. 167-175
- Molhave, L.: Volatile Organic Compounds, Indoor Air Quality and Health. In: Indoor Air 1 (1991), Nr. 4, S. 357-376
- /28/ Richtlinie VDI 4300 Blatt 1 12.95. Messungen von Innenraumluftverunreinigungen; Allgemeine Aspekte der Meßstrategie
- /29/ Richtlinie VDI 4300 Blatt 6 Entwurf 04.99. Messungen von Innenraumluftverunreinigungen; Meßstrategie für flüchtige organische Verbindungen (VOC)
- /30/ Sachstandsbericht Betonzusatzmittel und Umwelt (05.99). Frankfurt : Deutsche Bauchemie e.V., 1999
- /31/ Sagunski, H.; Forschner, S.; Koss, G.; Kappos, A.D.: Organisch-chemische Luftverunreinigungen in Innenräumen Aspekte der umwelttoxikologischen Beurteilung. In: Öffentliches Gesundheits-Wesen 52 (1990), S.113-122
- /32/ Sagunski, H.: Richtwerte für die Innenraumluft : Styrol. In: Bundesgesundheitsblatt 41 (1998), Nr. 9, S. 392-398
- /33/ Sagunski, H.: Richtwerte für die Innenraumluft : Toluol. In: Bundesgesundheitsblatt 39 (1996), Nr. 11, S. 416-421
- /34/ Schriever, E.; Marutzky, R.: Geruchs- und Schadstoffbelastung durch Baustoffe in Innenräumen. Eine Literaturstudie. Braunschweig: Wilhelm-Klauditz-Institut, WKI. In: WKI-Bericht (1991), Nr. 24
- /35/ Seifert, B.: Richtwerte für die Innenraumluft : Die Beurteilung der Innenraumluftqualität mit Hilfe der Summe der flüchtigen organischen Verbindungen (TVOC-Wert). In: Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung – Gesundheitsschutz 42 (1999), Nr. 3, S. 270-278
- Spanka, G.; Thielen, G.: Untersuchungen zum Nachweis von verflüssigenden Betonzusatzmitteln und zu deren Sorptions- und Elutionsverhalten. In: Beton 45 (1995), Nr. 5, S. 320-327
- /37/ Spanka, G.; Thielen, G.: Freisetzung flüchtiger Substanzen aus zementgebundenen Bauprodukten. In: Beton 49 (1999), Nr. 2, S. 111-114, Nr. 3, S. 173-177



- 738/ TA Luft; Gemeinsames Ministerialblatt Nr.7; Bundesminister des Inneren: Umweltschutz: Erste allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundesimmissionschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft -TA Luft vom 27.2.1986.) Bonn: Carl Heymanns Verlag, 1986
- /39/ Umweltbundesamt Pressestelle : Pressemitteilung Ozon; Hintergrundinformation: Sommersmog; 07.97
- /40/ Richtlinie VDI 2457 Blatt 3 12.96. Messen gasförmiger Emissionen. Gaschromatographische Bestimmung organischer Verbindungen. Probennahme durch Adsorption an festen Sammelphasen
- Volland, G.; Höfler, K.; FMPA: Messung der Emissionsraten aus belasteten Böden zur gesundheitlichen Beurteilung von Expositionen gegenüber leichtflüchtigen organischen Verbindungen an den Beispielen Dichlormethan, Toluol und m-Xylol unter Berücksichtigung von Deponiegas. Stuttgart: Forschungs- und Materialprüfanstalt Baden-Württemberg, 1997. Forschungsbericht Nr. 2427
- Wallace, L.A.; Pellizzari, E.; Leaderer, B.; Zelon, H.; Sheldon, L.: Emissions of Volatile Organic Compounds from Building Materials and Consumer Products. In: Atmospheric Environment 21 (1987), Nr. 2, S. 385-393
- Wensing, M.: Bestimmung gasförmiger Emissionen von Bauprodukten Anforderungen an die Prüfkammermethode und exemplarische Untersuchungsergebnisse. Düsseldorf: VDI. In: VDI Berichte (1996), Nr. 1257, S. 405-438
- /44/ Willmes, A.: Taschenbuch Chemische Substanzen. Thun; Frankfurt am Main: Verlag Harri Deutsch, 1993
- Wolkoff, P.: An Emission Cell for Measurement of Volatile Organic Compounds Emitted from Building Materials for Indoor Use The Field and Laboratory Emission Cell FLEC. In: Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft 56 (1996), S. 151-157
- Wolkoff, P.; Nielsen, P.A.: Indoor Climate Labeling of Building Materials: The Experimental Approach for a Prototype. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, ASTM STP 1287, 1996. In: Characterizing Sources of Indoor Air Pollution and Related Sink Effects, (Tichenor, B.A. (Ed.)), S. 331-349
- Wutz, K.; SKW Trostberg: Betontechnisches Seminar: Fließmittel im internationalen Vergleich: Stand der Technik und neue Entwicklungen, Februar 1999. Trostberg: SKW Trostberg AG, 1999



Tabelle 1: Häufig nachgewiesene organische Stoffe und ihre möglichen Quellen /28/

Komponente	Quelle	Bemerkung
1	2	3
Kohlenwasserstoffe		
Aromaten	Lösungen	
Benzol	offene Feuerstellen, Tabakrauch, Kfz-Abgase, Otto-Kraftstoff, Tank- stellen, (Tief-)Garagen	-
C6-C15-Alkane	Kfz-Abgase, Ölheizungen, Reinigungsmittel	
Toluol	Anstrichmittel, Holzschutzmittel, Klebemittel, Druckfarben, Druck- erzeugnisse, Lösungsmittel, Filz- schreiber, Tankstellen, Otto-Kraft- stoff, Kfz-Abgase (Tiefgaragen)	AQG <sup>1)</sup> : 7,5 mg/m <sup>3</sup> (24 h) 1 mg/m <sup>3</sup> (30 min wegen der Geruchseigenschaften)
Styrol	Polystyrol (Restmonomere), Hobbyartikel (z. B. Gießharz, Schmelzgranulate)	AQG <sup>1)</sup> : 800 μg/m <sup>3</sup> (24 h) 70 μg/m <sup>3</sup> (30 min wegen der Geruchseigenschaften)
4-Phenylcyclohexen/ trimeres Isobuten	Teppichboden	
Polycyclische aro- matische Kohlen- wasserstoffe (PAK)	offene Feuerstellen, unvollständige Verbrennungsprozesse, Tabakrauch	-
Terpene, z. B.  Δ³-Caren, α-Pinen, Limonen	Terpentinöl (Anstrichmittel, Boden- pflegemittel, Holzschutzmittel, Möbelpflegemittel), Lösemittel, Badezusätze, Reinigungsmittel	



<u>Tabelle 1:</u> Fortsetzung

Komponente	Quelle	Bemerkung
1	2	3
Halogenkohlenwasse	erstoffe (leichtflüchtige)	
Tetrachlorethen	Chemische Reinigungen	2. BimSchV <sup>2)</sup> : 0,1 mg/m <sup>3</sup> (7-Tage-Wert) rechtsverbindlicher Grenzwert AQG <sup>1)</sup> : 5 mg/m <sup>3</sup> (24 h)
Dichlormethan	Treibmittel, Abbeizmittel, Lösemittel	AQG <sup>1)</sup> : 3 mg/m <sup>3</sup> (24 h)
Trichlorethen	Lösemittel	AQG <sup>1)</sup> : 1 mg/m <sup>3</sup> (24 h)
1,1,1-Trichlorethan	Korrekturflüssigkeiten	-
Halogenkohlenwasse	erstoffe (mittel- bis schwerflüchtig)	
1,4-Dichlorbenzol	WC-Becken-Steine, Deodorant, Mottenkugeln	-
HCH-Isomere (z. B. Lindan)	Holzschutzmittel, Insektizid, Anstrichmittel	1 μg/m³
Pentachlorphenol	Holzschutzmittel, Anstrichmittel Fungizid	1 μg/m³
Polychlorierte	Dichtungsmassen, Kondensatoren	BGA <sup>3)</sup> : 3000 ng/m <sup>3</sup>
Biphenyle (PCB)	in Leuchtstoffröhren, Flammschutz- mittel	(Interventionswert) 300 ng/m³ (Sanierungsleitwert)
Polyhalogenierte Dibenzo-p-dioxine/ -furane	Halogenhaltige Brennmaterialien in offenen Feuerstellen, Holzschutzmittel (als Verunreinigung), Flammschutzmittel, z. B. bromierte Phenylether in Kunststoffen (Fernseher, Rechner)	-
Aldehyde	T	Y
Formaldehyd	offene Feuerstellen, Tabakrauch, Spanplatten, Dämmstoffe, Desinfek- tionsmittel	AQG <sup>1)</sup> : 0,1 mg/m <sup>3</sup> (30 min) BGA <sup>3)</sup> : 0,1 ppm
Acetaldehyd	offene Feuerstellen	
Acrolein, Hexanal, Nonanal	Friteusen, offene Feuerstellen, Lackierung von Heizkörpern	-



<u>Tabelle 1:</u> Fortsetzung

Komponente	Quelle	Bemerkung
1	2	3
Ketone	Klebemittel, Nagellackentferner	
(Aceton, 2-Buta-		
non, Methylisobu-		
thylketon)		
<u>Alkohole</u>	Anstrichmittel, Teppich- und Pol-	
(Ethanol, Propanol,	sterreiniger, Fensterreiniger, Kos-	·
2-Propanol, Gly-	metika, Klebemittel, Desinfektions-	
kole, 2-Ethoxy-	mittel, Frostschutzmittel (in Kfz),	•
ethanol)	Abbeizmittel, Filzschreiber	
<u>Glykolether</u>	Reinigungsmittel	_
<u>Phenole</u>	Abbeizmittel, Desinfektionsmittel,	
	Holzschutzmittel (Carbolineum),	
	Tabakrauch	
<u>Ester</u>	Anstrichmittel, Möbelpflegemittel,	
(Ethylacetat,	Klebemittel, Fleckenentferner,	
Butylacetat)	Schuhpflegemittel, Nagellackent-	
	ferner, Lösemittel	
<u>Nikotin</u>	Tabakrauch	

<sup>1)</sup> Air Quality Guideline der Weltgesundheitsorganisation

<sup>2)</sup> Bundesimmissionsschutzverordnung

<sup>3)</sup> Vorschlag des Bundesgesundheitsamtes, Berlin



<u>Tabelle A2:</u> Ergebnisse der Gaschromatograph/Massenspektrometer-Analyse; Probe Betonverflüssiger 1 (BV1)

Retentionszeit	Substanz-Identifikation	quantitative Aussage
min		
1	2	3
3,75	Kohlendioxid	k. A.
4,83	Acetaldehyd	0
7,15	Aceton	-
10,29	Kohlenstoff (4 C), Sauerstoff	+
13,58	1-Butanol	+
14,60	Kohlenstoff (4 C), Sauerstoff, evtl. Pentanol	-
18,87	Essigsäurebutylester	+
21,68	Furfural	+++
24,74	Ethanon, 1-(2-furanyl)	++
27,18	2-Furancarboxaldehyd, 5-methyl	++
27,99	Anilin (Blindwert)	k. A.

+++: Hauptsubstanz o: mittlerer Gehalt

++: sehr hoher Gehalt

+: hoher Gehalt

-: geringer Gehalt

--: Spuren

k. A.: keine Aussage

<u>Tabelle A3:</u> Ergebnisse der Gaschromatograph/Massenspektrometer-Analyse; Probe Betonverflüssiger 2 (BV2)

Retentionszeit	Substanz-Identifikation	quantitative Aussage
min		ACE AND A CARE TO A CARE AND A CA
	2	3
3,85	Kohlendioxid	k. A.
10,09	nicht identifizierbar	
17,60	Ethanol, 2-(1-methylethoxy)	O
25,18	Kohlenwasserstoff, evtl. Pentamethylheptan	+++

+++: Hauptsubstanz

++: sehr hoher Gehalt

+: hoher Gehalt

o: mittlerer Gehalt

-: geringer Gehalt

--: Spuren

k. A.: keine Aussage

Tabelle A4: Ergebnisse der Gaschromatograph/Massenspektrometer-Analyse; Probe Fließmittel 1 (FM1)

Retentionszeit	Substanz-Identifikation	quantitative Aussage
min		
1	2	3
3,76	Kohlendioxid	k. A.
4,22	Ethanol	
7,20	Aceton	++
7,36	2-Propanol	+++
8,24	2-Methyl-2-propanol	++
9,59	1-Propanol	.++
10,60	2-Butanon	+
12,34	Benzol in Spuren	
14,60	Kohlenstoff (4 C), Sauerstoff, evtl. Methylbutanal/Pentanal	-
16,83	Toluol in Spuren	-
20,66	Ungesättigter Kohlenwasserstoff	+
20,97	Ethylbenzol in Spuren	
21,23	m/p-Xylol in Spuren	
31,91	Kohlenwasserstoff, evtl. Dodekan	+
34,09	Naphthalin	++
36,74	Kohlenwasserstoff, evtl. Tetradecan	++

+++: Hauptsubstanz

++: sehr hoher Gehalt

+: hoher Gehalt

o: mittlerer Gehalt

-: geringer Gehalt

--: Spuren

k. A.: keine Aussage



<u>Tabelle A5:</u> Ergebnisse der Gaschromatograph/Massenspektrometer-Analyse; Probe Fließmittel 2 (FM2)

Retentionszeit	Substanz-Identifikation	quantitative Aussage
min		
1	2	
3,76	Kohlendioxid	k. A.
4,23	Ethanol	+
4,91	Acetaldehyd	++
6,07	Pentan	-
7,16	Dimethoxymethan	+++
7,75	Essigsäureethylester	-0
9,32	Kohlenstoff (4 C), Sauerstoff	_
10,62	2-Butanon	0
14,07	Metylcyclhexan	-
14,52	Kohlenstoff (4 C), Sauerstoff	0
21,31	m/p-Xylol	+
21,67	2-Furancarboxaldehyd	++
25,18	Kohlenwasserstoff,	+++
	evtl. Pentamethylheptan	TTT
27,99	Anilin (Blindwert)	k. A.
34,09	Naphthalin	+++
36,28	Kohlenwasserstoff	++

+++: Hauptsubstanz o: mittlerer Gehalt ++: sehr hoher Gehalt

-: geringer Gehalt

+: hoher Gehalt

--: Spuren

k. A.: keine Aussage

<u>Tabelle A6:</u> Ergebnisse der Gaschromatograph/Massenspektrometer-Analyse; Probe Fließmittel 3 (FM3)

Retentionszeit	Substanz-Identifikation	quantitative Aussage
min		ktoren i samaran dekemberen eta Banaran
	2	1.3
3,54	Kohlendioxid	-
4,68	Acetaldehyd	-
6,95	Aceton	•
7,36	2-Propanol	-
7,92	2-Methyl-2-propanol	-
9,10	Essigsäure	*=
14,3	1,4 Dioxan	+
16,47	Toluol in Spuren	
15,76	evtl. 1,3 Dioxolanderivat	-
16,92	evtl. Dioxolan- oder	
10,92	Dioxanderivat	-
17,36	evtl. Dioxolan- oder	
17,50	Dioxanderivat	-
17,88	evtl. 1,4 Dioxanderivat	-
19,21	evtl. 1,4 Dioxanderivat	
23,66	Kohlenstoff (6 C), Sauerstoff	-
27,51	Anilin (Blindwert)	-
31,58	Kohlenwasserstoff, evtl. Dodekan	-
33,75	Naphthalin	-
37,88	Kohlenwasserstoff (Blindwert)	

+++: Hauptsubstanz

++: sehr hoher Gehalt

-: geringer Gehalt

+: hoher Gehalt

--: Spuren

o: mittlerer Gehalt k. A.: keine Aussage



<u>Tabelle A7:</u> Ergebnisse der Gaschromatograph/Massenspektrometer-Analyse; Probe Luftporenbildner (LP)

PROCESS SANCYCLAST TOWN SURES FOR MINISTER OF THE PROPERTY.	Substanz-Identifikation	quantitative Aussage
min		
f 1	2	3
3,70	Kohlendioxid	k. A.
6,07	Pentan	-
7,20	Aceton	<b>-</b> .
11,21	Chloroform (Blindwert)	k. A.
13,58	1-Butanol	+
14,60	Kohlenstoff (4 C), Sauerstoff evtl. Methybutanal/Pentanal	· <u>-</u>
17,91	Pentanol	+
20,97	Ethylbenzol in Spuren	-
22,12	Hexanol	+
26,14	Heptanol	+
27,99	Anilin (Blindwert)	k. A.
28,40	Ethylhexanol	0
28,89	Kohlenwasserstoff	-
31,98	Kohlenwasserstoff, evtl. Dodekan	+++
34,13	Naphthalin	++
34,41	Kohlenwasserstoff, evtl. Tridecan	0
35,87	Quinolin	0
36,77	Kohlenwasserstoff, evtl. Tetradecan	+++
38,54	Kohlenwasserstoff	+++

+++: Hauptsubstanz o: mittlerer Gehalt

++: sehr hoher Gehalt

+: hoher Gehalt

k. A.: keine Aussage

-: geringer Gehalt

--: Spuren

Tabelle A8: Ergebnisse der Gaschromatograph/Massenspektrometer-Analyse; Probe Beschleuniger (BE)

Retentionszeit	Substanz-Identifikation	quantitative Aussage
min		
1	2	3
3,85	Kohlendioxd	k. A.
17,61	Ethanol, 2-(1-methylethoxy)	++
36,97	Kohlenwasserstoff (Blindwert)	k. A.

+++: Hauptsubstanz

++: sehr hoher Gehalt

+: hoher Gehalt

o: mittlerer Gehalt

. -: geringer Gehalt

--: Spuren

k. A.: keine Aussage

Gaschromatograph/Massenspektrometer-<u>Tabelle A9:</u> Ergebnisse der Analyse; Probe Stabilisierer (ST)

Retentionszeit	Substanz-Identifikation	quantitative Aussage
min		
	2	3
3,82	Kohlendioxd	k. A.
5,58	Pentan	+
7,20	Aceton	=
7,37/49	2-Propanol	++
8,17	2-Methyl-2-propanol	0
9,24	Ameisensäureester	0
10,85	2-Butanol	0
17,60	Ethanol, 2-(1-methylmethoxy)	0
21,79	Ethanol, evtl. 2-propyloxy	-
31,98	Kohlenwasserstoff, evtl. Dodecan	++
34,48	Kohlenwasserstoff, evtl. Tridecan	+++
36,77	Kohlenwasserstoff, evtl. Tetradecan	+++

+++: Hauptsubstanz

++: sehr hoher Gehalt

+: hoher Gehalt

o: mittlerer Gehalt

-: geringer Gehalt

--: Spuren

k. A.: keine Aussage



<u>Tabelle A10</u>: Chemische Zusammensetzungen des verwendeten Zuschlags und der Zemente; Hauptbestandteile

Prüfgröße		Einhei		Gehalt	
		t	CEM I 32,5 R	CEM III/A 32,5	Rhein-Kies- Sand
1		2	3	4	5
Gesamtkohlenstoff,	$CO_2$		2,39	2,10	0,10
Gesamtschwefel,	$SO_3$		n. b.	n.b.	0,09
Chlorid,	C1 <sup>-</sup>	. [	n. b.	0,02	0,009
Freikalk,	$CaO_{frei}$		n. b.	n. b.	n.b.
Natriumoxid,	Na <sub>2</sub> O		0,17	0,17	0,11
Kaliumoxid,	K <sub>2</sub> O	] [	0,71	0,56	0,56
Unlösliches		] [	n. b.	n. b.	96,76
Glühverlust		] . [	2,91	2,90	0,54
Siliciumdioxid,	SiO <sub>2</sub>	NT 9/	20,3	25	97,3
Aluminiumoxid,	$Al_2O_3$	M%	5,53	8,2	1,56
Eisenoxid,	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2,45	1,9	0,41
Calciumoxid,	CaO	] [	62,8	54	0,08
Magnesiumoxid,	MgO		1,34	4,0	0,11
Titandioxid,	TiO <sub>2</sub>		0,37	0,56	0,1
Manganoxid,	MnO	]	0,07	0,15	0
Phosphorpentoxid,	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0,11	0,07	0,01
Chromoxid,	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		n. b.	n. b.	0,004
Vanadiumpentoxid,	$V_2O_5$		0,02	0,01	0,002

Tabelle A11: Zusammensetzungen der im Labor hergestellten Betone sowie einige Frischbetoneigenschaften

Bestandteil/	Einheit	Beton											
Prüfgröße		В0	B1	B2	B3.	B4	B5	В6	<b>⊹B</b> 7	B8	В9	<b>B</b> 10	B11
	$ \cdot $ 2	3	4	5	6,	$I_{-J}$	- 8	9	10	11	12	13	14
CEM I 32,5 R							350						-
CEM III/A 32,5	kg/m³						-		:				350
Rhein-Kies-Sand	Kg/III					1741	-				1925	1833	1731
Wassergehalt					<u> </u>	210		-			140	175	210
w/z-Wert	-					0,6					0,4	0,5	0,6
BV 1			0,6			_	-				0,6	0,6	0,6
BV 2			-	1,0					-				
FM 1					2,3					-			
FM 2	% <sup>2)</sup>			-		0,65			<u>-</u>				
FM 3	/0			-	_		2,2				-		
BE					_		-	2,5		-	-		
LP						_			1,5			_	
ST					•	<u>.</u>				0,6		-	-
Frischbeton- rohdichte	kg/m <sup>3</sup>	2266	2307	2331	2311	2249	2296	2256	2161	2234	2286	2292	2279
LP-Gehalt	Vol%	2,3	2,0	1,1	1,9	4,0	0,7	3,5	7,8	5,0	3,1	2,7	2,5
Ausbreitmaß $a_{10}^{1)}$	cm	47	52	56	60	50	60	44	52	42	40	49	52

10 min nach Wasserzugabe vom Zementgewicht 1)

FM: Fließmittel

2)

BE: Beschleuniger LP: Luftporenbildner ST: Stabilisierer



<u>Tabelle A12:</u> Gesundheits- und umweltrelevante Eigenschaften der untersuchten Stoffe /13/

Substanz	Charakter/Gesundheitsgefährdung
1	
VOC	Die Stoffgruppe der flüchtigen organischen Verbindungen umfaßt eine riesige Zahl von verschiedenen Substanzen:  • Kohlenwasserstoffe (z. B. Alkane, Alkene, Aromaten)  • sauerstoffhaltige VOC (z. B. Alkohole, Ether, organische Säuren)  • schwefel- und stickstoffhaltige VOC (z. B. Thioether, Amine)  • halogenierte VOC (z. B. Perchlorethylen, 1,1,1-Trichlorethan).
Kohlenwasser-	Leichtentzündlich, gesundheitsschädlich, benzinartiger Geruch, wasserun-
stoffe (KW)	löslich
KW Gr.1	< 1 % Aromat und < 5 % n-Hexan
	Hautreizung, Schwindel, schwach wassergefährdend (WGK1)
KW Gr.2	< 25 % Aromat und < 5 % n-Hexan Reizung der Haut, Augen, Atemwege, Gewichtsabnahme, Leberschäden, Nervenschäden, schwach wassergefährdend (WGK1)
KW Gr.3	> 25 % Aromat Reizung der Haut, Augen, Atemwege, Gewichtsabnahme, Leberschäden, Nervenschäden, schwach wassergefährdend (WGK1)
KW Gr.4	> 5 % n-Hexan Reizung der Haut, Augen, Atemwege, Gewichtsabnahme, Leberschäden, Nervenschäden, wassergefährdend (WGK2)
KW Gr.5	< 1 % Aromat und < 5 % n-Hexan und > 25 % Cyclo-/Isohexane Reizung der Haut, Augen, Atemwege, Gewichtsabnahme, Leberschäden, Nervenschäden, schwach wassergefährdend (WGK1)
2-Propanol	leicht entzündlich, nach Alkohol riechend, mit Wasser unbegrenzt mischbar, hautreizend, Übelkeit, Kopfschmerz, Schwindel, Herzrhytmusstörung, Nierenschaden, möglicher Atem- und Herzstillstand
1-Butanol	gesundheitsschädlich, schwach wassergefährdend (WGK1)
Aceton	leichtentzündlich, aromatischer Geruch, mit Wasser vollständig mischbar, sehr flüchtig, reizt Haut, Augen, Atemwege, Kopfschmerzen, Übelkeit, Hornhautschäden, möglicher Atem- und Herzstillstand,
Formaldehyd	Farbloses, stechendes Gas, Reizung der Schleimhäute, Verdacht auf krebserzeugendes Potential, sehr gut wasserlöslich



Tabelle A12: Fortsetzung

Substanz	Charakter/Gesundheitsgefährdung
1	
n-Hexan	leichtentzündlich, gesundheitsschädlich, unlöslich in Wasser, reizt Haut, Augen, Kopfschmerz, Schwindel, Nervenschaden, Muskelschwund, Hirnschaden, möglicher Atem- und Herzstillstand, neurotoxische Wirkung, schwach wassergefährdend (WGK 1)
Toluol	leichtentzündlich, gesundheitsschädlich, aromatischer Geruch, wasserun- löslich, reizt Atemwege, Haut, Augen, Konzentrationsstörung, Nieren- schaden, Hörstörung, Nervenschaden, neurotoxische Wirkung, wasser- gefährdend (WGK 2)
Benzol	leichtentzündlich, giftig, fast wasserunlöslich, aromatischer Geruch, reizt Haut, Atemwege, Bewußtlosigkeit, Hirnfunktionsstörung, Schäden an Leber, Blutbildungsorgane, krebserzeugend, Leukäme, zentrale Atemlähmung, stark wassergefährdend (WGK 3)
Ethylbenzol	leichtentzündlich, gesundheitsschädlich, benzinartiger Geruch, wasserun- löslich, reizt Augen, Haut, Atemwege, Schwindel, Leberschäden, Nieren- schäden, Depression, möglicher Atem- und Herzstillstand, schwach was- sergefährdend (WGK 1)
Xylol	leichtentzündlich, gesundheitsschädlich, süßlicher Geruch, wasserunlöslich, flüchtig, reizt Augen, Atemwege, Haut, zentrale Atemlähmung, Bewußtlosigkeit, wassergefährdend (WGK 2)
Styrol	gesundheitsschädlich, angenehm süßlich riechend, wasserunlöslich, reizt Haut, Atemwege, Augen, Übelkeit, Gleichgewichtsstörungen, Nervenschäden, Hirnfunktionsstörung, chronische Bronchitis, wassergefährdend (WGK 2)
Naphthalin	gesundheitsschädlich, riecht nach Mottenpulver oder Teer, wasserunlöslich, Reizung der Augen, Atemwege, Haut, Hautentzündung, Schädigung der Hornhaut, Leber, Nieren, Blut, geringe Giftwirkung, wassergefährdend (WGK 2)

KW Gruppe 1-5 gemäß /13/



Tabelle A13: Angaben zu den Analyseverfahren

Parameter	Einheit.	Bestimmungs- grenze	Analyseverfahren
1	2	3. 3.	4
	Untersuc	hung der reinen	BZM
VOC	mg/m <sup>3</sup>	0,0001	GC/MS
Formaldehyd	mg/m	0,2	GC/MS
	Prüfka	mmeruntersuchu	ng
VOC	mg/m <sup>3</sup>	0,0001	Desorption,
Formaldehyd	mig/m	0,2	anschließend GC/MS

Tabelle A14: Scanbereiche der in den Prüfkammeruntersuchungen detektierten Stoffen; Massenspektroskopie nach vorheriger gaschromatographischer Trennung

Scan <sup>1</sup> )	Verbindung
	2
226	2-Propanol
239	Aceton
280	n-Hexan
356	Benzol
370	1-Butanol
603	Toluol
773	Silikon
888	Ethylbenzol
911	m/p-Xylol
974	Styrol
980	o-Xylol
1570	Naphtalin
600-2000	Kohlenwasserstoffe

1) Gerätetaktung



<u>Tabelle A15:</u> Prüfkammermethode; Kohlenwasserstoff-Konzentration in der Prüfkammer in Abhängigkeit von der Entnahmezeit und dem Betonzusatzmittel

Beton		B0	B1	B2 1	В3	- B4	B5	
Zementart	CEM			I 32	,5 R		AND NACE	
w/z				0	,6			
Betonzusatz	mittel		BV1	BV2	FM1	FM2	FM3	
Einheit				mg	/m³			
		2	3	4	5	6 .	7	
	01)	1,5	1,85	0,06	1,57	0,54	0,63	
	1 <sup>2)</sup>	0,92	6,83 <sup>6)</sup>	0,04	0,64	0,1	0,29	
Entnahme-	2 <sup>2)</sup>	0,22	0,13	0,14	0,1	1,4	0,06	
zeit in d	7 <sup>2)</sup>	0,02	0,06	0,02	0,42	0,28	0,20	
	14 <sup>2)</sup>	0,07	0,04	0,01	0,25	0,02	0,18	
	28 <sup>5)</sup>	0.04	0,03	n.b.	n. b.	n. b.	n. b.	
Beton		B6 :	B7	B8	B9	B10	B11	
Zementart	CEM		I 32,5 R					
w/z			0,6		0,4	0,5	0,6	
Betonzusatz	mittel	BE	LP	ST		BV1		
Einheit		$mg/m^3$						
	01)	0,45	0,38	0,51	1,29	1,27	0,44	
- -	1 <sup>2)</sup>	0,05	0,76	1,54	0,35	2,33	0,27	
Entnahme-	2 <sup>2)</sup>	0,06	0,22	0,89	0,22	1,37	0,16	
zeit in d	7 <sup>3)</sup>	0,06	0,31	0,92	0,33	1,11	0,25	
	14 <sup>4)</sup>	0,18	0,01	0,32	n. b.	0,6	n.b.	
	28 <sup>5)</sup>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0,28	n.b.	

FM: Fließmittel

BE: Beschleuniger

LP: Luftporenbildner

ST: Stabilisierer

1) 1 h nach Herstellung; Meßdauer 60 min

2) 23 h lüften, Meßdauer 60 min

3) 5 d lüften, Meßdauer 60 min

4) 7 d lüften, Meßdauer 60 min

5) 14 d lüften, Meßdauer 60 min

6) Kontamination durch externe Einflüsse



<u>Tabelle A16:</u> Prüfkammermethode; 2-Propanol-Konzentration in der Prüfkammer in Abhängigkeit von der Entnahmezeit und dem Betonzusatzmittel

Beton		B0 .	B1	·B2	B3	B4	B5	
Zementart	CEM	and the second s		I 32	,5 R			
w/z					,6	Kara Salaha		
Betonzusatz	mittel	inger (= 100 f	BV1	BV2	FM1	FM2	FM3	
Einheit			741 (1) -741 (1) -3210 (1) (1) (1)	mg	/m³			
1		2	3	4	5	6	7	
	01)	0,030	0,048	0,020	0,015	0,040	0,010	
	1 <sup>2)</sup>	0,037	0,064	<0,0001	0,020	0,032	0,016	
Entnahme-	2 <sup>2)</sup>	0,365 <sup>6)</sup>	0,014	0,001	0,010	0,004	0,006	
zeit in d	7 <sup>2)</sup>	0,007	0,009	<0,0001	0,011	0,004	0,004	
	14 <sup>2)</sup>	0,005	0,007	<0,0001	0,004	0,002	0,001	
	28 <sup>5)</sup>	0,003	0,002	n.b.	n. b.	n. b.	n. b.	
Beton		B6	B7	B8	-B9	B10	B11	
Zementart	CEM			132,5 R			III/A 32,5	
w/z			0,6		0,4	0,5	0,6	
Betonzusatz	mittel	BE	LP	ST		BV1		
Einheit		$ m mg/m^3$						
	01)	0,006	0,066	0,153	0,024	0,048	0,014	
	1 <sup>2)</sup>	0,007	0,015	0,032	0,200	0,094	0,188	
Entnahme-	2 <sup>2)</sup>	0,003	0,006	0,012	0,018	0,466 <sup>6)</sup>	0,012	
zeit in d	7 <sup>3)</sup>	0,004	0,376	0,058	0,028	0,026	0,022	
	144)	0,005	<0,0001	0,008	n. b.	0,008	n.b.	
	28 <sup>5)</sup>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0,001	n. b.	

FM: Fließmittel

BE: Beschleuniger

LP: Luftporenbildner

ST: Stabilisierer

1) 1 h nach Herstellung; Meßdauer 60 min

2) 23 h lüften, Meßdauer 60 min

3) 5 d lüften, Meßdauer 60 min

4) 7 d lüften, Meßdauer 60 min

5) 14 d lüften, Meßdauer 60 min

6) Kontamination durch externe Einflüsse



<u>Tabelle A17:</u> Prüfkammermethode; Aceton-Konzentration in der Prüfkammer in Abhängigkeit von der Entnahmezeit und dem Betonzusatzmittel

Beton		B0 :	. B1	B2	B3	B4	B5			
Zementart	CEM			132	,5 R					
w/z			0,6							
Betonzusatz	mittel		BV1	BV2	FM1	FM2	FM3			
Einheit			ale de la companya d La companya de la companya del companya de la companya del companya de la companya del la companya de la	mg	$m^3$					
		2	3	4	5	6	7			
	01)	0,005	0,005	<0,0001	0,001	0,008	0,003			
	1 <sup>2)</sup>	0,007	0,006	<0,0001	0,002	0,004	0,002			
Entnahme-	2 <sup>2)</sup>	0,008	0,001	<0,0001	0,002	<0,0001	0,002			
zeit in d	$7^{2)}$	0,001	0,001	<0,0001	0,008	<0,0001	<0,0001			
	14 <sup>2)</sup>	0,002	0,001	<0,0001	0,004	<0,0001	<0,0001			
	28 <sup>5)</sup>	0,001	0,001	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.			
Beton		B6	B7	<b>B</b> 8	B9	B10	B11			
Zementart	CEM			I 32,5 R			III/A 32,5			
w/z		Productive residencia	0,6		0,4	0,5	0,6			
Betonzusatz	mittel	BE	LP	ST		BV1				
Einheit				mg	/m³					
	01)	0,0008	0,001	0,002	<0,0001	0,007	0,002			
	1 <sup>2)</sup>	0,0006	<0,0001	<0,0001	0,004	0,007	0,006			
Entnahme- zeit in d	2 <sup>2)</sup>	0,0003	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,007	<0,0001			
	7 <sup>3)</sup>	0,0003	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,004	<0,0001			
	14 <sup>4)</sup>	<0,0001	<0,0001	<0,0001	n. b.	0,004	n. b.			
	28 <sup>5)</sup>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0,003	n.b.			

FM: Fließmittel

BE: Beschleuniger

LP: Luftporenbildner

ST: Stabilisierer

1) 1 h nach Herstellung; Meßdauer 60 min

2) 23 h lüften, Meßdauer 60 min

3) 5 d lüften, Meßdauer 60 min

4) 7 d lüften, Meßdauer 60 min



<u>Tabelle A18:</u> Prüfkammermethode; n-Hexan-Konzentration in der Prüfkammer in Abhängigkeit von der Entnahmezeit und dem Betonzusatzmittel

Beton		В0	<b>B</b> 1	B2	B3	B4	B5
Zementart	CEM	10.65		I 32	,5 R		18-hr-1922
w/z				0.0	,6		
Betonzusatz	mittel	tel - BV1 BV2 FM1			FM2	FM3	
Einheit				mg	/m³		
1		2	3	4	5	6	7
	01)	0,004	0,015	0,007	0,007	<0,0001	0,005
	1 <sup>2)</sup>	0,001	0,011	<0,0001	0,003	<0,0001	0,003
Entnahme-	2 <sup>2)</sup>	<0,0001	0,001	<0,0001	0,0003	<0,0001	0,0008
zeit in d	7 <sup>2)</sup>	<0,0001	0,001	<0,0001	0,0001	<0,0001	<0,0001
	14 <sup>2)</sup>	<0,0001	0,001	<0,0001	0,0001	<0,0001	<0,0001
	28 <sup>5)</sup>	<0,0001	0,001	n. b.	n. b.	n. b.	n.b.
Beton		B6	B7	B8	B9	B10	B11 .
Zementart	CEM			I 32,5 R			III/A 32,5
w/z			-0,6		0,4	0,5	0,6
Betonzusatz	mittel	BE	LP.	ST		BV1	
Einheit			rs 900 garage 1 1 Egypt Photos	<b>m</b> g	/m³		
	01)	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,006	<0,0001
	1 <sup>2)</sup>	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,008	<0,0001
Entnahme- zeit in d	2 <sup>2)</sup>	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,005	<0,0001
	7 <sup>3)</sup>	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,004	<0,0001
	14 <sup>4)</sup>	<0,0001	<0,0001	<0,0001	n. b.	0,004	n. b.
	28 <sup>5)</sup>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0,003	n. b.

FM: Fließmittel

BE: Beschleuniger

LP: Luftporenbildner

ST: Stabilisierer

1) 1 h nach Herstellung; Meßdauer 60 min

2) 23 h lüften, Meßdauer 60 min

3) 5 d lüften, Meßdauer 60 min

4) 7 d lüften, Meßdauer 60 min



<u>Tabelle A19:</u> Prüfkammermethode; Benzol-Konzentration in der Prüfkammer in Abhängigkeit von der Entnahmezeit und dem Betonzusatzmittel

Beton		B0	B1	B2	B3	B4	B5
Zementart	CEM		neggenpage nggjenjake ete	I-32	,5 R		digir galiah actio activity
w/z				0,	6		
Betonzusatz	mittel		BV1	BV2	FM1	FM2	FM3
Einheit				mg/	$ m /m^{3}$		
		2	3	4	5	6	7
	01)	0,002	0,0004	<0,0001	0,0002	0,008	0,0003
·	1 <sup>2)</sup>	0,002	0,0004	<0,0001	0,0002	0,005	0,002
Entnahme-	2 <sup>2)</sup>	0,001	0,0003	<0,0001	0,0002	0,005	0,0003
zeit in d	7 <sup>2)</sup>	0,001	0,0003	<0,0001	0,0003	0,006	0,002
	14 <sup>2)</sup>	0,001	0,0002	<0,0001	0,0002	<0,0001	0,0002
	28 <sup>5)</sup>	0,001	0,0001	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Beton	. The property of Section	B6	B7	<b>B</b> 8	B9	B10	<b>B</b> 11
Zementart	CEM			I 32,5 R	dis (		III/A 32,5
w/z			0,6		0,4	0,5	0,6
Betonzusatz	mittel	BE	EP	ST		BV1	
Einheit				mg	/m³		mes en properties de la company de la compan
	01)	0,006	0,007	0,007	0,006	0,004	0,004
	1 <sup>2)</sup>	0,005	0,007	0,014	0,005	0,005	0,004
Entnahme-	2 <sup>2)</sup>	0,004	0,004	0,005	0,006	0,003	0,006
zeit in d	7 <sup>3)</sup>	0,005	0,005	0,011	0,005	0,002	0,005
	14 <sup>4)</sup>	0,0002	<0,0001	0,0004	n. b.	0,001	n. b.
	28 <sup>5)</sup>	n. b.	n. b.	n.b.	n. b.	0,001	n.b.

FM: Fließmittel

BE: Beschleuniger

LP: Luftporenbildner

ST: Stabilisierer

1) 1 h nach Herstellung; Meßdauer 60 min

2) 23 h lüften, Meßdauer 60 min

3) 5 d lüften, Meßdauer 60 min

4) 7 d lüften, Meßdauer 60 min



<u>Tabelle A20:</u> Prüfkammermethode; 1-Butanol-Konzentration in der Prüfkammer in Abhängigkeit von der Entnahmezeit und dem Betonzusatzmittel

Beton		B0	B1	B2	B3 ]	B4	B5
Zementart	CEM	Maria de Sala de Cara		I 32	,5 R		
w/z				0.	,6		anna an Charagas
Betonzusatz	mittel		BV1	BV2	FM1	FM2	FM3
Einheit				mg	/m³		
1		2	3	4	5	6	7
	01)	0,006	0,012	0,127	0,001	0,011	0,002
	1 <sup>2)</sup>	0,004	0,009	<0,0001	0,002	0,008	0,002
Entnahme-	2 <sup>2)</sup>	0,003	0,001	<0,0001	0,002	0,008	0,001
zeit in d	7 <sup>2)</sup>	0,001	0,002	<0,0001	0,003	0,009	0,001
	14 <sup>2)</sup>	0,003	0,001	<0,0001	0,001	<0,0001	0,001
	28 <sup>5)</sup>	0,001	0,001	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Beton		B6	- B7	B8	: B9	B10	B11
Zementart	CEM			I 32,5 R			III/A 32,5
w/z		en e	0,6		0,4	0,5	0,6
Betonzusatz	mittel	BE	i EP	ST		BV1	
Einheit				mg	/m³	en en periodi	
	01)	0,012	0,232	0,015	0,025	0,005	0,004
	1 <sup>2)</sup>	0,011	0,024	0,066	0,01	0,002	0,015
Entnahme-	2 <sup>2)</sup>	0,008	0,012	0,023	0,021	0,002	0,015
zeit in d	$7^{3)}$	0,011	0,019	0,061	0,018	0,001	0,018
	14 <sup>4)</sup>	<0,0001	<0,0001	0,014	n.b.	0,001	n. b.
	28 <sup>5)</sup>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0,001	n. b.

FM: Fließmittel

BE: Beschleuniger

LP: Luftporenbildner

ST: Stabilisierer

1) 1 h nach Herstellung; Meßdauer 60 min

2) 23 h lüften, Meßdauer 60 min

3) 5 d lüften, Meßdauer 60 min

4) 7 d lüften, Meßdauer 60 min



<u>Tabelle A21:</u> Prüfkammermethode; Toluol-Konzentration in der Prüfkammer in Abhängigkeit von der Entnahmezeit und dem Betonzusatzmittel

Beton		B0	. B1	B2.	B3 🕝	⊩B4	B5		
Zementart	CEM			I 32	,5 R				
w/z			0,6						
Betonzusatz	mittel		BV1	BV2	FM1	FM2	FM3		
Einheit		$ m mg/m^3$							
$\mathbf{i}$		2	3	4	-5	6	7		
	01)	0,012	0,004	n. b.	0,003	0,034	0,003		
	1 <sup>2)</sup>	0,005	0,003	n. b.	0,013	0,02	0,005		
Entnahme-	2 <sup>2)</sup>	0,004	0,003	n. b.	0,003	0,011	0,002		
zeit in d	7 <sup>2)</sup>	0,002	0,003	n. b.	0,003	0,016	0,004		
	14 <sup>2)</sup>	0,003	0,002	n. b.	0,001	0,004	0,002		
	28 <sup>5)</sup>	0,001	0,001	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.		
Beton		B6	B7	B8	B9	B10	B11		
Zementart	CEM	franciska kar		I 32,5 R			III/A 32,5		
w/z			0,6		0,4	0,5	0,6		
Betonzusatz	mittel	BE	LP	ST		BV1			
Einheit	900			mg	/m³				
	01)	0,028	0,028	0,027	0,024	0,015	0,01		
	1 <sup>2)</sup>	0,018	0,019	0,068	0,043	0,013	0,033		
Entnahme-	2 <sup>2)</sup>	0,01	0,006	0,011	0,023	0,01	0,021		
zeit in d	7 <sup>3)</sup>	0,01	0,013	0,049	0,014	0,008	0,01		
	14 <sup>4)</sup>	0,003	n. b.	0,034	n. b.	0,002	n. b.		
	28 <sup>5)</sup>	n.b.	n. b.	n.b.	n.b.	0,001	n. b.		

FM: Fließmittel

BE: Beschleuniger

LP: Luftporenbildner

ST: Stabilisierer

1) 1 h nach Herstellung; Meßdauer 60 min

2) 23 h lüften, Meßdauer 60 min

3) 5 d lüften, Meßdauer 60 min

4) 7 d lüften, Meßdauer 60 min



<u>Tabelle A22:</u> Prüfkammermethode; Ethylbenzol-Konzentration in der Prüfkammer in Abhängigkeit von der Entnahmezeit und dem Betonzusatzmittel

Beton	264	B0	B1-	B2	B3	B4	B5 4
Zementart	CEM			132	,5 R		
w/z			1 12 19 kg 1 14 kg 15	11.44 (-1.16)	,6		
Betonzusatz	mittel		BV1	BV2	FM1	FM2	FM3
Einheit				mg	/m³		
1		2	3	4	5	6	7
	01)	0,003	0,0006	<0,0001	<0,0001	0,004	<0,0001
	1 <sup>2)</sup>	0,001	0,0002	<0,0001	<0,0001	0,002	<0,0001
Entnahme-	2 <sup>2)</sup>	0,0009	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,001	<0,0001
zeit in d	7 <sup>2)</sup>	0,001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,002	0,01
	14 <sup>2)</sup>	0,0005	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
	28 <sup>5)</sup>	0,0001	<0,0001	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Beton		<b>B6</b>	<b>B</b> 7	B8	B9	<b>B</b> 10	B11
Zementart	CEM			I 32,5 R			III/A 32,5
w/z			-0,6		0,4	0,5	0,6
Betonzusatz	mittel	BE	LP :	ST		BV1	
Einheit			n (Karly Sill)	mg	/m³	or de la	
	01)	0,003	0,003	0,002	0,002	0,003	0,002
	1 <sup>2)</sup>	0,002	0,004	0,012	0,002	0,003	0,001
Entnahme-	2 <sup>2)</sup>	0,001	0,001	0,002	0,003	0,005	0,003
zeit in d	7 <sup>3)</sup>	0,002	0,003	0,009	0,003	0,0009	0,002
	14 <sup>4)</sup>	<0,0001	<0,0001	0,0006	n.b.	0,002	n.b.
	28 <sup>5)</sup>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0,0001	n. b.

FM: Fließmittel

BE: Beschleuniger

LP: Luftporenbildner

ST: Stabilisierer

1) 1 h nach Herstellung; Meßdauer 60 min

2) 23 h lüften, Meßdauer 60 min

3) 5 d lüften, Meßdauer 60 min

4) 7 d lüften, Meßdauer 60 min



<u>Tabelle A23:</u> Prüfkammermethode; m,p-Xylol-Konzentration in der Prüfkammer in Abhängigkeit von der Entnahmezeit und dem Betonzusatzmittel

Beton		B0.	B1	: B2	B3	B4	.B5
Zementart	CEM	Tilbe hijara		132	,5 R		A Calcarding
w/z			TOTAL Chief Parcel	0	,6.		Barrell June
Betonzusatz	mittel	epusta i suori suo 3 Erita di Santa	BV1	BV2	FM1	FM2	FM3
Einheit				mg	/m³		
1		2	3	4	5	6	7
	01)	0,004	0,0007	<0,0001	<0,0001	0,012	<0,0001
	1 <sup>2)</sup>	0,002	0,0004	<0,0001	<0,0001	0,005	<0,0001
Entnahme-	2 <sup>2)</sup>	0,002	0,0002	<0,0001	<0,0001	0,003	<0,0001
zeit in d	$7^{2)}$	0,002	<0,0001	<0,0001	0,0001	0,005	0,005
	14 <sup>2)</sup>	0,001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
	28 <sup>5)</sup>	0,0005	<0,0001	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Beton		В6	<b>B</b> 7	B8	B9	B10	B11
Zementart	CEM			I 32,5 R			III/A 32,5
w/z			0,6		0,4	0,5	0,6
Betonzusatz	mittel	BE	LP	ST		BV1	
Einheit				mg	$/\mathrm{m}^{3}$		
	01)	0,009	0,009	0,007	0,005	0,005	0,005
	1 <sup>2)</sup>	0,004	0,01	0,031	0,007	0,007	0,005
Entnahme-	2 <sup>2)</sup>	0,003	0,004	0,005	0,008	0,006	0,008
zeit in d	7 <sup>3)</sup>	0,005	0,007	0,02	0,008	0,003	0,007
	14 <sup>4)</sup>	0,001	<0,0001	0,002	n. b.	0,003	n. b.
	28 <sup>5)</sup>	n. b.	n.b.	n. b.	n. b.	0,001	n.b.

1) 1 h nach Herstellung; Meßdauer 60 min

FM: Fließmittel

2) 23 h lüften, Meßdauer 60 min

BE: Beschleuniger

3) 5 d lüften, Meßdauer 60 min

LP: Luftporenbildner

4) 7 d lüften, Meßdauer 60 min

ST: Stabilisierer



Prüfkammermethode; Styrol-Konzentration in der Prüfkammer in Ab-Tabelle A24: hängigkeit von der Entnahmezeit und dem Betonzusatzmittel

Beton		В0	B1	B2	B3	B4	B5
Zementart	CEM		iaus de la composition della c	I 32	,5 R		100 mm (100 mm) (100
w/z				omination at $0$	,6		
Betonzusatz	mittel		BV1	BV2	FM1	FM2	FM3
Einheit				mg	$m^3$		
1		2	3	4	5	6	7
	01)	0,0004	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0001	<0,0001
·	1 <sup>2)</sup>	0,0003	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Entnahme-	$2^{2)}$	0,0002	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
zeit in d	7 <sup>2)</sup>	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
	14 <sup>2)</sup>	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
	28 <sup>5)</sup>	<0,0001	<0,0001	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Beton		<b>B</b> 6	B7	B8	В9	B10	B11
Zementart	CEM			I 32,5 R			III/A 32,5
w/z			.0,6		0,4	0,5	0,6
Betonzusatz	mittel	BE	LP	ST	autoropolista (Principio de Noto e april 1995 e april 1995)	BV1	
Einheit				<b>m</b> g	$ m /m^3$		
	01)	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0006	<0,0001
	1 <sup>2)</sup>	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,001	<0,0001
Entnahme-	2 <sup>2)</sup>	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0006	<0,0001
zeit in d	7 <sup>3)</sup>	<0,0001	<0,0001	0,0006	0,0002	0,0003	<0,0001
	14 <sup>4)</sup>	<0,0001	<0,0001	<0,0001	n. b.	0,0003	n. b.
	28 <sup>5)</sup>	n. b.	n. b.	n.b.	n. b.	<0,0001	n.b.

1) 1 h nach Herstellung; Meßdauer 60 min

FM: Fließmittel

2) 23 h lüften, Meßdauer 60 min

BE: Beschleuniger

3) 5 d lüften, Meßdauer 60 min

LP: Luftporenbildner

4) 7 d lüften, Meßdauer 60 min

ST: Stabilisierer



Prüfkammermethode; o-Xylol-Konzentration in der Prüfkammer in Ab-Tabelle A25: hängigkeit von der Entnahmezeit und dem Betonzusatzmittel

Beton		В0	<b>B</b> 1	B2	B3	<b>B</b> 4	B5
Zementart	CEM			I 32	,5 R		
w/z			rus complete district	0	,6:		
Betonzusatz	mittel		BV1	BV2	FM1	FM2	FM3
Einheit				mg	/m³		1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000
		$\mathbf{\hat{z}}$	3	4	5	6	7
	01)	0,001	0,0001	<0,0001	<0,0001	0,004	<0,0001
	1 <sup>2)</sup>	0,0008	0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Entnahme-	2 <sup>2)</sup>	0,0006	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0005	<0,0001
zeit in d	7 <sup>2)</sup>	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
	14 <sup>2)</sup>	0,0003	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
	28 <sup>5)</sup>	<0,0001	<0,0001	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Beton		B6	B/7	B8	В9	B10	<b>B</b> 11
Zementart	CEM		lija jed vl <sub>a</sub> nja Lijese n	I 32,5 R		III/A 32,5	
w/z			0,6		0,4	0,5	0,6
Betonzusatz	mittel	BE	LP	ST	agicheligas (2015). Nationalis	BV1	en de en de la persona de la composición del composición de la composición del composición de la composición de la composición de la composición del composición de la composición de la composición del composici
Einheit				mg	$ m /m^3$		enges, d. 1992 sept. 142 Palatin Salah Calendar
	01)	0,002	0,002	0,001	0,001	0,002	0,0008
	1 <sup>2)</sup>	0,001	0,002	0,008	0,001	0,002	0,001
Entnahme-	2 <sup>2)</sup>	0,0004	0,0005	0,001	0,002	0,002	0,002
zeit in d	7 <sup>3)</sup>	<0,0001	0,0001	0,005	0,002	0,0008	0,001
	14 <sup>4)</sup>	<0,0001	<0,0001	0,0003	n. b.	0,0008	n.b.
	28 <sup>5)</sup>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	<0,0001	n.b.

FM: Fließmittel

BE: Beschleuniger

Luftporenbildner LP:

ST: Stabilisierer 1) 1 h nach Herstellung; Meßdauer 60 min

2) 23 h lüften, Meßdauer 60 min

3) 5 d lüften, Meßdauer 60 min

4) 7 d lüften, Meßdauer 60 min



<u>Tabelle A26:</u> Prüfkammermethode; Naphthalin-Konzentration in der Prüfkammer in Abhängigkeit von der Entnahmezeit und dem Betonzusatzmittel

Beton		B0	<b>B</b> 1.	B2	B3	B4	B5
Zementart	CEM			1.32	,5 R	1.76 (10)	
w/z				0	,6		
Betonzusatz	mittel		BV1	BV2	FM1	FM2	FM3
Einheit				mg	/m³		
		2	3	4	5	6	7
	01)	0,0005	0,002	<0,0001	<0,0001	0,0002	<0,0001
	1 <sup>2)</sup>	0,0004	0,001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Entnahme-	2 <sup>2)</sup>	0,0002	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
zeit in d	7 <sup>2)</sup>	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
	14 <sup>2)</sup>	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
	28 <sup>5)</sup>	<0,0001	<0,0001	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Beton		B6	B7	- B8	B9	B10	B11
Zementart	CEM			I 32,5 R			III/A 32,5
w/z			0,6		0,4	0,5	0,6
Betonzusatz	mittel	BE	LP	ST	in Section (Mary Section )	BV1	
Einheit				mg	$/\mathrm{m}^3$		
	01)	<0,0001	0,0002	0,0004	0,0003	0,0006	<0,0001
	1 <sup>2)</sup>	<0,0001	0,0004	0,001	0,0003	0,001	<0,0001
Entnahme-	2 <sup>2)</sup>	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0008	<0,0001
zeit in d	7 <sup>3)</sup>	<0,0001	<0,0001	0,0006	<0,0001	0,0002	<0,0001
	144)	<0,0001	<0,0001	<0,0001	n.b.	0,0002	n.b.
	28 <sup>5)</sup>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	<0,0001	n. b.

FM: Fließmittel

BE: Beschleuniger

LP: Luftporenbildner

ST: Stabilisierer

1) 1 h nach Herstellung; Meßdauer 60 min

2) 23 h lüften, Meßdauer 60 min

3) 5 d lüften, Meßdauer 60 min

4) 7 d lüften, Meßdauer 60 min



<u>Tabelle A27:</u> Prüfkammermethode; Formaldehyd-Konzentration in der Prüfkammer in Abhängigkeit von der Entnahmezeit und dem Betonzusatzmittel

Beton		<b>B</b> 0	B1	B2	B3	B4	B5
Zementart	CEM		r i entrediga.	132	,5 R		
w/z			December 19	deposit of	,6		
Betonzusatz	mittel		BV1	BV2	FM1	FM2	FM3
Einheit				mg	/m³		
1		2	3	4	5	6	7
	01)	<0,2	<0,2	0,3	<0,2	<0,2	<0,2
	1 <sup>2)</sup>	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Entnahme-	2 <sup>2)</sup>	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
zeit in d	7 <sup>2)</sup>	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,2
	14 <sup>2)</sup>	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,2
	28 <sup>5)</sup>	<0,2	<0,2	n.b.	<0,2	<0,2	0,3
Beton		B6	B7	B8	B9	<b>B</b> 10	BII
Zementart	CEM			I 32,5 R			III/A 32,5
w/z			0,6	The Mark Tops of Sudding	0,4	0,5	0,6
Betonzusatz	mittel	BE	LP	ST		BV1	menter en la responsación de la companya de la comp
Einheit				<b>m</b> g	/m³		
	01)	<0,2	0,4	0,3	<0,2	<0,2	<0,2
	1 <sup>2)</sup>	<0,2	0,2	0,4	<0,2	<0,2	<0,2
Entnahme-	2 <sup>2)</sup>	<0,2	0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
zeit in d	7 <sup>3)</sup>	0,2	<0,2	0,3	<0,2	<0,2	<0,2
	14 <sup>4)</sup>	<0,2	<0,2	0,2	n. b.	<0,2	n.b.
	28 <sup>5)</sup>	n. b.	n.b.	n.b.	n. b.	n. b.	n. b.

FM: Fließmittel

BE: Beschleuniger

LP: Luftporenbildner

ST: Stabilisierer

1) 1 h nach Herstellung; Meßdauer 60 min

2) 23 h lüften, Meßdauer 60 min

3) 5 d lüften, Meßdauer 60 min

4) 7 d lüften, Meßdauer 60 min



Tabelle A28: VOC Richtwerte /21, 38/

Einheit	TA-Luft /38/	MAK /2/ TRGS 900
		zwert
	. mg	/m²
1	2	3
2-Propanol		980
Aceton	- ,	1200
n-Hexan		180
Benzol	5	3,2
1-Butanol	-	300
Toluol	0,1	190
Ethylbenzol	0,1	440
m/p-Xylol	0,1	440
Styrol	-	85
o-Xylol	0,1	440
Naphthalin		50
KW <sup>1)</sup>	<u>-</u>	-
Formaldehyd	20	0,6

<sup>1)</sup> Kohlenwasserstoffe



<u>Tabelle A29:</u> Maximale Immissionskonzentration für die Bodenluft nach /21/

Bodenluft	Benzol	Toluol	Xylole (alle Isomere)
78 <b>2</b> 7		mg/m³	
1	2	3	4
MIK <sub>K</sub>	10	60	60
MIK <sub>D</sub>	3	20	20

 $MIK_K$ : Maximale Immissionskonzentration (kurzfristig)  $MIK_K$ : Maximale Immissionskonzentration (Dauer)

Tabelle A30: Gehalte von Aromaten in der Außenluft nach /41/ und Ergebnisse des ibac

Außenluft	Benzol	Toluol	Ethylbenzol	Xylole (alle Isomere)
	$\mu g/m^3$			
	2	113	4	5
durchschnittliche Jahresmittel- werte der Hintergrundmeßpunk- te Großraum Stuttgart 1996	4,1 – 4,5	12,9 – 12,4	-	-
Gelände des FMPA Stuttgart am 05.06.1998	$13,6 \pm 3,8$	$14,2 \pm 4,3$	$12,2 \pm 3,5$	38,4 ± 11,8
Gelände des ibac in Aachen am 18.01.2000	1,0	4,0	1,0	1,4

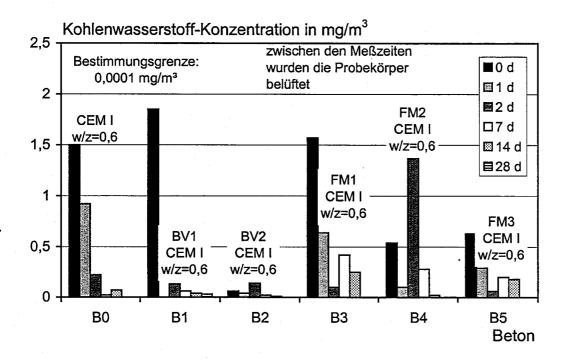


Bild B1: Emissionen aus Betonen mit Betonzusatzmitteln; Ergebnisse der Prüfkammermethode der Betone B0-B5; Kohlenwasserstoff-Konzentration in Abhängigkeit von der Meßzeit

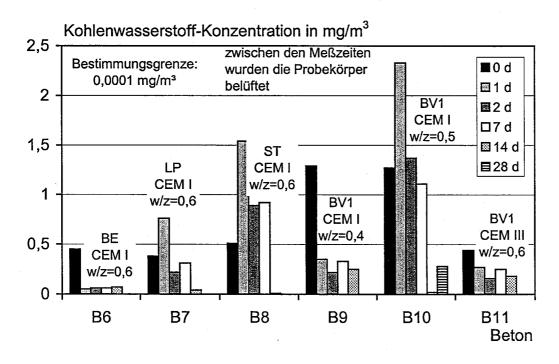


Bild B2: Emissionen aus Betonen mit Betonzusatzmitteln; Ergebnisse der Prüfkammermethode der Betone B6-B11; Kohlenwasserstoff-Konzentration in Abhängigkeit von der Meßzeit

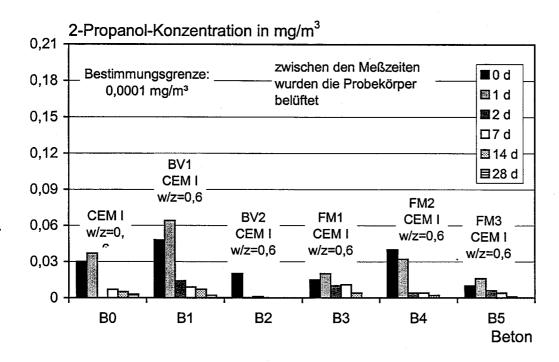


Bild B3: Emissionen aus Betonen mit Betonzusatzmitteln; Ergebnisse der Prüfkammermethode der Betone B0 – B5; 2-Propanol-Konzentration in Abhängigkeit von der Meßzeit

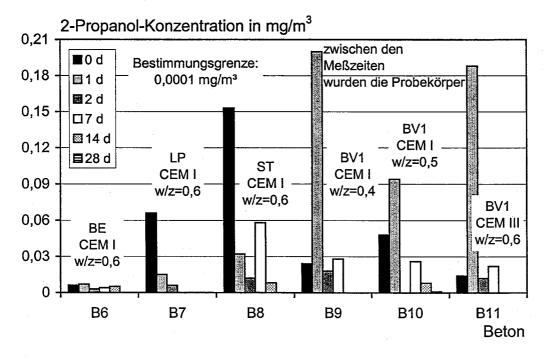


Bild B4: Emissionen aus Betonen mit Betonzusatzmitteln; Ergebnisse der Prüfkammermethode der Betone B6-B11; 2-Propanol-Konzentration in Abhängigkeit von der Meßzeit



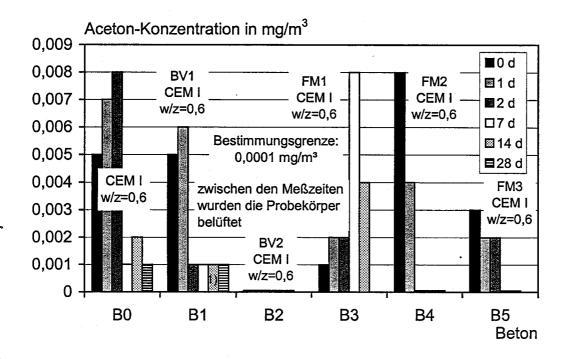


Bild B5: Emissionen aus Betonen mit Betonzusatzmitteln; Ergebnisse der Prüfkammermethode der Betone B0 – B5; Aceton-Konzentration in Abhängigkeit von der Meßzeit

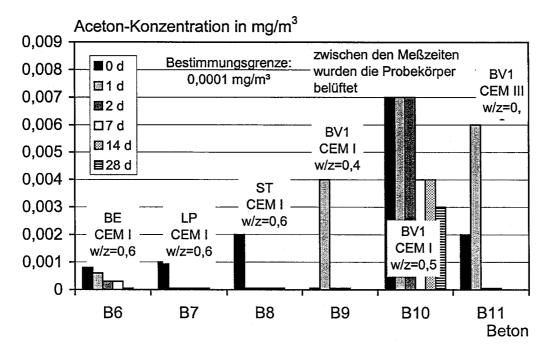


Bild B6: Emissionen aus Betonen mit Betonzusatzmitteln; Ergebnisse der Prüfkammermethode der Betone B6-B11; Aceton-Konzentration in Abhängigkeit von der Meßzeit

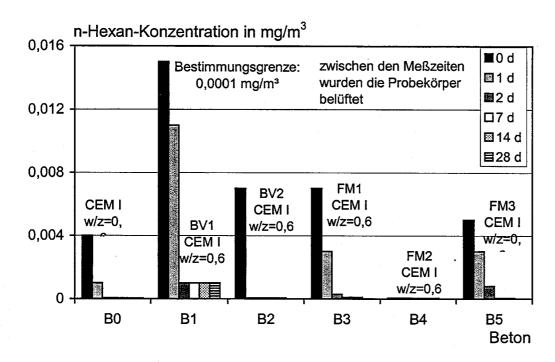


Bild B7: Emissionen aus Betonen mit Betonzusatzmitteln; Ergebnisse der Prüfkammermethode der Betone B0 – B5; n-Hexan-Konentration in Abhängigkeit von der Meßzeit

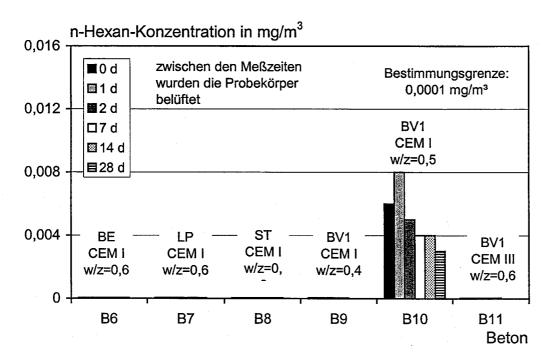


Bild B8: Emissionen aus Betonen mit Betonzusatzmitteln; Ergebnisse der Prüfkammermethode der Betone B6-B11; n-Hexan-Konzentration in Abhängigkeit von der Meßzeit

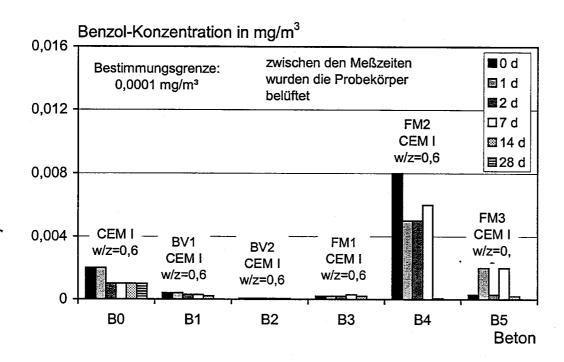


Bild B9: Emissionen aus Betonen mit Betonzusatzmitteln; Ergebnisse der Prüfkammermethode der Betone B0 – B5; Benzol-Konzentration in Abhängigkeit von der Meßzeit

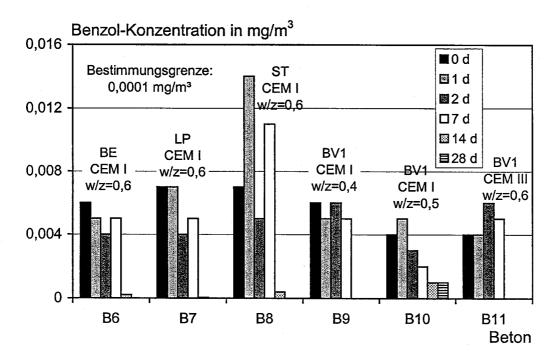


Bild B10: Emissionen aus Betonen mit Betonzusatzmitteln; Ergebnisse der Prüfkammermethode der Betone B6-B11; Benzol-Konzentration in Abhängigkeit von der Meßzeit

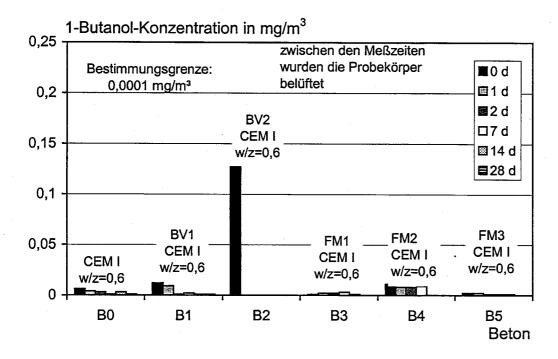


Bild B11: Emissionen aus Betonen mit Betonzusatzmitteln; Ergebnisse der Prüfkammermethode der Betone B0 – B5; 1-Butanol-Konzentration in Abhängigkeit von der Meßzeit

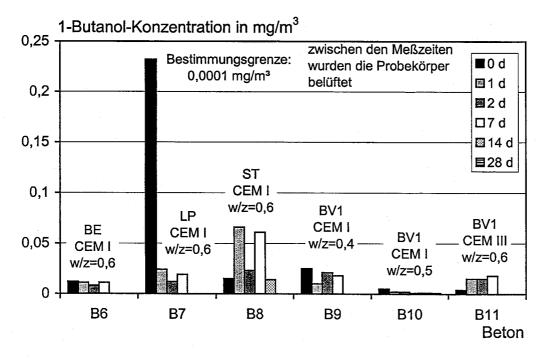


Bild B12: Emissionen aus Betonen mit Betonzusatzmitteln; Ergebnisse der Prüfkammermethode der Betone B6-B11; 1-Butanol-Konzentration in Abhängigkeit von der Meßzeit

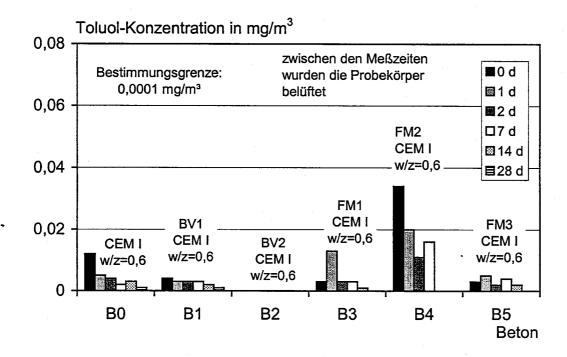


Bild B13: Emissionen aus Betonen mit Betonzusatzmitteln; Ergebnisse der Prüfkammermethode der Betone B0 – B5; Toluol-Konzentration in Abhängigkeit von der Meßzeit

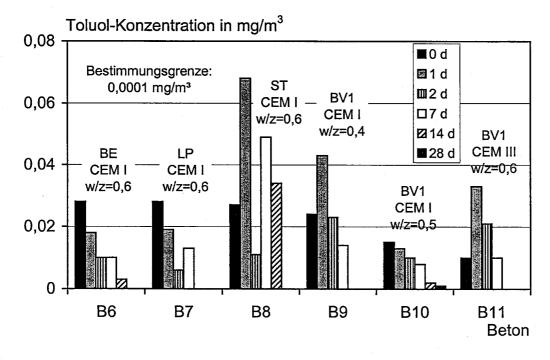


Bild B14: Emissionen aus Betonen mit Betonzusatzmitteln; Ergebnisse der Prüfkammermethode der Betone B6-B11; Toluol-Konzentration in Abhängigkeit von der Meßzeit

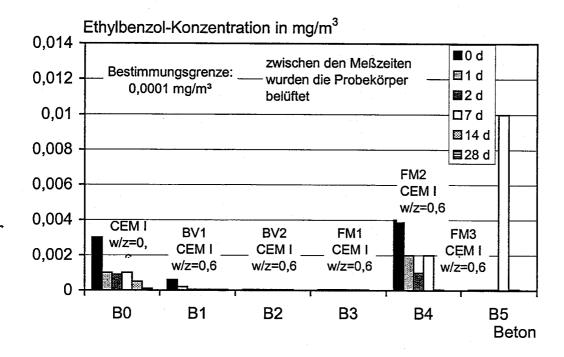


Bild B15: Emissionen aus Betonen mit Betonzusatzmitteln; Ergebnisse der Prüfkammermethode der Betone B0 – B5; Ethylbenzol-Konzentration in Abhängigkeit von der Meßzeit

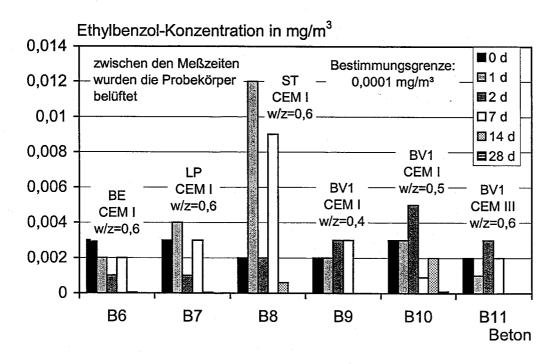


Bild B16: Emissionen aus Betonen mit Betonzusatzmitteln; Ergebnisse der Prüfkammermethode der Betone B6 – B11; Ethylbenzol-Konzentration in Abhängigkeit von der Meßzeit

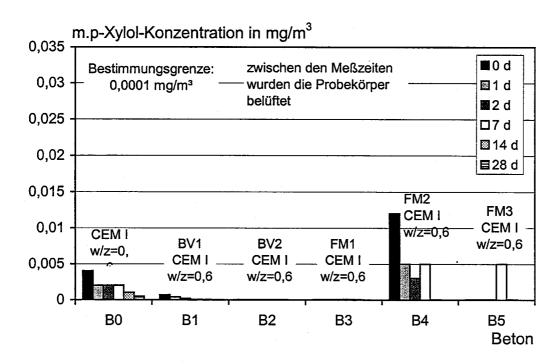


Bild B17: Emissionen aus Betonen mit Betonzusatzmitteln; Ergebnisse der Prüfkammermethode der Betone B0 – B5; m-p-Xylol-Konzentration in Abhängigkeit von der Meßzeit

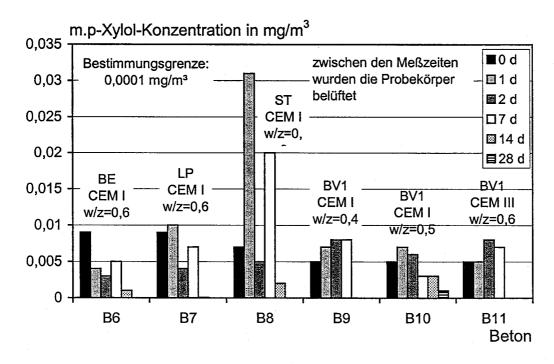


Bild B18: Emissionen aus Betonen mit Betonzusatzmitteln; Ergebnisse der Prüfkammermethode der Betone B6-B11; m-p-Xylol-Konzentration in Abhängigkeit von der Meßzeit

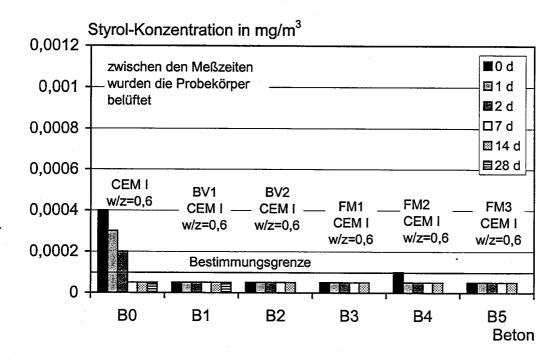


Bild B19: Emissionen aus Betonen mit Betonzusatzmitteln; Ergebnisse der Prüfkammermethode der Betone B0 – B5; Styrol-Konzentration in Abhängigkeit von der Meßzeit

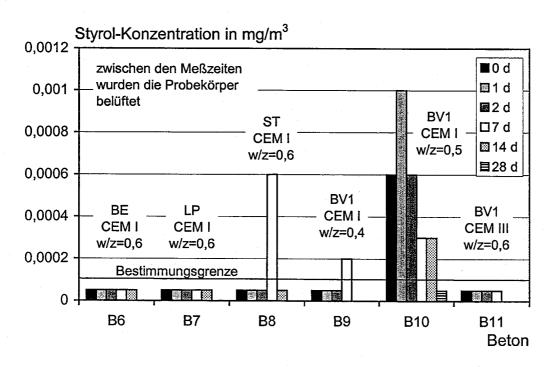


Bild B20: Emissionen aus Betonen mit Betonzusatzmitteln; Ergebnisse der Prüfkammermethode der Betone B6-B11; Styrol-Konzentration in Abhängigkeit von der Meßzeit

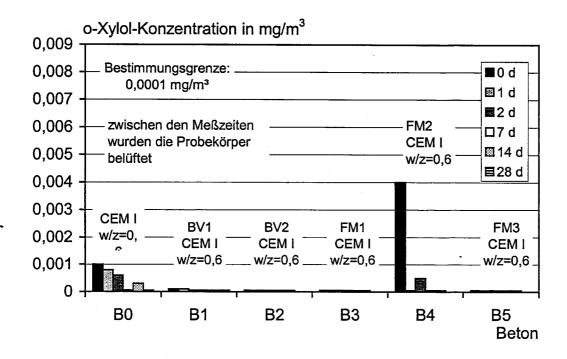


Bild B21: Emissionen aus Betonen mit Betonzusatzmitteln; Ergebnisse der Prüfkammermethode der Betone B0 – B5; o-Xylol-Konzentration in Abhängigkeit von der Meßzeit

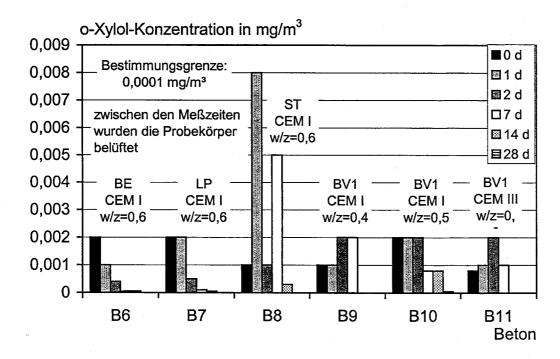


Bild B22: Emissionen aus Betonen mit Betonzusatzmitteln; Ergebnisse der Prüfkammermethode der Betone B6-B11; o-Xylol-Konzentration in Abhängigkeit von der Meßzeit

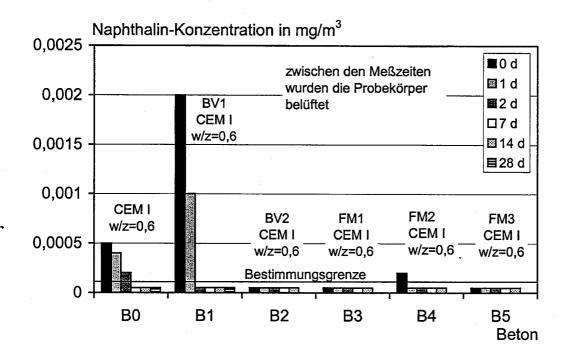


Bild B23: Emissionen aus Betonen mit Betonzusatzmitteln; Ergebnisse der Prüfkammermethode der Betone B0 – B5; Naphthalin-Konzentration in Abhängigkeit von der Meßzeit

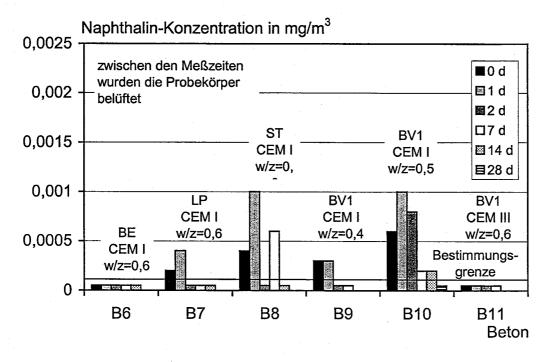


Bild B24: Emissionen aus Betonen mit Betonzusatzmitteln; Ergebnisse der Prüfkammermethode der Betone B6 – B11; Naphthalin-Konzentration in Abhängigkeit von der Meßzeit

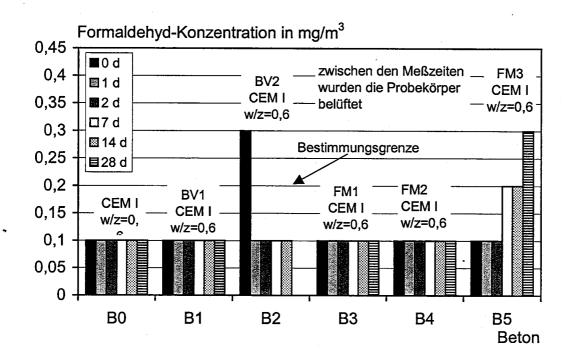


Bild B25: Emissionen aus Betonen mit Betonzusatzmitteln; Ergebnisse der Prüfkammermethode der Betone B0 – B5; Formaldehyd-Konzentration in Abhängigkeit von der Meßzeit

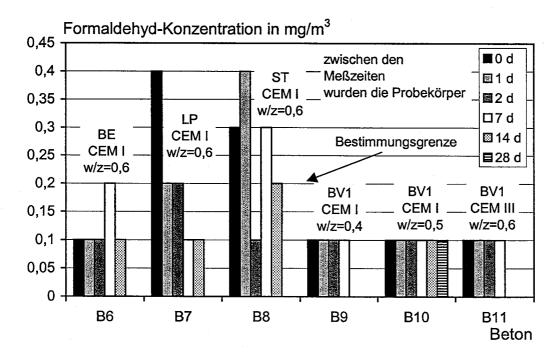


Bild B26: Emissionen aus Betonen mit Betonzusatzmitteln; Ergebnisse der Prüfkammermethode der Betone B6 – B11; Formaldehyd-Konzentration in Abhängigkeit von der Meßzeit



## 1 VOC-Analytik

## 1.1 Headspace Gaschromatographie

Unter Headspace-Gaschromatographie versteht man die Probennahme aus einer Dampfphase, die sich mit einer kondensierten Flüssigkeit im Gleichgewicht befindet und anschließend mittels Gaschromatographie (GC) analysiert wird /17/.

Man unterscheidet bei der Art der Probennahme zwei Methoden: die statische Methode und die dynamische Methode. Bei der statischen Methode befindet sich die zu untersuchende Substanz in einem geschlossenen Gefäß, meist eine Glasflasche, welche mit einem Gummiseptum abgedichtet ist. Aus dem Dampfraum über der Substanz wird eine Probe entnommen und direkt auf die Trennsäule des Gaschromatographen (GC) gegeben. Die dynamische Methode ist ein Probenahmeverfahren, bei dem die Gasextraktion kontinuierlich aus dem Dampfraum über der Probe erfolgt. Die Anreicherung der in der Gasphase enthaltenen Stoffe wird durch Adsorption des Probengases über eine feste Sammelphase erzielt. In der VDI-Richtlinie 2457 /40/ wird die Probenahme flüchtiger, organischer Verbindungen näher beschrieben. Adsorbentien wie Kieselgel oder Aktivkohle, Carbosieve oder Tenax (Poly-2,6-diphenyl-p-phenylenoxid), Porapack oder Chromosorb sind geeignet. Im Anschluß an die Probenahme werden die organischen Verbindungen durch Thermodesorption, d. h. Aufheizen des Adsorbents, mit gleichzeitiger Rückspülung der Verbindungen durch ein Trägergas auf das GC-System, analysiert. Die Zusammensetzung und der Gehalt der Substanzen kann dann mit Hilfe eines Massenspektrometers (MS) oder eines Flammenionisationsdetektors (FID) bestimmt werden.

## 1.2 VOC-Messung

# 1.2.1 VOC-Messung der Betonzusatzmittelproben

#### Probennahme

Die Betonzusatzmittel wurden in Headspace-Flaschen abgefüllt und gasdicht verschlossen. Anschließend wurde der Gasraum über den reinen BZM untersucht.

## Injektionsparameter

Die Proben wurden jeweils über einen Zeitraum von 70 Minuten bei einer Temperatur von 85 °C thermostatisiert und dann über eine Probenschleife mit 80 kPa Heliumvordruck in den GC injiziert. Die Temperaturen von Probenschleife und Transferline zum GC betrugen dabei 120 °C.



## Gaschromatographische Parameter

Die gaschromatographische Trennung erfolgte über eine 60 m lange Kapillarsäule, Innendurchmesser 320 μm und 1,8 μm Filmdicke aus 6 % Cyanopropyl- und 94 % Dimethylpolysiloxan. Die Analysen wurden temperaturprogrammiert durchgeführt mit einer Starttemperatur von 40 °C und einer Isotherme von 2 Minuten, dann mit einer Heizrate von 5 K/min auf 160 °C, dort 1 Minute isotherm, dann mit 10 K/min bis 235 °C und dort 5,5 Minuten isotherm bis zum Ende der Trennung.

### Detektionsparameter

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte im Massebereich von 12-200 amu (atomic mass unit,  $\approx 1/12$  C<sub>12</sub>). Die Temperaturen des MS waren eingestellt auf: MS-Transferline 250 °C, Quadrupol 106 °C und Ionenquelle 230 °C.

# 1.2.2 VOC-Messung der Betonproben

#### Probennahme

Die Probennahme der VOC erfolgte durch Anreicherung auf ein mit Tenax-GR gefülltes Glasröhrchen bei einem Volumenstrom von 9,8 ml/min über einen Zeitraum von 1 Stunde. Die Analyse der Luftproben wurde mit Hilfe eines Thermodesorptionsinjektor direkt gekoppelt über den Headspace-Gaschromatographen (GC) mit anschließender Detektion im Massenspektrometer (MS) durchgeführt.

#### Injektionsparameter

Die mit den Proben beaufschlagten Glasröhrchen wurden jeweils über einen Zeitraum von 3 Minuten bei einer Temperatur von 250 °C und einem Heliumfluß von 100 ml/min bei geschlossenem Inletsplit auf eine mit -30 °C gekühlte, mit Tenax-TA gefüllte Kühlfalle desorbiert. In dem darauffolgenden Analyseschritt wurde diese Kühlfalle bei einem Heliumfluß von 10 ml/min auf 270 °C erhitzt und bei offenem Outletsplit mit 165 kPa Heliumvordruck in den GC injiziert. Die Temperatur von Gasleitungen und Transferline zum GC betrugen dabei 220 °C, die des 6-Wege-Ventils 200 °C.

#### Gaschromatographische Parameter

Die gaschromatographische Trennung erfolgte über eine 60 m lange Kapillarsäule, Innendurchmesser 250 μm und 0,25 μm Filmdicke aus 5 % Phenylpolysiloxan- und 95 % Dimethylpolysiloxan. Die Analysen wurden temperaturprogrammiert durchgeführt mit einer



Starttemperatur von 37 °C und einer Isotherme von 8 Minuten, dann mit einer Heizrate von 5 °C/min auf 90 °C, dort 0,1 Minute isotherm, dann mit 10 °C/min bis 280 °C und dort 12,3 Minuten isotherm bis zum Ende der Trennung.

## Detektionsparameter

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte in einem Massebereich von 48-249 amu bei einer Scanrate von 1 scan/s. Die Temperaturen des Massenspektrometer waren eingestellt auf: MS-Transferline 250 °C, Quadrupol 106 °C und Ionenquelle 230 °C.

# 1.3 Aldehyd-Messung der Betonproben

#### Probennahme

Die Probennahme der Aldehyde erfolgte durch Anreicherung auf ein mit 10 % 2-(Hydroxymethyl)piperidin beschichtetes XAD-2-Glasröhrchen bei einem Volumenstrom von 50 ml/min über einen Zeitraum von 1 Stunde. Die Bestimmung der Luftproben wurde nach Desorption mit Toluol über eine GC/MS-Kopplung analog der NIOSH-Methode 2541 (National Institute for Occupational Safety and Health, USA) durchgeführt. Ausgewertet wurde nur der Formaldehydgehalt der untersuchten Proben.

#### Injektionsparameter

1 μl des Toluolextraktes wurden bei 280 °C mit einem Autosampler splitlos injiziert.

### Gaschromatographische Parameter

Die gaschromatographische Trennung erfolgte über eine 30 m lange Kapillarsäule, Innendurchmesser 250 μm und 0,25 μm Filmdicke aus 5 % Phenylpolysiloxan- und 95 % Dimethylpolysiloxan. Die Analysen wurden bei einem konstanten Heliumfluß von 40 cm/s temperaturprogrammiert durchgeführt mit einer Starttemperatur von 35 °C und einer Isotherme von 1 Minute, dann mit einer Heizrate von 15 °C/min auf 200 °C, dort 0,0 Minuten isotherm, dann mit 5 °C/min bis 330 °C und dort 2 Minuten isotherm bis zum Ende der Trennung.

### Detektionsparameter

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte in einem Massebereich von 50-400 amu bei einer Scanrate von 1 scan/s. Die Temperaturen des Massenspektrometers waren eingestellt auf: MS-Transferline 300 °C, und Ionenquelle 130 °C.

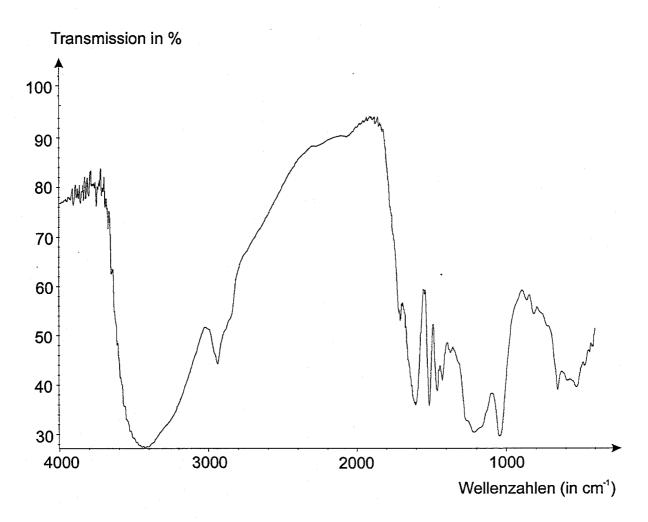


Bild D1: Infrarotspektrum der Probe Betonverflüssiger 1 (BV1)

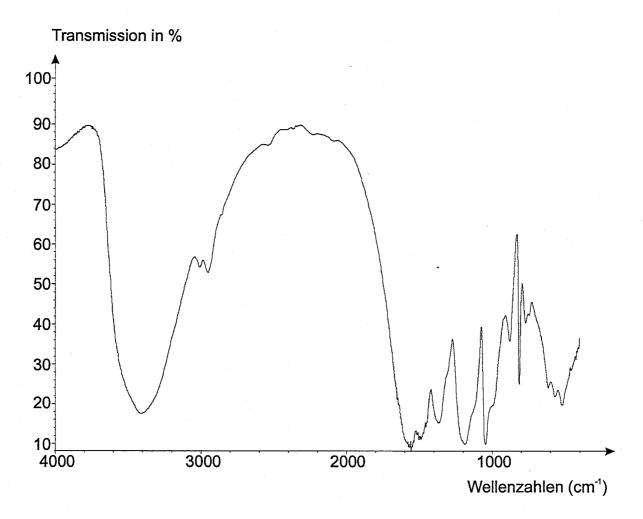


Bild D2: Infrarotspektrum der Probe Betonverflüssiger 2 (BV2)

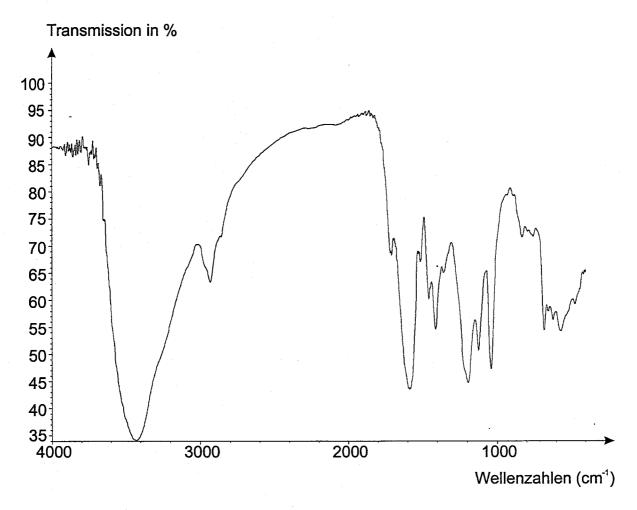


Bild D3: Infrarotspektrum der Probe Fließmittel 1 (FM1)

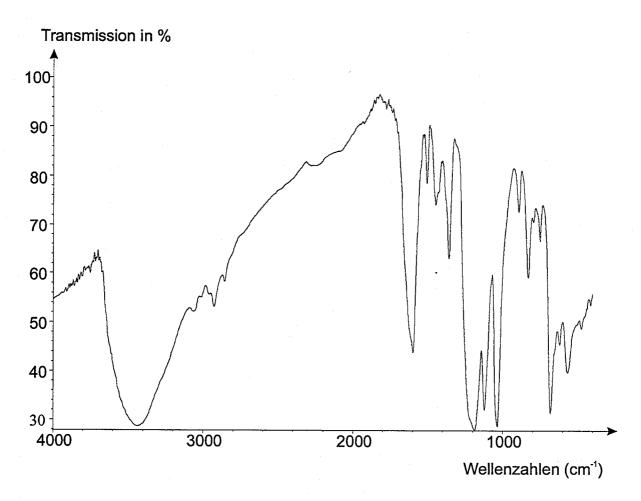


Bild D4: Infrarotspektrum der Probe Fließmittel 2 (FM2)

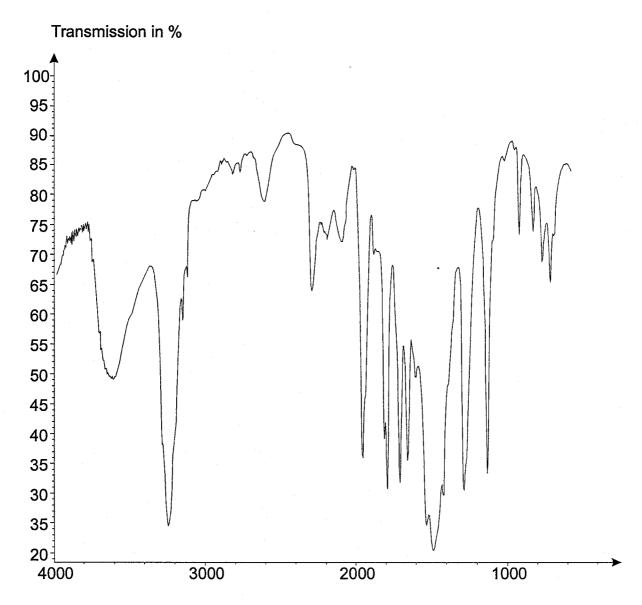


Bild D5: Infrarotspektrum der Probe Fließmittel 3 (FM3)

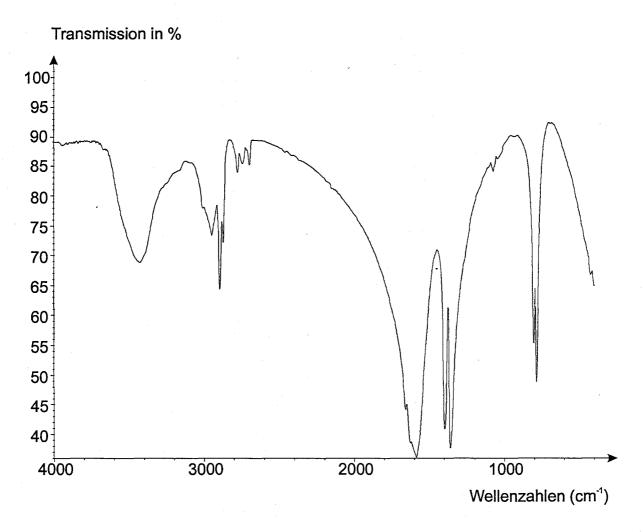


Bild D6: Infrarotspektrum der Probe Beschleuniger (BE)

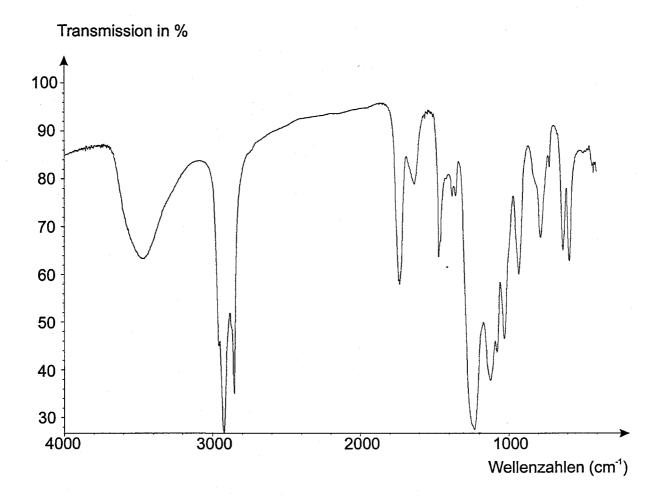


Bild D7: Infrarotspektrum der Probe Luftporenbildner (LP)

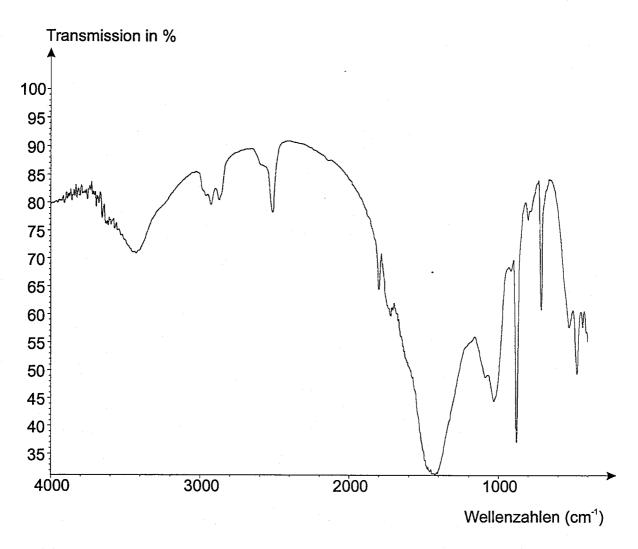
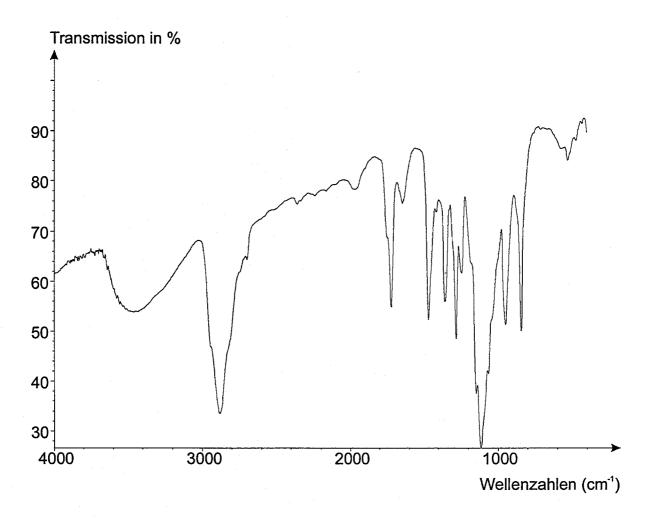


Bild D8: Infrarotspektrum der Probe Stabilisierer (ST)



<u>Bild D9:</u> Infrarotspektrum der Probe Stabilisierer (ST) ohne Kalksteinmehl

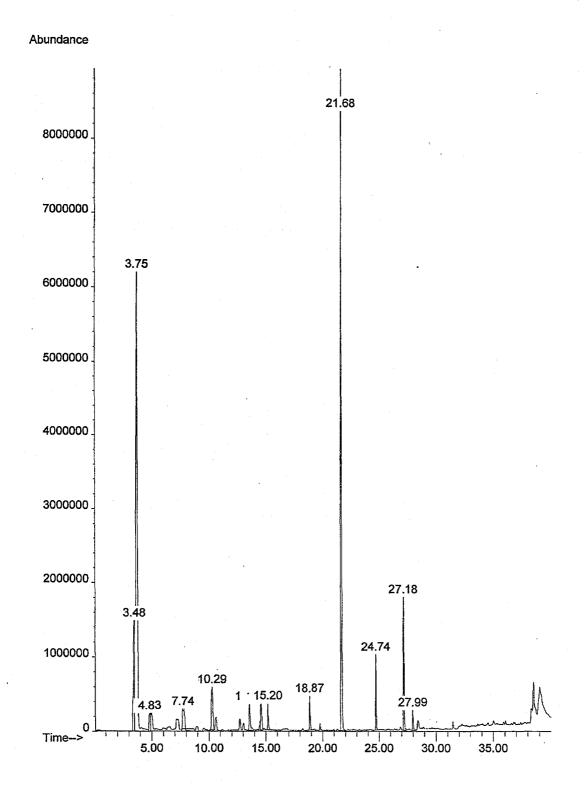


Bild D10: Gaschromatogramm der Probe Betonverflüssiger 1 (BV1)

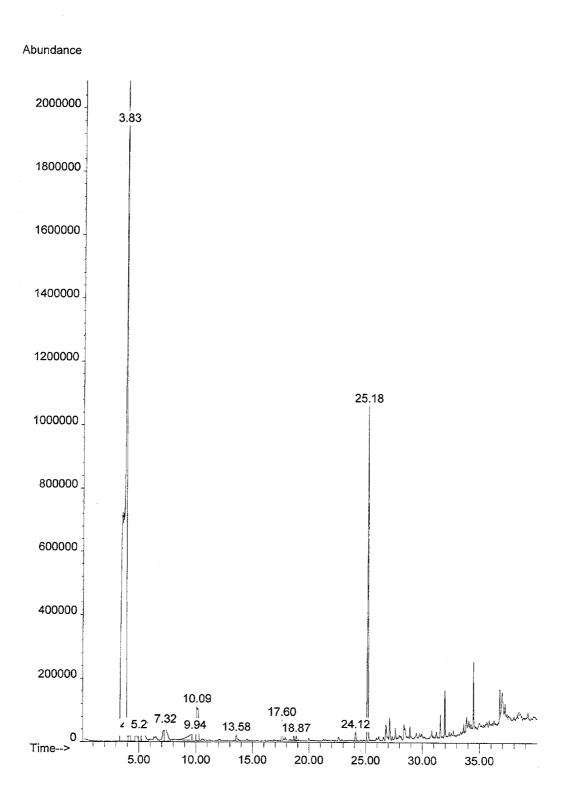


Bild D11: Gaschromatogramm der Probe Betonverflüssiger 2 (BV2)

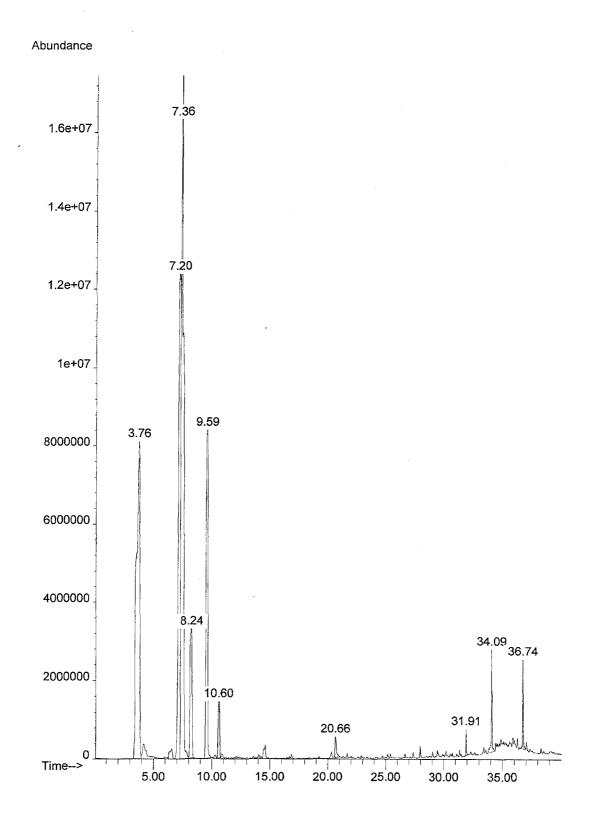


Bild D12: Gaschromatogramm der Probe Fließmittel 1 (FM1)

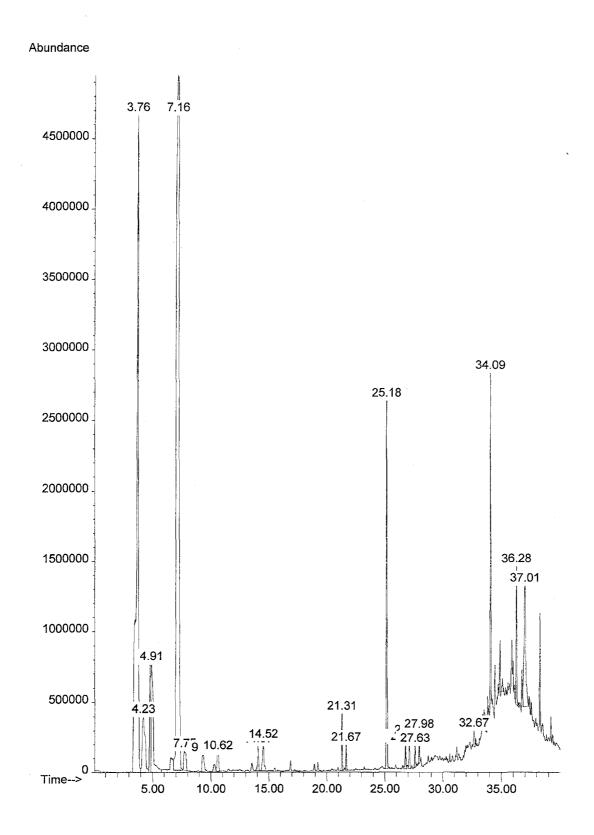


Bild D13: Gaschromatogramm der Probe Fließmittel 2 (FM2)



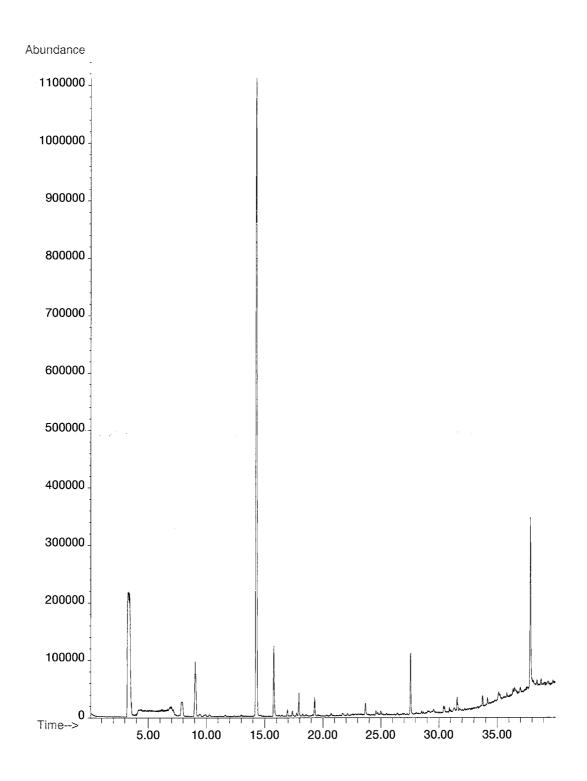


Bild D14: Gaschromatogramm der Probe Fließmittel 3 (FM3)



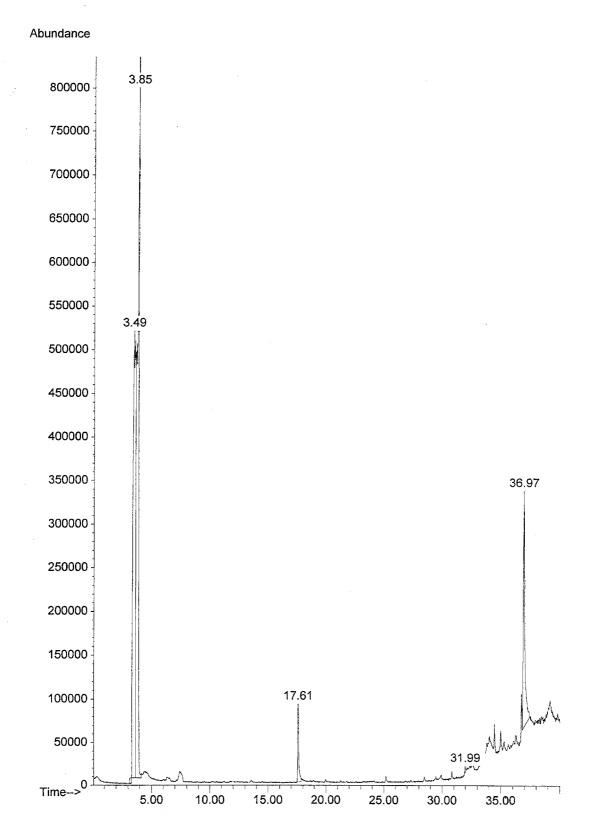


Bild D15: Gaschromatogramm der Probe Beschleuniger (BE)



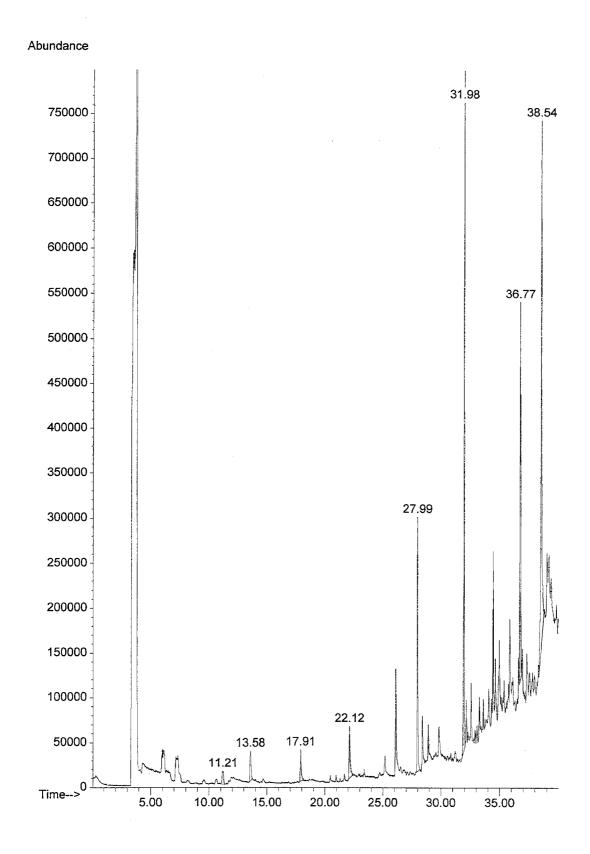


Bild D16: Gaschromatogramm der Probe Luftporenbildner (LP)

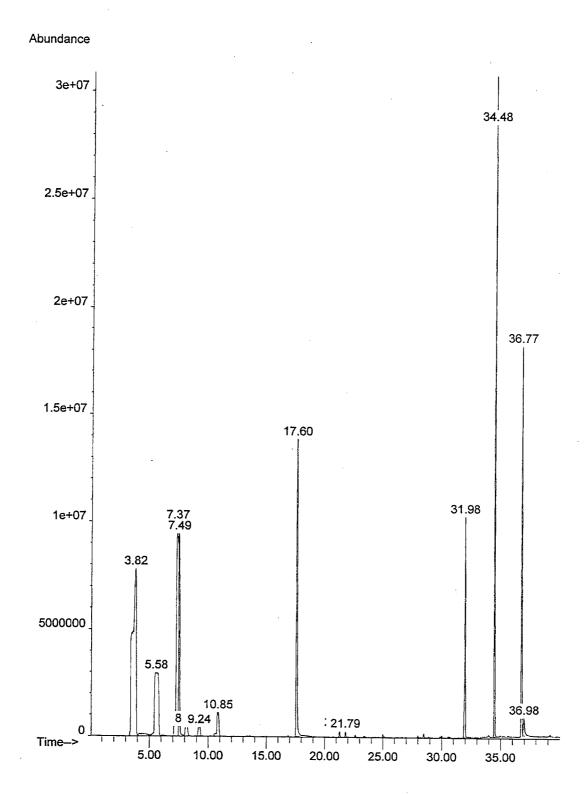
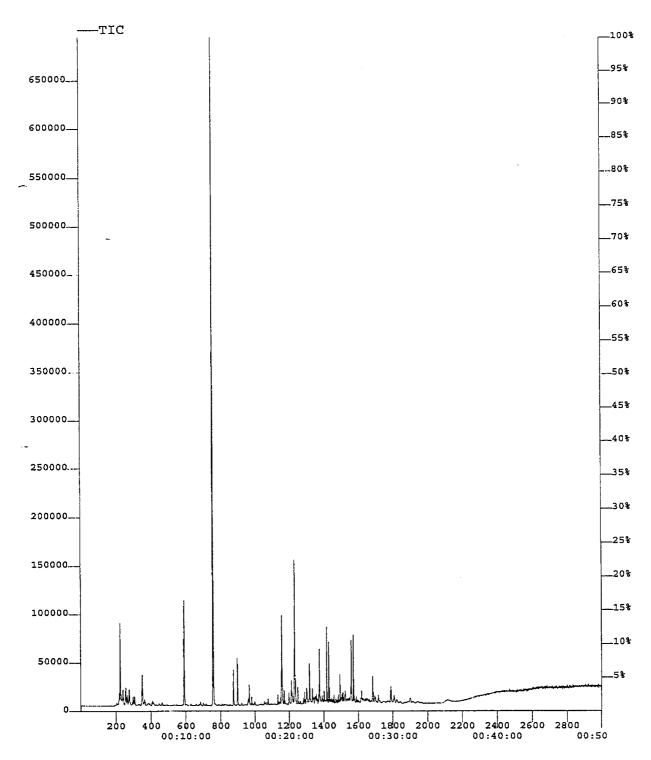
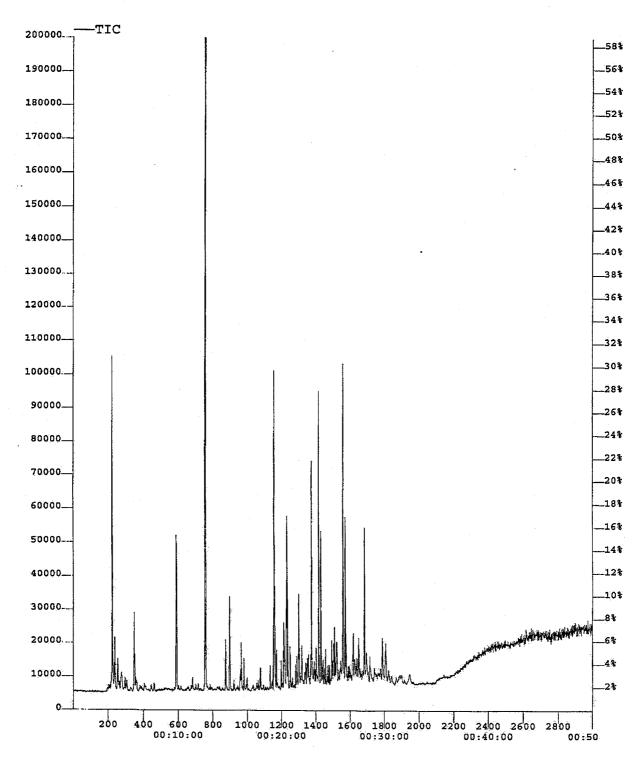


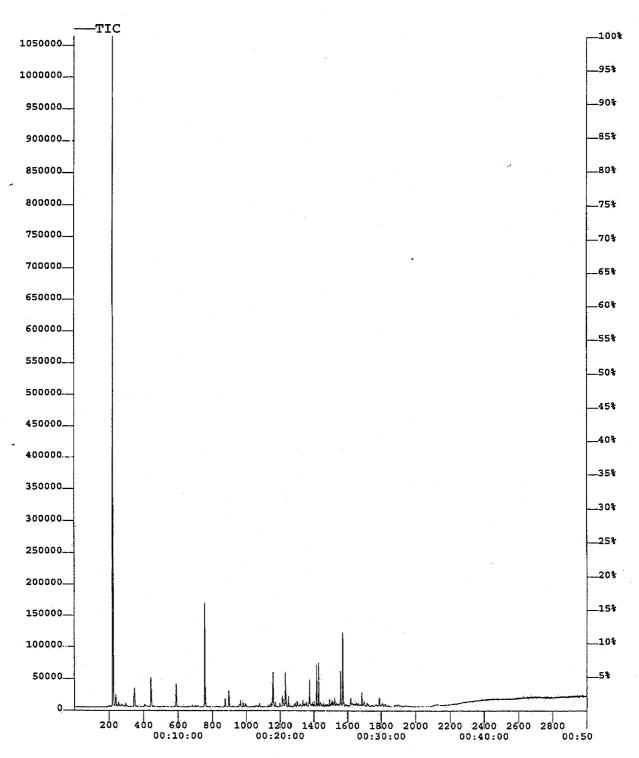
Bild D17: Gaschromatogramm der Probe Stabilisierer (ST)



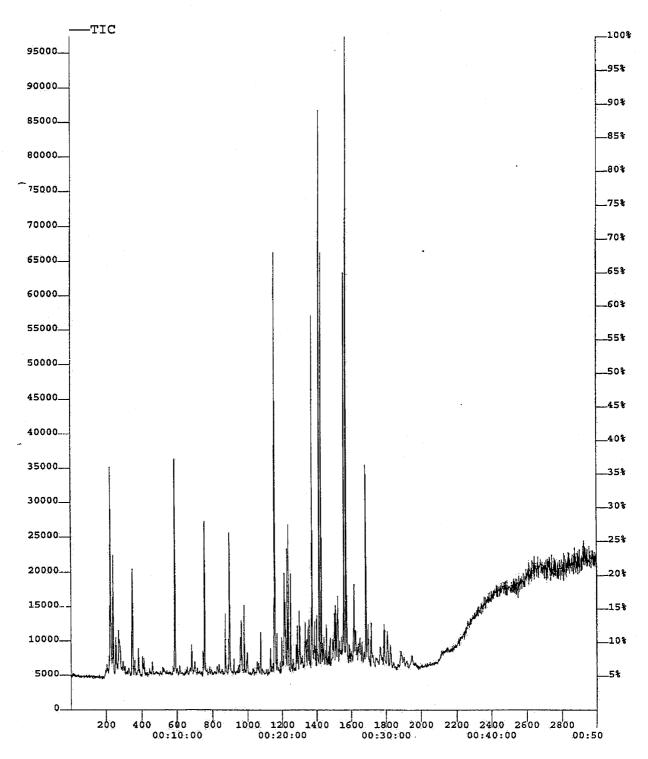
<u>Bild D18:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B0 60 Minuten nach Einlagerung



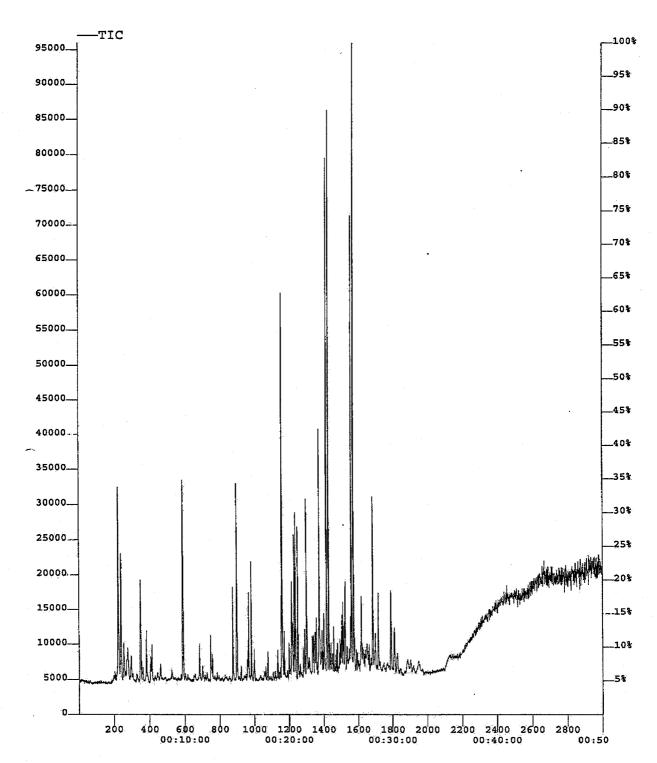
<u>Bild D19:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B0 am 1. Untersuchungstag



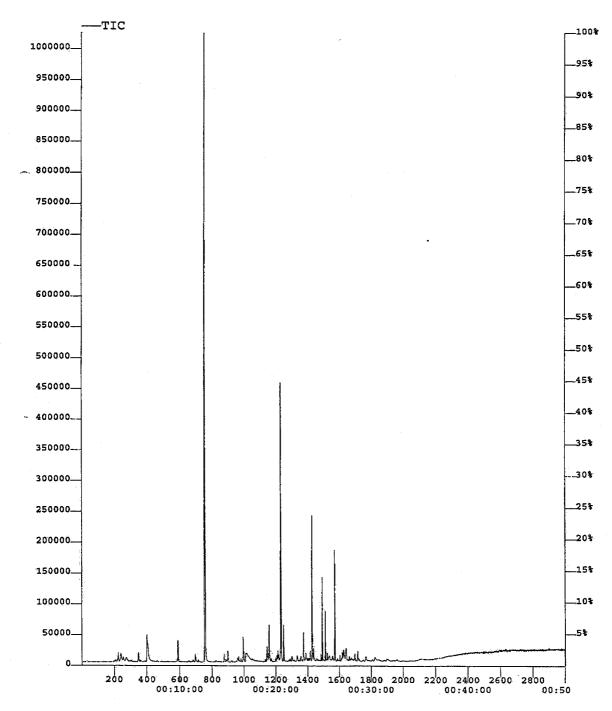
<u>Bild D20:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B0 am 2. Untersuchungstag



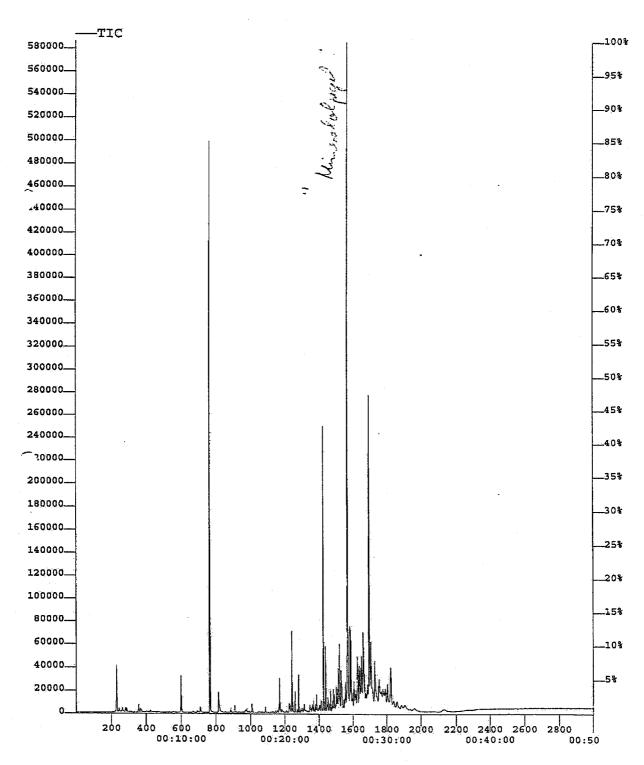
<u>Bild D21:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B0 am 7. Untersuchungstag



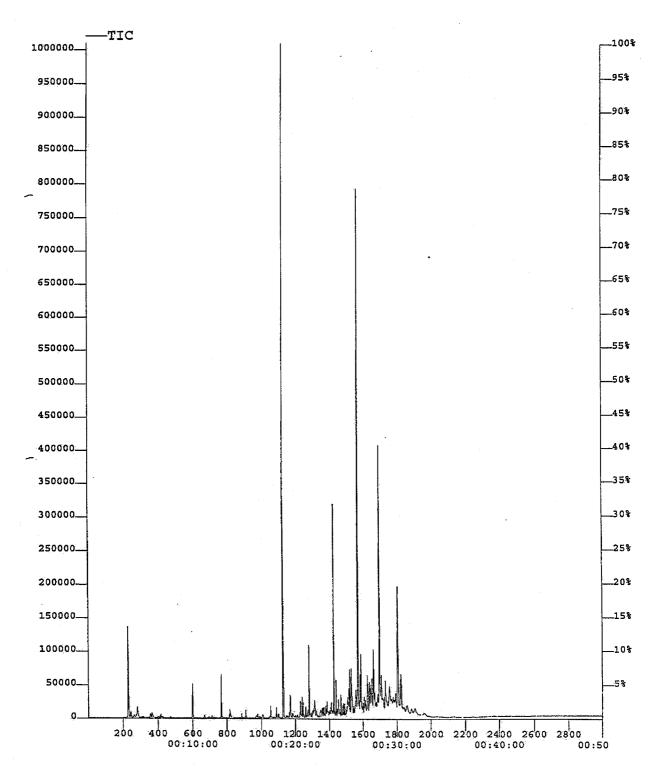
<u>Bild D22:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B0 am 14. Untersuchungstag



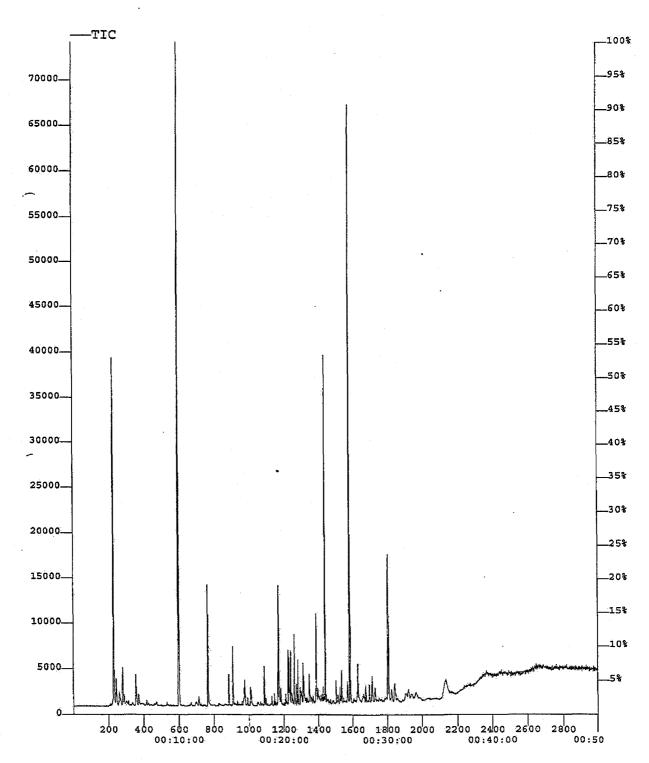
<u>Bild D23:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B0 am 28. Untersuchungstag



<u>Bild D24:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B1 60 Minuten nach Einlagerung



<u>Bild D25:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B1 am 1. Untersuchungstag



<u>Bild D26:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B1 am 2. Untersuchungstag

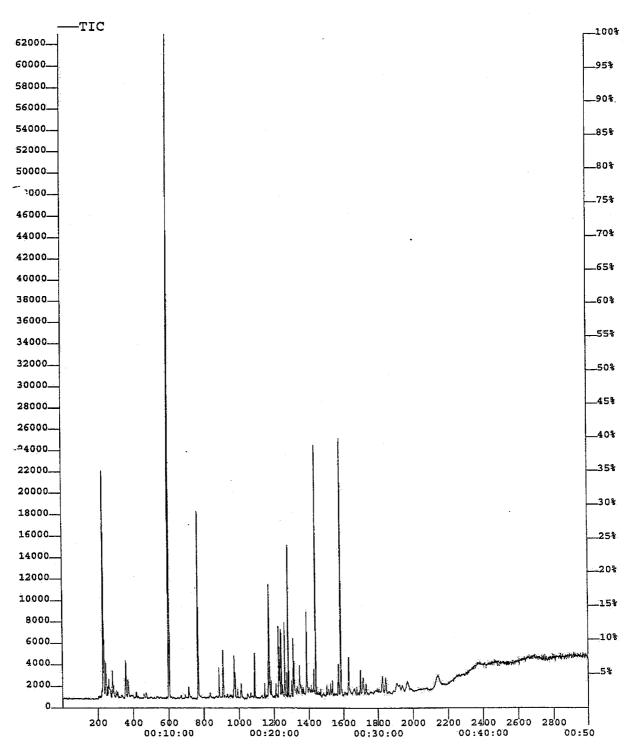


Bild D27: Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B1 am 7. Untersuchungstag

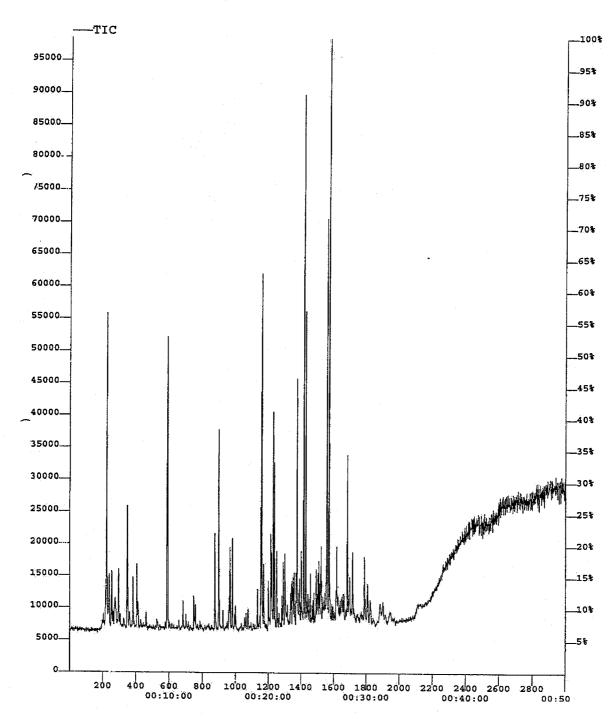


Bild D28: Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B1 am 14. Untersuchungstag

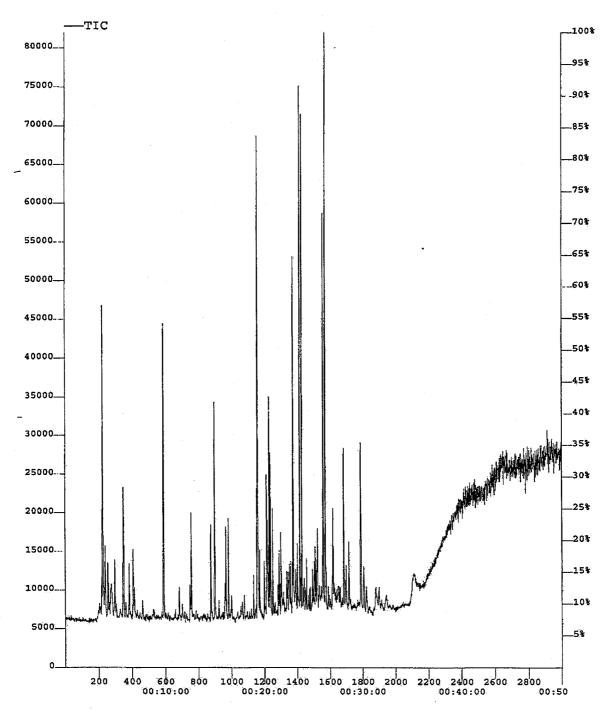


Bild D29: Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B1 am 28. Untersuchungstag

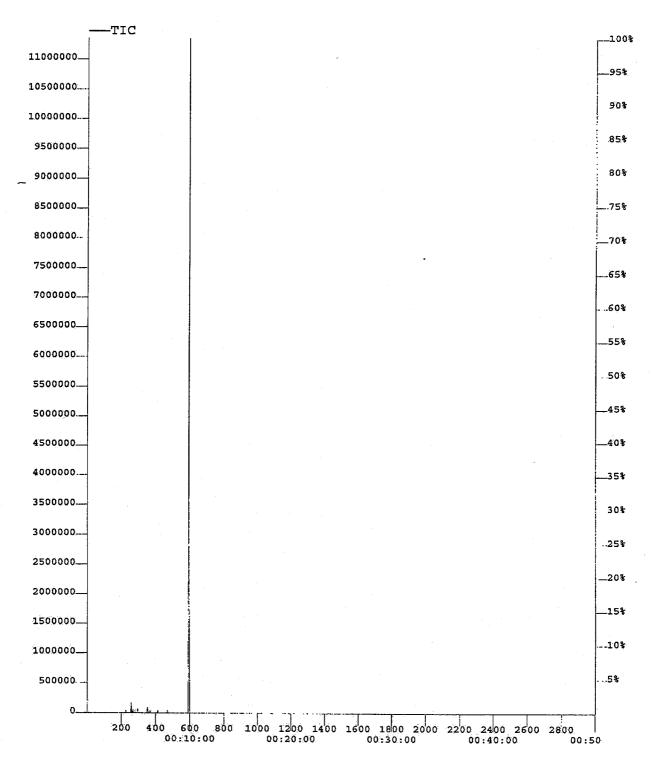
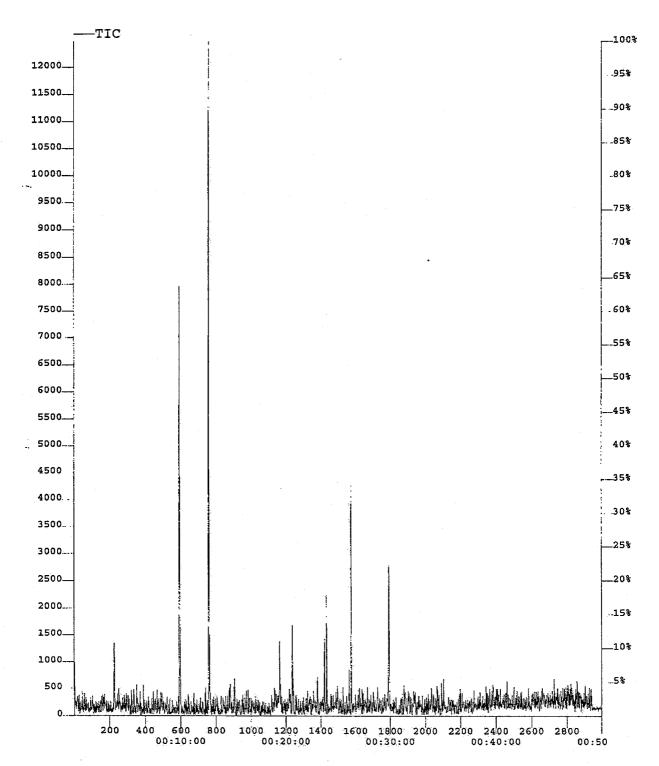


Bild D30: Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B2 60 Minuten nach Einlagerung



<u>Bild D31:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B2 am 1. Untersuchungstag

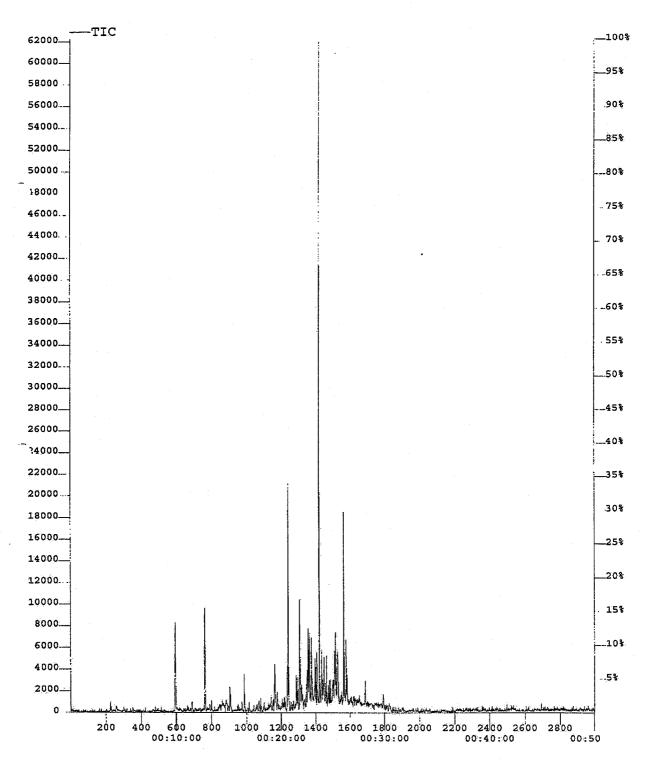


Bild D32: Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B2 am 2. Untersuchungstag

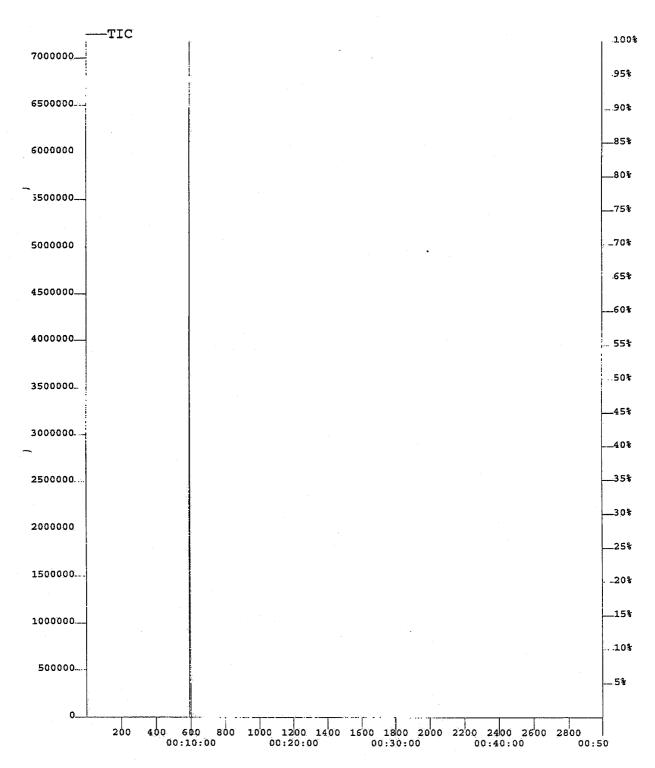
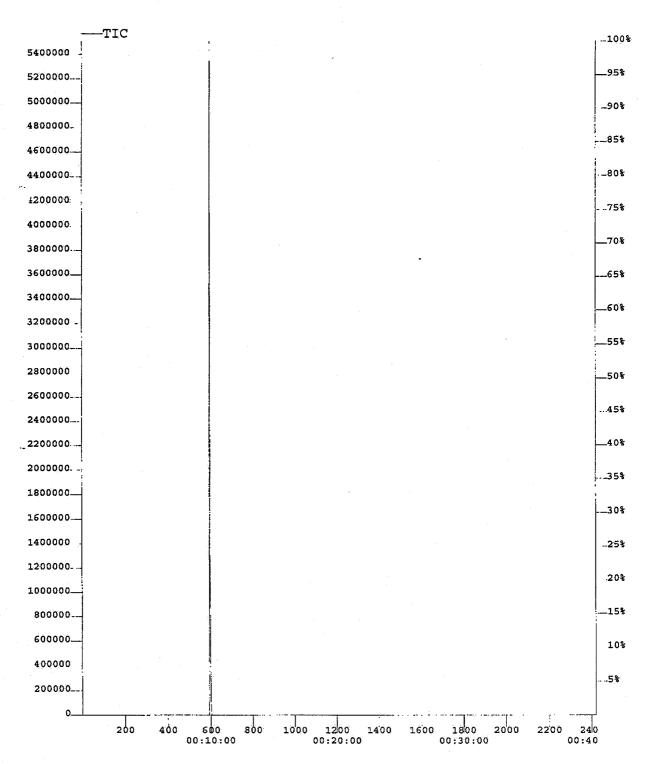
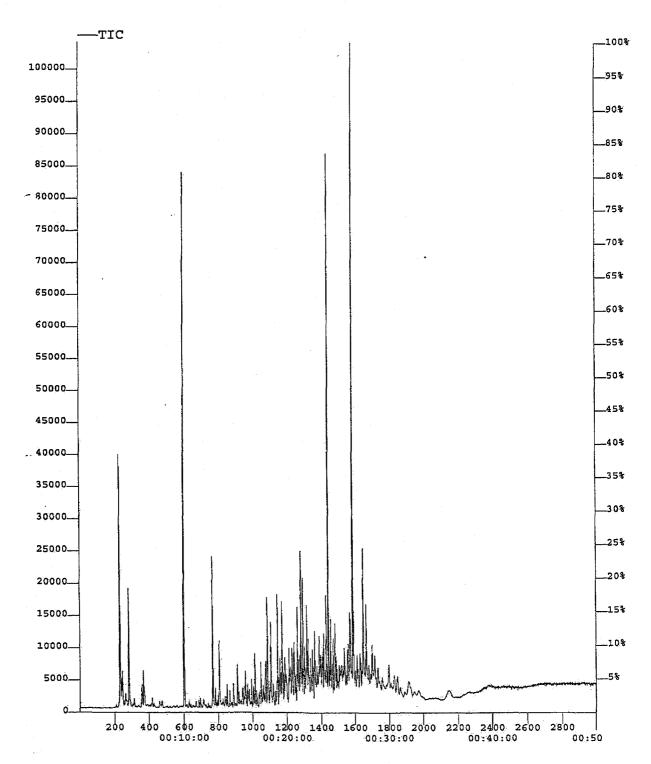


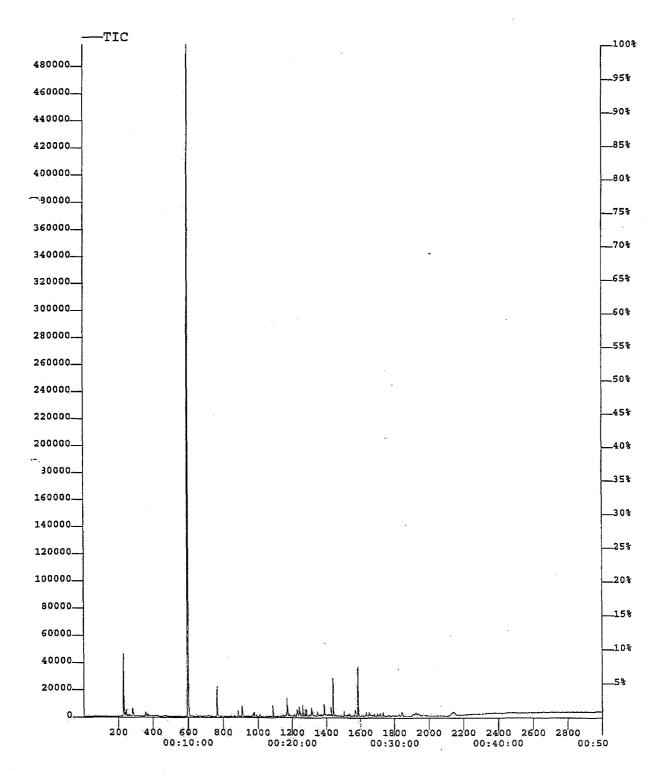
Bild D33: Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B2 am 7. Untersuchungstag



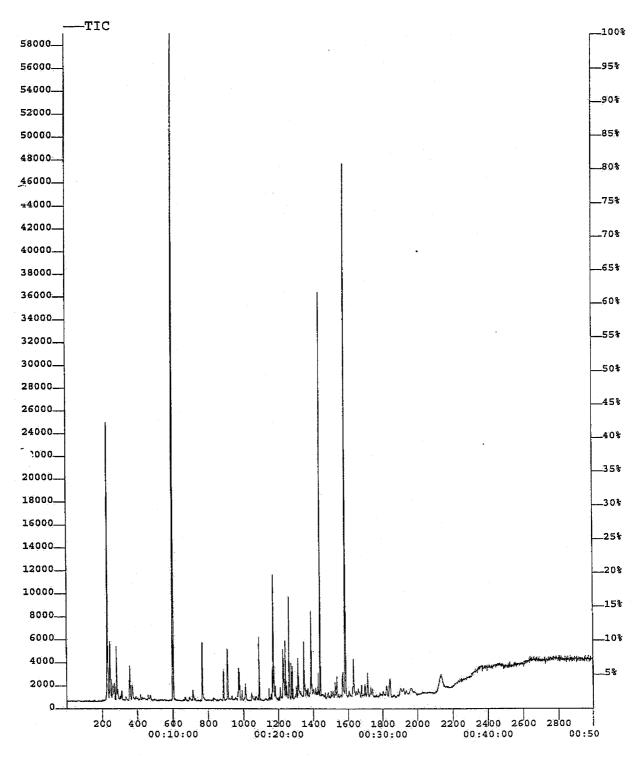
<u>Bild D34:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B2 am 14. Untersuchungstag



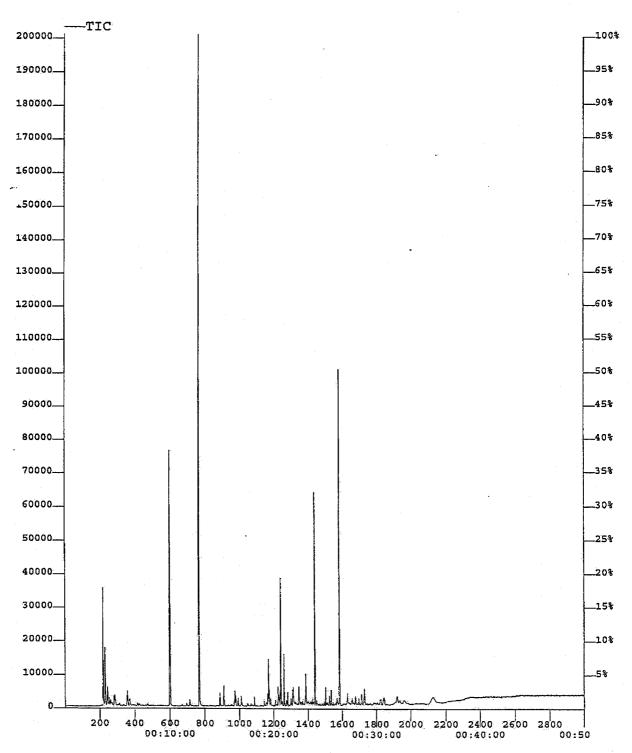
<u>Bild D35:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B3 60 Minuten nach Einlagerung



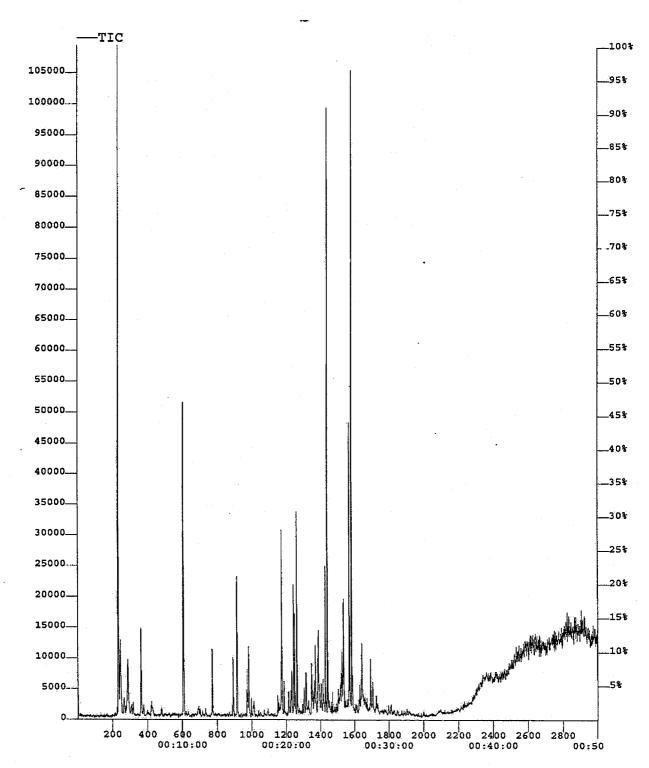
<u>Bild D36:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B3 am 1. Untersuchungstag



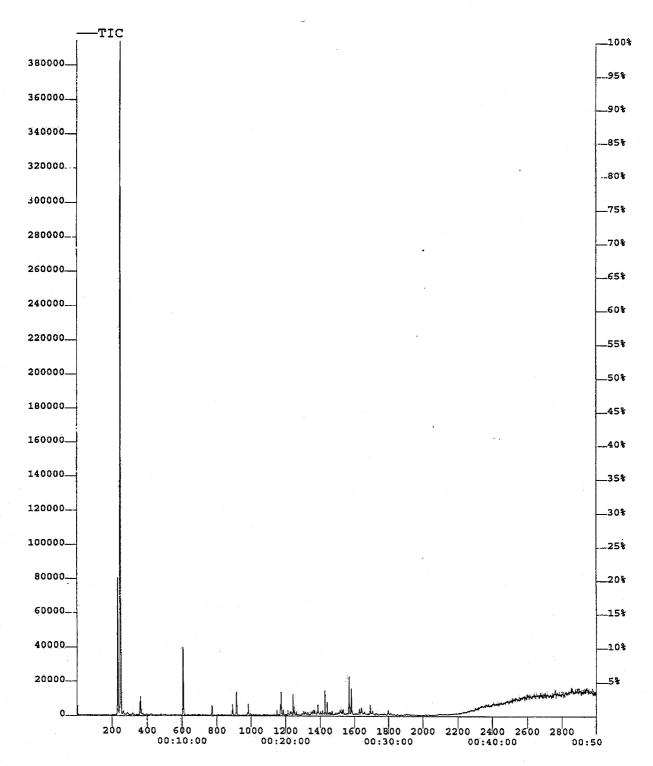
<u>Bild D37:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B3 am 2. Untersuchungstag



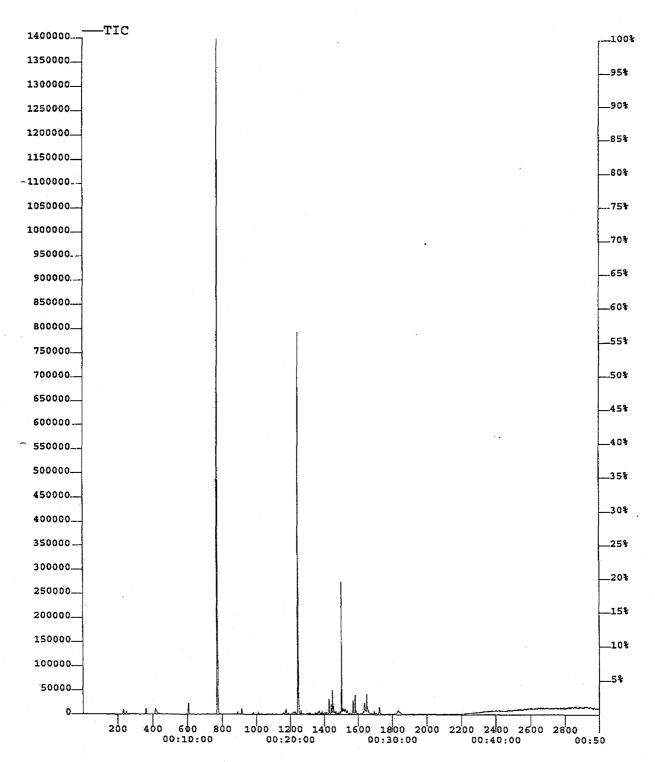
<u>Bild D38:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B3 am 7. Untersuchungstag



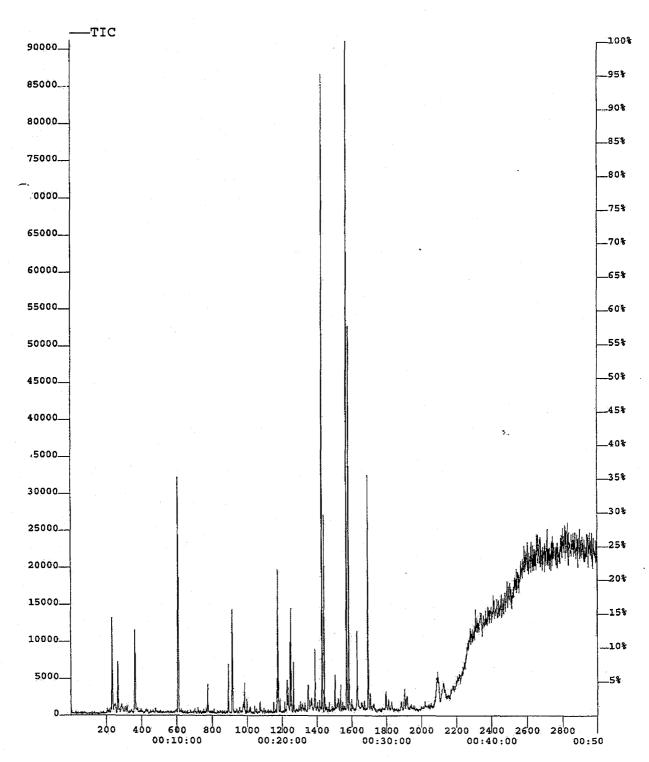
<u>Bild D39:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B4 60 Minuten nach Einlagerung



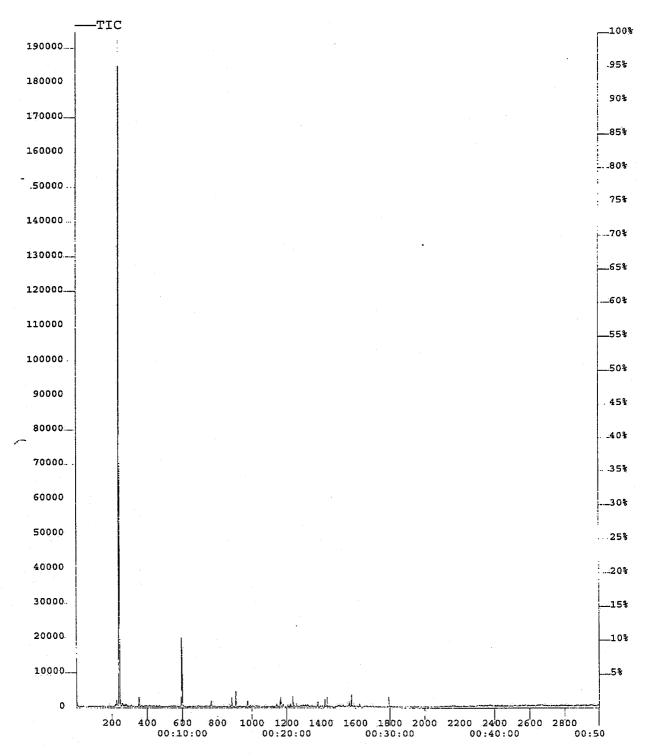
<u>Bild D40:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B4 am 1. Untersuchungstag



<u>Bild D41:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B4 am 2. Untersuchungstag



<u>Bild D42:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B4 am 7. Untersuchungstag



<u>Bild D43:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B4 am 14. Untersuchungstag

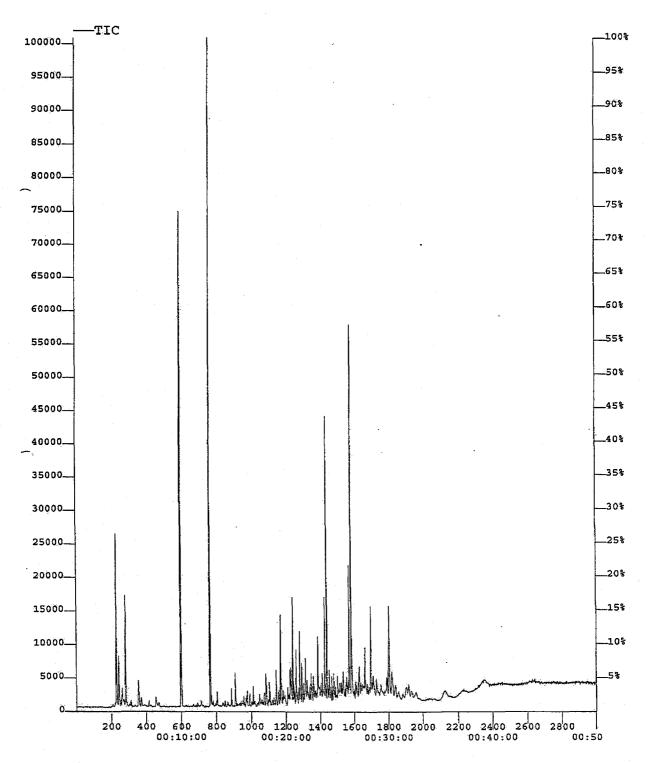
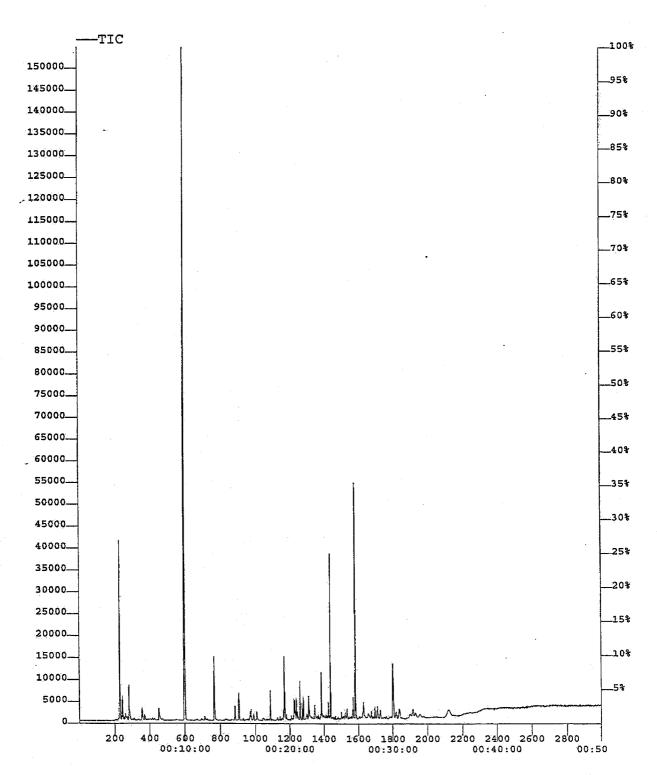
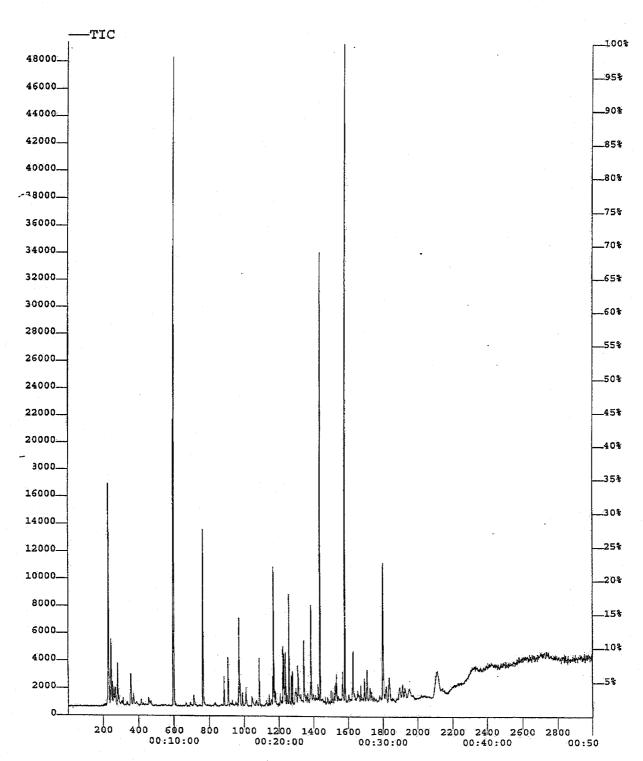


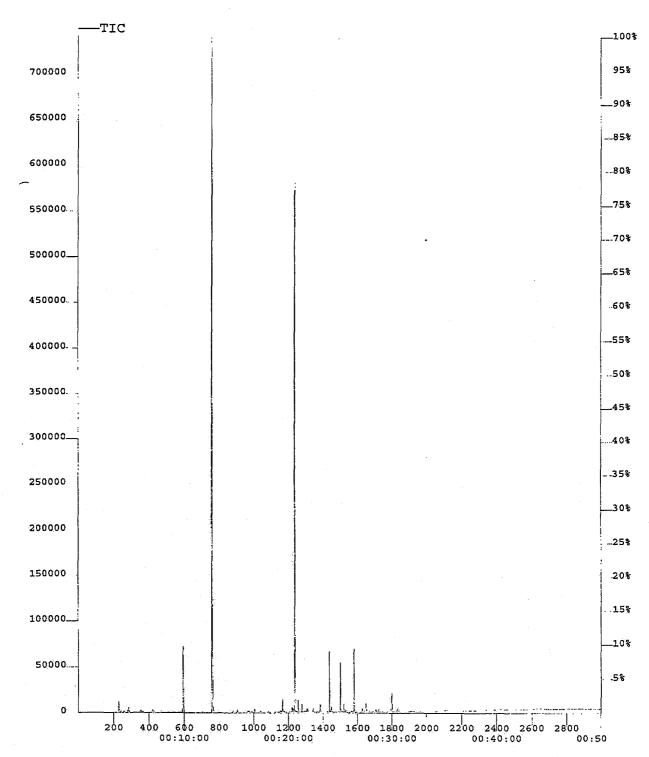
Bild D44: Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B5 60 Minuten nach Einlagerung



<u>Bild D45:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B5 am 1. Untersuchungstag



<u>Bild D46:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B5 am 2. Untersuchungstag



<u>Bild D47:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B5 am 7. Untersuchungstag

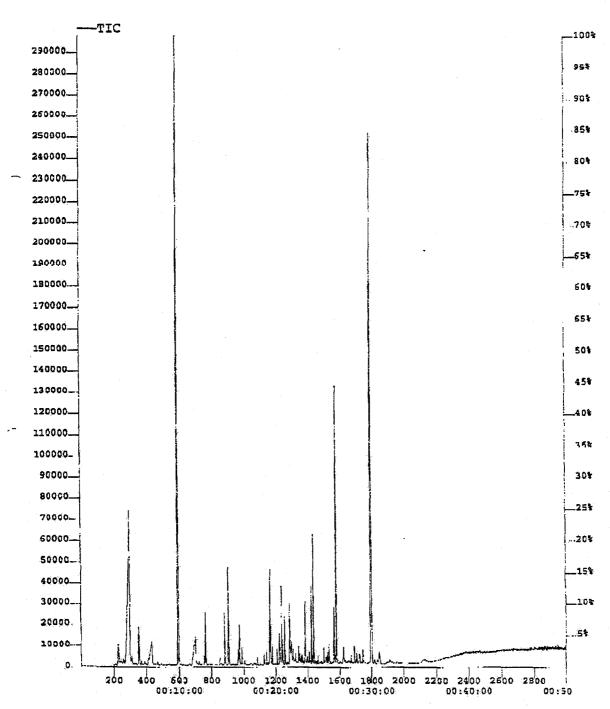
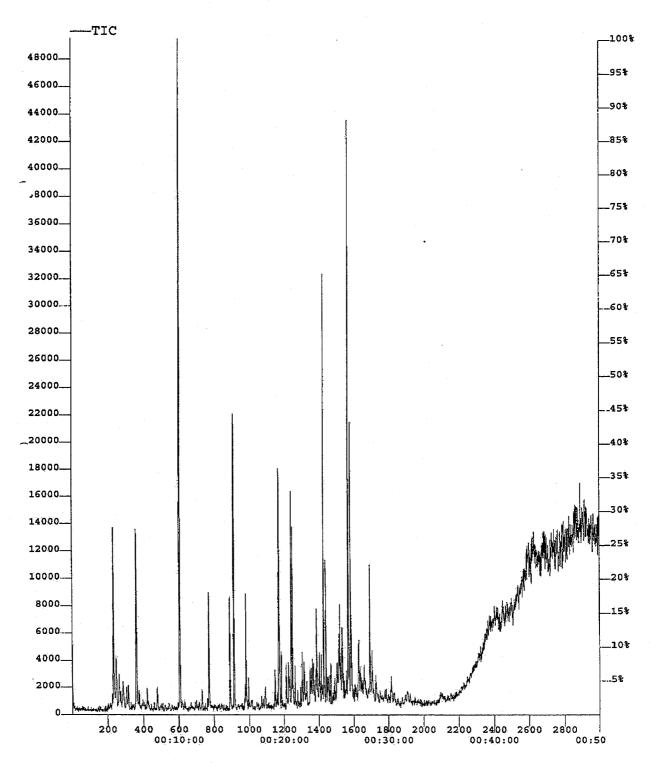
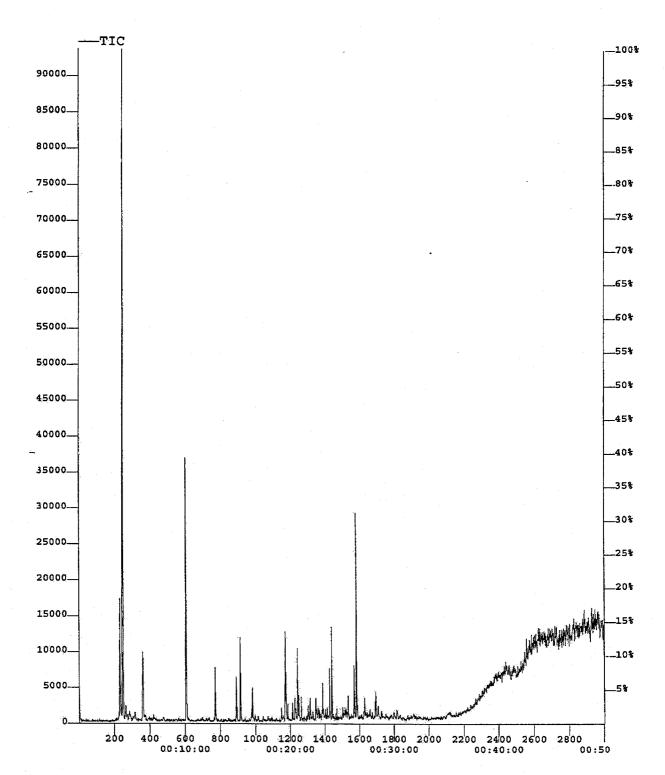


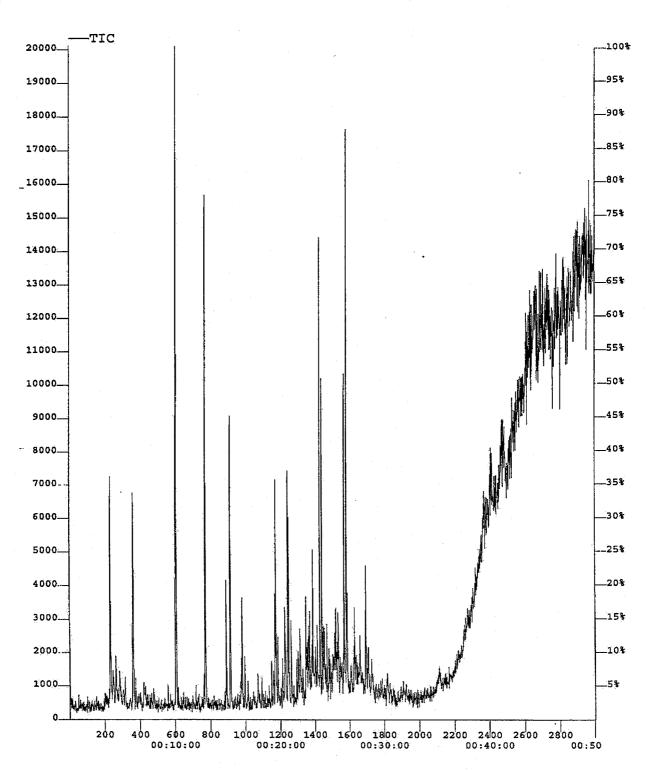
Bild D48: Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B5 am 14. Untersuchungstag



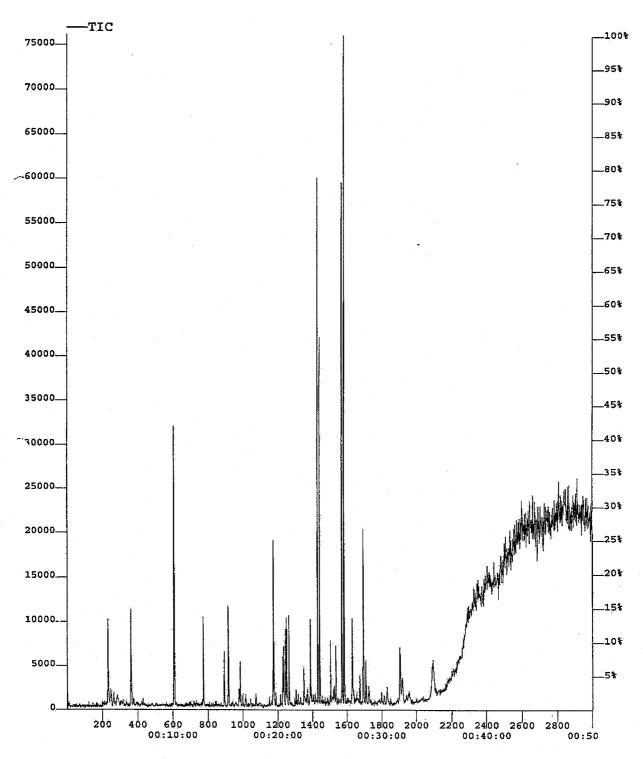
<u>Bild D49:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B6 60 Minuten nach Einlagerung



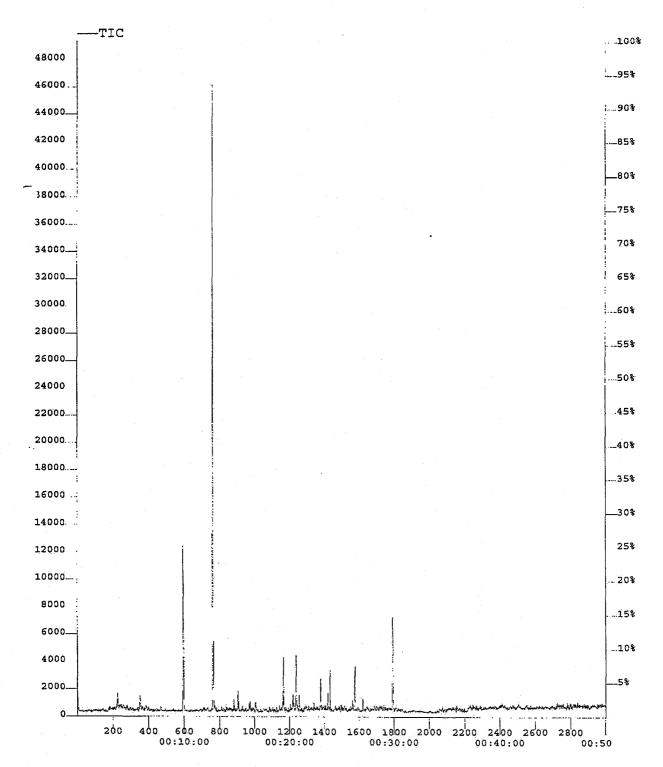
<u>Bild D50:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B6 am 1. Untersuchungstag



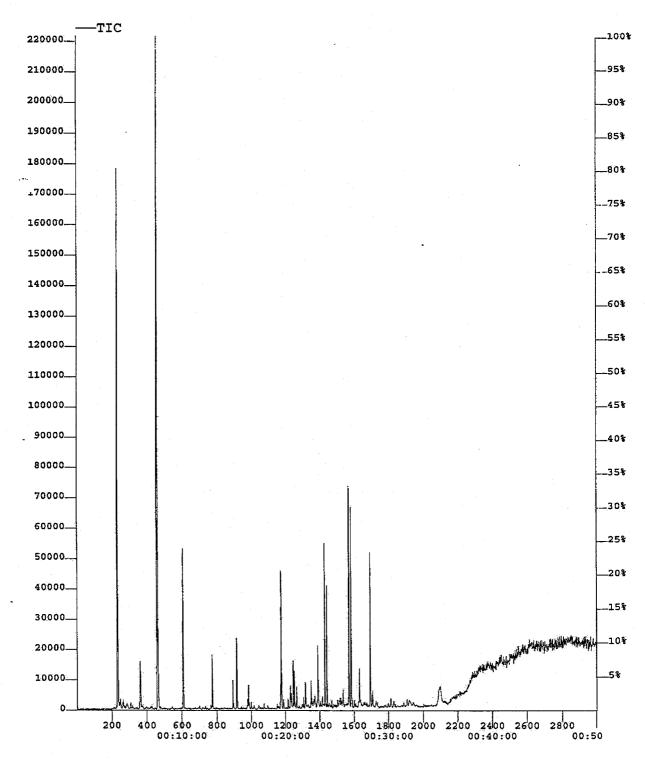
<u>Bild D51:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B6 am 2. Untersuchungstag



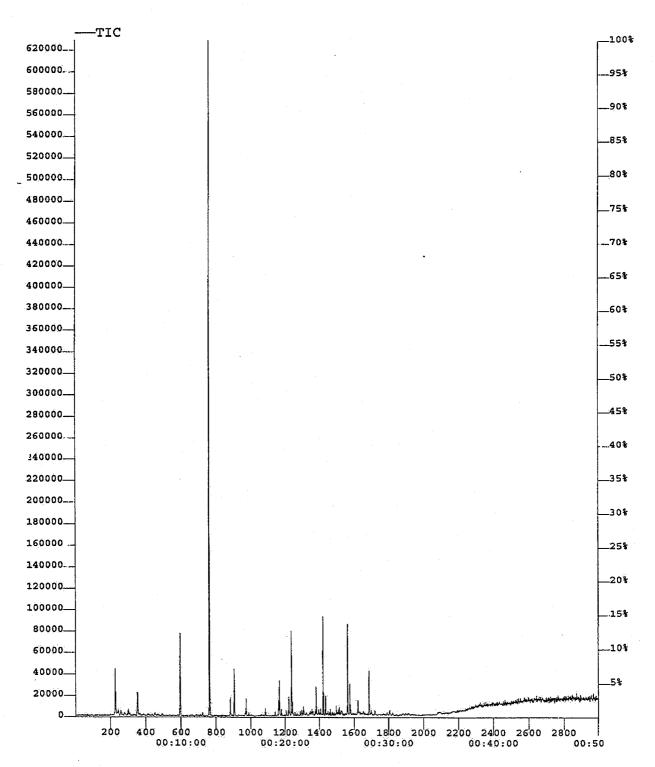
<u>Bild D52:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B6 am 7. Untersuchungstag



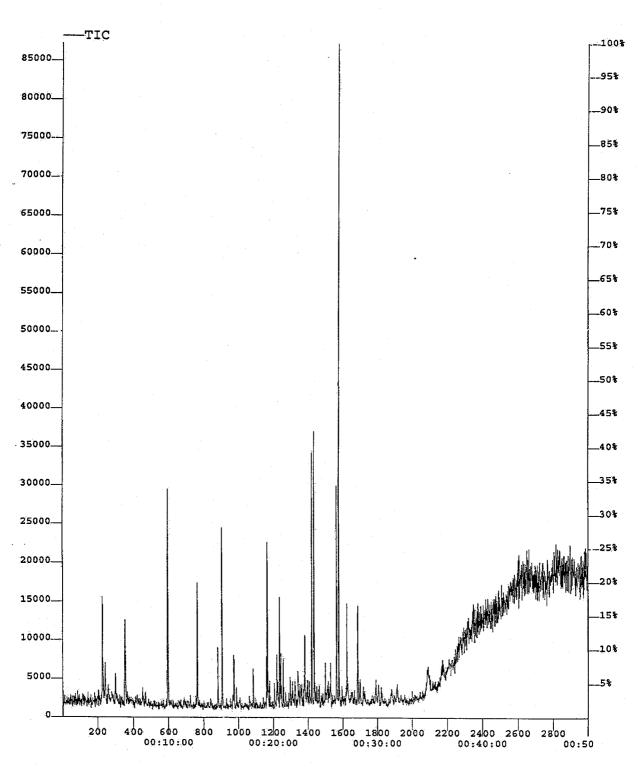
<u>Bild D53:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B6 am 14. Untersuchungstag



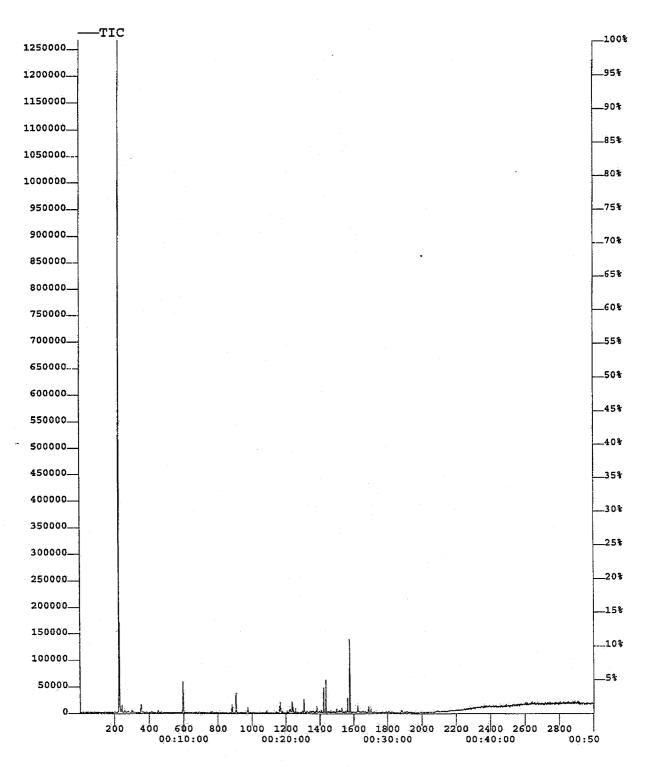
<u>Bild D54:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B7 60 Minuten nach Einlagerung



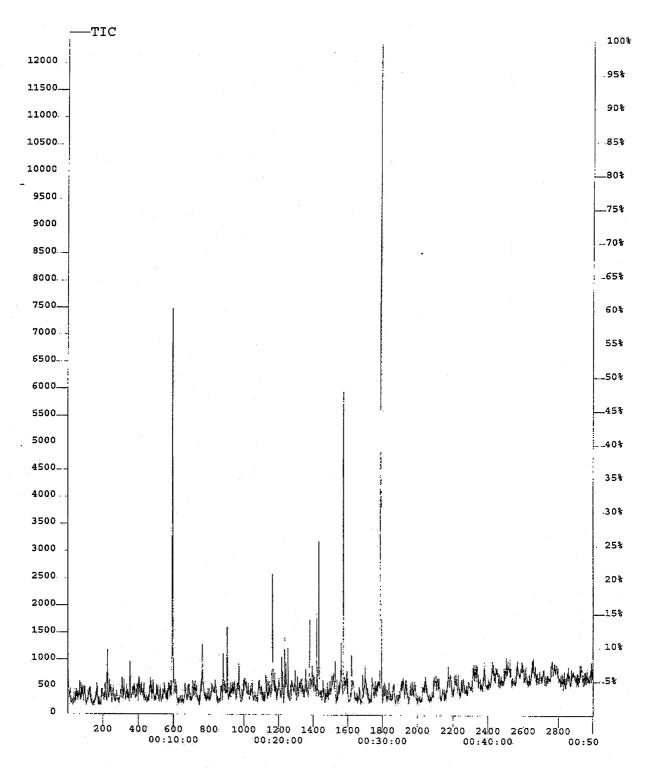
<u>Bild D55:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B7 am 1. Untersuchungstag



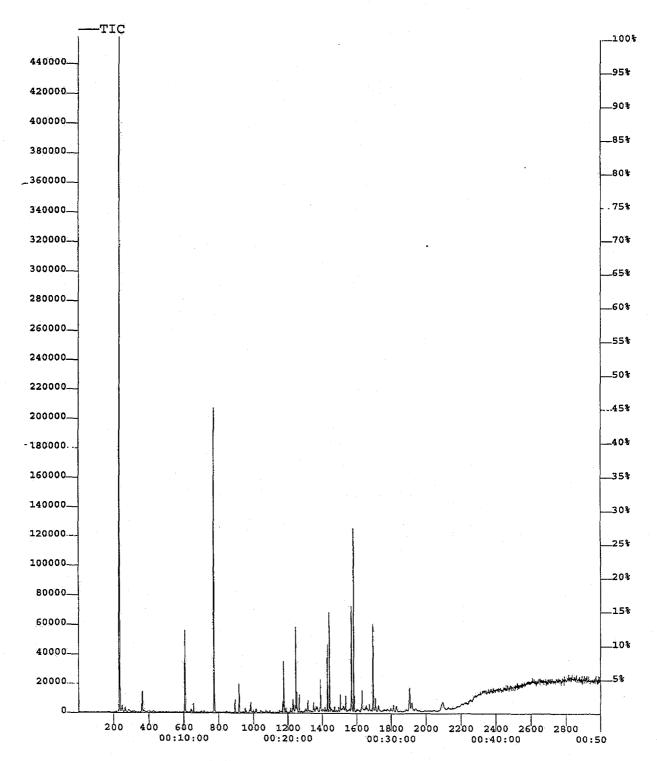
<u>Bild D56:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B7 am 2. Untersuchungstag



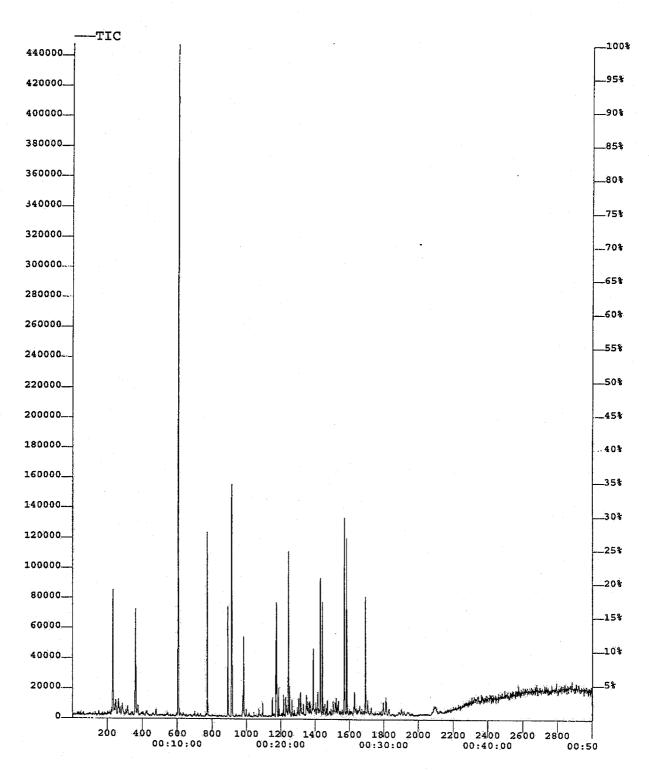
<u>Bild D57:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B7 am 7. Untersuchungstag



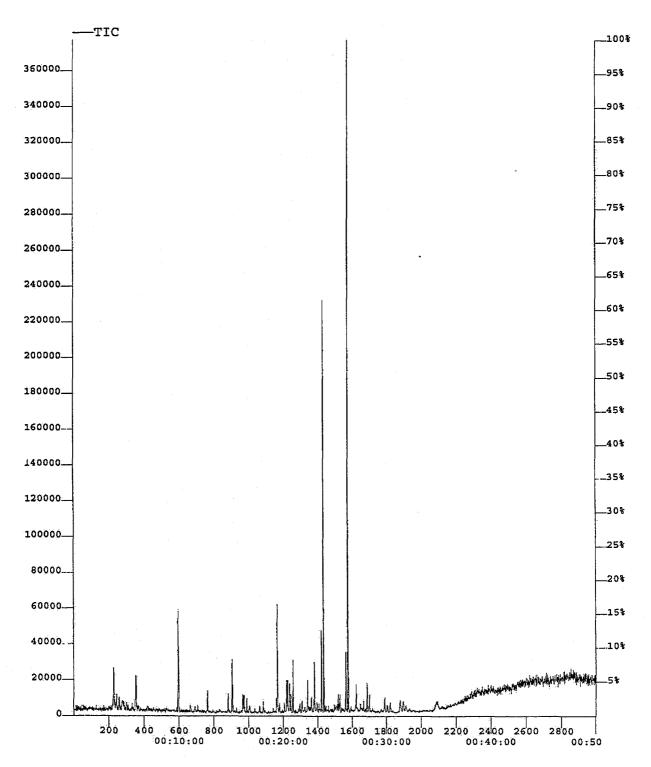
<u>Bild D58:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B7 am 14. Untersuchungstag



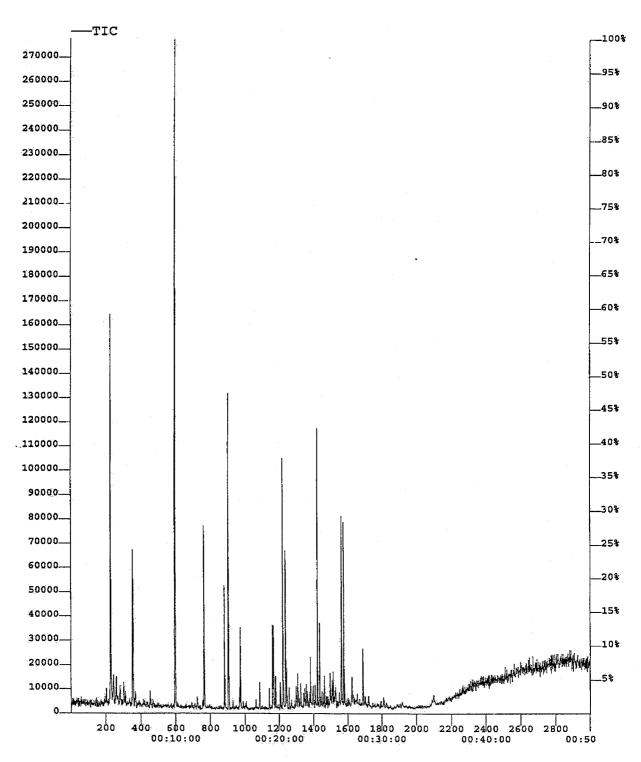
<u>Bild D59:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B8 60 Minuten nach Einlagerung



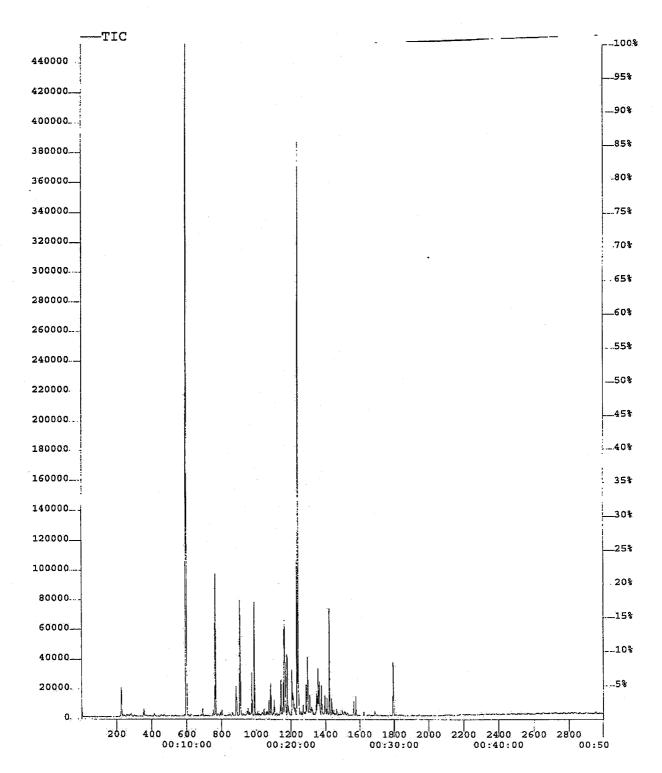
<u>Bild D60:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B8 am 1. Untersuchungstag



<u>Bild D61:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B8 am 2. Untersuchungstag



<u>Bild D62:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B8 am 7. Untersuchungstag



<u>Bild D63:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B8 am 14. Untersuchungstag

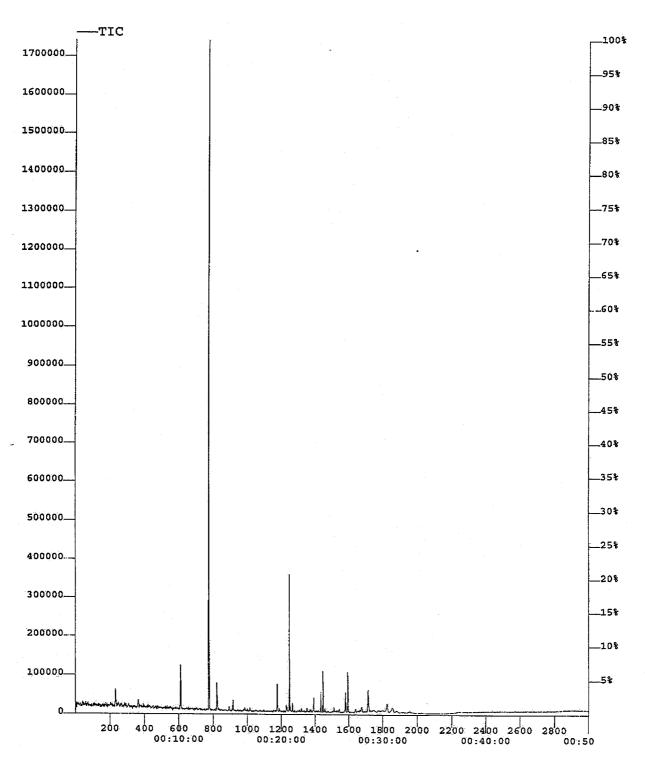
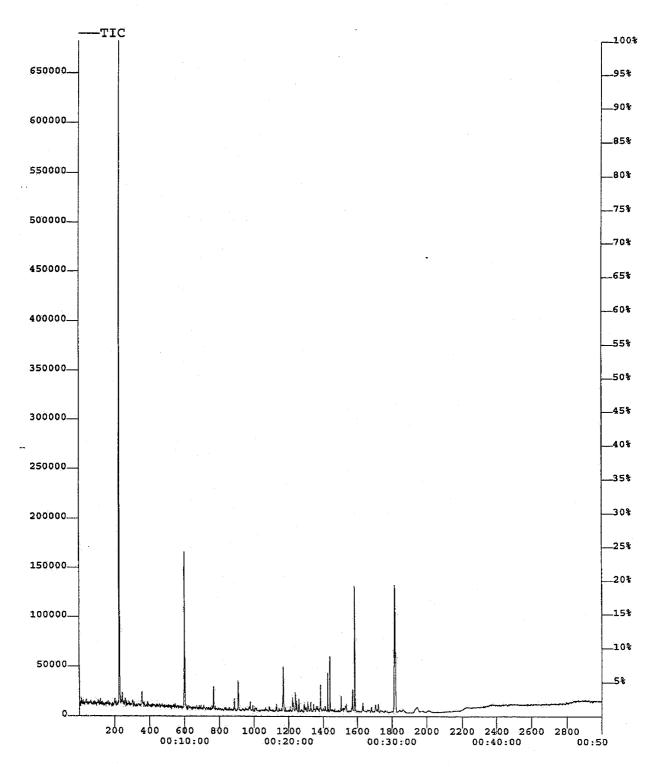
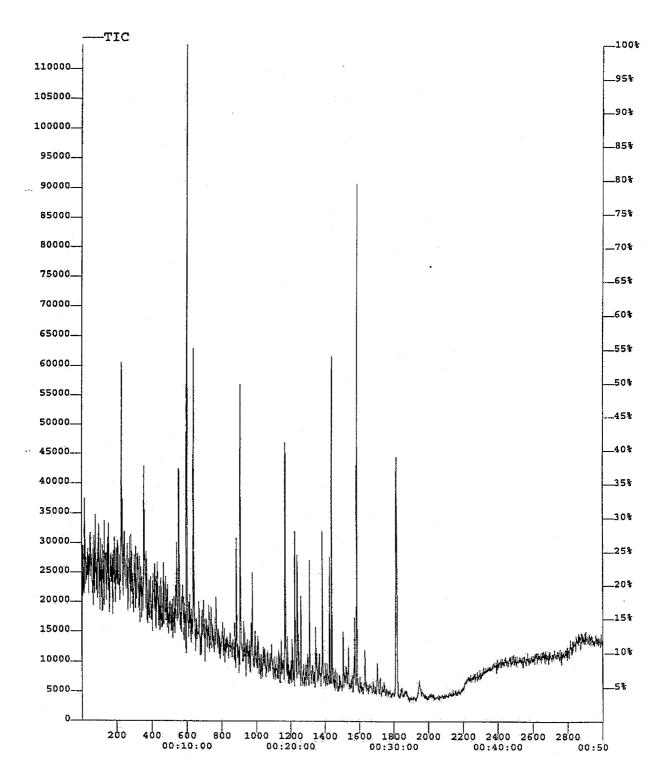


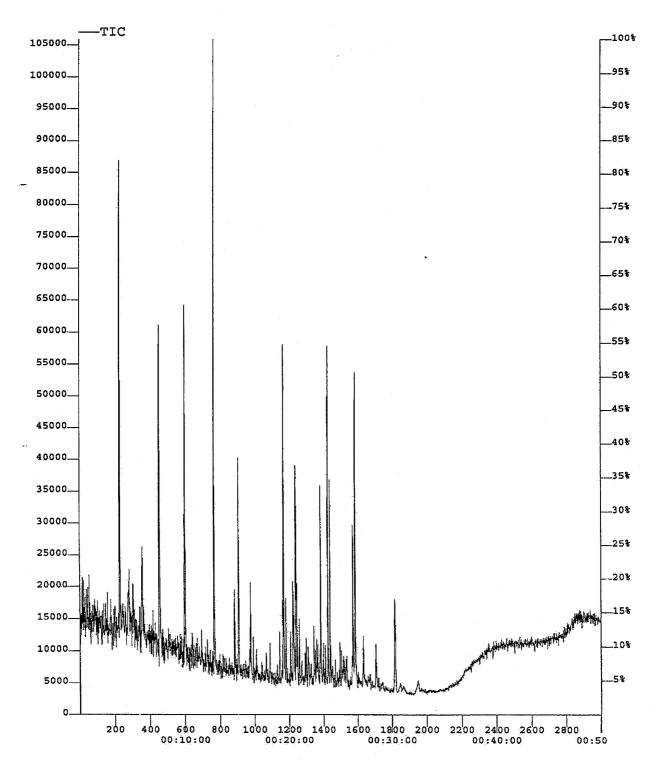
Bild D64: Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B9 60 Minuten nach Einlagerung



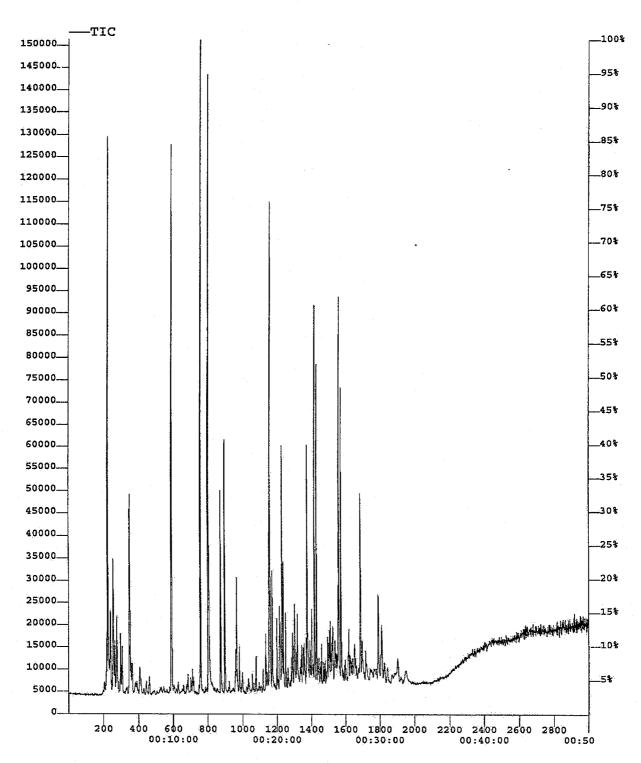
<u>Bild D65:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B9 am 1. Untersuchungstag



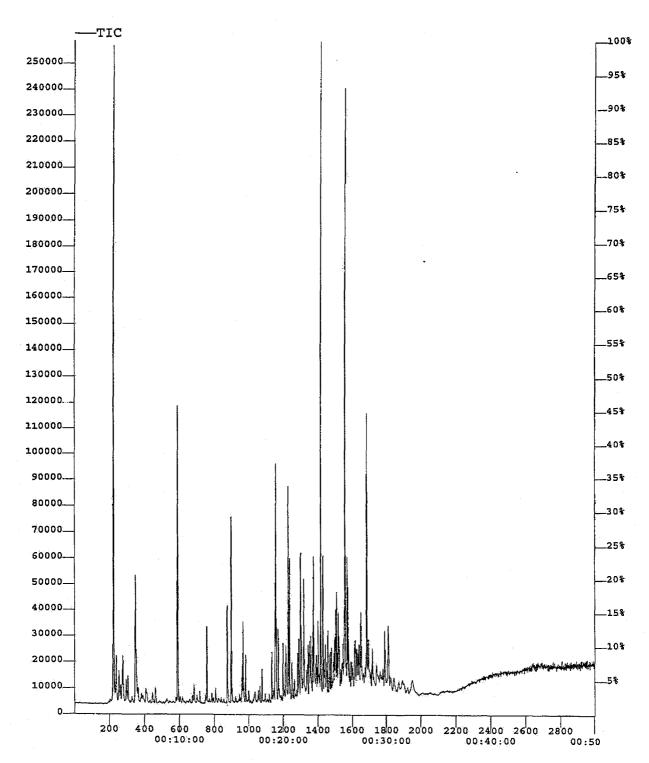
<u>Bild D66:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B9 am 2. Untersuchungstag



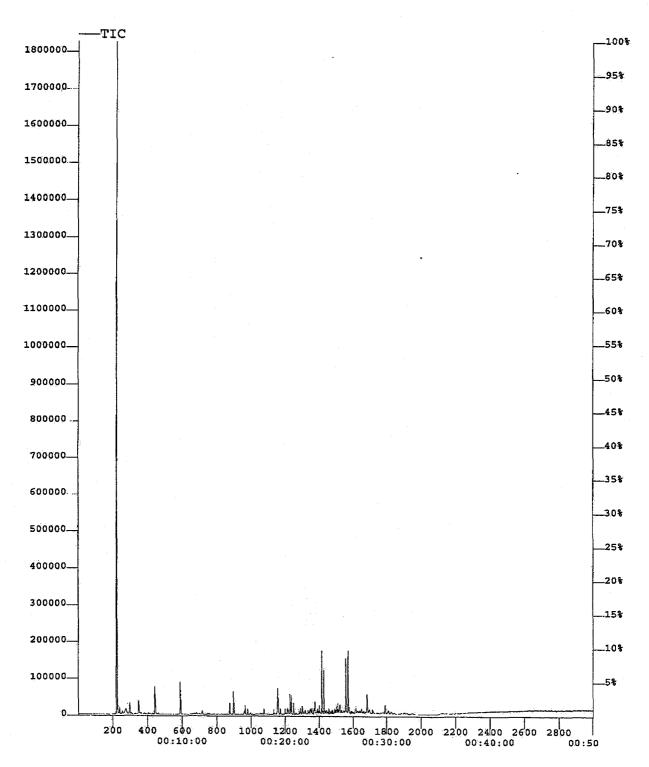
<u>Bild D67:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B9 am 7. Untersuchungstag



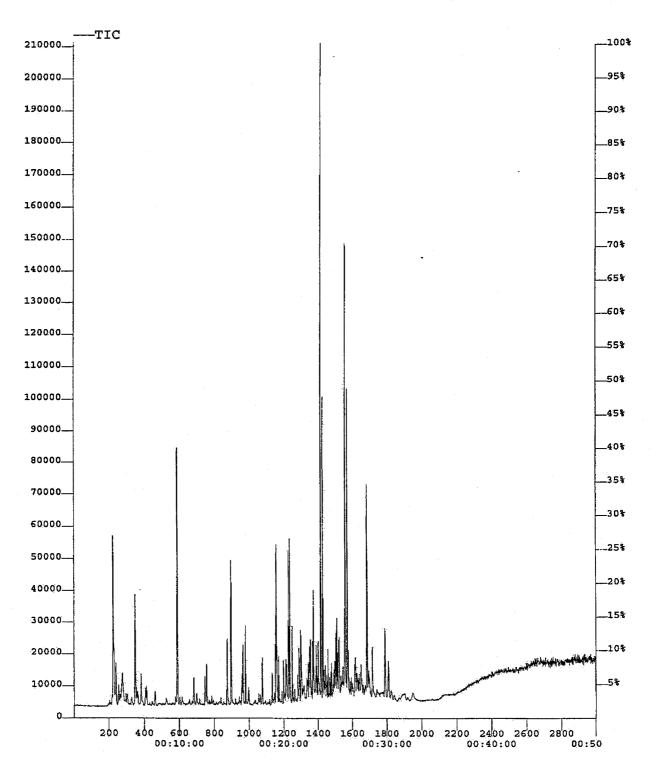
<u>Bild D68:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B10 60 Minuten nach Einlagerung



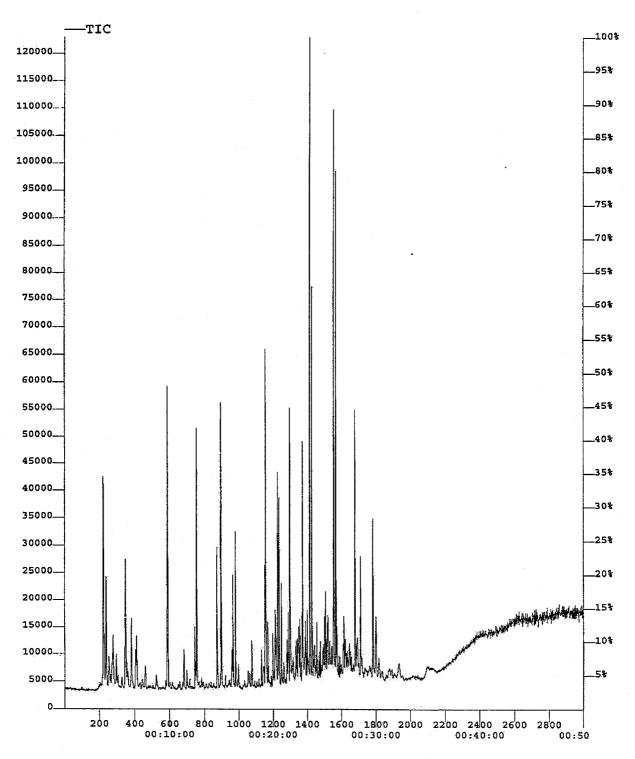
<u>Bild D69:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B10 am 1. Untersuchungstag



<u>Bild D70:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B10 am 2. Untersuchungstag



<u>Bild D71:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B10 am 7. Untersuchungstag



<u>Bild D72:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B10 am 14. Untersuchungstag

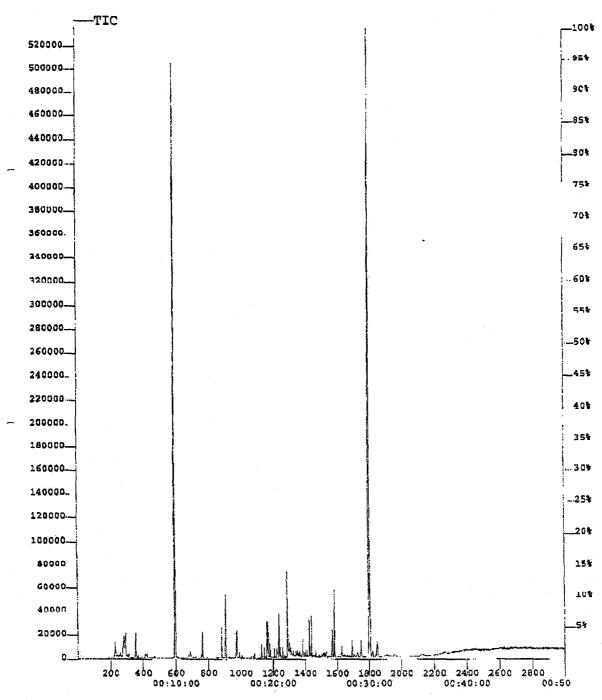
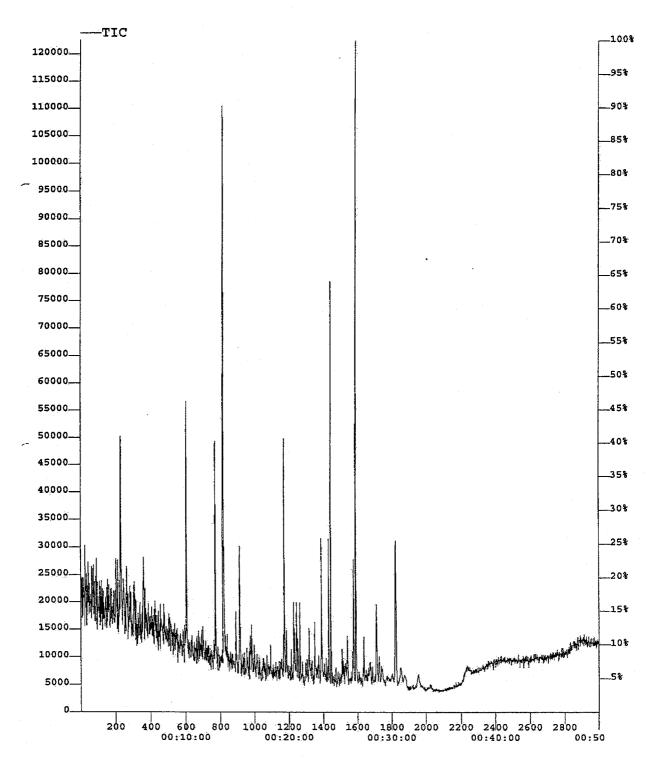
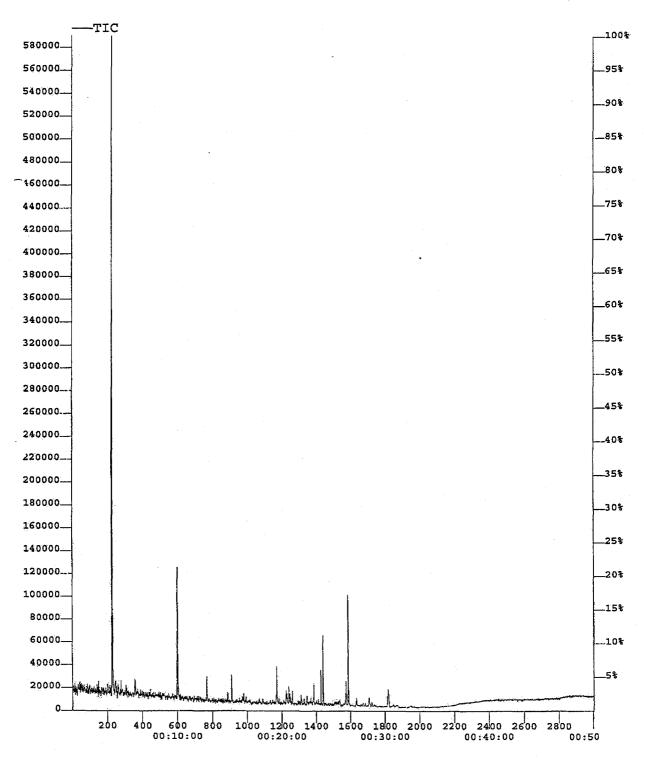


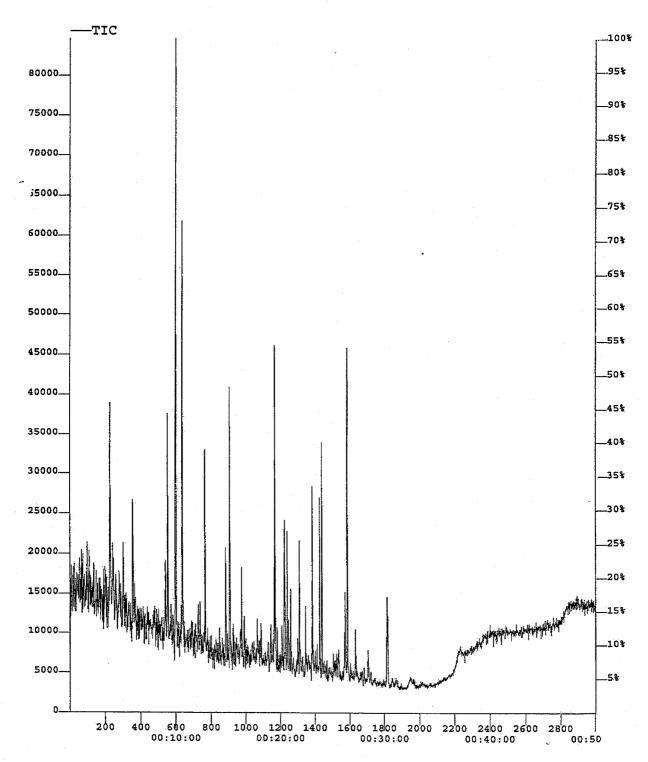
Bild D73: Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B10 am 28. Untersuchungstag



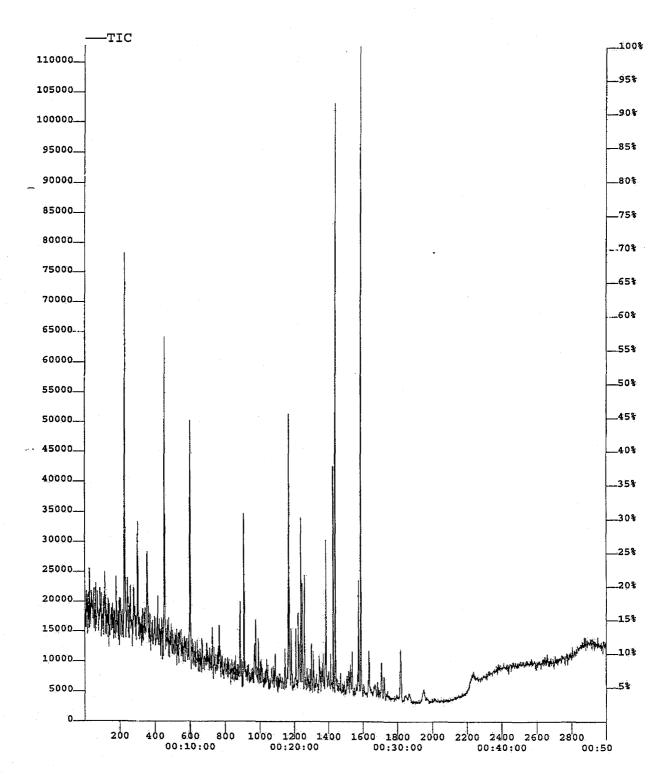
<u>Bild D74:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B11 60 Minuten nach Einlagerung



<u>Bild D75:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B11 am 1. Untersuchungstag



<u>Bild D76:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B11 am 2. Untersuchungstag



<u>Bild D77:</u> Gaschromatogramm der Probe aus der Prüfkammer mit Beton B11 am 7. Untersuchungstag