Bauforschung

Untersuchungen zum Emissionspotenzial von Innenputzen mit organischen Bindemitteln nach DIN EN 15824

T 3302

Fraunhofer IRB Verlag

T 3302

Dieser Forschungsbericht wurde mit modernsten Hochleistungskopierern auf Einzelanfrage hergestellt.

Die in dieser Forschungsarbeit enthaltenen Darstellungen und Empfehlungen geben die fachlichen Auffassungen der Verfasser wieder. Diese werden hier unverändert wiedergegeben, sie geben nicht unbedingt die Meinung des Zuwendungsgebers oder des Herausgebers wieder.

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.

© by Fraunhofer IRB Verlag

2013

ISBN 978-3-8167-9088-4

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.fraunhofer.de

www.baufachinformation.de

Fraunhofer
IBP

Fraunhofer-Institut für Bauphysik IBP

Forschung, Entwicklung,
Demonstration und Beratung auf
den Gebieten der Bauphysik

Zulassung neuer Baustoffe,
Bauteile und Bauarten

Bauaufsichtlich anerkannte Stelle für
Prüfung, Überwachung und Zertifizierung

Institutsleitung

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Gerd Hauser
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Klaus Sedlbauer

IBP-Bericht BBHB-013/2013/281

Untersuchungen zum Emissionspotenzial von Innenputzen mit organischen Bindemitteln nach DIN EN 15824

Durchgeführt im Auftrag des
Deutschen Instituts für Bautechnik
Frau C. Kraeft
Kolonnenstraße 30 B
10829 Berlin

Der Bericht umfasst
116 Seiten Text
64 Tabellen
47 Abbildungen

Auszugsweise Veröffentlichung nur mit schriftlicher Genehmigung des Fraunhofer-Instituts für Bauphysik gestattet.

Sabine Mair
Christian Scherer
Andreas Schmohl

Valley, 02.08.2013

Stv. Institutsleiter	Abteilungsleiter	Bearbeiter
Dr. rer. nat. Klaus Breuer	Dr. rer. nat. Florian Mayer	Dr. rer. nat. Andreas Schmohl

Fraunhofer-Institut für Bauphysik
Nobelstraße 12 · D-70569 Stuttgart
Telefon +49 (0) 711/970-00
Telefax +49 (0) 711/970-3395
www.ibp.fraunhofer.de

Institutsteil Holzkirchen
Fraunhoferstr. 10 · D-83626 Valley
Telefon +49 (0) 8024/643-0
Telefax +49 (0) 8024/643-366

Projektgruppe Kassel
Gottschalkstr. 28a · D-34127 Kassel
Telefon +49 (0) 561/804-1870
Telefax +49 (0) 561/804-3187

Inhalt

1	**Zusammenfassung**	**6**
1.1	Produkte	6
1.1.1	Auswahl der Produkte für die Thermoextraktionsuntersuchung	6
1.1.2	Auswahl der Produkte für die Prüfkammeruntersuchung	6
1.1.3	Thermoextraktionsuntersuchung auf Formaldehyd	7
1.2	Ergebnisse der Prüfkammeruntersuchungen	7
1.2.1	Dispersionsputze	8
1.2.2	Silikonharzputze	8
1.2.3	Silikatputze	8
1.3	Auswertung der Thermoextraktionsuntersuchungen durch den Vergleich mit den Emissionsprüfkammerergebnissen	9
1.4	Fazit	9
2	**Ausgangssituation**	**11**
3	**Wissenschaftlicher Ansatz**	**12**
3.1	Produktauswahl	12
3.2	Voruntersuchung mittels Thermoextraktion	14
3.3	Prüfung in Emissionsprüfkammern (EPK)	15
4	**Experimentelles Vorgehen**	**16**
4.1	Herstellung der Prüfstücke	16
4.1.1	Prüfstücke für Prüfkammeruntersuchungen	18
4.1.2	Prüfstücke für Thermoextraktionsuntersuchungen	20
4.2	Durchführung der Messung	22
4.2.1	Prüfkammeruntersuchungen	22
4.2.2	VOC-Bestimmung mittels Thermoextraktion	23
4.2.3	Formaldehydbestimmung mittels Thermoextraktion	24
4.3	Analytik	24
4.3.1	Flüchtige organische Stoffe	24
4.3.2	Ausgewählte Aldehyde und Ketone	25
4.3.3	Ausgewählte flüchtige organische Amine	25
5	**Ergebnisse**	**25**
5.1	Prüfkammeruntersuchungen	25
5.1.1	Allgemeines zur VOC-Analytik bei Innenputzen	25
5.1.2	Formaldehyd	26
5.1.3	2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (MIT) und 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on (CIT)	26

5.1.4 Ethylenglykol 27
5.1.5 Flüchtige organische Amine und Aminoalkohole 27
5.1.6 Bewertung nach AgBB-Schema 27
5.1.7 Vergleich der Silikonharzputze mit unterschiedlicher Körnung 29
5.2 Thermoextraktionsuntersuchungen 31
5.2.1 Formaldehyd 31
5.2.2 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (MIT) und 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on (CIT) 34
5.2.3 Nicht näher identifizierte Stoffe 38
5.2.4 Ethylenglykol 40
5.2.5 Dipropylenglykol [1,1'-Isomer] 41
5.2.6 Methenamin 41
5.2.7 Essigsäure 42
5.2.8 2-Ethylhexylacrylat 42
5.2.9 2-Ethylhexanol, Dodecanol und BHT 42

6 Ergebniszusammenfassung und Diskussion 43
6.1 TE-Messungen zur Vorauswahl für die EPK-Untersuchungen 43
6.2 Bewertung nach AgBB 44
6.3 Abschätzung der Ergebnisse aus den TE-Messungen 45
6.4 Einordnung der Emissionseigenschaften nach Putztyp 48

A.1 Bilder 52
A.1.1 Massenspektren nicht identifizierter Stoffe 52
A.1.2 Chromatogrammvergleich EPK Tag 3 mit TE bei 60 °C nach 2 h 55
A.1.3 Chromatogramme TE bei 60 °C nach 2 h mit ausführlicher Peakbeschriftung 59

A.2 Tabellen 69
A.2.1 Stofflisten 69
A.2.2 Prüfkammerauswertungen nach AgBB 82
A.2.3 Emissionsraten mittels Thermoextraktion 93

Abkürzungsverzeichnis

AgBB	Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten
BG	Bestimmungsgrenze
BHT	butyliertes Hydroxytoluen
CIT	5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on
d3	Tag 3 der Prüfkammeruntersuchung (72 h)
d7	Tag 7 der Prüfkammeruntersuchung
d28	Tag 28 der Prüfkammeruntersuchung
DAD	Diodenarray-Detektor (UV-vis-Spektrum)
DMCPS	Decamethylcyclopentasiloxan
DMCHS	Dodecamethylcyclohexasiloxan
DNPH	Dinitrophenylhydrazin
EPK	Emissionsprüfkammer
ESI^+	Elektrospray-Ionisation im Positiv-Modus
G1 bis G8	unbekannter Glykolether 1 bis 8 (Tabelle 27; Bild 18)
GC	Gaschromatographie
HMCTS	Hexamethylcyclotrisiloxan
HPLC	Hochleistungs-Flüssigchromatographie
int. PN	IBP-interne Prüfnummer
Int. Std.	interner Standard
KH	Kunstharz
KW-frei	kohlenwasserstofffrei
MIT	2-Methyl-4-isothiazolin-3-on

MS	Massenspektrometrie
naB	nicht auftrennbarer Bereich
NIK	niedrigste interessierende Konzentration (nach AgBB)
o.g.	oben genannt(en)
OMCTS	Octamethylcyclotetrasiloxan
r. F.	relative Feuchte
S1 bis S14	unbekanntes Siloxanderivat 1 bis 14 (Tabelle 38; Bild 20)
SVOC	mittel- bis schwerflüchtige organische Stoffe (ab n-Dodecan)
TÄ	Toluol-Äquivalent
TD	Thermodesorption
TE	Thermoextraktion
TIC	total ion current = Totalionenstrom
U1 bis U15	unbekannte Substanz 1 bis 15 (Tabelle 39; Bild 19)
VOC	flüchtige organische Stoffe (n-Hexan bis n-Dodecan)
VVOC	leichtflüchtige organische Stoffe (bis n-Hexan)
$\sum VOC_{o.\ NIK}$	Summe der VOCs ohne NIK-Wert

1 Zusammenfassung

Innenputze nach DIN EN 15824 [1] werden in Innenräumen – vergleichbar mit Anstrichfarben - großflächig eingesetzt. Im Vergleich mit Anstrichfarben weisen sie prinzipiell ein höheres Flächengewicht und damit auch ein höheres Emissionspotenzial auf. Daher steht die Frage im Raum, inwieweit eine Freisetzung von flüchtigen organischen Stoffen aus Innenputzen in die Innenraumluft für die Luftqualität in diesen Räumen relevant ist. Eine vorangegangene Recherche [2] lieferte nur unzureichende Daten über die Emissionseigenschaften organisch gebundener Putze nach DIN EN 15824, da die wenigen experimentellen Emissionsprüfkammerresultate nicht für eine allgemeine Einschätzung der Innenputze als Emissionsquelle ausreichten und nur für wenige Produkte Daten zu den Inhaltstoffen vorliegen. Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurden die Emissionseigenschaften einer Auswahl an Innenputzen untersucht. Die gefundenen Stoffkonzentrationen wurden gemäß dem AgBB-Schema [3] qualitativ und quantitativ ausgewertet. Von besonderem Interesse waren hierbei sowohl die Art der emittierten Stoffe als auch deren Konzentrationsverlauf über die Zeit.

1.1 Produkte

1.1.1 Auswahl der Produkte für die Thermoextraktionsuntersuchung

Basierend auf den Ergebnissen der Marktrecherche in [2] wurden 12 Dispersionsputze, 4 Silikatputze und 2 Silikonharzputze nach DIN EN 15824 [1], die für den Einsatz in Innenräumen ausgelobt sind, ausgewählt und mittels Thermoextraktion (TE) auf VOC-Emissionen untersucht. Bei allen 18 Putzen wurde das Produkt mit einer 2 mm Körnung gewählt.

1.1.2 Auswahl der Produkte für die Prüfkammeruntersuchung

Aufgrund der Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchungen wurden in einem mehrstufigen, iterativen Prozess aus den 18 Putzen zunächst 6 Putze (4 Dispersionsputze, 1 Silikatputz, 1 Silikonharzputze) ausgewählt und einer Prüfkammeruntersuchung nach DIN EN ISO 16000-9 [4] sowie der Auswertung nach dem AgBB-Schema (Stand 2012) [3] unterzogen.

Für die Prüfung nach DIN EN ISO 16000-9 wurden die Putze gemäß folgender Hauptkriterien ausgewählt:

- Pro Putztyp (Dispersion, Silikonharz, Silikat) wurde mindestens ein Putz untersucht. Es wurden 4 Dispersionsputze, 1 Silikonharzputz sowie ein wasserglasgebundener Putz in der EPK untersucht.
- Hinsichtlich ihrer Emissionseigenschaften decken die Putze ein Worst-Case-Szenario ab (4 Putze), liegen emissionsmäßig im Mittelfeld (1 Putz) oder weisen geringe Emissionen auf (1 Putz).

– Die Putze decken möglichst viele der emittierten Stoffe ab, die in der Thermoextraktionsuntersuchung nachgewiesen werden konnten.

Für die weitere Auswahl wurden folgende Kriterien herangezogen:

– Die Putze, die in der Thermoextraktionsuntersuchung Stoffe mit niedriger oder sehr niedriger NIK emittierten, wurden bevorzugt ausgewählt.
– Die Putze, die in der Thermoextraktionsuntersuchung bei Stoffen mit niedriger NIK eine Emissionszunahme über die Zeit zeigten, wurden bevorzugt ausgewählt.
– Putze, bei denen die Chromatogramme (TE) breite, meist durch polare Stoffe verursachte Cluster zeigten, wurden bevorzugt ausgewählt. Bei diesen Stoffen liegt erfahrungsgemäß eine schwache Korrelation zwischen Thermoextraktion (60 °C und kurze Zeit) und den Ergebnissen der Prüfkammeruntersuchung an Tag 28 vor.
– Als Beispiel für einen Putz mit geringen VOC-Emissionen: Die niedrigen VOC-Emissionen waren auf eine möglichst große Anzahl von Stoffen verteilt.
– Bei den wasserglasgebundenen Putzen wurde der mit den höchsten Emissionen in der Thermoextraktion ausgewählt.

Aufgrund der hohen Emissionen des untersuchten Silikonharzputzes wurde dieses Produkt mit einer Körnung von 3 mm nachbestellt und nachträglich ebenfalls einer Prüfkammeruntersuchung unterzogen. Insgesamt wurden somit 7 Putze in einer Emissionsprüfkammer untersucht.

1.1.3 Thermoextraktionsuntersuchung auf Formaldehyd

Die Untersuchung auf Formaldehyd-Emissionen mittels Thermoextraktion mit befeuchteter Luft bei 23°C erfolgte im Anschluss an die Prüfkammeruntersuchungen an allen 19 Putzen.

1.2 Ergebnisse der Prüfkammeruntersuchungen

Die Vorgaben des AgBB-Schemas für die Emissionseigenschaften an Tag 3 des Prüfkammerexperiments (TVOC ≤ 10 mg/m³, $\sum VOC_{Canc} \leq 0{,}01$ mg/m³) werden von allen 7 Putzen eingehalten, die einer Prüfkammeruntersuchung unterzogen wurden.

Bei keinem der untersuchten Putze konnten kanzerogene Stoffe in der Prüfkammerabluft nachgewiesen werden. Der Summenwert für die mittelflüchtigen organischen Stoffe (SVOC) von 0,1 mg/m³ an Tag 28 der Prüfkammeruntersuchung wird von allen sieben Produkten eingehalten.

Von den 7 in der Emissionsprüfkammer untersuchten Putzen erfüllt nur ein Putz alle Anforderungen des AgBB-Schemas. Vier von sieben Produkten halten das Kriterium für den R-Wert (≤ 1) ein. Bei drei Putzen überschreitet die Summenkonzentration der nicht identifizierbaren Stoffe das Kriterium von 0,1 mg/m³. Die Kammerkonzentration an Formaldehyd liegt bei vier von sieben Putzen über 120 µg/m³. Sechs von sieben Innenputzen erfüllen an Tag 28 die Vorgaben für den TVOC (≤ 1,0 mg/m³).

Die Ursache für das Überschreiten des zulässigen R-Werts an Tag 28 der Prüfkammeruntersuchung waren die Emissionen an 2-Methylisothiazolinon (MIT), 5-Chlor-2-methyliso-thiazolinon (CIT) sowie Ethylenglykol.

Nicht identifizierbare Siloxane, bzw. Siloxane, für die bislang keine NIK abgeleitet werden konnte, führten zur Überschreitung des Parameters $\sum VOC_{o.\ NIK}$ an Tag 28. Gleiches gilt für Glykole und Glykolether.

Ein weiterer Grund für die Nichteinhaltung von Kriteriengrenzen waren Formaldehyd-Konzentrationen an Tag 28, die die maximal zulässige Kammerkonzentration von 120 µg/m³ deutlich überschritten.

1.2.1 Dispersionsputze

Von den 4 in der Prüfkammer untersuchten Dispersionsputzen erfüllt ein Putz alle Anforderungen des AgBB-Schemas. Das als Beispiel für geringe Emissionen ausgewählte Produkt hält die Kriteriengrenze für Formaldehyd an Tag 28 nicht ein. Bei zwei Dispersionsputzen wird der R-Wert an Tag 28 wegen zu hoher Konzentrationen an CIT und MIT überschritten. Das Produkt, bei dem an Tag 28 eine zu hohe CIT-Konzentration auftritt, überschreitet an Tag 28 auch die Kriteriengrenze für Formaldehyd.

1.2.2 Silikonharzputze

Einer der beiden Silikonharzputze erfüllt die Vorgabe des AgBB-Schemas hinsichtlich des TVOC. Gleiches gilt für den R-Wert. Der Summenwert für die nicht bewertbaren Stoffe wird dagegen von beiden untersuchten Silikonharzputzen überschritten, ebenso wie die zulässige Kammerkonzentration von Formaldehyd.

1.2.3 Silikatputze

Der im Prüfkammerexperiment untersuchte Silikatputz hält die Vorgaben für den TVOC- und den R-Wert ein, ebenso wie die Kriteriengrenze für die Formaldehydemission. Der Summenwert für die nicht bewertbaren Stoffe wird jedoch überschritten.

1.3 Auswertung der Thermoextraktionsuntersuchungen durch den Vergleich mit den Emissionsprüfkammerergebnissen

Aus dem Vergleich der Thermoextraktionsuntersuchungen (TE) mit den Emissionsprüfkammeruntersuchungen (EPK) lässt sich abschätzen, dass von den 12 nur mittels TE gemessenen Putzen (3 x Silikat, 8 x Dispersion, 1 x Silikonharz) alle 3 Silikatputze sowie 3 Dispersionsputze mit sehr hoher bzw. hoher Wahrscheinlichkeit im Rahmen einer Emissionsprüfkammeruntersuchung alle Anforderungen nach AgBB erfüllen würden.

Bei weiteren drei Dispersionsputzen liegt die flächenspezifische Emissionsrate von MIT in einem Bereich, bei dem eine Konzentration in der Emissionsprüfkammer in der Nähe der NIK erwartet wird. Zwei dieser Putze weisen zudem eine flächenspezifische Formaldehyd-Emissionsrate auf, bei der in einer Emissionsprüfkammeruntersuchung mit einer Konzentration in der Nähe der Kriteriengrenze gerechnet werden kann.

Nur bei einem Dispersionsputz sowie einem Silikonharzputz treten flächenspezifische Emissionsraten von Stoffen ohne NIK auf, die mit sehr hoher bzw. hoher Wahrscheinlichkeit dazu führen, dass bei einer Emissionsprüfkammeruntersuchung die AgBB-Anforderung für Stoffe ohne NIK für den Tag 28 nicht erfüllt wird.

Ein Dispersionsputz weist eine flächenspezifische MIT-Emissionsrate auf, die mit hoher Wahrscheinlichkeit in einer Emissionsprüfkammeruntersuchung zu einer Überschreitung des R-Wertes führen wird.

Bei den nur mittels Thermoextraktion untersuchten reinen Silikatputzen konnten weder signifikante VOC-Emissionen an NIK-Stoffen noch an Stoffen ohne NIK nachgewiesen werden. Die flächenspezifischen Formaldehyd-Emissionsraten lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze von 7 µg/(m² h).

1.4 Fazit

Die Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchungen legen nahe, dass die untersuchten Silikonharz- und Dispersionsputze nicht allein aufgrund ihres Emissionsverhaltens nach Putztyp unterschieden werden können. Methylisothiazolinon (MIT) wurde von allen Dispersions- und Silikonharzputzen emittiert.

In Bezug auf eine systematische Gliederung der Emissionseigenschaften nach Putztyp lassen sich lediglich die Silikatputze eindeutig von den anderen Putzen abgrenzen. Nur bei den Silikatputzen waren Fungizide nicht nachweisbar. Die Formaldehydemissionen waren bei 3 Silikatputzen nicht nachweisbar, bei einem Silikatputz lagen sie nur knapp über der Bestimmungsgrenze.

Ein Silikatputz emittierte jedoch verschiedene Siloxane in hohen Konzentrationen, die in der Prüfkammeruntersuchung zur Überschreitung der Kriteriengrenze für Stoffe ohne NIK führen. Alle untersuchten Silikonharzputze emit-

tierten verzweigte Methylsiloxane. Cyclische Methylsiloxane (Si_3 – Si_6) fanden sich hingegen auch bei einem Dispersionsputz.

Emissionsmuster, die für die jeweiligen Putztypen (Dispersion/Silikonharz/ Silikat) charakteristisch sein könnten, sind nicht sehr ausgeprägt. Für die Emissionen scheinen auch die Formulierungsgepflogenheiten der Hersteller ausschlaggebend zu sein, da sich bei drei Herstellern auch bei den verschiedenen Putztypen desselben Herstellers identische Emissionsmuster zeigten. Das Emissionsbild setzt sich somit aus typspezifischen, herstellerspezifischen und individuellen Komponenten zusammen.

Die gefundenen Stoffe geben Anlass zu der Vermutung, dass durch Rezepturanpassung eine große Anzahl der emittierenden Stoffe vermeidbar sind. Beispiele einiger Innenputze zeigen sehr gute Ergebnisse in Bezug auf das AgBB-Schema und belegen, dass Innenputze mit organischen Bindemitteln alle AgBB-Kriterien erfüllen können. Dies gilt insbesondere für rein wasserglasgebundene Putze, aber auch ein Teil der Dispersionsputze emittiert nur geringe Stoffmengen.

In einigen Fällen werden mehrere AgBB-Kriterien gleichzeitig überschritten. Die Kombinationen der Kriterienüberschreitungen sind in Bezug auf den Putztyp nicht einheitlich, potenzielle Rezepturverbesserungen sind daher vermutlich individuell für jeden untersuchten Putz durchzuführen.

Für das häufige Auftreten und die Intensität der Formaldehydemissionen muss deren Ursprung geklärt werden. Zu hohe Emissionen an Formaldehyd waren relativ gesehen die häufigste Ursache für eine Kriterienüberschreitung.

Die Untersuchungen an einem Putz mit zwei unterschiedlichen Körnungen weisen darauf hin, dass die Rezeptur an die Schichtdicke angepasst ist, um von der Körnung unabhängige Verarbeitungseigenschaften zu erhalten. Im Wesentlichen emittieren aus beiden Putzen dieselben Stoffe, die Intensität der Emissionen unterscheidet sich im Detail jedoch signifikant. Die Abweichungen im Emissionsverhalten könnten z. B. auf veränderte Anteile an Trocknungsverzögerern, Verlaufsmitteln und/oder Filmbildemitteln zurückzuführen sein. Auch Stoffe, die selbst nicht zur Emission beitragen, können den zeitlichen Verlauf der Emission anderer Stoffe aufgrund von Matrixeffekten verzögern oder auch beschleunigen. Derartige Rezepturveränderungen können für die Bewertung der Emissionen nach AgBB relevant sein, daher können die Emissionseigenschaften eines Putzes nicht zwingend aus einer Untersuchung eines Putzes mit einer abweichenden Körnung abgeleitet werden.

In diesem Forschungsvorhaben wurden insgesamt 19 Putze, die für den Innenraum ausgelobt sind, auf ihre Emissionseigenschaften untersucht. Der Schwerpunkt der Prüfkammeruntersuchungen lag bei den Produkten mit hohen Emissionen (Worst-Case-Szenario). Aus einer Teilmenge der untersuchten Putze ist eine Relevanz der Emissionen aus Innenputzen nach DIN EN 15824 [1] für die Innenraumluftqualität abzuleiten.

2 Ausgangssituation

Aktuell wird eine Bewertung der Emissionen an flüchtigen organischen Stoffen (VOC) bei Boden- und Sportbodenbeläge, Verlegeunterlagen, Parkettkleber sowie Bodenbeschichtungen durchgeführt ([7], [8]). Weitere Produkte für die Anwendung in Aufenthaltsräumen, die großflächig eingebaut werden, sind Wandbeschichtungen. Die zugänglichen Untersuchungsergebnisse aus den vergangenen Jahren zeigen ein sehr uneinheitliches Bild bezüglich der VOC-Emissionen aus diesen Produkten ([9] - [10]). Aufgrund der geringen Schichtdicke wird bei Wandfarben angenommen, dass ihre VOC-Emissionen schnell abklingen, wohingegen Putze aufgrund ihrer größeren Schichtdicke ein größeres Reservoir an emittierbaren Stoffen aufweisen. Es ist daher zu erwarten, dass insbesondere organisch gebundene Putze einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag zur Gesamtimmissionssituation im Raum leisten. Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens waren daher die Emissionseigenschaften von Innenputzen nach DIN EN 15824 [1] zu überprüfen.

Es war also zu untersuchen, ob a) diese Produkte ein signifikantes Emissionspotenzial aufweisen und ob b) Produktgruppen mit vergleichbaren Emissionseigenschaften gebildet werden können. Die Ergebnisse des Forschungsvorhabens sollen dem Sachverständigenausschuss und dem DIBt als fundierte Diskussionsgrundlage dienen, um die Relevanz von Putzen für die VOC-Belastung in Innenräumen einzuschätzen.

3 Wissenschaftlicher Ansatz

3.1 Produktauswahl

Für die Untersuchung des Emissionspotenzials von Innenputzen nach DIN EN 15824 [1] wurden Produkte herangezogen, die für den Einsatz in Innenräumen oder im Innen- und Außenbereich ausgelobt waren (Tabelle 1). Es wurden 19 Innenputze von 12 Herstellern ausgewählt, die in Deutschland regulär von Handwerkern eingesetzt werden, über den Baustoffhandel bzw. über Bau- und Heimwerkermärkte vertrieben werden und im süddeutschen Raum erhältlich sind. Die größte Gruppe stellen die Putze mit einer Körnung von 2 mm dar. In Bezug auf die Art des Putzes fiel die Wahl auf

- 4 Silikatputze,
- 3 Silikonharzputze,
- sowie 12 Kunstharz-Dispersionsputze.

Zwei der Silikonharzputze unterschieden sich nur in der Körnung (2 mm / 3 mm).

Für die Benennung im vorliegenden Bericht (siehe auch Tabelle 1) wurde folgendes Codierungsschema verwendet:

Hersteller-Nr.	**Art des Putzes**	**Körnung**	**Anwendungsbereich**
H01	D = Dispersion	2 = 2 mm	nI = nur für innen
bis	S = Silikat	3 = 3 mm	AI = für außen und innen
H12	H = Silikonharz		

Tabelle 1:
Untersuchte Putze.

Putz Nr.	Hersteller Nr.	Putzart I	Putzart II	Korn-stärke	Anwendungs-bereich	Benennung im Bericht
1	1	Dispersion	Strukturputz	2 mm	nur innen	H01D2nI
2	2	Dispersion	Innenputz LF	2 mm	nur innen	H02D2nI
3	3	Dispersion	Scheibenputz	2 mm	nur innen	H03D2nI
4	3	Silikat	Kratzputz	2 mm	nur innen	H03S2nI
5	4	Dispersion	Kratzputz	2 mm	nur innen	H04D2nI
6	4	Silikat	Innenputz	2 mm	nur innen	H04S2nI
7	5	Dispersion	Reibeputz	2 mm	nur innen	H05D2nI
8	6	Dispersion	Innenputz SLF	2 mm	nur innen	H06D2nI
9	7	Dispersion	Kratzputz ELF	2 mm	nur innen	H07D2nI
10	8	Dispersion	Scheibenputz	2 mm	außen und innen	H08D2AI
11	8	Silikat	Reibeputz	2 mm	außen und innen	H08S2AI
12	8	Silikonharz	Reibeputz	2 mm	außen und innen	H08H2AI
13	8	Silikonharz	Reibeputz	3 mm	außen und innen	H08H3AI
14	9	Dispersion	Kratzputz LEF	2 mm	nur innen	H09D2nI
15	10	Dispersion	Reibeputz LF	2 mm	nur innen	H10D2nI
16	11	Dispersion	Kratzputz LF	2 mm	nur innen	H11D2nI
17	11	Silikat	Kratzputz ELF	2 mm	nur innen	H11S2nI
18	12	Dispersion	-- [1)]	2 mm	außen und innen	H12D2AI
19	12	Silikonharz	Strukturputz	2 mm	nur innen	H12H2nI

1) keine näheren Angaben

3.2 Voruntersuchung mittels Thermoextraktion

Die Emissionseigenschaften aller 19 Putze wurden mittels Thermoextraktion (TE) in einer Mikrokammer (µ-CTE, Markes Int.) untersucht (Bild 1). Pro Putz wurden fünf Proben präpariert. Vor der Thermoextraktion erfolgte die Auslagerung (Trocknung) der fünf Prüfstücke in einem Exsikkator bei einer flächenspezifischen Lüftungsrate von 0,48 m³/(m² h). Nach 72 h wurde jeweils aus den fünf Prüfstücken des gleichen Putzes ein möglichst repräsentatives Prüfstück (mittlere Gewichtsabnahme während der Auslagerung) für die Thermoextraktion ausgewählt.

Bild 1:
Verwendete Mikrokammer (µ-CTE, Markes Int.). Die Extraktion erfolgte im Fall der VOC-Messungen bei 60 °C ohne Befeuchtung, im Fall der Formaldehyd-Messung bei 23 °C und 45 %r. F.. Der Volumenstrom lag zwischen 100 und 110 mL/min.

Mittels Thermoextraktion wurden die VOC-Emissionen ermittelt, auf deren Basis die Auswahl geeigneter, aussagekräftiger Putzproben für die Prüfkammeruntersuchungen getroffen wurde. Zum anderen dient diese Methode einer (groben) Abschätzung des Emissionspotenzials der nicht in den EPKs getesteten Putze.

3.3 Prüfung in Emissionsprüfkammern (EPK)

Die Prüfkammeruntersuchungen (Bild 5) wurden entsprechend dem AgBB-Schema durchgeführt. Zusätzlich zu den vorgegebenen Probenahmezeitpunkten fand auch an Tag 7 eine Beprobung der Prüfkammerabluft statt.

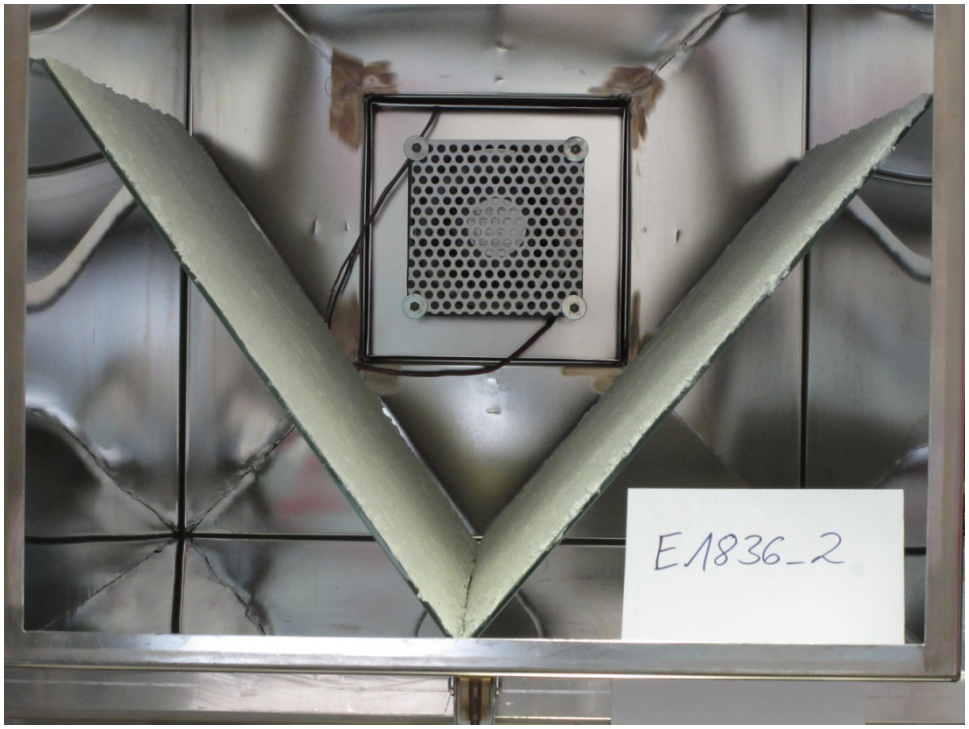

Bild 2:
Anordnung der Prüfstücke in einer 200 L Emissionsprüfkammer für die Emissionsuntersuchung.

4 Experimentelles Vorgehen

4.1 Herstellung der Prüfstücke

Die Putze wurden zunächst für 5 min mit einem Spezialrührer (Bild 3) homogenisiert. Um ein Aufschäumen zu verhindern, wurde die Rührgeschwindigkeit auf 86 Umdrehungen/min eingestellt.

Bild 3:
Spezialrührer zum Homogenisieren der Innenputze.

Die Schichtdicke wurde indirekt über die auf den Träger aufgegebene Masse eingestellt. Das Flächengewicht wurde aus den Herstellerangaben entnommen (Tabelle 2).

Tabelle 2:
Flächengewichte der Putze und Massen der Prüfstücke für die EPK- und TE-Messungen.

Putz	Flächengewicht [kg/m²]	TE (11,5 cm²) Einwaage [g]	EPK (0,24 m²) Einwaage [kg]
H01D2nl	3,0	3,450	0,720
H02D2nl	2,8	3,220	0,672
H03D2nl	3,5	4,025	0,840
H03S2nl	3,5	4,025	0,840
H04D2nl	3,7	4,255	0,888
H04S2nl	2,9	3,335	0,696
H05D2nl	2,6	2,990	0,624
H06D2nl	2,9	3,335	0,696
H07D2nl	3,3	3,795	0,792
H08D2Al	3,2	3,680	0,768
H08H2Al	3,5	4,025	0,840
H08H3Al	4,5	5,175	1,080
H08S2Al	3,5	4,025	0,840
H09D2nl	2,5	2,875	0,600
H10D2nl	2,5	2,875	0,600
H11D2nl	3,2	3,680	0,768
H11S2nl	3,0	3,450	0,720
H12D2Al	3,8	4,370	0,912
H12H2nl	3,0	3,450	0,720

4.1.1 Prüfstücke für Prüfkammeruntersuchungen

Als Trägermaterial für die Prüfstücke dienten zwei einseitig aufgeraute Glasplatten (4 mm x 400 mm x 600 mm). Die frei emittierende Oberfläche in der EPK beträgt somit 0,48 m². Die Auftragung des Putzes erfolgte auf der aufgerauten Seite der Glasplatte.

Bild 4:
Prüfstück für Prüfkammeruntersuchungen. Als Trägermaterial wurde eine aufgeraute Glasplatte eingesetzt.

Jeweils zwei mit den Putzproben beschichtete Glasplatten wurden für drei Tage in waagerechter Position in einer Emissionsprüfkammer ausgelagert (Bild 5). Die flächenspezifische Lüftungsrate lag während der Auslagerung bei 0,48 m³/(m² h).

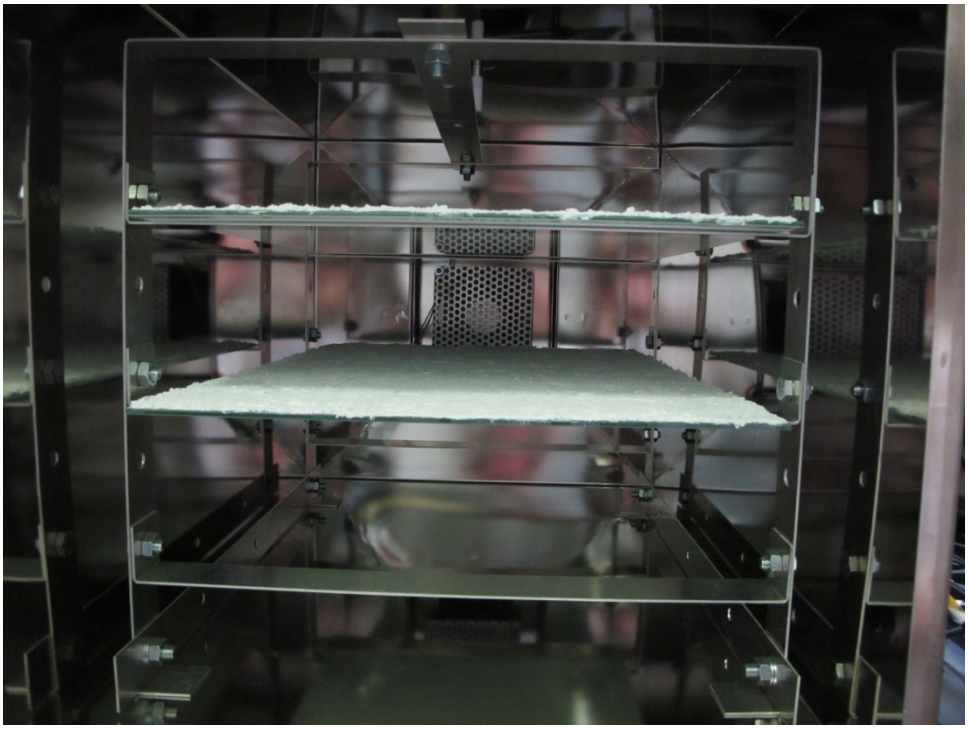

Bild 5:
Auslagerung der Prüfstücke in einer 200 L Emissionsprüfkammer vor der Emissionsuntersuchung.

Am Tag 3 erfolgte die Umlagerung in eine saubere Emissionsprüfkammer. Die flächenspezifische Lüftungsrate während der Prüfkammeruntersuchung (Seite 22, Tabelle 3,) lag wiederum bei 0,48 m³/(m² h).

4.1.2 Prüfstücke für Thermoextraktionsuntersuchungen

Für die Mikrokammer werden (runde) Prüfstücke mit einem Durchmesser kleiner als 45 mm benötigt. Um eine reproduzierbare, frei emittierende Oberfläche zu gewährleisten, wurden Edelstahlringe mit einem Innendurchmesser von 38,2 mm und einer Höhe von exakt 2 bzw. 3 mm als Randbegrenzung herangezogen (Fehlertoleranz 0,05 mm). Für die Berechnung der flächenspezifischen Emissionsrate in der Thermoextraktion wurde einheitlich eine Fläche von 11,5 cm² bzw. 0,00115 m² eingesetzt. Die Auftragung der Putzproben erfolgte auf eine 65 µm dicke Aluminiumfolie. Die Präparation der Prüfstücke ist in Bild 6 dargestellt.

Bild 6:
Prüfstücke für Thermoextraktionsuntersuchungen. Als Trägermaterial wurde eine 65 µm dicke Aluminiumfolie eingesetzt. Die Ringe bestehen aus Edelstahl und haben eine Höhe von 2 mm bzw. 3 mm.

Analog zu den Prüfkammeruntersuchungen wurden auch im Fall der Thermoextraktion die Proben für die VOC-Messungen zunächst 3 Tage ausgelagert. Während der Auslagerungszeit erfolgen die Härtung und die Trocknung der Prüfstücke. Die Auslagerung für die Thermoextraktionsuntersuchungen erfolgte in mit KW-freier Luft durchspülten Exsikkatoren (Bild 7). Die flächenspezifische Lüftungsrate betrug 0,48 m³/(m² h), dies entspricht einem Volumenstrom von 46 cm³/min pro Exsikkator.

Bild 7:
Auslagerung von 5 Prüfstücken je Putz in einem Exsikkator für die Thermoextraktionsuntersuchungen.

Der Trocknungsprozess ist bei 23 °C nach etwa vier Tagen weitgehend abgeschlossen (Bild 8). In der Mikrokammer bei 60 °C ist das Prüfstück bereits nach 2,5 h trocken.

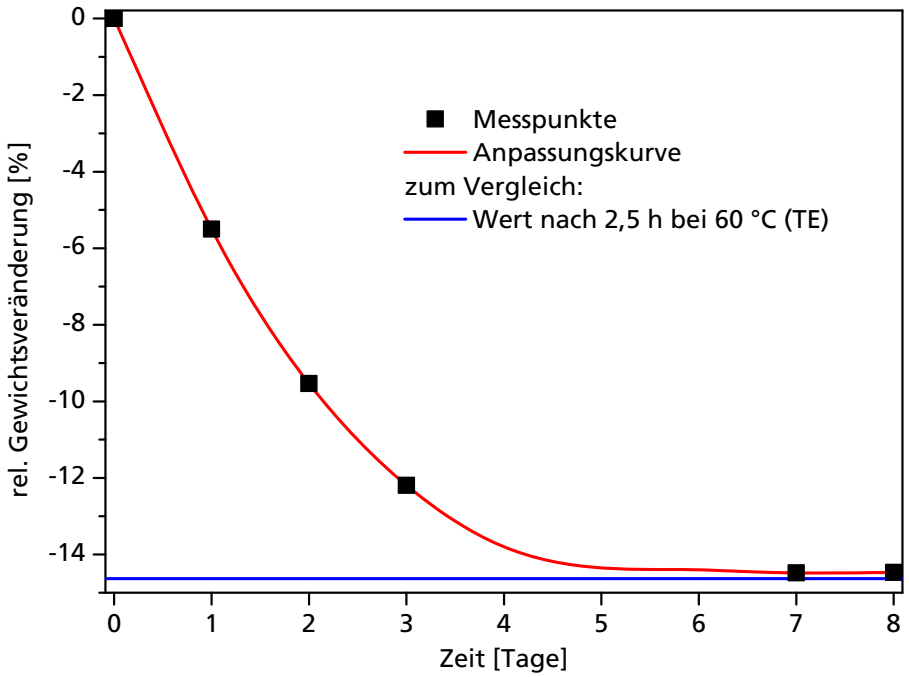

Bild 8:
Gewichtsabnahme der Prüfstücke für die TE während der Auslagerung.

Im Fall der Formaldehydmessung mittels Thermoextraktion erfolgte die Vorkonditionierung direkt in der Mikrokammer bei 23 °C, einem Luftvolumenstrom von 100 cm³/min und einer Feuchte von 45 - 50 % r. F.. Es fand keine Umlagerung statt.

4.2 Durchführung der Messung

4.2.1 Prüfkammeruntersuchungen

Die Emissionsprüfkammeruntersuchungen wurden gemäß dem AgBB-Schema (Stand 2012) [3] und den zugrundeliegenden Normen ([4] - [12]) durchgeführt und erfolgten in 200 L-Edelstahl-Prüfkammern. Als Einbauszenario wurde das Szenario Wand gewählt. Im Modellraum entspricht das einer Beladung von 1,05 m²/m³. Daraus errechnet sich eine flächenspezifische Lüftungsrate von 0,48 m³/(m² h).

Tabelle 3:
Randbedingungen der Emissionsprüfkammeruntersuchungen.

Parameter	Erläuterung	Wert
Prüfkammer	Material	Edelstahl
	Volumen [L]	200
	Hersteller	IBP
Temperatur	Equilibrierte Prüfkammer [°C]	23 ± 1
	Während der Prüfung [°C]	23 ± 1
Relative Luftfeuchte	Equilibrierte Prüfkammer [% r. F.]	50 ± 5
	Während der Prüfung [% r. F.]	50 ± 5
Flächenspezifische Lüftungsrate	Während der Prüfung [m³/(m² h)]	0,48
Anströmgeschwindigkeit am Prüfstück	Während der Prüfung [m/s]	0,1 – 0,3
Reinluftsystem	Über Aktivkohle und Partikelfilter aufgereinigte Pressluft	

Tabelle 4:
Probenahme- und Analysenverfahren.

Stoffgruppe	Probenahmezeit-punkt [d]	Proben-volumen [NL]	Dauer der Probe-nahme [h]	Adsorbent [-]	Analysenverfahren [-]
VOC	3, 7, 28	2,0 5,0	0,33 0,83	Tenax TA®	Thermodesorp-tion, GC-MS
Aldehyde und Ketone	3, 7, 28	60	1,0	DNPH Silica®	HPLC-DAD-MS/MS
Amine und Aminoalko-hole	3, 7, 28	50	0,83	Mit Phos-phorsäure imprägnier-te Glaswolle	HPLC-MS/MS

4.2.2 VOC-Bestimmung mittels Thermoextraktion

Die Parameter für die VOC-Bestimmungen mittels Thermoextraktion sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5:
Parameter der Thermoextraktionsuntersuchungen zur Bestimmung der flächenspezifischen VOC-Emissionsrate.

Parameter	Wert
Thermoextraktor	Markes µCTE
Extraktionstemperatur [°C]	60 °C
Extraktionsgas	über Aktivkohle aufgereinigte synthetische Luft
Gasfluss	0,1 L/min
Adsorbermaterial	Tenax®
Start der Befeuchtung [nach t_0]	entfällt (trockenes Gas)
Start der 1. Probenahme [nach t_0]	20 min
Dauer der 1. Probenahme	5 min bzw. 2,5 min
Start der 2. Probenahme [nach t_0]	120 min
Dauer der 2. Probenahme	15 min bzw. 5 min

4.2.3 Formaldehydbestimmung mittels Thermoextraktion

Während der Untersuchungen der Putzproben stellte sich heraus, dass einige Putze signifikante Mengen an Formaldehyd emittieren. Daher wurde bei allen eingesetzten Putzen die flächenspezifische Formaldehyd-Emissionsrate mittels Thermoextraktion bei 23 °C, 45 bis 50 % r. F. und einer Vorkonditionierung direkt in der Mikrokammer ermittelt.

Die Parameter für die Formaldehyd-Messungen mittels Thermoextraktion sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6:
Parameter der Thermoextraktionsuntersuchungen zur Bestimmung der flächenspezifischen Formaldehyd-Emissionsrate.

Parameter	Wert
Thermoextraktor	Markes µCTE
Extraktionstemperatur [°C]	23 °C
Extraktionsgas	über Aktivkohle aufgereinigte synthetische Luft
Gasfluss	0,1 L/min
Adsorbermaterial	DNPH Silica®
Start der Befeuchtung [nach t_0]	20 h
Start der 1. Probenahme [nach t_0]	28 h
Dauer der 1. Probenahme	12 h
Start der 2. Probenahme [nach t_0]	52 h
Dauer der 2. Probenahme	12 h

4.3 Analytik

4.3.1 Flüchtige organische Stoffe

Flüchtige organische Stoffe wurden auf Tenax TA® Adsorbern gesammelt und nach Thermodesorption mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie identifiziert und quantifiziert. Stoffe, die in der NIK-Werteliste [3] enthalten sind, wurden substanzspezifisch kalibriert. Alle anderen Stoffe wurden als Toluoläquivalent quantifiziert. Die Identifikation dieser Stoffe erfolgte über die Retentionszeit und mit Hilfe der Spektrenbibliothek.

4.3.2 Ausgewählte Aldehyde und Ketone

Bei den Aldehyden und Ketonen erfolgte eine reaktive Probenahme auf DNPH Silica® Kartuschen. Nach Elution wurden die während der Probenahme gebildeten Dinitrophenylhydrazone mittels Hochleistungsflüssgkeitschromatographie und optischer Detektion (HPLC/DAD) identifiziert und quantifiziert. War eine eindeutige Identifikation über die Retentionszeit und das UV/VIS-Spektrum nicht möglich, erfolgte die Identifizierung zusätzlich mittels Tandem-Massenspektrometrie (HPLC/DAD/MS-MS). Mit diesem Verfahren können Formaldehyd, Acetaldehyd, Propanal, Propenal, Butanal, Butenal, Pentanal, 3-Methylbutanal, Hexanal, Benzaldehyd, die drei Tolualdehyde, 2,5-Dimethylbenzaldehyd, Aceton, Butanon, Methylisobutylketon und Cyclohexanon bestimmt werden.

4.3.3 Ausgewählte flüchtige organische Amine

Primäre, sekundäre, tertiäre und cyclische organische Amine und Aminoalkohole wurden auf mit Phosphorsäure imprägnierter Glaswolle gesammelt und nach Elution mittels ESI^+-HPLC/MS-MS identifiziert und quantifiziert. Das Verfahren und die Verfahrenskenndaten sind in [14 – 16] beschrieben. Die aktuell mit dieser Methode erfassbaren organischen Stickstoffverbindungen sind in Tabelle 18 zusammengestellt.

5 Ergebnisse

5.1 Prüfkammeruntersuchungen

5.1.1 Allgemeines zur VOC-Analytik bei Innenputzen

In den Emissionen der Innenputze traten zahlreiche polare Stoffe auf, zum Beispiel Glykole (Ethylenglykol, Propylenglykol, Glykolether G1, Dipropylenglykolisomere, usw.), Heterocyclen (Methenamin, MIT, 4,4-Dimethyloxazolidin) und mindestens ein nicht identifizierbarer Aminoalkohol (Aminoalkohol 1). Insbesondere im Retentionsbereich zwischen 16 min und 25 min überlagerten sich zahlreiche verbreiterte Peaks. Dies erschwerte sowohl eine Identifizierung als auch eine Quantifizierung der Stoffe. Aufgrund der niedrigeren Konzentrationen an Tag 28 ist die Überlagerung bei den Luftproben an Tag 28 geringer als an Tag 3 und Tag 7. Bei den Proben von Tag 28 war i.d.R. eine genaue Zuordnung der Stoffe zu den Peaks möglich.

Neben den Peaküberlagerungen traten auch noch mengenabhängige Retentionszeitverschiebung auf sowie Matrixeffekte durch Co-Elution. Die geringe Retentionszeitstabilität von polaren Stoffen auf der vorgeschriebenen Kapillarsäule (5 % Phenyl- und 95 % Dimethylpolysiloxan) kommt erschwerend hinzu.

5.1.2 Formaldehyd

Die Formaldehyd-Konzentration in der EPK an Tag 28 lag nur bei dem in der EPK geprüften Silikatputz sowie bei den zwei Dispersionsputzen H03D2nI und H10D2nI unter der Kriteriengrenze von 120 µg/m³. Zwei Dispersionsputze (H02D2nI und H11D2nI) und zwei Silikonharzputze (H08H2AI und H08H3AI) erfüllten bezüglich Formaldehyd die Anforderungen nicht. (siehe auch Kapitel 5.2.1)

5.1.3 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (MIT) und 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on (CIT)

Bild 9 zeigt, dass die MIT-Konzentration in der Prüfkammer in der Regel ein deutliches Maximum durchläuft und bei einigen Putzen anschließend nur sehr langsam abnimmt. Dies trifft insbesondere auf den Silikonharzputz H08H3AI mit einer Körnung von 3 mm zu. Hervorzuheben ist das veränderte Zeitverhalten im Vergleich zum Silikonharzputz H08H2AI, bei dem sich formal lediglich die Körnung unterscheidet. Der Putz mit 3 mm Körnung überschreitet an Tag 28 die NIK deutlich, beim Putz mit 2 mm Körnung sinkt dagegen die Konzentration an Tag 28 etwa auf die Hälfte der NIK ab.

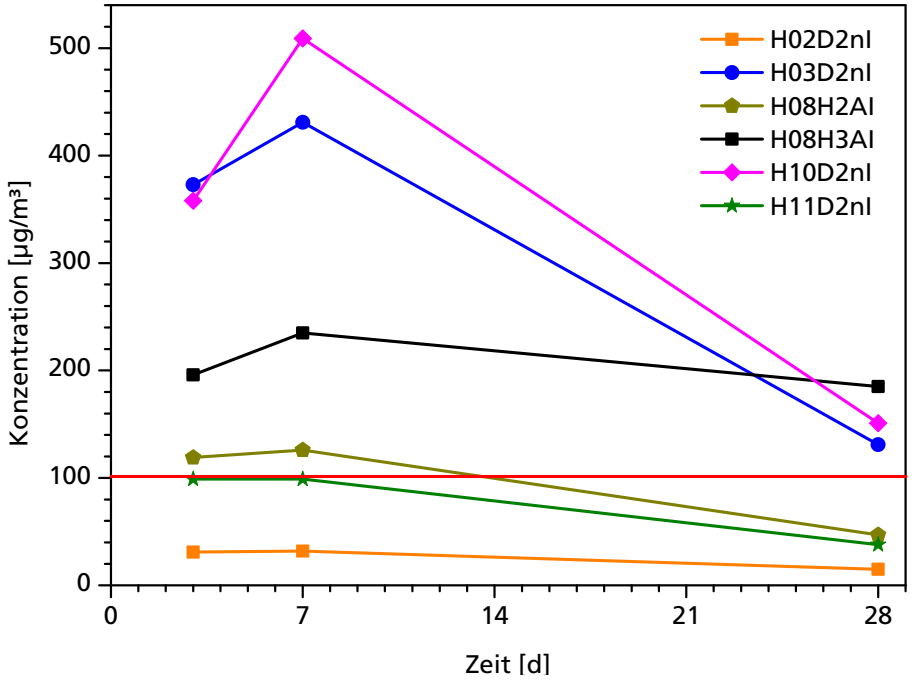

Bild 9:
Zeitverlauf der MIT-Konzentration in der Emissionsprüfkammer für vier Dispersions-Putze sowie zwei Silikonharz-Putze mit unterschiedlicher Körnung (2 mm bzw. 3 mm) (rote Linie = NIK).

Bei zwei von vier Dispersionsputzen lag die MIT-Konzentration an Tag 28 über der NIK (0,100 mg/m³). Beim Silikatputz H08S2AI konnte kein MIT nachgewiesen werden.

5.1.4 Ethylenglykol

Der Silikonharzputz H08H3AI weist an Tag 28 in der Emissionsprüfkammer eine Konzentration von 1.330 µg/m³ auf (Tabelle 43). Dieser Wert übersteigt die NIK von 260 µg/m³ um ein Vielfaches.

5.1.5 Flüchtige organische Amine und Aminoalkohole

Von den mit dem beschriebenen Verfahren bestimmbaren Stoffen (Tabelle 18) konnte lediglich Diisopropanolamin in den Dispersionsputzen H10D2nI und H11D2nI nachgewiesen werden. Die Konzentrationen in der Prüfkammerabluft betrugen nach 3 Tagen 3 µg/m³ bzw. 10 µg/m³ und nach 7 Tagen 3 µg/m³ bzw. 7 µg/m³. Nach 28 Tagen war Diisopropanolamin bei beiden Putzen nicht mehr nachweisbar. Beim Dispersionsputz H03D2nI konnten an Tag 28 73 µg/m³ Aminoalkohol 1 in der Prüfkammerluft nachgewiesen werden (Tabelle 39 und Bild 19).

5.1.6 Bewertung nach AgBB-Schema

Die Vorgaben des AgBB-Schemas [3] an Tag 3 (TVOC ≤ 10 mg/m³, $\sum VOC_{Canc} \leq 0{,}01$ mg/m³) werden von allen sieben Putzen eingehalten, die einer Prüfkammeruntersuchung unterzogen wurden. Der Dispersionsputz H03D2nI erfüllt auch an Tag 28 alle Anforderungen des AgBB-Schemas. Vier Putze von sieben halten an Tag 28 den R-Wert von ≤ 1 ein. Das Kriterium für den TVOC-Wert (≤ 1,0 mg/m³) erfüllen sechs der sieben untersuchten Putze. Der Summenwert $\sum VOC_{ohne\ NIK}$ wird von vier von sieben Putzen eingehalten, die zulässige Formaldehyd-Konzentration von maximal 120 µg/m³ von drei von sieben Putzen (Tabelle 7).

Tabelle 7:
Auswertung der Prüfkammeruntersuchungen gemäß AgBB-Schema (Stand 2012): Werte am Tag 28.

Probe / Kriterien	Dispersionsputze				Silikonharzputze		Silikatputz
	H02D2nl E1811	H03D2nl E1813-2	H10D2nl E1839	H11D2nl E1840-2	H08H2Al E1836-3	H08H3Al E1920	H08S2Al E1836-2
TVOC [1] ≤ 1,0 mg/m³	0,023	0,305	0,214	0,038	0,960	2,392 [2]	0,571
R [-] ≤ 1	8,150 [2]	1,379	1,510 [2]	0,380	0,611	7,184 [2]	0,142
$VOC_{Canc.}$ ≤ 0,001 mg/m³	0	0	0	0	0	0	0
$\sum VOC_{o.\ NIK}$ [1] ≤ 0,1 mg/m³	0	0,111	0,63	0	0,737 [2]	0,580 [2]	0,472 [2]
∑SVOC [1] ≤ 0,1 mg/m³	0	0,040	0	0	0	0	0,009
∑VVOC [1] [mg/m³] k. A. [3]	0,539	0	0,96	0,178	0,421	0,674	0,15
Formaldehyd ≤ 120 µg/m³	539 [2]	0	96	178 [2]	421 [2]	674 [2]	7
Anforderung nach AgBB erfüllt?	nein	ja	nein	nein	nein	nein	nein

1) $c_i \geq 5$ µg/m³
2) zulässiger Wert überschritten
3) keine Anforderung

5.1.7 Vergleich der Silikonharzputze mit unterschiedlicher Körnung

In Bild 10 und Bild 11 sind die Stoffkonzentrationen in der Prüfkammerabluft der beiden untersuchten Silikonharzputze des Herstellers H08 gegenübergestellt. Beide Putze unterscheiden sich formal nur in der Körnung. Der Putz H08H2AI weist eine Körnung von 2 mm auf, der Putz H08H3AI eine Körnung von 3 mm. In Bild 10 ist zu erkennen, dass der TVOC-Wert für den Putz mit 3 mm Körnung deutlich höher ist als der des Putzes mit 2 mm Körnung. Der hohe TVOC-Wert ist beim 3 mm-Putz im Wesentlichen auf die hohe Emission an Ethylenglykol, Propylenglykol, Glykolether G1, 4,4-Dimethyloxazolidin und HMCTS zurückzuführen (Bild 10 ganz rechts; „Cluster zwischen 14,5 min und 25,5 min“).

Bei beiden Silikonharzputzen des Herstellers H08 sind die Konzentrationen an Formaldehyd sowie die VOC-Summenwerte für Stoffe ohne NIK höher als die Kriteriengrenze laut AgBB-Schema. Bei der Variante mit 3 mm Körnung liegt die Formaldehyd-Konzentration um den Faktor 1,6 höher als bei der Variante mit 2 mm. Dieser Wert spiegelt in etwa das Verhältnis der Körnungen wider, ist aber größer als das Verhältnis der Flächengewichte (4,5/3,5 = 1,3; siehe Tabelle 2). Dagegen sinkt die $\sum VOC_{ohne\ NIK}$ bei der Variante mit 3 mm-Körnung an Tag 28 unter den Wert der Variante mit 2 mm ab.

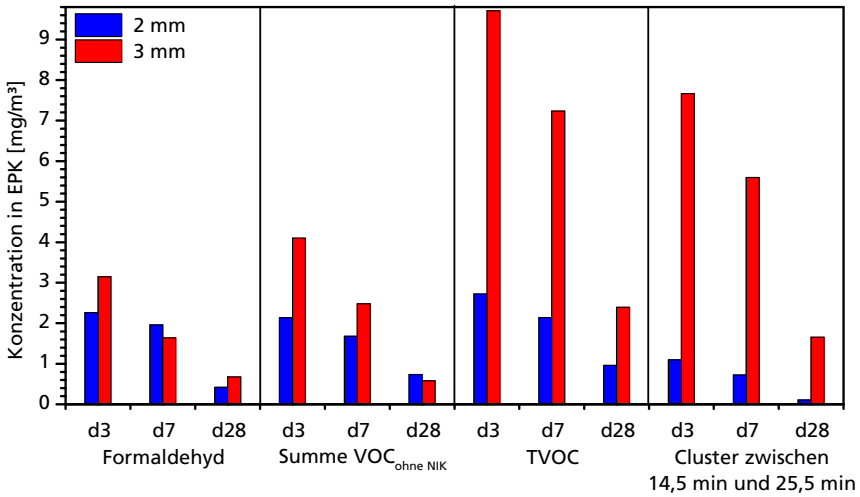

Bild 10:
Vergleich der Formaldehyd-Konzentration, des $VOC_{ohne\ NIK}$-Summenwertes, des TVOC sowie der Summenkonzentration (als TÄ) an Ethylenglykol, Propylenglykol, Glykolether G1, Dimethyloxazolin und HMCTS an Tag 28 in der EPK bei den Silikonharzputzen H08H2AI und H08H3AI mit unterschiedlicher Körnung (2 mm bzw. 3 mm).

In Bild 11 sind die Konzentrationen der gefundenen Stoffe, die im Bereich zwischen 5 µg/m³ und 200 µg/m³ in der Abluft der beiden Silikonharzputze des Herstellers H08 auftreten, als Säulendiagramm dargestellt. Einige Stoffe wurden nur beim 3 mm-Putz nachgewiesen, wie z. B. Butoxy-2-ethylhexan, BHT und das Siloxanderivat S4c, alle drei jedoch nur in sehr geringen Konzentrationen. Das Siloxanderivat S9a wurde in geringen Konzentrationen nur in der 2 mm-Variante detektiert. Von insgesamt 49 detektierten Stoffen sind 39 bei beiden Putzen in der EPK-Abluft enthalten. (Stoffe, die an Tag 28 Konzentrationen unter 5 µg/m³ aufweisen, sind nicht dargestellt; Formaldehyd, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glykolether G1, 4,4-Dimethyloxazolidin und HMCTS siehe Bild 10.)

Im Wesentlichen werden also aus beiden Putzen dieselben Stoffe emittiert, die Intensität der Emissionen unterscheidet sich dennoch im Detail signifikant. Insbesondere die beim 3 mm-Putz deutlich höhere MIT-Konzentration ist für die Bewertung nach AgBB relevant. Während beim 2 mm-Putz die NIK unterschritten wird, überschreitet die MIT-Konzentration beim 3 mm-Putz die NIK deutlich. Auffällig ist, dass einige Stoffe beim 3 mm-Putz und andere beim 2 mm-Putz in höheren Konzentrationen auftreten. Die deutlichen Abweichungen lassen auf eine Anpassung der Rezeptur abhängig von der Schichtdicke und des damit verbundenen veränderten Trocknungsverhaltens schließen (Trocknungsverzögerer, Verlaufsmittel, Filmbildemittel).

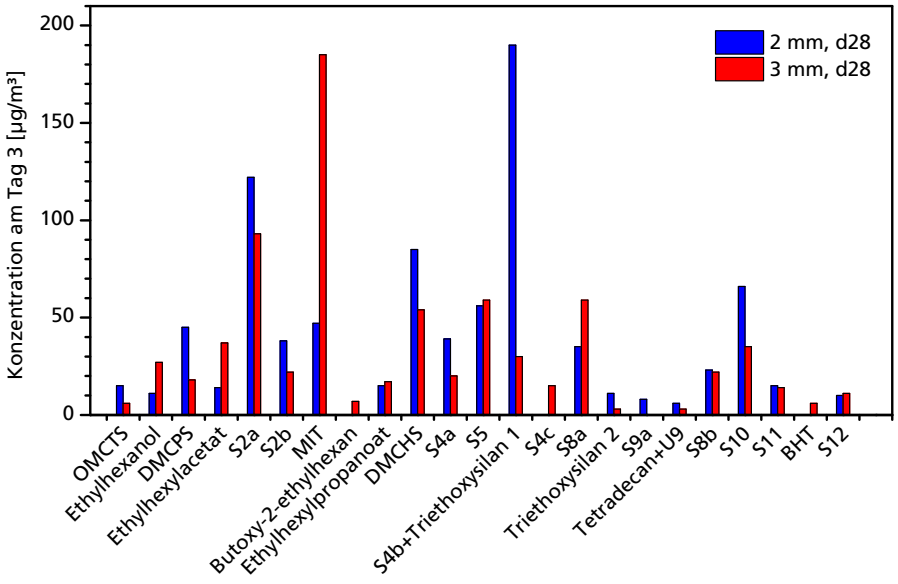

Bild 11:
Vergleich der emittierenden Stoffe (mit c > 5 µg/m³) an Tag 28 in der EPK bei den Silikonharzputzen H08H2AI und H08H3AI mit unterschiedlicher Körnung (2 mm bzw. 3 mm).

5.2 Thermoextraktionsuntersuchungen

5.2.1 Formaldehyd

Die Ergebnisse der Formaldehydmessungen sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8:
Mittels Thermoextraktion bestimmte flächenspezifische Emissionsraten an Formaldehyd im Vergleich zu den im Prüfkammerexperiment ermittelten flächenspezifischen Emissionsraten (= Konzentration 0,48 $m^3/(m^2\ h)$).

Putz	TE 28 - 40 h µg/(m² h)	TE 52 - 64 h µg/(m² h)	TE 52 h / TE 28 h [%]	EPK d3 µg/(m² h)	EPK d7 µg/(m² h)	EPK d28 µg/(m² h)
H03S2nl	< BG	< BG	-- [1]	-- [2]	-- [2]	-- [2]
H04D2nl	< BG	< BG	-- [1]	-- [2]	-- [2]	-- [2]
H04S2nl	< BG	< BG	-- [1]	-- [2]	-- [2]	-- [2]
H05D2nl	< BG	< BG	-- [1]	-- [2]	-- [2]	-- [2]
H11S2nl	< BG	< BG	-- [1]	-- [2]	-- [2]	-- [2]
H03D2nl	< BG	< BG	-- [1]	1	< BG	< BG
H12D2Al	13	9	69	-- [2]	-- [2]	-- [2]
H08S2Al	33	15	45	14	7	3
H01D2nl	151	70	47	-- [2]	-- [2]	-- [2]
H10D2nl	407	201	49	214	125	46
H12H2nl	389	251	64	-- [2]	-- [2]	-- [2]
H09D2nl	462	296	64	-- [2]	-- [2]	-- [2]
H07D2nl	482	326	68	-- [2]	-- [2]	-- [2]
H06D2nl	572	437	76	-- [2]	-- [2]	-- [2]
H11D2nl	646	507	78	403	264	85
H08D2Al	1.009	532	53	-- [2]	-- [2]	-- [2]
H02D2nl	1.158	1.000	86	982	728	259
H08H2Al	2.068	1.174	57	1.086	942	202
H08H3Al	2.588	1.539	59	1.510	786	324

1) Nicht errechenbar.

2) Keine Prüfkammeruntersuchung durchgeführt.

Bild 12 und Bild 13 zeigen, dass die Ergebnisse aus den Thermoextraktionsuntersuchungen die Resultate aus den Prüfkammeruntersuchungen gut widerspiegeln bzw. beide Resultate gut miteinander korrelieren.

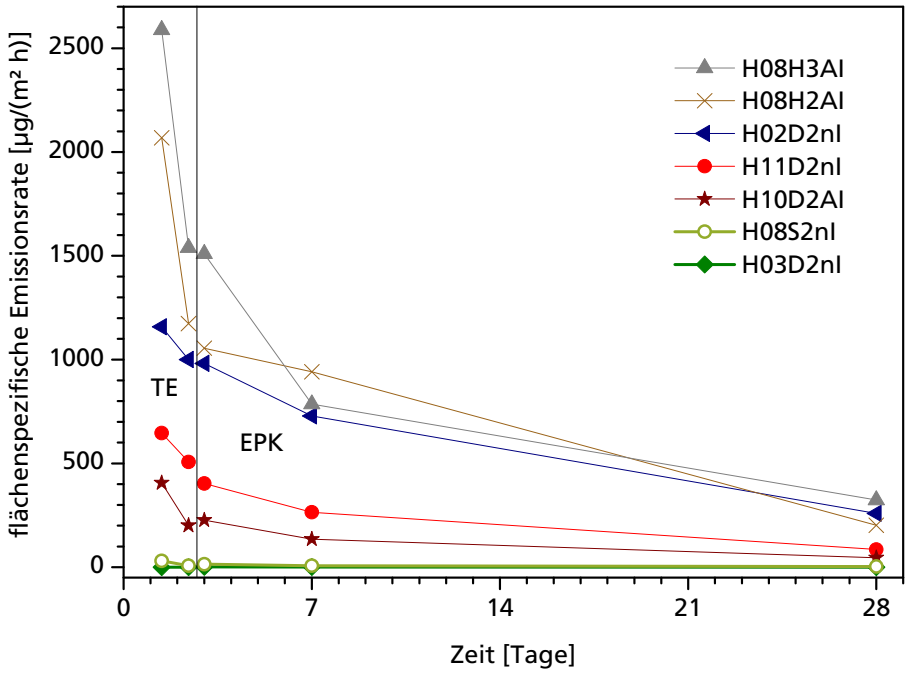

Bild 12:
Zeitverlauf der flächenspezifischen Formaldehyd-Emissionsraten in der Thermoextraktion (bis Tag 2,5) und der Prüfkammer (ab Tag 3) für sieben Putze.

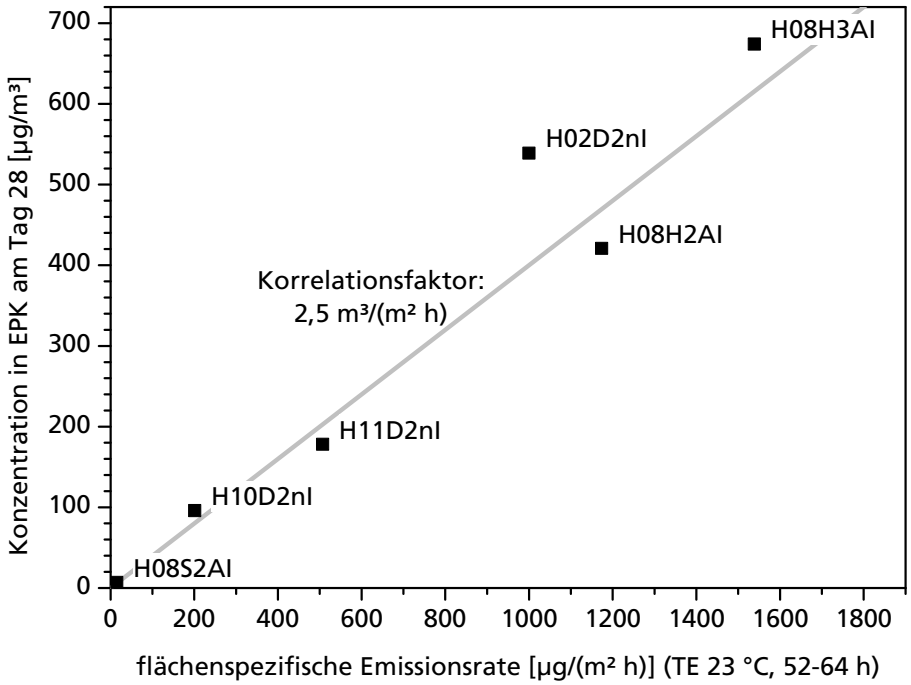

Bild 13:
Gegenüberstellung der Formaldehyd-Konzentration in der Prüfkammer an Tag 28 gegen die flächenspezifische Formaldehyd-Emissionsrate in der Thermoextraktion.

Bild 14 zeigt die flächenspezifischen Formaldehyd-Emissionsraten als Balkendiagramm. Bei vier Dispersionsputzen (H03D2nI, H04D2nI, H05D2nI, H12D2AI) und bei den vier Silikatputzen (H03S2nI, H04S2nI, H08S2AAI, H11S2nI) sind die flächenspezifischen Emissionsraten sehr gering. Die Werte liegen im Bereich der Bestimmungsgrenze. Beim Dispersionsputz H01D2nI konnten signifikante Mengen an Formaldehyd nachgewiesen werden, die Emissionsrate ist jedoch so gering, dass eine Überschreitung der Kriteriengrenze in der Prüfkammer am Tag 28 sehr unwahrscheinlich ist. Die Dispersionsputze H10D2nI und H11D2nI, die beide auch in der Prüfkammer untersucht wurden, markieren den Übergang von der Unterschreitung zur Überschreitung der Kriteriengrenze. Bei 4 Dispersionsputzen (H06D2nI, H07D2nI, H08D2AI, H09D2nI) und einem Silikonharzputz (H12H2nI) ist eine Überschreitung der Kriteriengrenze von 120 µg/m³ in der EPK an Tag 28 möglich bzw. wahrscheinlich.

Bei zwei Dispersionsputzen und zwei Silikonharzputzen überstieg die Formaldehydkonzentration in der Prüfkammer an Tag 28 die Kriteriengrenze. Die Ergebnisse der TE-Messungen deuten darauf hin, dass bei bis zu 4 weiteren Dispersionsputzen und einem weiteren Silikonharzputz eine Überschreitung der Kriteriengrenze an Tag 28 nicht sicher ausgeschlossen werden kann.

Im Fall der Silikatputze ist die Emissionsrate bei allen vier Putzen sehr gering. Bei dem in der Prüfkammer untersuchten Silikatputz liegen sowohl die Kam-

merkonzentration als auch die TE-Emissionsrate in einem unkritischen Bereich.

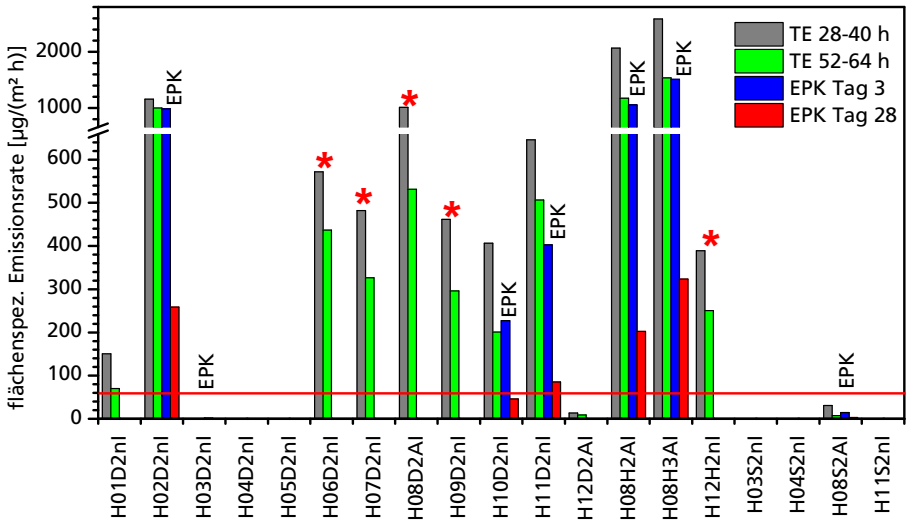

Bild 14:
Flächenspezifische Formaldehyd-Emissionsraten aller 19 eingesetzten Putze. Von den 7 in der EPK geprüften Putzen überschritten 4 die Kriteriengrenze von 120 µg/m³ (entspricht bei 0,48 m³/(m² h) 58 µg/(m² h); rote Linie). Von den restlichen 12 Putzen ist eine Überschreitung der Formaldehyd-Kriteriengrenze bei 5 weiteren Putzen möglich bzw. wahrscheinlich (rote Sternchen).

5.2.2 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (MIT) und 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on (CIT)

5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on (CIT) wurde in der Abluft nur beim Dispersionsputz H02D2nl nachgewiesen. Die Konzentration in der Prüfkammer an Tag 28 betrug bei H02D2nl 8 µg/m³ und überschreitet damit deutlich die NIK von 1 µg/m³. Die mittels TE bei 60 °C bestimmte flächenspezifische CIT-Emissionsrate beträgt 440 µg/(m² h) nach 20 min bzw. 345 µg/(m² h) nach 2 h [Korrelationsfaktor: 43 m³/(m² h)].

2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (MIT) wurde bei allen Dispersions- und Silikonharzputzen in den TE-Emissionen nachgewiesen (Tabelle 9). Die Konzentration an Tag 28 liegt bei drei von sieben in der Prüfkammer untersuchten Putzen über der NIK. In der Abluft der Silikatputze konnte kein MIT detektiert werden.

Tabelle 9:
Mittels Thermoextraktion bestimmte flächenspezifische Emissionsraten an MIT im Vergleich zu den Prüfkammer-Konzentrationen.

Putz	TE 20 min [µg/(m² h)]	TE 120 min [µg/(m² h)]	TE 20 min / TE 12o min [%]	EPK d3 [µg/m³]	EPK d7 [µg/m³]	EPK d28 [µg/m³]
H04D2nl	347	214	62	-- 1)	-- 1)	-- 1)
H12D2Al	363	283	78	-- 1)	-- 1)	-- 1)
H02D2nl	439	441	100	31	32	15
H12H2nl	223	453	203	-- 1)	-- 1)	-- 1)
H10D2nl	662	765	116	358	509	151
H11D2nl	1.193	889	75	99	99	38
H08H2Al	1.735	1.370	79	119	126	47
H09D2nl	4.182	2.038	49	-- 1)	-- 1)	-- 1)
H01D2nl	2.370	2.226	94	-- 1)	-- 1)	-- 1)
H08D2Al	4.052	2.833	70	-- 1)	-- 1)	-- 1)
H03D2nl	3.429	2.892	84	373	431	131
H06D2nl	3.130	2.977	95	-- 1)	-- 1)	-- 1)
H05D2nl	3.903	3.392	87	-- 1)	-- 1)	-- 1)
H07D2nl	12.181	10.533	86	-- 1)	-- 1)	-- 1)
H08H3Al	-- 2)	-- 2)	-- 2)	196	235	185

1) Keine Prüfkammeruntersuchung durchgeführt.

2) Keine Thermoextraktionsuntersuchung durchgeführt.

Zur Einschätzung des MIT-Emissionspotenzials der nicht in der EPK geprüften Putze sind in Bild 15 sowie in Bild 16 die Konzentrationen in der Prüfkammerluft gegen die flächenspezifischen Emissionsraten in der TE aufgetragen. Bei vier Putzen liegt eine akzeptable Korrelation vor. Ab einer flächenspezifischen Emissionsrate (TE; 60 °C; 120 min) von etwa 2.500 µg/(m² h) ist demnach mit einer Überschreitung der NIK an Tag 28 in der Prüfkammer zu rechnen. Der Putz H10D2nl stellt jedoch einen deutlichen Ausreißer nach oben dar. Deshalb muss neben dem Absolutwert auch das Emissionsverhalten über die Zeit bei der Interpretation berücksichtigt werden. Wie aus Tabelle 9 zu entnehmen ist, steigt die Emissionsrate bei diesem Putz während der Thermoextraktion (20 min; 2 h) um 16 % an, während sie bei den Putzen H03D2nl, H11D2nl sowie H08H2Al um 16, 25 bzw. 21 % abfällt. Für die Einschätzung ist somit auch die Tendenz bei den TE-Messergebnissen von Bedeutung.

Der Putz H07D2nI weist eine Emissionsrate von über 10.000 µg MIT/(m² h) auf (Tabelle 9, Bild 15). Die Wahrscheinlichkeit, dass bei diesem Putz an Tag 28 die Kammerkonzentration über der NIK von 100 µg/m³ liegt, ist aufgrund des sehr hohen Absolutwertes sehr groß.

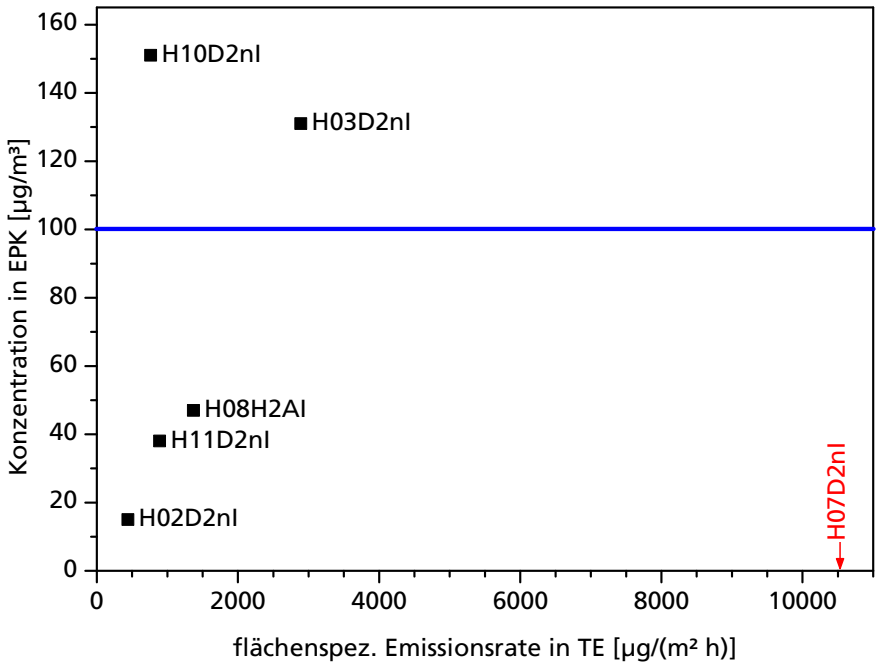

Bild 15:
Korrelation zwischen der flächenspezifischen MIT-Emissionsrate aus der Thermoextraktion (TE bei 60 °C; Probenahme nach 2 h) und der MIT-Konzentration in der Emissionsprüfkammer (EPK) an Tag 28 (blaue Linie = NIK).

Bei weiteren fünf Putzen (H09D2nI, H01D2nI, H08D2AI, H06D2nI und H05D2nI) liegen die mittels Thermoextraktion bestimmten flächenspezifischen Emissionsraten in einem Bereich, bei dem eine Überschreitung der NIK an Tag 28 mit hoher Wahrscheinlichkeit zu erwarten ist (Tabelle 9, Bild 16). Der Putz H05D2nI (H in Bild 16) ist aufgrund der Kombination aus hohem Absolutwert [3.392 µg/(m² h)] und relativ langsamer Abnahme der Emissionsrate (87 %) als kritisch zu bewerten, der Putz H06D2nI (G in Bild 16) insbesondere aufgrund der geringen Abnahme der Emissionsrate in der TE (96 %).

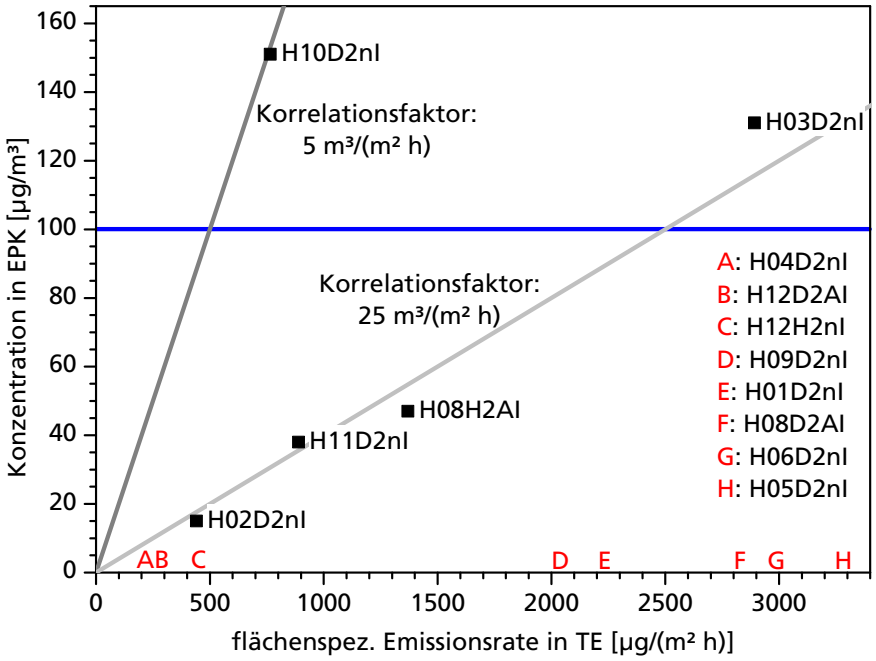

Bild 16:
Korrelation zwischen der flächenspezifischen MIT-Emissionsrate aus der TE nach 2 h und der MIT-Konzentration in der EPK am Tag 28 für die Putze mit flächenspezifischen Emissionsraten (TE) zwischen 214 und 3.392 µg/(m² h) (blaue Linie = NIK).

Da die flächenspezifische MIT-Emissionsrate bei Putz H12D2AI (C in Bild 16) von 20 min bis 2 h nicht abfällt sondern vielmehr auf den doppelten Wert ansteigt (Tabelle 9), ist bei diesem Putz analog zu Putz H10D2nI (Bild 16) mit einem Ausreißer-Verhalten hin zu höheren Werten zu rechnen. Zieht man zur Abschätzung noch den Absolutwert der flächenspezifischen Emissionsrate heran, der hier jedoch gering ist, kann letztlich keine seriöse Einschätzung über das Verhalten des Putzes H12D2AI in der Prüfkammer an Tag 28 getroffen werden.

Lediglich bei den zwei Putzen H04D2nI und H12D2AI kann mit sehr großer Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass nicht mit einer NIK-Überschreitung und daraus folgend mit einer R-Wert-Überschreitung an Tag 28 gerechnet werden muss (Tabelle 9, Bild 16).

Bei den in der Prüfkammer untersuchten Putzen überschreiten an Tag 28 drei von sechs Putzen die NIK (Der Silikatputz ist hierbei nicht berücksichtigt.). Bei den neun nur mittels TE untersuchten Dispersions- und Silikonharzputzen ist bei 3 bis 7 Putzen eine NIK-Überschreitung möglich bis wahrscheinlich. Es ist davon auszugehen, dass die in der EPK untersuchten Putze bezüglich des MITs eine repräsentative Stichprobe darstellen, so dass auch insgesamt bei etwa 50 % der Dispersions- und Silikonharzputze mit einer NIK-Überschreitung gerechnet werden muss.

5.2.3 Nicht näher identifizierte Stoffe

Die mittels Thermoextraktion bestimmten flächenspezifischen Emissionsraten können erst durch den Vergleich mit Prüfkammer-Untersuchungen Hinweise auf kritische Emissionen geben. Es hat sich gezeigt, dass im Wesentlichen Formaldehyd und Stoffe mit geringen NIK-Werten wie CIT und MIT ursächlich dafür sind, dass einige der untersuchten Innenputze die AgBB-Kriteriengrenzen überschreiten. Im Folgenden wird kurz ausgeführt, bei welchen weiteren Substanzklassen aufgrund der TE-Ergebnisse angenommen werden muss, dass die Innenputze die Anforderungen des AgBB-Schemas nicht erfüllen.

Zur Einschätzung der Bedeutung der flächenspezifischen Emissionsraten aus den TE-Untersuchungen sind in Bild 17 die Konzentrationen diverser unpolarer bzw. gering polarer Stoffe in der Prüfkammerluft an Tag 28 gegen die flächenspezifischen Emissionsraten aus der Thermoextraktion aufgetragen. In der Regel bewegt sich der Korrelationsfaktor für diese Stoffe bei den verwendeten TE-Parametern zwischen 40 und 200 m³/(m² h).

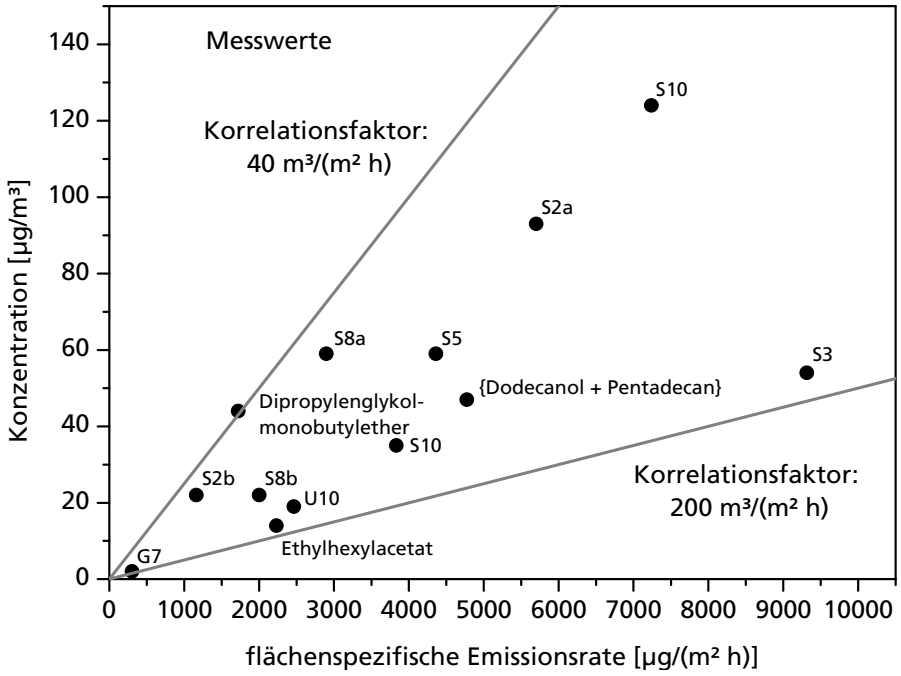

Bild 17:
Korrelation zwischen der flächenspezifischen Emissionsrate aus der TE nach 2 h und der Konzentration in der EPK an Tag 28 für diverse gering polare bzw. unpolare Stoffe. Der Korrelationsfaktor liegt i.d.R. im Bereich zwischen 40 und 200 m³/(m² h).

Die Putze H08H2AI und H08S2AI weisen in der Thermoextraktion sehr hohe flächenspezifische Emissionsraten an diversen verzweigten und cyclischen Siloxanen auf. In der Emissionsprüfkammer wurden bei diesen zwei Putzen sowie beim Putz H08H3AI ebenfalls hohe Konzentrationen an diesen Siloxanen

detektiert. Alle drei Putze überschritten an Tag 28 den maximal zulässigen Summenwert für VOCs ohne NIK.

Mittels Thermoextraktion konnte bei den Putzen H08D2AI [30 mg/(m² h), davon 15 mg/(m² h) NIK-Stoffe] sowie in geringerem Umfang bei H12H2nI [10 mg/(m² h)), davon 3 mg/(m² h) NIK-Stoffe] ebenfalls hohe flächenspezifische Siloxan-Emissionsraten gemessen werden. Auch bei diesen Putzen besteht die Möglichkeit, dass in einer Prüfkammeruntersuchung der maximal zulässige Summenwert für VOCs ohne NIK-Stoffe an Tag 28 überschritten wird. Die Siloxanemissionen beschränken sich nicht auf Silikonharzputze, auch einzelne Dispersionsputze und Silikatputze zeigen diesbezüglich hohe Emissionsraten. Die Silikonharzputze weisen überwiegend verzweigte Siloxane auf, Dispersionsputze und Silikatputze überwiegend cyclische Siloxane. Auffällig ist die Häufung hoher Siloxanemissionen bei den Putzen des Herstellers H08.

Bei den Putzen H12D2AI und H12H2nI konnten mittels Thermoextraktion sehr hohe flächenspezifische Emissionsraten des Glykoletherderivats G7 detektiert werden. Wie im Fall der Siloxan-Emissionen beim Hersteller H08, treten beim Hersteller H12 gehäuft hohe Glykolether-Emissionen (G6, G7, G8) auf. Das Vorhandensein zahlreicher G7-Isomerenpeaks deutet auf ein Tripropylenglykol-Etherderivat hin. Bei H12D2AI lag die flächenspezifische Emissionsrate nach 2 h Thermoextraktion bei 60 °C bei 81 mg/(m² h) und bei H12H2nI bei 93 mg/(m² h). Unter Annahme eines Korrelationsfaktors von 50 bis 200 m³/(m² h) für das Glykoletherderivat G7 (siehe Bild 17) ergibt sich für den Putz H12D2AI eine G7-Konzentration von etwa 2,0 bis 0,40 mg/m³. Beim Putz H12H2nI errechnet man Konzentrationen zwischen 2,3 bis 0,46 mg/m³. In beiden Fällen liegt die auf diese Weise kalkulierte Konzentration selbst bei konservativer Abschätzung [mit dem Korrelationsfaktor 200 m³/(m² h)] über der Kriteriengrenze von 0,1 mg/m³ für die Summe aller Stoffe ohne NIK an Tag 28. Der Korrelationsfaktor für die chemisch ähnliche Substanz Dipropylenglykol-mono-n-butylether bei Putz H03D2nI liegt bei 39 m³/(m² h).

Bei dem Putz H12D2AI wurde außerdem ein intensiver Alkancluster (C9 bis C12) nachgewiesen. Die flächenspezifische Emissionsrate beträgt nach 2 h über 340 mg/(m² h). Aus dem Vergleich mit den Ergebnissen aus den Prüfkammermessungen kann dies einer Konzentration am Tag 28 zwischen etwa 1,7 mg/m³ und 8,5 mg/m³ zugeordnet werden. Somit ist die Wahrscheinlichkeit sehr hoch, dass der Putz H12D2AI die AgBB-Kriterien für die Summe aller Stoffe ohne NIK an Tag 28 aufgrund der Alkan-Emissionen nicht einhalten kann.

Für die unbekannten Stoffe U10 und U12 wurden relativ hohe flächenspezifische Emissionsraten ermittelt (Tabelle 10). Im Fall des Putzes H10D2nI wurde in der Prüfkammer an Tag 28 eine U10-Konzentration von 19 µg/m³ bestimmt, der Korrelationsfaktor beträgt 130 m³/(m² h). Die zu erwartenden Prüfkammerkonzentrationen an Tag 28 liegen für die beiden unbekannten

Stoffe vermutlich in einem Bereich zwischen 10 und 50 µg/m³. In diesem niedrigen Konzentrationsbereich liegen nur wenige NIK-Werte von lufthygienisch besonders relevanten Stoffen. Es ist damit eher unwahrscheinlich, dass die Stoffe U10 und U12 in einem kritischen Konzentrationsbereich in den Emissionen auftreten.

Tabelle 10:
Vergleich EPK_{d28} mit $TE_{2\,h}$ für die unbekannten Stoffe U10 und U12.

Stoff	Methode [Einheit]	H03S2nl	H05D2nl	H09D2nl	H10D2nl	H06D2nl
unbekannter Stoff 10 U10 (VOC)	EPK_{d28} [µg/m³]	-- [1)]	-- [1)]	-- [1)]	19	-- [1)]
	$TE_{2\,h}$ [µg/(m² h)]	4.884	3.522	1.978	2.463	< BG
unbekannter Stoff 12 U12 (SVOC)	EPK_{d28} [µg/m³]	-- [1)]	-- [1)]	-- [1)]	< BG	-- [1)]
	$TE_{2\,h}$ [µg/(m² h)]	< BG	< BG	< BG	< BG	4.534

1) Keine Prüfkammeruntersuchung durchgeführt.

5.2.4 Ethylenglykol

Bei Putz H12H2nl beträgt die flächenspezifische Emissionsrate von Ethylenglykol 1.074 µg/(m² h) (Tabelle 11). Da dieser Stoff erfahrungsgemäß in der Emissionsprüfkammer wesentlich stärker zu den Emissionen beiträgt als bei der Thermoextraktion bei 60 °C in trockener Luft, ist es nicht unwahrscheinlich, dass bei diesem Putz in der Prüfkammer an Tag 28 eine Ethylenglykol-Konzentration auftritt, die die NIK von 260 µg/m³ übersteigt.

Tabelle 11:
Vergleich EPK_{d28} mit $TE_{2\,h}$ für Ethylenglykol.

Stoff	Methode [Einheit]	H02D2nl	H04D2nl	H06D2nl	H08H2Al	H08H3Al	H12H2nl
Ethylenglykol (NIK: 260 µg/m³)	EPK_{d28} [µg/m³]	< BG	-- [1)]	-- [1)]	naB	1.330	-- [1)]
	$TE_{2\,h}$ [µg/(m² h)]	< BG	191	185	< BG	-- [1)]	1.074

1) Keine Prüfkammeruntersuchung bzw. Thermoextraktion durchgeführt.

5.2.5 Dipropylenglykol [1,1'-Isomer]

Aufgrund des Vergleichs mit den Putzen H08S2AI und H03D2nI (siehe Tabelle 12) [Korrelationsfaktor: 2 bzw. 5 m³/(m² h)] sowie der hohen flächenspezifischen Emissionsrate von 3,9 mg/(m² h) muss damit gerechnet werden, dass beim Dispersionsputz H07D2nI in einer Prüfkammeruntersuchung die NIK für das 1,1'-Isomer des Dipropylenglykols überschritten wird.

Tabelle 12:
Vergleich EPK_{d28} mit $TE_{2\,h}$ für das 1,1'-Isomere des Dipropylenglykols.

Stoff	Methode [Einheit]	H03D2nI	H07D2nI	H08S2AI
Dipropylenglykol [1,1'-Isomer] (NIK: 670 µg/m³)	EPK_{d28} [µg/m³]	10	-- [1)]	90
	$TE_{2\,h}$ [µg/(m² h)]	48	3.913	186

1) Keine Prüfkammeruntersuchung durchgeführt.

5.2.6 Methenamin

Bei Methenamin muss bei keinem der untersuchten Putze mit einer Überschreitung der NIK an Tag 28 gerechnet werden (vergleiche Tabelle 13).

Tabelle 13:
Vergleich EPK_{d28} mit $TE_{2\,h}$ für Methenamin.

Stoff	Methode [Einheit]	H02D2nI	H08S2AI	H12D2AI
Methenamin (NIK: 30 µg/m³)	EPK_{d28} [µg/m³]	3	2	-- [1)]
	$TE_{2\,h}$ [µg/(m² h)]	405	709	1107

1) Keine Prüfkammeruntersuchung durchgeführt.

5.2.7 Essigsäure

Beim Dispersionsputz H04D2nI besteht (mit einer sehr geringen Wahrscheinlichkeit) die Möglichkeit, dass in einem Prüfkammerversuch die Essigsäure-Konzentration an Tag 28 die NIK überschreiten würde (Tabelle 14).

Tabelle 14:
Vergleich EPK_{d28} mit $TE_{2\,h}$ für Essigsäure.

Stoff	Methode [Einheit]	H04D2nI	H06D2nI	H07D2nI	H09D2nI	H11D2nI
Essigsäure (NIK: 1.250 µg/m³)	EPK_{d28} [µg/m³]	-- 1)	-- 1)	-- 1)	-- 1)	< BG
	$TE_{2\,h}$ [µg/(m² h)]	2.553	559	234	91	54

1) Keine Prüfkammeruntersuchung durchgeführt.

5.2.8 2-Ethylhexylacrylat

Beim Silikatputz H11S2nI besteht (mit einer sehr geringen Wahrscheinlichkeit) die Möglichkeit, dass in einem Prüfkammerversuch die 2-Ethylhexylacrylat-Konzentration an Tag 28 die NIK überschreiten würde (Tabelle 15).

Tabelle 15:
Vergleich EPK_{d28} mit $TE_{2\,h}$ für 2-Ethylhexylacrylat.

Stoff	Methode [Einheit]	H01D2nI	H04S2nI	H11D2nI	H11S2nI
2-Ethylhexylacrylat (NIK: 380 µg/m³)	EPK_{d28} [µg/m³]	-- 1)	-- 1)	2	-- 1)
	$TE_{2\,h}$ [µg/(m² h)]	972	120	370	3.458

1) Keine Prüfkammeruntersuchung durchgeführt.

5.2.9 2-Ethylhexanol, Dodecanol und BHT

Bei keinem der Putze konnten für die Alkohole, für die NIK-Werte abgeleitet sind, flächenspezifische Emissionsraten ermittelt werden, die auf kritische Prüfkammerkonzentrationen hindeuten. Auch in den Emissionsprüfkammeruntersuchungen wurden nur unkritische Konzentrationen gemessen.

6 Ergebniszusammenfassung und Diskussion

6.1 TE-Messungen zur Vorauswahl für die EPK-Untersuchungen

18 für den Innenraum ausgelobte Putze mit organischen Bindemitteln nach DIN EN 15824 (12 Dispersionsputze, 4 Silikatputze und 2 Silikonharzputze) wurden mittels Thermoextraktion als Schnelltest auf VOC-Emissionen untersucht. Von diesen 18 Putzen wurden 6 Putze für eine nachfolgende Emissionsprüfkammeruntersuchung in 200 L-Prüfkammern nach DIN EN ISO 16000-9 sowie eine Auswertung nach dem AgBB-Schema ausgewählt.

Für die Prüfung nach DIN EN ISO 16000-9 wurden die Putze gemäß folgender Kriterien ausgewählt:

- Pro Putztyp (Dispersion, Silikonharz, Silikat) wurde mindestens ein Putz untersucht. Es wurden 4 Dispersionsputze, 1 Silikonharzputz sowie ein wasserglasgebundener Putz in der EPK untersucht.
- Hinsichtlich ihrer Emissionseigenschaften decken die Putze ein Worst-Case-Szenario ab (4 Putze), liegen emissionsmäßig im Mittelfeld (1 Putz) oder weisen geringe Emissionen auf (1 Putz).
- Die Putze decken möglichst viele der emittierten Stoffe ab, die in der Thermoextraktionsuntersuchung nachgewiesen werden konnten.
- Die Putze emittieren in der Thermoextraktionsuntersuchung Stoffe mit niedriger (BHT: H08S2AI, MIT: u. a. H10D2nI) oder sehr niedriger NIK (CIT: H02D2nI, Methenamin: H02D2nI, H08S2AI).
- Die Putze zeigen in der Thermoextraktionsuntersuchung bei Stoffen mit niedriger NIK eine Emissionszunahme über die Zeit (MIT: H10D2nI) (H10D2nI wurde als Vertreter mit Emissionen im Mittelfeld ausgewählt).
- Die Chromatogramme (TE) zeigen breite, meist durch polare Stoffe verursachte Cluster. Bei diesen Stoffen liegt erfahrungsgemäß eine schwache Korrelation zwischen Thermoextraktion (60 °C und kurze Zeit) und den Ergebnissen der Prüfkammeruntersuchung an Tag 28 vor (H03D2nI, H08H2AI, H08S2AI).
- Der Putz emittiert eine Vielzahl an Einzelstoffen (Silikonharzputz H08H2AI).
- Als Beispiel für einen Putz mit geringen VOC-Emissionen: Die niedrigen VOC-Emissionen sind auf eine Vielzahl von Stoffen verteilt (Putz H11D2nI).
- Bei den wasserglasgebundenen Putzen wurde der mit den höchsten Emissionen in der Thermoextraktion (H08S2AI) ausgewählt.

6.2 Bewertung nach AgBB

In den Emissionsprüfkammern wurden 4 Dispersionsputze, 1 Silikatputz und 2 Silikonharzputze getestet, wobei sich die beiden Silikonharzputze nur in der Körnung unterschieden (2 bzw. 3 mm). Die Messung der VOC-Emissionen erfolgte beim 3 mm-Silikonharzputz nur in der Prüfkammer, da er erst im Anschluss an die EPK-Messungen der 2 mm-Putze ausgewählt und beschafft wurde.

Von den 7 in der Prüfkammer getesteten Innenputzen erfüllt ein Dispersionsputz alle Anforderungen nach AgBB (Tabelle 7).
Bezüglich der SVOC-Emissionen erfüllen alle 7 Putze die AgBB-Anforderung.
Von den Stoffen mit NIK führt bei Ethylenglykol und CIT die Überschreitung der NIK je einmal zu einer deutlichen Überschreitung des R-Wertes (Tabelle 16). Das MIT führt bei einem weiteren Putz zu einer knappen Überschreitung des zulässigen R-Wertes.

Tabelle 16:
Zusammenfassung der Ergebnisse für die 7 nach DIN EN ISO 16000-9 gemessenen Putze.

Putztyp		Formaldehyd	CIT	MIT	Ethylenglykol	TVOC	$\sum VOC_{ohne\ NIK}$	$\sum SVOC$
	Kriteriengrenze [µg/m³]	120	--	--	--	--	--	--
	NIK [µg/m³]	--	1	100	260	--	--	--
	Kriteriengrenzen für Summenparameter [mg/m³]	--	--	--	--	1,0	0,1	0,1
Dispersion	H11D2nI (Positivbeispiel)	–	+	+	+	+	+	+
Dispersion	H10D2nI (Mittelfeld)	+	+	–	+	+	+	+
Silikat	H08S2AI (Worst-Case)	+	+	+	+	+	– [1]	+
Dispersion	H03D2nI (Worst-Case)	+	+	+	+	+	+	+
Dispersion	H02D2nI (Worst-Case)	–	–	+	+	+	+	+
Silikonharz	H08H2AI (Worst-Case)	–	+	+	+	+	– [1]	+
Silikonharz	H08H3AI (Vgl. Körnung)	–	+	– [2]	– [2]	–	– [1]	+

-- nicht anwendbar, da entweder NIK oder Kriteriengrenze
\+ Kriteriengrenze wurde nicht überschritten
– Kriteriengrenze wurde überschritten

1) Insbesondere aufgrund von Siloxanderivaten

2) Beitrag von MIT zum R-Wert ist 1,85; Beitrag von Ethylenglykol zum R-Wert ist 5,12

Bei drei der nach dem Worst-Case-Szenario ausgewählten Putze führt die Emission an Siloxanderivaten dazu, dass die Anforderungen nach AgBB nicht erfüllt werden. Diese Häufung ist auf firmenspezifische Formulierungsgepflogenheiten zurückzuführen und lässt keine Rückschlüsse auf Silikonharz- oder Silikatputze im Allgemeinen zu.

Überraschend war, dass bei 4 von 7 Putzen die Formaldehyd-Konzentration an Tag 28 über der Kriteriengrenze von 120 µg/m³ liegt. Im Gegensatz zu den Siloxan-Emissionen scheinen die erhöhten Formaldehyd-Emissionen nicht herstellerspezifisch, sondern vielmehr ein Charakteristikum von Dispersions- und Silikonharzputzen zu sein.

Wegen der Relevanz der Formaldehyd-Emissionen wurde daraufhin an allen 19 Putzen nachträglich eine vergleichende TE-Untersuchung mit befeuchteter Luft bei 23 °C durchgeführt, um die Formaldehyd-Emissionen der restlichen 12 Putze abschätzen zu können.

6.3 Abschätzung der Ergebnisse aus den TE-Messungen

Mittels Thermoextraktionsuntersuchungen als Schnelltest (wenige Minuten bis Stunden bei 60 °C) können für unpolare und gering polare Stoffe die Größenordnungen der Prüfkammerkonzentrationen an Tag 28 relativ gut abgeschätzt werden. Der für diese Stoffgruppen und die angewendeten Versuchsparameter empirisch ermittelte Korrelationsfaktor zur Berechnung bzw. Abschätzung der Stoffkonzentrationen in der Prüfkammerluft an Tag 28 liegt zwischen 40 und 200 m³/(m² h).

Der Korrelationsfaktor für MIT liegt im Bereich zwischen 5 und 25 m³/(m² h), der für 1,1'-Oxybis-2-propanol zwischen 2 und 5 m³/(m² h). Diese Stoffe weisen einen polaren Charakter auf, der Korrelationsfaktor muss daher stoffabhängig bestimmt werden. Die im Vergleich zu den unpolaren Stoffen geringeren Korrelationsfaktoren zeigen, dass die polaren Stoffe in der Thermoextraktion gegenüber der Emissionsprüfkammeruntersuchung unterbewertet werden.

Die abgeschätzten Konzentrationen dienen der Orientierung. Die empirischen Daten aus dem vorliegenden Forschungsvorhaben zeigen, dass die berechneten stoffabhängigen Korrelationsfaktoren bei den o. g. Stoffen nicht um mehr als den Faktor 5 schwanken.

Bei einigen sehr polaren Stoffen, insbesondere bei polaren Stoffen mit geringer Größe und/oder mehreren Hydroxylgruppen, ist eine Korrelation von TE-Schnelltest-Ergebnissen und EPK-Messungen nicht oder kaum vorhanden. Die Ursache hierfür ist die potenziell stärkere Wechselwirkung mit der Matrix. Dies führt zu einem Verhalten, das nicht vorrangig stoffspezifisch, sondern auch stark matrix-, temperatur- und feuchteabhängig ist. Über diese Stoffgruppe kann die Thermoextraktion bei 60 °C als Schnelltest daher keine zuverlässige Abschätzungen für die Stoffkonzentrationen in der Prüfkammerluft

an Tag 28 der Prüfkammeruntersuchungen liefern. Dies trifft insbesondere auf Ethylenglykol oder Essigsäure, aber auch auf Formaldehyd zu.

Im Projektverlauf stellte sich heraus, dass bei mehreren Putzen die Formaldehyd-Konzentration in der Prüfkammer an Tag 28 die Kriteriengrenze von 120 µg/m³ überschreitet. Daher wurde nachträglich an allen 19 Innenputzen eine Messung der flächenspezifischen Formaldehyd-Emissionsraten durchgeführt. Um für das polare Formaldehyd zu einer guten Korrelation zwischen Thermoextraktion und Prüfkammer zu gelangen, wurden diese Thermoextraktionen nicht als Schnelltest durchgeführt. Sowohl die Vorkonditionierung als auch die Messung erfolgten in der Mikrokammer bei 23 °C und einer relativen Feuchte zwischen 45 und 50 % über eine Zeit von 3 Tagen (64 h).

Mit diesen Versuchsparametern reduziert sich der Korrelationsfaktor zur Berechnung bzw. Abschätzung der d28-Prüfkammerkonzentration aus den mittels TE (52 h-Wert) bestimmten flächenspezifischen Emissionsraten auf Werte zwischen 1,9 und 2,8 m³/(m² h). Die Resultate der 7 in der Prüfkammer getesteten Innenputze zeigen somit eine gute Korrelation zwischen der 52 h-TE-Messung und der d28-EPK-Messung.

Der Vergleich der Formaldehyd-Konzentrationen an Tag 3 in der EPK mit den flächenspezifischen Formaldehyd-Emissionsraten nach 52 h in der Mikrokammer ergibt einen Korrelationsfaktor von 0,51 ± 0,05 m³/(m² h). Dieser Wert deckt sich innerhalb der Fehlergrenzen mit der flächenspezifischen Lüftungsrate bei der Messung in der EPK [0,48 m³/(m² h)]. Das Resultat zeigt, dass bei gleichen Versuchsparametern (Feuchte, Temperatur und Zeit) sehr ähnliche Messwerte für die flächenspezifischen Emissionsraten erhalten werden. Unter diesen Bedingungen stellt die Thermoextraktion jedoch kein Schnelltestverfahren im eigentlichen Sinn mehr dar.

Die Thermoextraktionsuntersuchungen ergeben, dass die drei nur mittels TE getesteten, wasserglasgebundenen Silikatputze mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit alle Anforderungen nach AgBB erfüllen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass bei wasserglasgebundenen Putzen ohne zusätzliche organische Bindemittel weder hinsichtlich der NIK-Stoffe noch hinsichtlich der Stoffe ohne NIK mit hohen Emissionen gerechnet werden muss. Bei Silikatputzen, die Silikonharz oder Kunstharzdispersion als zusätzliches Bindemittel enthalten, ist im Vergleich zu den reinen Silikatputzen ein abweichendes Emissionsverhalten möglich (vergleiche Putz H08S2AI bei den EPK-Messungen).

Bei drei Dispersionsputzen, die nur mittels TE untersucht wurden, sind in der Prüfkammeruntersuchung an Tag 28 VOC-Konzentrationen zu erwarten, die vereinzelt in der Nähe der NIK oder der Kriteriengrenzen für die Summenparameter liegen. Es kann aber trotzdem davon ausgegangen werden, dass sie alle Anforderungen nach AgBB erfüllen (Tabelle 17; „o“).

Tabelle 17:
Betrachtung der nur mittels TE untersuchten Putze in Bezug auf die Bedeutung für die Bewertung nach AgBB.

Putztyp	Gesamtbetrachtung	Werte in Klammern: [mg/m³]	Formaldehyd	Alkancluster	Ethylenglykol	Dipropylenglykol [1,1'-Isomer]	Glykolether G6 + G7 + G8	MIT
		NIK [mg/m³]	--	--	0,260	0,670	--	0,100
		$\sum VOC_{ohne\ NIK}$ [mg/m³]	--	0,1	--	--	0,1	--
		Kriteriengrenze [mg/m³]	0,120	--	--	--	--	--
		Korrelationsfaktor [m³/(m² h)]	2,5 [1)]	200 [2)]	? [3)]	5 [4)]	200 [2)]	25 [5)]
		Schwelle [mg/(m² h)]	0,30	20	? [3)]	3,35	20	2,5
Silikat (Wasserglas)	++	H03S2nl	++	++	++	++	++	++
	++	H04S2nl	++	++	++	++	++	++
	++	H11S2nl	++	++	++	++	++	++
Dispersion	+	H01D2nl	++	++	++	++	++	+ (2,2)
	+	H04D2nl	++	++	+ (0,2) [6)]	++	++	++
	+	H09D2nl	+ (0,30)	++	++	++	++	++
	o	H05D2nl	++	++	++	++	++	o (3,4)
	o	H06D2nl	o (0,44)	++	+ (0,2)	++	++	o (3,0)
	o	H08D2Al	o (0,53)	++	++	++	++	o (2,8)
	–	H07D2nl	o (0,33)	++	++	o (3,9)	++	– (10,5)
	–	H12D2Al	++	– (343)	++	++	– (88)	++
Silikon	–	H12H2nl	+ (0,25)	++	o (1,07)	++	– (101)	+ (0,5) [6)]

-- nicht anwendbar, da entweder NIK, $\sum VOC_{ohne\ NIK}$ oder Kriteriengrenze
++ sehr geringe Emissionsrate(n) oder nicht nachweisbar
+ Unterschreitung der Kriteriengrenze ist wahrscheinlich (eine Konzentration nahe an der Kriteriengrenze wird erwartet)
o eine Konzentration knapp über der Kriteriengrenze wird erwartet
– Überschreitung der Kriteriengrenze ist wahrscheinlich
1) siehe Kapitel 5.2.1
2) siehe Kapitel 5.2.3
3) siehe Kapitel 5.2.4
4) siehe Kapitel 5.2.5
5) siehe Kapitel 5.2.2
6) Verdoppelung der Emission von $TE_{20\ min}$ nach $TE_{120\ min}$!

Bei den 12 nur mittels TE untersuchten Putzen treten nur bei zwei Putzen sehr hohe flächenspezifische Emissionsraten von nicht identifizierten Stoffen auf (Tabelle 17). Der Dispersionsputz H12D2AI weist einen ausgedehnten Alkancluster auf, der in einer Prüfkammeruntersuchung mit sehr großer Wahrscheinlichkeit zu einer Überschreitung der AgBB-Kriteriengrenze aufgrund eines zu hohen Summenwertes für die Stoffe ohne NIK [$\sum VOC_{ohne\ NIK}$] führen würde. Bei diesem Putz, ebenso wie bei Silikonharzputz H12H2nI, sind zudem die Emissionsraten dreier Glykoletherderivate (G6, G7 und G8) auffällig. Bei Putz H12H2nI führt vermutlich bereits die Emission der Glykoletherderivate zu einer Überschreitung der zulässigen $\sum VOC_{ohne\ NIK}$.

Es ist davon auszugehen, dass 3 bis 6 Vertreter von den 12 nur mittels TE untersuchten Putzen die Anforderungen des AgBB-Schemas nicht erfüllen (25 bis 50 %). In der Emissionsprüfkammer hielten 5 von 6 Putzen die AgBB-Kriterien nicht ein (84 %), da die Produktauswahl überwiegend nach dem Worst-Case-Ansatz erfolgte.

Von den Stoffen, die in der NIK-Liste 2012 enthalten sind, lagen nur bei wenigen die flächenspezifischen Emissionsraten in einem auffälligen Bereich. Die Emissionsraten von Ethylenglykol sowie 1,1'-Oxybis-2-propanol (= Dipropylenglykol-Isomer) lagen jeweils bei einem Putz in einem Bereich, bei dem nicht ausgeschlossen werden kann, dass die NIK an Tag 28 einer Prüfkammeruntersuchung überschritten wird. Lediglich die MIT-Emissionsrate bei Putz H07D2nI war so hoch, dass eine Überschreitung der NIK in der EPK sehr wahrscheinlich scheint. Bei drei weiteren Dispersionsputzen muss in einer Prüfkammeruntersuchung mit einer Konzentration in der Nähe der NIK gerechnet werden.

CIT wurde in keinem der 12 nur mittels TE untersuchten Putze detektiert. Die flächenspezifischen Emissionsraten anderer in den Putzen nachgewiesener Stoffe mit kleiner NIK waren so gering, dass die Konzentrationen in einer Prüfkammermessung mit sehr großer Wahrscheinlichkeit die NIK nicht überschreiten. Dies trifft auf 2-Ethylhexanol, Dodecanol, BHT, 2-Ethylhexylacetat und -acrylat, 2-[2-Ethoxyethoxy]ethanol sowie Methenamin zu.

6.4 Einordnung der Emissionseigenschaften nach Putztyp

Die untersuchten Putze, die Wasserglas als Bindemittel enthalten, sind bezüglich der Emissionen von MIT und CIT positiv zu beurteilen, da keiner dieser Stoffe bei der Thermoextraktion in den Emissionen dieser Putze nachgewiesen werden konnte. Auch die Formaldehyd-Emissioinen fallen gering aus bzw. sind nicht nachweisbar.

Der in der Prüfkammer untersuchte Silikatputz H08S2AI wies jedoch hohe Konzentrationen an Nicht-NIK-Stoffen auf. Die gefundenen Siloxanderivate sind unabhängig vom Putztyp enthalten, die Formulierung scheint firmenspezifisch zu sein.

Bei allen drei untersuchten Silikonharzputzen konnten hohe Konzentrationen bzw. Emissionsraten an Siloxanderivaten nachgewiesen werden. Bezüglich der MIT-Emissionen ergibt sich kein klares Bild hinsichtlich der Höhe der MIT-Emissionen. Die Formaldehyd-Konzentrationen liegen in der Nähe der Kriteriengrenze (H12H2nI) oder darüber (H08H2AI und H08H3AI).

Die Thermoextraktionsuntersuchungen zeigen, dass bezüglich der emittierenden Stoffe firmenspezifische Formulierungsgepflogenheiten teilweise relevanter sind als eine Zuordnung zu den einzelnen Putztypen. Das Gesamtemissionsbild wird sowohl durch putztypspezifische als auch durch firmenspezifische und individuelle Muster bestimmt.

Die Silikonharzputze H08H2AI und H08H3AI, die unter derselben Produktbezeichnung vertrieben werden und sich formal nur in der Körnung unterscheiden, zeigten in der EPK-Untersuchung signifikante Unterschiede im Emissionsverhalten. Die Variante mit der 3 mm Körnung erfüllt vier Kriterien des AgBB-Schemas nicht, die Variante mit 2 mm Körnung überschreitet nur zwei Kriteriengrenzen.

Literaturverzeichnis

[1] DIN EN 15824: Festlegungen für Außen- und Innenputze mit organischen Bindemitteln; Deutsche Fassung EN 15824:2009. Ausgabedatum: 2009-10

[2] Mair, Sabine; Scherer, Christian: Studie zu VOC-Emissionen aus Innenputzen mit organischen Bindemitteln nach DIN EN 15824. IBP-Bericht BBH-007/2010/281.

[3] Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten: Vorgehensweise bei der gesundheitlichen Bewertung der Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC und SVOC) aus Bauprodukten. Stand: Juni 2012. http://www.umweltbundesamt.de/produkte/bauprodukte/dokumente/agbb_bewertungsschema_2012.pdf. Aufruf: 01.05.2013

[4] DIN EN ISO 16000-9: Innenraumluftverunreinigungen - Teil 9: Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen - Emissionsprüfkammer-Verfahren (ISO 16000-9:2006); Deutsche Fassung EN ISO 16000-9:2006. Ausgabedatum: 2008-04.

[5] Richtlinie des Rates vom 21. Dezember 1988 zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten über Bauprodukte (89/106/EWG), ABl. L 40 vom 11.2.1989, S. 12. Geändert durch: M1 Richtlinie 93/68/EWG des Rates vom 22. Juli 1993 ABl. L 220 vom 30.8.1993.

[6] Verordnung (EU) Nr. 305/2011 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 9. März 2011 zur Festlegung harmonisierter Bedingungen für die Vermarktung von Bauprodukten und zur Aufhebung der Richtlinie 89/106/EWG des Rates, Abl. L 88/5 vom 04.04.2011, S. 5 – 43.

[7] Grundsätze zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten in Innenräumen - Teile I und II. http://www.dibt.de/de/Fachbereiche/data/Aktuelles_Ref_II_4_6.pdf. Aufruf: 01.05.2013

[8] Grundsätze zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten in Innenräumen – Teil III: Bewertungskonzepte für spezielle Bauprodukte: Beschichtungen für Parkette und Holzfußböden. http://www.dibt.de/de/Fachbereiche/Data/Aktuelles_Ref_II_4_10.pdf. Aufruf: 01.05.2013

[9] Roßkamp, E.; Horn, W.; Ullrich, D.; Seifert, B: Biozidemissionen aus Dispersionsfarben - Teil 1: Emission von Isothiazolinonen. Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft, 2001; Vol 61, S. 41 - 47

[10] Horn, Wolfgang; Kasche, Johannes; Bitter, Frank; Jann, Oliver; Müller, Dirk; Müller, Birgit: Umwelt- und Gesundheitsanforderungen an Bauprodukte - Ermittlung und Bewertung der VOC-Emissionen und geruchlichen Belastungen. UFOPLAN-Nr. 202 62 320, UBA-FB 001002. UBA-Texte 16/2007. http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/3197.pdf. Aufruf: 01.05.2013

[11] DIN ISO 16000-6: Innenraumluftverunreinigungen - Teil 6: Bestimmung von VOC in der Innenraumluft und in Prüfkammern, Probenahme auf Tenax TA®, thermische Desorption und Gaschromatographie mit MS oder MS-FID (ISO 16000-6:2011). Ausgabedatum: 2012-11

[12] DIN ISO 16000-3: Innenraumluftverunreinigungen - Teil 3: Messen von Formaldehyd und anderen Carbonylverbindungen in der Innenraumluft und in Prüfkammern - Probenahme mit einer Pumpe (ISO 16000-3:2011). Ausgabedatum: 2013-01

[13] Patent DE 10142991: http://www.baustoffchemie.de/richtrezepturen/Dispersionsputz_2002.html. Aufruf: 01.05.2013.

[14] Rampfl, M.; K.; Breuer, K.; Niessner, R.: Bestimmung von primären, sekundären und tertiären aliphatischen und aromatischen Aminen sowie Stickstoff-Heterocyclen und Alkanolaminen in Luft via HPLC-ESI-MS. In: Gefahrstoffe, Reinhaltung der Luft (2005), 65(7/8), S.293 – 299.

[15] Rampfl, Michael: Entwicklung und Validierung eines neuen analytischen Verfahrens zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von gasförmigen Amin-Emissionen aus Materialien und Werkstoffen für den Innenraum. Aachen: Shaker Verlag, 2008. (Technische Universität München, Dissertation, 2008).

[16] Rampfl, M.; Mair, S.; Mayer, F.; Sedlbauer, K.; Breuer, K.; Niessner, R.: Determination of primary, secondary, and tertiary amines in air by direct or diffusion sampling followed by determination with liquid chromatography and tandem mass spectrometry. In: Environmental science and technology (2008), 42(14), S.5217 – 5222.

Anhänge

A.1 Bilder

A.1.1 Massenspektren nicht identifizierter Stoffe

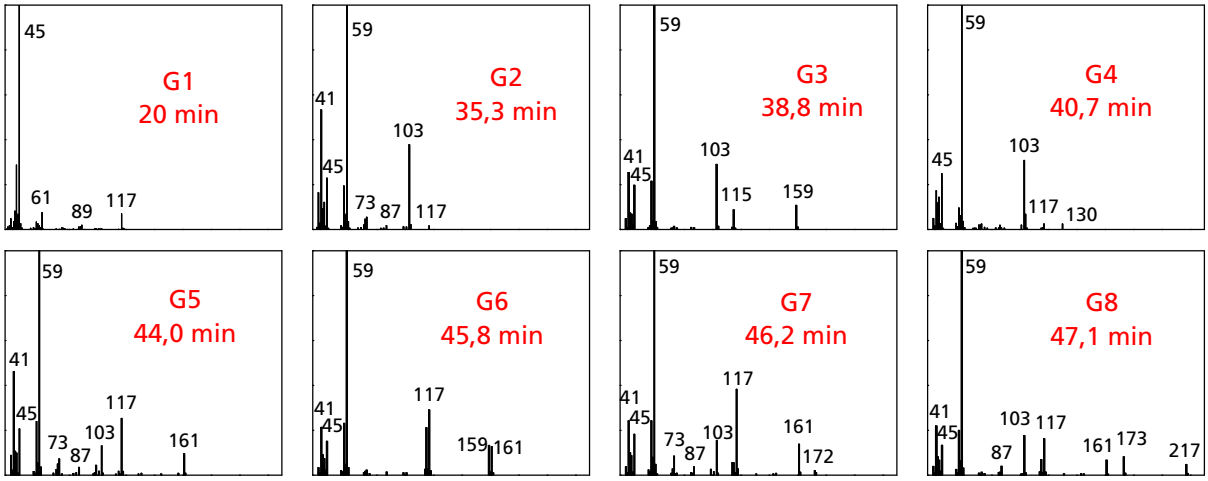

Bild 18:
Extrahierte Massenspektren der unbekannten Glykolether G1 bis G8 (siehe Tabelle 27 im Tabellenanhang).

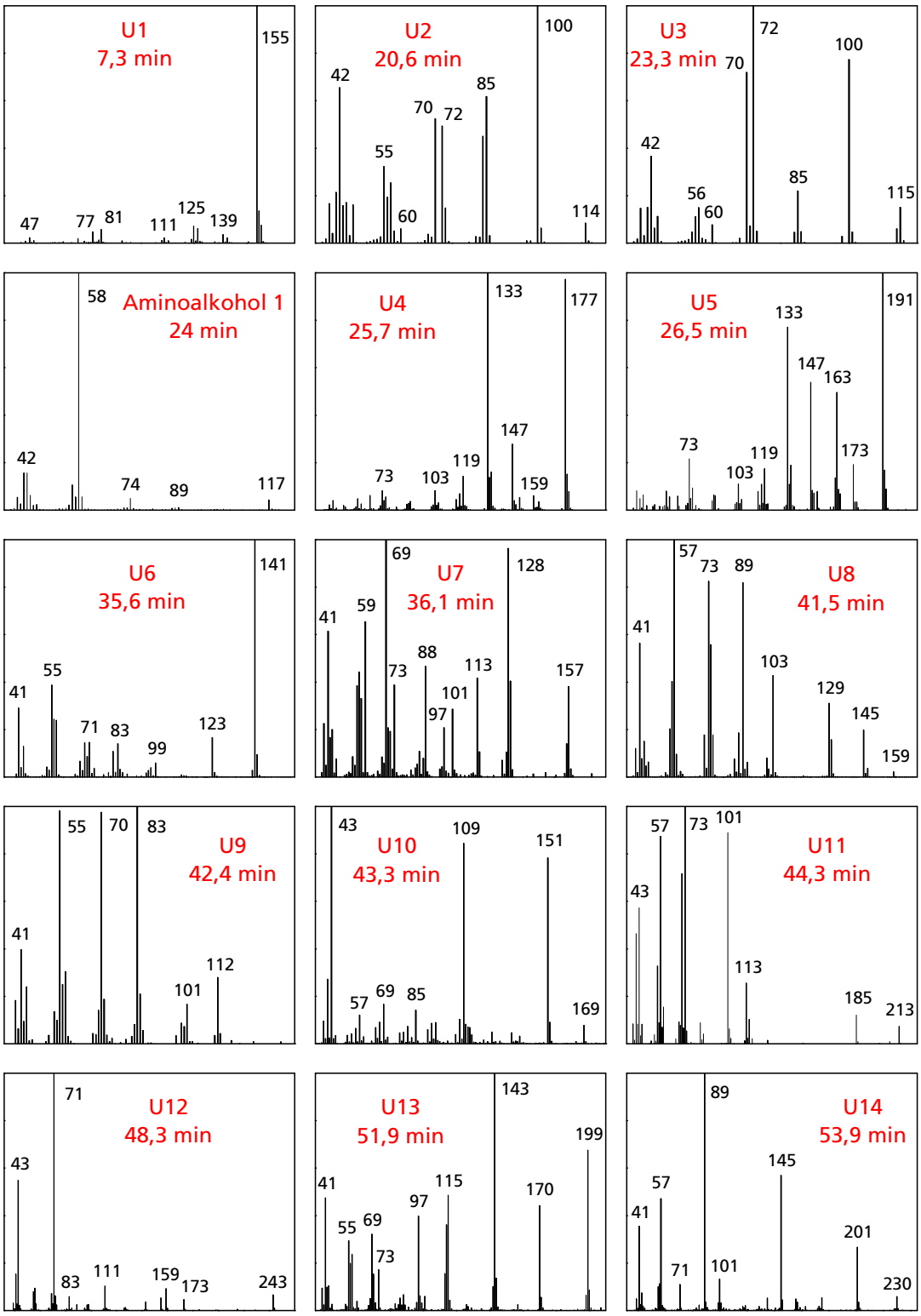

Bild 19:
Extrahierte Massenspektren der unbekannten Stoffe U1 bis U14 sowie des Aminoalkohols 1 (siehe Tabelle 39 im Tabellenanhang).

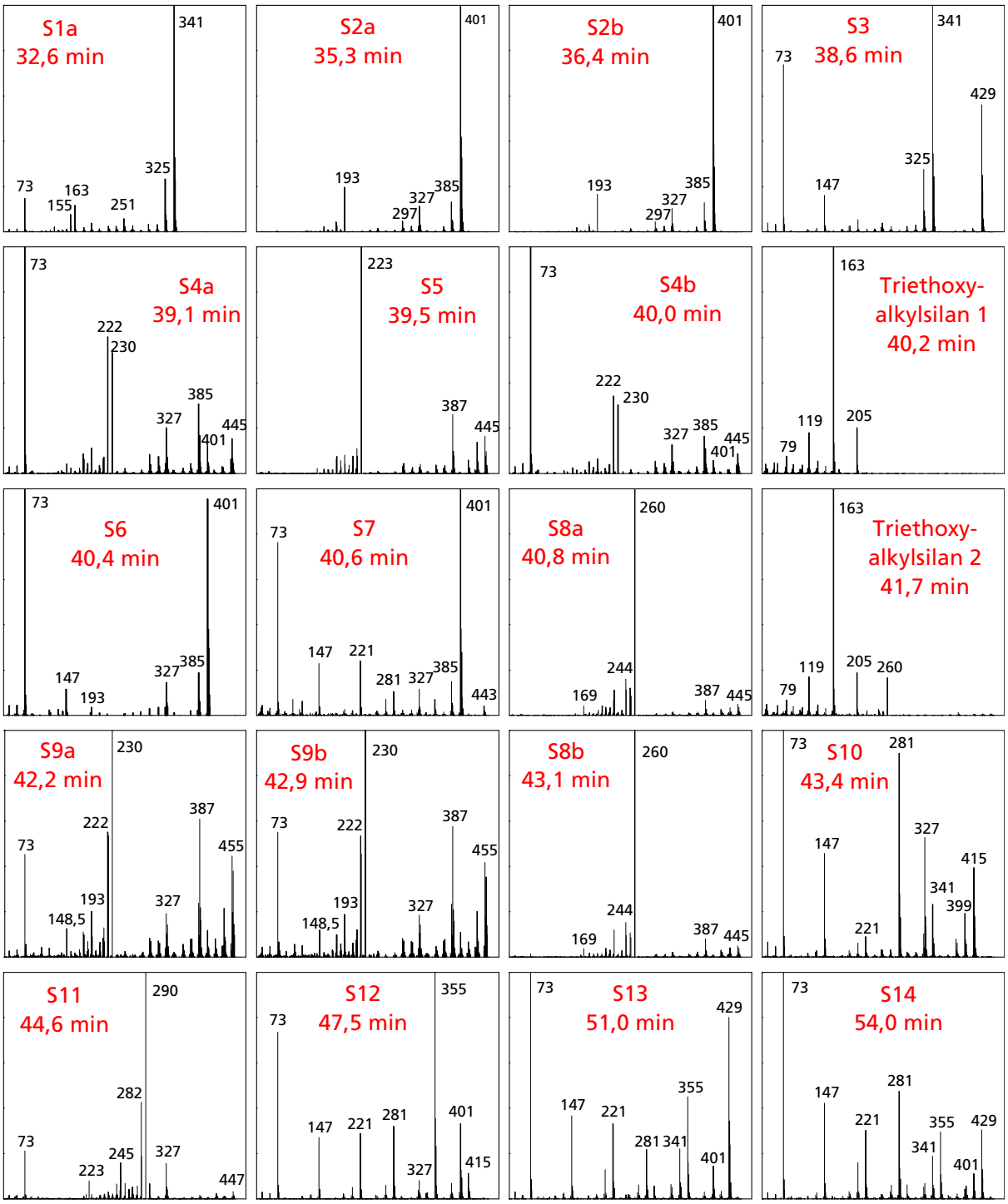

Bild 20:
Extrahierte Massenspektren der unbekannten Siloxane S1 bis S14 sowie der Triethoxyalkylsilane 1 und 2 (siehe Tabelle 38 im Tabellenanhang).

A.1.2 Chromatogrammvergleich EPK Tag 3 mit TE bei 60 °C nach 2 h

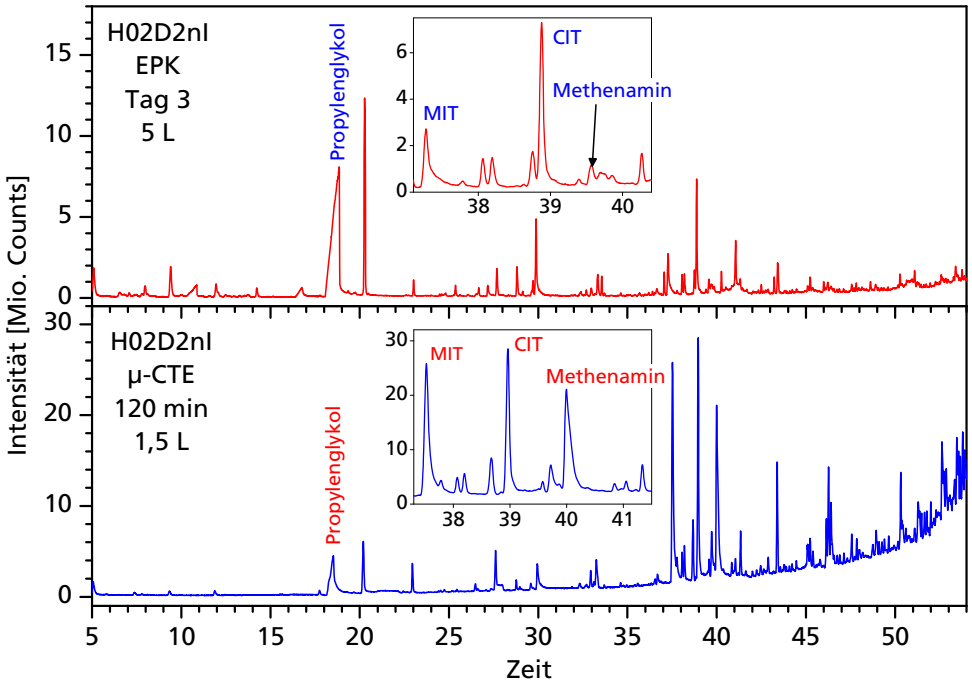

Bild 21:
Vergleich der Chromatogramme der Prüfkammeruntersuchung (oben) und der Thermoextraktion (unten) für den Putz H02D2nl.

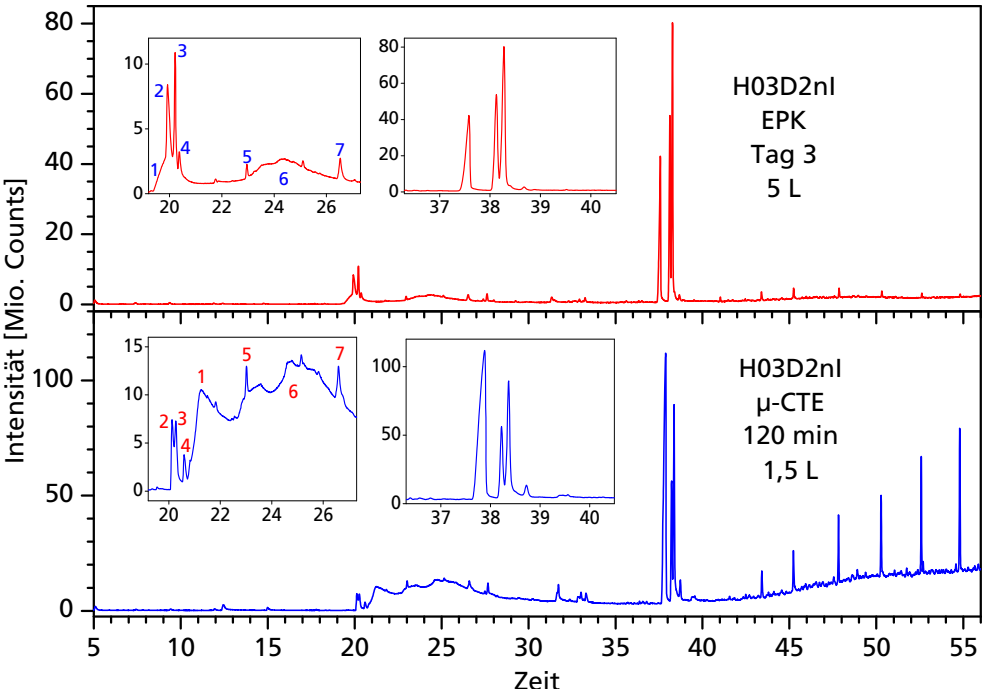

Bild 22:
Vergleich der Chromatogramme der Prüfkammeruntersuchung (oben) und der Thermoextraktion (unten) für den Putz H03D2nl. [1 = G1, 2 = 4,4-Dimethyloxazolidin, 3 = Hexamethylcyclotrisiloxan, 4 = U2, 5 = Interner Standard, 6 = Aminoalkohol 1, 7 = U5].

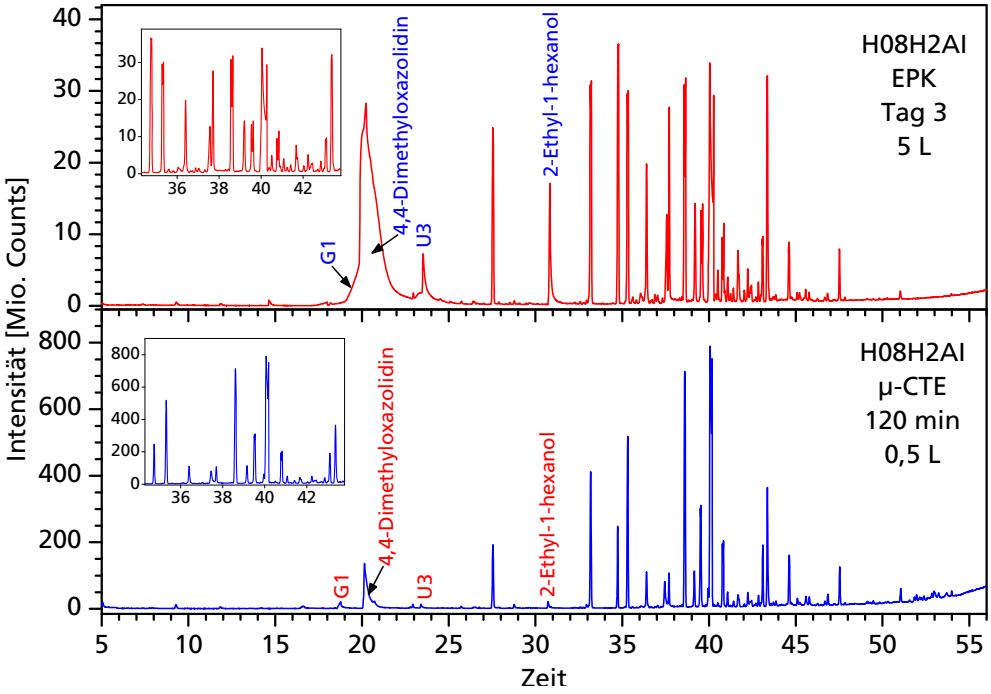

Bild 23:
Vergleich der Chromatogramme der Prüfkammeruntersuchung (oben) und der Thermoextraktion (unten) für den Putz H08H2AI.

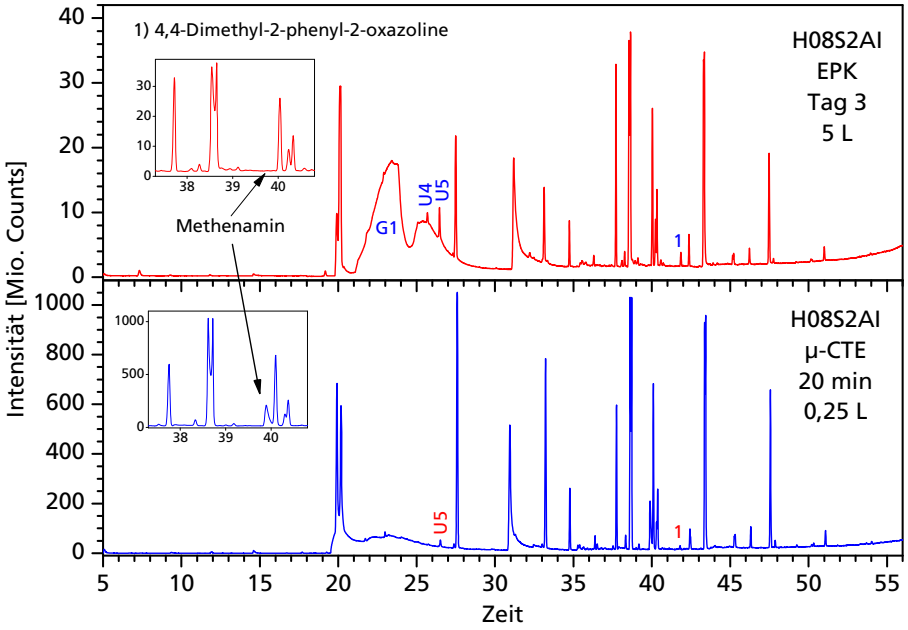

Bild 24:
Vergleich der Chromatogramme der Prüfkammeruntersuchung (oben) und der Thermoextraktion (unten) für den Putz H08S2AI.

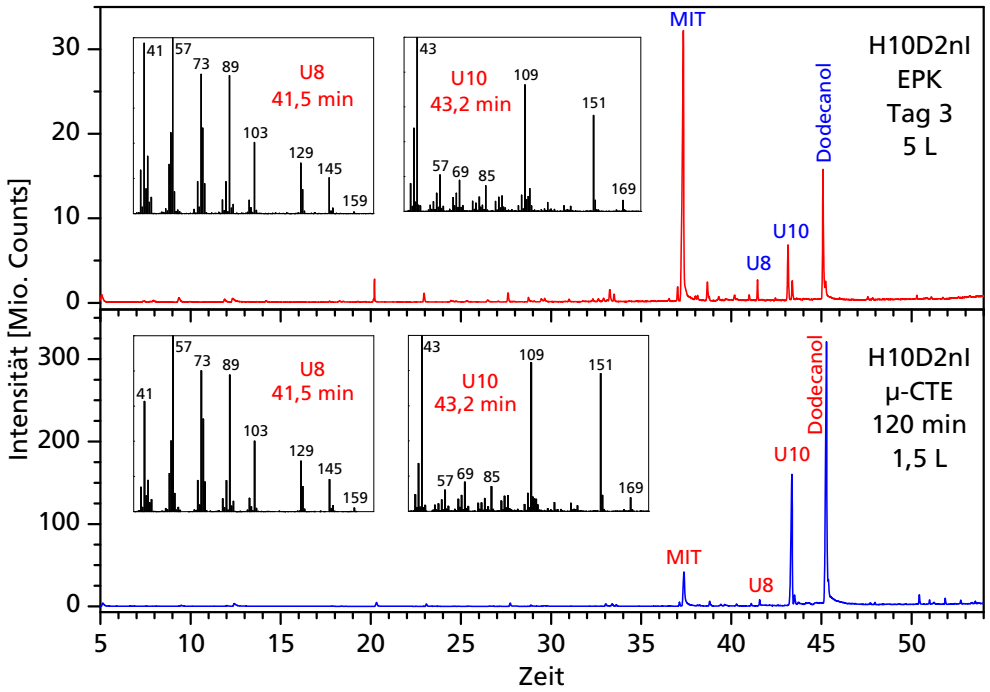

Bild 25:
Vergleich der Chromatogramme der Prüfkammeruntersuchung (oben) und der Thermoextraktion (unten) für den Putz H10D2nl.

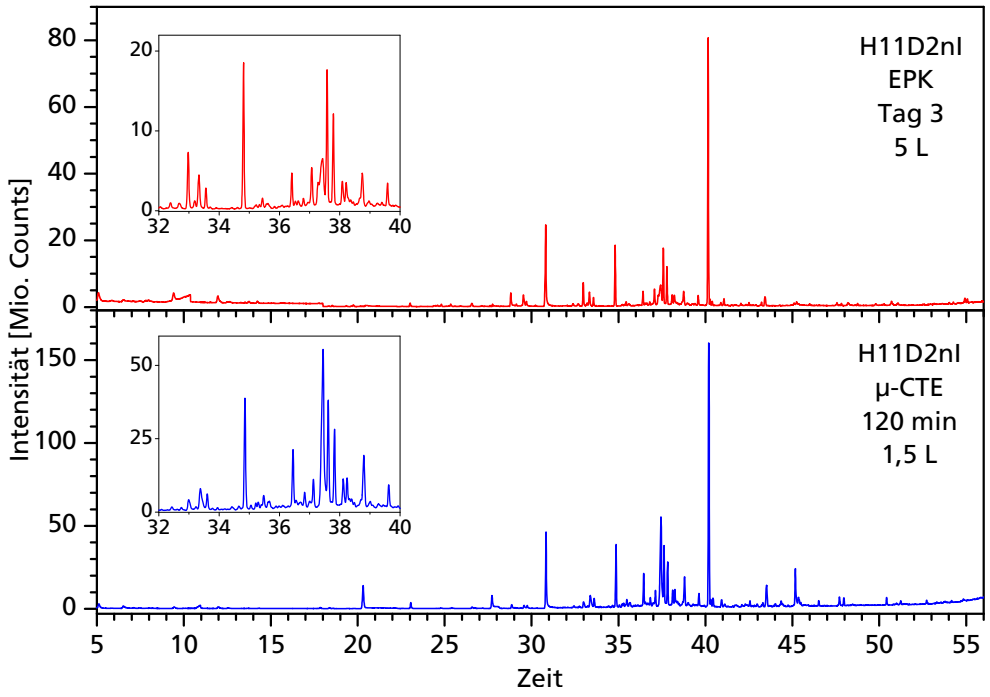

Bild 26:
Vergleich der Chromatogramme der Prüfkammeruntersuchung (oben) und der Thermoextraktion (unten) für den Putz H11D2nl.

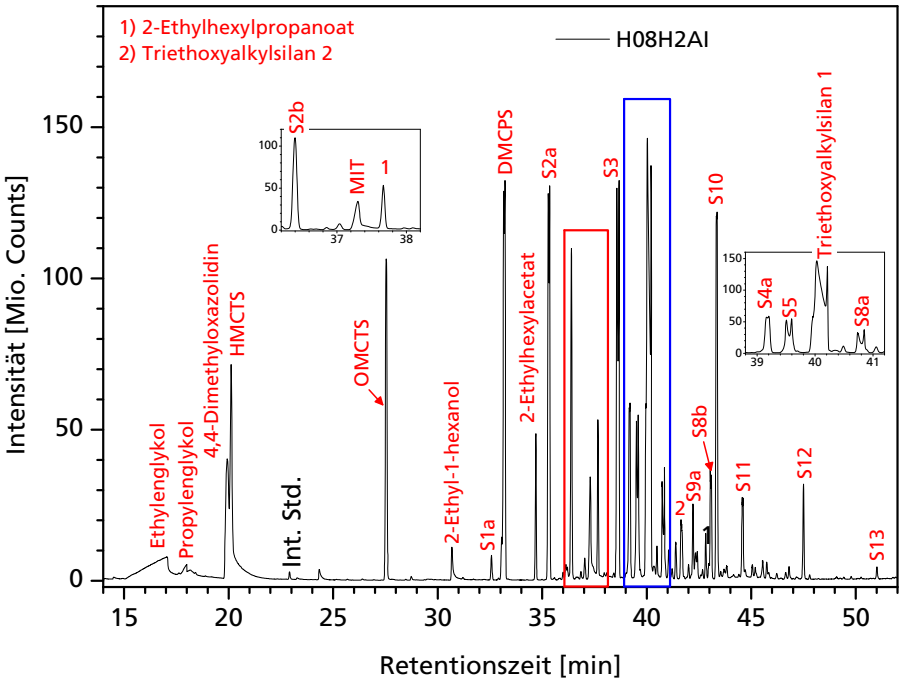

Bild 27:
EPK-d28-Chromatogramm der Prüfkammeruntersuchung für den Putz H08H2AI.

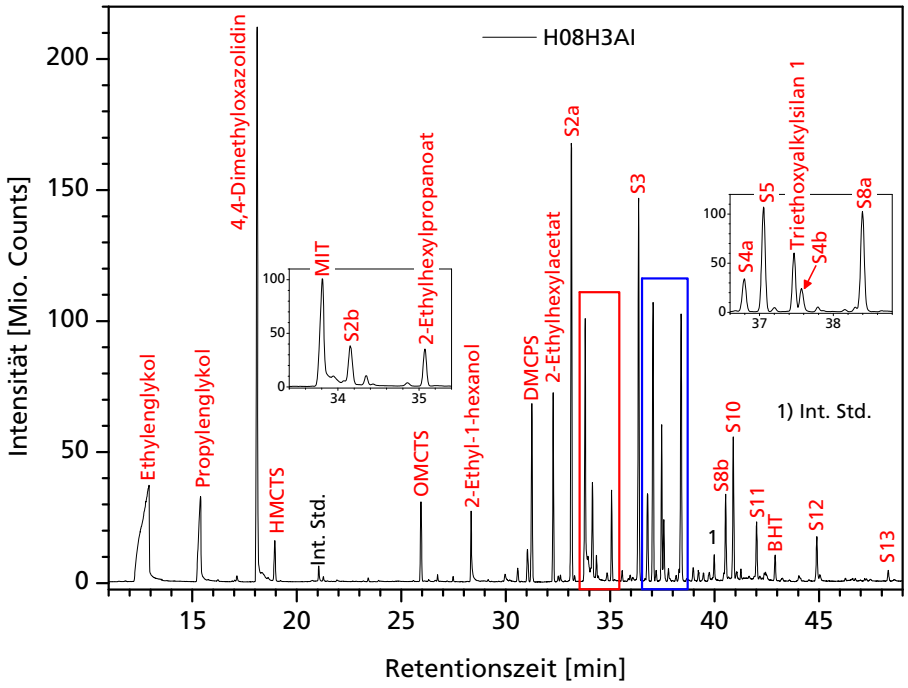

Bild 28:
EPK-d28-Chromatogramm der Prüfkammeruntersuchung für den Putz H08H3AI.

A.1.3 Chromatogramme TE bei 60 °C nach 2 h mit ausführlicher Peakbeschriftung

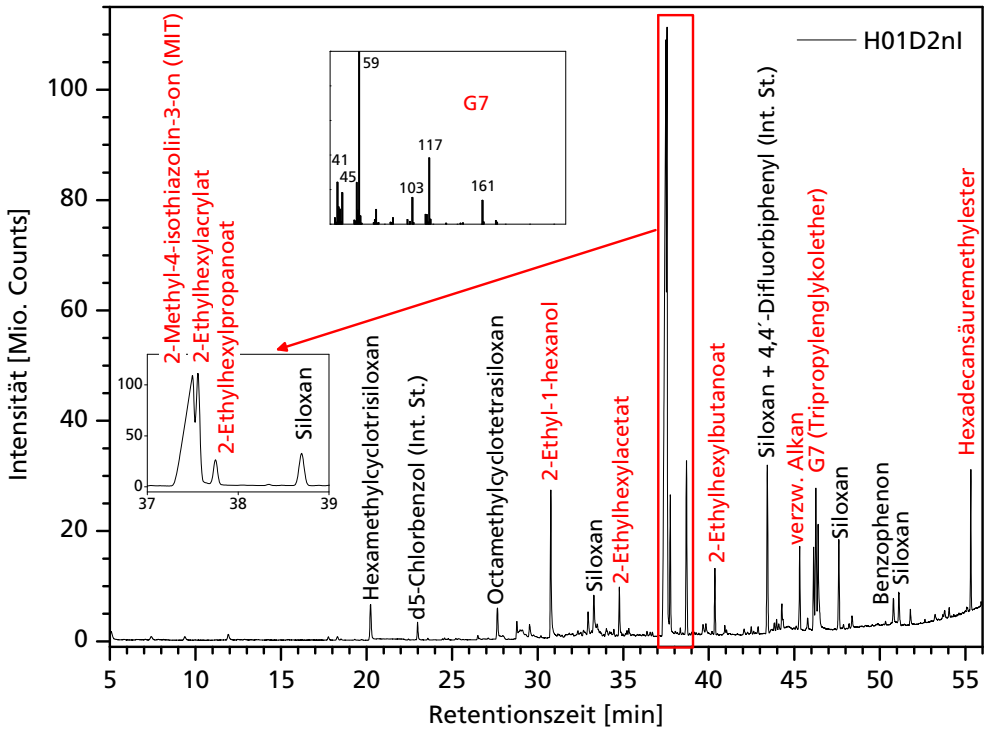

Bild 29:
Chromatogramm der Luftprobe nach 2 h bei der Thermoextraktion des Putzes H01D2nI.

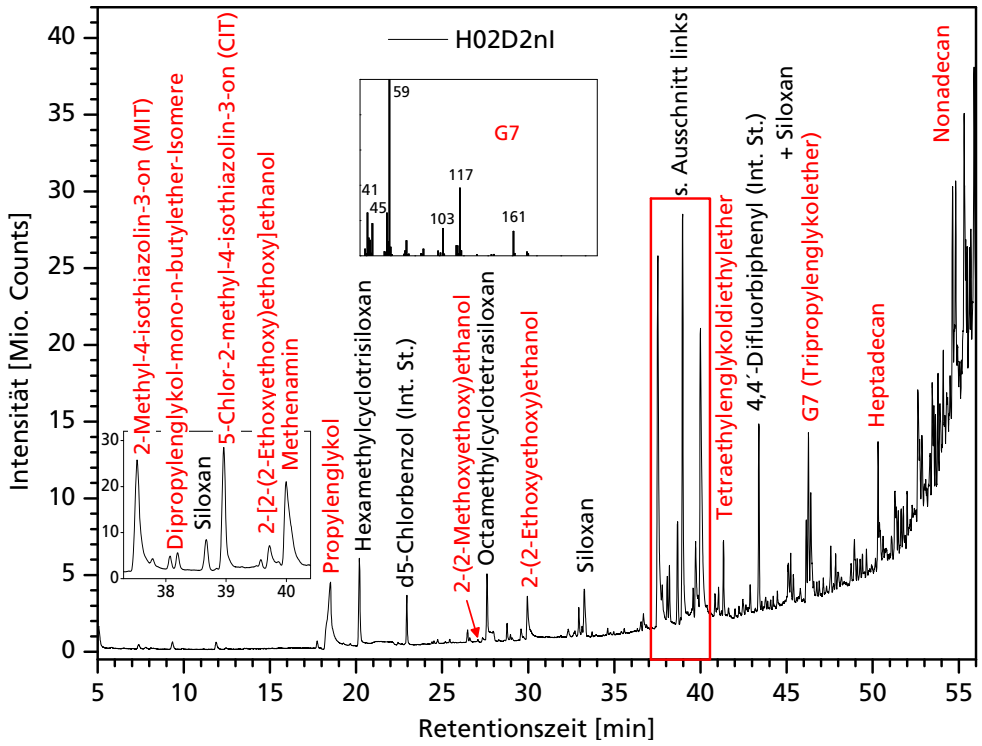

Bild 30:
Chromatogramm der Luftprobe nach 2 h bei der Thermoextraktion des Putzes H02D2nI.

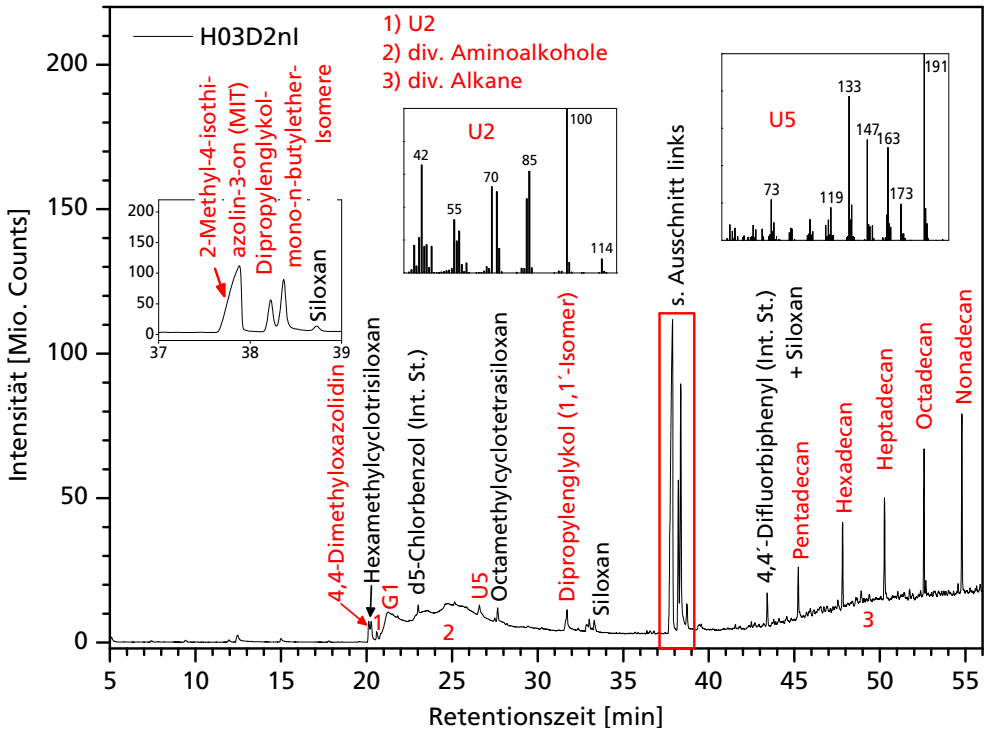

Bild 31:
Chromatogramm der Luftprobe nach 2 h bei der Thermoextraktion des Putzes H03D2nI.

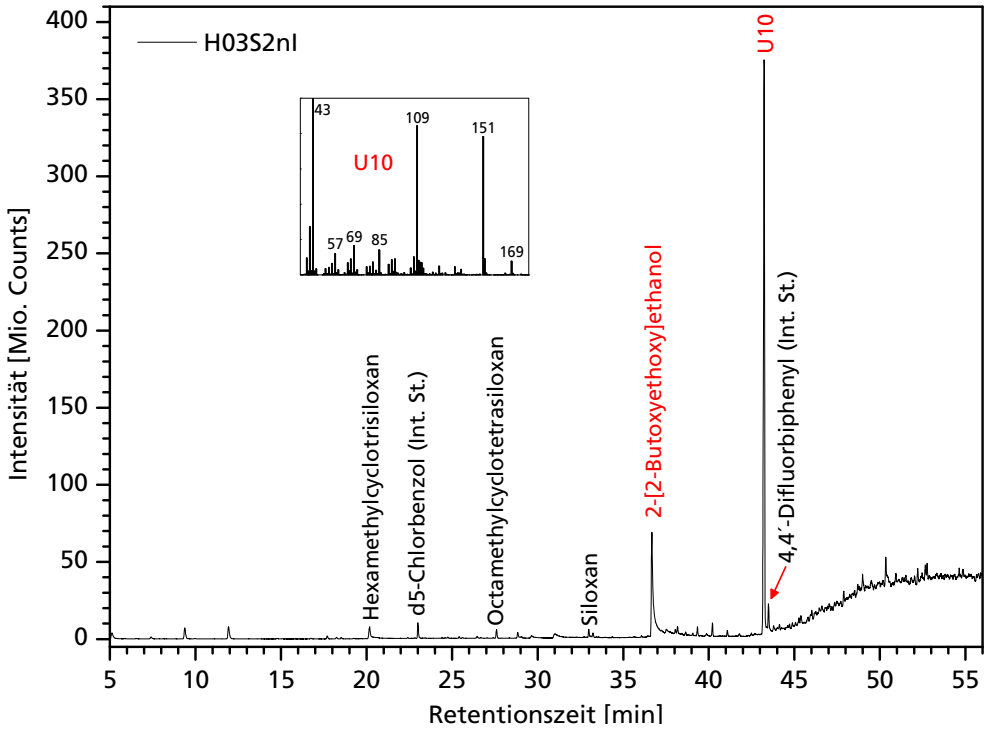

Bild 32:
Chromatogramm der Luftprobe nach 2 h bei der Thermoextraktion des Putzes H03S2nI.

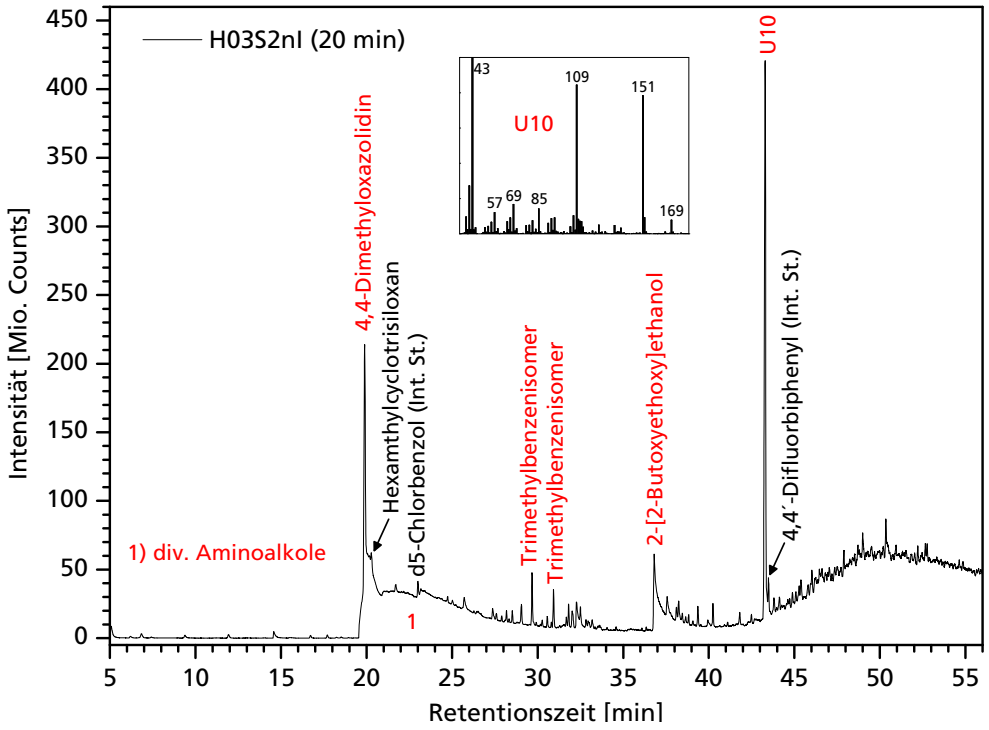

Bild 33:
Chromatogramm der Luftprobe nach 20 min bei der Thermoextraktion des Putzes H03S2nI.

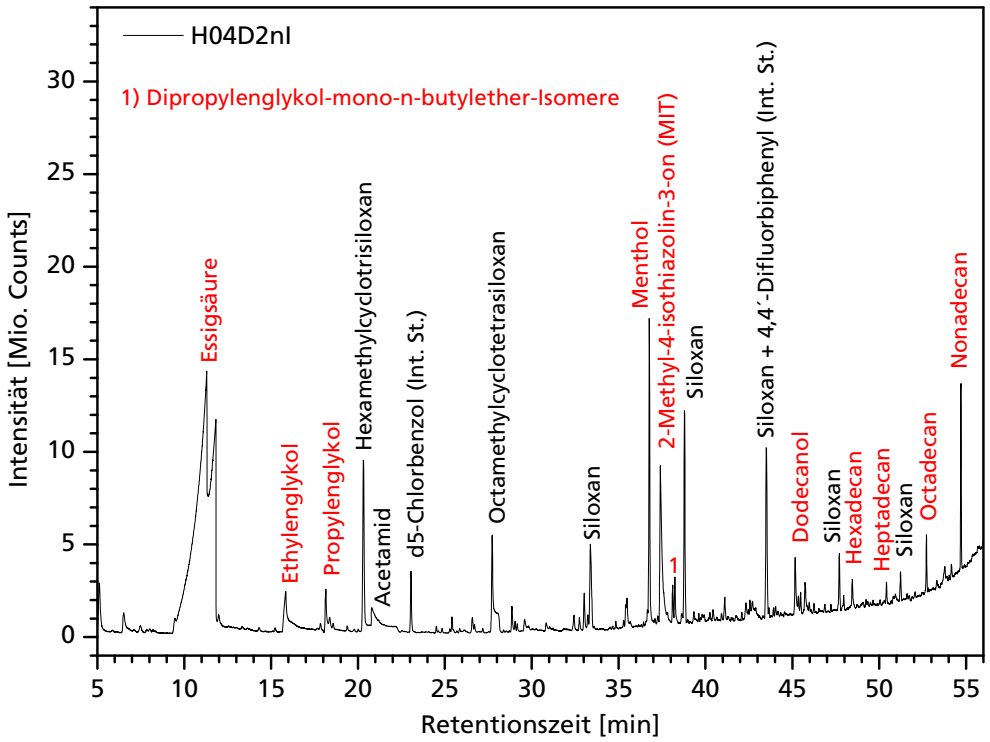

Bild 34:
Chromatogramm der Luftprobe nach 2 h bei der Thermoextraktion des Putzes H04D2nl.

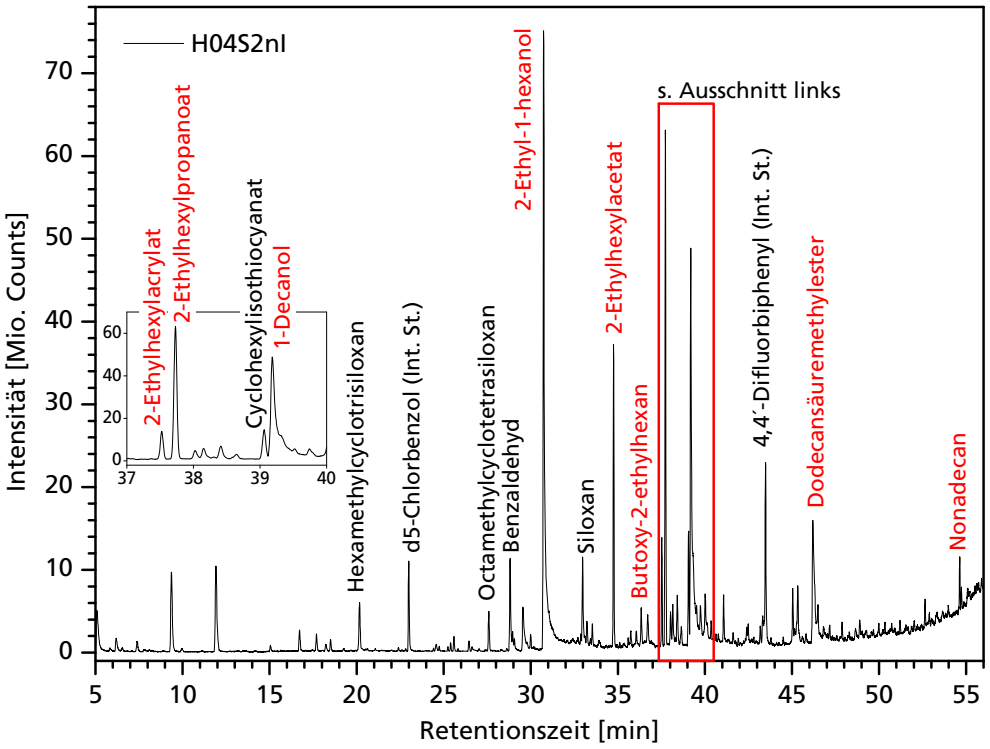

Bild 35:
Chromatogramm der Luftprobe nach 2 h bei der Thermoextraktion des Putzes H04S2nl.

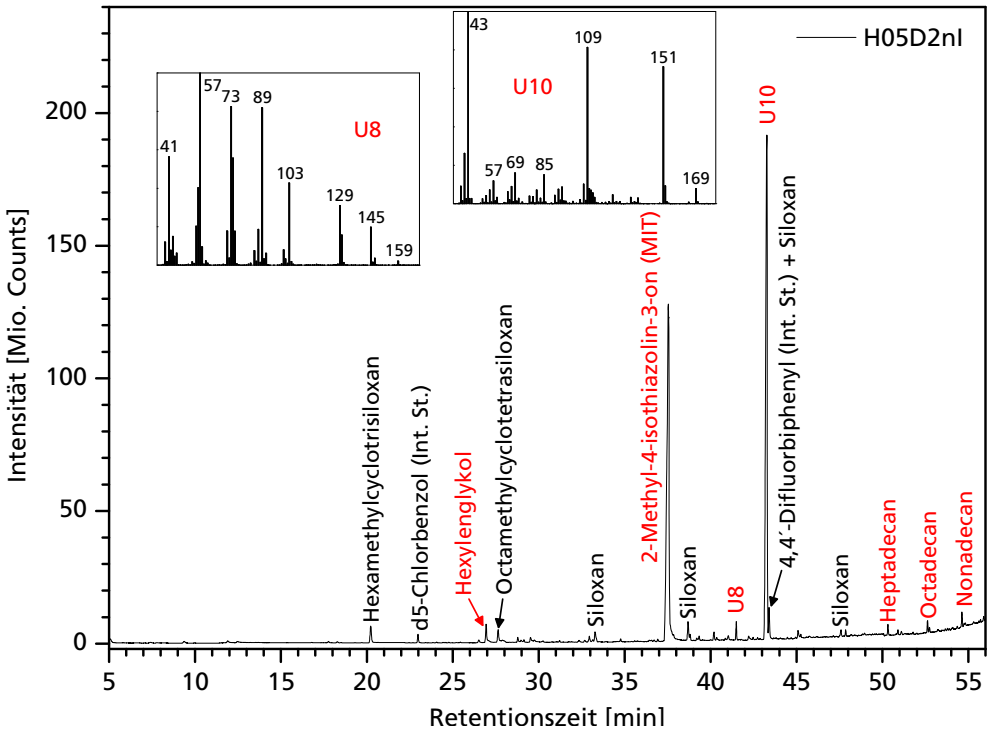

Bild 36:
Chromatogramm der Luftprobe nach 2 h bei der Thermoextraktion des Putzes H05D2nl.

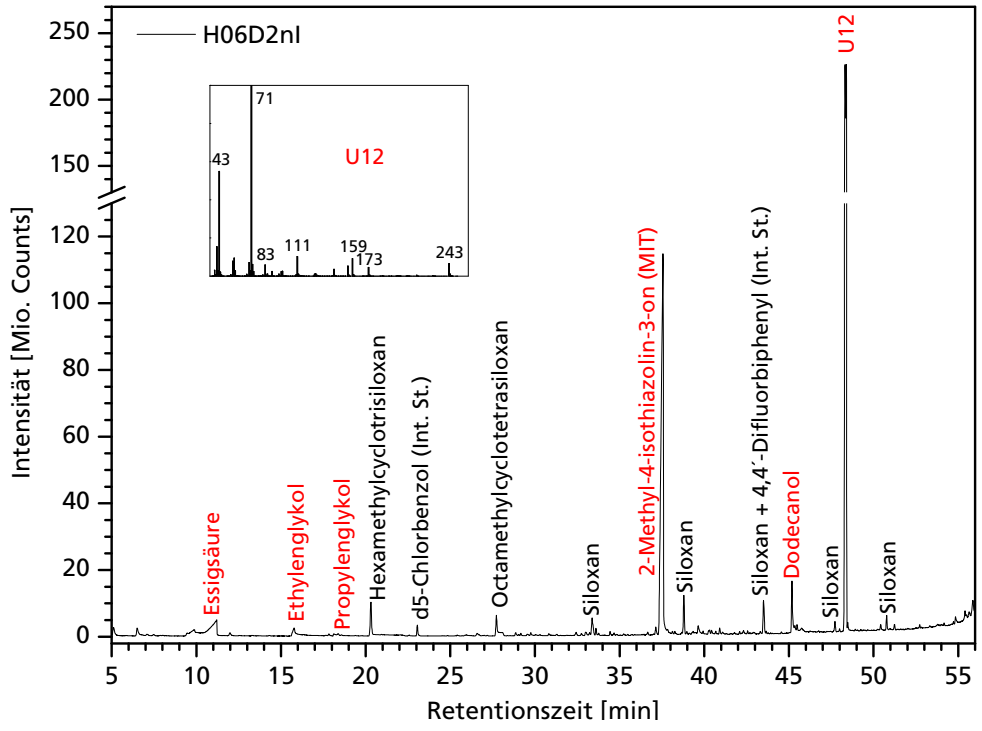

Bild 37:
Chromatogramm der Luftprobe nach 2 h bei der Thermoextraktion des Putzes H06D2nl.

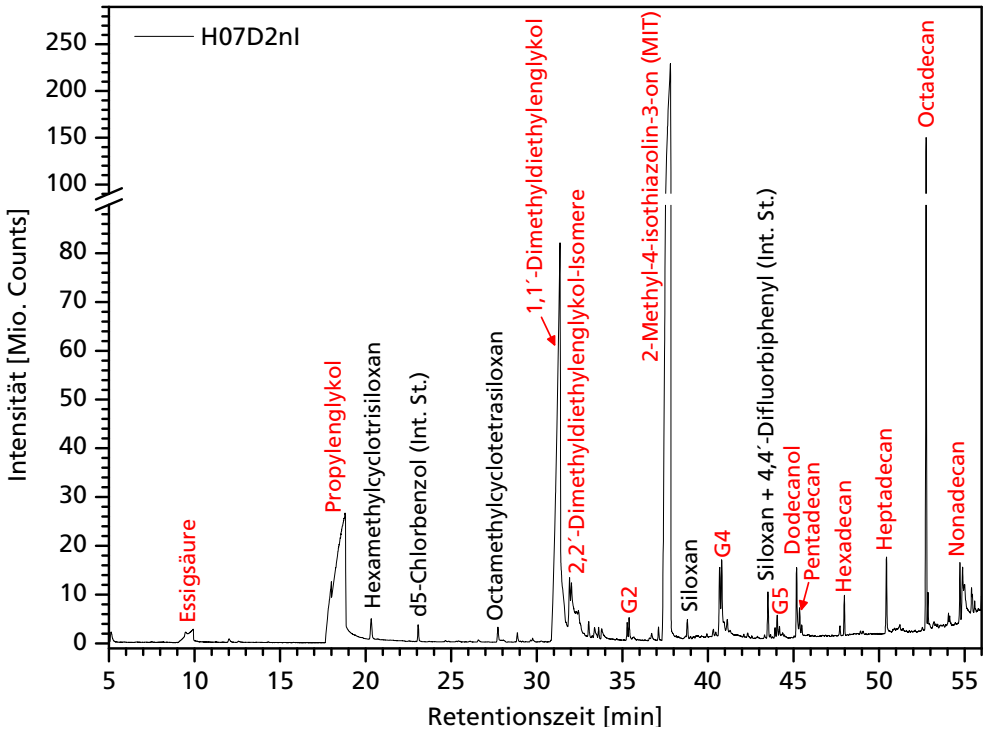

Bild 38:
Chromatogramm der Luftprobe nach 2 h bei der Thermoextraktion des Putzes H07D2nI.

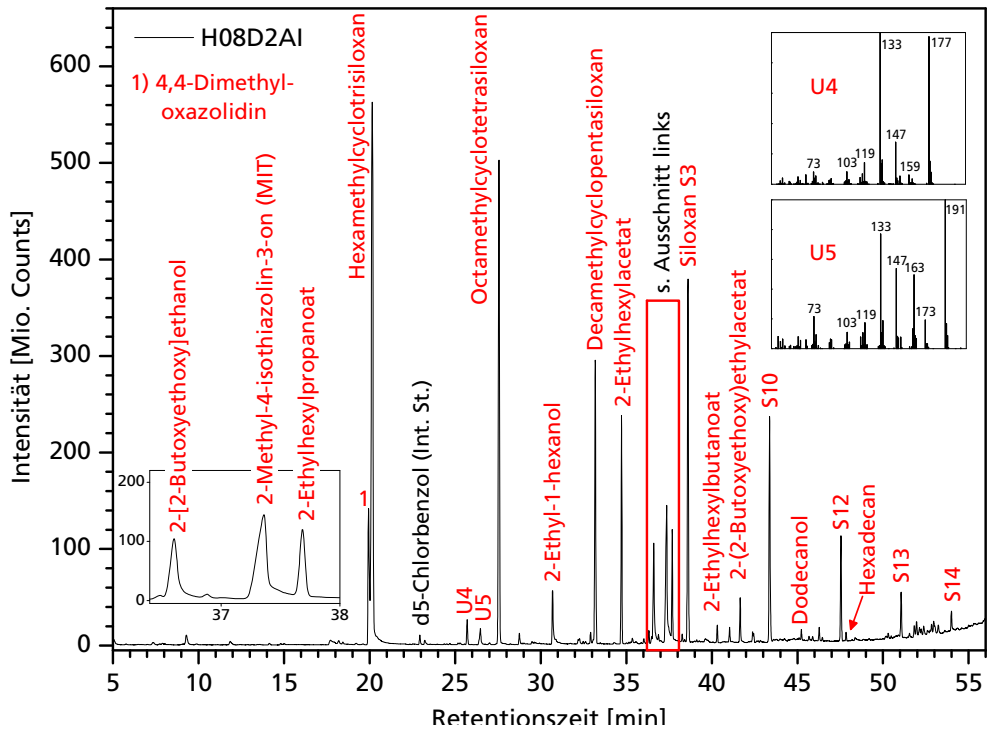

Bild 39:
Chromatogramm der Luftprobe nach 2 h bei der Thermoextraktion des Putzes H08D2AI.

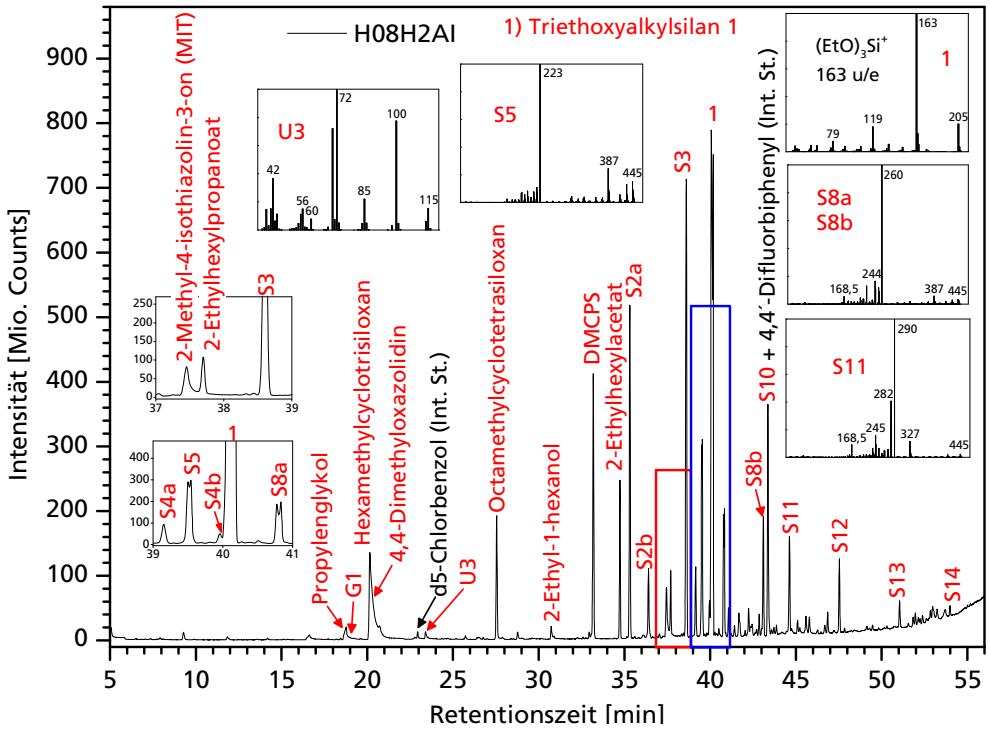

Bild 40:
Chromatogramm der Luftprobe nach 2 h bei der Thermoextraktion des Putzes H08H2AI.

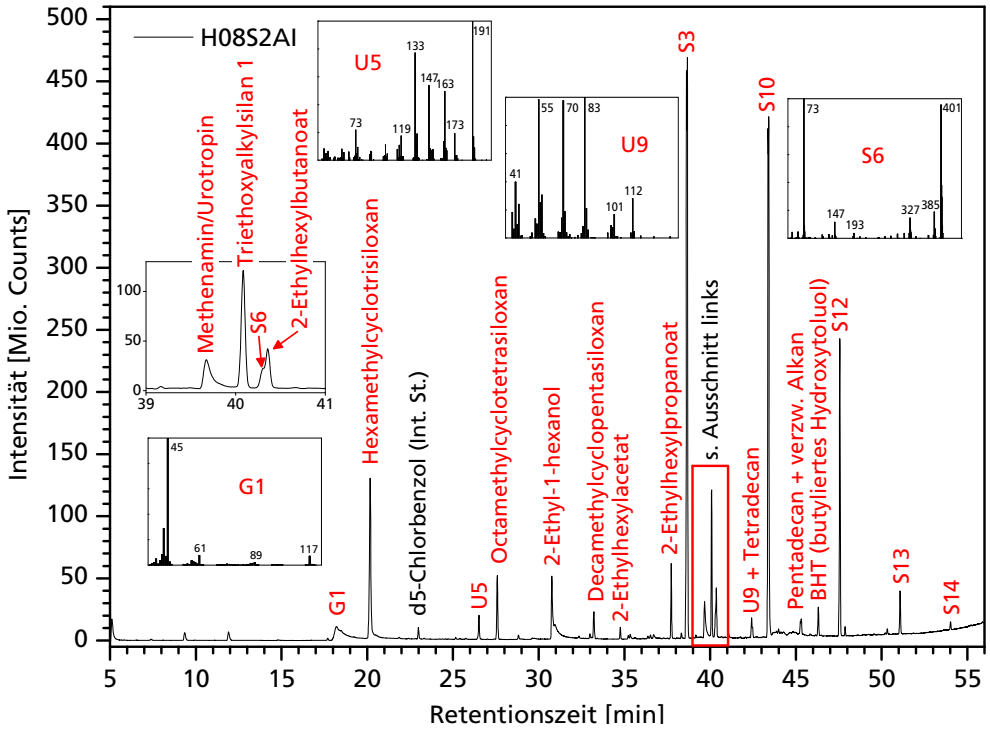

Bild 41:
Chromatogramm der Luftprobe nach 2 h bei der Thermoextraktion des Putzes H08S2AI.

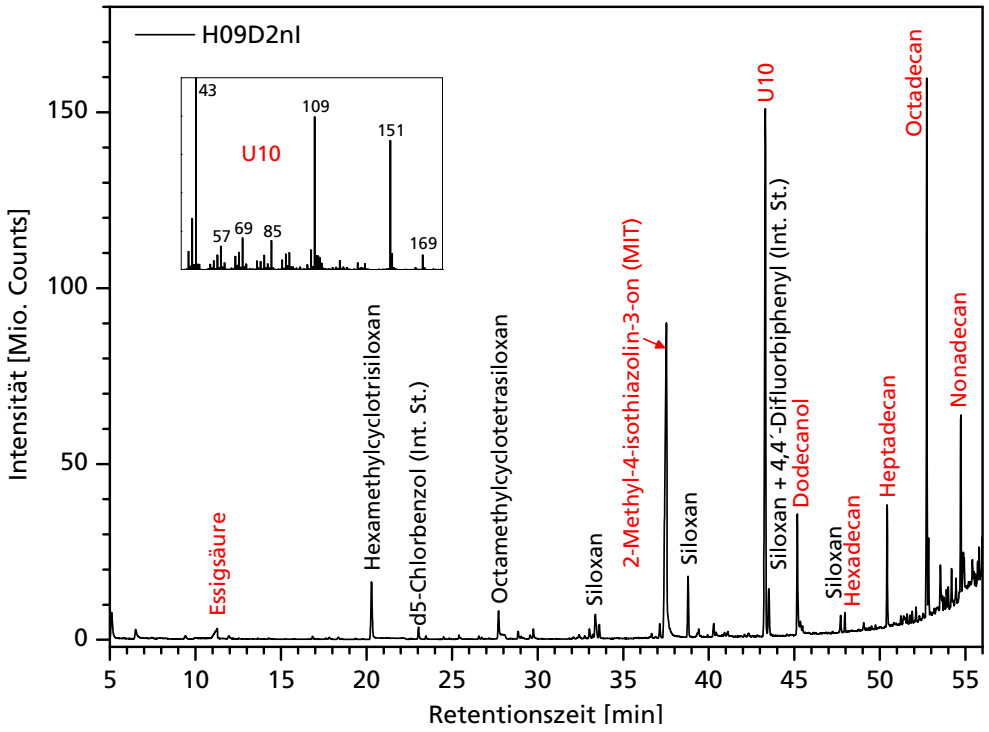

Bild 42:
Chromatogramm der Luftprobe nach 2 h bei der Thermoextraktion des Putzes H09D2nI.

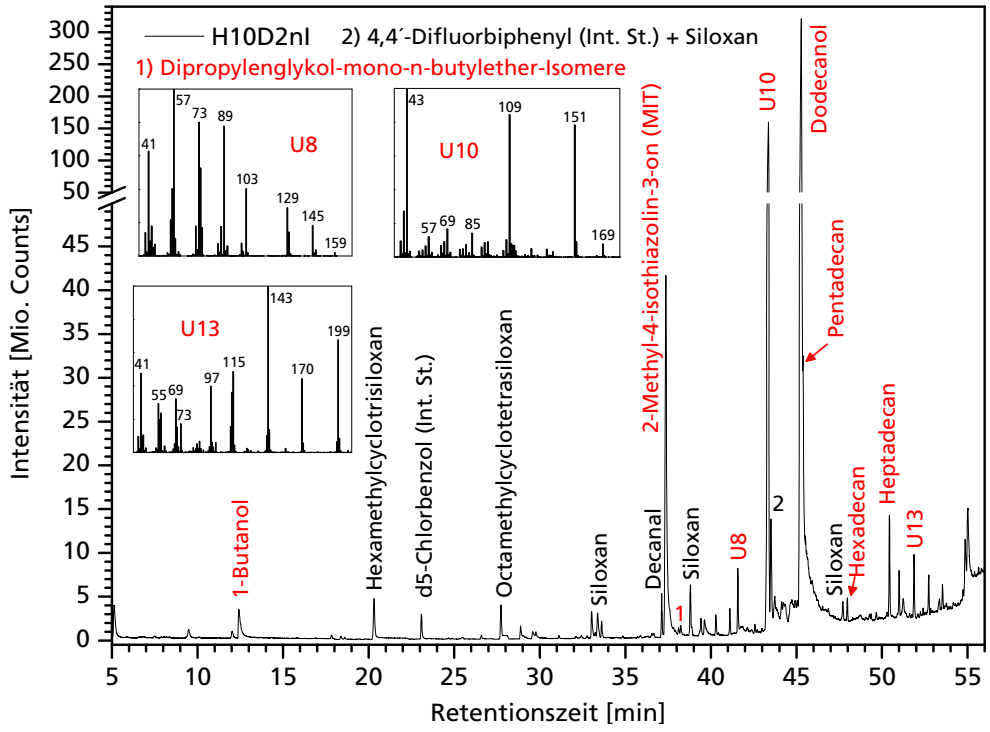

Bild 43:
Chromatogramm der Luftprobe nach 2 h bei der Thermoextraktion des Putzes H10D2nI.

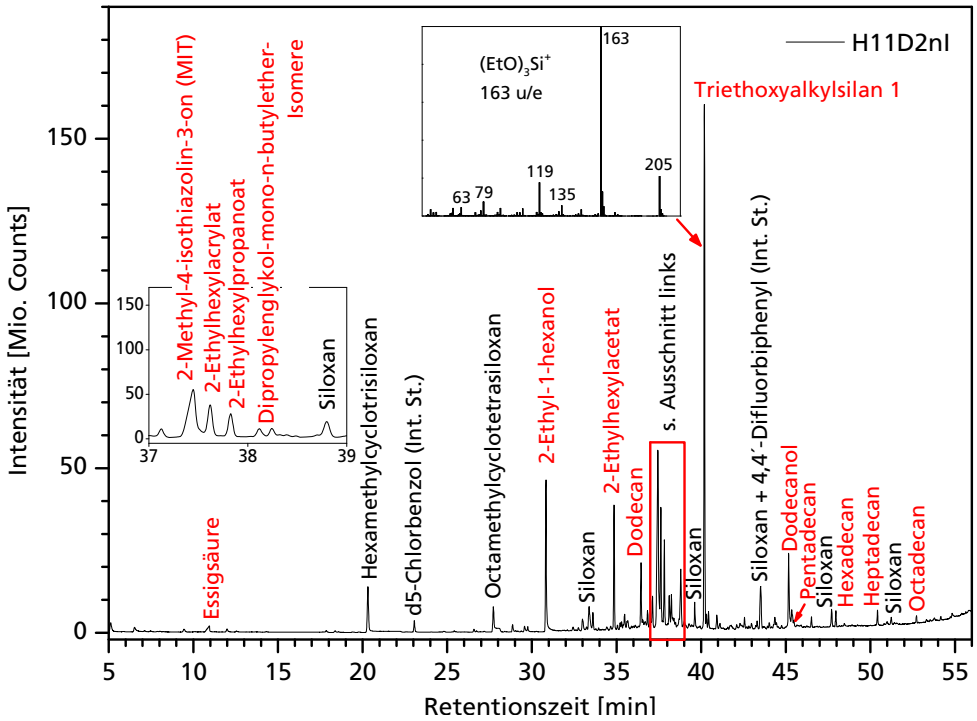

Bild 44:
Chromatogramm der Luftprobe nach 2 h bei der Thermoextraktion des Putzes H11D2nl.

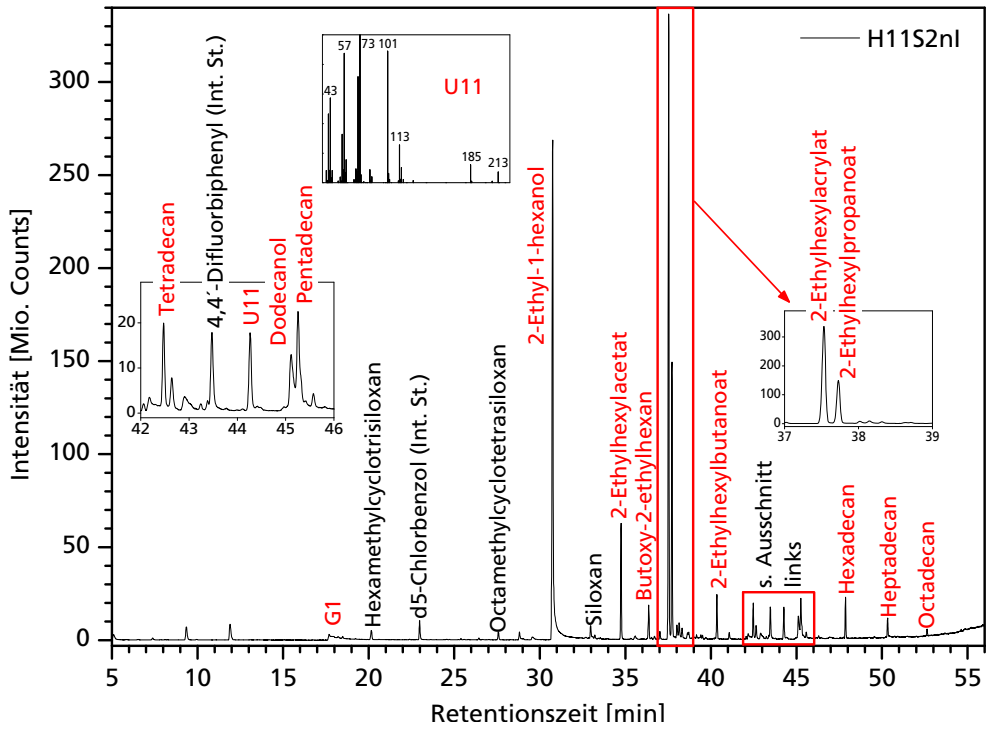

Bild 45:
Chromatogramm der Luftprobe nach 2 h bei der Thermoextraktion des Putzes H11S2nl.

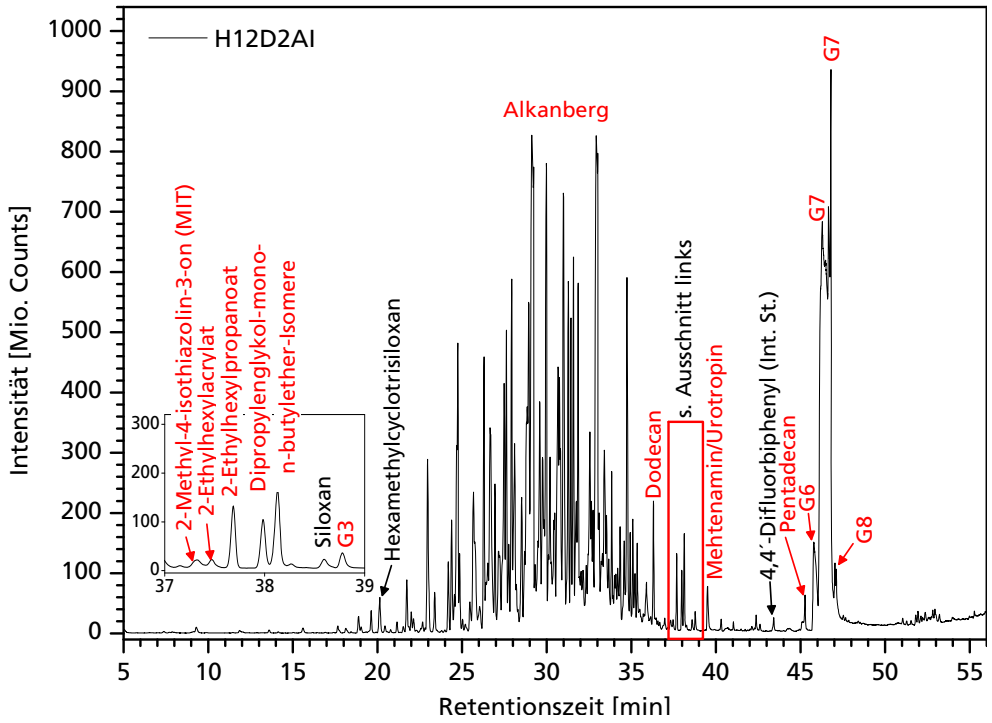

Bild 46:
Chromatogramm der Luftprobe nach 2 h bei der Thermoextraktion des Putzes H12D2AI.

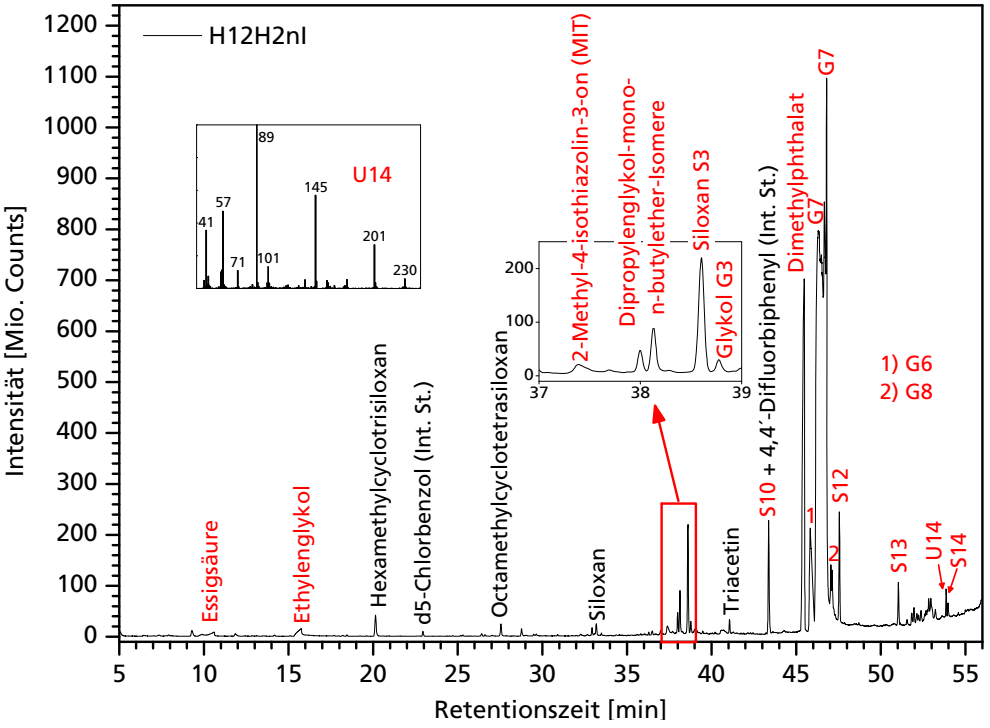

Bild 47:
Chromatogramm der Luftprobe nach 2 h bei der Thermoextraktion des Putzes H12H2nI.

A.2 Tabellen

A.2.1 Stofflisten

Tabelle 18:
Mittels HPLC/MS-MS erfassbare flüchtige Amine und Aminoalkohole.

Stoff	CAS-Nr.	Stoff	CAS-Nr.
N-Methylamin	74-89-5	Propylendiamin	109-76-2
N-Ethylamin	75-04-7	1,4-Phenylendiamin	106-50-3
N-Propylamin	107-10-8	4,4-Diaminodiphenylmethan	101-77-9
N-Butylamin	109-73-9	Morpholin	110-91-8
N,N-Dimethylamin	124-40-3	2,4-Diaminotoluol	95-80-7
N,N-Diethylamin	109-89-7	Diallylamin	124-02-7
N,N-Dibutylamin	111-92-2	Cyclohexylamin	108-91-8
2-Ethylaminoethanol	110-73-6	Isophorondiamin (3-Amino-methyl-3,5,5-tri-methylcyclohexylamin)	2855-13-2
1-Amino-2-propanol	78-96-6	Tetraethylenpentamin	112-57-2
Diethanolamin	111-42-2	Pyrrolidin	123-75-1
Ethanolamin	141-43-5	Dibenzylamin	103-49-1
Anilin	62-53-3	Benzidin	92-87-5
N-Methylanilin	100-61-8	N-Ethyl-m-toluidin	102-27-2
N-Ethylanilin	103-69-5	N-Ethylbenzylamin	14321-27-8
2,4,5-Trimethylanilin	137-17-7	Piperidin	110-89-4
p-Toluidin	106-49-0	N-Methylethylamin	624-78-2
Methylhydrazin	60-34-4	Trimethylamin	75-50-3
Isobutylamin	78-81-9	DABCO BL 11 [Bis(2-di-methylaminoethyl)ether]	3033-62-3
N-Methylpropylamin	627-35-0	POLYCAT 77 [Pentamethyl-dipropylentriamin]	3855-32-1
N,N-Dimethylpropylamin	926-63-6	2-Dimethylaminoethanol	108-01-0
3-Methyl-2-butylamin	598-74-3	3-Dimethylamino-1-propanol	3179-63-3
Ethylendiamin	107-15-3	N-Methylbutylamin	110-68-4

Stoff	CAS-Nr.	Stoff	CAS-Nr.
3-Methylbutylamin	107-85-7	2-Isopropylaminoethanol	109-56-8
N-Ethylbutylamin	13360-63-9	n-Butylethanolamin	111-75-1
Triethylamin	121-44-8	2-(Methylamino)-ethanol	109-83-1
N,N-Diisopropylamin	108-18-9	3-Amino-1-propanol	156-87-6
N,N-Dipropylamin	142-84-7	Diisopropanolamin	110-97-4
Diisobutylamin	110-96-3	2-Octylaminoethanol	32582-63-1
4-Methylmorpholin	109-02-4	Triethanolamin	102-71-6
4-Ethylmorpholin	100-74-3	N-Ethyl-2-methylallylamin	18328-90-0
N-Methyl-2-pyrrolidon	872-50-4	N,N-Dimethylethylamin	598-56-1
N-Ethyl-2-pyrrolidon	2687-91-4	N,N-Diethylmethylamin	616-39-7
Pyridin	110-86-1	N,N-Dimethylcyclohexylamin	98-94-2
Benzylamin	100-46-9	N,N-Dimethylbenzylamin	103-83-3
Diazabicyclooctan (Triethylendiamin)	280-57-9	N,N-Diethylbenzylamin	772-54-3
DABCO NE -1070 [3-Dimethylamino-propylharnstoff]	31506-43-1	Diphenylamin	122-39-4
Dicyclohexylamin	101-83-7	Bis-(2-aminoethyl)-amin	111-40-0
4,N,N-Trimethylanilin	99-97-8	1,4-Butandiamin	110-60-1
N,N,3,5-Tetramethylanilin	4913-13-7	1,5-Pentandiamin	462-94-2
Tripropylamin	102-69-2	1,6-Hexandiamin	124-09-4
Tributylamin	102-82-9	Triethylentetramin	112-24-3
Hexamethylentetramin	100-97-0	o-Toluidin	95-53-4
Nicotin	54-11-5	2,6-Diaminotoluol	823-40-5
m-Xylylendiamin (3-Aminomethylbenzylamin)	1477-55-0	N-Phenylnaphtylamin	90-30-2
2-(tert.-Butylamino)-ethanol	4620-70-6		

Tabelle 19:
Nachgewiesene, identifizierte Alkane (Gruppe 2).

Stoff	CAS-Nr.	Retentionszeit [min]	NIK Nr.	NIK [µg/m³]
Dodecan	112-40-3	36,4	2-10	6.000
Tetradecan	629-59-4	42,5	2-10	6.000
Pentadecan	629-62-9	45,3	2-10	6.000
Hexadecan	544-76-3	47,9	2-10	6.000
Heptadecan	629-78-7	50,4	-- [1)]	-- [1)]
Octadecan	593-45-3	52,7	-- [1)]	-- [1)]
Nonadecan	629-92-5	54,6	-- [1)]	-- [1)]

3) Keine NIK festgelegt.

Tabelle 20:
Nachgewiesene, nicht identifizierte Alkane (Gruppe 2).

Stoff	CAS-Nr.	Retentionszeit [min]	Putz
Alkanberg (n-Nonan bis n-Dodecan)	--	21-36	H12D2AI
verzw. Alkan	--	45,4	H08S2AI

Tabelle 21:
Nachgewiesene, identifizierte aliphatische Alkohole (Gruppe 4).

Stoff	CAS-Nr.	Retentionszeit [min]	NIK Nr.	NIK [µg/m³]
1-Butanol	71-36-3	12,4	4-6	3.100
2-Ethyl-1-hexanol	104-76-7	30,8	4-10	540
Menthol	15356-70-4	36,8	3-5	1500
Decanol	112-30-1	39,2	4-13	500
Dodecanol	112-53-8	45,2	4-14	500

Tabelle 22:
Auftreten der nachgewiesenen, identifizierten aliphatischen Alkohole in den Putzen.

Stoff	H01D2nl	H04D2nl	H04S2nl	H06D2nl	H07D2nl	H08D2Al	H08H2Al	H08S2Al	H09D2nl	H10D2nl	H11D2nl	H11S2nl
1-Butanol	--	--	--	--	--	--	--	--	--	X	--	--
2-Ethyl-1-hexanol	X	--	X	--	--	X	X	X	--	--	X	X
Menthol	--	X	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Decanol	--	--	X	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Dodecanol	--	X	--	X	X	--	--	--	X	X	X	X

Tabelle 23:
Nachgewiesene, identifizierte aromatische Alkohole (Gruppe 5).

Stoff	CAS-Nr.	Reten-tionszeit [min]	NIK Nr.	NIK [µg/m³]	Putz
BHT (butyliertes Hydroxytouol)	128-37-0	46,3	5-2	100	H08S2Al

Tabelle 24:
Nachgewiesene, identifizierte Glykole und Glykolether (Gruppe 6).

Stoff	CAS-Nr.	Retentionszeit [min]	NIK Nr.	NIK [µg/m³]
Ethylenglykol	107-21-1	15,0	6-2	260
Propylenglykol	57-55-6	18,0	6-1	2.500
Hexylenglykol	107-41-5	26,9	6-41	490
2-(2-Methoxyethoxy)ethanol	111-77-3	27,5	-- [1)]	-- [1)]
2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol	111-90-0	30,1	6-38	350
Dipropylenglykol [1,1´-Isomere]	110-98-5	31,5	6-28	670
Dipropylenglykol [2,2´-Isomere]	25265-71-8	32,0	6-28	670
2-[2-Butoxyethoxy]ethanol	112-34-5	36,7	6-5	670
Dipropylenglykolmonobutyletherisomere (zwei benachbarte Peaks)	29911-28-2 35884-42-5	38,1 38,2	6-31	810
2-[2-(2-Ethoxyethoxy)ethoxy]ethanol	112-50-5	39,7	-- [1)]	-- [1)]
Tetraethylenglykoldiethylether	4353-28-0	41,3	-- [1)]	-- [1)]
2-(2-Butoxyethoxy)ethylacetat	124-17-4	41,7	6-11	850

1) Keine NIK festgelegt

Tabelle 25:
Auftreten der nachgewiesenen, identifizierten Glykole und Glykolether in den Putzen (Teil 1).

Stoff	H02D2nl	H03S2nl	H05D2nl	H08D2Al	H08H3Al
Hexylenglykol	--	--	X	--	--
2-(2-Methoxyethoxy)ethanol	X	--	--	--	--
2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol	X	--	--	--	--
2-[2-Butoxyethoxy]ethanol	--	X	--	X	--
2-[2-(2-Ethoxyethoxy)ethoxy]-ethanol	X	--	--	--	--
Tetraethylenglykoldiethylether	X	--	--	--	--
2-(2-Butoxyethoxy)ethylacetat	--	--	--	X	X

Tabelle 26:
Auftreten der nachgewiesenen, identifizierten Glykole und Glykolether in den Putzen (Teil 2).

Stoff	H02D2nl	H03D2nl	H04D2nl	H06D2nl	H07D2nl	H08H2Al	H08H3Al	H08S2Al	H10D2nl	H11D2nl	H11S2nl	H12D2Al	H12H2nl
Ethylenglykol	X	--	X	X	--	X	X	--	--	--	--	--	X
Propylenglykol	X	--	X	X	X	X	X	--	--	--	--	--	--
Dipropylenglykol [1,1´-Isomere]	--	X	--	--	X	--	--	X	--	--	--	--	--
Dipropylenglykol [2,2´-Isomere]	--	--	--	--	X	--	--	--	--	--	--	--	--
Dipropylenglykol-monobutylether	X	X	X	--	--	--	--	--	X	X	X	X	X

Tabelle 27:
Auftreten der nachgewiesenen, nicht identifizierten Glykolether in den Putzen.

Stoff	Retentionszeit [min]	H01D2nl	H02D2nl	H03D2nl	H07D2nl	H08S2Al	H12D2Al	H12H2nl
Glykolether 1 (G1)	20	--	--	X	--	X	--	--
Dipropylenglykoletherderivat 2 (G2)	35,3	--	--	--	X	--	--	--
Dipropylenglykoletherderivat 3 (G3)	38,8	--	--	--	--	--	X	X
Dipropylenglykoletherderivat 4 (G4)	40,7	--	--	--	X	--	--	--
Tripropylenglykoletherderivat 5 (G5)	44,0	--	--	--	X	--	--	--
Tripropylenglykoletherderivat 6 (G6)	45,8	--	--	--	--	--	X	X
Tripropylenglykoletherderivat 7 (G7)	46,2	X	X	--	--	--	X	X
Tripropylenglykoletherderivat 8 (G8)	47,1	--	--	--	--	--	X	X

Tabelle 28:
Nachgewiesene, identifizierte Aldehyde (Gruppe 7).

Stoff	CAS-Nr.	Retentionszeit [min]	NIK Nr.	NIK [µg/m³]
Formaldehyd	50-00-0	2,3	-- [1)]	120 [2)]
Butanal	123-72-8	5,4	-- [1)]	-- [1)]
Hexanal	66-25-1	17,4	7-3	690

1) Keine NIK festgelegt
2) Kriteriengrenze

Tabelle 29:
Auftreten der nachgewiesenen, identifizierten Aldehyde in den Putzen.

Stoff	H01D2nl	H02D2nl	H06D2nl	H07D2nl	H08D2Al	H08H2Al	H08H3Al	H08S2Al	H09D2nl	H10D2nl	H11D2nl	H12D2Al	H12H2nl
Formaldehyd	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Butanal	--	--	--	--	--	X	--	--	--	--	--	--	--
Hexanal	--	--	--	--	--	X	--	--	--	--	--	--	--

Tabelle 30:
Nachgewiesene, identifizierte Säuren (Gruppe 9).

Stoff	CAS-Nr.	Retentionszeit [min]	NIK Nr.	NIK [µg/m³]
Essigsäure	64-19-7	11	9-1	1.250

Tabelle 31:
Nachgewiesene, identifizierte Ester und Lactone (Gruppe 10).

Stoff	CAS-Nr.	Retentionszeit [min]	NIK Nr.	NIK [µg/m³]
2-Ethylhexylacetat	103-09-3	34,8	10-12	690
2-Ethylhexylacrylat	103-11-7	37,6	10-16	380
2-Ethylhexylpropanoat	6293-37-4	37,8	-- [1)]	-- [1)]
2-Ethylhexylbutanoat	25415-84-3	40,4	-- [1)]	-- [1)]
Dimethylphthalat	131-11-3	45,4	-- [1)]	-- [1)]
Dodecansäuremethylester	111-82-0	46,2	-- [1)]	-- [1)]
Hexadecansäuremethylester	112-39-0	55,3	-- [1)]	-- [1)]

1) Keine NIK festgelegt

Tabelle 32:
Auftreten der nachgewiesenen, identifizierten Carbonsäuren und Carbonsäureester in den Putzen.

Stoff	H01D2nl	H04D2nl	H04S2nl	H06D2nl	H07D2nl	H08D2Al	H08H2Al	H08S2Al	H09D2nl	H11D2nl	H11S2nl	H12D2Al	H12H2nl
Essigsäure	--	X	--	X	X	--	--	--	X	X	--	--	--
2-Ethylhexylacetat	X	--	X	--	--	X	X	X	--	--	X	--	--
2-Ethylhexylacrylat	X	--	X	--	--	--	--	--	--	X	X	--	--
2-Ethylhexylpropanoat	X	--	X	--	--	X	X	X	--	X	X	X	--
2-Ethylhexylbutanoat	X	--	--	--	--	X	--	X	--	--	X	--	--
Dimethylphthalat	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	X
Dodecansäuremethylester	--	--	X	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Hexadecansäuremethylester	X	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Tabelle 33:
Andere nachgewiesene, identifizierte VVOCs (Gruppe 12).

Stoff	CAS-Nr.	Retentionszeit [min]	NIK Nr.	NIK [µg/m³]	Putz
Dimethyldifluorsilan	353-66-2	3,6	-- [1)]	-- [1)]	H08S2Al

1) Keine NIK festgelegt

Tabelle 34:
Andere nachgewiesene, identifizierte VOCs (Gruppe 12).

Stoff	CAS-Nr.	Retentionszeit [min]	NIK Nr.	NIK [µg/m³]
4,4-Dimethyl-2-oxazolin	30093-99-3	15,1	-- [1)]	-- [1)]
4,4-Dimethyloxazolidin	51200-87-4	19,7	-- [1)]	-- [1)]
1-Butoxy-2-ethylhexan	62625-25-6	36,4	-- [1)]	-- [1)]
2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (MIT)	2682-20-4	37,5	12-10	100
5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on (CIT)	26172-55-4	39,0	12-9	1
Hexamethylcyclotrisiloxan (HMCTS)	541-05-9	20,1	-- [1)]	-- [1)]
Octamethylcyclotetrasiloxan (OMCTS)	556-67-2	27,5	12-4	1.200
Decamethylcyclopentasiloxan (DMCPS)	541-02-6	33,2	12-12	1.500
Dodecamethylcyclohexasiloxan (= S3)	540-97-6	38,6	12-13	1.200
Methenamin / Hexamethylentetramin	100-97-0	39,9	12-5	30
4,4-Dimethyl-2-phenyl-2-oxazolin	19312-06-2	41,8	-- [1)]	-- [1)]

1) Keine NIK festgelegt

Tabelle 35:
Auftreten der nachgewiesenen, identifizierten Heterocyclen in den Putzen.

Stoff	H03D2nl	H02D2nl	H08D2Al	H12D2Al	H08H2Al	H11S2nl	H03S2nl	H04S2nl	H08S2Al
4,4-Dimethyl-2-oxazolin	X						X		
4,4-Dimethyloxazolidin[1)]	X		X		X		X	X	X
2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (MIT)	bei allen Dispersions- und Silikonharzputzen detektiert; nicht bei den Silikatputzen								
5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on (CIT)		X							
Methenamin / Hexamethylentetramin[1)]		X		X					X
4,4-Dimethyl-2-phenyl-2-oxazolin									X
4,4-Dimethyl-2-oxazolin	X						X		
4,4-Dimethyloxazolidin	X		X		X		X	X	X

1) Formaldehydabspalter

Tabelle 36:
Auftreten der nachgewiesenen, identifizierten Siloxane in den Putzen.

Stoff	H08D2Al	H08H2Al	H08H3Al	H08S2Al	H12H2nl
Hexamethylcyclotrisiloxan (HMCTS)	X	X	X	X	--
Octamethylcyclotetrasiloxan (OMCTS)	X	X	X	X	--
Decamethylcyclopentasiloxan (DMCPS)	X	X	X	X	--
Dodecamethylcyclohexasiloxan (= S3)	X	X	X	X	X

Tabelle 37:
Auftreten der nachgewiesenen, identifizierten Dialkylether in den Putzen.

Stoff	H04S2nl	H08H3Al	H08S2Al	H11S2nl
1-Butoxy-2-ethylhexan	X	X	X	X

Tabelle 38:
Nachgewiesene, nicht identifizierte Siloxane und Alkoxysilane.

Stoff	Retentionszeit [min]	H08D2Al	H08H2Al	H08S2Al	H11D2nl	H12H2nl
Siloxan 1a (S1a) [m/z: 341, 325, 163] [1)]	32,6	--	X	--	--	--
Siloxan 1b (S1b) [m/z: 341, 325, 163]	33,0	--	X	--	--	--
Siloxan 2a (S2a) [m/z: 401, 193, 385] [1)]	35,3	--	X	--	--	--
Siloxan 2b (S2b) [m/z: 401, 193, 385] [1)]	36,4	--	X	--	--	--
Siloxan 3 (S3) Dodecamethylcyclohexasiloxan [1) 2)]	38,6	X	X	X	--	X
Siloxan 4a (S4a) [m/z: 73, 222, 230, 445] [1)]	39,1	--	X	--	--	--
Siloxan 5 (S5) [m/z: 223, 387, 445] [1)]	39,5	--	X	--	X	--
Siloxan 4b (S4b) [m/z: 73, 222, 230, 445] [1)]	40,0	--	X	--	--	--
Triethoxyalkylsilan 1 [m/z: 163, 205] [1)]	40,2	--	X	X	X	--
Siloxan 6 (S6) [m/z: 73, 401] [1)]	40,4	--	--	X	--	--
Siloxan 7 (S7) [m/z: 401, 221, 443] [1)]	40,6	--	--	X	--	--
Siloxan 8a (S8a) [m/z: 260, 445] [1)]	40,8	--	X	--	--	--
Triethoxyalkylsilan 2 [m/z: 163, 205, 260] [1)]	41,7	--	X	--	--	--
Siloxan 9a (S9a) [m/z: 230, 387, 445] [1)]	42,2	--	X	--	--	--
Siloxan 9b (S9b) [m/z: 230, 387, 445] [1)]	42,9	--	X	--	--	--
Siloxan 8b (S8b) [m/z: 260, 445] [1)]	43,1	--	X	--	--	--
Siloxan 10 (S10) [m/z: 73, 281, 415] [1)]	43,4	X	X	X	--	X
Siloxan 11 (S11) [m/z: 290, 282, 447] [1)]	44,6	--	X	--	--	--
Siloxan 12 (S12) [m/z: 355, 401, 415] [1)]	47,5	X	X	X	--	X
Siloxan 13 (S13) [m/z: 73, 355, 429] [1)]	51,0	X	X	X	--	X
Siloxan 14 (S14) [m/z: 73, 281, 429] [1)]	54,0	X	X	X	--	X

1) Die zu den Stoffnummern S1 bis S14 sowie zu den Triethoxyalkylsilanen 1 und 2 zugehörigen Massenspektren sind in Bild 20 dargestellt.

2) D6 ; [540-97-6] ; NIK: 12-13, 1.200 µg/m³

Tabelle 39:
Weitere nachgewiesene, nicht identifizierte Stoffe.

Stoff	Retentionszeit [min]	Putz
unbekannter Stoff 1 (U1) [m/z: 155] [1)]	7,3	H08S2Al
unbekannter Stoff 2 (U2) [m/z: 100, 114] [1)]	20,6	H03D2nl
unbekannter Stoff 3 (U3) [m/z: 72, 100, 115] [1)]	23,3	H08H2Al
Aminoalkohol 1 [m/z: 58, 42, 74, 89, 117] [1)]	24	H03D2nl H03H2Al H03S2nl
unbekannter Stoff 4 (U4) [m/z: 133, 147, 177] [1)]	25,7	H08D2Al
unbekannter Stoff 5 (U5) [m/z: 191, 133, 147] [1)]	26,5	H03D2nl H08D2Al H08S2Al
unbekannter Stoff 15 (U15) [m/z: 100] [2)]	31,7	H03D2nl
unbekannter Stoff 6 (U6) [m/z: 141, 123] [1)]	35,6	H08H3Al
unbekannter Stoff 7 (U7) [m/z: 69, 128, 157] [1)]	36,1	H08H2Al
unbekannter Stoff 8 (U8) [m/z: 57, 89, 159] [1)]	41,5	H05D2nl H10D2nl
unbekannter Stoff 9 (U9) [m/z: 83, 70, 112] [1) 3)]	42,4	H08S2Al
unbekannter Stoff 10 (U10) [1)] [m/z: 43, 109, 151, 169]	43,3	H05D2nl H09D2nl H10D2nl H03S2nl
unbekannter Stoff 11 (U11) [m/z: 73, 101, 213] [1)]	44,3	H11S2nl
unbekannter Stoff 12 (U12) [m/z: 71, 159, 243] [1)]	48,3	H06D2nl
unbekannter Stoff 13 (U13) [m/z: 143, 170, 199] [1)]	51,9	H10D2nl
unbekannter Stoff 14 (U14) [m/z: 89, 145, 230] [1)]	53,9	H12H2nl

1) Die zu den Stoffnummern U1 bis U14 sowie zum Aminoalkohol 1 zugehörigen Massenspektren sind in Bild 19 dargestellt.
2) Bei U15 kann aufgrund der Überlagerung mit Dipropylenglykol (1,1'-Isomer bei 31,5 min) und dem Aminoalkohol 1 (breite Bande um 24 min) kein eindeutig zuordenbares Massenspektrum extrahiert werden.
3) 2-Ethylhexylcarbonsäureester?

A.2.2 Prüfkammerauswertungen nach AgBB

Tabelle 40:
Ergebnisse der Prüfkammeruntersuchung für Putz H02D2nI (int. PN: E1811).

Stoff	CAS-Nr.	RT [min]	Konzentration [µg/m³]		
			Tag 3	Tag 7	Tag 28
VVOC					
Formaldehyd [1)]	50-00-0	2,3	2.045	1.517	539
VOC					
Ethylenglykol [3)]	107-21-1	16,8	34	< BG [5)]	< BG [5)]
Propylenglykol [3)]	57-55-6	18,8	407	169	< BG [5)]
2-(2-Methoxyethoxy)ethanol [4)]	111-77-3	27,2	3	1	< BG [5)]
2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol [3)]	111-90-0	29,9	50	20	< BG [5)]
2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (MIT) [3)]	2682-20-4	37,3	31	32	15
Dipropylenglykolmonobutylether-Isomer [4)]	106-62-7	38,1	4	2	< BG [5)]
Dipropylenglykolmonobutylether-Isomer [4)]	106-62-7	38,2	4	2	< BG [5)]
5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on (CIT) [3)]	26172-55-4	38,9	69	54	8
Methenamin/Urotropin [4)]	100-97-0	39,9	3	2	3
n-Pentadecan [3)]	629-62-9	45,2	1	< BG [5)]	< BG [5)]
Tripropylenglykoletherderivat 7 (G7) (Isomerenmischung) [4)]	-- [6)]	46,2	2	2	2
TVOC (C_6 – C_{16}) c_i ≥ 5 µg/m³			**591**	**275**	**23**
Summe SVOC (C_{16} – C_{22}) c_i ≥ 5 µg/m³			**0**	**0**	**0**
Summe VOC $_{o.\ NIK}$ (C_6 – C_{16}) c_i ≥ 5 µg/m³			**0**	**0**	**0**
Summe R_i [-] c_i ≥ 5 µg/m³			**69,62**	**54,45**	**8,15**
Summe VVOC (< C_6) c_i ≥ 5 µg/m³			**2.045**	**1.517**	**539**
Formaldehyd			**2.045**	**1.517**	**539**

Fußnoten für Tabelle 40 bis Tabelle 46:

1) Identifizierung und Quantifizierung mittels HPLC/DAD-Referenzsubstanz.
2) Kammerkonzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze (BG Formaldehyd, Butanal, Propanal 2 µg/m³; Hexanal 1 µg/m³).
3) Identifizierung und Quantifizierung mittels Referenzsubstanz, GC/MS
4) Quantifizierung als Toluoläquivalent, eventuelle Identifizierung mittels GC/MS über Spektrenbibliothek.
5) Kammerkonzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze (BG Toluol 0,6 µg/m³).
6) Keine CAS-Nummer vorhanden.

Tabelle 41:
Ergebnisse der Prüfkammeruntersuchung für Putz H03D2nI
(int. PN: E1813-2).

Stoff	CAS-Nr.	RT [min]	Konzentration [µg/m³]		
			Tag 3	Tag 7	Tag 28
VVOC					
Formaldehyd [1)]	50-00-0	2,3	3	< BG [2)]	< BG [2)]
VOC					
Glykolether 1 (G1) + 4,4-Dimethyloxazolidin [4)]	-- [6)] 30093-99-3	20,0	96	24	12
unbekannter Stoff 2 (U2) [m/z: 100] [4)]	-- [6)]	20,7	7	6	5
unbekannter Stoff [m/z: 84, 114] [4)]	-- [6)]	21,8	2	2	1
Aminoalkohol 1 [m/z: 58] [4)]	-- [6)]	24,5	190	196	73
unbekannter Stoff 5 (U5) [m/z: 191] [4)]	-- [6)]	26,5	11	6	1
unbekannter Stoff [m/z: 98, 100, 112] [4)]	-- [6)]	27,4	2	2	3
unbekannter Stoff [m/z: 84, 100, 112] [4)]	-- [6)]	29,3	2	2	< BG [5)]
Dipropylenglykol [1,1´-Isomere] [3)]	110-98-5	31,5	34	38	10
unbekannter Stoff [m/z: 58, 100] [4)]	-- [6)]	32,6	2	2	< BG [5)]
Acetophenon [3)]	98-86-2	32,9	2	2	< BG [5)]
Glykol [m/z: 59, 127] [4)]	-- [6)]	35,6	2	1	1
n-Dodecan [3)]	112-40-3	36,3	1	< BG [5)]	1
2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (MIT) [3)]	2682-20-4	37,5	373	431	131
Dipropylenglykolmonobutylether-Isomere [3)]	29911-28-2	38,1 38,2	575	425	44
Tridecan [3)]	629-50-5	39,5	1	< BG [5)]	< BG [5)]
Triacetin [4)]	102-76-1	41,0	2	3	1
unbekannter Stoff [m/z: 41, 89, 103] [4)]	-- [6)]	41,5	1	1	< BG [5)]
Aromat.Verbindung [m/z: 104, 160] [4)]	-- [6)]	41,7	1	1	< BG [5)]
n-Tetradecan [3)]	629-59-4	42,5	1	< BG [5)]	< BG [5)]
nicht auftrennbarer Bereich [4)] (u.a. n-Pentadecan und n-Hexadecan)	-- [6)]	43,5 - 47,9	117	91	22

Stoff	CAS-Nr.	RT [min]	Konzentration [µg/m³]		
			Tag 3	Tag 7	Tag 28
SVOC					
nicht auftrennbarer Retentionsbereich [4] (u.a. n-Heptadecan)	-- [6]	47,9 - 52,1	90	78	40
Octadecan [4]	593-45-3	52,6	3	3	4
Dibutylphthalat [4]	84-74-2	54,8	2	3	3
TVOC (C_6 – C_{16}) c_i ≥ 5 µg/m³			**1.401**	**1.216**	**296**
Summe SVOC (C_{16} – C_{22}) c_i ≥ 5 µg/m³			**90**	**78**	**40**
Summe VOC $_{o. NIK}$ (C_6 – C_{16}) c_i ≥ 5 µg/m³			**419**	**322**	**111**
Summe R_i [-] c_i ≥ 5 µg/m³			**4,49**	**4,89**	**1,38**
Summe VVOC (< C_6) c_i ≥ 5 µg/m³			**3**	**1**	**0**
Formaldehyd			**3**	**1**	**0**

Tabelle 42:
Ergebnisse der Prüfkammeruntersuchung für Putz H08H2AI (int. PN: E1836-3).

Stoff	CAS-Nr.	RT [min]	Konzentration [µg/m³]		
			Tag 3	Tag 8	Tag 28
VVOC					
Formaldehyd [1)]	50-00-0	2,3	2.263	1.962	421
Butanal [1)]	123-72-8	5,4	9	6	< BG [2)]
VOC					
4,4-Dimethyl-2-oxazolin [4)]	30093-99-3	14,6	5	4	< BG [5)]
Hexanal [1)]	66-25-1	17,4	11	5	< BG [2)]
Ethylenglykol + Propylenglykol + Glykolether G1 + 4,4-Dimethyloxazolidin + Hexamethylcyclotrisiloxan [4)]	-- [6)]	16 - 22	1.099	723	109
unbekannter Stoff 3 (U3) [m/z: 72, 115] [4)]	-- [6)]	23,3	74	84	< BG [5)]
Octamethylcyclotetrasiloxan [3)]	556-67-2	27,6	27	12	15
2-Ethyl-1-hexanol [3)]	104-76-7	30,8	92	45	11
Decamethylcyclopentasiloxan [3)]	541-02-6	33,2	64	47	45
2-Ethylhexylacetat	103-09-3	34,8	147	100	14
Siloxan 2a (S2a) [m/z: 401] [4)]	-- [6)]	35,3	149	138	122
Isoalkan + unbekannter Stoff [4)]	-- [6)]	35,6	3	2	< BG [5)]
unbekannter Stoff 7 (U7) [m/z: 69, 128, 157] [4)]	-- [6)]	36,1	7	6	2
Siloxan 2b (S2b) [m/z: 401] [4)]	-- [6)]	36,4	40	29	38
Dimethyl 2,4-dimethylpentanedioat [4)]	2121-68-8	36,9	3	2	1
2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (MIT) [3)]	2682-20-4	37,5	119	126	47
2-Ethylhexylpropanoat [4)]	103-11-7	37,8	61	51	15
Dodecamethylcyclohexasiloxan (S3) [3)]	540-97-6	38,7	117	117	85
Siloxan 4a (S4) [m/z: 73, 222, 230, 445] [4)]	-- [6)]	39,2	37	34	39
Siloxan 5 (S5) [m/z: 223] [4)]	-- [6)]	39,6	78	71	56
Siloxan 4b [m/z: 73, 222, 230, 445] + Triethoxyalkylsilan [4)]	-- [6)]	40,0	334	312	190
verzweigtes Alken [4)]	-- [6)]	40,5	11	8	4
Siloxan 8a (S8a) [m/z: 260] [4)]	-- [6)]	40,8	52	55	35

Stoff	CAS-Nr.	RT [min]	Konzentration [µg/m³]		
			Tag 3	Tag 8	Tag 28
verzweigtes Alken [4]	-- [6]	41,1	6	6	< BG [5]
Siloxan 8c [m/z: 260] [4]	-- [6]	41,4	4	3	4
Triethoxysilan 2 [m/z: 163, 205, 260] [4]	-- [6]	41,7	22	15	11
Triethoxypentylsilan [4]	2761-24-2	42,0	2	1	< BG [5]
Siloxan 9a [m/z: 230, 387, 445] [4]	-- [6]	42,2	9	7	8
Tetradecan + unbek. Sub. 9 (U9) [m/z: 83] [4]	629-59-4	42,5	9	7	6
Siloxan 9b [m/z: 230, 387, 445] [4]	-- [6]	42,9	5	4	4
Siloxan 8b (S8b) [m/z: 260] [4]	-- [6]	43,1	29	31	23
Siloxan 10 (S10) [m/z: 73, 281] [4]	-- [6]	43,4	84	77	66
Siloxan 11 (S11) [m/z: 290] [4]	-- [6]	44,6	20	20	15
Unbekannte Verbindung [m/z: 289] [4]	-- [6]	45,6	4	2	3
Unbekannte Verbindung [m/z: 260, 327] [4]	-- [6]	45,8	2	2	2
Unbekannte Verbindung [m/z: 283, 290] [4]	-- [6]	46,8	2	2	1
Siloxan 12 (S12) [m/z: 355] [4]	-- [6]	47,5	15	15	10
SVOC					
Siloxan [4]	-- [6]	51,0	2	3	< BG [5]
TVOC (C_6 – C_{16}) c_i ≥ 5 µg/m³			**2.723**	**2.141**	**960**
Summe SVOC (C_{16} – C_{22}) c_i ≥ 5 µg/m³			**0**	**0**	**0**
Summe VOC $_{o. NIK}$ (C_6 – C_{16}) c_i ≥ 5 µg/m³			**2.137**	**1.682**	**737**
Summe R_i [-] c_i ≥ 5 µg/m³			**1,73**	**1,61**	**0,61**
Summe VVOC (< C_6) c_i ≥ 5 µg/m³			**2.272**	**1.968**	**421**
Formaldehyd			**2.263**	**1.962**	**421**

Tabelle 43:
Ergebnisse der Prüfkammeruntersuchung für Putz H08H3AI (int. PN: E1920).

Stoff	CAS-Nr.	RT [min]	Konzentration [µg/m³]		
			Tag 3	Tag 7	Tag 28
VVOC					
Formaldehyd [1)]	50-00-0	2,3	3.145	1.637	674
Butanal [1)]	123-72-8	5,4	9	4	< BG [2)]
VOC					
4,4-Dimethyl-2-oxazolin [4)]	30093-99-3	12,8	14	7	< BG [5)]
Hexanal [1)]	66-25-1	17,4	1	< BG [2)]	< BG [2)]
Ethylenglykol [3)]	107-21-1	15,8	3.821	3.333	1.330
Propylenglykol [3)]	57-55-6	16,7	866	663	155
4,4-Dimethyloxazolidin + Hexamethylcyclotrisiloxan [4)]	-- [6)] 541-05-9	18,4	2.975	1.599	170
unbekannter Stoff 3 (U3) [m/z: 72, 115] [4)]	-- [6)]	21,3	154	45	1
Octamethylcyclotetrasiloxan [3)]	556-67-2	26,0	73	42	6
2-Ethyl-1-hexanol [3)]	104-76-7	28,4	178	131	27
Decamethylcyclopentasiloxan [3)]	541-02-6	31,3	82	61	18
2-Ethylhexylacetat [3)]	103-09-3	32,3	268	189	37
Siloxan 2a (S2a) [m/z: 401] [4)]	-- [6)]	33,2	253	218	93
Isoalkan + unbekannter Stoff [4)]	-- [6)]	33,3	3	2	< BG [5)]
2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (MIT) [3)]	2682-20-4	33,9	196	235	185
1-Butoxy-2-ethylhexan [4)]	62625-25-6	34,0	25	17	7
Siloxan 2b (S2b) [m/z: 401] [4)]	-- [6)]	34,2	53	50	22
Unbekannte Verbindung [m/z: 327,415] [4)]	-- [6)]	34,9	3	3	2
2-Ethylhexylpropanoat [4)]	-- [6)]	35,1	56	44	17
Unbek. Substanz 6 (U6) [m/z: 141, 123] [4)]	-- [6)]	35,6	8	6	2
Dodecamethylcyclohexasiloxan (S3) [3)]	540-97-6	36,4	116	99	54
Siloxan 4a (S4a) [m/z: 73, 222, 230, 445] [4)]	-- [6)]	36,8	38	34	20
Siloxan 5 (S5) [m/z: 223] [4)]	-- [6)]	37,1	131	115	59
Triethoxyalkylsilan 1 [m/z: 163] [4)]	-- [6)]	37,5	113	84	30
Siloxan 4b [m/z: 73, 222, 230, 445] [4)]	-- [6)]	37,6	28	25	15
verzweigtes Alken [4)]	-- [6)]	37,8	9	7	3

Stoff	CAS-Nr.	RT [min]	Konzentration [µg/m³]		
			Tag 3	Tag 7	Tag 28
verzweigtes Alken [4)]	-- [6)]	38,2	4	3	1
Siloxan 8a (S8a) [m/z: 260] [4)]	-- [6)]	38,4	108	96	59
2-(2-Butoxyethoxy)-ethylacetat [3)]	124-17-4	38,7	1	4	1
Siloxan 8c [m/z: 260] [4)]	-- [6)]	39,0	6	6	4
Unbekannte Verbindung [m/z: 260] [4)]	-- [6)]	39,2	4	4	3
verzweigtes Alken [4)]	-- [6)]	39,5	3	3	2
Tetradecan + unbekannter Stoff (U9) [4)]	629-59-4 -- [6)]	39,8	5	5	3
Siloxan 8b (S8b) [m/z: 260] [4)]	-- [6)]	40,5	32	30	22
Siloxan 10 (S10) [m/z: 73, 281] [4)]	-- [6)]	40,9	57	51	35
Siloxan 11 (S11) [m/z: 290] [4)]	-- [6)]	42,0	20	19	14
BHT (butyliertes Hydroxytoluol) [3)]	128-37-0	42,9	7	8	6
Unbekannte Verbindung [m/z: 260, 327] [4)]	-- [6)]	43,2	1	1	1
Siloxan 12 (S12) [m/z: 355] [4)]	-- [6)]	44,9	16	16	11
SVOC					
Siloxan [4)]	-- [6)]	48,3	3	3	2
TVOC (C_6 – C_{16}) c_i ≥ 5 µg/m³			**9.708**	**7.235**	**2.392**
Summe SVOC (C_{16} – C_{22}) c_i ≥ 5 µg/m³			**0**	**0**	**0**
Summe VOC $_{o. NIK}$ (C_6 – C_{16}) c_i ≥ 5 µg/m³			**4.103**	**2.477**	**580**
Summe R_i [-] c_i ≥ 5 µg/m³			**17,91**	**16,09**	**7,18**
Summe VVOC (< C_6) c_i ≥ 5 µg/m³			**3.154**	**1.641**	**674**
Formaldehyd			**3.145**	**1.637**	**674**

Tabelle 44:
Ergebnisse der Prüfkammeruntersuchung für Putz H08S2AI
(int. PN: E1836-2).

Stoff	CAS-Nr.	RT [min]	Konzentration [µg/m³]		
			Tag 3	Tag 7	Tag 28
VVOC					
Formaldehyd [1]	50-00-0	2,3	30	15	7
Propanal [1]	123-38-6	3,4	2	< BG [2]	< BG [2]
Dimethyldifluorsilan [4]	353-66-2	3,6	8	16	8
unbekannter Stoff [m/z: 155] [4]	-- [6]	7,3	5	3	1
VOC					
Unbekannte Substanz [m/z: 73, 229] [4]	-- [6]	19,2	2	1	< BG [5]
Hexamethylcyclotrisiloxan + unbekannter Stoff [4]	541-05-9 -- [6]	20,1	413	255	156
Glykol 1 (G1) [4]	-- [6]	23,4	1.334	976	111
unbekannter Stoff 5 (U5) [m/z: 191] [4]	-- [6]	26,5	704	9	< BG [5]
Octamethylcyclotetrasiloxan [3]	556-67-2	27,5	36	15	9
2-Ethyl-1-hexanol [3]	104-76-7	30,8	316	63	2
1,1'-Oxybis-2-propanol [3]	110-98-5	31,5	101	136	90
Siloxan 1 (S1) [m/z: 355, 73, 267] [4]	-- [6]	32,2	9	1	< BG [5]
Decamethylcyclopentasiloxan [3]	541-02-6	33,2	23	2	< BG [5]
2-Ethylhexylacetat [3]	103-09-3	34,8	16	2	< BG [5]
Dipropylenglykoletherderivat 2 (G2) [4]	-- [6]	35,3	11	7	1
Butoxyethylhexan [4]	-- [6]	36,3	4	< BG [5]	< BG [5]
Unbekannte Substanz [m/z: 327,415] [4]	-- [6]	36,5	16	18	14
2-Ethylhexylpropanoat [4]	-- [6]	37,8	68	16	< BG [5]
Stickstoffhalt. Verbindung [m/z: 100, 117] [4]	-- [6]	38,1	2	< BG [5]	< BG [5]
Unbekannte Substanz [m/z: 55,141] [4]	-- [6]	38,3	6	1	< BG [5]
Dodecamethylcyclohexasiloxan (S3) [3]	540-97-6	38,7	220	161	2
Unbekannte Substanz [m/z: 71, 341] [4]	-- [6]	38,9	3	< BG [5]	< BG [5]
Unbekannte Substanz [m/z: 55, 141] [4]	-- [6]	39,1	4	1	< BG [5]
Methenamin / Hexamethylentetramin [4]	100-97-0	39,9	1	1	2
Triethoxyalkylsilan [m/z: 163] [4]	-- [6]	40,2	69	45	1

Stoff	CAS-Nr.	RT [min]	Konzentration [µg/m³]		
			Tag 3	Tag 7	Tag 28
Siloxan 6 (S6) [m/z: 73, 401] [4]	-- [6]	40,2	19	17	13
2-Ethylhexylbutanoat [4]	-- [6]	40,3	25	13	< BG [5]
Siloxan [m/z: 401, 73, 147, 221, 385] [4]	-- [6]	40,6	4	4	4
4,4-Dimethyl-2-phenyl-2-oxazolin [4]	19312-06-2	41,9	6	2	< BG [5]
Tetradecan + U9 [m/z: 83, 112] [4]	629-59-4	42,4	12	7	1
Siloxan 10 (S10) [m/z: 73, 281] [4]	-- [6]	43,4	226	208	124
Pentadecan [3]	629-62-9	45,2	3	2	1
verzweigtes Alkan [4]	-- [6]	45,2	4	3	1
BHT (butyliertes Hydroxytoluol) [3]	128-37-0	46,2	4	3	3
Siloxan 12 (S12) [m/z: 355] [4]	-- [6]	47,5	45	42	54
Hexadecan [3]	544-76-3	47,8	2	1	1
SVOC					
unbekannter Stoff [m/z: 104, 145] + n-Heptadecan [4]	-- [6] / 629-78-7	50,2	2	1	1
Siloxan 13 (S13) [m/z: 73, 429] [4]	-- [6]	51,0	6	6	9
TVOC (C_6 – C_{16}) c_i ≥ 5 µg/m³			**3.675**	**1.988**	**571**
Summe SVOC (C_{16} – C_{22}) c_i ≥ 5 µg/m³			**6**	**6**	**9**
Summe VOC $_{o. NIK}$ (C_6 – C_{16}) c_i ≥ 5 µg/m³			**2.951**	**1.606**	**472**
Summe R_i [-] c_i ≥ 5 µg/m³			**0,95**	**0,44**	**0,14**
Summe VVOC (< C_6) c_i ≥ 5 µg/m³			**43**	**31**	**15**
Formaldehyd			**30**	**15**	**7**

Tabelle 45:
Ergebnisse der Prüfkammeruntersuchung für Putz H10D2nI (int. PN: E1839).

Stoff	CAS-Nr.	RT [min]	Konzentration [µg/m³]		
			Tag 3	Tag 7	Tag 28
VVOC					
Formaldehyd [1)]	50-00-0	2,3	446	261	96
VOC					
1-Butanol [3)]	71-36-3	12,4	3	5	1
Phenol [3)]	108-95-2	29,5	4	2	1
Octanal [3)]	124-13-0	29,6	3	3	< BG [5)]
2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (MIT) [3)]	2682-20-4	37,3	358	509	151
Dipropylenglykolmonobutylether-Isomer [3)]	110-98-5	38,1	1	1	< BG [5)]
Dipropylenglykolmonobutylether-Isomer [3)]	110-98-5	38,2	2	1	< BG [5)]
unbekannter Stoff [m/z: 41, 109, 151] [4)]	-- [6)]	39,3	3	2	< BG [5)]
Undecanal [4)]	112-44-7	40,2	3	2	< BG [5)]
unbekannter Stoff 8 (U8) [m/z: 57] [4)]	-- [6)]	41,5	7	5	< BG [5)]
n-Tetradecan [3)]	629-59-4	42,5	1	< BG [5)]	< BG [5)]
unbekannter Stoff 10 (U10) [m/z: 43] [4)]	-- [6)]	43,3	24	31	19
Dodecanol [4)]	112-53-8	45,2	45	68	44
n-Pentadecan [3)]	629-62-9	45,3	4	6	3
SVOC					
n-Heptadecan [4)]	629-78-7	50,3	1	1	1
TVOC (C_6 – C_{16}) c_i ≥ 5 µg/m³			**441**	**628**	**214**
Summe SVOC (C_{16} – C_{22}) c_i ≥ 5 µg/m³			**0**	**0**	**0**
Summe VOC $_{o. NIK}$ (C_6 – C_{16}) c_i ≥ 5 µg/m³			**76**	**104**	**63**
Summe R_i [-] c_i ≥ 5 µg/m³			**3,58**	**5,09**	**1,51**
Summe VVOC (< C_6) c_i ≥ 5 µg/m³			**446**	**261**	**96**
Formaldehyd			**446**	**261**	**96**

Tabelle 46:
Ergebnisse der Prüfkammeruntersuchung für Putz H11D2nI
(int. PN: E1840-2).

Stoff	CAS-Nr.	RT [min]	Konzentration [µg/m³]		
			Tag 3	Tag 7	Tag 28
VVOC					
Formaldehyd [1)]	50-00-0	2,3	839	551	178
VOC					
Essigsäure [3)]	64-19-7	11,0	266	129	< BG [5)]
N,N-Dimethylacetamid [4)]	127-19-5	24,5	< BG [5)]	1	< BG [5)]
unbekannter Stoff [m/z: 43, 58, 74] [4)]	-- [6)]	26,0	1	< BG [5)]	< BG [5)]
2-Ethyl-1-hexanol [3)]	104-76-7	30,8	134	37	1
2-Ethylhexylacetat [3)]	103-09-3	34,8	48	9	< BG [5)]
2-Methyl-4-isothiazolin-3-on [3)]	2682-20-4	37,5	99	99	38
2-Ethylhexylacrylat [4)]	103-11-7	37,6	45	21	2
2-Ethylhexylpropanoat [4)]	-- [6)]	37,8	30	13	1
Dipropylenglykolmonobutylether [4)]	106-62-7	38,1	10	7	1
Dipropylenglykolmonobutylether [4)]	106-62-7	38,2	8	7	2
Tridecan + Siloxan5 (S5) [m/z: 223, 445] [4)]	629-50-5 / -- [6)]	39,5	7	3	< BG [5)]
Triethoxyalkylsilan 1 [m/z: 163] [4)]	2761-24-2	40,2	212	91	3
Undecanal [4)]	112-44-7	40,3	< BG [5)]	1	< BG [5)]
unbekannter Stoff [m/z: 71, 401] [4)]	-- [6)]	40,4	3	2	< BG [5)]
unbekannter Stoff [m/z: 73, 260] [4)]	-- [6)]	40,9	3	2	< BG [5)]
n-Pentadecan [3)]	629-62-9	45,3	3	2	< BG [5)]
TVOC (C_6 – C_{16}) c_i ≥ 5 µg/m³			**859**	**413**	**38**
Summe SVOC (C_{16} – C_{22}) c_i ≥ 5 µg/m³			**0**	**0**	**0**
Summe VOC $_{o. NIK}$ (C_6 – C_{16}) c_i ≥ 5 µg/m³			**267**	**118**	**0**
Summe R_i [-] c_i ≥ 5 µg/m³			**1,64**	**1,23**	**0,38**
Summe VVOC (< C_6) c_i ≥ 5 µg/m³			**839**	**551**	**178**
Formaldehyd			**839**	**551**	**178**

A.2.3 Emissionsraten mittels Thermoextraktion

Bei den Thermoextraktionsuntersuchungen (Tabelle 47 bis Tabelle 64) erfolgte die Quantifizierung als Toluoläquivalent. Zur Identifizierung wurden sowohl die Retentionszeit als auch die Vorschläge der Spektrenbibliothek (NIST 2011) nach Plausibilitätsprüfung herangezogen.

Tabelle 47:
Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchung für Putz H01D2nI.

Stoff	RT [min]	flächenspezifische Emissionsrate [µg/(m² h)]	
		20 min	120 min
VOC	**Summe:**		**4.846**
2-Ethyl-1-hexanol	30,8	1.179	328
2-Ethylhexylacetat	34,8	807	93
2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (MIT)	37,5	2.370	2.226
2-Ethylhexylacrylat	37,6	3.210	972
2-Ethylhexylpropanoat	37,8	737	219
2-Ethylhexylbutanoat	40,4	266	110
verzw. Alkan	45,4	255	149
Propylenglykoletherderivat 6 (G6)	45,8	33	26
Propylenglykoletherderivat 7 (G7)	46,2	948	723
SVOC	**Summe:**		**194**
Hexadecansäuremethylester	55,3	134	194

Tabelle 48:
Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchung für Putz H02D2nI.

Stoff	RT [min]	flächenspezifische Emissionsrate [µg/(m² h)]	
		20 min	120 min
VOC	**Summe:**		**2.017**
Propylenglykol	18,0	342	249
2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol	30,1	123	69
2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (MIT)	37,5	439	441
Dipropylenglykol-mono-n-butylether-Isomer	38,1	48	29
Dipropylenglykol-mono-n-butylether-Isomer	38,2	60	38
5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on (CIT)	39,0	440	345
2-[2-(2-Ethoxyethoxy)ethoxy]ethanol	39,7	40	79
Methenamin/Urotropin	39,9	364	405
Tetraethylenglykoldiethylether	41,3	85	60
Propylenglykoletherderivat 7 (G7)	46,2	338	302
SVOC	**Summe:**		**248**
Heptadecan	50,4	116	81
Nonadecan	54,6	172	167

Tabelle 49:
Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchung für Putz H03D2nI.

Stoff	RT [min]	flächenspezifische Emissionsrate [µg/(m² h)]	
		20 min	120 min
VOC	**Summe:**		**26.625**
4,4-Dimethyl-2-oxazolin	15,1	83	37
4,4-Dimethyloxazolidin	19,7	145	111
unbekannter Stoff 2 (U2) [m/z: 100]	20,7	31	43
Aminoalkohol 1	24	45.861	16.291
unbekannter Stoff 5 (U5) [m/z: 191]	26,5	41	11
Dipropylenglykol [1,1´-Isomere]	31,5	98	48
unbekannter Stoff 15 (U15) [m/z: 100]	31,7	237	103
2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (MIT)	37,5	3.429	2.892
Dipropylenglykol-mono-n-butylether-Isomer	38,1	1.075	622
Dipropylenglykol-mono-n-butylether-Isomer	38,2	1.939	1.099
nicht auftrennbarer Bereich (u.a. n-Pentadecan und n-Hexadecan; VOC)	43,5 - 47,9	7.955	5.368
SVOC	**Summe:**		**8.280**
nicht auftrennbarer Bereich (u.a. n-Heptadecan; SVOC)	47,9 - 52,1	10.362	8.280

Tabelle 50:
Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchung für Putz H03S2nI.

Stoff	RT [min]	flächenspezifische Emissionsrate [µg/(m² h)]	
		20 min	120 min
VOC	**Summe:**		**6.568**
4,4-Dimethyl-2-oxazolin	15,1	207	<BG
4,4-Dimethyloxazolidin	19,7	5.814	<BG
2-[2-Butoxyethoxy]ethanol	36,7	5.608	1.684
unbekannter Stoff 10 (U10) [m/z: 43]	43,3	11.098	4.884

Tabelle 51:
Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchung für Putz H04D2nI.

Stoff	RT [min]	flächenspezifische Emissionsrate [µg/(m² h)]	
		20 min	120 min
VOC	**Summe:**		**3.326**
Essigsäure	10	7.259	2.553
Ethylenglykol	15	89	191
Propylenglykol	18	85	43
Menthol	36,8	317	178
2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (MIT)	37,5	347	214
Dipropylenglykol-mono-n-butylether-Isomer	38,1	55	23
Dipropylenglykol-mono-n-butylether-Isomer	38,2	69	31
Dodecanol	45,2	68	46
Hexadecan	47,9	17	47
SVOC	**Summe:**		**117**
Heptadecan	50,4	22	12
Octadecan	52,7	52	28
Nonadecan	54,6	139	77

Tabelle 52:
Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchung für Putz H04S2nI.

Stoff	RT [min]	flächenspezifische Emissionsrate [µg/(m² h)]	
		20 min	120 min
VOC	**Summe:**		**3.211**
4,4-Dimethyloxazolidin	19,7	467	0
2-Ethyl-1-hexanol	30,8	5.873	1.340
2-Ethylhexylacetat	34,8	1.871	333
2-Ethylhexylacrylat	37,6	574	120
2-Ethylhexylpropanoat	37,8	2.479	553
1-Decanol	39,2	2.632	645
Dodecansäuremethylester	46,2	321	220
SVOC	**Summe:**		**52**
Nonadecan	54,6	91	52

Tabelle 53:
Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchung für Putz H05D2nI.

Stoff	RT [min]	flächenspezifische Emissionsrate [µg/(m² h)]	
		20 min	120 min
VOC	**Summe:**		**7.083**
Hexylenglykol	26,9	199	97
2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (MIT)	37,5	3.903	3.392
unbekannter Stoff 8 (U8) [m/z: 57]	41,5	104	72
unbekannter Stoff 10 (U10) [m/z: 43]	43,3	4.554	3.522
SVOC	**Summe:**		**135**
Heptadecan	50,4	49	41
Octadecan	52,7	52	43
Nonadecan	54,6	58	51

Tabelle 54:
Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchung für Putz H06D2nI.

Stoff	RT [min]	flächenspezifische Emissionsrate [µg/(m² h)]	
		20 min	120 min
VOC	**Summe:**		**3.935**
Essigsäure	10	878	559
Ethylenglykol	15	175	185
Propylenglykol	18	107	18
2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (MIT)	37,5	3.130	2.977
Dodecanol	45,2	202	196
SVOC	**Summe:**		**4.534**
unbekannter Stoff 12 (U12) [m/z: 71]	48,3	10.629	4.534

Tabelle 55:
Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchung für Putz H07D2nI.

Stoff	RT [min]	flächenspezifische Emissionsrate [µg/(m² h)]	
		20 min	120 min
VOC	**Summe:**		**19.169**
Essigsäure	10,0	105	234
Propylenglykol	18,0	10.379	2.979
Dipropylenglykol [1,1´-Isomere]	31,3	5.363	3.913
Dipropylenglykol [2,2´-Isomere]	32,0	631	545
Dipropylenglykoletherderivat 2 (G2)	35,3	242	89
2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (MIT)	37,5	12.181	10.533
Dipropylenglykoletherderivat 4 (G4)	40,7	403	428
Tripropylenglykoletherderivat 5 (G5)	44,0	171	119
Dodecanol	45,2	220	182
Pentadecan	45,3	137	71
Hexadecan	47,9	131	76
SVOC	**Summe:**		**1.549**
Heptadecan	50,4	214	169
Octadecan	52,7	1.369	1.266
Nonadecan	54,6	127	114

Tabelle 56:
Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchung für Putz H08D2AI.

Stoff	RT [min]	flächenspezifische Emissionsrate [µg/(m² h)]	
		20 min	120 min
VOC	**Summe:**		**41.249**
4,4-Dimethyloxazolidin	19,7	7.282	2.189
Hexamethylcyclotrisiloxan	20,1	25.948	11.170
Octamethylcyclotetrasiloxan	27,5	9.481	6.913
2-Ethyl-1-hexanol	30,8	1.366	737
Decamethylcyclopentasiloxan	33,2	5.129	3.470
2-Ethylhexylacetat	34,8	3.598	2.148
2-[2-Butoxyethoxy]ethanol	36,7	2.998	1.502
2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (MIT)	37,5	4.052	2.833
2-Ethylhexylpropanoat	37,8	1.630	1.056
Siloxan 3 (S3) [m/z: 341]	38,6	7.001	4.416
2-Ethylhexylbutanoat	40,4	290	170
2-(2-Butoxyethoxy)ethylacetat	41,7	735	439
Siloxan 10 (S10) [m/z: 73, 281]	43,4	4.518	2.829
Pentadecan	45,3	174	115
Siloxan 12 (S12) [m/z: 355]	47,5	1.792	1.170
Hexadecan	47,9	123	92
SVOC	**Summe:**		**762**
Siloxan 13 (S13) [m/z: 73, 429]	51,0	733	526
Siloxan 14 (S14) [m/z: 73]	54,0	234	236

Tabelle 57:
Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchung für Putz H08H2AI.

Stoff	RT [min]	flächenspezifische Emissionsrate [µg/(m² h)]	
		20 min	120 min
VOC	**Summe:**		**68.464**
Propylenglykol + G1	18,0	5	706
4,4-Dimethyloxazolidin	19,7	30.559	2.075
Hexamethylcyclotrisiloxan	20,1	10.341	3.544
unbekannter Stoff 2 (U2) [m/z: 100, 114]	20,7	4	83
Octamethylcyclotetrasiloxan	27,5	6.536	2.329
2-Ethyl-1-hexanol	30,8	883	277
Decamethylcyclopentasiloxan	33,2	9.198	4.776
2-Ethylhexylacetat	34,8	2.998	2.231
Siloxan 2a (S2a) [m/z: 401]	35,3	10.497	5.701
Siloxan 2b (S2b) [m/z: 401]	36,4	2.271	1.160
2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (MIT)	37,5	1.735	1.370
2-Ethylhexylpropanoat	37,8	1.162	974
Siloxan 3 (S3) [m/z: 341]	38,6	16.643	9.314
Siloxan 5 (S5) [m/z: 223]	39,5	8.289	4.361
Triethoxyalkylsilan 1	40,2	32.578	17.783
Siloxan 8a (S8a) [m/z: 260]	40,8	5.674	2.897
Siloxan 8b (S8b) [m/z: 260]	43,1	3.331	2.001
Siloxan 10 (S10) [m/z: 73, 281]	43,4	6.514	3.832
Siloxan 11 (S11) [m/z: 290]	44,6	2.832	1.823
Siloxan 12 (S12) [m/z: 355]	47,5	1.777	1.227
SVOC	**Summe:**		**475**
Siloxan 13 (S13) [m/z: 73, 429]	51,0	591	475

Tabelle 58:
Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchung für Putz H08S2AI.

Stoff	RT [min]	flächenspezifische Emissionsrate [µg/(m² h)]	
		20 min	120 min
VOC	**Summe:**		**25.900**
Glykolether G1	18,0	0	1.458
4,4-Dimethyloxazolidin	19,7	9.226	0
unbekannter Stoff 5 (U5) [m/z: 191]	26,5	287	253
2-Ethyl-1-hexanol	30,8	15.845	1.600
Dipropylenglykol [1,1´-Isomere]	110-98-5	600	186
Decamethylcyclopentasiloxan	33,2	7.894	307
2-Ethylhexylacetat	34,8	1.991	103
2-Ethylhexylpropanoat	37,8	4.751	662
Siloxan 3 (S3) [m/z: 341]	38,6	15.434	8.624
Methenamin/Urotropin	39,9	2.785	709
Triethoxyalkylsilan	40,2	5.380	1.288
2-Ethylhexylbutanoat	40,4	1.905	435
Siloxan 10 (S10) [m/z: 73, 281]	43,4	13.429	7.238
BHT (butyliertes Hydroxytouol)	46,3	737	272
Siloxan 12 (S12) [m/z: 355]	47,5	5.550	2.765
SVOC	**Summe:**		**438**
Siloxan 13 (S13) [m/z: 73, 429]	51,0	593	438

Tabelle 59:
Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchung für Putz H09D2nI.

Stoff	RT [min]	flächenspezifische Emissionsrate [µg/(m² h)]	
		20 min	120 min
VOC	**Summe:**		**4.535**
Essigsäure	10,0	67	91
2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (MIT)	37,5	4.182	2.038
unbekannter Stoff 10 (U10) (m/z: 43, 169]	43,3	3.625	1.978
Dodecanol	45,2	954	377
Hexadecan	47,9	212	51
SVOC	**Summe:**		**1.998**
Heptadecan	50,4	1.006	313
Octadecan	52,7	3.140	1.223
Nonadecan	54,6	1.282	462

Tabelle 60:
Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchung für Putz H10D2nI.

Stoff	RT [min]	flächenspezifische Emissionsrate [µg/(m² h)]	
		20 min	120 min
VOC	**Summe:**		**8.229**
1-Butanol	12,4	256	98
2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (MIT)	37,5	662	765
Dipropylenglykol-mono-n-butylether-Isomer	38,1	18	9
Dipropylenglykol-mono-n-butylether-Isomer	38,2	27	14
unbekannter Stoff 8 (U8) [m/z: 57]	41,5	150	82
unbekannter Stoff 10 (U10) [m/z: 43]	43,3	2.902	2.463
Dodecanol + Pentadecan	45,2	4.619	4.774
Hexadecan	47,9	41	24
SVOC	**Summe:**		**188**
Heptadecan	50,4	131	118
unbekannter Stoff 13 (U13) [m/z: 143]	51,9	80	70

Tabelle 61:
Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchung für Putz H11D2nI.

Stoff	RT [min]	flächenspezifische Emissionsrate [µg/(m² h)]	
		20 min	120 min
VOC	**Summe:**		**4.676**
Essigsäure	10,0	139	54
2-Ethyl-1-hexanol	30,8	986	524
2-Ethylhexylacetat	34,8	981	358
Dodecan	36,4	677	185
2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (MIT)	37,5	1.193	889
2-Ethylhexylacrylat	37,6	753	370
2-Ethylhexylpropanoat	37,8	496	245
Dipropylenglykol-mono-n-butylether-Isomer	38,1	174	94
Dipropylenglykol-mono-n-butylether-Isomer	38,2	158	90
Triethoxyalkylsilan 1	40,2	3.236	1.536
Dodecanol	45,2	349	270
Pentadecan	45,3	62	16
Hexadecan	47,9	130	45
SVOC	**Summe:**		**45**
Heptadecan	50,4	91	45

Tabelle 62:
Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchung für Putz H11S2nI.

Stoff	RT [min]	flächenspezifische Emissionsrate [µg/(m² h)]	
		20 min	120 min
VOC	**Summe:**		**11.271**
2-Ethyl-1-hexanol	30,8	37.734	4.125
2-Ethylhexylacetat	34,8	8.244	621
1-Butoxy-2-ethylhexan	36,4	2.509	196
2-Ethylhexylacrylat	37,6	18.689	3.458
2-Ethylhexylpropanoat	37,8	8.406	1.451
Dipropylenglykol-mono-n-butylether-Isomer	38,1	254	91
Dipropylenglykol-mono-n-butylether-Isomer	38,2	285	113
2-Ethylhexylbutanoat	40,4	900	237
Tetradecan	42,5	678	176
unbekannter Stoff 11 (U11) [m/z: 73]	44,3	636	222
Dodecanol	45,2	383	215
Pentadecan	45,3	565	170
Hexadecan	47,9	475	196
SVOC	**Summe:**		**133**
Heptadecan	50,4	217	101
Octadecan	52,7	71	32

Tabelle 63:
Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchung für Putz H12D2AI.

Stoff	RT [min]	flächenspezifische Emissionsrate [µg/(m² h)]	
		20 min	120 min
VOC	**Summe:**		**438.558**
Alkanberg	21-36	799.224	342.760
Dodecan	36,4	4.434	2.193
2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (MIT)	37,5	363	283
2-Ethylhexylpropanoat	37,8	1.777	1.167
Dipropylenglykol-mono-n-butylether-Isomer	38,1	1.587	1.003
Dipropylenglykol-mono-n-butylether-Isomer	38,2	2.652	1.733
Dipropylenglykoletherderivat 3 (G3)	38,8	520	340
Methenamin/Urotropin	39,9	2.254	1.107
Propylenglykoletherderivat 6 (G6)	45,8	6.614	5.805
Propylenglykoletherderivat 7a bis 7c (G7)	46-47	121.930	80.759
Propylenglykoletherderivat 8 (G8)	47,1	1.095	1.408

Tabelle 64:
Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchung für Putz H12H2nI.

Stoff	RT [min]	flächenspezifische Emissionsrate [µg/(m² h)]	
		20 min	120 min
VOC	**Summe:**		**131.003**
Essigsäure	10,0	776	524
Ethylenglykol	15,0	684	1.074
2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (MIT)	37,5	223	453
Dipropylenglykol-mono-n-butylether-Isomer	38,1	760	419
Dipropylenglykol-mono-n-butylether-Isomer	38,2	1.513	902
Siloxan 3 (S3) [m/z: 341]	38,6	8.993	2.954
Dipropylenglykoletherderivat 3 (G3)	38,8	429	270
Siloxan 10 (S10) [m/z: 73, 281]	43,4	8.431	4.094
Dimethylphthalat	45,4	20.460	16.259
Propylenglykoletherderivat 6 (G6)	45,8	7.662	6.607
Propylenglykoletherderivat 7 (G7)	46-47	159.069	92.621
Propylenglykoletherderivat 8 (G8)	47,1	1.470	1.708
Siloxan 12 (S12) [m/z: 355]	47,5	4.269	3.118
SVOC	**Summe:**		**2.131**
Siloxan 13 (S13) [m/z: 73, 429]	51,0	1.404	1.247
unbekannter Stoff 14 (U14) [m/z: 89]	53,9	341	465
Siloxan 14 (S14) [m/z: 73]	54,0	353	419

Bildverzeichnis

Bild 1:	Verwendete Mikrokammer (µ-CTE, Markes Int.). Die Extraktion erfolgte im Fall der VOC-Messungen bei 60 °C ohne Befeuchtung, im Fall der Formaldehyd-Messung bei 30 °C und 45 %r. F.. Der Volumenstrom lag zwischen 100 und 110 mL/min.	14
Bild 2:	Anordnung der Prüfstücke in einer 200 L Emissionsprüfkammer für die Emissionsuntersuchung.	15
Bild 3:	Spezialrührer zum Homogenisieren der Innenputze.	16
Bild 4:	Prüfstück für Prüfkammeruntersuchungen. Als Trägermaterial wurde eine aufgeraute Glasplatte eingesetzt.	18
Bild 5:	Auslagerung der Prüfstücke in einer 200 L Emissions-prüfkammer vor der Emissionsuntersuchung.	19
Bild 6:	Prüfstücke für Thermoextraktionsuntersuchungen. Als Trägermaterial wurde eine 65 µm dicke Aluminiumfolie eingesetzt. Die Ringe bestehen aus Edelstahl und haben eine Höhe von 2 mm bzw. 3 mm.	20
Bild 7:	Auslagerung von 5 Prüfstücken je Putz in einem Exsikkator für die Thermoextraktionsuntersuchungen.	21
Bild 8:	Gewichtsabnahme der Prüfstücke für die TE während der Auslagerung.	21
Bild 9:	Zeitverlauf der MIT-Konzentration in der Emissionsprüf-kammer für vier Dispersions-Putze sowie zwei Silikonharz-Putze mit unterschiedlicher Körnung (2 mm bzw. 3 mm). (rote Linie = NIK)	26
Bild 10:	Vergleich der Formaldehyd-Konzentration, des $VOC_{ohne\ NIK}$-Summenwertes, des TVOC sowie der Summenkonzentration (als TÄ) an Ethylenglykol, Propylenglykol, Glykolether G1, Dimethyloxazolin und HMCTS am Tag 28 in der EPK bei den Silikonharzputzen H08H2AI und H08H3AI mit unterschied-licher Körnung (2 mm bzw. 3 mm).	29
Bild 11:	Vergleich der emittierenden Stoffe (mit c > 5 µg/m³) am Tag 28 in der EPK bei den Silikonharzputzen H08H2AI und H08H3AI mit unterschiedlicher Körnung (2 mm bzw. 3 mm).	30
Bild 12:	Zeitverlauf der flächenspezifischen Formaldehyd-Emissions-raten in der Thermoextraktion (bis Tag 2,5) und der Prüfkammer (ab Tag 3) für sieben Putze.	32

Bild 13: Gegenüberstellung der Formaldehyd-Konzentration in der Prüfkammer am Tag 28 gegen die flächenspezifische Formaldehyd-Emissionsrate in der Thermoextraktion. 33

Bild 14: Flächenspezifische Formaldehyd-Emissionsraten aller 19 eingesetzten Putze. Von den 7 in der EPK geprüften Putzen überschritten 4 die Kriteriengrenze von 120 µg/m³ (entspricht bei 0,48 m³/(m² h) 58 µg/(m² h); rote Linie). Von den restlichen 12 Putzen ist eine Überschreitung des Formaldehyd-Kriteriengrenze bei 5 weiteren Putzen möglich bzw. wahrscheinlich (rote Sternchen). 34

Bild 15: Korrelation zwischen der flächenspezifischen MIT-Emissionsrate aus der Thermoextraktion (TE bei 60 °C; Probenahme nach 2 h) und der MIT-Konzentration in der Emissionsprüfkammer (EPK) am Tag 28. (blaue Linie = NIK) 36

Bild 16: Korrelation zwischen der flächenspezifischen MIT-Emissionsrate aus der TE nach 2 h und der MIT-Konzentration in der EPK am Tag 28 für die Putze mit flächenspezifischen Emissionsraten (TE) zwischen 214 und 3.392 µg/(m² h). (blaue Linie = NIK) 37

Bild 17: Korrelation zwischen der flächenspezifischen Emissionsrate aus der TE nach 2 h und der Konzentration in der EPK am Tag 28 für diverse gering polare bzw. unpolare Stoffe. Der Korrelationsfaktor liegt i.d.R. im Bereich zwischen 40 und 200 m³/(m² h). 38

Bild 18: Extrahierte Massenspektren der unbekannten Glykolether G1 bis G8 (siehe Tabelle 27 im Tabellenanhang). 52

Bild 19: Extrahierte Massenspektren der unbekannten Stoffe U1 bis U14 sowie des Aminoalkohols 1 (siehe Tabelle 39 im Tabellenanhang). 53

Bild 20: Extrahierte Massenspektren der unbekannten Siloxane S1 bis S14 sowie der Triethoxyalkylsilane 1 und 2 (siehe Tabelle 38 im Tabellenanhang). 54

Bild 21: Vergleich der Chromatogramme der Prüfkammeruntersuchung (oben) und der Thermoextraktion (unten) für den Putz H02D2nI. 55

Bild 22: Vergleich der Chromatogramme der Prüfkammeruntersuchung (oben) und der Thermoextraktion (unten) für den Putz H03D2nI. [1 = G1, 2 = 4,4-Dimethyloxazolidin, 3 = Hexamethylcyclotrisiloxan, 4 = U2, 5 = Interner Standard, 6 = Aminoalkohol 1, 7 = U5] 55

Bild 22: Vergleich der Chromatogramme der Prüfkammeruntersuchung (oben) und der Thermoextraktion (unten) für den Putz H08H2AI. 56

Bild 23: Vergleich der Chromatogramme der Prüfkammeruntersuchung (oben) und der Thermoextraktion (unten) für den Putz H08S2AI. 56

Bild 24: Vergleich der Chromatogramme der Prüfkammeruntersuchung (oben) und der Thermoextraktion (unten) für den Putz H10D2nI. 57

Bild 25: Vergleich der Chromatogramme der Prüfkammeruntersuchung (oben) und der Thermoextraktion (unten) für den Putz H11D2nI. 57

Bild 26: EPK-d28-Chromatogramm der Prüfkammeruntersuchung für den Putz H08H2AI. 58

Bild 27: EPK-d28-Chromatogramm der Prüfkammeruntersuchung für den Putz H08H3AI. 58

Bild 28: Chromatogramm der Luftprobe nach 2 h bei der Thermoextraktion des Putzes H01D2nI. 59

Bild 29: Chromatogramm der Luftprobe nach 2 h bei der Thermoextraktion des Putzes H02D2nI. 60

Bild 30: Chromatogramm der Luftprobe nach 2 h bei der Thermoextraktion des Putzes H03D2nI. 60

Bild 31: Chromatogramm der Luftprobe nach 2 h bei der Thermoextraktion des Putzes H03S2nI. 61

Bild 32: Chromatogramm der Luftprobe nach 20 min bei der Thermoextraktion des Putzes H03S2nI. 61

Bild 33: Chromatogramm der Luftprobe nach 2 h bei der Thermoextraktion des Putzes H04D2nI. 62

Bild 34: Chromatogramm der Luftprobe nach 2 h bei der Thermoextraktion des Putzes H04S2nI. 62

Bild 36: Chromatogramm der Luftprobe nach 2 h bei der Thermoextraktion des Putzes H05D2nI. 63

Bild 37: Chromatogramm der Luftprobe nach 2 h bei der Thermoextraktion des Putzes H06D2nI. 63

Bild 38: Chromatogramm der Luftprobe nach 2 h bei der Thermoextraktion des Putzes H07D2nI. 64

Bild 39: Chromatogramm der Luftprobe nach 2 h bei der Thermoextraktion des Putzes H08D2AI. 64

Bild 40: Chromatogramm der Luftprobe nach 2 h bei der Thermoextraktion des Putzes H08H2AI. 65

Bild 41: Chromatogramm der Luftprobe nach 2 h bei der Thermoextraktion des Putzes H08S2AI. 65

Bild 42: Chromatogramm der Luftprobe nach 2 h bei der Thermoextraktion des Putzes H09D2nI. 66

Bild 43: Chromatogramm der Luftprobe nach 2 h bei der Thermoextraktion des Putzes H10D2nI. 66

Bild 44: Chromatogramm der Luftprobe nach 2 h bei der Thermoextraktion des Putzes H11D2nI. 67

Bild 45: Chromatogramm der Luftprobe nach 2 h bei der Thermoextraktion des Putzes H11S2nI. 67

Bild 46: Chromatogramm der Luftprobe nach 2 h bei der Thermoextraktion des Putzes H12D2AI. 68

Bild 47: Chromatogramm der Luftprobe nach 2 h bei der Thermoextraktion des Putzes H12H2nI. 68

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Untersuchte Putze. 13

Tabelle 2: Flächengewichte der Putze und Massen der Prüfstücke für die EPK- und TE-Messungen. 17

Tabelle 3: Randbedingungen der Emissionsprüfkammer-untersuchungen. 22

Tabelle 4: Probenahme- und Analysenverfahren. 23

Tabelle 5: Parameter der Thermoextraktionsuntersuchungen zur Bestimmung der flächenspezifischen VOC-Emissionsrate. 23

Tabelle 6: Parameter der Thermoextraktionsuntersuchungen zur Bestimmung der flächenspezifischen Formaldehyd-Emissionsrate. 24

Tabelle 7: Auswertung der Prüfkammeruntersuchungen gemäß AgBB-Schema (Stand 2012): Werte am Tag 28. 28

Tabelle 8: Mittels Thermoextraktion bestimmte flächenspezifische Emissionsraten an Formaldehyd im Vergleich zu den im Prüfkammerexperiment ermittelten flächenspezifischen Emissionsraten (= Konzentration . 0,48 m^3/ (m^2 h)). 31

Tabelle 9: Mittels Thermoextraktion bestimmte flächenspezifische Emissionsraten an MIT im Vergleich zu den Prüfkammer-Konzentrationen. 35

Tabelle 10: Vergleich EPK_{d28} mit $TE_{2\,h}$ für die unbekannten Stoffe U10 und U12. 40

Tabelle 11: Vergleich EPK_{d28} mit $TE_{2\,h}$ für Ethylenglykol. 40

Tabelle 12: Vergleich EPK_{d28} mit $TE_{2\,h}$ für das 1,1‘-Isomere des Dipropylenglykols. 41

Tabelle 13: Vergleich EPK_{d28} mit $TE_{2\,h}$ für Methenamin. 41

Tabelle 14: Vergleich EPK_{d28} mit $TE_{2\,h}$ für Essigsäure. 42

Tabelle 15: Vergleich EPK_{d28} mit $TE_{2\,h}$ für 2-Ethylhexylacrylat. 42

Tabelle 16: Zusammenfassung der Ergebnisse für die 7 nach DIN EN ISO 16000-9 gemessenen Putze. 44

Tabelle 17: Betrachtung der nur mittels TE untersuchten Putze in Bezug auf die Bedeutung für die Bewertung nach AgBB. 47

Tabelle 18: Mittels HPLC/MS-MS erfassbare flüchtige Amine und Aminoalkohole. 69

Tabelle 19: Nachgewiesene, identifizierte Alkane (Gruppe 2). 71

Tabelle 20: Nachgewiesene, nicht identifizierte Alkane (Gruppe 2). 71

Tabelle 21: Nachgewiesene, identifizierte aliphatische Alkohole. 71

Tabelle 22: Auftreten der nachgewiesenen, identifizierten aliphatischen Alkohole in den Putzen. 72

Tabelle 23: Nachgewiesene, identifizierte aromatische Alkohole (Gruppe 5). 72

Tabelle 24: Nachgewiesene, identifizierte Glykole und Glykolether (Gruppe 6). 73

Tabelle 25: Auftreten der nachgewiesenen, identifizierten Glykole und Glykolether in den Putzen (Teil 1). 74

Tabelle 26: Auftreten der nachgewiesenen, identifizierten Glykole und Glykolether in den Putzen (Teil 2). 74

Tabelle 27: Auftreten der nachgewiesenen, nicht identifizierten Glykolether in den Putzen. 75

Tabelle 28: Nachgewiesene, identifizierte Aldehyde (Gruppe 7). 75

Tabelle 29: Auftreten der nachgewiesenen, identifizierten Aldehyde in den Putzen. 76

Tabelle 30: Nachgewiesene, identifizierte Säuren (Gruppe 9). 76

Tabelle 31: Nachgewiesene, identifizierte Ester und Lactone (Gruppe 10). 76

Tabelle 32: Auftreten der nachgewiesenen, identifizierten Carbonsäuren und Carbonsäureester in den Putzen. 77

Tabelle 33: Andere nachgewiesene, identifizierte VVOCs (Gruppe 12). 77

Tabelle 34: Andere nachgewiesene, identifizierte VOCs (Gruppe 12). 78

Tabelle 35: Auftreten der nachgewiesenen, identifizierten Heterocyclen in den Putzen. 78

Tabelle 36: Auftreten der nachgewiesenen, identifizierten Siloxane in den Putzen. 79

Tabelle 37: Auftreten der nachgewiesenen, identifizierten Dialkylether in den Putzen. 79

Tabelle 38: Nachgewiesene, nicht identifizierte Siloxane und Alkoxysilane. 80

Tabelle 39: Weitere nachgewiesene, nicht identifizierte Stoffe. 81

Tabelle 40: Ergebnisse der Prüfkammeruntersuchung für Putz H02D2nl (int. PN: E1811). 82

Tabelle 41: Ergebnisse der Prüfkammeruntersuchung für Putz H03D2nl (int. PN: E1813-2). 83

Tabelle 42: Ergebnisse der Prüfkammeruntersuchung für Putz H08H2Al (int. PN: E1836-3). 85

Tabelle 43: Ergebnisse der Prüfkammeruntersuchung für Putz H08H3Al (int. PN: E1920). 87

Tabelle 44: Ergebnisse der Prüfkammeruntersuchung für Putz H08S2Al (int. PN: E1836-2). 89

Tabelle 45: Ergebnisse der Prüfkammeruntersuchung für Putz H10D2nl (int. PN: E1839). 91

Tabelle 46: Ergebnisse der Prüfkammeruntersuchung für Putz H11D2nl (int. PN: E1840-2). 92

Tabelle 47: Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchung für Putz H01D2nl. 93

Tabelle 48: Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchung für Putz H02D2nl. 94

Tabelle 49: Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchung für Putz H03D2nl. 95

Tabelle 50: Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchung für Putz H03S2nl. 95

Tabelle 51: Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchung für Putz H04D2nl. 96

Tabelle 52: Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchung für Putz H04S2nl. 97

Tabelle 53: Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchung für Putz H05D2nl. 97

Tabelle 54: Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchung für Putz H06D2nl. 98

Tabelle 55: Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchung für Putz H07D2nl. 99

Tabelle 56: Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchung für Putz H08D2Al. 100

Tabelle 57: Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchung für Putz H08H2AI. 101

Tabelle 58: Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchung für Putz H08S2AI. 102

Tabelle 59: Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchung für Putz H09D2nI. 103

Tabelle 60: Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchung für Putz H10D2nI. 104

Tabelle 61: Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchung für Putz H11D2nI. 105

Tabelle 62: Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchung für Putz H11S2nI. 106

Tabelle 63: Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchung für Putz H12D2AI. 107

Tabelle 64: Ergebnisse der Thermoextraktionsuntersuchung für Putz H12H2nI. 108