

Zusammenfassung:

Zuverlässigkeit von VOC-Emissionskammerprüfungen –

Ein Ringversuch der GEV mit Bodenbelagsklebstoffen und einem Parkettlack

Reinhard Oppl, Martina Broege, Dr. Frank Kuebart, Thomas Neuhaus, Dr. Michael Wensing

Diese Publikation wurde in englischer Sprache veröffentlicht in Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft, April 2020. Zum Artikel: www.gefahrstoffe.de

Die Gemeinschaft Emissionskontrollierte Verlegewerkstoffe, Klebstoffe und Bauprodukte e.V. (GEV) führte 2017/2018 einen Ringversuch mit dem Ziel durch, auf der Grundlage der eingereichten Prüfergebnisse der beteiligten Prüflabore eine Liste empfohlener Prüfinstitute zu erstellen. Auf Einladung der GEV nahmen 33 Prüflabore aus 12 Ländern an dem Versuch teil und erhielten dafür gleiche Teile von drei speziell mit VOCs angereicherten Prüfmustern, zwei Bodenbelagsklebstoffen und einem Parkettlack.

Aufgabe der Teilnehmer des Ringversuches war, entsprechend der GEV-Prüfmethode daraus Prüfkörper anzufertigen und nach einer Lagerung in einer belüfteten Prüfkammer den TVOC, VOC-Einzelstoffe sowie weitere Parameter zu bestimmen. Die Ergebnisse wurden durch die QuoData GmbH anonymisiert und statistisch ausgewertet. Die Leistung der teilnehmenden Labore wurde durch die Ermittlung von z-Scores dargestellt.

TVOC

Die Ergebnisse für den **TVOC-Wert** wiesen eine geringere Streuung als bei früheren Ringversuchen der GEV auf. Trotzdem unterschieden sich der kleinste und der größte Messwert des TVOC (als Toluoläquivalent) noch um einen Faktor 6 bis 9. Die relative Standardabweichung vom gewichteten Mittelwert lag bei 30 bis 40 %. Der TVOC-Wert kann als Indikator für die Gesamtmenge der Emissionen dienen. Er eignet sich jedoch nicht für Aussagen über die Relevanz der Emissionen für die menschliche Gesundheit. Dies wird in dem Artikel wie folgt diskutiert.

Flüchtige organische Verbindungen (eng. Volatile Organic Compounds, VOC) kamen in den 80iger und 90iger Jahren des letzten Jahrhunderts vermehrt in den Fokus der Innenraumluffforschung. Bei Gesundheitsproblemen, die mit dem Aufenthalt in bestimmten Gebäuden im Zusammenhang standen (Stichwort "Sick Building Syndrom"), wurden häufig VOCs in der Raumluff identifiziert und als Problemursache vermutet.

In den damaligen Anfängen der VOC-Analytik ergaben sich im Wesentlichen zwei Fragen: 1. Lässt sich so ein Vielstoffgemisch möglichst einfach auch anhand eines Summenwerts analytisch charakterisieren, und 2. Ist eine Bewertung solcher Emissionen anhand eines Summenwerts unter Gesundheitsaspekten möglich?

Resultierend wurde für die Summe der flüchtigen organischen Stoffe das so genannte TVOC-Konzept (TVOC = Total Volatile Organic Compounds) eingeführt. Aus analytischer Sicht besteht dabei die große Herausforderung, verschiedene Einzelverbindungen mit (teilweise) sehr unterschiedlichem analytischen Verhalten zu einem einzigen Analysenwert so zusammenzufassen, dass verschiedene Messungen auch untereinander vergleichbar sind, ohne dass es im Vergleich zum "wahren" Wert zu Fehlbefunden kommt. Aus Sicht der gesundheitlichen Bewertung besteht mit solch einem Summenwert das Problem, dass häufig eine Vielzahl von Einzelverbindungen trotz sehr unterschiedlicher toxikologischer Eigenschaften gemeinsam betrachtet und bewertet werden.

Voraussetzung für den Vergleich von TVOC-Werten ist ein abgestimmtes und einheitliches analytisches Verfahren. Im ECA Report 18 wurde übergangsweise ein sehr einfaches Verfahren der TVOC-Ermittlung beschrieben, bei dem das gesamte Signal im Chromatogramm integriert und als Toluoläquivalent ausgewertet wird. Schon damals war bekannt, dass so ermittelte TVOC-Toluoläquivalente zu einer deutlichen Unterschätzung der wahren Konzentration führen können. Dieses Verfahren der TVOC-Ermittlung als Toluoläquivalent wird auch in der Prüfnorm ISO 16000-6 beschrieben. Dabei wird dort ausdrücklich darauf hingewiesen, dass diese TVOC-Bestimmung lediglich halbquantitativ ist.

Die EN 16516 für Emissionsprüfungen von Bauprodukten beschreibt ein Verfahren, nach dem nur Messwerte für Verbindungen oberhalb von $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ als Toluoläquivalent berechnet und zu einem TVOC-Wert summiert werden. Messwerte im Bereich niedriger Konzentrationen weisen eine deutlich erhöhte Unsicherheit auf. Mit dieser Bestimmung sollten solche geringen Spuren mit ihrer hohen Messunsicherheit unberücksichtigt bleiben.

Auch hier gilt wie vorstehend, dass der so ermittelte TVOC-Wert deutlich vom "wahren" Wert abweichen kann und häufig zu Minderbefunden führt. Im Vergleich zur Situation von vor 20 Jahren hat sich die Gefahr eines Minderbefundes bei einer Quantifizierung als Toluoläquivalent dadurch erhöht, dass viele der heute zum Einsatz kommenden VOCs im Vergleich mit Toluol einen wesentlich geringeren analytischen Response aufweisen, also ein niedrigeres Messsignal im Vergleich zum Toluoläquivalent liefern. Bis dato fehlt auch der systematische Nachweis, dass TVOC-Werte als Toluoläquivalent bei Anwendung der heute üblichen GC/MS-Technik überhaupt zwischen verschiedenen Gerätetypen vergleichbar sind.

Im ECA Report 19 wurde ein analytisches Verfahren beschrieben, bei dem möglichst viele VOCs identifiziert und mindestens die 10 größten Signal-Peaks im Gaschromatogramm mit ihrem Originalresponse zu bestimmen und zu summieren sind (Summe der identifizierten VOCs, S_{id}). Die übrigen VOCs sowie der nicht-identifizierte Rest werden vereinfacht als Toluoläquivalent bestimmt (Summe der nicht-identifizierten VOCs, S_{un}). Die Summe aus S_{id} und S_{un} bildet dann den TVOC-Wert.

Mit dieser Vorgehensweise der Kombination aus Quantifizierung mit Originalresponse und Verwendung des Toluoläquivalents war der Grundstein für die TVOC-Ermittlung von Produktemissionen gelegt, so

wie sie im AgBB-Schema seit 2004 zur Anwendung kommt. Dabei werden aktuell ca. 180 Einzelstoffe mit einem deutschen NIK-Wert mit GC/MS identifiziert und mit ihrem Originalresponse quantifiziert. Mit dieser Vorgehensweise der möglichst umfassenden "richtigen" Quantifizierung kommt man dem "wahren" TVOC-Wert schon sehr nahe. Diese Art der TVOC-Ermittlung wird ebenfalls in der EN 16516 beschrieben, als Summe der VOCs. Der AgBB bezeichnet diesen Parameter als TVOC_{SPEZ}.

Als Screening-Parameter - z.B. im Rahmen der Entwicklung und produktionsbegleitenden Qualitätskontrolle - für den Vergleich von Produktemissionen gleicher Zusammensetzung und ohne Gesundheitsbezug hat der TVOC-Wert mit all seinen Begrenzungen durchaus seine Berechtigung. Im Rahmen von Produktuntersuchungen kann der TVOC-Wert, egal wie er berechnet wird, nur einen Indikator darstellen, ob im konkreten Fall einer bestimmten Produktgruppe "viel" oder "wenig" emittiert wird. Dies hat insbesondere Bedeutung für Bewertungssysteme, die weitgehend auf die Bewertung der Emissionen von Einzelstoffen verzichten, wie etwa BREEAM, CDPH und Green Star.

Auch die GEV verwendet den TVOC (als Toluoläquivalent) zur Abschätzung der Gesamtmenge der Emissionen, um Produkte hinsichtlich der Gesamtmenge der Emissionen vergleichen zu können. Während kleine messtechnische Unterschiede bei Einzelstoffen erhebliche Unterschiede beim R-Wert produzieren können, gleicht der TVOC messtechnische Unterschiede zwischen den Prüflaboren bei Einzelstoffen leichter aus. Die Prüfergebnisse unterschiedlicher Prüflabore für den TVOC sind daher besser vergleichbar.

Wie auch immer der TVOC-Wert jedoch gebildet wird, hier gilt nach wie vor der Warnhinweis aus dem ECA Report 19, dass es keinen Beleg dafür gibt, dass der TVOC-Wert allein ein Indikator für "Gesundheit und Wohlbefinden" ist. Gesundheitsbezogene Aussagen sollten sich immer auf "richtig" ermittelte Einzelstoffkonzentrationen und Einzelstoffbewertungen beziehen.

Als Konsequenz hat beispielsweise das US-amerikanische Bewertungssystem LEED in seiner neuesten Version 4.1 auf eine Bewertung von Produkten anhand ihrer TVOC-Emissionen verzichtet. LEED fordert zwar die Offenlegung der Größenordnung des TVOC-Werts, wertet aber kein Produkt wegen eines hohen TVOC-Werts ab. Die Bewertung erfolgt ausschließlich aufgrund der Prüfergebnisse von Einzelstoffen.

Einzelstoffe

Für mehrere Einzelstoffe zeigten die Ergebnisse eine ähnliche Streuung wie beim TVOC. Bei anderen Stoffen, insbesondere Propylenglykol und Essigsäure, war die Streuung der Prüfergebnisse dagegen größer. Die Prüfmethode erfasst eine Vielzahl von VOCs mit sehr unterschiedlichen chemischen Eigenschaften. Für manche dieser VOCs sind die EN 16516 und die GEV-Prüfmethode gut geeignet, für andere eher weniger gut. Die Ergebnisse zeigten für die ausgewerteten Einzelstoffe mit nennenswerten Emissionen, dass 50 bis 70 % der Teilnehmer sehr gute Werte mit einem z-Score zwischen +1 und -1 lieferten. Die schlechtesten Ergebnisse wurden für Essigsäure und Propylenglykol berichtet. Im Fall der Essigsäure folgten die Daten keiner statistischen Normalverteilung.

Wenn Emissionen von Glykolen, Glykolethern und Glykolestern vorliegen, können deren Identifizierung und damit verbunden die Quantifizierung wesentlich die Bewertung des jeweiligen Produkts bestimmen. Die der GEV-Methode zugrundeliegende EN 16516 beschreibt eine generelle Analysenmethode, die es erlaubt, Emissionen aus einer sehr großen Palette an Bauprodukten zu bestimmen. Das jeweilige Prüfinstitut muss seine eigene spezifische Methodik so gestalten, dass die im Chromatogramm vorliegenden Verbindungen erkennbar sind und richtig identifiziert und quantifiziert werden können. Aber auch bei Einhaltung aller verfügbaren analytischen Qualitätsparameter kann die Auswertung bestimmter Glykole an Grenzen gelangen.

Propylenglykol zeigt z.B. im Gaschromatogramm eine eher untypisch breite Peakform des Messsignals. Dies erschwert die Quantifizierung, da es leicht zu partiellen Überlagerungen mit Peaks anderer Messsignale kommen kann. Auch das Ausschöpfen aller methodischen Möglichkeiten führt nicht zum erwünschten Ziel, einen schlanken und von anderen Signalen gut getrennten Peak zu erhalten. Eine weitere Herausforderung besteht darin, dass Glykole – als technische Produkte – zumeist mehrere Isomere haben, die im gleichen Retentionszeitbereich auftreten und ähnliche Massenspuren im Massenspektrometer haben können. Isomere derselben Substanz sind in einem ähnlichen Retentionszeitbereich des Gaschromatogramms sichtbar und haben zum Teil identische Signal-Peaks im Massenspektrum und nur wenige Unterschiede. Damit ist eine Identifizierung durchaus möglich. Durch die Überlagerung der anderen Massenspuren kann es jedoch zu Fehlern bei der Quantifizierung kommen. Als erschwerend erweist sich der Umstand, dass es sich bei Emissionsprüfungen in den meisten Fällen um unbekannte Gemische handelt. Informationen zu tatsächlichen Rezepturbestandteilen sind für eine richtige Identifizierung, und damit verbunden für die Quantifizierung, äußerst hilfreich, stehen aber dem Prüflabor häufig nicht zur Verfügung.

R-Wert

Die Wirkung eines potentiell gesundheitsgefährdenden Stoffes ist abhängig von seiner stoffspezifischen Toxizität und der Exposition. Für das Zusammenwirken von gleichzeitig in der Luft auftretenden Stoffen existiert kein einheitliches Ursache-Wirkungsschema. Vereinfachend wird von einer additiven Wirkung ausgegangen, in der die Stoffe so behandelt werden, dass sie keine sich gegenseitig verstärkende (synergistische) oder abschwächende (antagonistische) Wirkung entfalten. Vielmehr werden die substanzspezifischen Toxizitätsäquivalente isoliert betrachtet und dann summiert.

Für eine Vielzahl von innenraumrelevanten flüchtigen organischen Verbindungen (VOCs) wurden NIK-Werte (niedrigste interessierende Konzentration, eng.: LCI, Lowest concentration of interest) festgelegt, die nach der EMICODE-Prüfmethode und nach dem AgBB-Schema in die Bewertung der Produktemissionen eingehen. Derzeit enthalten die deutsche Liste 180 NIK-Werte für Einzelstoffe und die EU-Liste 140 LCI-Werte, die nach einem auf europäischer Ebene vereinbarten einheitlichen Bewertungsverfahren ermittelt wurden. Werden mehrere VOCs jeweils mit Messwerten $\geq 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ festgestellt, so wird eine Addition der Wirkungen angenommen und festgelegt, dass R, also die Summe aller R_i der Einzelstoffe, den Grenzwert von 1 nicht überschreiten darf.

$R_i = C_i / NIK_i$ mit C_i = Luftkonzentration des Einzelstoffs gemäß Prüfmethode

$R = \text{Summe aller } R_i = \text{Summe aller Quotienten}$

Diese Vorgehensweise erlaubt die derzeit bestmögliche Aussage über das Gefährdungspotential eines in der Luft gemessenen Stoffgemischs unter Berücksichtigung der Toxizität der Einzelstoffe. Der R-Wert stellt somit die wesentliche summarische Kenngröße dar, aus der das Gefährdungspotential eines geprüften Produkts abgelesen werden kann.

Dieser **R-Wert** als summarische Bewertung der gesundheitlichen Relevanz der Emissionen folgte keiner statistischen Normalverteilung. Dennoch lieferten über 70 % der Teilnehmer sehr gute Werte mit einem z-Score zwischen +1 und -1 für den R-Wert ohne Essigsäure. Ein Problem war die Bewertung niedriger Emissionen von VOCs mit sehr niedrigen NIK-Einstufungswerten. Als Konsequenz sollte der R-Wert nicht ohne genauere Betrachtung in die Bewertung eines Ringversuchs einbezogen werden, sobald Stoffe mit einem sehr niedrigen NIK-Wert auftreten.

Summe der nicht bewertbaren VOC ohne NIK-Wert

In den Parameter "Summe der nicht bewertbaren VOC ohne NIK-Wert" gehen auch die nicht-identifizierten VOCs ein. Die Ergebnisse des Ringversuchs zeigten, dass die Summe der nicht-identifizierten VOCs mit Standardabweichungen bei oder über 100 % mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet ist und die Zuverlässigkeit dieses Parameters in Frage stellt. Dieser Parameter wird von Aufsichtsbehörden und Gütezeichen überwiegend im deutschsprachigen Raum gefordert. Er wird von anderen Ländern und von der Industrie kritisiert – unter anderem wegen der sehr großen Ungenauigkeit der Bestimmung der Summe der nicht-identifizierten VOCs in Verbindung mit sehr niedrigen Einstufungswerten. Außerdem führt dieser Parameter häufig zu einer sachlich nicht gerechtfertigten Abwertung von Produkten aufgrund der Emission von VOCs ohne NIK-Wert – unabhängig von der tatsächlichen gesundheitlichen Relevanz dieser VOCs. Hinzu kommt: Obwohl akkreditierte Prüflabors alle VOCs mit NIK-Wert erkennen und quantifizieren können sollten, kommt es durchaus vor, dass ein Prüflabor auch VOCs mit NIK-Wert nicht erkennt und als nicht-identifizierten VOC einstuft. Auch dies führt dann zu einer sachlich nicht gerechtfertigten Abwertung von Produkten.

Bewertung der Prüflaboratorien

Nach einer Analyse der Ergebnisse bewertete der Technische Beirat der GEV die Ergebnisse von 16 Teilnehmern als gut. Wenn diese Labore zusätzlich eine Akkreditierung gemäß ISO 17025 für die GEV-Prüfmethode oder für die EN 16516 vorweisen konnten, wurden sie in eine Liste der für GEV-Emissionsprüfungen empfohlenen Prüfinstitute aufgenommen. Diese Liste enthält zurzeit 11 Prüflabore aus 2 Ländern.

Düsseldorf, im Oktober 2019