

**Berücksichtigung von Aldehyden und Ketonen  
bei der Summen-Richtwertbetrachtung für VOC  
14. WaBoLu-Innenraum-Tage im Mai 2007**

**Referent: Peter Neuling**  
**Ko-Referenten: Andreas Mattulat**  
**Michael Wachotsch**

Über Innenraumschadstoffe im Hinblick auf VOC, TVOC bzw. Aldehyde und Ketone (A+K) wurde bereits sehr viel veröffentlicht. Dabei betrafen oder betreffen die dargestellten Untersuchungen zumeist wissenschaftliche Untersuchungen oder langfristige Messreihen von Laboratorien oder Instituten. Als Beispiele seien genannt die Umweltsurveys oder die AGÖF-Veröffentlichungen oder auch die Ableitung von Richtwerten RW I bzw. RW II.

Das hier vorgetragene Referat soll die besondere Situation eines Gerichtsgutachters darstellen: Sein Problem ist, dass er sich üblicherweise über eine Innenraum-Schadstoffsituation äußern soll, die deutlich vor der Zeit der ihm vorgelegten Beweisbeschlussfragen gelegen hat, d.h. deutlich früher als zum Zeitpunkt des ausgetragenen Streites. Dabei soll über naturwissenschaftliche Tatbestände bzw. über subjektiv oder objektiv empfundene gesundheitliche Belästigungen oder gar Gefährdungen eine faktische Beweissituation erstellt werden. Sie soll derart plausibel sein, dass daraus ein (gerechtes) Urteil gefällt werden kann.

Das allgemein bekannte Problem dabei ist, dass es für Innenraumschadstoffe mit wenigen Ausnahmen keine gesetzlich festgelegten Grenzwerte gibt.

Als eine der Ausnahmen sei der gesetzliche Grenzwert für Perchlorethylen mit  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  genannt. Dieser gilt für Wohnungen in unmittelbarer Nähe einer Chemischen Reinigung

Als ein **Quasi-Grenzwert** gilt der im Jahre 1977 vom damalige BGA empfohlene Richtwert für Formaldehyd mit  $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Dieser Wert wurde nochmals in 2005 vom Bundesamt für Risikobewertung (BfR) nachvollzogen und für richtig befunden. Ich teile diese Auffassung nicht: Es gibt dazu eine Vielzahl von Veröffentlichungen, die objektiv von einer Belästigungs-Wahrnehmung schon ab  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  für Formaldehyd berichten. In diesem Zusammenhang sei hingewiesen auf den WHO-Wert mit  $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , den Katalyse-Wert mit  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , den VDI-Wert (1992) mit  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , der Beginn von Augen- und Schleimhautreizungen ab  $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , den Riechschwellenwert ab  $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$  und die durchschnittliche Freiluftkonzentration mit etwa  $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Als **toxikologisch abgeleitete Richtwerte** seitens des UBA seien erwähnt die vom UBA berechneten Richtwerte RW I und RW II für z.B. Toluol, Styrol und Dichlormethan

## **Bild 1 , Hamburger RW I und RW II**

Vorläufige Hamburger Richtwerte (2005) für nicht-gewerblich genutzte Räume, Sagunski 2005

<b><u>Stoff/Stoffgruppe</u></b>	<b>Hamburger RW (2005)</b>		<b>AGÖF-Werte</b>	
	<b><u>RW I (µg/m³)</u></b>	<b><u>RW II (µg/m³)</u></b>	<b><u>50. P. Normal</u></b>	<b><u>90. P. Handlw.</u></b>
C1 - C 4 Alkylbenzole	200	2.000	60	260
C9 - C 14 (Iso)alkane	1.000	10.000	100	500
Cyclohexan	400	4.000	40	80
Monocyclische Terpene	200	2.000	20	40
Bicyclische Terpene	100	1.000	30	85
Aldehyde (C3 - C6)	100	1.000	20	60
Propanal	20	-	5	10
Butanal	10	-	5	10
Hexanal	20	-	5	10
Furfural	20	-	5	10

Weitere Richtwerte RW I und RW II wurden **in Hamburg** in der Gruppe Sagunski abgeleitet, die ich hier auszugsweise für einige Stoffe bzw. Stoffgruppen zeigen möchte:

Im Vergleich zu den statistisch abgeleiteten AGÖF-Handlungswerten auf Basis des 90-Perzentil resp. 95-Perzentil sehen die auf toxikologischer Basis abgeleiteten „Hamburger Einzelwert-Ermittlungen RW I und RW II“ sehr hoch aus.

An dieser Stelle muss die Frage gestattet sein, ob z.B. im Rahmen einer Beweisbeschluss-Sache eine Frankfurter oder Düsseldorfer Kammer die toxikologischen RW-Ableitungen aus Hamburg auch für deren Stadtbereich gelten lassen würde.

Als weitere, inzwischen weitgehend anerkannte Bewertungs-Maßstäbe seien die Schadstoffwerte auf Basis des **AgBB-Bewertungsschemas** genannt. Diese betreffen allerdings vornehmlich die spezifischen Emissionsraten aus Baustoffen, die dem Verbraucher angeboten werden sollen.

Als Bewertungskriterien für die Innenraumschadstoffe werden vornehmlich die statistisch ermittelten Summenwerte von VOC- bzw. TVOC herangezogen. Die Konzentrationsangaben erfolgen dabei über die Perzentil-Methode.

**Wenn wir über Innenraumschadstoffe reden, so sollte unbedingt auch der Begriff „Innenraum“ angesprochen werden.**

Ganz uneindeutig scheint der Begriff nicht zu sein. So wird z.B. in den Mess-Strategieblättern der VDI\_Reihe 4300, Blatt 6, S. 3 formuliert:

Innenraumdefinition gemäß SRU 1987 sind Wohnungen mit Wohn-, Schlaf-, Bastel-, Sport-, und Kellerräumen, Küchen und Badezimmern, Arbeitsräume bzw. Arbeitsplätze in Gebäuden, die nicht im Hinblick auf Luftschadstoffe arbeitsschutzrechtlichen Kontrollen unterliegen (**so z.B. Büros und Verkaufsräume**). Unter die Innenraumdefinition fallen auch öffentliche Gebäude (Gaststätten, Theater, Kinos und andere Veranstaltungsräume) sowie Fahrgasträume von Kraftfahrzeugen und öffentlichen Verkehrsmitteln.

Gemäß Wortfassung **wären demnach Büros bzw. Verkaufsräume ausgeschlossen.**

Die Innenraum-Interpretationen anderer Institutionen dagegen **schließen die Büros ein, die Verkaufsräume aber aus.** Ein zu klärender Tatbestand.

Der überwiegende Beitrag zur Bewertung von Innenraumschadstoffkonzentrationen beruht – wie schon erwähnt - auf der statistisch abgeleiteten Perzentil-Methode. Vereinbarungsgemäß werden dabei der 10-P. als Hintergrundwert, der 50-P. als Normalwert und der 90-P. bzw. der 95-P. als Auffälligkeits- oder Handlungs- oder Eingreifwert bezeichnet. Als Überbegriff sind es statistisch abgeleitete **Orientierungswerte**. Häufig werden die Handlungs- oder Eingreifwerte auch als **statistische Richtwerte** bezeichnet. Wobei dieser Begriff des Richtwertes aus meiner Sicht aber mit den Bezeichnungen RW I bzw. RW II in ungünstiger Konkurrenz steht. Ein Tatbestand, der speziell Richtern und Prozessbevollmächtigten nicht immer klar ist. Zur eindeutigen Unterscheidung dürfte der Begriff des **Eingreif-, Handlungs- oder Auffälligkeitswertes** die bessere Definition sein

Vereinbarungsgemäß werden bei der Analytik von Innenraumschadstoffen organische Verbindungen im Siedebereich von C6 bis C16 auf Aktivkohle adsorbiert und eluiert. In diesem Zusammenhang sei die VDI Richtlinie 4300, Bl. 1 und Bl. 6 erwähnt. Inzwischen hat sich als Alternative auch die Adsorptions/Desorptions- Methode mit TENAX entwickelt. Gestritten wird diesbezüglich noch darüber, ob die TENAX-Methode bei gleicher Menge an adsorbierter Luft höhere Wiederfindungsraten ergibt als bei der Aktivkohle-Methode.

**Aldehyde und Ketone zwischen C1 und C10 werden nur bedingt gut vom Adsorbens Aktivkohle freigesetzt. Hier hat sich insoweit z.B. die DNPH-Methode als quantitativ zuverlässig erwiesen.**

Bis etwa 1995 reichte es aus, den Schadstoffgehalt in der Innenraumluft über die Analytik der VOC bzw. TVOC festzustellen. Hier hat sich zwischenzeitlich jedoch etwas geändert: Das Schadstoffspektrum begann sich insbesondere durch „lösemittelfreie“ Marktprodukte zu verschieben. Aromaten, LHKW und Alkane nahmen merklich als Schadstoffkomponenten ab. Dagegen berichteten Laboratorien und Autoren über eine deutliche Zunahme an höhersiedenden Verbindungen (>200 °C). Sie werden als Lösevermittler einerseits bzw. als produktverbessernde Additive andererseits in die Rezepte vieler – insbesondere auf Wasserbasis hergestellter Produkte - eingebaut. Derartige Verbindungen haben jedoch zu deutlich längeren Abbauraten und damit zu längerfristiger Schadstoffbelastung der Innenraumluft geführt.

Lösemittelarme Dispersionslacke z.B. enthalten Hilfsstoffe wie Emulgatoren, Verlaufsmittel, Antischaummittel und Konservierungsmittel.

Ein weiterer – an sich ökologisch gut gemeinter Tatbestand – führte dann zu ganz neuen Problemen:

Durch den vermehrten Einsatz von Naturprodukten – sprich Naturfarben, Naturhölzern, Naturölen – wuchs das Reaktionspotenzial dieser Produkte gegenüber Sauerstoff, Ozon- oder NOx.

So enthalten z.B. Naturharzlacke als Lösemittel sog. Pflanzengeiste, ätherische Öle und/oder Gärungsalkohole. Deren Anteile liegen bei ca. 20 – 50 %. Als Bindemittel dienen Pflanzenharze wie z.B. Kiefern- oder Pinienharz. Auch allergieauslösende Verbindungen wie Delta-3-Caren, Citruschalenöl oder Terpentinöl sind häufige Zusatzstoffe. Der natürliche Ursprung der verwendeten Substanzen ist jedoch nicht gleichbedeutend mit ökologischer oder gesundheitlicher Unbedenklichkeit.

In Konsequenz zu der o.g. Verfahrensweise befinden sich nachweislich Reizstoffe bzw. daraus entstehende Spaltprodukte im Innenraumluft-Mix. Auf dieser Erkenntnis beruhend, nahm die verstärkte Beachtung der Aldehyde und Ketone bei der Innenraumluft-Analytik und bei den Literatur-Veröffentlichungen ihren Anfang.

### **Bild 2, Die Verschiebung des Schadstoffspektrums**

Vergleich aus dem Umweltsurvey 1986 und einer Messreihe der GfU (1995-1998, Ges. f. Umweltchemie)

Substanz	BGA 1986		GfU 95 - 98	
	50%	95%	50%	95%
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
2-Heptanon (MPK)	-	-	<	3,2
Cyclohexanon	-	-	<	17
N-Methylpyrrolidon	-	-	<	<
Aldehyde	-	-	20	163
n-Pentanal	-	-	<	33,3
n-Hexanal	<	4,3	3,1	64,4
n-Heptanal	-	-	<	6,9
n-Octanal	-	-	<	13,4
n-Nonanal	-	-	4,3	24
n-Decanal	-	-	<	9,6
Alkohole	4,7	14	19	94
Isobutanol	1,2	7,1	2,6	34
1-Butanol	<	4,1	13,7	66
3-Methyl-1-butanol	-	-	<	<
1-Octen-3-ol	-	-	<	<
2-Ethylhexanol	<	4	2,6	11,8

Gesättigte und ungesättigte Aldehyde mit Kettenlängen C5 bis C11 sind in Innenräumen problematische Substanzen. Insbesondere aliphatische Aldehyde sind dabei sehr geruchsintensiv. Bei empfindlichen Personen ist die Auslöseschwelle für Unbehagen schon bei geringen Konzentrationen gegeben, und zwar entweder durch Einzelsubstanzen und/oder häufiger durch die Wirkung über Synergieeffekte.

Aus diesem Grunde sollte bei z. B. Beweisbeschluss-Sachen die Summenstoff - Analyse parallel zur Einzelstoffanalyse stehen, um ggf. diesen Synergieeffekt ableiten zu können.

Nachfolgend eine Übersicht über die Geruchsschwellen-Konzentrationen:

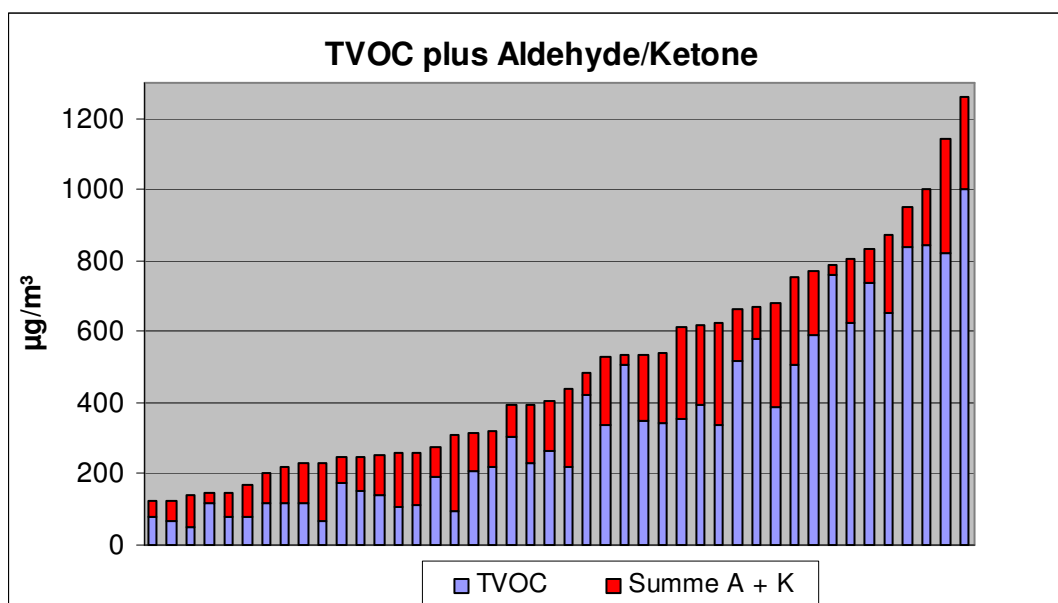
**Bild 3, Reizschwellen von Aldehyden**

Substanz	GfU 95 - 98						
	50%	75%	90%	95%	max.	arithm. MW	Geruchsschwellen
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
n-Pentanal	<	7,4	19,6	33	82	7	22
n-Hexanal	3,1	15,4	31	64	254	14,2	58
n-Heptanal	<	<	3,9	6,9	36	1,1	23
n-Octanal	<	3,4	9,8	13,4	31	2,6	7,2
n-Nonanal	4,3	9,8	17,7	24	35	7	13,5
n-Decanal	<	<	7,8	9,6	21	1,8	5,9

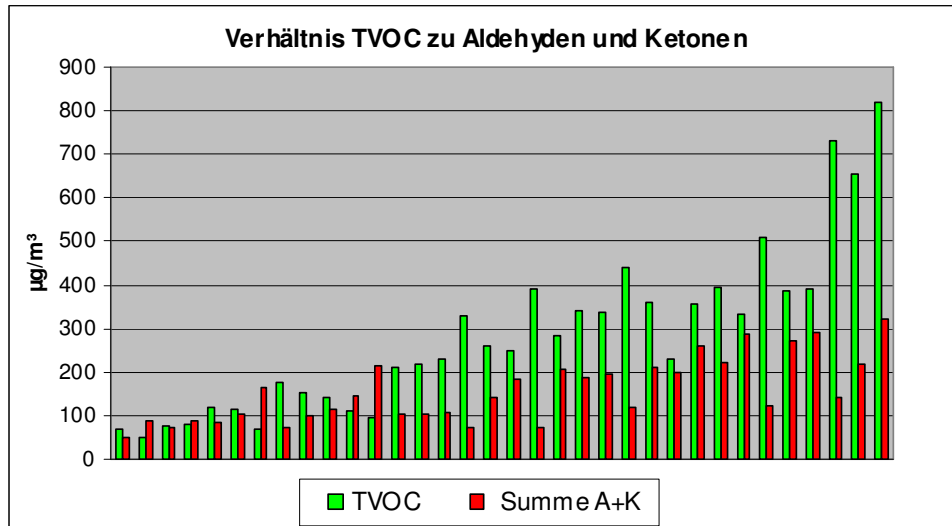
Nach den zunächst allgemeinen Ausführungen sollen nun einige Grafiken folgen, die in Messungen zwischen 2004 und 2007 die Anteiligkeit von Aldehyden und Ketonen im gesamten Schadstoffspektrum wiedergeben.

**Grafische Darstellung von diversen Raumlufuntersuchungen**

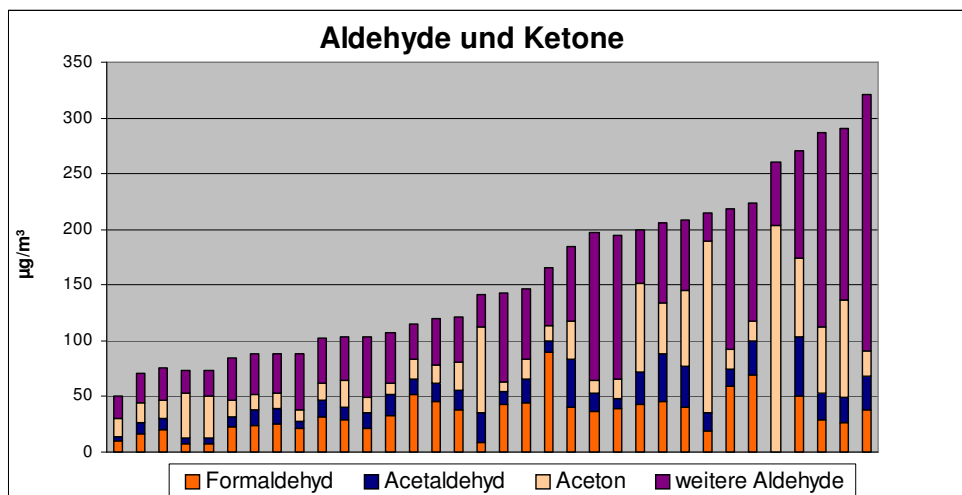
**Bild 4: Summe TVOC + Aldehyde + Ketone**



**Bild 5: Summe TVOC neben Summe Aldehyde + Ketone**



**Bild 6: Grafik Einzelkonzentrationen von Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton, Summe weiterer Carbonyle**



Hinweis auf Aceton

In Bild 6 wurden aus einer der zur Verfügung gestellten Messreihen diverse Aldehyde und Ketone mit ihren individuell gemessenen Konzentrationen dargestellt. Dabei soll insbesondere auf das cancerogene Acetaldehyd und auf das sowohl zu 100 % in Wasser als auch in organischen Lösemitteln lösliche ACETON hingewiesen werden. Insoweit kann das ACETON als idealer Lösevermittler zwischen der wässrigen Schleimhaut und dem organischen Luft-Schadstoffmix verstanden werden. Woher dieses ACETON stammen könnte (Nagellack, physiologischer Eigenproduktion oder Spaltprodukt aus Baustoff-Ausdünstungen) wäre einerseits zu prüfen. Andererseits wäre noch zu erforschen, ob und inwieweit dieses ACETON oder auch andere gut wasserlösliche Stoffe wie Methyl-Ethyl-Keton das Bindeglied zwischen Schadstoff und gesundheitlicher Betroffenheit sein könnte.

**Bild 7, Die Schadstoffbereiche zwischen 300 – 1000 µg/m³**

Wer	Zielwerte	Zwischenwerte	Handlungswerte
	µg/m³	µg/m³	µg/m³
Schleibinger	< 300	300 - 1.000?	> 1.000
Österr. AK Innenraumlufte, www.lebens- ministerium.at	< 300	300 - 700 durchschnittlich 700 - 1.000 leicht erhöht	1.000 - 3.000 deutlich erhöht >3.000 stark erhöht
Seifert	200-300	300 - 1.000 ?	1.000 - 3.000 kein längerfristiger Aufenthalt
AGÖF	300	300 - 1.000 ?	< 1.000

Die Tabelle unterscheidet zwischen

- Erwünschtem Zielwert ca. 300 µg/m³
- Flexiblen und plausibilitäts-orientiertem Zwischenbereich 300 - 1000 µg/m³
- Handlungs- oder Eingreifwert ab >1000 µg/m³

Die österreichischen Kollegen haben den Zwischenbereich verbal eingeteilt. Gleichwohl bleibt dieser Zwischenbereich insofern flexibel und spannungsreich, weil hier insbesondere die Sachkunde, das chemische Wissen, weitgehende Literaturkenntnisse und die plausible Heranziehung von Konzentrationen von Einzelstoffen angezeigt ist. Dieser Zwischenbereich dürfte auch in Zukunft nicht exakt in seinen Aus- und Einwirkungen auf Menschen mit Nennung von Teilsummen zu beschreiben sein. Es wird der „gutachterlichen Kunst“ eines Gutachters überlassen bleiben, die plausible Ableitung einer Belästigung, einer Gefährdung oder gar einer Gefahr zu belegen. Der Schadstoffmix und die daraus resultierende Wirkung auf das physiologische System (Synergie-Effekt) wird das entscheidende Kriterium einer Schadstoffbewertung bleiben. Ansonsten wäre der Begriff des Sachverständigen obsolet.

**Bild 8, Ein Beispiel aus der Gerichtsgutachter-Praxis**

Im Aug. 2005 erwarb ein Ehepaar eine Schlafzimmereinrichtung (Bett, Schrank, Nachttische, Konsole).

Im Okt. 2005 - zwei Monate später im Okt. 2005 - stellten die Eigentümer einen störenden lösemittelartigen Geruch fest.

Im März 2006 stellte ein Privatgutachter erhöhte Werte der C-Kette Butanal bis Decanal fest. Insbesondere auffällig war das Hexanal mit 30 µg/m³.

Im Sept 2006 – also 1 Jahr später - kam es zum Beweisbeschluss über die Tatbestände von Lösemittelgeruch als Geruchsbelästigung und Gesundheitsgefährdung.

Die Untersuchungsbefunde ergaben folgende Situation:

Ohne die speziell auf DNPH gesammelten Aldehyde und Ketone läge der VOC-Summenwert bei 699 µg/m³ bzw. der TVOC bei 892 µg/m³ -> Handlungsbedarf nur bedingt angezeigt.

Die Summe TVOC plus TA+K betrug > 1000 µg/m³ -> Handlungsbedarf ist angezeigt.

Anmerkung: Beim VOC- bzw. TVOC-Summenwert wurden jeweils die analysierten A+K-Konzentrationen subtrahiert.

**Diskussionsstoff:**

- Formaldehyd-Richtwert von  $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$  sollte überprüft werden wegen der allgemein beginnenden Befindlichkeit ab etwa  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .
- Aceton als Lösungsvermittler zwischen wässriger Phase (Schleimhaut) und organischen Raumlufschadstoffen sollte in seiner Wirkung geprüft werden.
- Die Zwischenbereich zwischen Zielwert  $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$  und Handlungswert  $> 1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$  bleibt weiterhin der gutachterlichen Erfahrung, dem Sachverstand, der weitgehenden Literaturkenntnis und einem gehörigen Teil von „Kunst“ überlassen.
- TA+K gehört zum Summenwert TVOC