Luftqualität und Zufriedenheit - Verbesserung von Innenraumluftqualität und Nutzerzufriedenheit durch Materialgeruchsverbesserung

Dr. Helmut Künzel zum 80. Geburtstag gewidmet

K. Breuer, F. Mayer, K. Sedlbauer*

Die Luftqualität in Innenräumen spielt für die Zufriedenheit der Raumnutzer eine entscheidende Rolle. Diese Zufriedenheit wird durch Luftverunreinigungen negativ beeinflusst, v. a. wenn sie sensorisch wahrnehmbar sind, die Luftqualität wird als schlecht empfunden. Eine Ursache dafür können Materialausdünstungen aus Einrichtungsgegenständen oder Boden- / Wand- / Deckenbestandteilen sein. Eine dadurch bedingte schlecht empfundene Luftqualität kann durch die gezielte geruchliche Optimierung von im Innenraum eingesetzten Materialien verbessert werden. Als Methoden zur Produktoptimierung kommen zwei analytische Verfahren zur Bestimmung geruchlicher Kenndaten von Materialien zum Einsatz - die Geruchsbewertung mittels Humanolfaktometrie und die Geruchsaufklärung mittels kombinierter humansensorischer und physikalisch-chemischer Analytik. Bei der Humanolfaktometrie werden Materialien in einer Prüfkammer unter streng definierten Randbedingungen (Temperatur, Feuchte, Luftwechsel) durch ein statistisch gesichertes Probandenkollektiv sensorisch bewertet. Bei der Geruchsaufklärung werden durch sensorische Untersuchung des Gasraums über einer Materialprobe (unter Umständen auch eines Lösungsmittelextrakts) durch Gaschromatographie-Olfaktometrie (Abriechen des Gasstroms am Ende einer Gaschromatographie-Säule) die geruchsbestimmenden Komponenten erfasst. Anschließend werden durch Verdünnungsexperimente die wichtigen von den unwichtigen Geruchsstoffen abgegrenzt, und die wichtigsten durch Identifizierungsexperimente in ihrer Struktur aufgeklärt. Diese Erkenntnisse werden zur Ermittlung von Geruchsstoffquellen (Rezeptur, Produktionsbedingungen) und zur Produktoptimierung eingesetzt. Dies trägt zu einer Verbesserung der empfundenen Luftqualität, zu mehr Zufriedenheit und größerem Wohlbefinden beim Verbraucher bei.

1 Einleitung

Saubere, trockene Luft besteht zu ca. 78 Vol. % aus Stickstoff, 21 Vol. % Sauerstoff, 0,9 Vol. % Argon und 0,03 Vol. % Kohlendioxid. Die restlichen 0,07 Vol. % setzen sich aus den anderen Edelgasen Neon, Helium, Krypton und Xenon sowie aus Wasserstoff zusammen. Je nach Luftfeuchtigkeit und Luftverschmutzung kommt es zu leichten Verschiebungen in der Zusammensetzung. Feuchte Luft kann in Abhängigkeit der Temperatur bis zu 3 Vol % Wasserdampf enthalten. Häufige Luftverunreinigungen in Industrieländern, v.a. aus Verbrennungsvorgängen sind Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Schwefeldioxid, Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid, Kohlenwasserstoffe, Halogenwasserstoffe, Partikel, organische Halogenverbindungen (Treibmittel), Pestizide und sonstige organische Verbindungen. Bei den organischen Verbindungen unterscheidet man zwischen sehr leicht flüchtigen organischen Verbindungen (very volatile organic compounds VVOC), flüchtigen organischen Verbindungen (volatile organic compounds VOC) und halbflüchtigen organischen Verbindungen (semi volatile organic compounds SVOC). Eine Untergruppe der organischen Verbindungen, die bei Innenraumluftverunreinigungen eine Rolle spielen können, stellen mikrobiellbürtige Substanzen (microbial volatile organic compound MVOC) dar. Diese treten z. B. bei einer Belastung von Innenräumen mit Schimmelpilzen auf. In der Luft enthaltene Verunreinigungen durch flüchtige organische Verbindungen werden durch den Menschen meist bewusst nicht wahrgenommen, es sei denn sie beeinflussen direkt die empfundene Luftqualität durch Reizung, z. B. der Geruchsrezeptoren in der Nase (geruchsaktive flüchtige organische Verbindungen - odoractive volatile organic compounds OVOC). Tabelle 1 zeigt eine Übersicht der verschiedenen Gruppen und nennt Beispiele.

Flüchtige organische Verbindungen			
VVOC Sdp.: < 50 °C	**VOC** Sdp.: 50 °C – 260 °C		**SVOC** Sdp.: 260 °C – 400 °C
		MVOC	
Lösungsmittel, Treibmittel, Halogenkohlenwasserstoffe	Lösungsmittel, Restmonomere, Terpene / Terpenoide	1-Octen-3-ol, 2-Octen-1-ol, 3-Methylfuran	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, Weichmacher
Diethyether, Pentan, Formaldehyd, Acetaldehyd	Ethanol, Benzol, Toluol, Xylole, Ethylbenzol, Styrol, Terpentin, Pinen	Ethanol …	Pestizide, Biozide, Phthalate
Geruchsstoffe (OVOC)			
Methanthiol	Octanal	3-Methylbutansäure	Vanillin

Tabelle 1: Unterteilung der flüchtigen organischen Verbindungen nach Siedepunkt (VVOC, VOC, SVOC), Herkunft (MVOC) bzw. Geruchsaktivität (OVOC)

* Dr. rer. nat. Klaus Breuer, Dr. rer. nat. Florian Mayer, Prof. Dr.-Ing. Klaus Sedlbauer, Fraunhofer-Institut für Bauphysik

Während der Kohlendioxidgehalt in der Luft unter ungünstigen Bedingungen auch in Innenräumen kurzfristig bis in den einstelligen Vol. % Bereich ansteigen kann (Maximale Arbeitsplatzkonzentration MAK 0,5 Vol. %), liegen Verunreinigungen mit organischen Verbindungen im Bereich von 0,02 Vol. % bis 0,0001 Vol. %. Eine Übersicht mit häufigen Raumluftverunreinigungen und mittleren Konzentrationen zeigt Tabelle 2.

Substanzklasse	Typische Vertreter	Konzentration in Innenraumluft [µg/m³]
Summe n-Alkane 1)	Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Decan, Undecan, Dodecan, Tridecan	54,3
Summe Isoalkane 1)	Isohexane, Isoheptane, Isooctane, Isononane	25,9
Summe Cycloalkane 1)	Methylcyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclohexan	13,8
Summe Aromaten 1)	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, o-/ m-/ p-Xylol, Styrol, Iso-/ n-Propylbenzol, 2-/ 3-/ 4-Ethyltoluol, 1,2,3-/ 1,2,4-/ 1,3,5-Trimethylbenzol, Naphthalin	133,9
Summe Terpene 1)	α-Pinen, β-Pinen, α-Terpinen, Limonen	27,7
Summe Carbonyle 1)	Ethylacetat, n-Butylacetat, Isobutylacetat, Methylethylketon, 4-Methyl-2-pentanon, Hexanal	20,3
Summe Alkohole 1)	n-Butanol. Isobutanol, Isoamylalkohol, 2-Ethylhexanol	5,2
Summe chlorierte Kohlenwasserstoffe 1)	1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen, 1,4-Dichlorbenzol	22,2
Summe aller VOC 1)	–	336
Formaldehyd 2)	–	49,4

Quelle: Umweltbundesamt, Umwelt-Survey 1985/86
1) Stichprobenumfang N=479
2) Stichprobenumfang N=329, In 11 von 329 Haushalten (4,8%) war der Richtwert für Formaldehyd von 0,1 ppm (0,12 mg/m³) überschritten.

Tabelle 2: Flüchtige organische Verbindungen (VOC) [µg/m³] einschließlich Formaldehyd in der Innenraumluft (geometrisches Mittel)

In der Innenraumluft findet sich eine Vielzahl von organischen Verbindungen, die einzeln betrachtet u. U. unter vorgegebenen Richtwerten liegen, in Summe aber vielleicht doch Konzentrationen erreichen können, bei denen es zu gesundheitlichen Beschwerden kommen kann. Daher wurden vom Umweltbundesamt [1] Bewertungsmaßstäbe für die Beurteilung der Innenraumluftqualität mit Hilfe der Gesamtsumme der flüchtigen organischen Verbindungen (total volatile organic compounds TVOC) erarbeitet:

- In Räumen mit TVOC-Konzentrationen zwischen 10 und 25 mg/m³ ist ein Aufenthalt allenfalls vorübergehend täglich zumutbar (derartige Konzentrationen können im Falle von Renovierungen vorkommen).
- In Räumen, die für einen längerfristigen Aufenthalt bestimmt sind, sollte auf Dauer ein TVOC-Wert im Bereich von 1-3 mg/m³ nicht überschritten werden.
- Ziel sollte es sein, in Innenräumen im langzeitigen Mittel eine TVOC-Konzentration von 0,2-0,3 mg/m³ zu erreichen bzw. nach Möglichkeit sogar zu unterschreiten.

Die meisten der genannten flüchtigen organischen Substanzen sind in der Regel in typischen Raumluftkonzentrationen durch den Raumnutzer nicht wahrnehmbar. Erst wenn einzelne Reizstoffe in größeren Konzentrationen auftreten oder ein Raumnutzer besonders sensibel ist, können u. U. Reizungen, von Augen, Nase, Rachen, Haut auftreten. Die Bedeutung von Luftverunreinigungen im Innenraum und der Schutz der Bewohner vor gesundheitsgefährdenden oder allergieauslösenden Stoffen ist von der Gesetzgebung und den Herstellern von Produkten für die Innenraumanwendung längst erkannt worden. Bauprodukte müssen für ihre Zulassung bestimmte Kriterien hinsichtlich emittierender organischer Substanzen erfüllen. Vom Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten (AgBB) ist ein Untersuchungs-Schema zur gesundheitlichen Bewertung von VOC und SVOC Emissionen aus Bauprodukten erarbeitet worden [2], das seit kurzem in den Zulassungsgrundsätzen des Deutschen Instituts für Bautechnik (DIBt) [3] verankert ist, zunächst nur für Bodenbeläge in Aufenthaltsräumen, zukünftig soll es aber auch auf andere Innenraumprodukte ausgedehnt werden (Bild 1).

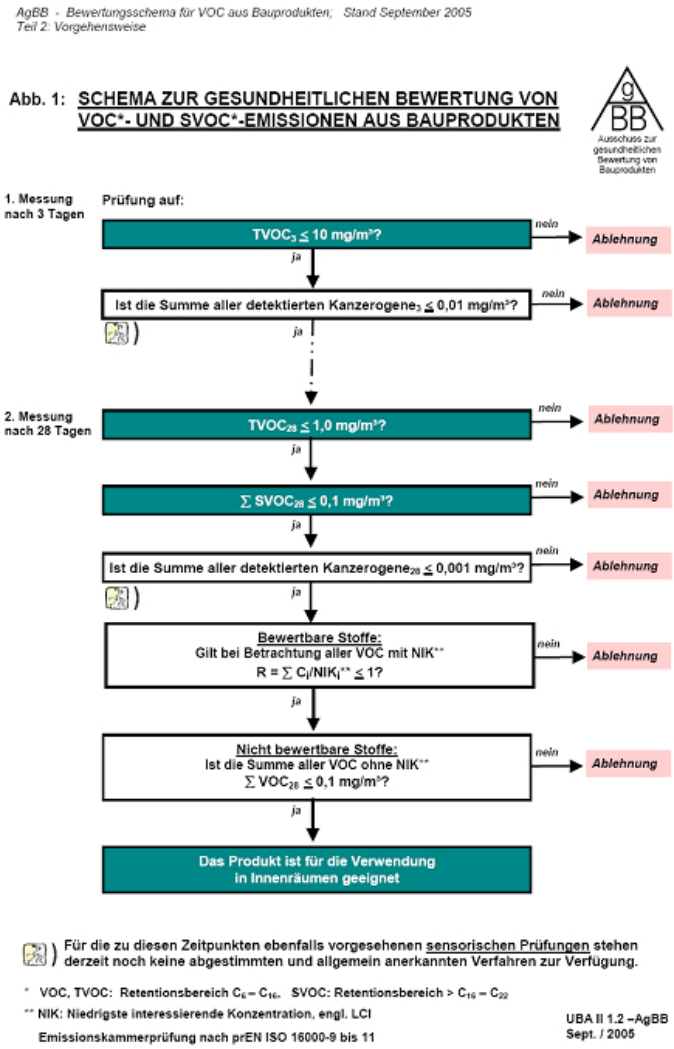

Bild 1: AgBB Schema

Wie anhand der markierten Platzhalter zu erkennen ist, sind für die Zulassung eines Produkts auch sensorische Prüfungen vorgesehen, für die allerdings bis zum jetzigen Zeitpunkt keine abgestimmten und allgemein anerkannten Verfahren zur Verfügung stehen. Grund für die bevorstehende Einführung von sensorischen Prüfungen ist die Erkenntnis, dass häufig nicht die hohen Konzentrationen von sensorisch nicht wahrnehmbaren organischen Verbindungen Auslöser von Beschwerden sind, sondern Belästigungen durch geruchsaktive Substanzen, die vom Verbraucher / Raumnutzer wahrgenommen werden und Ängste vor gesundheitlicher Beeinträchtigung implizieren. Geruchsbelästigungen im Innenraum sind zwar störend, die

Substanzkonzentrationen, die die Geruchswahrnehmung auslösen, liegen aber häufig im Spurenbereich (ppb bzw. ng/L Bereich). Geruchsstoffe besitzen meist niedrige Geruchsschwellen und können durch den sensiblen Detektor menschliche Nase in kleinsten Mengen detektiert werden. Den Einfluss einer schlechten empfundenen Luftqualität auf den Prozentsatz Unzufriedener zeigt Bild 2 [4]. Diese Korrelation wurde von P. O. Fanger Ende der 80er Jahre aufgestellt. Die verwendete Messgröße der empfundene Luftqualität (decipol) wurde ebenfalls von P. O. Fanger eingeführt [5]. Näheres dazu findet sich bei den Bewertungsgrößen unter Methode "Kontrollierte Humanolfaktometrie".

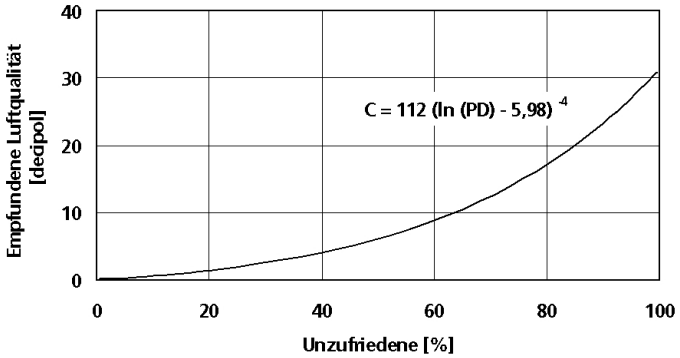

Bild 2: Zusammenhang von empfundener Luftqualität [C, decipol] und dem Prozentsatz Unzufriedener [Percentage Dissatisfied PD]

Verschiedene Untersuchungen von Baumaterialien verdeutlichen, dass es häufig keinen Zusammenhang zwischen hohen Emissionswerten (Gesamtemission an flüchtigen organischen Verbindungen TVOC-Wert - Total Volatile Organic Compounds) und der empfundenen Luftqualität gibt (Bild 3). Produkte mit hohen Emissionswerten können geruchlich unauffällig sein, während emissionsarme Produkte durchaus einen deutlichen Geruch aufweisen können. Eine Verringerung der Gesamtemissionen (um den bestehenden Kriterien z. B. des AgBB-Schemas gerecht zu werden) bedeutet nicht notwendigerweise auch eine Verringerung des Geruchs.

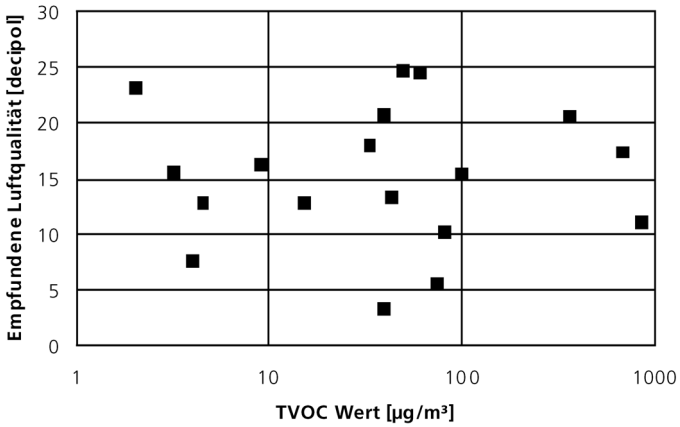

Bild 3: Nicht-Zusammenhang zwischen der Gesamtemission an flüchtigen organischen Verbindun-gen (TVOC) und der empfundenen Luftqualität von 18 Bauprodukten

Quellen für geruchsaktive Verbindungen im Innenraum können Luftverunreinigungen von außen, Emissionen von Menschen und deren Tätigkeiten (Bioeffluenten wie z. B. Schweiß oder Kochgerüche) oder im Innenraum verbaute Materialien sein. Beispiele von geruchsaktiven Substanzen, die in Materialien gefunden worden sind, ihre Geruchsschwellen und Quellen aus dem Lebensmittelbereich zum Vergleich zeigt Tabelle 3.

Geruchsstoff	Geruchs-qualität	Geruchs-schwelle [ng/l Luft]	Mögliche Quellen (exemplarisch)	
			Material	Lebensmittel
Styrol	stechend	670	Kunststoffe, Lacke	-
α-Pinen	holzig, terpenig	35	Hölzer, Möbel, Bodenbeläge	Lorbeer, Wacholder
Octanal	seifig, citrusartig	6	Putz-, Pflegemittel, Wachse, Öle	Fette, Öle
3-Methylbutanal	malzig	3	Lacke	Malz, Brot
E-2-Nonenal	fettig	0,1	Fette, Wachse, Öle	Fette, Öle
E,E-2,4-Decadienal	fettig	0,04	Fette, Wachse, Öle	Fette, Öle, Pommes Frites
2,3-Butandion	butterartig	15	Lacke	Butter
1-Octen-3-on	pilzartig	0,03	Fette, Öle	Champignons
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon	süß	1,0	Kunststoffe	Erdbeeren, Zuckerwatte
Methanthiol	faulig	2	Kunststoffe	Kohl
Diethyldisulfid	kohlartig	2	Kunststoffe	Durian
Ethylpentanoat	fruchtig	0,2	Kunststoffe	Apfel
Ethyl-2-methylbutanoat	fruchtig	0,06	Kunststoffe	Ananas
o-Kresol	phenolisch	0,3	Kunststoffe	Sherry, Nüsse
2-Methoxyphenol	rauchig	0,1	Kunststoffe	Speck
2-Ethyl-3,5-dimethyl-pyrazin	erdig	0,007	Kunststoffe	Schokolade, Kaffee
2-Isopropyl-3-methoxy-pyrazin	paprika-artig	0,0005	Kunststoffe	Paprika, Erbse
2-Acetyl-1-pyrrolin	röstig	0,02	Kunststoffe	Reis, Popcorn

Tabelle 3: Beispiele von Geruchsstoffen aus Materialien in Innenräumen [6]

Fällt ein Material für die Innenraumanwendung durch seinen Geruch auf, so geht davon zwangsläufig noch keine Gefahr für den Nutzer aus, es besteht aber eine u. U. erhebliche Beeinträchtigung des Wohlbefindens. Es liegt somit im Interesse der Hersteller Produkte herzustellen, anzubieten und zu vertreiben, die nicht nur die Anforderungen der Gesetzgeber und ihre Vorgaben hinsichtlich Emissionsgrenzwerten erfüllen (AgBB-Schema), sondern auch den Ansprüchen der Verbraucher gerecht werden, ihr Wohlbefinden nicht zu beeinträchtigen. Bei der Untersuchung geruchsauffälliger Produkte im Hinblick auf eine Optimierung kommen zwei Methoden zum Einsatz, die Geruchsbewertung mittels Humanolfaktometrie und die Geruchsaufklärung mittels kombinierter humansensorischer und physikalisch-chemischer Analytik. Für die Erfassung und Bewertung von Materialgerüchen bedarf es reproduzierbarer Methoden.

Der Geruch von Materialien ist bislang ein Zufallsprodukt der industriellen Fertigung und hängt in der Regel von der Rezeptur, also den Zutaten, und dem Herstellungsprozess, den Produktionsbedingungen, ab. Die genaue Struktur der geruchsverursachenden Substanzen ist häufig nicht bekannt, da herkömmliche Methoden, die zur Erfassung von Stoffemissionen eingesetzt werden, nicht sensitiv und nicht selektiv genug sind, solche Verbindungen, die häufig auch nur in Spurenkonzentrationen auftreten, zu detektieren. Selbst die routinemäßig eingesetzte Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) bietet meist nicht die notwendige Sensitivität. Die genaue Kenntnis der Struktur der geruchsaktiven Substanzen ist aber Voraussetzung für Rückschlüsse auf mögliche Quellen und Entstehungsbedingungen und damit für die Produktoptimierung durch Rezeptur- und Prozessveränderungen.

2 Methoden

2.1 Kontrollierte Humanolfaktometrie

Die humanolfaktometrische Bewertung der Geruchsemission von Materialien wird in Anlehnung an Prüfkammerexperimente mit Bauprodukten nach DIN ISO 16000-9 [7] (früher DIN EN 13419-1), durchgeführt [8]. Dazu wird der Abluftstrom der Prüfkammer mit einem Volumenstrom von 3,2 m³/h über ein sogenanntes Olfaktometer [8], einzelnen Probanden unter kontrollierten Temperatur- und Luftfeuchtebedingungen (23 °C, 50 % r.F.) von Prüfkammer- und Umgebungsluft dargeboten (Bild 4, Bild 5).

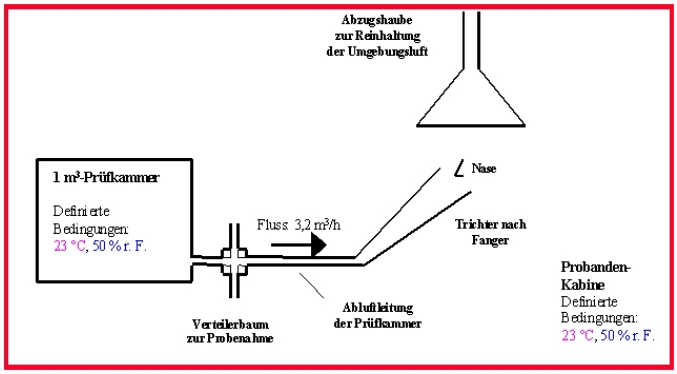

Bild 4: Schematische Darstellung zur Durchführung humanolfaktometrischer Bewertungen an einer Emissionsprüfkammer.

Bild 5: Probandin beim Abriechen von Probenluft aus einer 1 m³ Prüfkammer

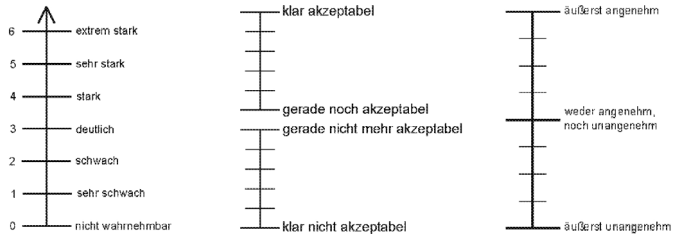

Bild 6: Bewertungsskalen zur Ermittlung der olfaktometrischen Messgrößen Intensität, Akzeptanz und Hedonik einer Probe.

Die aus der Prüfkammer ausströmende Luft wird von einem Probandenkollektiv (Panel) hinsichtlich

- Geruchsintensität
- hedonischer Geruchswirkung, und
- Akzeptanz

sensorisch geprüft und auf einem Fragebogen (Bild 6) bewertet. Für starke Gerüche kann mit dieser Methode auch die Geruchsschwelle [8] ermittelt werden.

Die Geruchsintensität wird in Anlehnung an die VDI Richtlinie 3882 Blatt 1 [9] anhand einer Skala von 0 bis 6 ermittelt, wobei der Intensitätsstufe 0 die verbale Kategorie „nicht wahrnehmbar“ und der Intensitätsstufe 6 „extrem stark“ zugeordnet wird. Zur Auswertung wird die Anzahl der Nennungen einer Intensitätsstufe über alle Probanden L(I=M) erfasst. Daraus lässt sich die Anzahl der Überschreitungen von einzelnen Intensitätsstufen L(I>M) nach Gleichung (1) berechnen.

$$L(I > M) = N - \sum_{m=0}^{M} L(I = m) \qquad (1)$$

I	Intensitätsstufe [-]
M	Fortlaufende Intensitätsstufe (M=0...6) [-]
L(I>M)	Anzahl der Überschreitungen der Intensitätsstufe M über alle Probanden [-]
N	Anzahl der Probanden [-]
$\sum_{m=0}^{M} L(I = m)$	Summe der Nennungen über alle Intensitätsstufen (I=0 bis I=M) über alle Probanden [-]
m	Laufindex

Nach Division durch die Anzahl der Probanden erhält man die Häufigkeit für die Überschreitung der einzelnen Intensitätsstufen H(I>M) (siehe Gleichung (2)).

$$H(I > M) = \frac{L(I > M)}{N} \qquad (2)$$

H(I>M)	Häufigkeit der Überschreitung der Intensitätsstufe M über alle Probanden [-]
I	Intensitätsstufe [-]
L (I>M)	Anzahl der Überschreitungen der Intensitätsstufe M über alle Probanden [-]
N	Anzahl der Probanden [-]

Es wird die Häufigkeit der Überschreitung der Intensitätsstufen über den Intensitätsübergängen aufgetragen. Durch Probitanalyse wird derjenige Intensitätsübergang ermittelt, der mit einer Häufigkeit von 50 % genannt wurde. Das Ergebnis ist ein Zahlenwert, der auf die ursprüngliche Intensitätsskala rückübertragen werden kann. Nach Rundung kann auch eine verbale Kategorie entsprechend der Skala angegeben werden.

Die hedonische Geruchswirkung, die Eigenschaft eines Geruchs angenehm oder unangenehm auf einen Probanden zu wirken, wird in Anlehnung an VDI Richtlinie 3882 Blatt 2 [10] ermittelt. Die Prüfkammerluft wird auf einer Skala von -4 („äußerst unangenehm“) bis +4 („äußerst angenehm“) bewertet. Der Nullpunkt wird mit „weder angenehm noch unangenehm“ bezeichnet.

Die mittlere hedonische Bewertung des Geruchs wird wie folgt ermittelt. Die Nennungen L_j jeder hedonischen Kategorie j werden addiert (-4 = j = 4) und daraus die relativen Summenhäufigkeiten H_j der einzelnen Kategorien mit

Gleichung (3) errechnet.

$$H_j = \frac{L_j}{L} \tag{3}$$

H_j relative Summenhäufigkeit der Nennung von Kategorie j [-]

L Anzahl der Nennungen über alle Kategorien [-]

L_j Anzahl der Nennungen der Kategorie j [-]

Es lässt sich nun ein Histogramm erstellen, indem die relativen Summenhäufigkeiten über den zugehörigen Kategorien aufgetragen werden. Als Kennwerte der Messung werden die Koordinaten des Flächenschwerpunktes des Histogramms H_s und H_c nach Gleichung (4) und (5) berechnet.

$$H_s = \frac{1}{2} \cdot \sum_{j=-4}^{+4} H_j^2 \tag{4}$$

$$H_c = \sum_{j=-4}^{+4} (H_j \cdot j) \tag{5}$$

H_c Koordinate des Flächenschwerpunkts auf der Achse der hedonischen Kategorie [-]

H_j relative Summenhäufigkeit der Nennung von Kategorie j [-]

H_s Koordinate des Flächenschwerpunkts auf der Achse der relativen Summenhäufigkeit [-]

j hedonische Kategorie (-4 = j = 4) [-]

H_c gibt die Koordinate des Flächenschwerpunktes auf der Achse der hedonischen Kategorien an. Dieser Wert stellt das Ergebnis der Messung dar. H_s ist ein Maß für die Streuung der Messung. Je kleiner H_s ist, desto mehr Kategorien wurden genannt. Aufgrund der Variation der Skala ist der kleinstmögliche Wert für H_s 0,055. Er wird erreicht, wenn alle Kategorien gleich oft genannt werden. Der größte Wert, der auftritt, wenn nur eine Kategorie bei allen Nennungen belegt wird, ist 0,5.

Die Akzeptanz wird nach Clausen [11] auf einer Skala von -1 („klar nicht akzeptabel“) bis +1 („klar akzeptabel“) bewertet. Sowohl „gerade noch akzeptabel“, als auch „gerade nicht mehr akzeptabel“ entsprechen dem Wert 0.
Das Ergebnis der Bewertung ist die Akzeptanz A. Mit ihr kann nach Gleichung (6) der Anteil der Unzufriedenen PD berechnet werden. Über Gleichung (7) kann dann die empfundene Luftqualität C berechnet werden [12].

$$PD = \frac{e^{-0,18-5,28 \cdot A}}{1 + e^{-0,18-5,28 \cdot A}} \cdot 100 \tag{6}$$

PD Anteil der Unzufriedenen [%]

A Akzeptanz [-]

$$C = \frac{112}{(\ln(PD) - 5,98)^4} \tag{7}$$

C empfundene Luftqualität [decipol]

PD Anteil der Unzufriedenen [%]

Die entsprechende Kurve ist in Bild 2 der Einleitung graphisch dargestellt.

Das Konzept der empfundenen Luftqualität [5] wurde von P.O. Fanger mit dem Ziel entwickelt, ein Bewertungskriterium für die Belastung der Raumluft durch Geruchsstoffe zu erhalten. Als Grundlage des Maßstabs dienen die von einem durchschnittlichen Menschen in thermischer Ausgeglichenheit abgegebenen geruchsaktiven Substanzen (Bioeffluenten). Die von dieser Person ausgehende Emissionsrate an Geruchsstoffen entspricht 1 olf. Bezogen auf einem Raum, der mit 1 l/s belüftet wird, stellt sich nach einer vom Raumvolumen abhängigen Zeit die empfundene Luftqualität 1 pol ein. Da 1 pol einen großen Wert darstellt, findet er in der Praxis kaum Anwendung. Stattdessen wird die empfundene Luftqualität in decipol angegeben, was einer Lüftungsrate von 10 l/s in o.g. Raum entspricht.

Entscheidend für die statistische Sicherheit von humansensorisch gewonnenen Werten ist die Anzahl der Probanden. Je größer deren Zahl, desto höher ist die Ergebnissicherheit. Den Zusammenhang zwischen Probandenzahl und Standardabweichung zeigt Bild 7 für ein 50 Personen umfassendes untrainiertes (naives) Probandenkollektiv und die drei Bewertungsgrößen Geruchsintensität, hedonische Geruchswirkung und empfundene Luftqualität. Um ein Ergebnis mit einer Standardabweichung von weniger als 10% zu erhalten, braucht man bei einer Intensitätsbewertung mindestens 6 naive Probanden, bei einer Bewertung der empfundenen Luftqualität mindestens 25 und bei einer Bewertung der Hedonik mindestens 30 naive Probanden. Bei einer Reduzierung der Probandenzahl erfolgt schnell ein Anstieg der Messwertunsicherheit. Allerdings lässt sich die Probandenzahl bei Verwendung eines trainierten Panels nach Fanger z. T. deutlich reduzieren (z.B. bei der Bewertung der empfundenen Luftqualität auf 8 Probanden) [13]. Einem geringeren Personalaufwand bei der Bewertung steht dann allerdings ein erhöhter Zeitaufwand bei Panelauswahl, -training und „-pflege“ gegenüber.

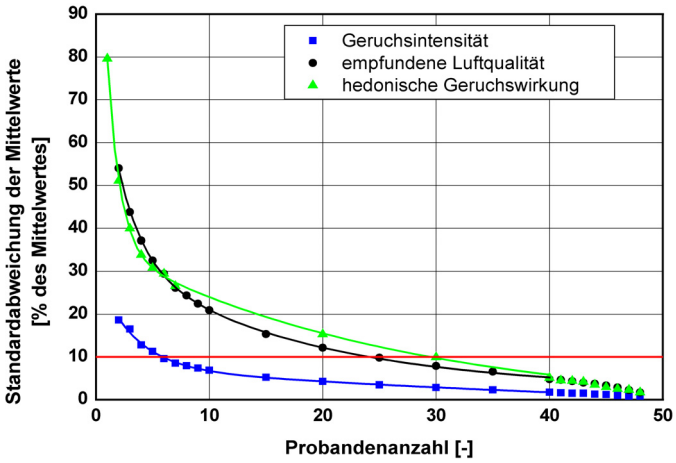

Bild 7: Zusammenhang zwischen Probandenzahl und Standardabweichung für die humanolfaktometrische Bewertung von Geruchsintensität, hedonischer Geruchswirkung und empfundener Luftqualität (naives Panel)

Geruchsbewertung ist, wenn sie mit einem angemessenen Aufwand betrieben wird, kein subjektives "Orakeln", sondern eine wissenschaftlich fundierte Messung.

2.2 Geruchsanalytik

Die stoffliche Aufklärung von Materialgerüchen erfolgt mit Hilfe der Gaschromatographie-Olfaktometrie (GC-O). Die GC-O, vereinfacht auch "GC-Sniffing" genannt, ist eine Methode, um in einem komplizierten Gemisch flüchtiger Verbindungen geruchsaktive von geruchslosen Substanzen zu unterscheiden [14]. Dazu wird die gesamte Mischung der flüchtigen Verbindungen, in einem bestimmten Gasraum-Volumen über der Probe (u. U. auch im aufgereinigten organischen Lösungsmittelextrakt der Probe) über Gaschromatographie in die einzelnen Komponenten aufgetrennt und der am Ende der Gaschromatographiesäule effluierende Gasstrom zwischen einem Flammenionisationsdetektor und der Nase einer Testperson aufgeteilt. Durch Abriechen des Säuleneffluenten, indem die menschliche Nase als sensibler Detektor verwendet wird, können geruchsaktive Substanzen in einer komplizierten Mischung selektiv erkannt und der entsprechende Peak oder, bei keinem Detektor-Signal, die entsprechende Stelle im Chromatogramm des Flammenionisationsdetektors markiert werden. Durch schrittweises Verdünnen der untersuchten Mischung flüchtiger Verbindungen ist es darüberhinaus möglich, die Geruchsstoffe festzustellen, die den größten Beitrag zum Geruch der untersuchten Probe leisten [15, 16, 17], nämlich die, die in der größten Verdünnung noch geruchlich wahrzunehmen sind. Wird für jede Verbindung in einem Lösungsmittel-Extrakt die Geruchsqualität und die Verdünnung, bis zu der man die Verbindung gerochen hat, angegeben, spricht man von „Aromaextrakt-Verdünnungsanalyse“ (AEVA) [15]; werden bestimmte Gasvolumina untersucht und schrittweise reduziert, so spricht man von „Aroma-Verdünnungsanalyse“ (AVA) [16], und wenn darüberhinaus noch die Dauer des Geruchseindrucks bewertet wird, von „Charm-Analyse“ (Combined hedonic response measurement) [17]. Die GC-O in Verbindung mit einer der genannten Verdünnungsmethoden wird seit Jahren erfolgreich angewandt, Aromastoffe von Lebensmitteln zu untersuchen [18]. Die stoffliche Identifizierung der wichtigsten Geruchsstoffe erfolgt durch die Geruchsqualität, durch die Bestimmung der Retentionsindices auf zwei unterschiedlich polaren Kapillarsäulen und, soweit möglich durch Massenspektren, jeweils im Vergleich zu den Referenzsubstanzen. Nebenstehend das Schema der GC-O sowie eine Probandin beim Abriechen in Bild 8.

3 Anwendung

An zwei Beispielen soll gezeigt werden, wie die Kombination von kontrollierter Humanolfaktometrie und Geruchsanalytik zur Optimierung von Materialien, die für den Einsatz im Innenraum vorgesehen waren, erfolgreich beigetragen hat.

Beispiel A:

Ein Produkt für den Einsatz in Innenräumen sollte aus einem neuen Kunststoff hergestellt werden. Bevor die großtechnische Produktion begonnen wurde, sollten die geruchlichen Eigenschaften des neuen Werkstoffs erfasst, dokumentiert und bewertet werden.

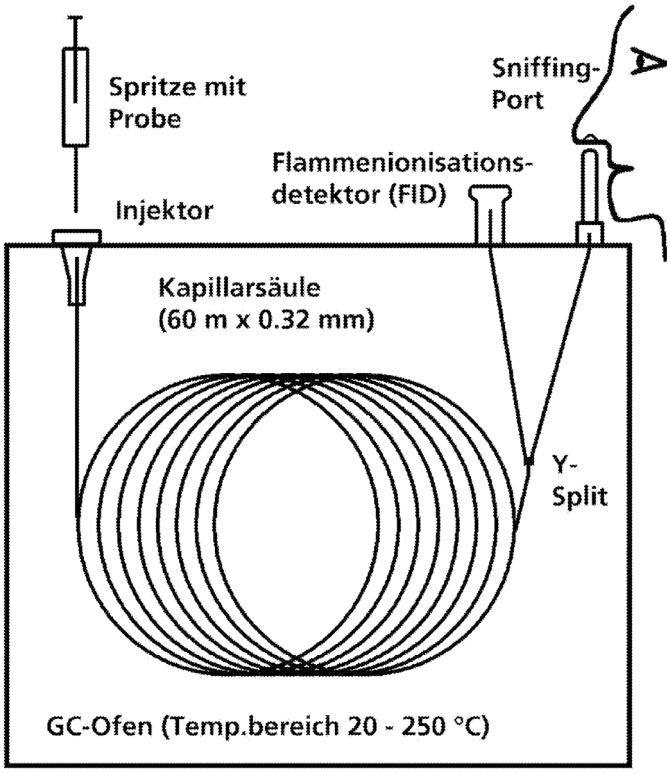

Bild 8: Schema der Gaschromatographie-Olfaktometrie; eine Probandin beim Abriechen

Kontrollierte Humanolfaktometrie:

Der neue Werkstoff wurde im Prüfkammerexperiment humanolfaktometrisch bewertet. Als Vergleich diente ein anderer Kunststoff, der für ähnliche Anwendungen eingesetzt wird, sich aber in Ausgangsmaterial, physikalischen Eigenschaften und Preis unterscheidet.
Dabei schnitt das neue Material deutlich schlechter ab.

	Geruchsintensität	Hedonische Wirkung	Empfundene Luftqualität [decipol]
Vergleichsmaterial	2,6	-1,2	11,8
Neues Material	3,7	-2,5	21,0

Es roch intensiver, unangenehmer und die empfundene Luftqualität wurde doppelt so schlecht bewertet. Als Folge des humansensorischen Ergebnisses wurde eine Geruchsanalytik durchgeführt, mit dem Ziel stoffliche Ansatzpunkte für eine Materialoptimierung aufzuzeigen.

Geruchsanalytik:

Das neue Material wurde mittels Gaschromatographie-Olfaktometrie untersucht und die geruchsaktiven Stoffe wurden lokalisiert (Bild 9).

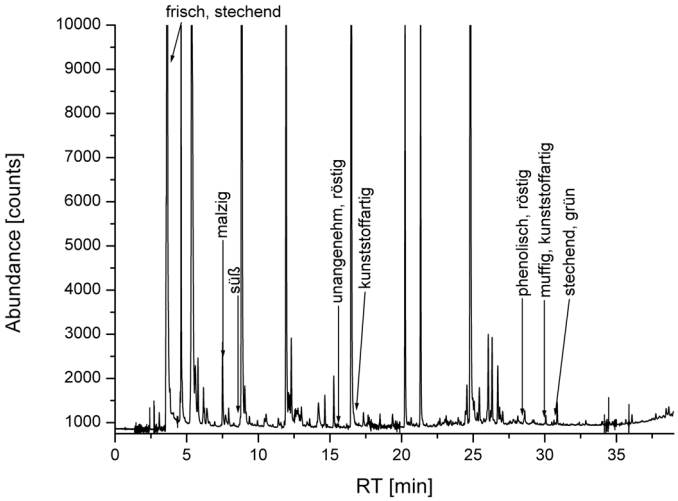

Bild 9: GC-O Chromatogramm einer Gasraum-Probe des neuen Materials (mittlere Konzentration, HP-5 Kapillarsäule)

Durch Verdünnungsexperimente ließ sich herausarbeiten, dass die wichtigsten Stoffe, die zum Geruch des Materials beitrugen, die drei im Chromatogramm ganz rechts detektierten Substanzen waren (Retentionsbereich 28-31 min). Die Untersuchungen zur Identifizierung der genannten Verbindungen erfolgten aus dem aufgereinigten, hochvakuumdestillierten Diethylether-Extrakt einer Materialprobe über multidimensionale Gaschromatographie-Olfaktometrie-Massenspektrometrie (MD-GC-O-MS):

Geruchsqualität	Kovats-Index [1]		Verbindung
	HP-5	DB-1701	
Phenolisch, röstig	1117	1287	2,6-Dimethylphenol
Muffig, kunststoffartig	1170	1242	2,4,6-Trimethylanisol
Stechend, grün, erbsig	1198	1275	substituiertes Methoxypyrazin

[1] Kovats-Index = relative Retentionszeit im Verhältnis zu den n-Alkanen C5 (Pentan, KI=500) bis C16 (Hexadecan, KI=1600) [19]

Die gewonnene Erkenntnis wurde mit dem Materialhersteller diskutiert, woraufhin die Optimierung von Rezeptur/Produktionsprozess erfolgte und eine Charge eines optimierten Materials hergestellt wurde.

Kontrollierte Humanolfaktometrie:

Die Überprüfung der geruchlichen Kenndaten des optimierten Materials bestätigte die erzielte Geruchsverbesserung.

	Geruchsintensität	Hedonische Wirkung	Empfundene Luftqualität [decipol]
Vergleichsmaterial	2,6	-1,2	11,8
Neues Material	3,7	-2,5	21,0
Optimiertes neues Material	2,9	-1,7	14,5

Das optimierte neue Material roch weniger intensiv und weniger unangenehm als das neue nicht optimierte Material. Auch die empfundene Luftqualität wurde besser bewertet. Das optimierte neue Material wurde annähernd so gut bewertet wie das Vergleichsmaterial. Die großtechnische Produktion konnte beginnen.

Durch die Geruchsanalytik mittels Gaschromatographie-Olfaktometrie konnte außerdem belegt werden, dass nach der Materialoptimierung von den drei oben genannten hauptverantwortlichen Geruchsstoffen der stechende, grüne fast gänzlich verschwunden war und die beiden anderen in deutlich geringerer Konzentration vorlagen.

Beispiel B:

Ein polymeres Kunststoffmaterial das für Innenraumanwendungen vorgesehen war, fiel durch einen intensiven röstigen, süßen, stechenden, kunststoffartigen Geruch auf und war daher für die vorgesehene Anwendung nicht geeignet. Folglich wurde das Material auf die dafür verantwortlichen Geruchsstoffe hin analysiert. Dies geschah mittels Gaschromatographie-Olfaktometrie von Gasraumproben über dem Material als auch von einem hochvakuumdestillierten Diethylether-Extrakt nach oben beschriebenen Verfahren. Das untersuchte Gasraumvolumen wurde schrittweise reduziert, bis im geringsten Volumen nur noch die wichtigsten Geruchsstoffe detektiert werden konnten. Das Chromatogramm der 10 mL Gasraumprobe ist in Bild 10 dargestellt, die dabei wahrgenommenen acht Geruchseindrücke, hervorgerufen durch die wichtigsten acht Geruchsstoffe, sind durch Pfeile markiert. Das Ergebnis wurde durch Wiederholung der Analyse auf einer Chromatographiesäule anderer Polarität überprüft. Die Substanzen wurden anschließend durch Vergleich der Geruchsqualität und ihrer Retentionsindices auf den beiden Chromatographiesäulen in Übereinstimmung mit authentischen Referenzverbin-dungen identifiziert.

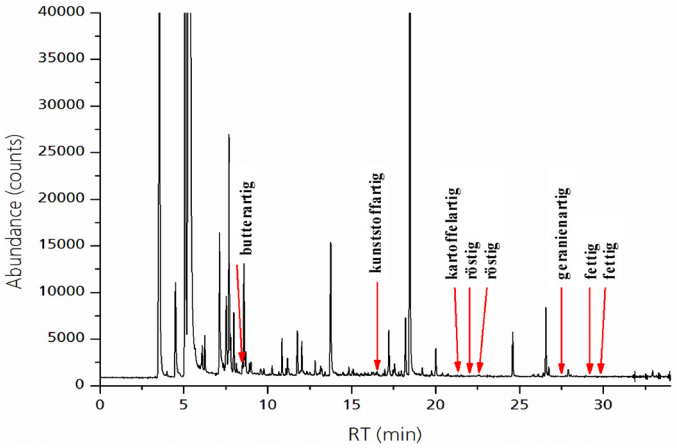

Bild 10: GC-O Chromatogramm einer 10 mL Gasraumprobe eines geruchsintensiven Materials auf einer HP-5 Kapillare, die wichtigsten acht Geruchsstoffe sind markiert

Die Identität der Geruchsstoffe konnte später durch Analyse des Lösungsmittelextrakts mittels Multidimensionaler Gaschromatographie-Olfaktometrie-Massenspektrometrie (MDGC-O-MS) und dabei erhaltener Massenspektren bestätigt werden. Es kann allerdings auch vorkommen, dass die Konzentrationen einzelner Geruchsstoffe zwar groß genug für die Detektion mit der menschlichen Nase sind, aber zu gering für die Detektion mit technischen Detektoren. Die wichtigsten Geruchsstoffe des Polymermaterials

sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Geruchsqualität	Kovats-Index (HP-5) [1)]	Geringstes Gasraumvolumen [mL] für Detektion		Verbindung
		Geruchsintensives Material	Geruchsoptimiertes Material	
butterartig	586	5	25	2,3-Butandion
kunststoffartig	770	5	10	1-Hexen-3-on
kunststoffartig	901	10	10	Methional
röstig	920	2	25	2-Acetyl-1-pyrrolin
röstig	930	10	-	unbekannt
pilzartig	979	25	10	1-Octen-3-on
citrusartig	1002	25	10	Octanal
geranienartig	1085	10	50	unbekannt
rauchig	1097	-	10	2-Methoxyphenol
citrusartig	1104	50	10	Nonanal
fettig	1150	10	10	Z-2-Nonenal
fettig	1165	10	10	E-2-Nonenal

1) Kovats-Index = relative Retentionszeit im Verhältnis zu den n-Alkanen C5 (Pentan, KI=500) bis C16 (Hexadecan, KI=1600) [19]

Tabelle 4: Wichtigste Geruchsstoffe im Gasraum über einem geruchsintensiven im Vergleich zum geruchsoptimierten Material

Am wichtigsten waren dabei die acht Geruchsstoffe, die in den geringsten Probenvolumina wahrgenommen werden konnten (10, 5 und 2 mL). Im geringsten Probevolumen von 2 mL konnte nur eine Substanz, 2-Acetyl-1-pyrrolin, geruchlich detektiert werden. Diese Substanz besitzt eine röstig-süße, popcornartige Geruchsqualität, hat eine sehr niedrige Geruchsschwelle von 0,02 ng/L Luft und kann daher in kleinsten Spuren von der sensiblen menschlichen Nase wahrgenommen werden. Diese Verbindung war für die röstig-süße Note des Materials hauptverantwortlich. Daneben trugen noch das butterartig riechende 2,3-Butandion und das stechend, kunststoffartig riechende 1-Hexen-3-on zum Gesamtgeruch des Materials bei, die anderen Substanzen rundeten den Geruch ab.

Dieses Ergebnis wurde dem Hersteller des Materials mitgeteilt und mit ihm anhand von Daten über Zutaten und Produktionsablauf diskutiert. Daraufhin wurde ein modifiziertes Material hergestellt, das keinen Röstgeruch mehr aufwies und stattdessen einen leichten fettig, kunststoffartigen Geruch. Trotz der offensichtlichen Geruchsverbesserung wurde auch dieses Material auf die verantwortlichen Geruchsstoffe hin analysiert, um Unterschiede und Vergleichbarkeiten herauszuarbeiten. Das Ergebnis der Untersuchung des geruchsverbesserten Materials findet sich ebenfalls in Tabelle 4.

Der deutlich schwächere Geruch des verbesserten Materials, zu erkennen an den größeren Probevolumina, die für die Detektion von Geruchsstoffen nötig waren, wird im Wesentlichen auch durch acht Substanzen verursacht, die in einer 10 mL Gasraumprobe über dem Material wahrgenommen werden konnten. Der Gesamtgeruch setzt sich aus dem kunststoffartig riechenden 1-Hexen-3-on, dem pilzartig riechenden 1-Octen-3-on, dem kartoffelartig riechenden Methional, den seifig, citrusartig riechenden Aldehyden Octanal und Nonanal, den fettig riechenden 2-Nonenal Isomeren und dem neu auftretenden 2-Methoxyphenol (Guajakol) zusammen. 2-Acetyl-1-pyrrolin, das für den Geruch des nicht optimierten Materials die Hauptrolle spielte, war deutlich weniger wichtig, ebenso wie 2,3-Butandion.

4 Schlussfolgerung

Die kontrollierte Humanolfaktometrie erlaubt es, die Geruchsemission von Materialien routinemäßig experimentell zu bewerten. Aufgrund genau definierter Randbedingungen und einer hohen Probandenzahl eröffnet sich die Möglichkeit einer differenzierten, hoch auflösenden Geruchsbewertung. Durch eine Geruchsaufklärung mittels Gaschromatographie-Olfaktometrie (GCO), Verdünnungs- und Identifizierungs-Experimenten (GC-MS, MDGC-MS) können die verantwortlichen Geruchsstoffe ermittelt werden. Mit der Kombination der beiden Methoden steht ein Instrumentarium zur Verfügung, welches es erlaubt, Geruchsstoffe Rezepturbestandteilen oder Prozessschritten zuzuordnen und damit Ursachenforschung für Materialgerüche zu betreiben und so die Voraussetzung zu schaffen, Produkte geruchlich zu optimieren. Durch die Verbesserung geruchlich auffälliger Bauprodukte für die Innenraumanwendung kann die vom Raumnutzer empfundene Luftqualität verbessert werden. Dies trifft nicht nur auf die Untersuchung und Verringerung geruchsaktiver Materialausdünstungen zu, sondern ist auch auf andere Einflussfaktoren der empfundenen Luftqualität im Innenraum wie Lüftungs- und Klimaanlagen, Luftfilter und -befeuchter, Ausstattungsgegenstände, Haushaltsgeräte, Haushaltschemikalien, Reinigungsmittel, etc. anwendbar. Durch eine Verbesserung der empfundenen Luftqualität in Innenräumen erhöht sich die Zufriedenheit und das Wohlbefinden der Nutzer.

5 Literatur

[1] http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-daten/daten/irk.htm

[2] http://www.umweltbundesamt.de/bauprodukte/dokumente/AgBB-Bewertungsschema2005.pdf

[3] Deutsches Institut für Bautechnik DIBt. 2004. Zulassungsgrundsätze zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten in Innenräumen. DIBt Mitteilungen 34(4), S. 119-141.

[4] Fanger P. O. 1990. New principles for a future ventilation standard, Indoor Air '90, Proceedings of the fifth international conference on indoor air quality and climate, Toronto, Canada, July 29 - August 3 1990, Vol. 5, S. 353-363.

[5] Fanger P. O. 1988. Introduction of the olf and decipol units to quantify air pollution perceived by humans indoors and outdoors, Energy and Buildings, 12, S. 1-6.

[6] Mayer F., Breuer K., Sedlbauer K. 2005. Gerüche in Innenräumen. In: Leimer, H.(Hrsg.) Bauen-Wohnen-Gesundheit. WTA-Publ., München, S. 181-193.

[7] DIN ISO 16000-9. 2006. Innenraumluftverunreinigungen - Teil 9: Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen - Emissionsprüfkammer-Verfahren. Beuth Verlag, Berlin.

[8] Breuer K., Mayer E. 1998. Kann man die Gesundheitsverträglichkeit von Bauprodukten ermitteln? Bauphysik 20, 6, S. 226-232.

[9] Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN. 1992. VDI Richtlinie 3882 Blatt 1, Olfaktometrie-Bestimmung der Geruchsintensität. Beuth Verlag, Berlin.

[10] Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN. 1994. VDI Richtlinie 3882 Blatt 2, Olfaktometrie-Bestimmung der hedonischen Geruchswirkung. Beuth Verlag, Berlin.

[11] Clausen G. 2000. Sensory evaluation of emissions and indoor air quality. In: Proceedings of Healthy Buildings 2000, Helsinki, Finland, Vol. 1, S. 53-62.

[12] Fanger P. O. 1988. A comfort equation for indoor air quality and ventilation. In: Proceedings of Healthy Buildings 1988, Stockholm, Sweden, Vol. 1, S. 39-51.

[13] Mair S., Witek W., Dahn U., Mayer F., Breuer K. 2006. Zur Präzision humanolfaktometrischer Messungen. Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft 66, 3, S. 94-98.

[14] Fuller G. H., Steltenkamp, R., Tisserand G. A. 1964. The gaschromatograph with human sensor. Ann. NY Acad. Sci. 116, S. 711-724.

[15] Ullrich F., Grosch W. 1987. Identification of the most intense volatile flavour compounds formed during autoxidation of linoleic acid. Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung 184, S. 277-282.

[16] Holscher W., Steinhart H. 1992. Investigation of roasted coffee freshness with an improved headspace technique. Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung 195, S. 33-38.

[17] Acree T. E., Barnard J., Cunningham D. G. 1984. A procedure for the sensory analysis of gas chromatographic effluents. Food Chem 14, S. 273-286.

[18] Grosch W. 1993. Detection of potent odorants in food by aroma extract dilution analysis. Trends in Food Science and Technology 4, S. 68-73.

[19] van den Dool H., Kratz P. D. 1963. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. J. Chromatog., Vol. 11, S. 463-471.