

ARBEITSBERICHT

aus dem Institut für Holztechnologie und Holzbiologie

Nr. 2012/4

Untersuchung über den Einfluss des Produktionsprozesses auf die Entstehung von VOC-Emissionen aus Mitteldichten Faserplatten (MDF)

Martin Ohlmeyer, Jonas Vagt, Michael Schöler,
Joachim Hasch

ABSCHLUSSBERICHT

Untersuchung über den Einfluss des Produktions- prozesses auf die Entstehung von VOC-Emissionen aus mitteldichten Faserplatten (MDF)

Johann Heinrich von Thünen - Institut
Bundesforschungsinstitut für ländliche Räume, Wald und Fischerei
Institut für Holztechnologie und Holzbiologie



gefördert durch die
Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR)
Hofplatz 1 – 18276 Gülzow – www.fnr.de

Akronym: VOC-MDF

Gemeinsamer Bericht von

Thünen - Institut für Holztechnologie und Holzbiologie (FKZ: 22017706),
Siempelkamp GmbH & Co.KG (FKZ: 22009107) und
Kronoply GmbH (FKZ: 22009207)

Laufzeit des Vorhabens: 01.07.2008 – 31.12.2010

Projektleiter: Dr. Martin Ohlmeyer

Projektbearbeiter: Dipl.-Holzwirt Jonas Vagt

Inhaltsverzeichnis

1 KURZDARSTELLUNG DER PROJEKTZIELE.....	1
1.1 Einleitung.....	1
1.2 Aufgabenstellung	2
1.3 Wissenschaftlich-technischer Kenntnisstand	2
1.3.1 Industrieller Herstellungsprozess von MDF.....	3
1.3.2 VOC-Emissionen aus Holzwerkstoffen	4
1.3.3 Emissionen organischer Säuren.....	9
1.3.4 Formaldehydemission von MDF	11
2 MATERIAL UND METHODEN	16
2.1 Versuchsgrundlagen	16
2.2 Material	23
2.2.1 Industrielle MDF.....	23
2.2.2 Faser- und MDF-Herstellung im Labor	23
2.2.3 Bindemittel und Zuschlagstoffe	24
2.2.4 Rohstoffaufbereitung	25
2.2.5 Probenherstellung	25
2.3 Methoden	27
2.3.1 VOC Emissionsmessung	27
2.3.2 GC-MS-Analyse.....	29
2.3.3 IC-Analyse organischer Säuren	30
3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	33
3.1 Einflussfaktoren auf das Emissionsverhalten von MDF.....	33
3.1.1 Lagerzeit im Plattenstapel	33
3.1.2 Plattendicke	39
3.1.3 Holzart	45
3.1.4 Druck im Vorwärmer	51
3.1.5 Kochzeit	58
3.1.6 Mahlspace im Refiner.....	69
3.1.7 Leimsystem.....	74
3.1.8 Belemart/Beleimgrad	83
3.1.9 Presstemperatur	88
3.1.10 Presszeitfaktor	94
3.1.11 Industrieplatten	100
3.2 Messung der Säurekonzentrationen mittels IC	105
4 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	109
5 LITERATURVERZEICHNIS	112
6 NORMENVERZEICHNIS	118
7 TABELLENVERZEICHNIS.....	119
8 ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	120

1 KURZDARSTELLUNG DER PROJEKTZIELE

1.1 Einleitung

Flüchtige organische Bestandteile (VOC) sind mit verantwortlich für die Belastung der Innenraumluft von Gebäuden. Durch die Formaldehyddiskussion in den 1970er Jahren wurde ein öffentliches Interesse erzeugt, das auf Probleme bezüglich der Emission von Bauprodukten sowie auf flüchtige Schadstoffen in der Innenraumluft einging.

Emissionen von Baustoffen und Einrichtungsgegenständen werden daher zunehmend kritisch betrachtet. Durch den Einsatz verbesserter Wärmedämmung und fugendichter Fenster sind die Luftwechselraten von Innenräumen geringer. Die Innenraumluft ist in Folge diese Maßnahmen nicht mehr hygienisch einwandfrei. Es können Geruchsbelästigungen, Schleimhautreizungen, Unwohlsein, Müdigkeit und sogar allergische Reaktionen auftreten (Lux et al. 2001). Es gilt daher, die Emissionsbelastung in Innenräumen so niedrig wie möglich zu halten. Neben der Einhaltung der empfohlenen Luftwechselraten ist die Reduzierung der Schadstoffemission der verbauten Materialien ein wesentliches Ziel.

Es ist mittlerweile bekannt, dass nicht nur Tabakrauch und Lösungsmittel flüchtige organische Bestandteile emittieren, sondern auch unbehandeltes Vollholz. Es weisen vor allem Nadelhölzer höhere Emissionen auf, da es relativ viele Extraktstoffe beinhaltet. Auch wird Nadelholz gerade in Mitteleuropa für die Holzwerkstoffe (HWS) als Rohstoff eingesetzt.

Die Emissionen von Holzprodukten sind im Fokus wissenschaftlicher Untersuchungen. Mehrere Arbeiten über das Emissionsverhalten von Holzwerkstoffen wurden verfasst, v. a. über Spanplatten und OSB (Oriented Strand Board). Dahingegen existieren bisher nur wenige Untersuchungen über Mitteldichte Faserplatten (MDF), die sich mit den Emissionen und der Abhängigkeit von den Produktionsparametern beschäftigen.

In diesem Bericht wird gezeigt, welchen Einfluss die Produktionsparameter Leimsystem, Presstemperatur, Presszeitfaktor, Aufschlussdruck und Aufschlussdauer auf die Emissionscharakteristik von aus Kiefernholz (*Pinus syl-*

vestris L.) hergestellten MDF-Platten haben. Grundlage dieser Arbeit sind Versuche von Gehrman (2007), die erste Erkenntnisse über die Abhängigkeit der Prozessparameter zu den Emissionen von MDF-Platten gewonnen hat. Die Diplomarbeit von Vagt (2010) diente in Teilen des Kenntnisstandes, der Ergebnisdarstellung, der Diskussion und der Zusammenfassung als Basis.

1.2 Aufgabenstellung

Ziel dieses Vorhabens ist es, den Einfluss der Prozessparameter auf die Emissionen von MDF zu ermitteln. Zu diesem Zweck sollen MDF mit unterschiedlichen Parametern hergestellt werden. Diese (unter anderem: Beleimgrad, Presstemperatur, Presszeit, die Aufschlussdauer, der Aufschlussdruck, die Lagerzeit und die Holzart) sollen so gewählt sein, dass eine Vergleichbarkeit mit industrieüblichen Bedingungen gegeben ist. Die Fasern für die MDF werden im Technikum der Firma Siempelkamp in Krefeld aus Hackschnitzeln aufgeschlossen, mit industriell üblichen Klebstoffen beleimt, getrocknet und zu Platten verpresst. Durch diese industrienahen Bedingungen soll sichergestellt werden, dass Rückschlüsse auf das Emissionsverhalten der Industrieprodukte gezogen werden kann.

Die Emissionen der Proben sollen in Anlehnung an die Norm DIN ISO 16000 Teil 6:2004 in regelmäßigen Abständen bis zu 70 Tage lang gemessen werden. Darüber hinaus soll die Abgabe der flüchtigen organischen Säuren Essigsäure und Ameisensäure in Anlehnung an VDI 2547 Blatt 4 analysiert werden, wodurch ein Vergleich der Quantifizierungsmethode am Beispiel der Essigsäure getroffen werden soll.

1.3 Wissenschaftlich-technischer Kenntnisstand

Innerhalb dieses Kapitels wird ein Überblick über die Herstellung von MDF gegeben. Des Weiteren wird erläutert, warum Emissionen aus Holz und Holzwerkstoffen entstehen können. Dabei werden insbesondere Terpene, Aldehyde und organische Säuren betrachtet.

1.3.1 Industrieller Herstellungsprozess von MDF

Nach DIN EN 316:2009 sind Holzfaserplatten plattenförmige Holzwerkstoffe mit einer Dicke ab 1,5 mm. Sie werden aus Lignocellulose unter Zugabe von synthetischen Bindemitteln hergestellt. Als Klebstoffe dienen der Industrie Harnstoff-Formaldehydharze (UF), Phenol-Formaldehyd-Harze (PF) und polymeres Diphenylmethandiisocyanat (pMDI). Der für MDF verwendete Holzrohstoff besteht aus Industrieholz, welches nach der Entrindung zu Hackschnitzeln vorzerkleinert wird. In Europa wird MDF zu 86 % aus Nadelholz hergestellt (Krug 2010). Die Hackschnitzel werden anschließend in einer Hackschnitzelwaschanlage gewaschen (Deppe und Ernst 1996). Dabei werden Verunreinigungen entfernt, die negativen Einfluss auf die Standzeiten der Zerkfaserungsanlage hätten. Nachfolgend werden die Hackschnitzel im Vorkocher auf 80 °C erwärmt und anschließend gekocht. Hierbei herrschen Temperaturen von 160 bis 180 °C und Drücke von 6 bis 10 bar. Für die Erhitzung wird Sattendampf in einen Pfropfschneckenförderer eingebracht. Der Vorgang des Kochens dauert drei bis sechs Minuten. Dabei erweichen die Mittellamellen des Holzes. Nach der Kochung erfolgt ohne Verweilzeiten der mechanische Aufschluss im Refiner. Zur Verbesserung der hydrophoben Eigenschaften kann vor der Zerkfaserung Paraffin beigegeben werden. Im Refiner werden die erweichenden Hackschnitzel durch zwei profilierte Mahlscheiben mit einem Abstand von 0,1 mm zerkfasernd. Nach der Zerkfaserung gelangen die einzelnen Fasern durch ein Ventil in die Blow-Line, in der Leim über Ventile auf die Fasern gegeben wird. Der Blow-Line schließt sich die Trocknung üblicherweise in einem Stromrohr Trockner an. Hierbei sinkt die Faserfeuchte von 100 % auf 5 bis 10 %. Anschließend wird die Matte in der Formstation gebildet. Nach dieser Formgebung wird aufgrund des sehr niedrigen Schüttgewichtes vorverdichtet, bevor die Matte heiß verpresst wird (Deppe und Ernst 1996). Zuletzt erfolgt die Kühlung und Zwischenlagerung der Platten.

1.3.2 VOC-Emissionen aus Holzwerkstoffen

VOC-Emissionen aus Holzwerkstoffen treten zum einen als Produktemission und zum anderen als Prozessemission auf. Die Produktemissionen entstehen durch eine Vielzahl im Holz frei vorkommender Stoffe. Diese haben bei mitteleuropäischen Holzarten neben den Hauptbestandteilen Lignin, Cellulose und Hemicellulose einen Massenanteil von ca. 5 % (Faix 2001a). Bei der heimischen Kiefer sind es nach Untersuchungen von Assarson und Akerlund (1966) 3,1 %. Die akzessorischen Bestandteile der Kiefer setzen sich hauptsächlich aus terpenoiden Verbindungen und lipophilen Bestandteilen wie Fetten und Fettbegleitern zusammen. Dabei gibt es große Unterschiede im Vorkommen der Extraktstoffe innerhalb eines Stammes. So wurden im Splintholz deutlich weniger Stoffe gefunden als im Kernholz (Lange et al. 1989).

Mono- und Sesquiterpene sind bei Raumtemperatur flüchtig und gelten als Primäremittenten (Meinel 2004). Hierzu zählen die im Nadelholz mengenmäßig am meisten vorkommenden Monoterpene α -Pinen (37 bis 64 %), 3-Caren (27 bis 47 %) und β -Pinen (0 bis 16 %) (Englund und Nussbaum 2000). Die Terpene bestehen aus Isopreneinheiten und werden nach der Anzahl dieser Isopreneinheiten klassifiziert. Monoterpene sind aus zwei Einheiten aufgebaut (C₁₀), Sesquiterpene aus drei (C₁₅), Diterpene aus vier Isopreneinheiten (C₂₀) usw. Neben α -Pinen, β -Pinen und 3-Caren kommen verbreitet noch Limonen, Camphen und β -Phellandren vor.

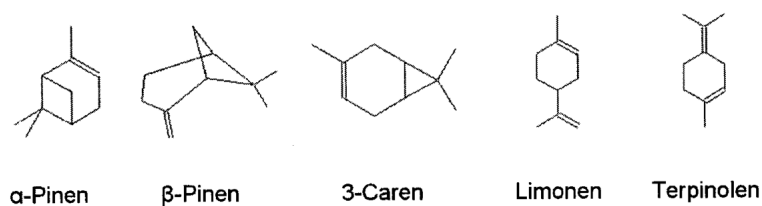


Abbildung 1.1: Häufig vorkommende Monoterpene aus Nadelhölzern

α -Pinen und β -Pinen sind wasserdampfgefährliche Stoffe mit relativ niedrigen Siedepunkten (155 und 165 °C). Sie können daher auch während der MDF-Herstellung als Prozessemission entweichen. In Versuchen von Baumann et al. (1999) konnten sie nicht als Produktemission festgestellt werden. Im Gegen-

satz dazu verblieben Limonen und Borneol mit Siedepunkten von 176 und 212 °C im Holz und konnten so in Proben quantifiziert werden. Bei der Emissionsprüfung von Spanplatten in der gleichen Versuchsreihe sind die Terpene α - und β -Pinen nachgewiesen worden. Die Emissionsuntersuchungen der Autoren wurden gemäß ASTM D5116-90 durchgeführt. Baumann wies durch ihre Untersuchungen deutlich geringere Emissionen von MDF im Vergleich zur Spanplatte nach. Grund hierfür dürften die geringeren Temperaturen bei der Zerspannung sein im Gegensatz zu denen, die beim Prozess der Zerkleinerung bei der MDF-Herstellung eingesetzt werden. Des Weiteren werden die Hackschnitzel unter hohem Druck unter Einwirkung von Dampf aufgeschlossen. Somit ist anzunehmen, dass viele Holzinhaltsstoffe während des Aufschlusses extrahiert werden.

Bei diesen Emissionsmessungen konnten Aldehyde bei allen Holzwerkstoffproben nachgewiesen werden. Als häufigste Aldehyde bei MDF und Spanplatte traten Hexanal, Pentanal, Benzaldehyd und Heptanal auf. Bei den Spanplatten machten die Aldehyde einen Anteil von 49 bis 68 % vom TVOC-Wert aus, bei den MDF-Platten betrug der gemessene Anteil an Aldehyden 40 bis 81 %. In den meisten Proben betrug der Anteil über 50 % der VOC-Emissionen, obwohl die Aldehyde nicht als Extraktstoffe vorkommen (Baumann et al. 2000).

Diese Aldehyde sind sekundäre Emissionen, sie werden durch Einwirkung von Sauerstoff, Radikalen, Wasser, Wärmeenergie oder elektromagnetischer Strahlung aus reaktiven Komponenten des Holzes gebildet (Salthammer et al. 1999). Zu den reaktiven Komponenten des Holzes, die Aldehyde bilden können, zählen die aliphatischen ungesättigten und gesättigten Fettsäuren. Ungesättigte Fettsäuren besitzen mindestens eine Doppelbindung. In Naturprodukten, wie dem Holz, dominieren die ungesättigten Fettsäuren. Die für diese Untersuchung wichtigen Säuren sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

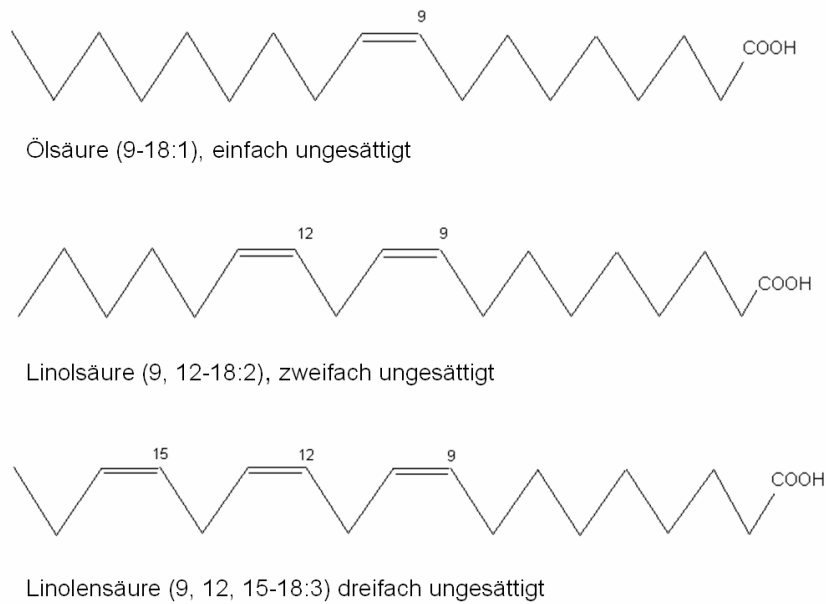


Abbildung 1.2: Ungesättigte Fettsäuren

Bei *Pinus sylvestris* dominieren nach Ekman und Holmbom (2000) die Fettsäuren Ölsäure und Linolsäure.

Tabelle 1.1: Fettsäuren von *Pinus sylvestris* (Ekman und Holmbom 2000)

Fettsäure	Name	Gew.-%
gesättigt	gesamt	2,7
einfach ungesättigt	gesamt	37,0
	davon 9-18:1 Ölsäure	35,3
zweifach ungesättigt	gesamt	42,2
	davon 9, 12-18:2 Linolsäure	40,5
dreifach ungesättigt	gesamt	16,6
	davon 5,9,12-18:3 Pinolensäure	10,6
	5,11,14-20:3 Eicosatriensäure	4,6

Die Spaltung der im Holz enthaltenen Fette und Fettsäuren geschieht durch die Hydrolyse der Fette, Oxidation der freien Fettsäuren und Polymerisation der Fettsäuren (Gehrmann 2007). Nach der Spaltung der Fettsäuren entstehen flüchtige Verbindungen. Die Aldehyde Octanal und Nonanal entstehen aus der Ölsäure, Hexanal, Pentanal, 2-Octenal und 2-Heptenal aus der Linolsäure und 2,4-Heptadienal und aus der Linolensäure.

Tabelle 1.2: Flüchtige Verbindungen nach Autoxidation ungesättigter Fettsäuren nach Belitz et al. (2001)

Ölsäure		Linolsäure		Linolensäure	
Heptanal	50	Pentanal	55	2-Pentenal	80
Octanal	320	Hexanal	5100	3-Hexenal	105
Nonanal	370	Heptanal	50	2,4-Heptadienal	390
Decanal	80	2-Heptenal	450	2,4,7-Decatrienal	85
2-Decanal	70	2-Octenal	1410		
2-Undecenal	85	3-Nonenal	60		
		2,4-Decadienal	400		

a: 1 g jeder Fettsäure wurden bei 120 °C bis zur Aufnahme von 0,5 mol Sauerstoff pro mol Fettsäure autoxydiert

Aldehyde können neben der Entstehung aus Fettsäuren auch aus Kohlenhydraten hervorgehen. Zu dieser Gruppe zählt der Furfural. Furfural ist ein heterocyclischer Aldehyd; er steht im Verdacht, eine kanzerogene Wirkung zu haben und wird von der MAK-Kommission (Maximale Arbeitsplatz Konzentration) in die Kategorie 3B eingestuft. Furfural wird innerhalb des Holzaufschlusses aus Polyosen gebildet. Die langkettigen Polyosen werden durch eine saure Hydrolyse zu Einfachzuckern. Aus der Pentose kann wiederum durch sauer katalysierte Dehydration Furfural entstehen. Das Produkt einer sauer katalysierten Dehydration von Hexosen ist 5-Hydroxymethylfurfural (Aehlig und Fischer 2008). Aehlig und Fischer zeigen in ihren Untersuchungen eine Furfuralbildung bei höheren Temperaturen während der Hackschnitzelplastifizierung und innerhalb des Refiners. Gleichen Einfluss als Faktor zur Bildung von Furfural hatte der Aufschlussdruck. Um die Emission zu senken, setzten sie verdünnte Natronlauge zu und erreichten damit eine Senkung von 60 %. Die Folge war allerdings eine erhöhte Aldehydbildung aus den ungesättigten Fettsäuren.

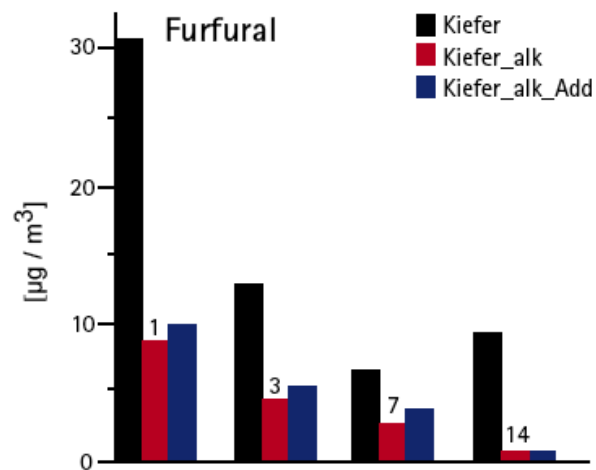


Abbildung 1.3: Einfluss des Einsatzes verdünnter Natronlauge während der Hackschnitzelplastifizierung auf die Furfural-Emission nach 1, 3, 7 und 14 Tagen (Aehlig und Fischer 2008)

Eine weitere Bildungsmöglichkeit des Furfurals ist die Maillard-Reaktion. Reaktanden dieser nichtenzymatischen Bräunungsreaktion sind unter anderem Glucose und reduzierende Pentosen einerseits und Aminosäuren andererseits. In der Anfangsphase der Maillard-Reaktion addieren sich die Aminogruppen an die Carbonylgruppen der reduzierenden Kohlenhydrate unter Bildung von Iminen. Solche Imine können durch Umlagerung zu 1-Amino-1-desoxyketose (Amadori-Verbindung) werden. Diese Amadori-Verbindung ist ein Zwischenprodukt. Sie kann im pH-Bereich 4 bis 7 zu 1-, 3- und 4-Desoxydicarbonylverbindungen (Desoxyosone) abgebaut werden. Aus den 3-Desoxyosonen können nach Zerfall Furfural und Hydroxymethylfurfural entstehen (Belitz et al. 2001).

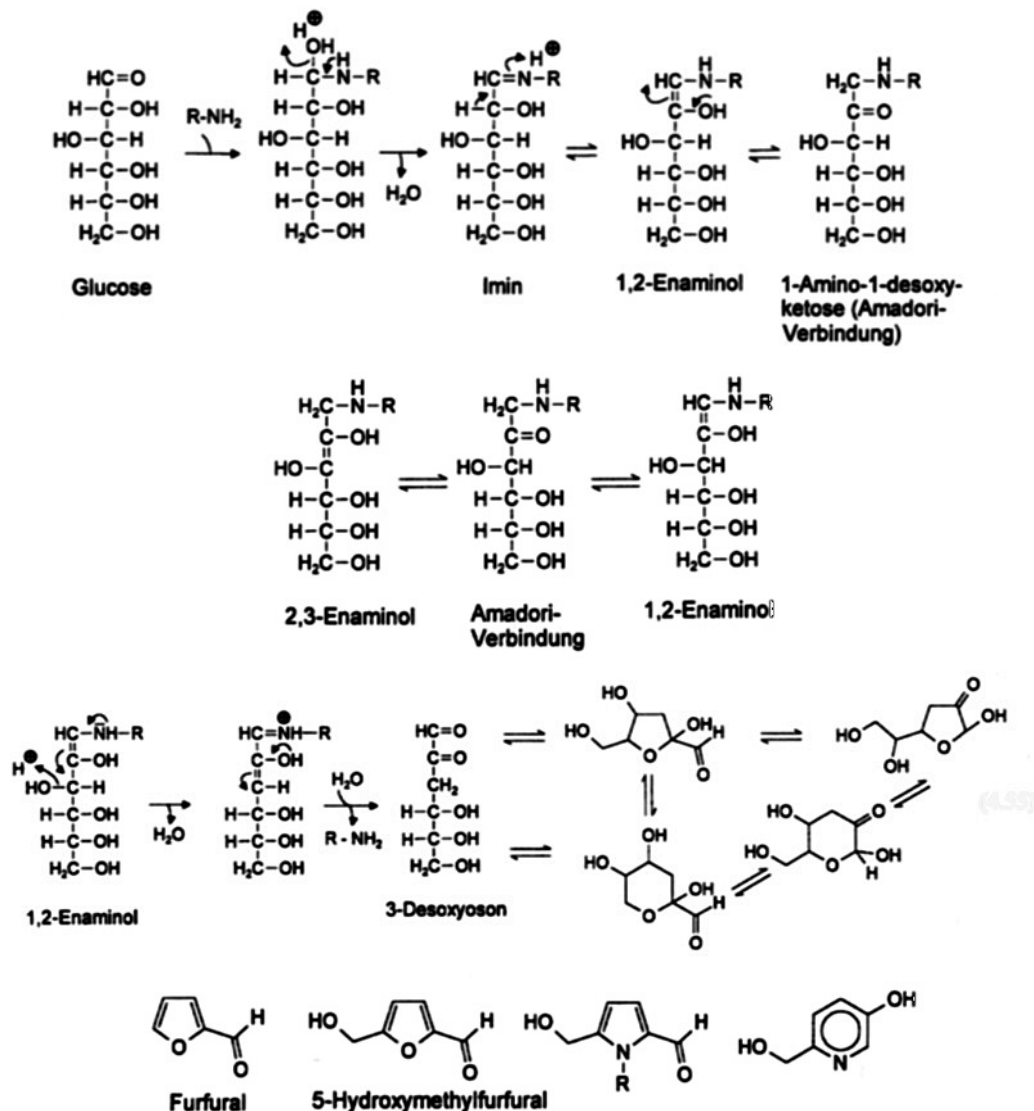


Abbildung 1.4: Bildung von Furfural und 5-Hydroxymethylfurfural durch die Maillard-Reaktion nach Belitz et al. (2001)

1.3.3 Emissionen organischer Säuren

Neben den beschriebenen Terpenen und Aldehyden emittieren Holzwerkstoffe auch organische Säuren wie Ameisen- und Essigsäure. Diese Säuren zählen ebenfalls zu den VOC (Hennecke et al. 2006). Der Hauptanteil dieser Säuren kommt aus Acetylgruppen der Holzpolyosen (Risholm-Sundmann et al. 1998, Balaban und Ucar 2003). Nadelholzarten bestehen zu 40 bis 45 % aus Cellulose, 27 bis 30 % aus Lignin und ca. 25 bis 30 % aus Hemicellulose. Die Hemicellulose enthält 5 bis 10 % Arabino-4-O-methylglucuronoxylan mit Seitenketten aus Arabinose und 4-O-Methylglucuronsäure und 10 bis 15 % O-Acetyl-

Galactoglucomannan (Faix 2001a). Die Galactoglucomannane haben nach Timell (1967) Acetoxygruppen als Seitenketten.

Durch thermischen Einfluss und sauer oder alkalisch katalysierte Hydrolyse können die Acetoxygruppen abgespalten werden und Säure freisetzen. Einen spezifischen Einfluss auf die Abgabe von organischen Säuren haben auch die eingesetzten Bindemittel. Bei Untersuchungen von Roffael (1989) ergaben sich bei Spanplatten höhere Emissionen organischer Säuren durch den Einsatz von PF-Harzen als durch UF-Harze. Der Autor zeigte ebenso die Bedeutung des Molverhältnisses vom UF-Harz auf. Je höher der Formaldehydgehalt des Klebstoffes ist, desto höher die Abgabe an flüchtigen Säuren. Den Grund dafür sieht er in der erhöhten Salzsäurebildung in Verbindung mit Ammoniumchlorid als Katalysator durch den freien Formaldehyd des Klebstoffes.

Den thermischen Einfluss auf die Abgabe von flüchtigen Säuren untersuchten Roffael et al. (1994) an Faserstoffen, die aus Kiefernholz hergestellt wurden. Sie wiesen eine Zunahme des Gehaltes an flüchtigen Säuren bei steigender Aufschluss temperatur nach. Die Autoren konnten bei ihren Versuchen deutlich mehr flüchtige Essigsäure bei der Chemithermomechanical-Pulp-Herstellung (CTMP) detektieren, als bei der Thermomechanical-Pulp-Herstellung (TMP).

Die Freisetzung von Essigsäure wird auch durch den Alkaligehalt bei der CTMP-Herstellung beeinflusst. Untersuchungen von Konn et al. (2006) zeigten eine erhöhte Freisetzung von Essigsäure bei ebenfalls steigendem Alkalieinsatz.

Vergleichende Untersuchungen erbrachte auch Schneider (1999). Er untersuchte den Einfluss der Aufschlussbedingungen beim CTMP- und TMP-Verfahren. Seine Arbeit zeigte, dass MDF aus TMP-Faserstoffen größere Mengen an Ameisensäure abgegeben haben als die aus CTMP-Faserstoffen. Er begründet dies mit dem beim CTMP eingesetzten Alkali, welches die Ameisensäure unter Bildung von nichtflüchtigem Natriumformiat stärker abpuffert als die Essigsäure. Wie Roffael konnte auch Schneider unter vergleichbaren Aufschlussbedingungen eine erhöhte Abgabe von Essigsäure beim CTMP im Vergleich zum TMP aufzeigen. Bei MDF aus TMP stellte er fest, dass die Abgabe von Ameisen- und Essigsäure unabhängig von den Aufschluss- und Trocknungsbedingungen auf gleichem Niveau blieb.

Hennecke et al. (2006) befassten sich mit der Fragestellung, ob die Abgabe von Essigsäure aus Holzwerkstoffen im Verhältnis zu den Acetationen in wässrigen Extrakten der Werkstoffe höher ist als die Abgabe von Ameisensäure im Verhältnis zum Formiatengehalt der wässrigen Extrakte. Sie vermuteten den Grund für diese unterschiedlichen Abgabewerte in den unterschiedlichen pKs-Werten (Essigsäure 4,76 und Ameisensäure 3,77). Die Ameisensäure hat einen höheren Dissoziationsgrad als Essigsäure, und nur die undissoziierte Säure ist wasserdampfflüchtig. Deshalb entweicht die Essigsäure in größerem Maße als Ameisensäure. Durch ihre Versuche zeigten sie, dass die Abgabe von Ameisen- und Essigsäure aus Lösungen nicht nur von der absoluten Konzentration der beiden Säuren in der Lösung, sondern auch von dem Verhältnis der Konzentration der Säuren zueinander abhängt. Dieses Verhalten erwarten sie auch in Holzwerkstoffen, da auch hier beide Säuren nebeneinander vorkommen.

1.3.4 Formaldehydmission von MDF

Bei Formaldehyd (CH_2O) handelt es sich um eine sehr reaktive Substanz, die farblos und unter Normaldruck gasförmig ist (Römpf 2006). Typisch ist ein sehr stechender Geruch.

Im Holz ist freier Formaldehyd ebenso nachweisbar. Zur Bildung tragen die Holzinhaltsstoffe Lignin, Cellulose und Hemicellulose bei. Holzextraktstoffe können sowohl zur Formaldehydbildung, als auch als Formaldehydfänger nachgewiesen werden (Schäfer und Roffael 2000). Bei ihren Untersuchungen zeigten die Autoren, dass Lignin mehr Formaldehyd bildet als die Kohlenhydrate im Holz und Cellulose bei höheren Temperaturen weniger Formaldehyd freisetzt als Hemicellulose. Sie konnten nachfolgend einen starken Anstieg der Formaldehydmission durch thermohydrolytische Einflüsse auf die Lignocellulose nachweisen.

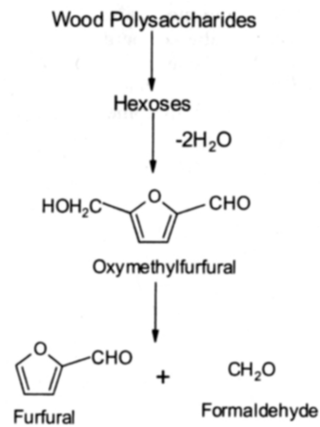


Abbildung 1.5: Mögliche Bildung von Formaldehyd aus Polysacchariden des Holzes (Schäfer und Roffael 2000)

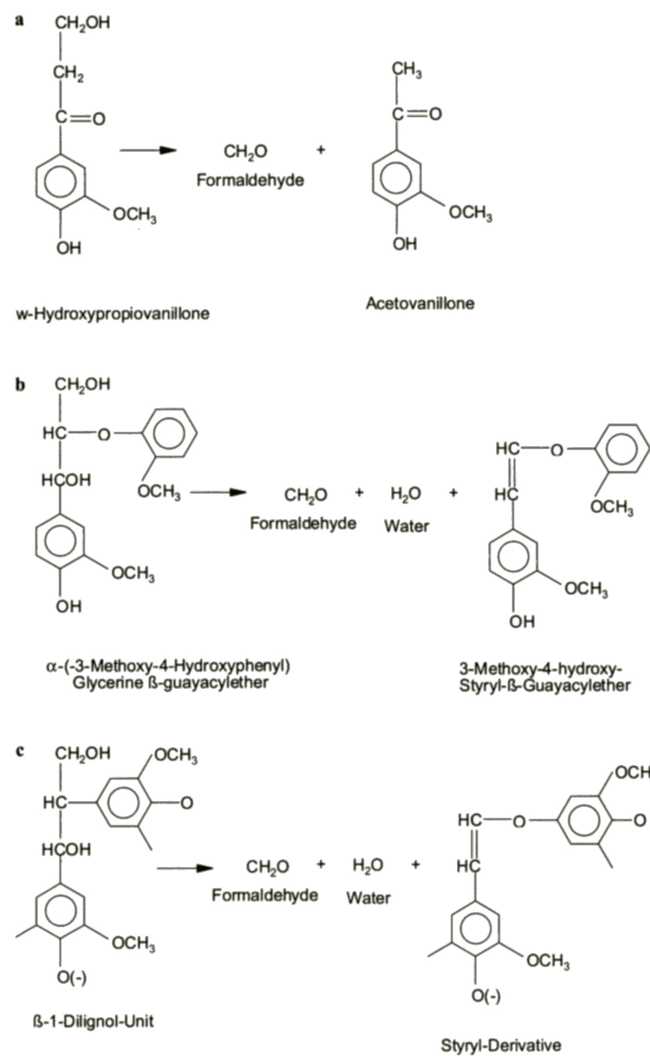


Abbildung 1.6: Mögliche Formaldehydbildung aus dem Lignin des Holzes (Schäfer und Roffael 2000)

Bei der Analyse von Formaldehyd wird zwischen Formaldehydgehalt und der Formaldehydabgabe unterschieden.

Es gibt für Holzwerkstoffe unterschiedliche normative Methoden zur quantitativen Erfassung von Formaldehyd. Die DIN EN 120 definiert den Formaldehydgehalt. Mit dieser sogenannten Perforatormethode wird der Formaldehyd in mg pro 100 g Platte (atro) angegeben.

Neben diesem Formaldehydgehalt wird auch die Formaldehydabgabe in Normen beschrieben. Die DIN EN 717-1 definiert die Formaldehydabgabe durch die Prüfkammer-Methode. Dabei ist der Abgabewert die Ausgleichskonzentration für Formaldehyd in der Kammer. Der Wert wird in der Einheit mg m^{-3} angegeben. Bei der Gasanalyse nach DIN EN 717-2 wird die Formaldehydabgabe als Gasanalysewert in $\text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ angegeben.

Vergleichende Untersuchungen von Risholm-Sundmann und Wallin (1999) an dreilagigem Parkett ergaben nahezu übereinstimmende Ergebnisse. Dabei wurden die Formaldehydmissionen durch zwei Methoden mit geschlossenen Behältern, der Flaschenmethode (DIN EN 717-3) und JAS (Japanische Standard-Methode zur Formaldehydbestimmung), und zwei Emissionszellen-Methoden, durch FLEC (Field and Laboratory Emission Cell) und Exsikkator-Abdeckung, mit der 1 m^3 -Kammermethode verglichen.

Ende der 1970er Jahre emittierten Spanplatten ca. 50 mg Formaldehyd pro 100 g Platte (atro). Neue Auflagen führten dazu, dass andere Produktionsmethoden gesucht wurden, durch die eine Verringerung der Werte auf ca. 8 mg Formaldehyd pro 100 g Platte erreicht werden konnte. Der Plattentyp E 1 geht von einer Belastung der Raumluft von ca. 0,1 ppm aus, was einer Menge von 0,124 mg Formaldehyd je 1 m^3 Luft entspricht (Faix 2001b).

Eine Senkung der Formaldehydmission wurde von der Firma IKEA im Jahr 2008 eingefordert. Die Grenzwerte für Produkte des Konzerns liegen nach DIN EN 717-1 bei 0,06 ppm. Spanplatten dürfen bei der Bestimmung des Formaldehydgehaltes durch die Perforatormethode (DIN EN 120) einen Wert von 4,0 mg Formaldehyd pro 100 g Platte (atro) erreichen. MDF-Platten mit einer Dicke über 5 mm haben einen Grenzwert von 5,0 mg Formaldehyd pro 100 g Platte (atro). Die Unterschreitung dieses Grenzwertes soll durch den

Einsatz modifizierter UF-Harze erreicht werden. Als weitere Möglichkeiten zur Verminderung von Emissionen gelten der Einsatz von Harzen mit niedrigerem Molverhältnis, höhere Beleimungsfaktoren, pMDI-Einsatz in der Mittelschicht oder zusätzlicher Einsatz von Harnstoff. Zudem kommen noch Veränderungen des Leimtyps in Frage. So gibt es mittlerweile proteinmodifizierte PF-Harze, die die Erwartung zulassen, Emissionen senken zu können (Krug 2010).

Krug (2010) untersuchte unter anderem die Formaldehydemission von Faserstoffen, die unter verschiedenen Aufschlussbedingungen hergestellt worden sind. Er variierte den Aufschlussdruck, die Temperatur und die Aufschlusszeit. Die Extremvariante bei einem Druck von 16 bar und einer Aufschlusszeit von acht Minuten Dämpfzeit erbrachte die höchsten Werte. Diese Variante ergab einen Maximalwert von 2,7 mg Formaldehyd pro 100 g atro Holz. Der Autor erklärt das höhere Emissionspotential von Formaldehyd mit dem stärkeren thermischen Einfluss auf den Faserstoff bei extremen Aufschlussbedingungen. Der Aufschluss bei 12 bar ergab die niedrigsten Formaldehyd-Emissionen. Bei 8 bar waren diese Werte nur wenig höher. Die Verlängerung der Kochzeit zeigte nur einen geringen Einfluss auf die Ergebnisse. Nur bei der 16 bar Variante ergaben sich höhere Emissionswerte. Bei 8 bar wurden durch die Kochzeitverlängerung Werte auf gleichem Niveau, bei 12 bar geringere Werte erzeugt.

Tabelle 1.3: Formaldehydgehalt von Faserstoff unter verschiedenen Aufschlussbedingungen nach Krug (2010)

		Aufschlussbedingungen: Druck, Zeit, Temperatur						
		8bar	12bar	16bar	8bar	12bar	16bar	8bar
		170 °C	187 °C	200 °C	170 °C	187 °C	200 °C	170 °C
		4min	8min	4min	8min	8min	8min	4min
HCOH – Gehalt in mg g ⁻¹ atro Holz	A-Wert	1,6	1,1	1,5	1,5	1,4	2,2	1,6
	B-Wert	1,5	1,3	1,9	1,5	1,6	2,7	1,8

Krug begründet die niedrigen Formaldehydgehalte mit einer niedrigen Temperatureinwirkung bei der Faserstofftrocknung. Diese betrugen bei der Anlage am Trocknereingang 120 °C und am Trocknerausgang 70 °C.

Durch Untersuchungen von Schneider (1999) über die Formaldehydabgabe wurde festgestellt, dass es keine größeren Unterschiede der Formaldehyde-

mission zwischen MDF nach CTMP- und TMP-Verfahren gibt, wenn sie unter vergleichbaren Aufschlussbedingungen hergestellt werden. Die Untersuchungen wurden mit der Flaschenmethode (DIN EN 717-3) durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten bei MDF aus CTMP geringfügig höhere Werte. Eine Möglichkeit der Erklärung sieht Schneider in dem niedrigeren pH-Wert des Aufschlussverfahrens. Hierbei soll es seiner Ansicht nach zu einer Reaktion zwischen dem Formaldehyd und dem Lignin kommen. Das Lignin wird also als Formaldehydfänger angesehen. Ein weiteres Resultat der Untersuchungen ist eine Senkung der Formaldehydabgabe bei Erhöhung der Aufschlusstemperatur. Bei der Prüfung des Formaldehydgehaltes mit der Perforatormethode zeigten sich deutliche Unterschiede. Bei niedrigen Aufschlusstemperaturen von 140 °C wurden bei CTMP 10,1 und 10,3 mg Formaldehyd pro 100 g atro Platte und bei TMP 6,5 und 7,3 mg Formaldehyd pro 100 g atro Platte gemessen. Die Aufschlussdauer betrug dabei fünf bzw. sieben Minuten. Bei Erhöhung der Temperatur wurden diese Unterschiede geringer.

2 MATERIAL UND METHODEN

In diesem Kapitel werden die für die Versuche eingesetzten Materialien und Methoden eingehend dargestellt. Dabei wird der Versuchsaufbau beschrieben und die Probenherstellung mit nachfolgender Analyse nachvollziehbar erläutert.

2.1 Versuchsgrundlagen

Die Versuchsreihen beinhalten Untersuchungen über den Einfluss der folgenden Prozessparameter: Presstemperatur, Presszeitfaktor, Beleimart, Beleimgrad und Beleimsystem. Hinzu kommen die Versuchsreihen, die den Mahlsplatt, den Druck im Kocher und die Kochzeit vergleichen. Des Weiteren erfolgten Emissionsprüfungen von MDF-Platten aus verschiedenen Holzarten und industriell hergestellten Platten. Die industriell gefertigten MDF sind hinsichtlich der Plattendicke, der Lagerzeit im Plattenstapel und einer Kurztakt-Pressen-Simulation (KT) variiert worden.

Bei den Platten, die für die Versuche geprüft worden sind, handelt sich zum einen um unter Laborbedingungen hergestellte MDF-Platten aus Kiefer und zum anderen um MDF-Platten, die der industriellen Fertigung entnommen worden sind.

Die Soll-Plattendicke beträgt bei den Versuchsvariationen Lagerzeit, Plattendicke und Holzart 16 mm, die Platten der Versuchsreihen Kocherdruck, Kochzeit, Mahlsplatt, Beleimgrad, -art, -system, Presstemperatur und Presszeitfaktor hatten eine Soll-Plattendicke von 19 mm. Für die Beleimung wurde bis auf die Variation Leimsystem handelsübliches UF-Harz als synthetisches Bindemittel eingesetzt.

In der Versuchsreihe Leimsystem variiert der Klebstofftyp. Eingesetzt wurden PF-, UF- und pMDI-Bindemittel. Als Zuschlagsstoff für Platte MDF_em_UF wurde Paraffin-Emulsion zugegeben. Aus technischen Gründen musste bei der Variation MDF_PF der Beleimgrad auf zehn Prozent gesenkt werden. Der Beleimgrad der Variante MDF_pMDI betrug 4 %. Als Referenzplatte für die Versuchsreihen dient die Variante MDF_UF, die mit einem Klebstoffanteil von 13 % UF-

Harz beleimt wurde. Gepresst wurde dieser Typ bei mit einem Presszeitfaktor von zehn Sekunden pro Millimeter Plattendicke und einer Temperatur von 190 °C.

Bei der Variation Kocherdruck mit Kochzeit wurden die Parameter Kochzeit und Kochdruck kreuzweise miteinander kombiniert. Die MDF-Platten dieser Versuchsreihe wurden im Technikum der Firma Siempelkamp hergestellt.

Bei der Versuchsreihe Mahlpalt wurde die Distanz der Refiner-Mahlscheiben im Vergleich der Einstellung zur Referenzplatte vergrößert. Dadurch wurden größere Partikel erzeugt, aus denen im Technikum der Firma Siempelkamp MDF-Platten hergestellt worden sind.

Innerhalb der Variationsreihe Beleimart wurden die Fasern zum einen mit einer Blow-Line (BL) beleimt und zum anderen mit einer Trockenbeleimung (TB). Im nachfolgendem Ergebnisteil wird diese Variation zusammen mit der Variation Beleimgrad dargestellt, in derer der Festharzanteil bezogen auf die Holzmasse atro variiert. Der Festharzanteil beträgt bei der BL-Variante 11, 13 und 15 %, bei der TB-Variante 10 und 13 %.

Für die Variationsreihe Holzart wurden neben der Referenzplatte aus Kiefernholz (*Pinus sylvestris*) MDF aus Fichte (*Picea abies*), Tanne (*Abies alba*). Des Weiteren wurde eine Mischung aus Kiefern- und Buchenfasern (*Fagus sylvatica*) für die Herstellung der Probeplatten eingesetzt.

Bei der Versuchsreihe Presstemperatur wurden verschiedene Presstemperaturen gefahren. Gepresst wurde mit 220 °C bei der MDF_220°C und 240 °C bei der Platte MDF_240°C. Die Platte MDF_190°C_mk wurde nach dem Heißpressen innerhalb der Presse mit einem integrierten System auf Raumtemperatur gekühlt.

Bei der Variationsreihe Presszeitfaktor wurden für die Platten MDF_12 und MDF_14 die Presszeitfaktoren zwölf und 14 Sekunden pro Millimeter Plattendicke gewählt. Die Platte MDF_10_lv wurde langsamer verdichtet. Die Schließzeit der Presse wurde auf 20 Sekunden erhöht. Bei den anderen Platten betrug die Schließzeit fünf Sekunden.

Für die Variationsreihen der Lagerzeit und der Plattendicke wurden industriell hergestellte MDF-Platten geprüft. Diese stellte die Firma Kronoply zur Verfügung. Die Reihe der Plattendicke bestand aus der Referenzplatte mit der Plattenstärke 19 mm und den Variationen 38 mm, 22 mm. Dazu wurden noch hoch verdichtete Faserplatten (HDF) mit den Stärken 3 mm und 7 mm einbezogen.

Für die Untersuchungen über den Einfluss der Lagerzeit wurden aus einem Plattenstapel 16 mm starke MDF-Platten unmittelbar nach der Presse sowie nach den Abständen 7, 14, 31 und 92 Tage entnommen, luftdicht verpackt, in Labor überführt und in die Emissionsprüfkammer eingebracht. Die mittlere Rohdichte der geprüften MDF betrug 780 kg m^{-3} . Die Lagertemperatur in der nichtklimatisierten Halle 7 bis 17°C . Die Platten wurden direkt nach dem Sternwender unter industrieüblichen Bedingungen gestapelt. Entnommen wurden die Platten aus der Stapelmitte, die Oberflächentemperatur der jeweiligen Probenplatte stimmte mit der Umgebungstemperatur überein.

Die KT-Simulierung wurde ebenfalls an einer Industrie-MDF durchgeführt. Hierbei wurde aus der gelieferten MDF eine Probe mit den Abmessungen $600 \times 400 \text{ mm}^2$ geschnitten. Diese Probe wurde in die Laborpresse bei einer Temperatur von 190°C eingelegt und für 20 Sekunden, zuzüglich jeweils 5 Sekunden Öffnungs- und Schließzeit, verpresst.

Eine Übersicht des Versuchsaufbaus liefern die Tabellen 2.1 bis 2.11.

Tabelle 2.1: Prozessparameter der Variation Lagerzeit, Industrie-MDF

Variation	MDF_0d	MDF_7d	MDF_14d	MDF_31d	MDF_92d
Lagerzeit (Tage)	0	7	14	31	92
Plattendicke (mm)	16	16	16	16	16
Holzart	Kiefer	Kiefer	Kiefer	Kiefer	Kiefer
Druck im Kocher	8	8	8	8	8
Kochzeit	3	3	3	3	3
Mahlspalt Refiner	klein	klein	klein	klein	klein
Leimsystem	UF	UF	UF	UF	UF
Beleimart/-grad (%)	BL/13	BL/13	BL/13	BL/13	BL/13
Presstemperatur (°C)	190	190	190	190	190
Presszeitfaktor (s/mm)	10	10	10	10	10

Tabelle 2.2: Prozessparameter der Variation Plattendicke, Industrie-MDF

	HDF_3	HDF_7	MDF_16	MDF_19	MDF_22	MDF_38a/b
Lagerzeit	0	0	0	0	0	0
Plattendicke (mm)	3	7	16	19	22	38
Holzart	Kiefer	Kiefer	Kiefer	Kiefer	Kiefer	Kiefer
Druck im Kocher	8	8	8	8	8	8
Kochzeit	3	3	3	3	3	3
Mahlspalt Refiner	klein	klein	klein	klein	klein	klein
Leimsystem	UF	UF	UF	UF	UF	UF
Beleimart/-grad (%)	BL/13	BL/13	BL/13	BL/13	BL/13	BL/13
Presstemperatur (°C)	190	190	190	190	190	190
Presszeitfaktor (s/mm)	10	10	10	10	10	10

Tabelle 2.3: Prozessparameter der Variation Holzart, Labor-MDF

	MDF_KI	MDF_FI	MDF_TA	MDF_KI/BU
Lagerzeit	0	0	0	0
Plattendicke (mm)	16	16	16	16
Holzart	Kiefer	Fichte	Tanne	Ki/Buche
Druck im Kocher	8	8	8	8
Kochzeit	3	3	3	3
Mahlspalt Refiner	klein	klein	klein	klein
Leimsystem	UF	UF	UF	UF
Beleimart/-grad (%)	BL/13	BL/13	BL/13	BL/13
Presstemperatur (°C)	190	190	190	190
Presszeitfaktor (s/mm)	10	10	10	10

Tabelle 2.4: Prozessparameter der Variation Kocherdruck, Labor-MDF

Variation	MDF_6bar_a/b	MDF_8bar_a/b	MDF_11bar
Lagerzeit	0	0	0
Plattendicke (mm)	19	19	19
Holzart	Kiefer	Kiefer	Kiefer
Druck im Kocher (bar)	6	8	11
Kochzeit	3	3	3
Mahlspalt Refiner	klein	klein	klein
Leimsystem	UF	UF	UF
Beleimart/-grad (%)	BL/13	BL/13	BL/13
Presstemperatur (°C)	190	190	190
Presszeitfaktor (s/mm)	10	10	10

Tabelle 2.5: Prozessparameter der Variation Kochzeit, Labor-MDF

Variation	MDF_1min	MDF_3min	MDF_6min
Lagerzeit	0	0	0
Plattendicke (mm)	19	19	19
Holzart	Kiefer	Kiefer	Kiefer
Druck im Kocher	8	8	8
Kochzeit (min)	1	3	6
Mahlspalt Refiner	klein	klein	klein
Leimsystem	UF	UF	UF
Beleimart/-grad (%)	BL/13	BL/13	BL/13
Presstemperatur (°C)	190	190	190
Presszeitfaktor (s/mm)	10	10	10

Tabelle 2.6: Prozessparameter der Variation Kocherdruck mit Kochzeit, Labor-MDF

Variation	MDF_6bar_1min	MDF_11bar_1min	MDF_6bar_6min	MDF_11bar_6min
Lagerzeit	0	0	0	0
Plattendicke (mm)	19	19	19	19
Holzart	Kiefer	Kiefer	Kiefer	Kiefer
Druck im Kocher (bar)	6	11	6	11
Kochzeit (min)	1	1	6	6
Mahlspalt Refiner	klein	klein	klein	klein
Leimsystem	UF	UF	UF	UF
Beleimart/-grad (%)	BL/13	BL/13	BL/13	BL/13
Presstemperatur (°C)	190	190	190	190
Presszeitfaktor (s/mm)	10	10	10	10

Tabelle 2.7: Prozessparameter der Variation Mahlsplatt, Labor-MDF

Variation	MDF_MS-klein	MDF_MS-groß
Lagerzeit	0	0
Plattendicke (mm)	19	19
Holzart	Kiefer	Kiefer
Druck im Kocher	8	8
Kochzeit	3	3
Mahlsplatt Refiner	klein	groß
Leimsystem	UF	UF
Beleimart/ grad (%)	BL/13	BL/13
Presstemperatur (°C)	190	190
Presszeitfaktor (s/mm)	10	10

Tabelle 2.8: Prozessparameter der Variation Leimsystem, Labor-MDF

Variation	MDF_UF	MDF_em_UF	MDF_PF	MDF_pMDI
Lagerzeit	0	0	0	0
Plattendicke (mm)	19	19	19	19
Holzart	Kiefer	Kiefer	Kiefer	Kiefer
Druck im Kocher	8,8	8,8	8,8	8,8
Kochzeit	3,5	3,5	3,5	3,5
Mahlsplatt Refiner	klein	klein	klein	klein
Leimsystem	UF	Em. UF	PF	pMDI
Beleimart/-grad (%)	TB/13	TB/13	TB/10	TB/ 4
Presstemperatur (°C)	190	190	190	190
Presszeitfaktor (s/mm)	10	10	10	10

Tabelle 2.9: Prozessparameter der Variation Beleimart/Beleimgrad, Labor-MDF

Variation	MDF_BL10	MDF_BL15	MDF_TB10	MDF_TB13
Lagerzeit	0	0	0	0
Plattendicke (mm)	19	19	19	19
Holzart	Kiefer	Kiefer	Kiefer	Kiefer
Druck im Kocher	8,8	8,8	8,8	8,8
Kochzeit	3,5	3,5	3,5	3,5
Mahlsplatt Refiner	klein	klein	klein	klein
Leimsystem	UF	UF	UF	UF
Beleimart/-grad (%)	BL/10	BL/15	TB/10	TB/13
Presstemperatur (°C)	190	190	190	190
Presszeitfaktor (s/mm)	10	10	10	10

Tabelle 2.10: Prozessparameter der Variation Presstemperatur, Labor-MDF

Variation	MDF_UF	MDF_220°C	MDF_240°C	MDF_190°C_mk
Lagerzeit	0	0	0	0
Plattendicke (mm)	19	19	19	19
Holzart	Kiefer	Kiefer	Kiefer	Kiefer
Druck im Kocher	8,8	8,8	8,8	8,8
Kochzeit	3,5	3,5	3,5	3,5
Mahlspalt Refiner	klein	klein	klein	klein
Leimsystem	UF	UF	UF	UF
Beleimart/-grad (%)	TB/13	TB/13	TB/13	TB/13
Presstemperatur (°C)	190	220	240	190 m.K.
Presszeitfaktor (s/mm)	10	10	10	10

Tabelle 2.11: Prozessparameter der Variation Presszeitfaktor, Labor-MDF

Variation	MDF_12	MDF_14	MDF_10_lv
Lagerzeit	0	0	0
Plattendicke (mm)	19	19	19
Holzart	Kiefer	Kiefer	Kiefer
Druck im Kocher	8,8	8,8	8,8
Kochzeit	3,5	3,5	3,5
Mahlspalt Refiner	klein	klein	klein
Leimsystem	UF	UF	UF
Beleimart/-grad (%)	TB/13	TB/13	TB/13
Presstemperatur (°C)	190	190	190
Presszeitfaktor (s/mm)	12	14	10 l.v.

2.2 Material

2.2.1 Industrielle MDF

Für die Variation der Lagerzeit im Plattenstapel, der Plattendicke, und der KT-Simulierung wurden industriell gefertigte MDF-Platten für die Emissionsprüfung verwendet. Die Fasern für diese Platten wurden nach Firmenangaben bei einem Druck von etwa 8 bar drei Minuten gekocht und aufgeschossen. Anschließend sind sie mit firmeneigenem UF-Harz in einer Blow-Line beleimt worden (vgl. Tabelle 2.1 und Tabelle 2.2).

2.2.2 Faser- und MDF-Herstellung im Labor

Für die Versuchsreihen Kocherdruck, Kochzeit, Leimsystem und Presszeit wurden die Fasern aus Kiefern hackschnitzeln im Technikum der Firma Siempelkamp hergestellt. Dadurch war es möglich, kleinere Mengen an Fasern bei fest definierten Parametern zu produzieren.

Das Technikum der Firma Siempelkamp ist mit einer Kocheranlage ausgestattet, die es zulässt den Kocherdruck und die Kocherzeit zu variieren. An den Kocher ist nachfolgend ein Refiner der Firma Andritz angeschlossen. Nach der Zerkleinerung kann über eine Blow-Line Klebstoff und Hydrophobierungsmittel eingebracht werden. Die Trocknung der Fasern erfolgt in einem Stromrohtrockner. Nach dem Aufschluss wurde an den jeweiligen Chargen die Feuchte ein Feuchtemessgerät bestimmt. Die beleimten Fasern konnten unmittelbar manuell zu einer Matte gestreut und

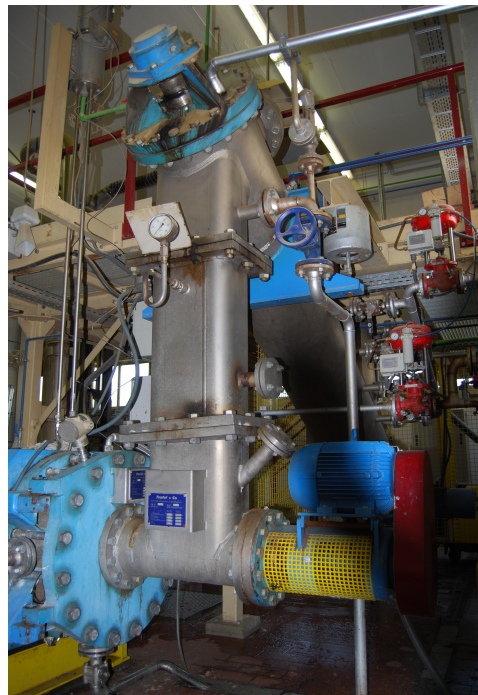


Abbildung 2.1: Refiner und Kocher, Siempelkamp, Krefeld

verpresst werden. Alternativ konnten unbeleimte Fasern auch nach der Trocknung in luftdichte PE-Folien verpackt worden, um die Fasern zu einem späteren Zeitpunkt weiterzuverarbeiten.

Für die Variation der Holzarten wurden MDF aus Fasern erstellt, die im Technikum aus Hackschnitzeln produziert worden sind. Es standen dafür Hackschnitzel aus Fichte, Tanne und Buche zur Verfügung.

Die Hackschnitzel für die Versuchsvariationen der Holzart, Mahlspalt und Beleimart/-grad) wurden unter den konstanten Bedingungen 8 bar und drei Minuten Kochzeit aufgeschlossen. Von diesen konstanten Parametern wurde bei der Variation des Kocherdruckes eine Charge drei Minuten bei 6 bar bzw. 11 bar gekocht. Für die Variation der Kochzeit blieb der Kocherdruck bei 8 bar und die Zeit betrug für eine Variante 1 bzw. 6 Minuten.

Die Hackschnitzel wurden für die Versuchsvariation Kochzeit bei einem Druck von sechs bar und einer bzw. sechs Minute Kochzeit aufgeschlossen. Bei MDF_6bar_6min blieb der Druck konstant und die Kochzeit wurde auf sechs Minuten verlängert. Die Fasern für die Platte MDF_11bar_1min wurde bei einem Druck von elf bar und einer Kochzeit von einer Minute aufgeschlossen.

Für die Versuchsreihen Presstemperatur, Presszeitfaktor und Leimsystem wurden industriell hergestellte Fasern als Rohstoff eingesetzt. Hierfür wurden Hackschnitzel aus Kiefer nach Firmenangaben bei einem Druck von 8,8 bar 3,5 Minuten lang gekocht und anschließend mit einem Refiner aufgeschlossen. Die Fasern wurden unbeleimt getrocknet, anschließend luftdicht verpackt und dann im Labor weiter verarbeitet.

2.2.3 Bindemittel und Zuschlagstoffe

Für die Versuche der Variation Leimsystem sind unterschiedliche Leime eingesetzt worden. Der Referenzplattentyp MDF_UF wurde mit dem handelsüblichen UF-Harz Kaurit 337 der Firma BASF erstellt.

Platte MDF_PF wurde mit dem PF-Leim Prefere 11J253 der Firma Dynea beleimt. Der Leim hatte einen pH-Wert von 10,6. Der Feststoffanteil des Leimes betrug 41,7 %.

Für die Platte MDF_em_UF wurde vor der Beleimung eine industrieübliche Paraffin-Emulsion auf die Fasern aufgebracht. Der Feststoffanteil Emulsion betrug 60 %.

Die Platte MDF_pMDI wurde mit dem pMDI Suprasec 5025 der Firma Huntsman beleimt.

Die Beleimung erfolgte für die Variationsreihen Holzart, Kocherdruck, Kochzeit, Mahlsplatt und Beleimgrad mit der Blow-Line im Technikum der Firma Siempelkamp. Die MDF-Fasern der Variationen Leimsystem, Presstemperatur und Presszeitfaktor wurden in einer Trockenbeleimung im Technikum des vTI beleimt.

2.2.4 Rohstoffaufbereitung

Die Fasern für die Versuchsvariationen Leimsystem, Presstemperatur und Presszeitfaktor wurden industriell hergestellt und luftdicht verpackt angeliefert. Die Faserfeuchte betrug im Mittel 6 %. Für die Versuchsplatte MDF_PF mussten die Fasern aufgrund des geringen Festharzanteils des Klebstoffs technisch getrocknet werden. Die Fasern wurden bei einer Temperatur von 80 °C eine halbe Stunde lang getrocknet. Die Feuchte der Fasern betrug nach der Trocknung im Mittel 1,5 %.

2.2.5 Probenherstellung

Die MDF-Platten der Reihen Leimsystem, Presstemperatur und Presszeitfaktor wurden im Technikum des vTI in Hamburg hergestellt. Vor jeder Produktion wurde die Faserfeuchte vor und nach der Beleimung mittels Feuchtemessgerät bestimmt. Der Beleimgrad der Platte MDF_PF betrug 10 und von der Platte MDF_pMDI 4 %. Die übrigen Platten wurden mit einem Beleimgrad von 13 % beleimt. Der Leimauftrag erfolgte in einem Trommelmischer der Firma Lödige. Zur besseren Verteilung des Fasergutes wurde ein zusätzlicher Mischerkopf zu

den normal vorhandenen Mischschaufeln eingebaut. Diese Schaufeln drehten sich mit 60 Umdrehungen pro Minute. Die Beleimung erfolgte mit einem von oben nach unten sprühenden Sprühkopf. Nach der Trockenbeleimung wurden agglomerierte Faserbündel sichtbar. Um diese Bündel wieder aufzulockern, wurden sie in einem Zyklon vereinzelt.

Die Streuung der Matte erfolgte von Hand. Die Matte wurde in einem 50 x 50 cm² großen Streurahmen gestreut. Nach dem Einbringen der Hälfte des Materials wurde der Faserkuchen vorverdichtet, und nach der Streuung des Restmaterials wurde wiederholt kalt vorgepresst. Vor dem Heißpressen wurde zur Ermittlung der Kerntemperatur in die Mitte des Faserkuchens ein Thermo-
element eingebracht. Gepresst wurde mit einer hydraulischen Laborpresse der Firma Siempelkamp. Nach dem Pressen wurden die Platten aufrecht stehend auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend erfolgte die Besäumung auf ein Maß von 45 x 45 cm². In diesem Format wurden die Proben in Aluminiumfolie eingeschlagen und luftdicht in PE-Folie eingeschweißt. Vor dem weiteren Probenzuschnitt sind die Proben bei -20 °C eingefroren worden.

Die MDF-Platten der Versuchsreihe Holzart, Beleimgrad, Beleimart, Kocherdruck mit Kochzeit, Mahlsplatt wurden im Anschluss an die Zerfaserung im Technikum der Firma Siempelkamp in Krefeld produziert. Nach der Trocknung wurden die Fasern ebenfalls mit einem Zyklon aufgelockert. Gestreut wurde die Matte manuell mit anschließender hydraulischer Vorverdichtung. Heißgepresst wurde ebenfalls mit einer hydraulischen Laborpresse. Im Anschluss an das Pressen wurden die Platten wie beschrieben ebenfalls luftdicht verpackt. Die Platten lagerten bis zum Transport nach Hamburg bei 7 °C.

Die industriell gefertigten MDF (Versuchsreihen Lagerzeit, Plattendicke, Dreifachbestimmung und KT-Simulierung) wurden dem Prozess entnommen und luftdicht verpackt der weiteren Prüfung zugeführt. versandt. Direkt nach Wareneingang in Hamburg sind aus den Platten die Proben für die Emissionsmessung zugeschnitten und bis zum Beginn der Prüfung bei -20 °C tiefgefroren worden.

2.3 Methoden

2.3.1 VOC Emissionsmessung

Grundlage für die VOC-Emissionsmessungen sind die Normen DIN ISO 16000 Teil 6 (2004) und DIN ISO 16000 Teil 9 (2008). In Anlehnung an die DIN ISO 16000 Teil 9 (2008) wird nachfolgend zwischen Probe und Prüfstück differenziert. Die Probe entspricht der labormäßig hergestellten MDF-Platte. Das Prüfstück ist ein Teil dieser Probe. Es wurde vor Einbringung in die Emissionsprüfkammer gesondert vorbereitet.

Die Prüfstücke mit den Abmessungen $21 \times 21 \text{ cm}^2$ wurden in eine Emissionsprüfkammer aus Glas mit einem Volumen von 23,5 L eingebracht. Die Schmalflächen der Prüfstücke wurden einen Zentimeter überlappend mit Aluminiumklebeband abgeklebt. Dadurch betrug die Emissionsfläche 722 cm^2 .

Der Luftvolumenstrom wurde auf $1,2 \text{ L min}^{-1}$ eingestellt. Dadurch ergab sich eine Luftaustauschrate n von 3,1 Luftwechseln pro Stunde. Die Luftgeschwindigkeit auf der Prüfstückoberfläche betrug $0,15 \text{ m s}^{-1}$. Mit diesen Vorgaben errechnete sich die flächenspezifische Luftdurchflussrate q über nachstehende Formel zu $q = 1 \text{ m}^3 (\text{m}^2 \text{ h})^{-1}$.

$$\frac{L \cdot n}{A} = q \quad \text{m}^3 (\text{m}^2 \text{ h})^{-1} \quad (1)$$

Tabelle 2.12: Abkürzungsübersicht in Anlehnung an DIN ISO 16000 Teil 9 (2008)

Symbol	Bedeutung	Einheit
L	Produktbeladungsfaktor	$\text{m}^2 \text{ m}^{-3}$
n	Luftaustauschrate	Luftwechsel je Stunde
q	flächenspezifische Luftaustauschrate (n / L)	$\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$

Die Emissionsprüfkammern beinhalten die normativ vorgesehenen Einrichtungen der Reinluftzufuhr und der Durchmischung. Integriert wurde ein Befeuchtungssystem. Die Emissionsprüfkammer ist luftdicht, sodass nur ein gesteuerter Luftaustausch möglich war.

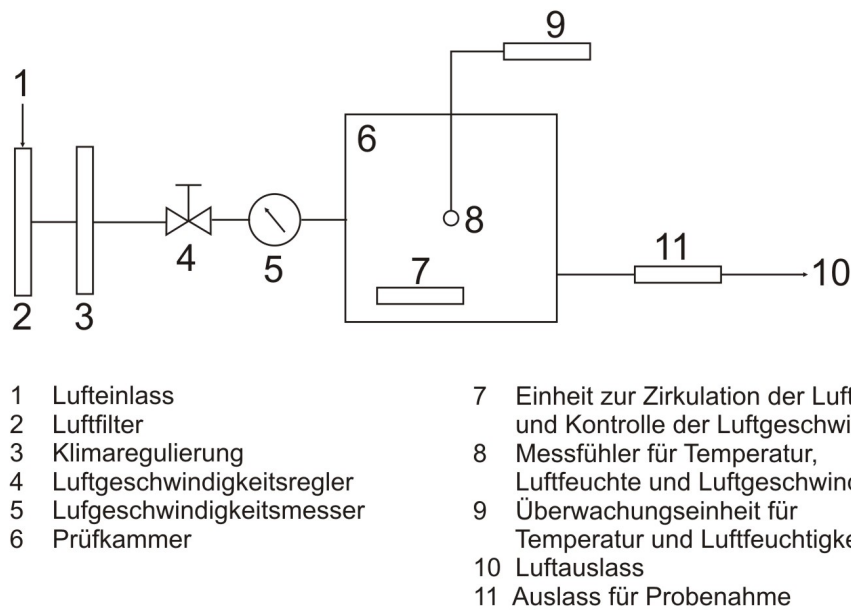


Abbildung 2.2: Schema einer Emissionsprüfkammer (Gehrmann 2007)

Die Prüfstücke wurden bei einer Temperatur von $23 \pm 2 \text{ °C}$ und einer relativen Luftfeuchtigkeit von $50 \pm 5 \text{ %}$ geprüft. Für die Luftprobenahme wurde ein definiertes Probevolumen aus der Prüfkammerabluft gezogen. Die Substanzen der Probe wurden über ein Sorptionsröhrchen geführt und thermisch desorbiert. Als Sorbent diente Tenax TA[®]. Diese Tenax-Röhrchen wurden vor der Luftprobenahme mit 200 ng Toluol_{d8} dotiert. Das Toluol_{d8} diente bei der GC-MS-Untersuchung als interner Standard. Die Luftdurchflussrate während der Luftprobenahme betrug $100 \pm 1 \text{ ml}$.

Die Auswahl der Probenahmezeitpunkte erfolgte in Anlehnung an die DIN ISO 16000 Teil 9 (2008). Vor Einbringung der Prüfstücke in die Emissionsprüfkammern wurden die Stücke eine halbe Stunde lang aufgetaut. Die erste Probenahme ist nach 24 Stunden durchgeführt worden. Dabei wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt. Die Luftprobenmenge betrug zwei und drei Liter. Nach drei Tagen wurde ebenfalls eine Doppelbestimmung mit gleichem Volumen durchgeführt. Die weiteren Luftprobenahmen, mit einem Volumen von drei Litern, wurden nach sieben Tagen, nach zehn Tagen, nach 14 Tagen sowie nach 21 Tagen gezogen. Nach 28 Tagen endete die Luftprobenahme wieder mit einer Doppelbestimmung. Das Volumen wurde unter Umständen auf vier Liter erhöht.

2.3.2 GC-MS-Analyse

Die Quantifizierung der Substanzen erfolgte mit einem GC-MS-System. Dabei wurde für die Analyse der Einzelsubstanzen eine lineare Mehrpunktkalibrierung der entsprechenden Standards und dem relativen Responsefaktor des internen Standards Toluol_{d8} genutzt. Weitere Verbindungen wurden substanzähnlich bestimmt.

Die technischen Einstellungen des GC-MS Systems sind in folgender Tabelle dargestellt.

Tabelle 2.13: Konfiguration GC-MS

Thermodesorptionseinheit	TDS 3 (Gerstel, Mühlheim a.d. Ruhr, Deutschland)
Gaschromatograph	Agilent 6890N
Trärgas	Helium 5.0
Split	01:20
	J&W Scientific DB 1701
Trennsäule	Länge: 30m, Durchmesser: 0,25mm, Filmdicke: 0,25mm (14%-Cyanopropyl-phenyl)-methylpolysiloxane
Kühlfalle	KAS4C, mit Tenax TA® gefüllter Glas-Liner
Detektor	Massenselektiver Detektor (MSD): Agilent 5973 inert, Santa Clara, USA
	29 – 550 amu, 2,83 scans s ⁻¹

Die Substanzen, die im Sorptionsröhrchen adsorbiert worden sind, wurden innerhalb der Thermodesorptionseinheit desorbiert. Durch die nachfolgende Kryofokussierung gelangten die Substanzen auf die mittelpolare Trennsäule. Die Parameter zur Analyse innerhalb des GC-MS-Systems sind in nachfolgender Tabelle angegeben.

Tabelle 2.14: Analyseparameter des GC-MS Systems

	Anfangstemperatur	Aufheizrate	Endtemperatur	isotherme Haltezeit
Thermodesorption	40°C	60°C min ⁻¹	260°C	4 Minuten
Kühlfalle	- 30°C	10°C s ⁻¹	290°C	3 Minuten
	40°C			4 Minuten
Ofenprogramm	40°C	6°C min ⁻¹	90°C	4 Minuten
	90°C	8°C min ⁻¹	200°C	-
	200°C	12°C min ⁻¹	280°C	2 Minuten

Die Auswertung der erzeugten Chromatogramme erfolgte mit der Software MSD Chemstation, Agilent Technologies (2008) und der NIST Mass Spectral Database (2008). Bei der Auswertung wurden die Peakflächen der Einzelsubstanzen bestimmt. Substanzen mit einem Aufkommen von unter einem $\mu\text{g m}^{-3}$ wurden nicht erfasst.

Der TVOC-Wert (TVOC_{sum}) wurde aus der Summe der Einzelkonzentrationen errechnet.

2.3.3 IC-Analyse organischer Säuren

An einem Teil der untersuchten Proben wurde eine Analyse zur Bestimmung flüchtiger organischer Säuren mittels Ionenaustauschchromatographie in Anlehnung an VDI 2547 Blatt 4 (2000) durchgeführt. Bestimmt wurde die Konzentration der Ameisen- und Essigsäure.

Die Probenahme wurde im Anschluss an jede Luftprobenahme für die GC-MS-Analyse durchgeführt. Der zeitliche Abstand zwischen zwei Probenahmen betrug 20 Minuten.

Die Probe wurde mit zwei hintereinander geschalteten Waschflaschen und darin befindlichen Muencke-Wascheinsätzen genommen. Die Waschflaschen wurden vor der Probenahme mit sechs ml 0,001 M Natriumhydroxyd als Absorptionslösung gefüllt. Vor jeder Probenahme ist mit jeder Waschflasche eine Blindprobe erstellt worden. Dabei sind die Waschflaschen mit den enthaltenen Muencke-Wascheinsätzen ebenfalls mit der gleichen Menge Natriumhydroxyd

befüllt worden. Die Blindprobe ist 15 Minuten in der Waschflasche verblieben. Im Anschluss wurde die Natronlauge in Fisher-Gewindeflaschen gefüllt.

Die Probe ist mit einem Luftvolumenstrom von 500 ml min^{-1} mit einer Pumpe gezogen worden. Das Luftprobevolumen betrug 24 l. Daraus ergibt sich eine Probennamedauer von 48 Minuten. Während der Probenahme sind die in der Probenluft enthaltenen Substanzen von dem Natriumhydroxyd absorbiert worden.

Der Aufbau der Probenahme-Apparatur wird nachfolgend beschreiben. An den Glasexsikkator wurde eine Schlauchverbindung angebracht. An diesen Schlauch mündete die erste Waschflasche. Die erste Waschflasche wurde mit Hilfe eines Glaszwischenstücks mit der zweiten verbunden. An den Ausgang der zweiten Waschflasche ist wiederum ein Verbindungsschlauch geschraubt worden. Dieser verband die Waschflasche mit einer Flasche, die mit einem Trockenmittel gefüllt war. Von dieser Flasche führte eine Schlauchverbindung zur Kofferpumpe.

Während der Probenahme musste die Blasenbildung innerhalb der Waschflaschen kontrolliert werden.

Nach der Probenahme sind die Muencke-Wascheinsätze entnommen worden. Das in der Waschflasche enthaltene Natriumhydroxyd ist anschließend in Fisher-Gewindeflaschen überführt worden. Reste innerhalb der Waschflasche wurden mit wenigen Tropfen frischen Natriumhydroxyds gespült. Das Gewicht der Probe wurde ermittelt und notiert.

Somit ergaben sich für jede Probenahme zwei Blindproben und zwei Proben mit der absorbierten Luftprobe.

Quantifiziert wurden Essigsäure und Ameisensäure mit einem IC-System von Dionex. Die analytischen Bedingungen liefert folgende Tabelle 2.15. Die Gradientenbedingungen sind Tabelle 2.16 zu entnehmen.

Tabelle 2.15: Analyseparameter des IC-Systems

Säule	Vorsäule: IonPac AG11-HC (2 x 50 mm) Hauptsäule: AS11-HC (2 x 250 mm)
Eluent	Gradient KOH via Eluentgenerator RFIC
Fluss	0,38 ml min ⁻¹
Systemdruck	ca. 2180 psi
Detektion	Leitfähigkeit nach Suppression
Hintergrund	< 1,22 mS cm ⁻¹
Suppressor	ASRS-300 2 mm
Suppressorstrom	66 mA
Cell-Temperatur	35 °C (Column Temp. 30 °C = Säulenofen)
Injektionsvolumen	20 ml
Verwendete Chemikalien	Ultrareines Wasser mit 0,055 mS cm ⁻¹

Tabelle 2.16: Gradientbedingungen des IC-Systems

Zeit in Minuten	Konzentration KOH in mmol L⁻¹
-8	1
0	1
5	1
13	5
20	70
23,9	70
24	1
30,5	1

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der chemischen Eigenschaften und der physikalisch-technologischen Eigenschaften vorgestellt. Die vorgestellten Ergebnisse werden im laufenden Kapitel eingehend diskutiert.

Die Plattentyp MDF_KI der Variation Holzart ist für die Versuchsvariationen Lagerzeit, Plattendicke und Holzart die Referenzplatte. Die Referenz für die Versuchsreihen Kocherdruck, Kochzeit, Mahlsplatt ist MDF_8bar_3min der Reihe Kocherdruck. Als Referenz für die Variationsreihen Leimsystem, Kocherdruck mit Kochzeit dient MDF_UF der Versuchsreihe Leimsystem.

Die Ergebnisse der chemischen Eigenschaften untergliedern sich in die Ergebnisse der Emissionsmessungen nach DIN EN ISO 16000 Teil 9 (2008), die Analyse der flüchtigen organischen Säuren durch die Ionenaustauschchromatographie in Anlehnung an VDI 2547 Blatt 4 (2000).

3.1 Einflussfaktoren auf das Emissionsverhalten von MDF

3.1.1 Lagerzeit im Plattenstapel

Die Lagerzeit von MDF zeigt einen Einfluss auf ihr Emissionsverhalten. An Prüftag 1 wies die am längsten gelagerte Platte (92 Tage) den höchsten Wert von $1506 \mu\text{g m}^{-3}$ auf, die niedrigste Konzentration an VOC wurde bei der ungelagerten MDF festgestellt. Diese wurde direkt nach dem Sternwender entnommen und bis zum Beginn der Prüfung luftdicht verpackt und eingefroren. Der Wert der MDF_0d betrug $688 \mu\text{g m}^{-3}$. Nach 35 Tagen waren nur noch geringe Unterschiede des TVOC-Wertes feststellbar, das Maximum der gemessenen Proben lag zwischen $633 \mu\text{g m}^{-3}$ bei der MDF_92d und $379 \mu\text{g m}^{-3}$ bei der MDF_31d.

Die Aldehyd-Emissionen betrugen 15 bis 49 % bezogen auf die Gesamtemission. Bei den gelagerten MDF fällt ein rasches Abklingen der Aldehyd-Konzen-

tration auf, nur bei der ungelagerten Probe ist ein leichtes Ansteigen beobachtbar gewesen. Dies deutet auf die sekundäre Bildung der Aldehyde durch die Autoxidation von Fettsäuren. Die maximale Aldehyd-Konzentration wurde bei der MDF_92d am Prüftag 1 mit $718 \mu\text{g m}^{-3}$ quantifiziert, die geringste bei der MDF_0d mit $101 \mu\text{g m}^{-3}$. Am Probenahmetag 28 lagen die Konzentrationen aller Platten zwischen 160 bis $17 \mu\text{g m}^{-3}$. Dominierende Aldehyde waren Hexanal und Pentanal. Dargestellt ist der Emissionsverlauf der Aldehyde in Abbildung 3.2.

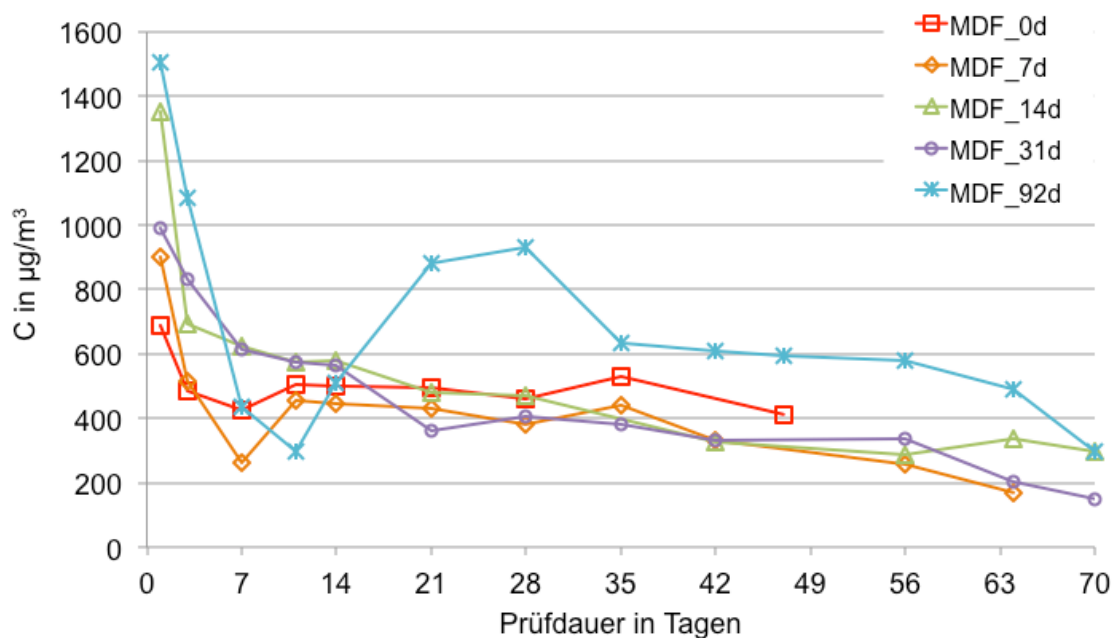


Abbildung 3.1: TVOC-Emissionen der Variation Lagerzeit

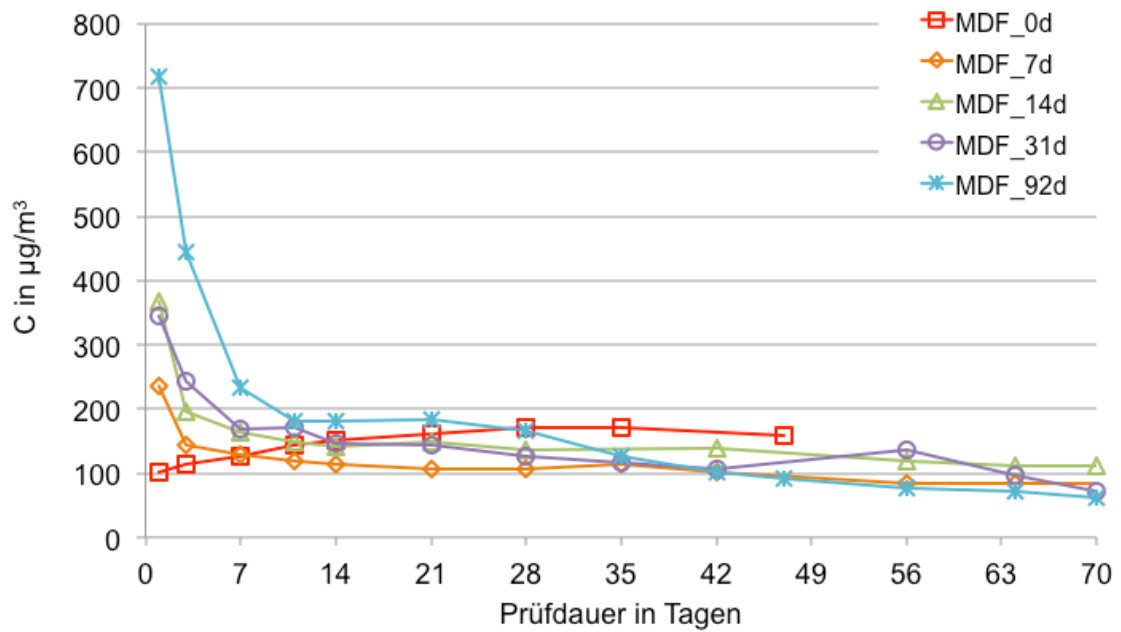


Abbildung 3.2: Aldehyd-Summenkonzentration der Variation Lagerzeit

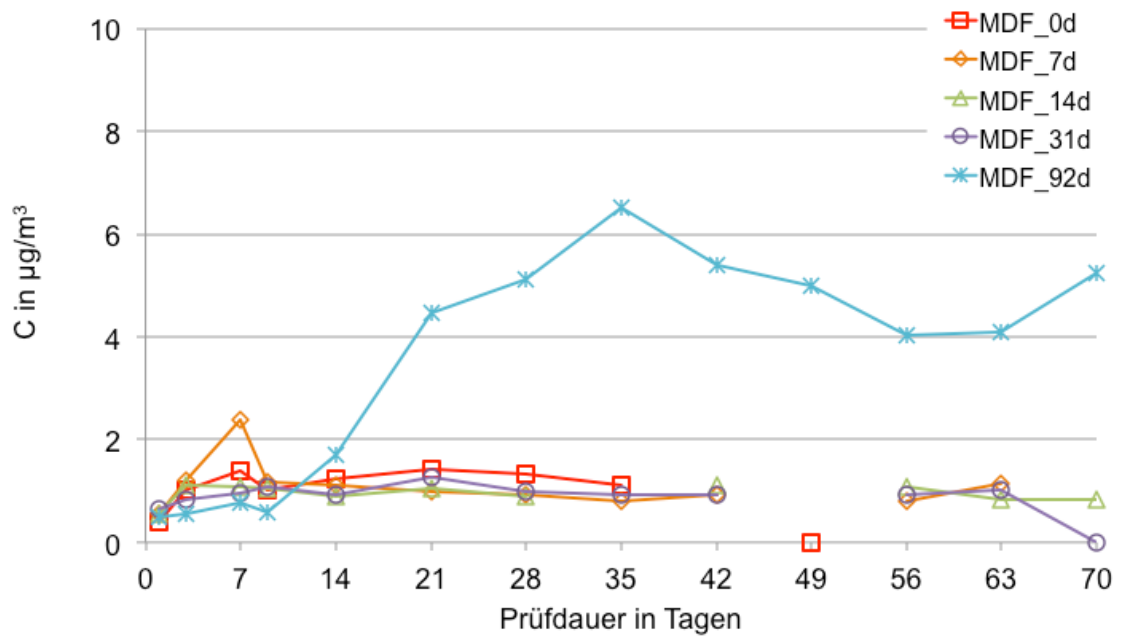


Abbildung 3.3: Furfural-Konzentration der Variation Lagerzeit

Die Furfural-Emission, dargestellt in Abbildung 3.3, liegt auf einem relativ niedrigen Niveau. Beachtlich ist allerdings die höhere Furfural-Konzentration der 92 Tage gelagerten MDF. Der Maximale Wert der MDF_92d beträgt nach 35 Prüftagen $7 \mu\text{g m}^{-3}$. Die anderen Varianten emittieren nicht mehr als $2 \mu\text{g m}^{-3}$. Über die Dauer der Emissionsprüfung ist hier kein nennenswertes Abklingverhalten erkennbar.

Die Terpen-Emissionen weisen bei der Variation der Lagerzeit typische Abklingkurven auf. Die höchste Konzentration wurde bei der MDF_0d mit $311 \mu\text{g m}^{-3}$ detektiert. Je länger die Platten im Stapel lagerten, desto weniger Terpene wurden emittiert. Die geringste Konzentration hatte die Platte MDF_92d mit $114 \mu\text{g m}^{-3}$. Ab dem dritten Prüftag waren nur noch geringe Unterschiede von maximal $20 \mu\text{g m}^{-3}$ messbar. Die detektierten Terpene waren hauptsächlich α -Pinen, 3-Caren und Longifolen.

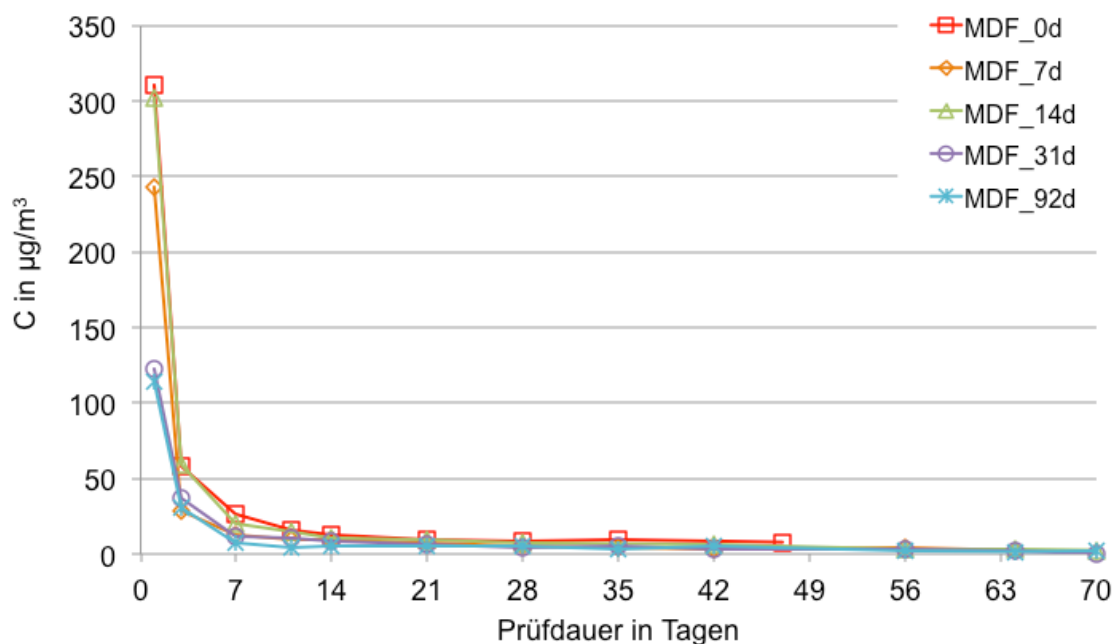


Abbildung 3.4: Terpen-Summenkonzentration der Variation Lagerzeit

Einen großen Anteil am TVOC-Wert hatten die flüchtigen organischen Säuren. Die maximale Konzentration wurde mit $708 \mu\text{g m}^{-3}$ am Messtag 28 bei

MDF_92d quantifiziert. Der prozentuale Anteil an den Gesamtemissionen betrug zu diesem Zeitpunkt 76 %. Bei der ungelagerten Probe MDF_0d ist kein eindeutiges Abklingverhalten zu erkennen. Diese Probe hatte aber den geringsten Anfangswert von 132 am ersten Prüftag, das Maximum dieser Platte wurde nach 35 Prüftagen mit $306 \mu\text{g m}^{-3}$ erreicht. Zu diesem Zeitpunkt war dieser Wert neben gemessenen $469 \mu\text{g m}^{-3}$ der MDF_92d der zweitgrößte. Dargestellt ist der Emissionsverlauf der flüchtigen organischen Säuren in Abbildung 3.5.

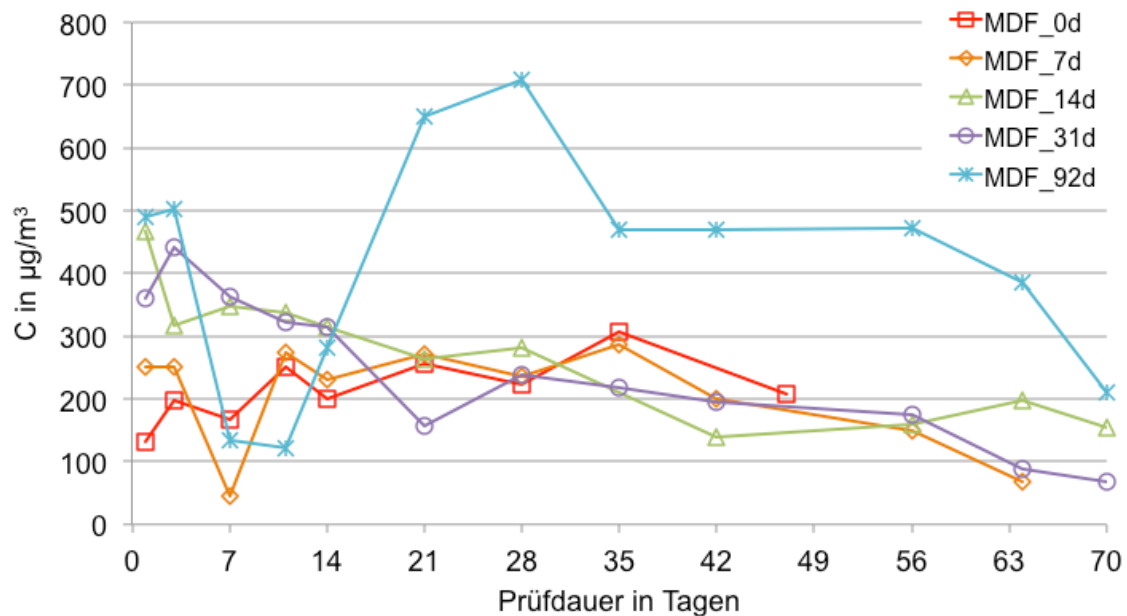


Abbildung 3.5: Säuren-Summenkonzentration der Variation Lagerzeit

Die Lagerzeit hatte einen Einfluss auf die Emission der Proben. Deutliche Unterschiede sind an den ersten beiden Prüftagen zu erkennen. Danach bleiben die Emissionen annähernd auf gleichem Niveau. Nur die Probe MDF_92d zeigt ein höheres Emissionsniveau. Dies liegt vor allem an der Emission von organischen Säuren, aber auch der Furfural-Wert hebt sich bei dieser Probe ab dem Messtag 21 deutlich von den anderen Proben ab. Für die Substanzgruppe der Aldehyde kann festgehalten werden, dass an den Probenahmetagen

eins und zwei noch Unterschiede von fast $620 \mu\text{g m}^{-3}$ gemessen wurden. Schon ab dem Prüftag zehn betrug dieser maximale Unterschied nur noch ca. $60 \mu\text{g m}^{-3}$. Das deutet auf die Bildung von Aldehyden innerhalb des Plattenstapels hin, die jedoch nicht emittiert werden. Zu vergleichbaren Ergebnissen kamen auch Makowski und Ohlmeyer (2005), die das Emissionsverhalten von gelagerten, isocyanat gebundenen OSB untersuchten. Die Autoren entnahmen aus einem 1,6 m hohen Plattenstapel nach drei Tagen und nach sechs Monaten Proben aus dem Stapel und führten Emissionsprüfungen durch. Sie stellten ein Absinken der Terpenemission bei längerer Lagerzeit fest. Allerdings war bei ihren Versuchen die Konzentration der Terpene bei gestapelten Platten höher ist als bei frei gelagerten Platten. Ebenso konnten sie einen Anstieg der Aldehyd-Emission mit zunehmender Lagerzeit aufzeigen. Sie beobachteten bei ungelagerten Proben ein Ansteigen der Aldehyd-Konzentration in der Emissionsprüfkammer, die Probe mit sechsmonatiger Lagerzeit zeigte diesen Effekt nicht. Die Autoren erklärten die Beobachtungen mit dem verzögerten Abkühlen der Platten innerhalb des Stapels. Sie gingen davon aus, dass es durch die erhöhte Stapeltemperatur zu einer Anreicherung von Terpenen im Stapel kommt, und dadurch bei der dreitägig gelagerten Platte zu höheren Terpen-Konzentrationen in der Emissions-Prüfkammer kam. Die sechsmonatig gelagerte Platte zeigte von Anfang an ein sehr geringes Terpen-Emissionsniveau, sodass die Autoren von einer Verflüchtigung der Terpene innerhalb des Stapels während der Lagerung ausgingen. Den Emissionsverlauf der Aldehyde erklärten sie ebenfalls mit der Stapeltemperatur. Durch die höhere Temperatur wird die Aldehydbildung begünstigt, aufgrund der Stapelung gingen Makowski und Ohlmeyer (2005) von einer vollständigen Aldehydbildung nach sechs Monaten aus. Diese sollen sich dann in den Deckschichten angereichert haben und nach Entnahme aus dem Stapel mit hohem Anfangsniveau emittiert sein. Diese Ergebnisse bestätigen den Versuch der Variation Lagerzeit.

3.1.2 Plattendicke

Für die Emissionsmessungen der Variation Plattendicke wurden industriell gefertigte MDF Platten mit unterschiedlicher Dicke geprüft. Diese Platten hatten unterschiedliche Rohdichten. Die mittlere Dichte der 38 mm starken MDF betrug 730 kg m^{-3} , die der 22 mm MDF 740 kg m^{-3} , die der 16 mm MDF 780 kg m^{-3} , die der 3 mm HDF 940 kg m^{-3} und die HDF mit einer Dicke von 7 mm hatte die Rohdichte von 860 kg m^{-3} .

In Abbildung 3.6 ist zu erkennen, dass die Plattendicke einen wesentlichen Einfluss auf die Emissionen hat, wobei zur Diskussion der Ergebnisse die verschiedenen Rohdichten beachtet werden müssen. Die höchste Gesamtkonzentration wurde bei der MDF_38b am ersten Prüftag mit $5544 \mu\text{g m}^{-3}$ festgestellt. Trotz gleicher Dicke gab es unterschiedliche Konzentrationen bei den Platten MDF_38a und MDF_38b. Die MDF_38a hatte einen geringeren Anfangswert von $4648 \mu\text{g m}^{-3}$, die Emission sank aber im Vergleich zur MDF_38b nicht so schnell auf das Niveau der übrigen Varianten der Versuchsreihe. Die MDF_19 hatte mit $1213 \mu\text{g m}^{-3}$ einen leicht höheren Wert als die MDF_22, den geringsten Anfangswert hatte die dünnste Platte MDF_3 mit $353 \mu\text{g m}^{-3}$.

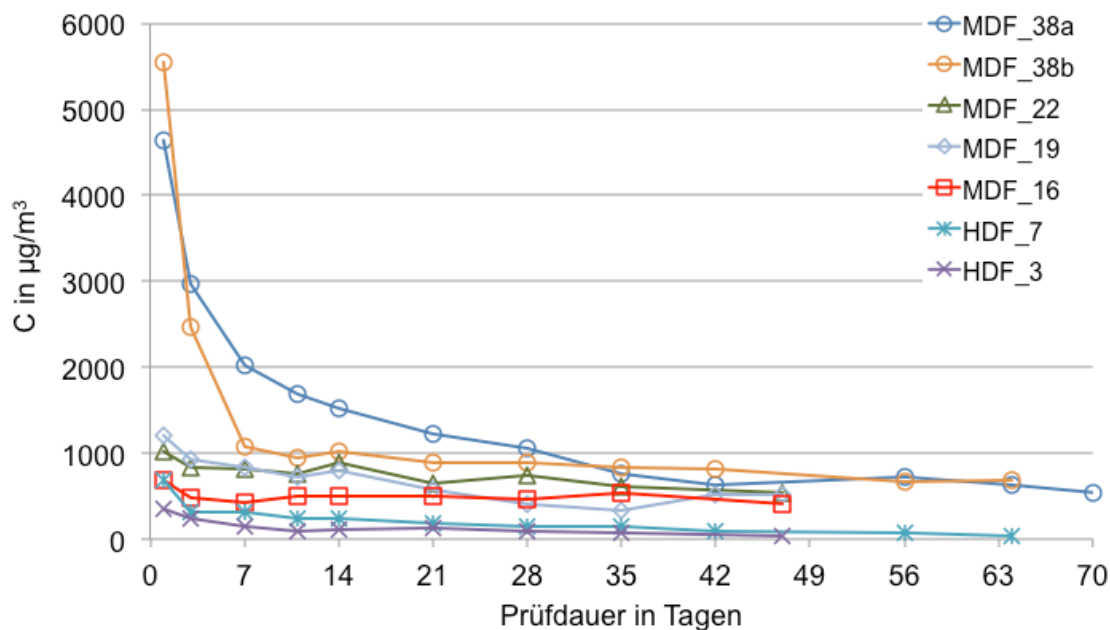


Abbildung 3.6: TVOC-Emissionen der Variation Plattendicke

Auch nach 28 Tagen konnten noch größere Unterschiede in Bezug auf die Gesamtemission festgestellt werden. Der TVOC-Wert nach 28 Tagen betrug bei der MDF_38a $1050 \mu\text{g m}^{-3}$, die MDF_22 hatte $743 \mu\text{g m}^{-3}$ und bei der MDF_16 wurden $461 \mu\text{g m}^{-3}$ gemessen. Deutlich niedrigere Werte zeigten sich bei der HDF_7 mit $141 \mu\text{g m}^{-3}$ und der HDF_3 mit $94 \mu\text{g m}^{-3}$.

Der Anteil der Aldehyde an der Gesamtemission betrug je nach Prüftag bei der HDF_7 und der HDF_3 zwischen 2 bis 10 %. Bei den dickeren MDF-Emissionsproben wurden Werte zwischen 20 bis 57 % ermittelt. Gut erkennbar in Abbildung 3.7 ist das exponentielle Abklingverhalten der Aldehyd-Emission der MDF_38a und der MDF_38b. Auch bei der Betrachtung der Aldehyde fällt der relativ große Unterschied der beiden 38 mm dicken Proben auf. Das Maximum der MDF_38a lag am ersten Prüftag bei $2002 \mu\text{g m}^{-3}$ und $2512 \mu\text{g m}^{-3}$ bei der MDF_38b. Das Minimum beider Platten wurde mit $190 \mu\text{g m}^{-3}$ nach 70 Messtagen erreicht.

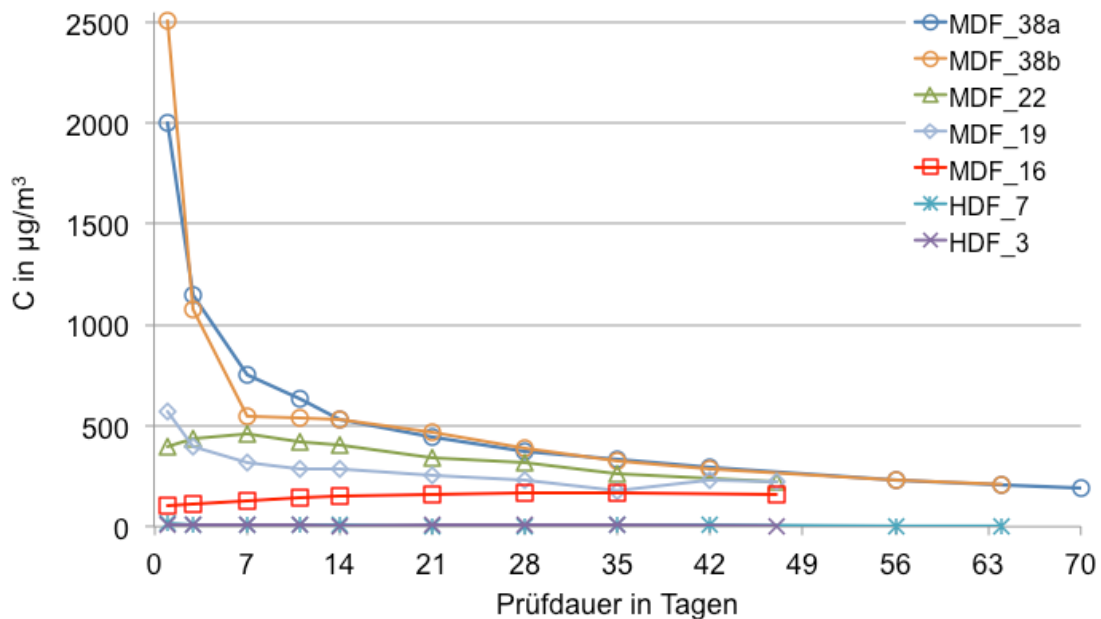


Abbildung 3.7: Aldehyd-Summenkonzentration der Variation Plattendicke

Der typische (erst ansteigende) Verlauf der Aldehyd-Emission kann bei den Platten MDF_16 und MDF_22 beobachtet werden, das Maximum beider Platten wird erst am 7. bzw. 28. Messtag quantifiziert. Auffällig sind die sehr niedrigen Aldehyd-Konzentrationen der dünnen MDF-Proben, die HDF_7 emittierte nur maximal $10 \mu\text{g m}^{-3}$ und die HDF_3 nur maximal $9 \mu\text{g m}^{-3}$. Die Hauptkomponenten waren wie bei der Variation der Lagerzeit die Aldehyde Hexanal und Pentanal.

Die MDF mit hoher Dicke emittieren auch höhere Furfural-Konzentrationen. Die maximale Konzentration wurde mit $24 \mu\text{g m}^{-3}$ bei der MDF_38a am 10. Prüftag gemessen. Die Plattendicke scheint einen direkten Einfluss zu haben, da die dünnste Platte, HDF_3, die geringsten Konzentrationen an Furfural abgab. Diese Probe emittierte an den jeweiligen Prüftagen nicht mehr als $1 \mu\text{g m}^{-3}$ Furfural.

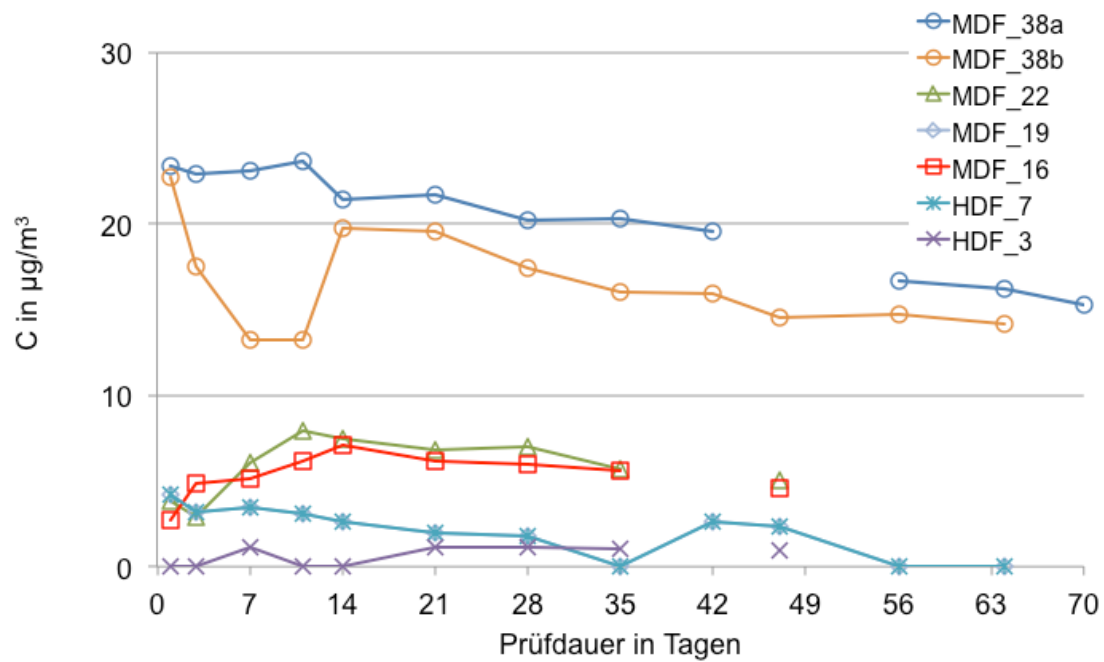


Abbildung 3.8: Furfural-Konzentration der Variation Plattendicke

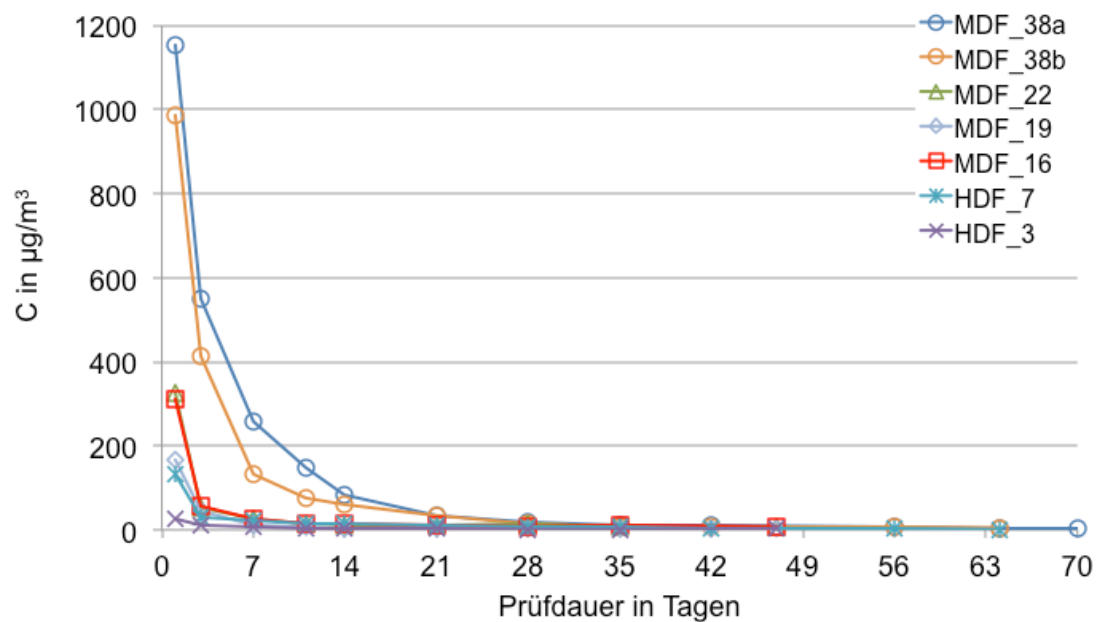


Abbildung 3.9: Terpen-Summenkonzentration der Variation Plattendicke

Bei dieser Variationsreihe waren vergleichsweise hohe Terpen-Emissionen quantifizierbar. Diese hohen Werte wurden mit $1153 \mu\text{g m}^{-3}$ bzw. $987 \mu\text{g m}^{-3}$ bei den beiden 38 mm starken Proben ermittelt. Auch bei den Terpen-Emissionen kann ein exponentielles Abklingverhalten beobachtet werden (Abbildung 3.9). Die dünneren MDF-Proben wiesen deutlich geringere Terpen-Konzentrationen auf. Den niedrigsten Wert lieferte die Platte HDF_3 mit $25 \mu\text{g m}^{-3}$ am ersten Messtag. Am 28. Prüftag betrugen die Konzentrationen zwischen 1 bis $17 \mu\text{g m}^{-3}$.

Somit konnten nur Unterschiede zwischen dem 1. bis 28. Tag der Prüfung in Abhängigkeit der Plattendicke beobachtet werden. Der Anteil der Emission von Terpenen an der Gesamtemission im Prüfzeitraum 1. bis 28. Prüftag betrug 2 bis 19 % bei den dünneren MDF und 2 bis 45 % bei den dickeren MDF-Proben.

Einen wesentlichen Anteil an den Emissionen der dickeren MDF hatten die organischen Säuren. Er betrug bei der MDF_38a am 28. Messtag 53 % bezogen auf die Gesamtemissionen. Bei den 38 mm starken Proben konnten die höchsten Konzentrationen der Variationsreihe von maximal $1753 \mu\text{g m}^{-3}$ bzw. $1183 \mu\text{g m}^{-3}$ am ersten Tag gemessen werden. Danach fielen die Werte stark ab, blieben jedoch bis zum Ende der Emissionsprüfung über denen der dünneren Proben. Bei den anderen Proben blieben die Säure-Emissionen auf relativ gleichem Niveau, wobei der prozentuale Anteil an der Gesamtemission im Gegensatz zu den dickeren Proben anstieg. Bei der HDF_3 wurden am ersten Probenahmetag $171 \mu\text{g m}^{-3}$ quantifiziert, dieser Wert entsprach 48 %. Danach sank der Wert auf $85 \mu\text{g m}^{-3}$ am 28. Tag, wobei der prozentuale Anteil dann 90 % entsprach.

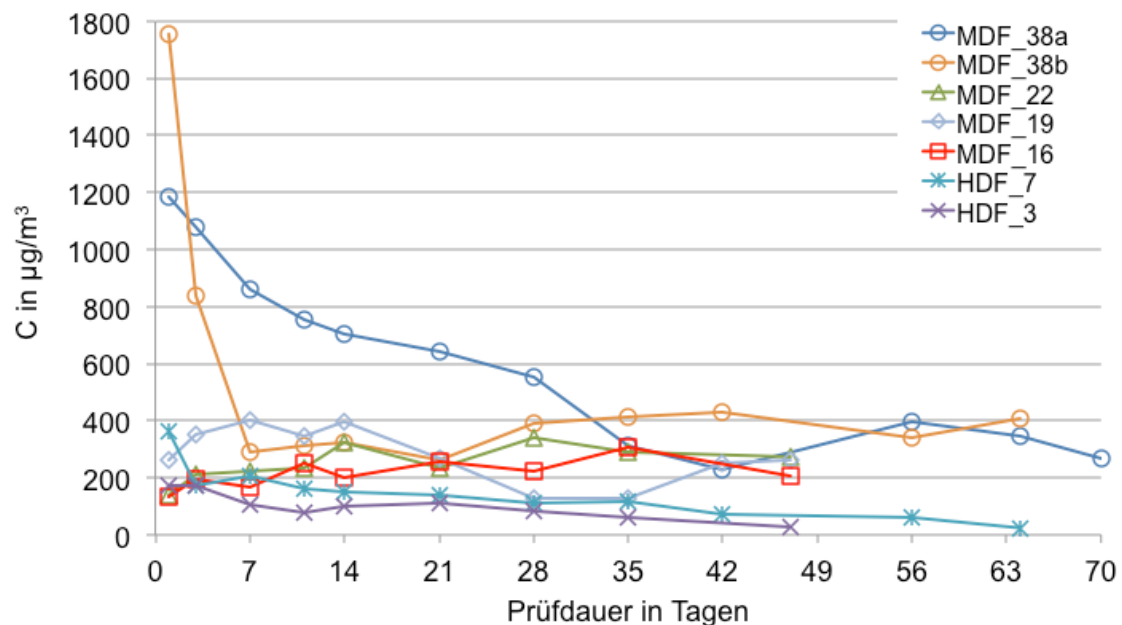


Abbildung 3.10: Säuren-Summenkonzentration der Variation Plattendicke

Die Ergebnisse der Variation Plattendicke zeigen einen deutlichen Einfluss des Parameters. Bei allen untersuchten Substanzgruppen waren die höchsten Konzentrationen bei den dicksten MDF-Platten quantifizierbar. Für diese Untersuchungen sind nur die flächenspezifischen Emissionsraten ermittelt worden. Nach Makowski und Ohlmeyer (2008) könnten die großen Unterschiede bei der Betrachtung der gewichtsspezifischen Emissionsrate relativiert werden. Bei den Untersuchungen der Autoren über das Emissionsverhalten von verschieden dicken, industriell hergestellten OSB zeigten sich vergleichbare Emissionsverläufe mit den typischen Unterschieden in Bezug auf die Konzentration der Terpene und Aldehyde. Sie konnten aber ebenso feststellen, dass nach Ermittlung der flächenspezifischen Emissionsrate der Proben ebenfalls die höchsten Konzentrationen bei den dicksten Proben quantifiziert wurden.

3.1.3 Holzart

Zum Vergleich der Holzarten wurde in die graphische Darstellung zusätzlich jeweils eine industriell hergestellte MDF aus Kiefer (MDF_16) eingefügt. Dieser Vergleich verdeutlicht, dass die Emissionen von industriell hergestellten MDF über denen liegen, die im Labor gefertigt worden sind. Beachtet werden muss dabei allerdings, dass die Vergleichsplatte eine Dicke von 16 mm und eine geringere Rohdichte hatte. Die mittlere Rohdichte der Labor-MDF betrug 683 kg m^{-3} , die der Industrie-MDF lag um ca. 100 kg m^{-3} darunter.

Den höchsten TVOC Wert am 1. Tag mit $291 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ hatte die Platte mit einem Gemisch aus Kiefern- und Buchenfasern. Der Verlauf der Platte stieg bis zum Prüftag 7 auf $451 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ an. Die insgesamt niedrigsten Emissionen wurden durch die aus Fichtenfasern hergestellte Platte verursacht. Ihr Maximum lag am ersten Tag bei $219 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$. Dargestellt ist der Verlauf der Gesamtemission in Abbildung 3.11.

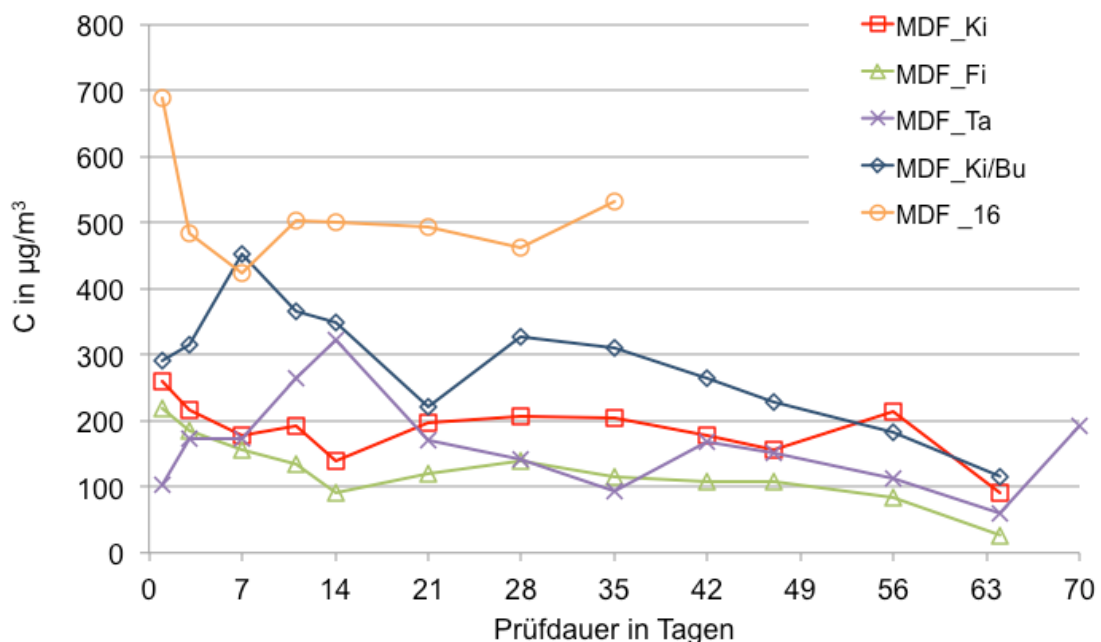


Abbildung 3.11: TVOC-Emissionen der Variation Holzart

Bei dieser Variationsreihe hatten die Aldehyde nur einen relativ geringen prozentualen Anteil an den Gesamtemissionen. Das höchste Niveau der Aldehyd-Emissionen ging dabei von der aus Kiefernfasern hergestellten MDF aus. Auch zeigte die Kiefer-MDF als einzige den typisch zuerst ansteigenden Verlauf für Aldehyd-Emissionen. Der maximale Wert der MDF_KI betrug $57 \mu\text{g m}^{-3}$ am Messtag 35. Der Anteil der Aldehyd-Emissionen lag bei diesem Wert aber nur bei 28 %. Den höchsten Anteil mit 48 % hatte die MDF_TA am ersten Tag mit $49 \mu\text{g m}^{-3}$. Die MDF aus Fichte emittierte nur maximal $17 \mu\text{g m}^{-3}$ Aldehyde am Prüftag 1. Der höchste Wert des Ki/Bu-Mix lag bei $28 \mu\text{g m}^{-3}$, dies waren jedoch nur 6 % bezogen auf die Gesamtemission am 7. Probenahmetag. Dar- gestellt ist der Verlauf der Aldehyd-Emissionen in Abbildung 3.12.

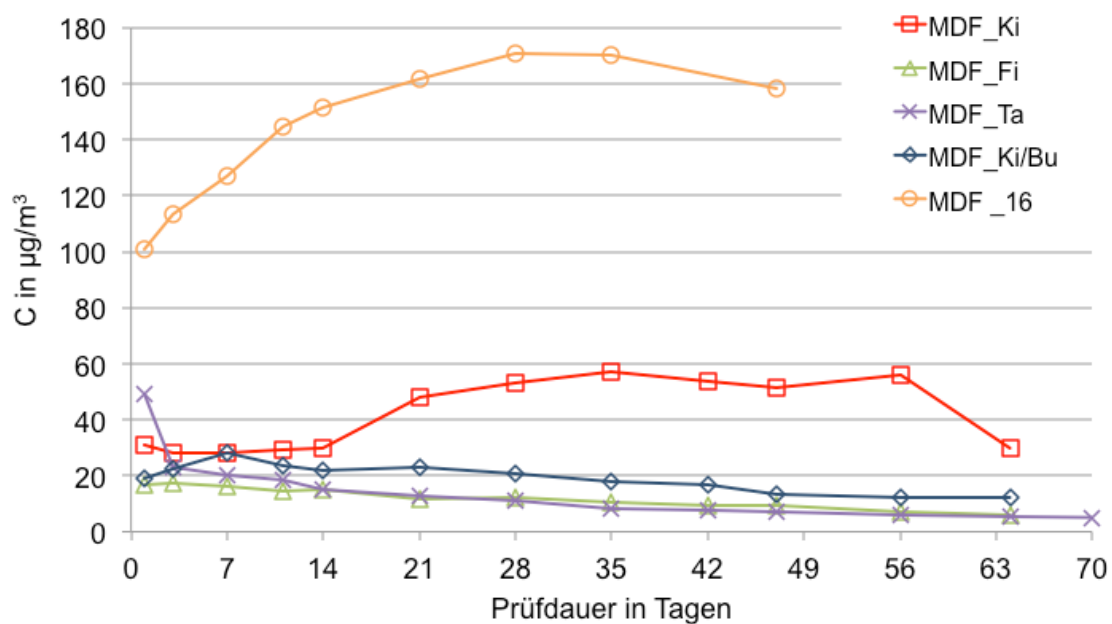


Abbildung 3.12: Aldehyd-Summenkonzentration der Variation Holzart

Bei der Variationsreihe Holzart wurden relativ hohe Konzentrationen von Furfural quantifiziert. Der höchste Eintageswert wurde bei der Probe MDF_KI mit $24 \mu\text{g m}^{-3}$ festgestellt. Die Emission von Furfural sank bei dieser Probe bis zum Tag 28 auf $16 \mu\text{g m}^{-3}$ ab. Die höchste Konzentration dieser Reihe wurde

bei der Probe MDF_KI/BU am siebten Messtag mit $27 \mu\text{g m}^{-3}$ gemessen. Nach 28 Tagen betrug die Furfural-Konzentration noch $19 \mu\text{g m}^{-3}$. Die Proben aus den Holzarten Tanne und Fichte emittierten Konzentrationen auf gleichem Niveau, jedoch mehr als die industriell hergestellte MDF. Erst am Prüftag 63 hatten alle Proben ein Niveau von unter $10 \mu\text{g m}^{-3}$ erreicht.

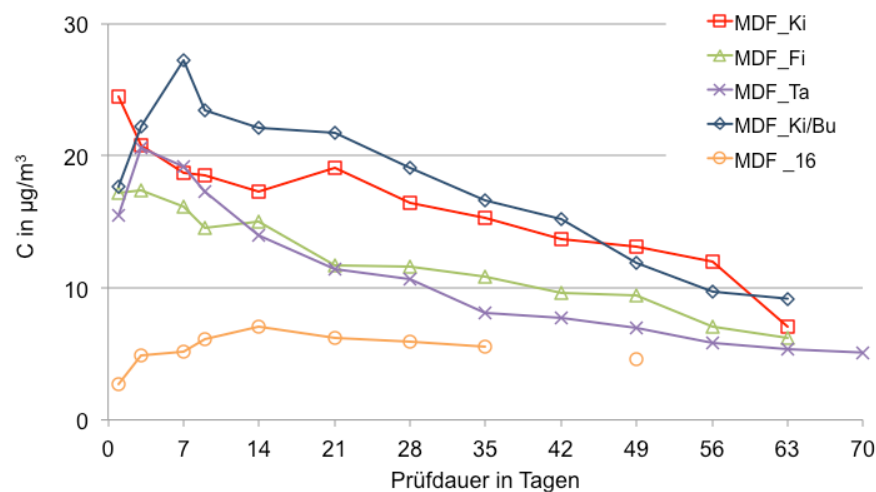


Abbildung 3.13: Furfural-Konzentration der Variation Holzart

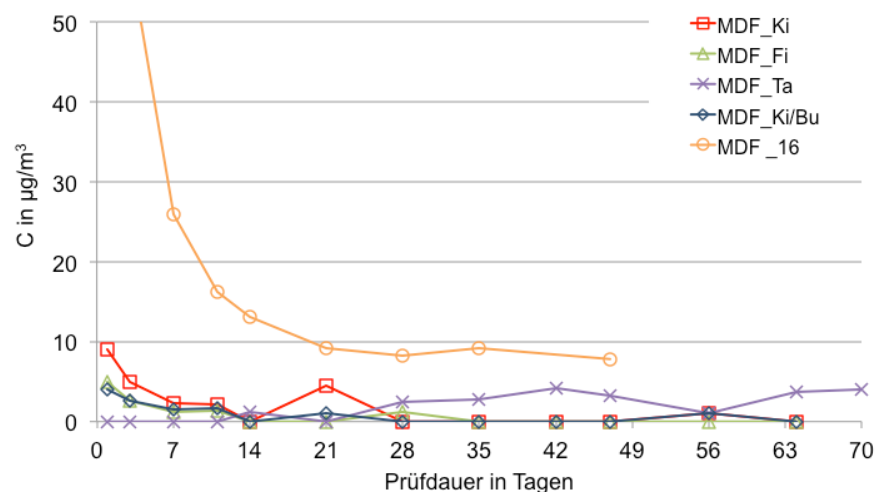


Abbildung 3.14: Terpen-Summenkonzentration der Variation Holzart

Die Emission von Terpenen ist bei dieser Variationsreihe nur von untergeordneter Bedeutung. Ihr prozentualer Anteil lag bei allen Variationen nur zwischen 0 bis 3 % mit maximalen Werten bis $9 \mu\text{g m}^{-3}$. Der Kurvenverlauf dieser Substanzgruppe zeigte das typisch rasch abklingende Emissionsbild. Insgesamt liegen die Variationen weit unter den Emissionskonzentrationen der industriell hergestellten MDF-Vergleichsprobe. Optisch dargestellt ist die Verlaufskurve in Abbildung 3.14.

Den größten Einfluss auf die Emissionen der Variationsreihe Holzart hatten die flüchtigen organischen Säuren. Hierbei überwiegt der Anteil der Essigsäure. Der prozentuale Anteil an organischen Säuren betrug bei der MDF_KI von 67 bis 83 %, bei der Variation aus Fichte waren es 78 bis 91 %, bei der MDF aus Tanne 52 bis 95 % und bei dem Kiefer-Buchen-Gemisch 86 bis 95 %.

Der maximale Wert wurde bei MDF_KI/BU mit $424 \mu\text{g m}^{-3}$ am Prüftag 7 gemessen. Diese Variation hatte über die Dauer der Prüfung auch die höchsten Emissionswerte, erst nach 63 Tagen waren die Werte aller Variationen im Bereich um $100 \mu\text{g m}^{-3}$, wobei die Variation der Tanne wieder eine ansteigende Tendenz zeigte.

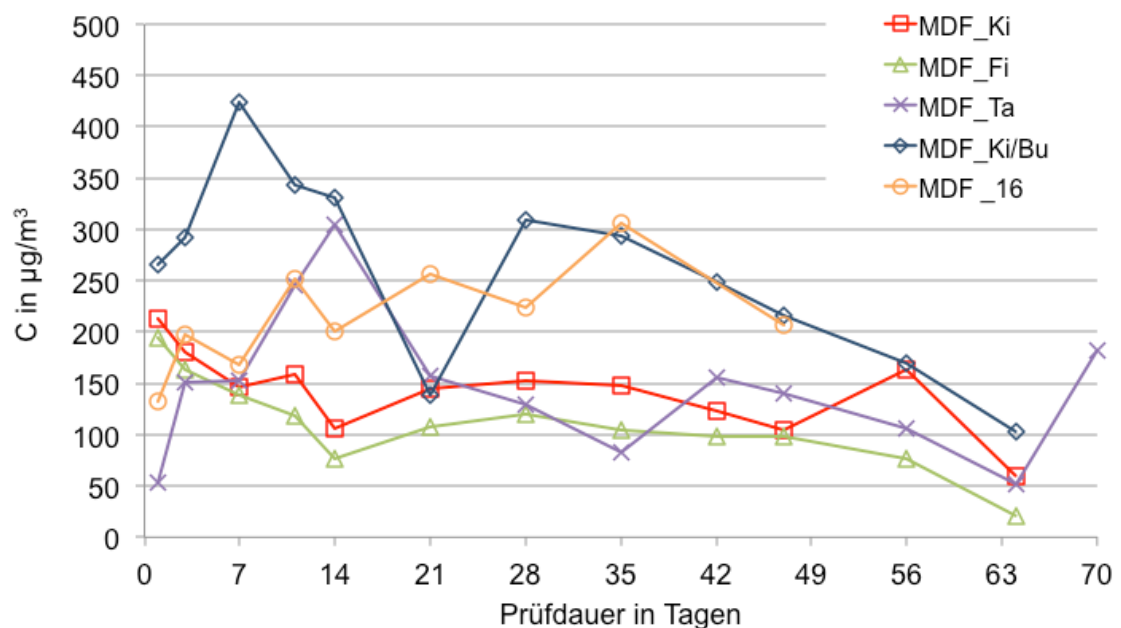


Abbildung 3.15: Säuren-Summenkonzentration der Variation Holzart

Die Unterschiede im Emissionsverhalten der MDF aus verschiedenen Holzarten sind erklärbar durch die verschiedenen Extrakte und Extraktstoff-Gehalte der eingesetzten Holzarten. Nach Roffael (2006) beträgt der Extraktstoff-Anteil bei der Kiefer 2 bis 3 %, bei der Fichte sind es ca. 1 % und bei Buche unter 1 %. Diese Extraktstoffe befinden sich zum einen in den Harzkanälen der Nadelholzarten und im parenchymatischen Gewebe des Holzes. Nach Roffael (2006) befinden sich die als Primäremittenten vorkommenden Terpene vornehmlich in den Harzkanälen, während die Triglyceride und Fettsäuren in dem Parenchym vorkommen. Dadurch kann die geringe Terpen-Emission der Probe MDF_TA erklärt werden. Die Tanne hat üblicherweise keine bzw. wenige Harzkanäle, und emittiert somit weniger Terpene.

Die im Holz enthaltenen Fettsäuren können in Kontakt mit Sauerstoff oxidieren und Aldehyde bilden. Im Rückschluss bedeutet dann ein erhöhter Fettsäureanteil ein höheres Potential der Aldehyd-Bildung. Nach Fengel und Wegener (1989) hat die Kiefer mehr freie Fettsäuren und Triglyceride als die

Fichte. Dadurch kann die höhere Aldehyd- und Säuren-Konzentration der MDF_KI gegenüber der MDF_FI erklärt werden. Nach Thole (2009) sind die Emissionen der Nadelholzarten aufgrund der höheren Extraktstoff-Gehalte größer als die von Laubholzarten. Thole untersuchte das Emissionsverhalten von OSB aus Kiefern-Strands im Vergleich zu OSB aus Buche. Seine Ergebnisse zeigen deutlich höhere TVOC-Konzentrationen für OSB aus Kiefer im Vergleich zu OSB aus Buche. Er stellte aber erwartungsgemäß einen hohen Anteil von Essigsäure bei OSB aus Buche fest. In weiteren Versuchen mischte er in nicht beschriebenen Anteilen die Holzarten Kiefer und Buche und stellte fest, dass sich die Emissionen insgesamt verringern. Diese Erkenntnisse bestätigen sich nur bedingt in den Versuchen über MDF. Die Probe MDF_KI/BU hatte über die Dauer der Prüfung den höchsten TVOC-Wert. Der Mischungsanteil dieser Probe betrug zu 2/3 Kiefernholz und 1/3 Buchenholz. Die Ursache der hohen Konzentration ist eindeutig auf die Emission organischer Säuren zurückzuführen. Auch beim Vergleich der Furfural-Emissionen hatte die Probe MDF_KI/BU die höheren Konzentrationen. Der Grund für das Ergebnis dürfte der höhere Gehalt an Hemicellulose bei dem eingesetzten Buchenholz im Vergleich zu Nadelholz sein. Hinzu kommt der von Faix (2004) beschriebene Mehranteil an Xylan in der jeweiligen Hemicellulose in Betracht. Dieses Xylan kann durch Hydrolyse über Xylose zu Furfural werden. Das Xylan enthält nach Fengel und Wegener (1989) vergleichsweise viel Acetyl-Seitenketten. Aus diesen Seitenketten entsteht nach Makowski und Ohlmeyer (2008) wahrscheinlich die Essigsäure.

3.1.4 Druck im Vorwärmer

Die Summe der Emissionen sind in Abbildung 3.16 dargestellt. Es kann ein deutlicher Einfluss des Kocherdruckes auf die VOC-Gesamtemission festgestellt werden. Mit sinkendem Aufschlussdruck wurden mehr VOC quantifiziert. Bei dieser Versuchsreihe wurden je zwei Platten aus verschiedenen Faserkollektiven verpresst, die bei 6 bar bzw. 8 bar aufgeschlossen wurden. Bei den 6 bar Platten sind große Abweichungen der Emissionsmaxima feststellbar. Die maximale Konzentration ist mit $2943 \mu\text{g m}^{-3}$ bei MDF_6bar_b am Prüftag 21 quantifiziert worden. Die unter gleichen Prozessparametern hergestellte MDF_6bar_b emittierte maximal $1866 \mu\text{g m}^{-3}$ am Tag 28. Deutlich senkenden Einfluss hatte die Kocherdruckerhöhung auf 8 bzw. 11 bar. Die MDF_8bar_a emittierte maximal $443 \mu\text{g m}^{-3}$ am Tag 9, die MDF_11bar erreichte das Maximum bereits am ersten Messtag mit einem TVOC-Wert von $404 \mu\text{g m}^{-3}$.

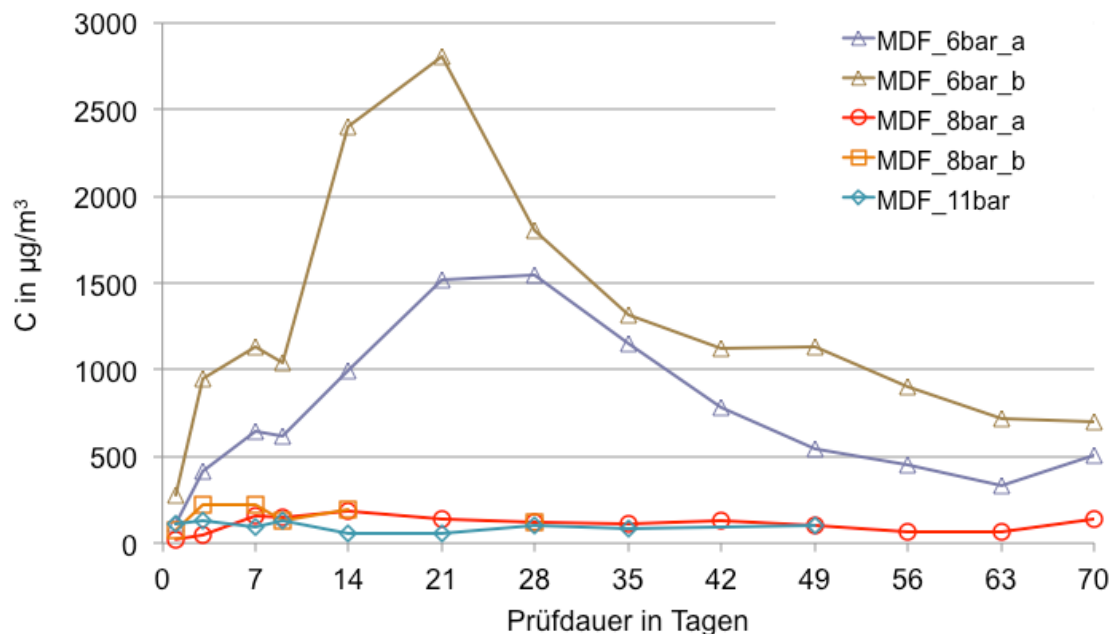


Abbildung 3.16: TVOC-Emissionen der Variation Kocherdruck

Der Kocherdruck hat insbesondere Auswirkungen auf die Aldehyd-Emissionen. Wieder sind die höchsten Konzentrationen bei den 6 bar Proben

nachgewiesen worden. Der höchste Konzentrationswert ging von der MDF_6bar_b mit dem Maximum 1899 $\mu\text{g m}^{-3}$ am Tag 21 aus. Das entspricht 65 % Aldehyd-Emissionen bezogen auf die Gesamtemission. Die MDF_6bar_a emittierte am 28. Tag 1202 $\mu\text{g m}^{-3}$. Das Maximum der MDF_8bar_a betrug lediglich 122 $\mu\text{g m}^{-3}$ nach 14 Tagen, und die MDF_11bar emittierte nur 59 $\mu\text{g m}^{-3}$ Aldehyde am 9. Tag. Diese Werte entsprechen 30 bzw. 17 % der Aldehyd-Emission bezogen auf die Gesamtemission der VOC.

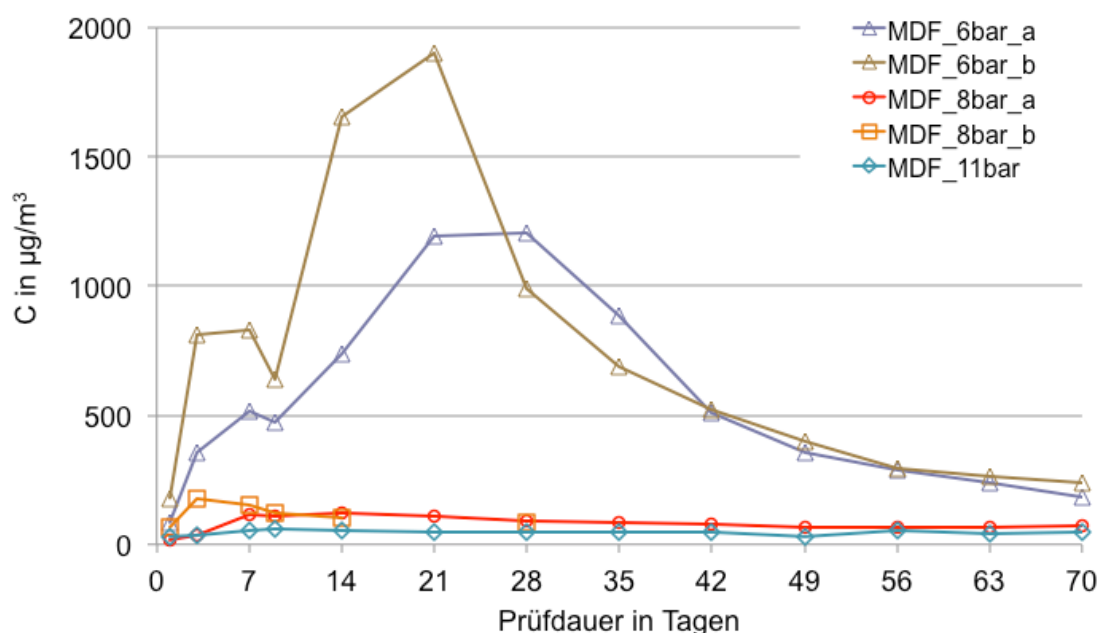


Abbildung 3.17: Aldehyd-Summenkonzentration der Variation Kocherdruck

Die Platten der 6 bar-Variante zeigen den typischen Verlauf der Emission von Aldehyden. Zu sehen ist der allmähliche Anstieg bis zum Prüftag 28 und danach ein stetiges Abfallen. Die Variationen mit den Aufschlussdrücken 8 bar und 11 bar zeigen dieses Verlaufsbild aufgrund des geringeren Emissionsniveaus nicht so ausgeprägt. Den größten Anteil an dieser Aldehyd-Emission hat das gesättigte Aldehyd Hexanal mit einem Anteil von bis zu 77 %. Die Ursache dafür ist die große Menge an den ungesättigten Fettsäuren Ölsäure und Linolsäure in dem Holz der Kiefer.

Bei der Betrachtung der Furfural-Emission in Abbildung 3.18 ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen Kocherdruck und Furfural-Emission erkennbar. Entgegen der übrigen Aldehyd-Emission steigt die Furfural-Emission mit zunehmendem Kocherdruck. Die Maxima werden spätestens am Prüftag 14 erreicht. Die höchste quantifizierte Konzentration wurde mit $28 \mu\text{g m}^{-3}$ am ersten Prüftag bei der Probe MDF_11bar festgestellt. Nach 14 Tagen betrug die Konzentration noch $15 \mu\text{g m}^{-3}$ und nach 28 Tagen noch $13 \mu\text{g m}^{-3}$. Die geringsten Mengen nach 28 Tagen sind bei den 6 bar Proben gemessen worden, sie betrugen jeweils $3 \mu\text{g m}^{-3}$.

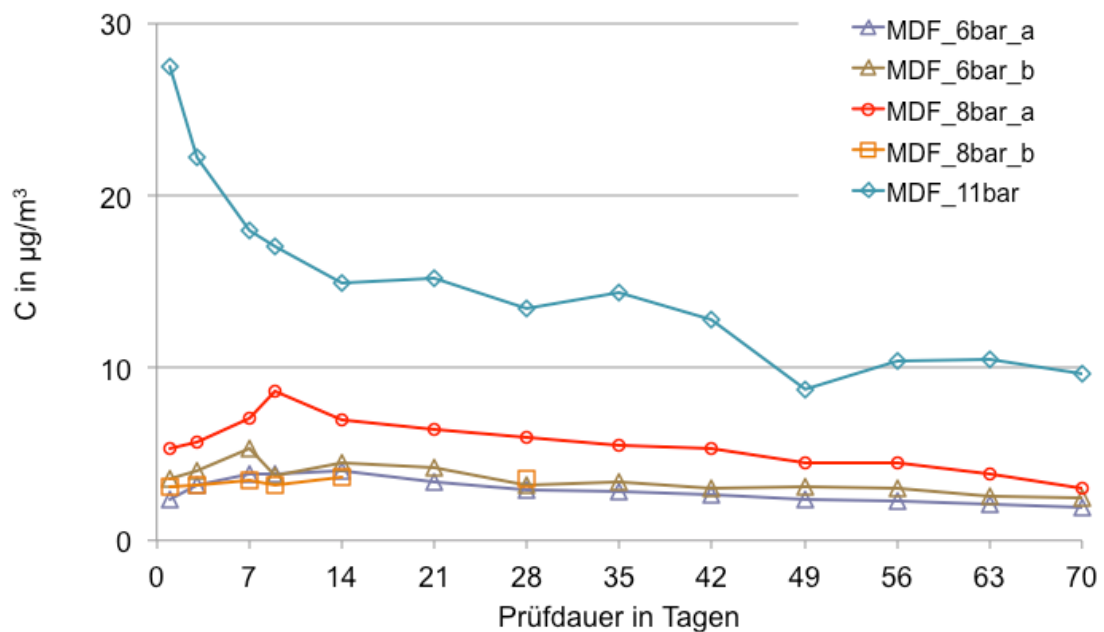


Abbildung 3.18: Furfural-Konzentration der Variation Kocherdruck

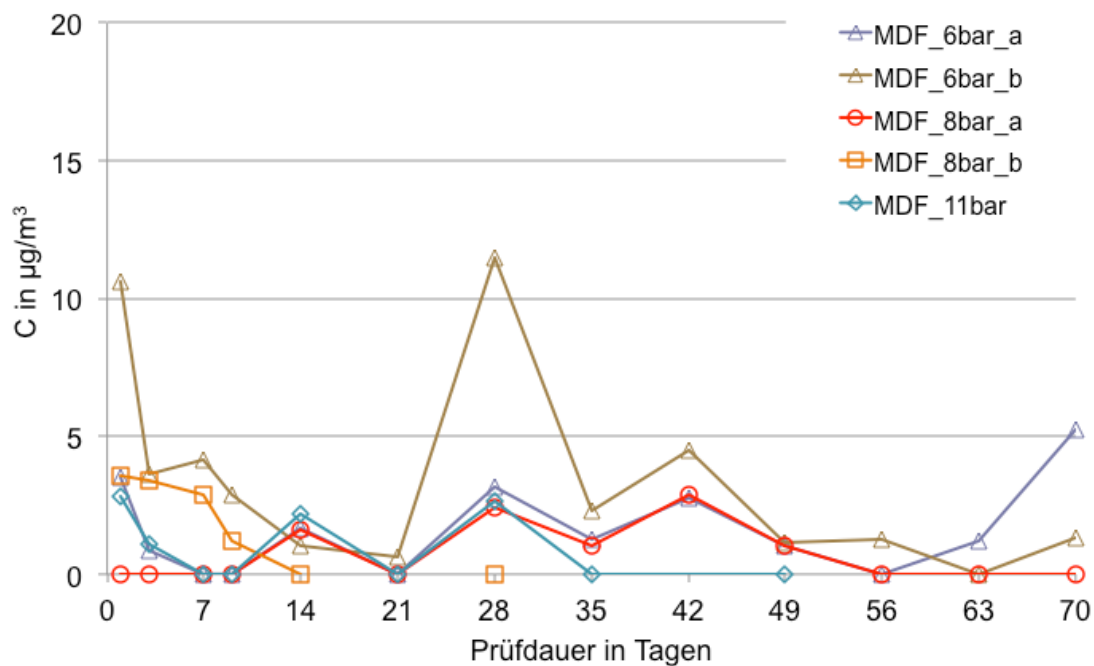


Abbildung 3.19: Terpen-Summenkonzentration der Variation Kocherdruck

Auffällig ist die geringe Emission von Terpenen (Abbildung 3.19). Im Gegensatz zu der Aldehyd-Emission wirkt sich geringerer Kocherdruck jedoch emissionssteigernd aus. Die quantifizierten Terpene waren zu gleichen Teilen α -Pinen und 3-Caren.

Auch bei den flüchtigen organischen Säuren kann eine Emissionsminderung bei steigendem Kocherdruck beobachtet werden. Die Gesamtsäureemission sinkt also mit steigendem Kocherdruck. Die höchste Raumluftkonzentration zeigte die MDF_6bar_b am Probenahmetag 21 mit $922 \mu\text{g m}^{-3}$, die geringste Konzentration wurde bei der MDF_11bar mit $306 \mu\text{g m}^{-3}$ am Prüftag 56 gemessen. Jedoch stieg der Anteil an den Gesamtemissionen prozentual an. Bei den 6 bar Varianten betrug dieser Anteil 22 bis 71 %, bei den 8 bar Varianten 67 bis 93 % und bei der 11 bar Variante 69 bis 91 %. Bei der Betrachtung des Verlaufes (Abbildung 3.20) fällt auf, dass die Konzentration über den Prüfzeitraum relativ konstant bleibt.

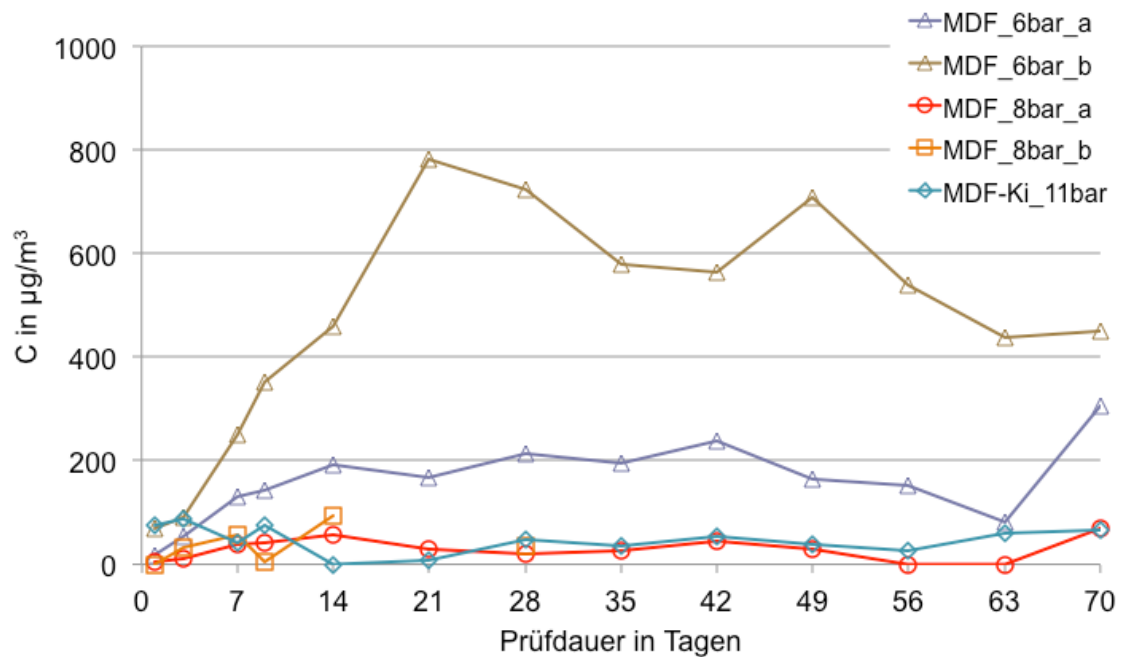


Abbildung 3.20: Säuren-Konzentration der Variation Kocherdruck

Die Ergebnisse der Variation Kocherdruck zeigen, dass trotz identischer Prozessparameter, sowohl beim Aufschluss als auch beim Pressen, relativ große Abweichungen auftreten können.

Im Vergleich zu den Ergebnissen von Gehrman (2007) stellt sich heraus, dass die dort erzielten Messungen weit höhere Aldehyd-Emissionen aufwiesen. Sie lagen im Bereich von $7000 \mu\text{g m}^{-3}$ bei einem Aufschlussdruck von 4 bar und $3000 \mu\text{g m}^{-3}$ bei einem Druck von 8 bar. Die Ursache dafür dürfte die von ihr benutzte technischen Anlage sein. Generell stimmen die Ergebnisse hinsichtlich der Zusammenhänge aber überein, auch Gehrman beobachtete sinkende Aldehyd-Emissionen mit steigendem Aufschlussdruck. Es zeigten sich in den Untersuchungen von Gehrman jedoch mit steigendem Druck Verschiebungen der Maxima zu einem späteren Zeitpunkt. Dies wurde mit einer unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeit der Autoxidation der Fettsäuren begründet. Es ist davon ausgegangen worden, dass keine Auswaschung der hydrophoben Fettsäuren erfolgte und diese Fettsäuren dann nach

einer hydrolytischen Spaltung der Triglyceride frei in den Fasern vorliegen. Eine weitere Erklärung war eine schnellere Polymerisierung der Fettsäuren mit zunehmender Temperatur, wodurch die Fettsäuren nicht mehr zu Aldehyden umgesetzt werden können. Des Weiteren wurde durch den Einfluss der höheren Temperaturen eine verstärkte Ummantelung der Fasern mit plastifiziertem Lignin vermutet. Dadurch wären die Fasern weniger zugänglich für Luftsauerstoff, der für mögliche Oxidationsvorgänge nötig wäre.

Eine weitere mögliche Erklärung für die geringen Aldehyd-Emissionen der MDF_11bar Proben könnten die schärferen Aufschlussbedingungen sein. Die Vermutung liegt nahe, dass die Fasern weniger Fettsäuren enthielten und diese Fettsäuren an der Doppelbindung gespalten wurden und somit schneller in die Dampfphase übergehen konnten. Krug (2010) konnte ein Ansteigen des pH-Wertes in der Ablauge bei höherem Aufschlussdruck beobachten. Die Erhöhung des pH-Wertes kann nach Gehrman (2007) zu erhöhten Aldehydkonzentrationen kommen.

Weiter könnte vermutet werden, dass mit steigender Temperatur die Spaltung von Triglyceriden zu freien Fettsäuren begünstigt wird, und so bei höherem Aufschlussdruck mehr Fettsäuren zur Bildung von Aldehyden zur Verfügung stehen würden.

Das Ergebnis der höheren Furfural-Emission bei einem höheren Aufschlussdruck schließt sich an die Erkenntnisse von Aehlig und Fischer (2008) an. Die Autoren beobachteten hauptsächlich eine Furfuralbildung bei erhöhten Temperaturen im Aufschlussprozess und im Refiner.

Die geringen Terpen-Emissionen können auf den Zerkleinerungsprozess zurückgeführt werden. Die Kochung kann als Dampfdestillation angesehen werden, bei der die Terpene aus dem Holz destilliert werden. Insbesondere Mono- und Sesquiterpene sind Wasserdampf flüchtig und werden schnell emittiert (Banjeree 2001).

In Bezug auf die Säure-Emission kam auch Gehrman (2007) zu sinkenden Konzentrationen bei Erhöhung des Aufschlussdruckes. Dies kann als Bestätigung der erbrachten Ergebnisse angesehen werden. Wie bei den Aldehyden ist auch bei den flüchtigen organischen Säuren zuerst ein Anstieg zu sehen. Nach Erreichen eines Maximums sinkt dann die Konzentration wieder ab. Dies ist auf den Anteil der Hexansäure zurückzuführen, da es eine Abhängigkeit zwischen der Bildung der Hexansäure und dem Aldehyd Hexanal gibt.

3.1.5 Kochzeit

Für die TVOC-Werte der Versuchsvariation Kochzeit (Abbildung 3.21) sind keine eindeutige Tendenz ersichtlich. Das liegt an dem relativ hohen Anteil der flüchtigen organischen Säuren, auf deren Emissionsverhalten die Kochzeit keinen einheitlichen Einfluss ausübt. Die höchste Konzentration von VOC wurde bei der Variante mit der kürzesten Kochzeit, MDF_1min, quantifiziert, dieser TVOC-Wert betrug nach 56 Prüftagen $731 \mu\text{g m}^{-3}$.

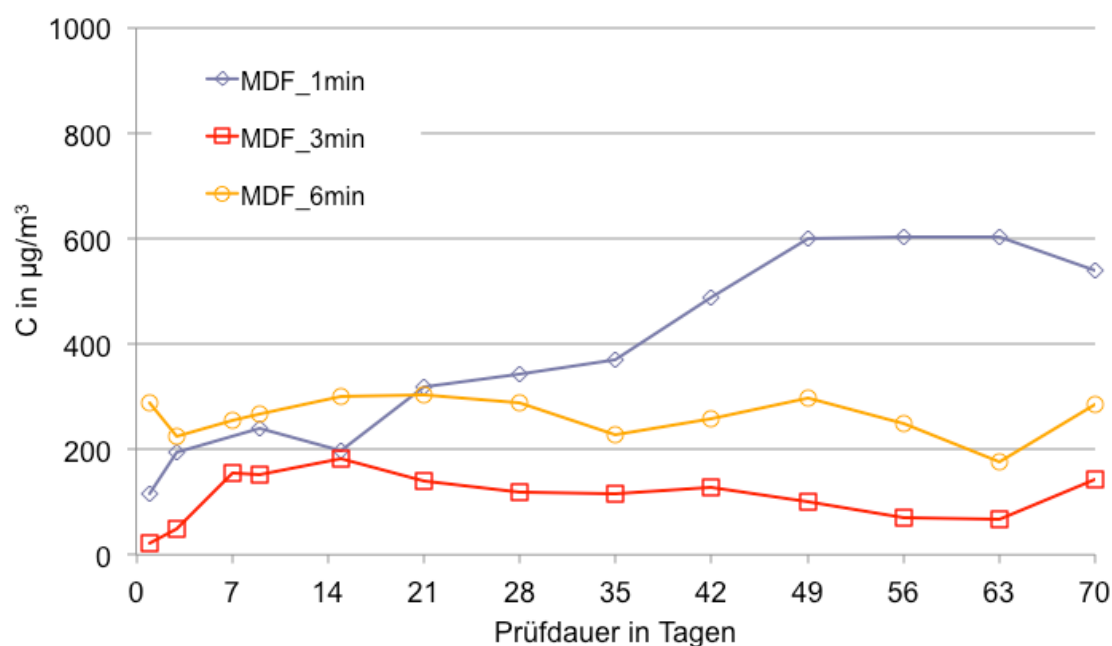


Abbildung 3.21: TVOC-Emissionen der Variation Kochzeit

Ein deutlicher Einfluss der Kochzeit auf das Emissionsverhalten wurde für die Substanzgruppe der Aldehyde festgestellt. Dieser Einfluss fällt jedoch geringer aus als bei der Variation Kocherdruck. Anhand der Aldehyd-Verlaufskurve ist ersichtlich, dass höhere Kochzeiten zu geringeren Aldehyd-Emissionen führen. Die höchste Konzentration an Aldehyden wurde bei der MDF_1min mit $489 \mu\text{g m}^{-3}$, der Anteil an der Gesamtemission betrug an diesem Tag 74 %. Das Maximum der Variante MDF_3min wurde bereits am Messtag 14 mit der Konzentration $122 \mu\text{g m}^{-3}$ quantifiziert. Auf gleichem Niveau lag die

maximale Aldehyd-Konzentration der MDF_6min mit $125 \mu\text{g m}^{-3}$. Dieses Maximum wurde jedoch erst am Tag 49 erreicht. Im Gegensatz zu der einminütigen Kochzeit betrugen die prozentualen Anteile, jeweils gemessen am Tag der Maximalkonzentration, der anderen beiden Varianten nur 30 bzw. 32 %. In Abbildung 3.22 ist ersichtlich, wie sich das Maximum der Aldehyd-Emission bei kürzerer Kochzeit nach hinten verlagert.

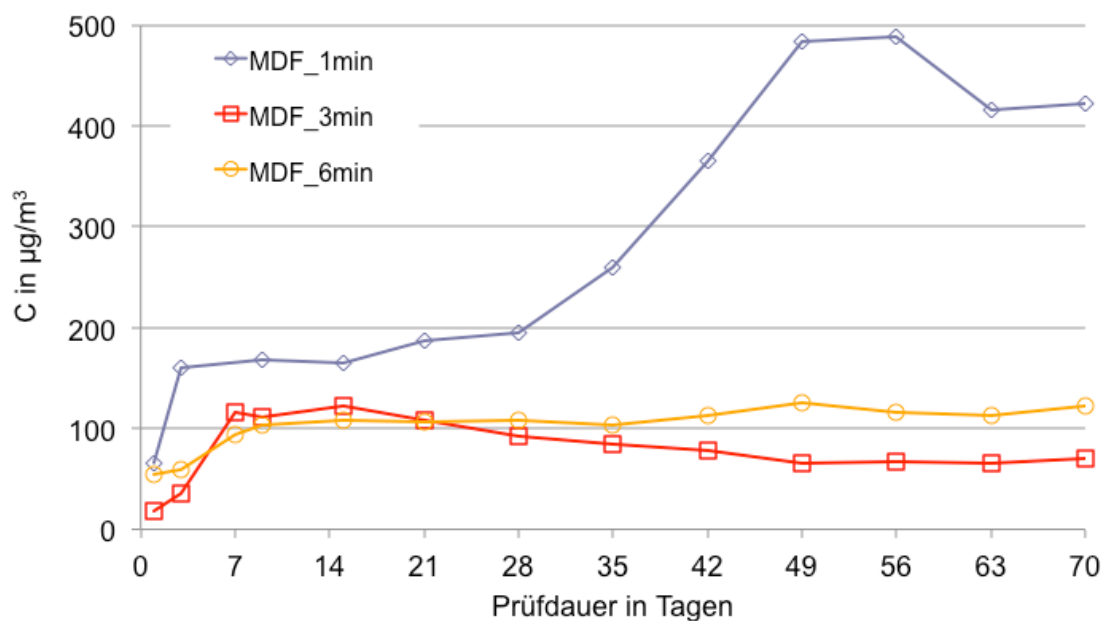


Abbildung 3.22: Aldehyd-Summenkonzentration der Variation Kochzeit

Die Furfural-Emissionen der Variationsreihe Kochzeit ist in Abbildung 3.23 dargestellt. Die Kochzeit scheint einen deutlichen Einfluss auf die Emission von Furfural zu haben. Die höchste Konzentration wurde von der Probe mit der längsten Kochzeit freigesetzt. Dies steht im Gegensatz zu den übrigen Aldehyden. Die maximale Konzentration von $26 \mu\text{g m}^{-3}$ emittierte die Probe MDF_6min am ersten Probenahmetag. Nach 28 Tagen wurden bei dieser Probe immer noch $13 \mu\text{g m}^{-3}$ quantifiziert. Diese Konzentration liegt im Bereich der Probe MDF_11bar der Variationsreihe Kocherdruck, dies deutet auf einen Zusammenhang zwischen den Prozessparametern Kocherdruck und Kocher-

zeit hin. Nach 70 Prüftagen liegen die Konzentrationen zwischen 3 und 12 $\mu\text{g m}^{-3}$.

Der Emissionsverlauf der Terpene ist in Abbildung 3.24 wiedergegeben. Die Emissionskonzentration der Terpene liegt auf sehr niedrigem Niveau. Aufgrund der relativ niedrigen Anfangskonzentrationen ist keine ausgeprägte exponentielle Abklingkurve sichtbar.

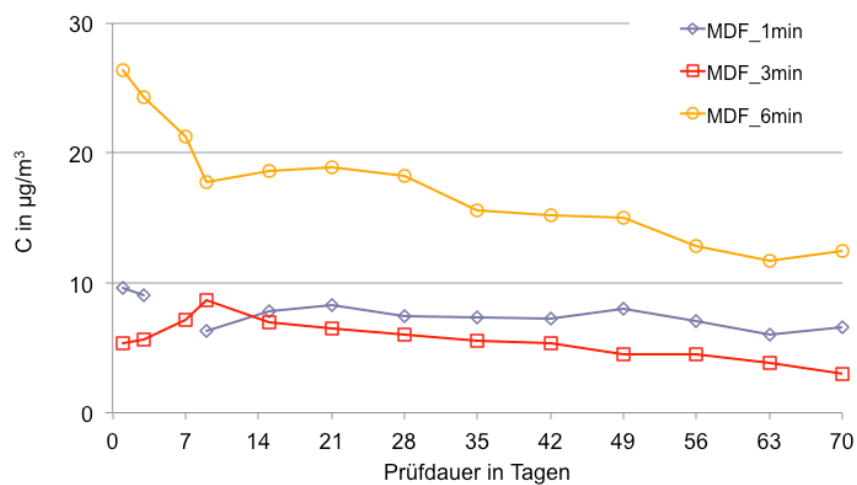


Abbildung 3.23: Furfural-Konzentration der Variation Kochzeit

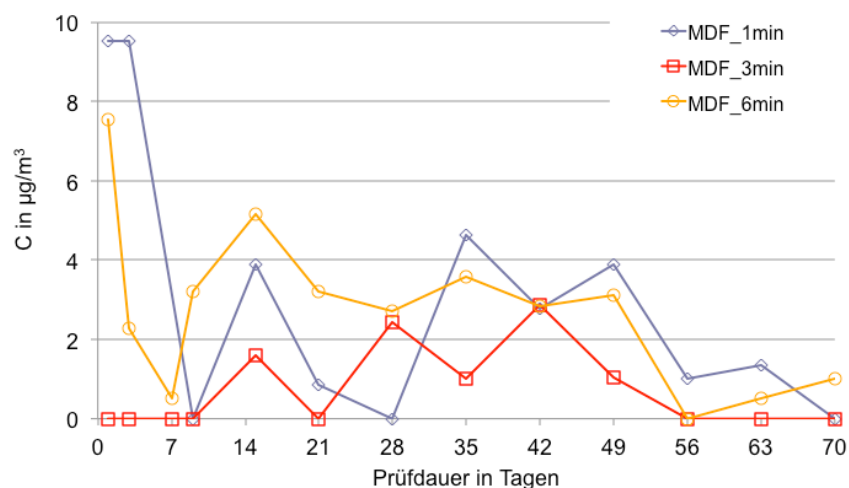


Abbildung 3.24: Terpene-Summenkonzentration der Variation Kochzeit

Hinsichtlich der Säure-Emission, wiedergegeben in Abbildung 3.25, ist kein eindeutiger Einfluss der Kochzeit auf die Emission von organischen Säuren festzustellen. Die Säure-Summenkonzentration bleibt über die Dauer der Prüfung relativ konstant und bewegt sich zwischen $134 \mu\text{g m}^{-3}$ bis $331 \mu\text{g m}^{-3}$. Es gab allerdings Unterschiede bezogen auf die prozentualen Anteile. So betrug der Anteil der Variation MDF_1min 20 bis 59 % und bei den Variationen MDF_3min und MDF_6min 59 bis 93 %.

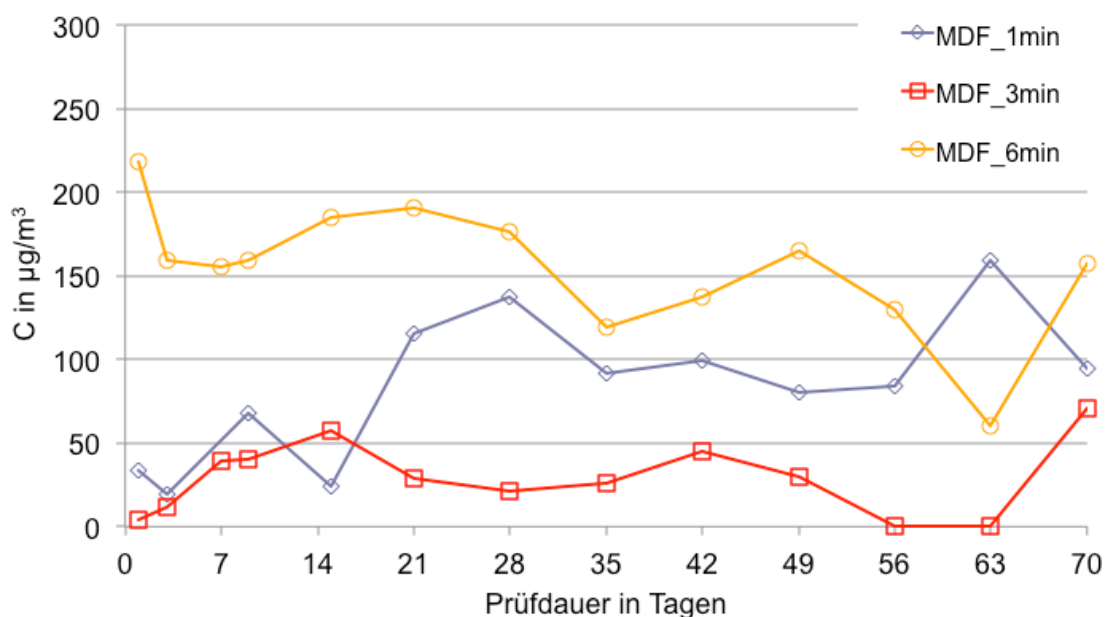


Abbildung 3.25: Säure-Summenkonzentration der Variation Kochzeit

Als Erkenntnis dieser Variation ist festzuhalten, dass eine kürzere Kochzeit zu höheren TVOC-Emissionen führt. Dies zeigte sich in der Summe jedoch erst ab dem Prüftag 21. Ursächlich für die hohen Summenkonzentrationen waren die Aldehyde, die bei der Probe MDF_1min einen Anteil von 38 % am dritten Messtag bis 74 % am 49. Tag hatten. Es scheint als ob bei der kürzeren, einminütigen Kochzeit mehr freie Fettsäuren vorhanden oder zugänglicher sind als bei der Probe mit sechs Minuten Kochzeit. Das Maximum der Aldehyd-Konzentration tritt erst zu einem relativ spätem Zeitpunkt, am Probe-

nahmetag 56, auf. Die Erklärung dürften die erheblichen Mengen von Fettsäuren sein, die erst in einem späten Zeitfenster autoxydiert werden können. Die in diesen Versuchen gezeigten eindeutigen Abhängigkeiten finden leider keine Bestätigung im Vergleich zu den von Gehrman (2007) erbrachten Ergebnissen. Bei der Autorin stellte sich weder dieser eindeutige Einfluss der Kochzeit weder in der Höhe der maximalen Aldehyd-Konzentration noch in der zeitlichen Ausbildung des Maximums heraus. Die Furfural-Konzentrationen waren im Hinblick auf die übrigen Aldehyde gegenläufig. Mit zunehmender Kochzeit wurde mehr Furfural quantifiziert. Das lässt auf einen stärkeren hydrolytischen Abbau der Hemicellulose durch die lange Kochzeit schließen. Dadurch kann sich aus den gebildeten Sacchariden vermehrt Furfural bilden. Dies belegt den gleichen Einfluss der Kochzeit und des Kocherdruckes. Die Ergebnisse der Terpen-Emission sind gut vergleichbar mit den Ergebnissen von Gehrman (2007), auch bei ihr zeigten sich aufgrund der Wasserdampflichkeit der Terpene nur sehr geringe Konzentrationen. In Bezug auf die Emission organischer Säuren ist kein eindeutiger Einfluss der Kochzeit erkennbar gewesen. Feststellbar ist allerdings ein Auftreten der Hexansäure in Abhängigkeit des Hexanals. Diese Beobachtung wird wiederum gestützt durch die von Gehrman (2007) durchgeführten Versuche.

Der Verlauf der Gesamtemission der Variation Kocherdruck in Verbindung mit der Kochzeit ist dargestellt in Abbildung 3.26. Bei dieser Variation fiel der annähernde gleiche Gesamtverlauf der beiden Platten MDF_11bar_1min und MDF_6bar_6min auf. Die Platte MDF_6bar_1min wich hingegen deutlich davon ab, und es wurden über den gesamten Verlauf höhere Emissionswerte gemessen. Weiterhin konnte ein abklingendes Verhalten ab dem zehnten Prüftag beobachtet werden. Bei den anderen beiden Platten stiegen die Gesamtemissionen ab dem 14. Tag wieder an, nachdem die Verlaufskurve am siebten Messtag einen Hochpunkt hatte. Das Maximum der Gesamtemission bei der MDF_6bar_1min wurde am zehnten Probenahmetag mit $1536 \mu\text{g m}^{-3}$ erreicht.

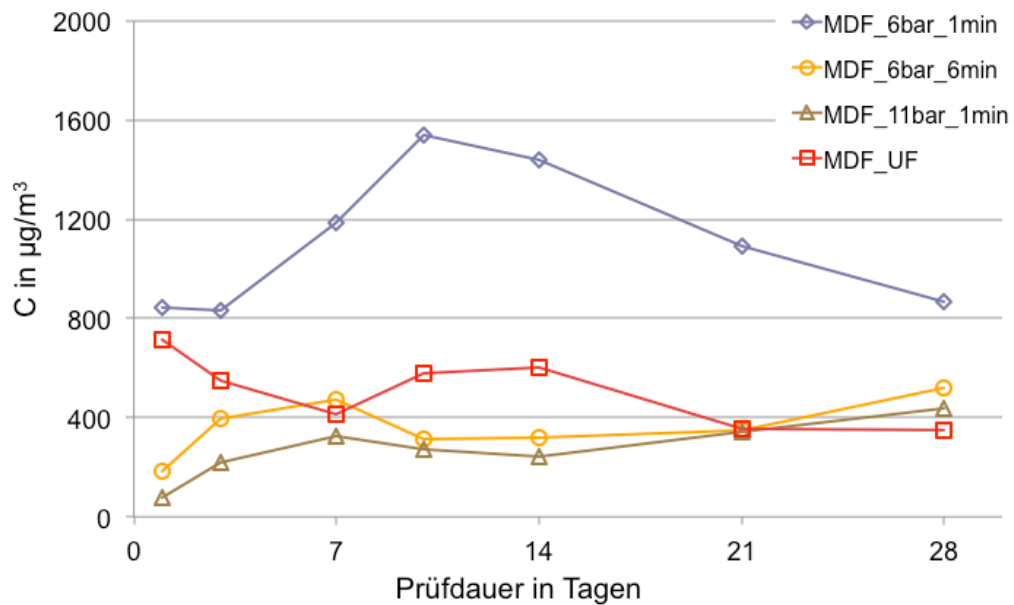


Abbildung 3.26: TVOC Emissionen der Variation Kocherdruck und Kochzeit

Die Gesamt-Emissionen der MDF_6bar_1min werden von den Aldehyden dominiert (Abbildung 3.27).

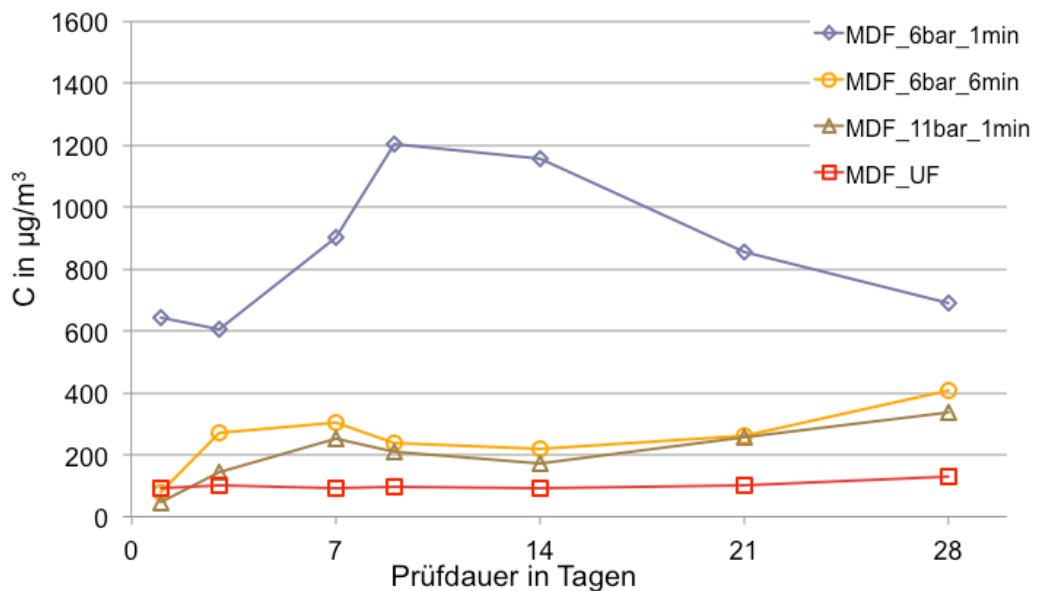


Abbildung 3.27: Aldehyd-Summenkonzentration der Variation Kocherdruck und Kochzeit

Der prozentuale Anteil der Aldehyde an der Gesamtemission betrug am zehnten Messtag für die MDF_6bar_1min 70 %. Davon war das gesättigte Aldehyd Hexanal mit $698 \mu\text{g m}^{-3}$ am häufigsten vertreten. Dagegen war Furfural im Gegensatz zu den anderen Variationsreihen nur in geringerem Maße quantifizierbar (Abbildung 3.28).

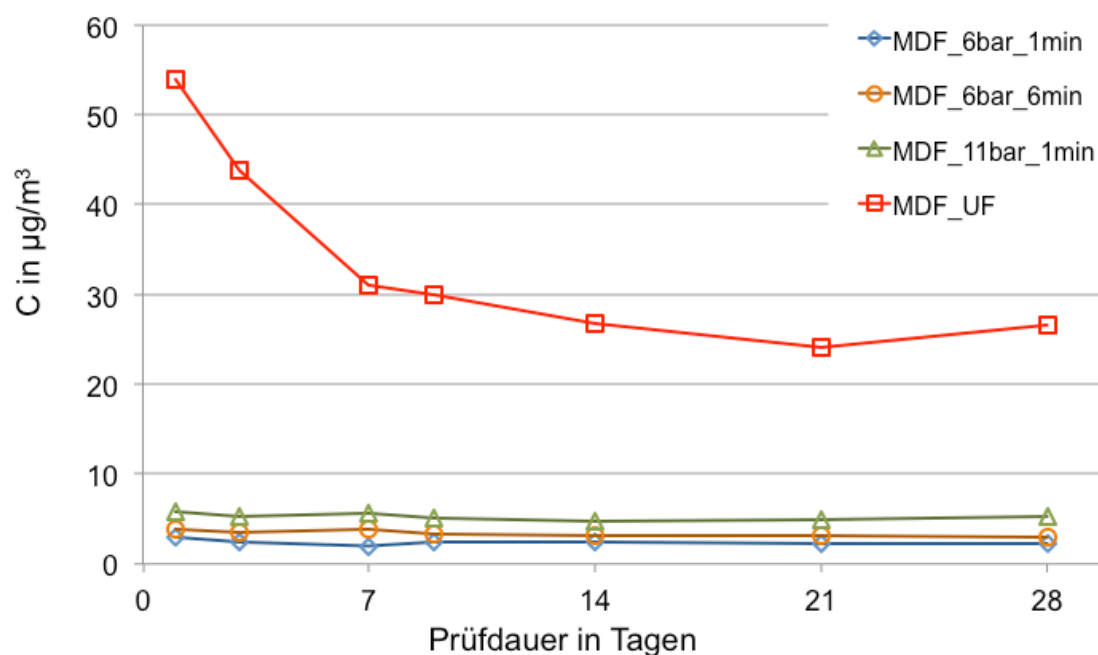


Abbildung 3.28: Furfural-Konzentration der Variation Kocherdruck und Kochzeit

Auffällig war hier der geradlinige Verlauf der jeweiligen Variationen. Geringfügig höhere Werte hatte die MDF_11bar_1min mit durchschnittlich $5 \mu\text{g m}^{-3}$.

Auch bei den Terpenen wurden im Vergleich zu den anderen Variationsreihen geringere Werte detektiert. Dies stellt die Abbildung 3.29 dar. Der höchste Wert wurde für die MDF_6bar_1min mit $31 \mu\text{g m}^{-3}$ am ersten Probenahmetag quantifiziert. MDF_6bar_6min hatte an diesem Tag eine Terpen-Emission von $16 \mu\text{g m}^{-3}$ und die MDF_11bar_1min von $7 \mu\text{g m}^{-3}$. Ab dem Prüftag 14 wurden bei allen Platten dieser Variation Werte unter $4 \mu\text{g m}^{-3}$ festgestellt.

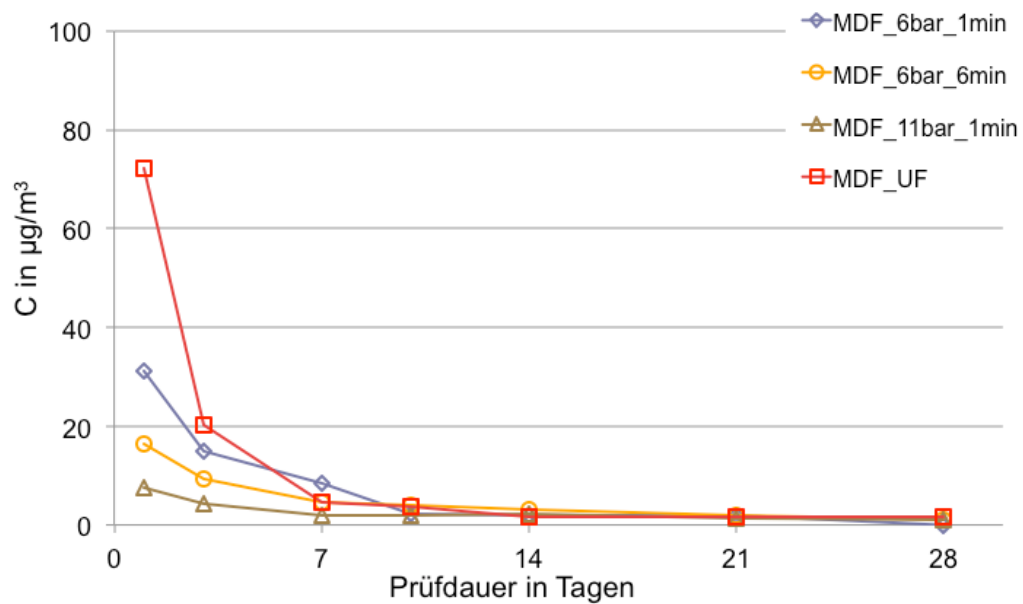


Abbildung 3.29: Terpen-Summenkonzentration der Variation Kocherdruck und Kochzeit

Auch bei den flüchtigen Säuren wurden innerhalb dieser Variation geringere Werte detektiert als bei den vorherigen Variationen (Abbildung 3.30).

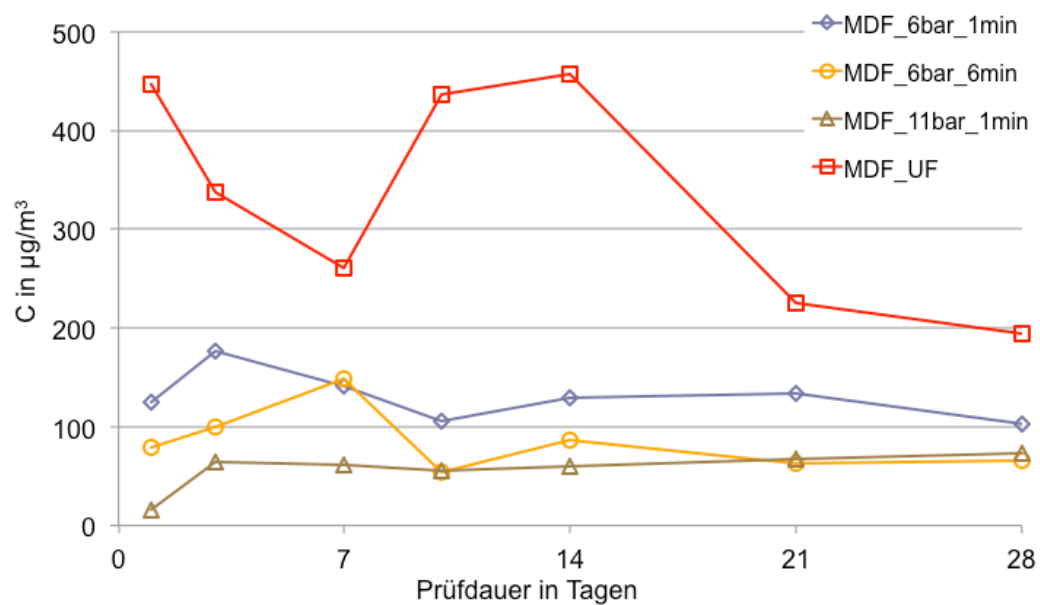


Abbildung 3.30: Säure-Summenkonzentration der Variation Kocherdruck und Kochzeit

Das Maximum an Säuren hatte die Platte MDF_6bar_1min am dritten Prüftag mit $177 \mu\text{g m}^{-3}$. Der prozentuale Anteil an Essigsäure betrug dabei 51 %. Dieses Verhältnis drehte sich im Laufe der Messungen um. Am Messtag 28 wurde bei der MDF_6bar_1min eine Säure-Konzentration von $103 \mu\text{g m}^{-3}$ gemessen. Der Anteil der Hexansäure lag zu diesem Zeitpunkt bei 66 % (Abbildung 3.31).

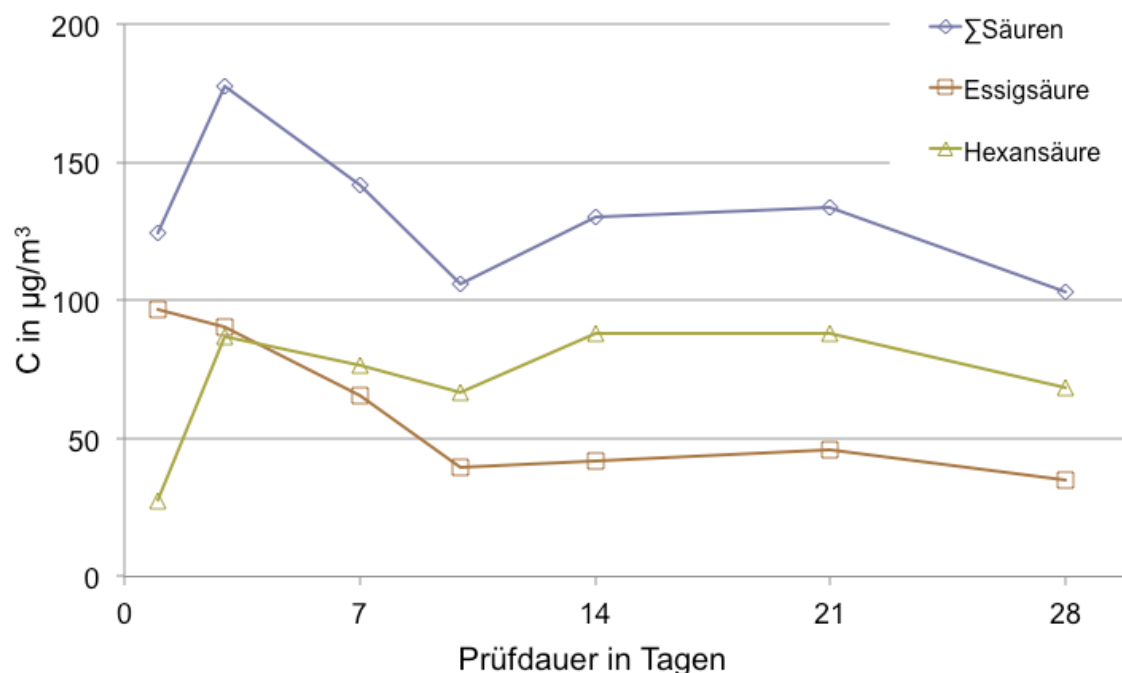


Abbildung 3.31: Säuren-Verhältnis der MDF_6bar_1min

Es ist festzustellen, dass die Emissionen der Variation Kocherdruck mit der Kochzeit von den Aldehyden dominiert werden. Dabei haben die gesättigten Aldehyde den größten Anteil, bei der MDF_6bar_1min beträgt dieser Anteil 68 bis 85 % bezogen auf die Gesamtemission der Aldehyde. Die Konzentrationen der MDF_6bar_1min liegen deutlich über denen der Referenzplatte MDF_UF. Im Gegensatz zur Referenzplatte kann bei den Platten dieser Variationsreihe der typisch abklingende Emissionsverlauf der Aldehyde beobachtet werden. Dieser Verlauf wurde ebenfalls bei Untersuchungen an OSB-Platten durch Markowski (2007) festgestellt.

Erstaunlich ist ein erneutes Ansteigen bei den Platten MDF_11bar_1min und MDF_6bar_6min ab dem Tag 21. Die Emissionsverlaufskurven der beiden Platten liegen annähernd auf gleichem Niveau, was daran liegen könnte, dass die Aufschlussdauer von sechs Minuten bei einem Druck von sechs bar eine gleiche Aufspaltung der ungesättigten Fettsäuren, die nach Fengel und Wegener (1989) frei oder als Triglyceride im Holz vorkommen können, verursacht, wie bei der kürzeren Aufschlussdauer von einer Minute, aber mit dem höheren Druck von 11 bar.

Der Einfluss der Kochzeit kann an den Ergebnissen der MDF_6bar_6min und der MDF_6bar_1min betrachtet werden. Hierbei fallen deutlich höhere Aldehyd-Konzentrationen bei einminütiger Kochung auf. Dieses Ergebnis widerspricht den Untersuchungen von Gehrman (2007), die zu einem umgekehrten Ergebnis kam. Bei ihr ergaben sich durch eine längere Aufschlussdauer bei gleichem Druck niedrigere Konzentrationen bei längerer Kochung. Möglicherweise ist dieses Emissionsverhalten auf die Art des Aufschlusses zurückzuführen, da Gehrman mit einem Labordefibrator gearbeitet hat, und die Fasern für die hier vorgestellten Ergebnisse in einem industrienahen Laborrefiner hergestellt worden sind.

Der Einfluss der Aufschlusstemperatur kann bei der Betrachtung der Emissionsverlaufskurven der MDF_6bar_1min und der MDF_11bar_1min beurteilt werden. Auffällig sind die geringeren Aldehyd-Konzentrationen der Platte MDF_11bar_1min im Vergleich zu der Platte MDF_6bar_1min. Des Weiteren trat das Emissionsmaximum zu einem späteren Zeitpunkt auf, als bei der MDF_6bar_1min.

Zu gleichen Ergebnissen kam auch Gehrman (2007), die ebenfalls ein späteres Emissionsmaximum der Aldehyde bei hohen Aufschlussdrücken beobachtete. Der Grund für diese Erscheinung könnte in der Fasermorphologie bestehen. Nach Patt (1989) führt eine erhöhte Aufschlusstemperatur zu einer stärkeren Plastifizierung des Lignins, welches sich nach Groom et al. (2000) auf den Fasern ablagert, wodurch die Faserstruktur intakter bleibt und es zu we-

niger Faserbrüchen kommt. Dadurch könnte eine Autoxidation der ungesättigten Fettsäuren durch Luftsauerstoff erschwert sein.

Im Vergleich zu den Furfural-Emissionen anderer Variationen fällt der geradlinige Verlauf bei dieser Variation auf. Er bewegte sich auf niedrigerem Niveau als bei den trocken beleimten Platten, zeigt aber kein Abklingverhalten innerhalb des Analysezeitraumes. Festzustellen war aber ein Einfluss des Kocherdruckes, der verbunden mit einer höheren Aufschlusstemperatur ist. Die Platte MDF_11bar_1min hatte innerhalb der Variationsreihe die konstant höheren Werte. Das bestätigt die Ergebnisse von Aehlig und Fischer (2008), die diesen Einfluss des Kocherdruckes beschrieben haben. Das Furfural entsteht während des Holzaufschlusses aus den Polyosen des Holzes. Dort findet eine sauer katalysierte Hydrolyse statt, bei der die Polyosen zu Pentosen, Hexosen und Uronsäuren abgebaut werden. Aus den Pentosen kann dann durch weitere sauer katalysierte Hydrolyse das Furfural entstehen.

3.1.6 Mahlpalt im Refiner

Der Verlauf der Gesamtemission ist in Abbildung 3.32 wiedergegeben. Anhand dieser Verlaufskurve ist erkennbar, dass der Mahlpalt der Refinerscheiben, und somit die Partikelgröße einen deutlichen Einfluss auf die Emissionen ausübt. MDF aus grob aufgeschlossenen Fasern, also größeren Partikeln emittieren mehr VOC als MDF aus klein aufgeschlossenen Fasern. Bei der Variante mit größerem Mahlpalt MDF_MS-groß wurde der maximale TVOC-Wert von $986 \mu\text{g m}^{-3}$ am Probenahmetag 21 detektiert, die Referenzvariante emittierte am Messtag 9 ihre Maximalkonzentration von $443 \mu\text{g m}^{-3}$. Den größten Einfluss auf diese Gesamtemission übten die Aldehyde aus. Ihr Verlauf ist dargestellt in Abbildung 3.27.

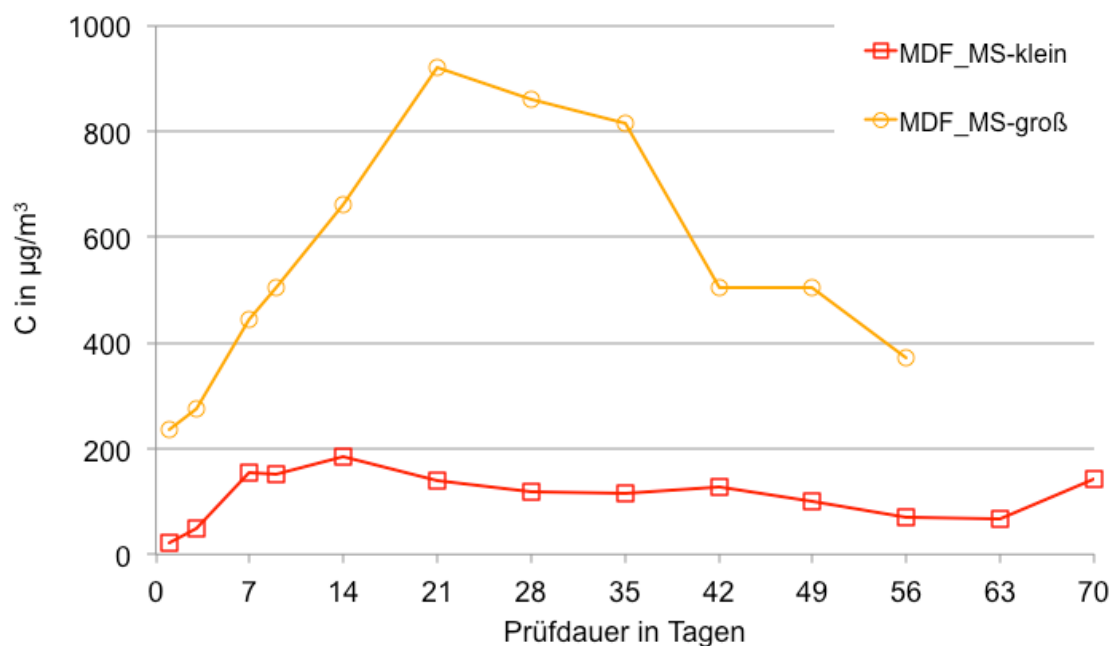


Abbildung 3.32: TVOC Emissionen der Variation Mahlpalt

Bei der Betrachtung der Verlaufskurve der Aldehyde werden nochmals die großen Unterschiede zwischen großem und kleinem Mahlpalt ersichtlich. Das Maximum der MDF_MS-groß lag bei $701 \mu\text{g m}^{-3}$. An diesem 21. Prüftag betrug der Anteil der Aldehyde an den Gesamtemissionen 71 %. Die Referenz-

platte erreichte ihr Maximum bereits am Messtag 14, zu diesem Zeitpunkt betrug die Aldehyd-Konzentration $122 \mu\text{g m}^{-3}$. Das entspricht einem Anteil von lediglich 30 % an den Gesamtemissionen zu diesem Zeitpunkt. Bei der Verlaufskurve der Variante mit grobem Mahlpalt ist der typische Emissionsverlauf mit zuerst ansteigender und anschließend abklingender Emissionskonzentration sehr ausgeprägt.

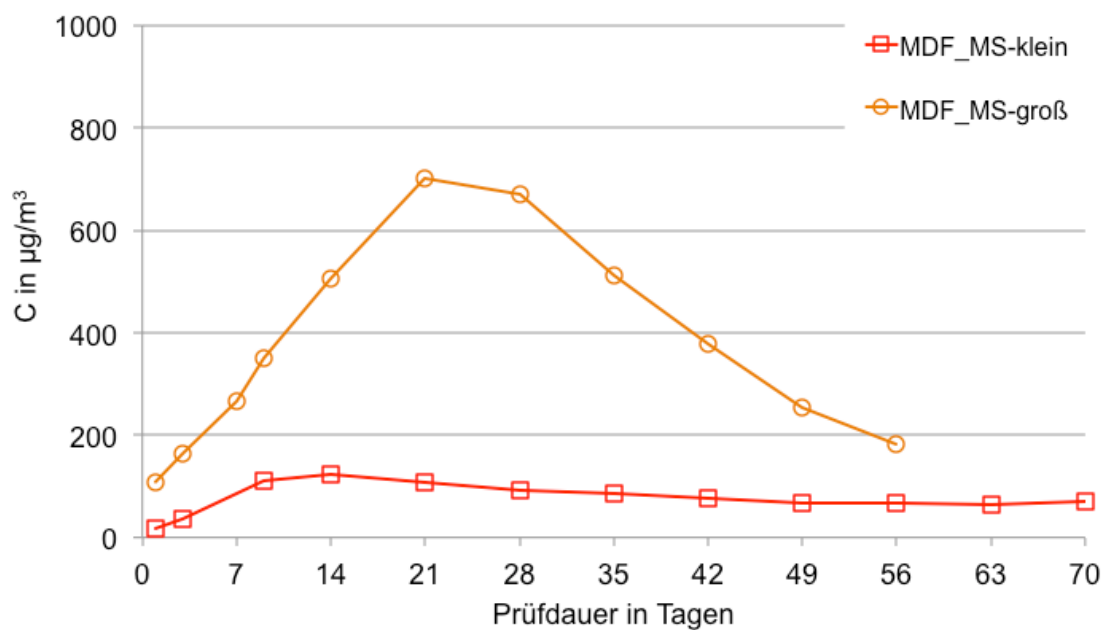


Abbildung 3.33: Aldehyd-Summenkonzentration der Variation Mahlpalt

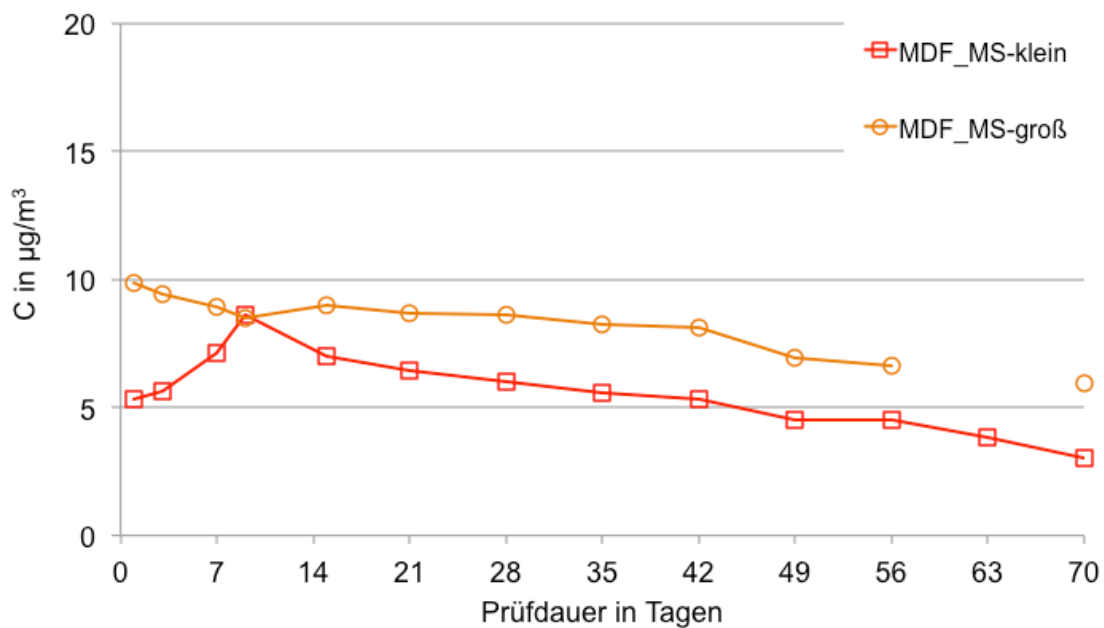


Abbildung 3.34: Furfural-Konzentration der Variation Mahlspalt

Auch bei der Einzelstoffbetrachtung von Furfural emittiert die Probe MDF_MS-groß mehr als die Vergleichsprobe. Die maximale Konzentration wurde mit $10 \mu\text{g m}^{-3}$ gemessen. Das entsprach einem Anteil von 4 % an der Gesamtemission. Insgesamt liegen die Konzentrationen aber auf ähnlichem Niveau. Nach 28 Tagen wurden Konzentrationen von 9 bzw. $6 \mu\text{g m}^{-3}$ quantifiziert. Der Emissionsverlauf ist in Abbildung 3.34 wiedergegeben.

Bei der Variation des Mahlspaltes war wiederum nur eine sehr geringe Terpen-Emission quantifizierbar. Es wurden sehr geringe Anfangskonzentrationen von unter $12 \mu\text{g m}^{-3}$ festgestellt. Die Terpen-Konzentration der Variante mit größerem Mahlspalt lieferte höhere Konzentrationen, die aber ebenso auf sehr geringem Niveau lagen. Anhand der Kurven ist kein deutlich exponentielles Abklingverhalten zu erkennen. Dargestellt ist der Emissionsverlauf der Aldehyde in Abbildung 3.35.

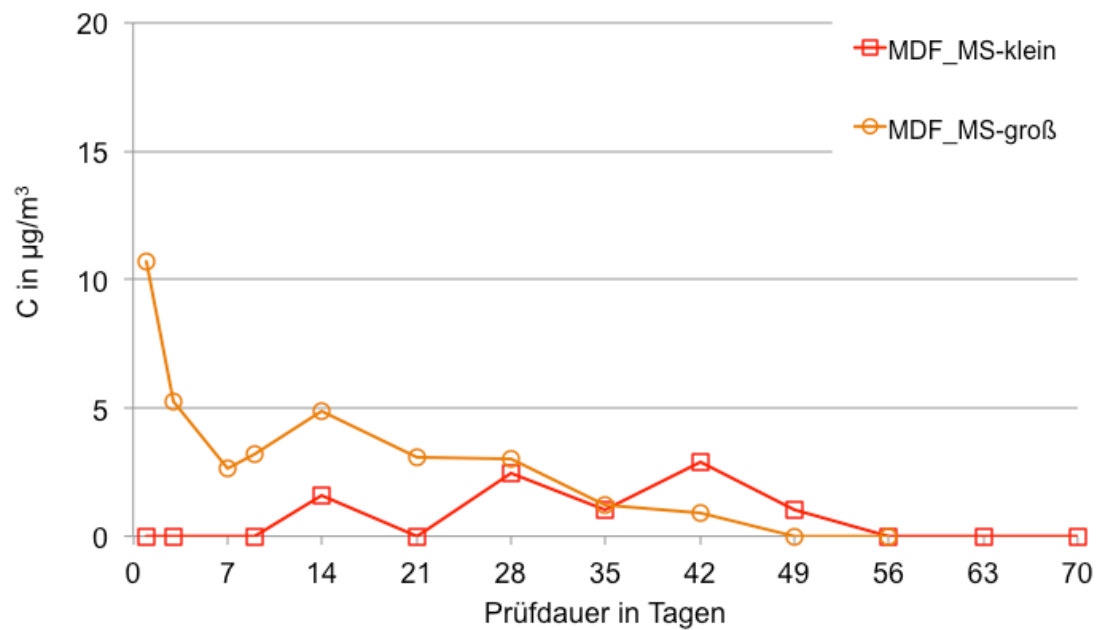


Abbildung 3.35: Terpen-Summenkonzentration der Variation Mahlsplatt

Es konnten leicht erhöhte Konzentrationen flüchtiger organische Säuren bei der MDF aus groben Fasern quantifiziert werden. Der Verlauf über die Dauer der Prüfung gibt jedoch kein einheitliches Emissionsverhalten wieder. Die maximale Säure-Konzentration wurde am Prüftag 35 mit $278 \mu\text{g m}^{-3}$ von der MDF_MS-groß erfasst.

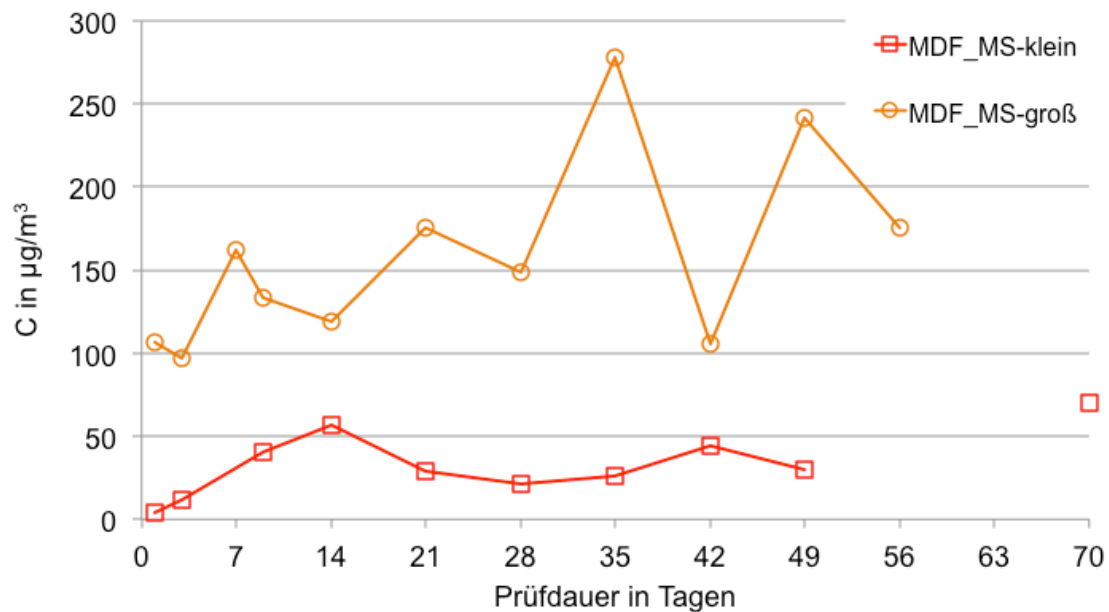


Abbildung 3.36: Säure-Summenkonzentration der Variation Mahlsplatt

Leider kann bei der Betrachtung der Ergebnisse keine genaue Angabe über die Fasergröße der genutzten Fasern gemacht werden, da keine optische Vermessung durchgeführt worden ist. Des Weiteren ist es nicht möglich Angaben über den Abstand der Refinerscheiben zu treffen. Die Einstellung des Mahlsplattes erfolgt während des Aufschlusses manuell, da immer wieder aufgrund thermischer Ausdehnung der Mahlscheiben nachjustiert werden mussten. Die Auswahl der Fasern erfolgte auf subjektiven Eindrücken.

3.1.7 Leimsystem

Abbildung 3.37 zeigt den Emissionsverlauf der verschiedenen Platten der Variation des Leimsystems. Die Platten MDF_UF und MDF_em_UF emittieren nahezu gleiche Summen an VOC. PF-verleimten Platte wiesen höhere Werte auf. Das Maximum der Emission der MDF_PF betrug an Tag eins $6430 \mu\text{g m}^{-3}$, dieser Wert fiel bis zum Tag 28 auf $1014 \mu\text{g m}^{-3}$. Verantwortlich für diese hohe Summenkonzentration ist bei der MDF_PF Aldehyd Hexanal mit einen Wert von $3511 \mu\text{g m}^{-3}$ am ersten Tag, das entspricht einem Anteil von 85 % an den Gesamtemissionen.

Die MDF_pMDI hatte leicht höhere Werte als die Referenzplatte, die aber zum Ende der Messung am Tag 28 wieder einen ansteigenden Verlauf hatte und an diesem Tag einen Wert von $919 \mu\text{g m}^{-3}$ erreichte, was einem Emissionswert von 30 % entspricht.

Veranschaulicht wird die Bedeutung der Aldehyde an der Summe der VOC durch die Abbildung 3.38.

Zur besseren Darstellung des Verlaufes der Aldehyde der Platten MDF_em_UF, MDF_UF und MDF_pMDI sind diese in der Abbildung 3.39 mit anderer Ordinatenkalierung und ohne die MDF_PF dargestellt.

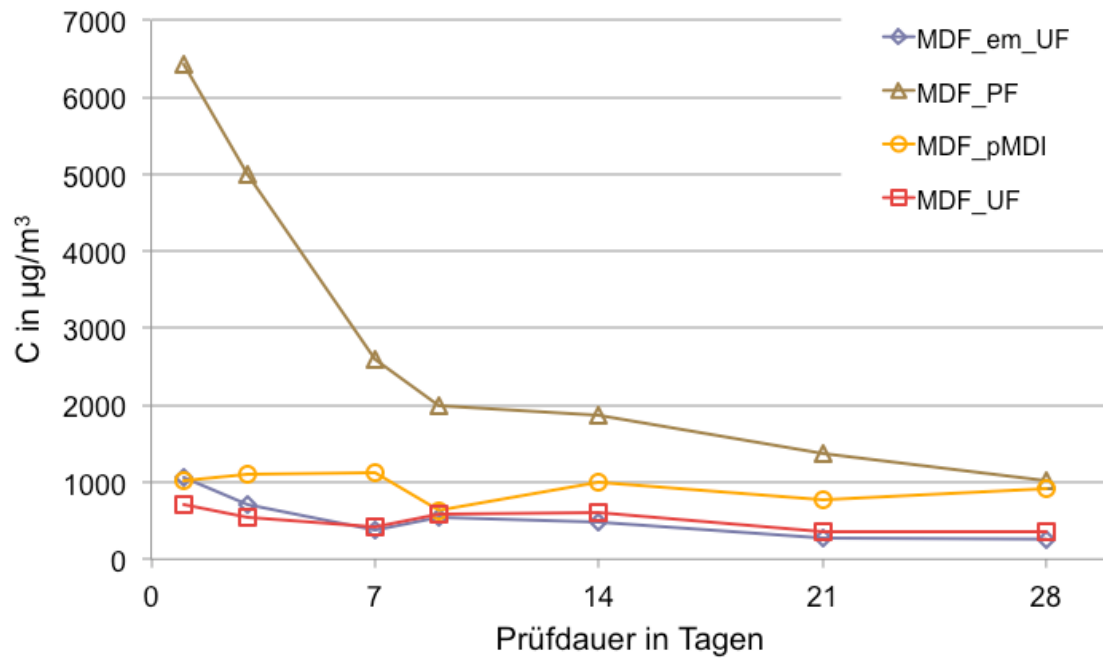


Abbildung 3.37: TVOC-Emissionen der Variation Leimsystem

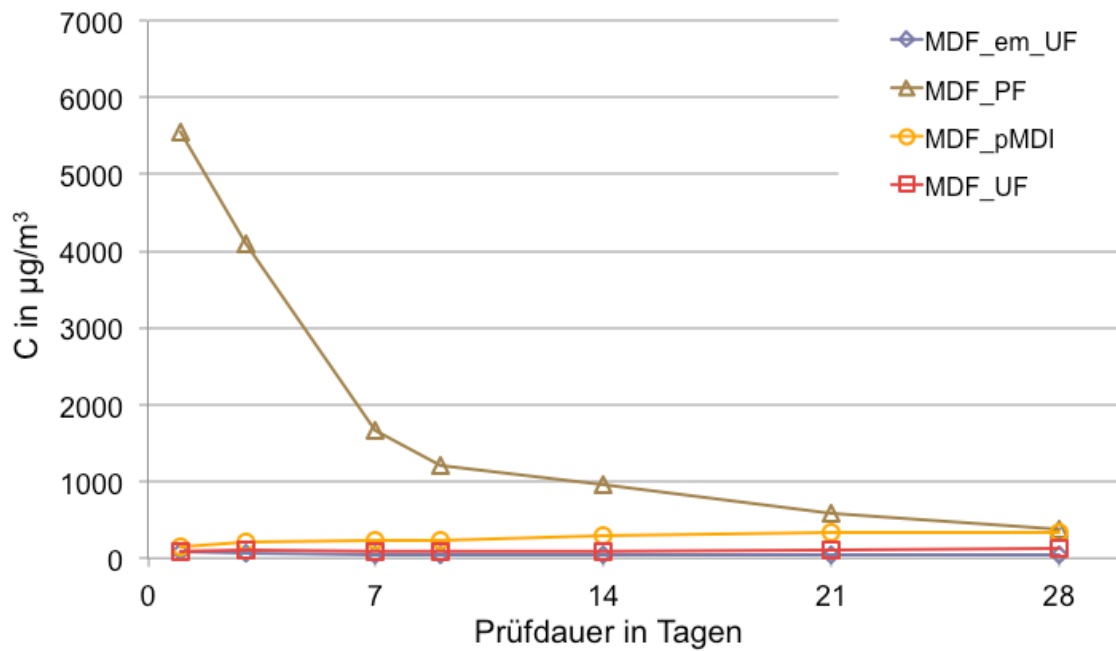


Abbildung 3.38: Aldehyd-Summenkonzentration der Variation Leimsystem

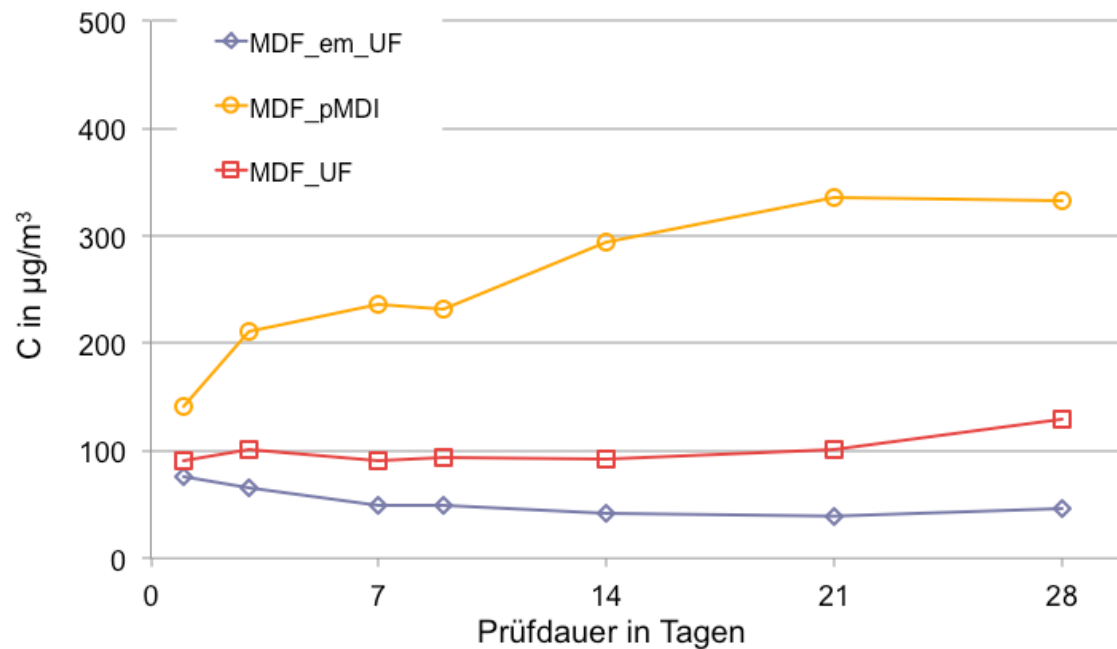


Abbildung 3.39: Aldehyd-Summenkonzentration der Platten MDF_em_UF, MDF_UF, MDF_pMDI

Neben Hexanal und Pentanal als die am häufigsten vorkommenden gesättigten Aldehyde ist auch Furfural quantifiziert worden (Abbildung 3.40). Der Anteil an den Gesamtemissionen mit bis zu sieben Prozent relativ gering ist. Von Tag eins bis Tag 21 haben die Platten MDF_UF, MDF_em_UF und MDF_PF ähnliche Werte. Die MDF_pMDI liegt mit $31 \mu\text{g m}^{-3}$ am ersten Messtag am niedrigsten. Bei allen Platten liegt der Gehalt an Furfural nach 28 Tagen um $20 \mu\text{g m}^{-3}$.

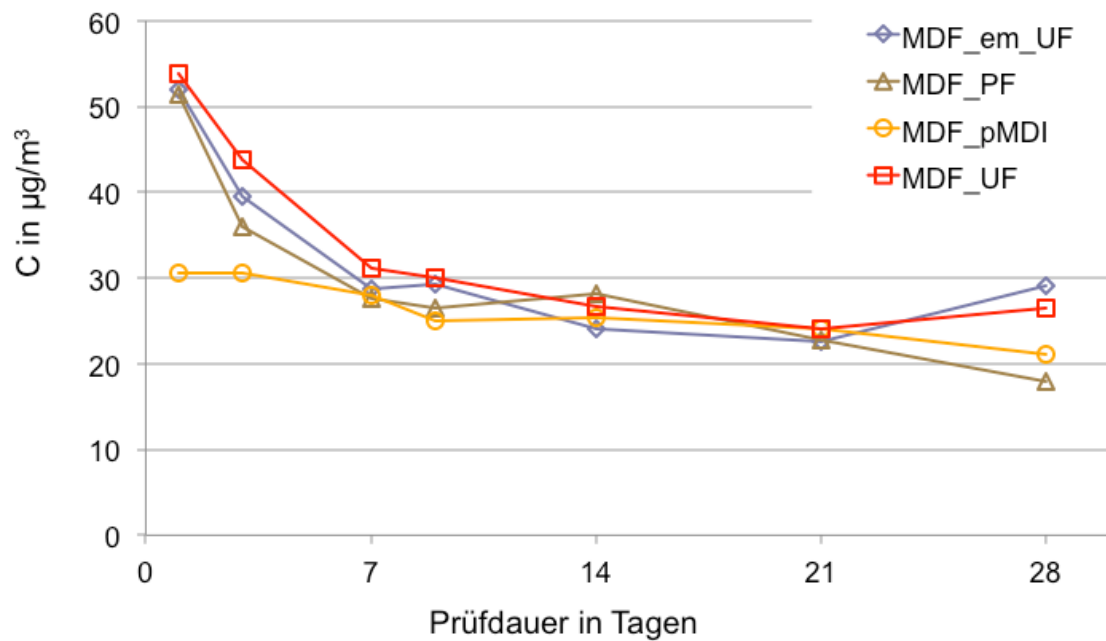


Abbildung 3.40: Furfural-Konzentration der Variation Leimsystem

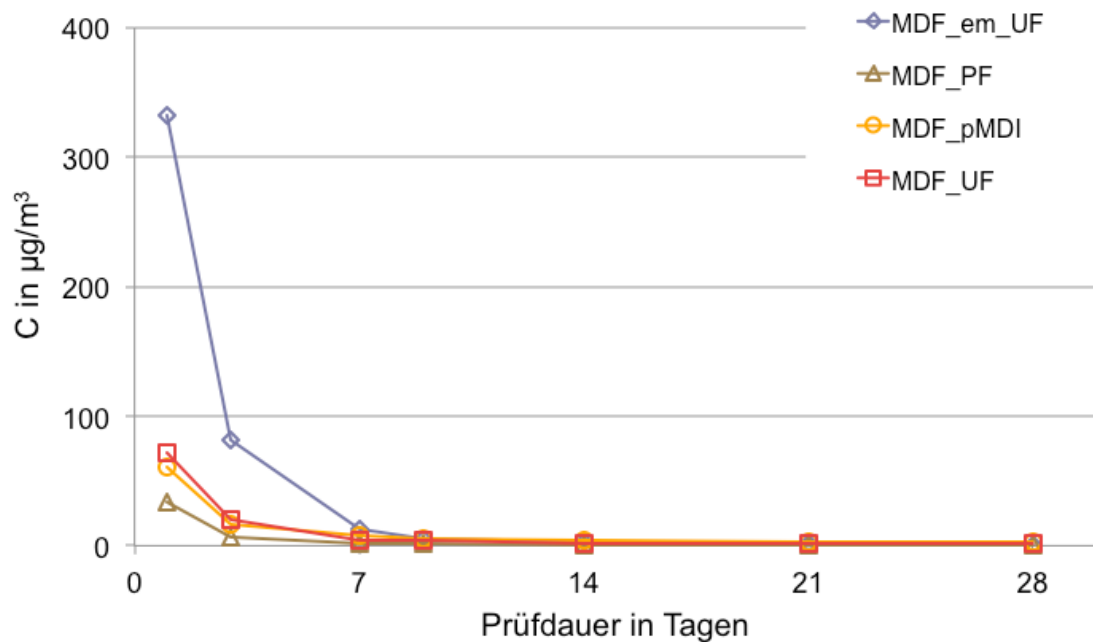


Abbildung 3.41: Terpen-Summenkonzentration der Variation Leimsystem

Auffällig sind die geringen Terpen-Emissionen der MDF-Platten zum Ende der Messdauer. Hier ist ein typisches Abklingverhalten zu erkennen (Abbildung 3.41).

Die Variation MDF_em_UF emittiert mit $332 \mu\text{g m}^{-3}$ am ersten Tag deutlich mehr Terpene als die MDF_UF mit $72 \mu\text{g m}^{-3}$. Ab dem Tag 14 liegt der prozentuale Anteil der Terpen-Emission an der Gesamtemission bei unter 1 %.

Die Bestimmung der flüchtigen organischen Säuren Essigsäure und Hexansäure mit der GC-MS-Methode ergab ein uneinheitliches Bild.

Dargestellt ist die Gesamt-Säurenemission in Abbildung 3.42. Bei allen Messungen hatte die Essigsäure die höheren Werte. Einzig bei der MDF_PF wurden auch höhere Hexansäure-Emissionen gemessen. Der maximale prozentuale Hexansäureanteil betrug nach 10 Tagen 42 % mit einem Absolutwert von $268 \mu\text{g m}^{-3}$. Über die Prüfdauer gemittelt betrug der Anteil der Hexansäure an der Gesamtsäureemission bei der MDF_PF 27 %. Zur Verdeutlichung der Säureemission ist beispielhaft der Verlauf der MDF_PF in Abbildung 3.43 dargestellt.

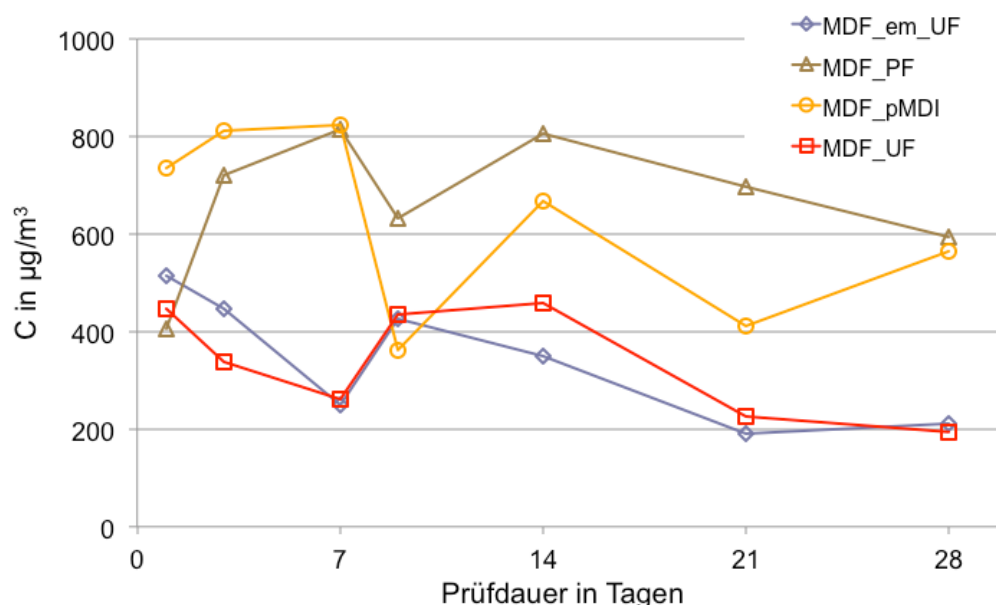


Abbildung 3.42: Säure-Summenkonzentration der Variation Leimsystem

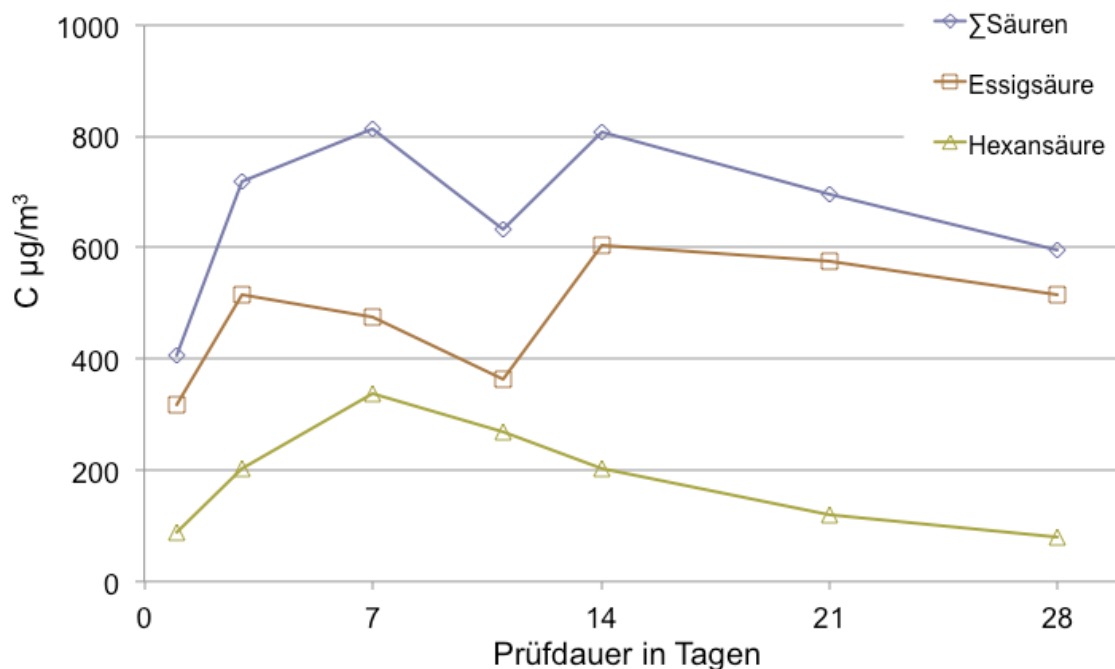


Abbildung 3.43: Säuren-Konzentration der MDF_PF

Die Platten der Versuchsreihe mit der Variation des Leimsystems unterscheiden sich in wesentlichen Merkmalen voneinander. Zum einen wurden Leime eingesetzt, die unterschiedliche pH-Werte hatten. Das PF-Harz hatte einen pH-Wert von 10,6 und das UF-Harz von 7,5 bis 9,5. Die UF-Platten wurden mit einem Anteil von 13 %, die PF-Harz gebundenen Platten mit 10 % und die pMDI-Platten mit 4 % beleimt. Des Weiteren ergaben sich unterschiedliche Rohdichten, obwohl die Zieldichte bei allen Platten gleich war. Die PF-gebundene Platte hatte die niedrigste Rohdichte mit einem Wert von 561 kg m^{-3} gefolgt von der MDF_pMDI mit 587 kg m^{-3} , der MDF_em_UF mit 603 kg m^{-3} und der MDF_UF mit 607 kg m^{-3} .

Auffällig war bei dieser Variationsreihe der hohe TVOC-Wert der MDF_PF von 6430 µg m^{-3} . Dieser Wert war der höchste TVOC-Wert aller Versuchsvariationen. Die Hauptkomponente war das gesättigte Aldehyd Hexanal mit einem Aufkommen von 3511 µg m^{-3} , was einem Anteil von 55 % an den Gesamtemissionen entspricht. Dieses Hexanal kann durch autoxidativen Abbau der

zweifach ungesättigten Linolsäure oder durch einen enzymatischen Hydroperoxidabbau gebildet werden (Belitz et al. 2001, Risholm-Sundamn 2002). Hexanal ist selbst eine reaktive Substanz und kann weiter oxidiert werden (Römpp 2006). Die Aldehyde können durch die Autoxidation weiter zu organischen Säuren oxidiert werden (Makowski et al. 2005). Dieser Vorgang ist in der Verlaufskurve der Hexansäure in Abbildung 3.43 zu beobachten, bei der der Anstieg der Hexansäure-Konzentration im Zeitraum des Absinkens der Hexanal-Konzentration in Abbildung 3.38 nachvollzogen werden kann.

Eine mögliche Erklärung für das vermehrte Auftreten des Hexanals im Gegensatz zu den anderen Variationen ist die leichtere Zugänglichkeit von Sauerstoff für die oxidative Reaktion aufgrund der geringeren Rohdichte. Durch die geringere Rohdichte ist eine größere Permeabilität für Luftbestandteile wie zum Beispiel Sauerstoff, Ozon und Stickoxide gegeben, die eine Autoxidation der im Holz enthaltenden Linolsäure verursachen können (Gehrmann 2007).

Ein weiterer möglicher Grund für die hohe Hexanal-Konzentration könnte der pH-Wert des PF-Harzes sein. Bei Untersuchungen über den Einfluss von verdünnter Natronlauge als Zusatzstoff bei der Herstellung von Faserstoffen beschreiben Aehlig und Fischer (2008) eine um das 80-fach höhere Hexanal-Emission bei Faserstoffen, die unter alkalischen Bedingungen hergestellt wurden. Dies liegt ihrer Meinung nach an der leichteren Spaltung der ungesättigten Fettsäuren im Kiefernholz während des Holzaufschlusses unter alkalischen Bedingungen.

Eine vergleichbare Reaktion könnte auch durch den alkalischen Einfluss des PF-Harzes hervorgerufen worden sein. Diese These wird allerdings nicht durch die Untersuchungen von Wang et al. (1999) gestützt, bei deren Versuchen es keine signifikanten Unterschiede des TVOC-Wertes bei UF- und PF-verleimten Spanplatten gab. Ebenso führten Untersuchungen von Jiang et al. (2002) an Spanplatten zu dem Ergebnis, dass durch den Einsatz von UF- oder PF-Harzen keine signifikanten Unterschiede in der Hexanalbildung festzustel-

len waren. Somit kann die hohe Hexanal-Konzentration der MDF_PF nicht endgültig geklärt werden.

Ein weiterer Grund für die hohen Aldehyd-Emissionen ist in der erfolgten Fasertrocknung zu sehen. Nach Chan (1987) führt die durch die Trocknung zugeführte Energie zu Initiierung der Autoxidation der ungesättigten Fettsäuren. Diesen Einfluss stellten auch Makowski und Ohlmeyer (2006a) bei der Trocknung von OSB-Strands fest. Die Platten, deren Strands bei 170 °C getrocknet wurden, setzten mehr Aldehyde frei, als Platten, deren Strands bei 120 °C getrocknet wurden.

Die technische Trocknung in einem Frischluft-Ablufttrockner war nötig, um die Feuchte der Fasern zu senken. Diese Maßnahme wurde ebenfalls bei den Fasern für die MDF_pMDI durchgeführt, die ebenfalls höhere Aldehydwerte zeigte, als die anderen beiden Platten der Variationsreihe, bei denen dieser Verfahrensschritt ausblieb. Insbesondere die hohen Werte der MDF_pMDI deuten auf diesen Einfluss hin.

Im Gegensatz zu der hohen Aldehyd-Emission der MDF_PF hatte die MDF_em_UF die geringsten Aldehyd-Emissionen. Die Ursache dafür könnte die Ummantelung der Fasern mit der Paraffinemulsion sein. Roffael et al. (2004) erklärten die geringere Aldehydbildung durch die Ummantelung der Faser, wodurch die Autoxidation der Fettsäuren durch den Sauerstoff behindert wird..

Die MDF_PF hatte ebenfalls über die Dauer der Emissionsmessung die höchsten Essigsäureemissionen. Die Essigsäure kann nach Timell (1967) aus der Hydrolyse des Galactoclumannan entstehen. Dabei werden die Esterbindungen der Acetoxygruppen gespalten, und Essigsäure wird freigesetzt. Dieser Prozess kann nach Zanuttini et al. (2005) thermisch induziert sein. Konn et al. (2005) stellten fest, dass der Einsatz von Alkali bei der CTMP-Herstellung auch zum Freisetzen von Essigsäure führt.

Somit könnte der Grund für die Essigsäurefreisetzung bei der MDF_PF die leichte Abspaltung der Acetoxygruppen durch das Alkali des PF-Harzes sein. Dieses Verhalten wurde von Roffael (1989) auch an PF-verleimten Spanplatten beobachtet.

3.1.8 Beleimart/Beleimgrad

Bei dieser Variationsreihe ist auffallend, dass die trocken beleimten MDF-Proben zum Teil deutlich höhere TVOC-Werte aufzeigten, als die MDF, deren Fasern mit einer Blow-Line beleimt worden sind. Bei den trocken beleimten MDF mit einem Beleimgrad von 13 % wurden höhere Konzentrationen quantifiziert, als bei der Variante mit 10 %. Erst am letzten Tag hatten die Proben nahezu identische Werte. Den höchsten Anfangswert hatte die MDF_TB13 mit $506 \mu\text{g m}^{-3}$, eine etwas geringere Konzentration mit $327 \mu\text{g m}^{-3}$ wurde bei der Variante mit einem Festharzanteil von 10 % quantifiziert. Die TVOC-Werte der Blow-Line-beleimten MDF lagen am ersten Messtag mit $166 \mu\text{g m}^{-3}$ der Probe MDF_BL11, $179 \mu\text{g m}^{-3}$ der MDF_BL15 und $260 \mu\text{g m}^{-3}$ der MDF_BL13 darunter.

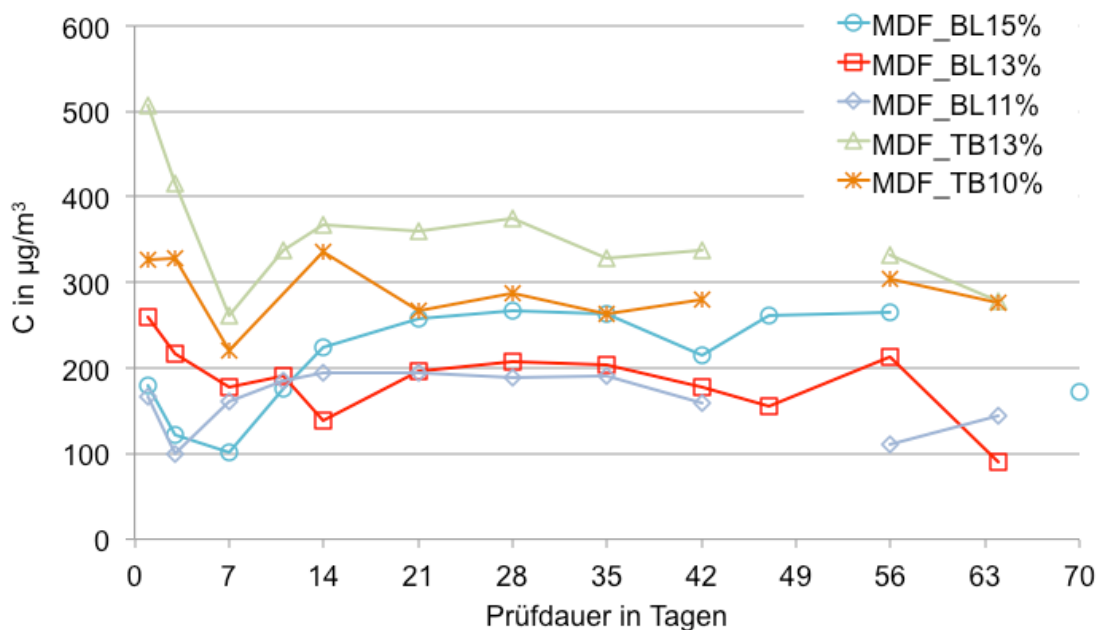


Abbildung 3.44: TVOC-Werte der Variation Beleimart/-grad

Insgesamt blieben die TVOC-Werte auf relativ gleichem Niveau und zeigten bis zum Ende der Emissionsprüfung kein deutliches Abklingverhalten. Jedoch blieben schon nach 28 Tagen alle Platten unter $400 \mu\text{g m}^{-3}$.

Der Verlauf der Aldehyd-Emissionen ist in Abbildung 3.45 wiedergegeben. Auch bei den Aldehyden zeigte sich, dass das höchste Anfangsniveau von den trocken beleimten MDF ausging, und auch hier ein höherer Beleimgrad höhere Emissionskonzentrationen verursachte. Die Variante mit einem Beleimgrad von 13 % hat am ersten Prüftag die maximale Konzentration von $178 \mu\text{g m}^{-3}$, die 10 % Variante emittierte rund $89 \mu\text{g m}^{-3}$.

Die drei Blow-Line-Varianten hatten deutlich geringere Konzentrationen am ersten Tag der Prüfung. Die Emissionen lagen zwischen 27 bis $37 \mu\text{g m}^{-3}$. Am 28. Prüftag wurden Konzentrationen von 52 bis $82 \mu\text{g m}^{-3}$ quantifiziert, wobei kein eindeutiger Einfluss des Beleimgrades erkannt werden konnte.

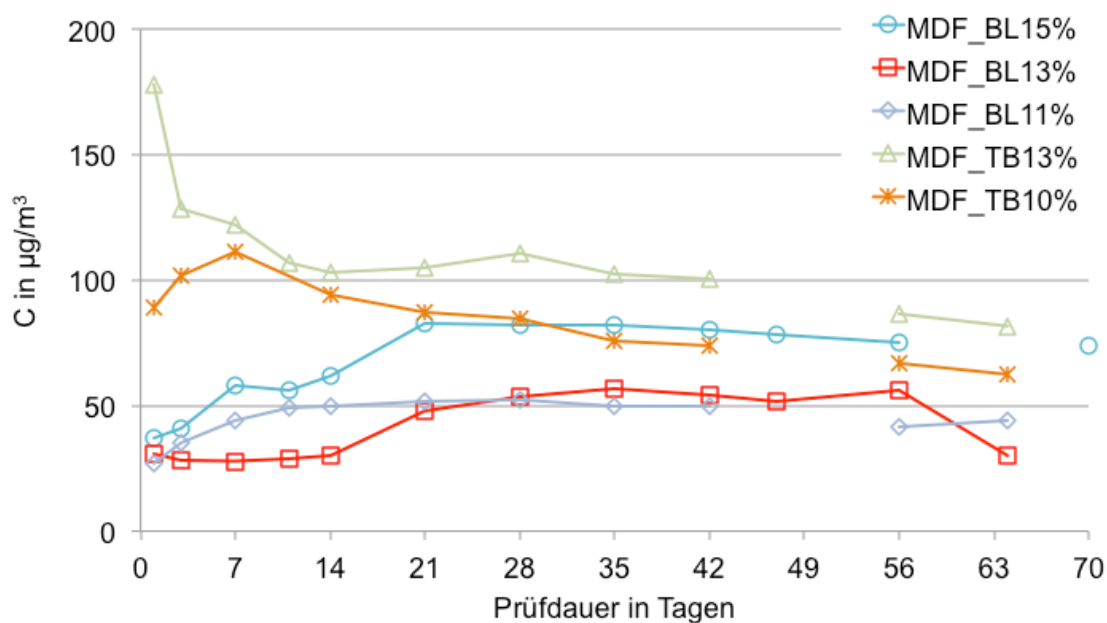


Abbildung 3.45: Aldehyd-Summenkonzentration der Variation Beleimart

Die beiden trocken beleimten Variationen unterscheiden sich hinsichtlich ihres Emissionsniveaus an Furfural nicht. Nur bei den Blow-Line-beleimten Proben sind Unterschiede erkennbar, die höchsten Konzentrationen wurden bei der Probe MDF_BL13 quantifiziert. Am ersten Tag wurden sind $24 \mu\text{g m}^{-3}$ gemessen worden, am Prüftag 28 betrugen die Konzentrationen noch $16 \mu\text{g m}^{-3}$. Die

Probe MDF_BL15 emittierte nach 24 Stunden und am 28. Tag $12 \mu\text{g m}^{-3}$. Dies deutet auf eine verminderte Furfural-Bildung bei erhöhtem Klebstoffeinsatz hin.

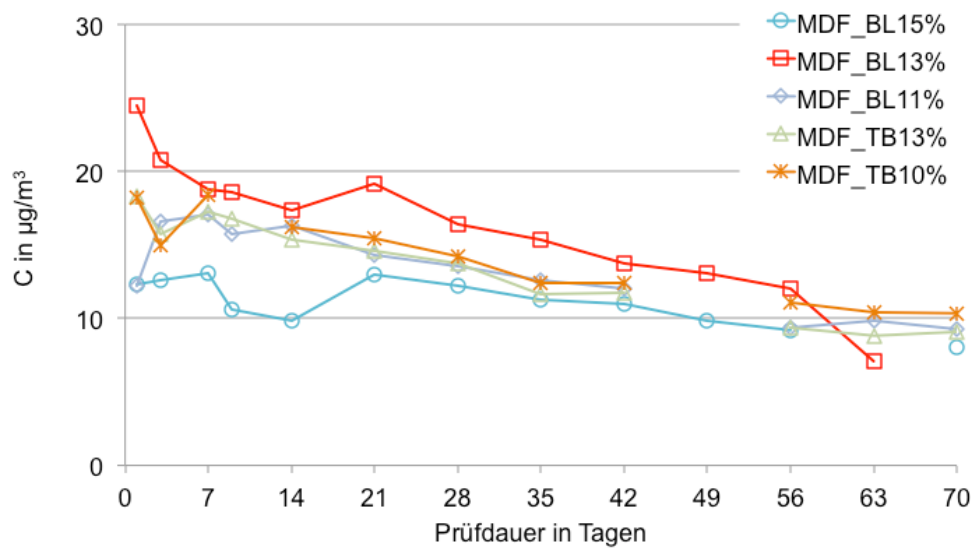


Abbildung 3.46: Furfural-Konzentration der Variation Beleimart

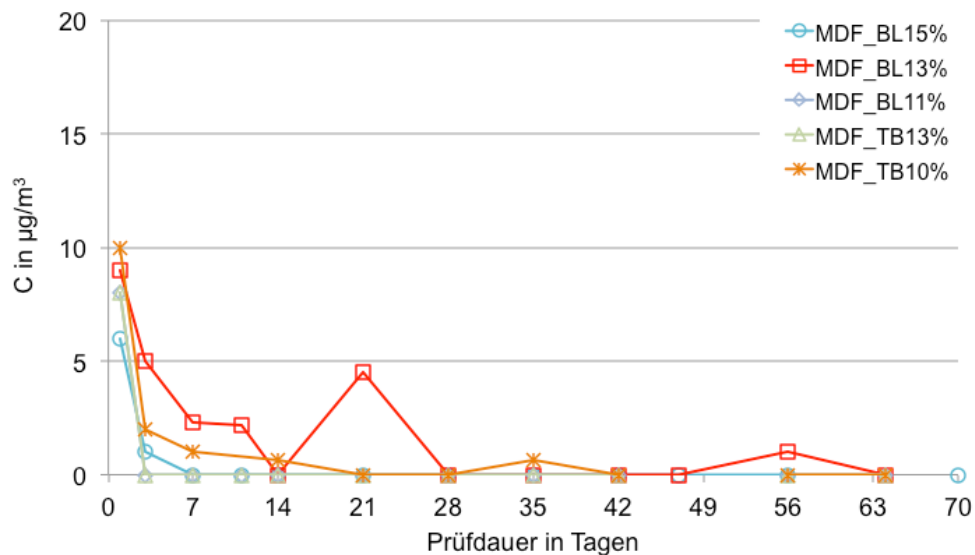


Abbildung 3.47: Terpen-Summenkonzentration der Variation Beleimart

Die Terpen-Konzentrationen der Variationsreihe lagen auf sehr niedrigem Niveau. Der maximale Wert von $10 \mu\text{g m}^{-3}$ wurde am ersten Messtag bei der Variante MDF_TB10 detektiert. Die prozentualen Anteile an der Gesamtemission lagen aber nur zwischen 0 bis 5 %.

Den größten Anteil an den Emissionen hatten die organischen Säuren. Auch bei den Säuren emittierten die trocken beleimten MDF die höchsten Konzentrationen. Der höchste Wert mit $307 \mu\text{g m}^{-3}$ wurde am ersten Prüftag bei der Probe MDF_TB13 quantifiziert. Die ebenfalls trocken beleimte Probe MDF_TB10 zeigte Werte von $220 \mu\text{g m}^{-3}$, die auf dem gleichen Niveau der Probe MDF_BL13 lagen. Zum Ende der Prüfdauer wurden bei der trocken beleimten Probe höhere Konzentrationen gemessen. Die niedrigsten Anfangswerte mit 120 bzw. $129 \mu\text{g m}^{-3}$ wurden bei den Varianten mit 11 bzw. 15 % Festharzanteil quantifiziert. Diese beiden Proben lieferten aber zum Ende der Prüfdauer nach 63 Tagen höhere Werte als die MDF_BL13 mit $60 \mu\text{g m}^{-3}$. Die organischen Säuren hatten mit 41 bis 83 % den größten prozentualen Anteil an der Gesamtemission. Bei den Proben konnte kein eindeutiges Abklingverhalten beobachtet werden.

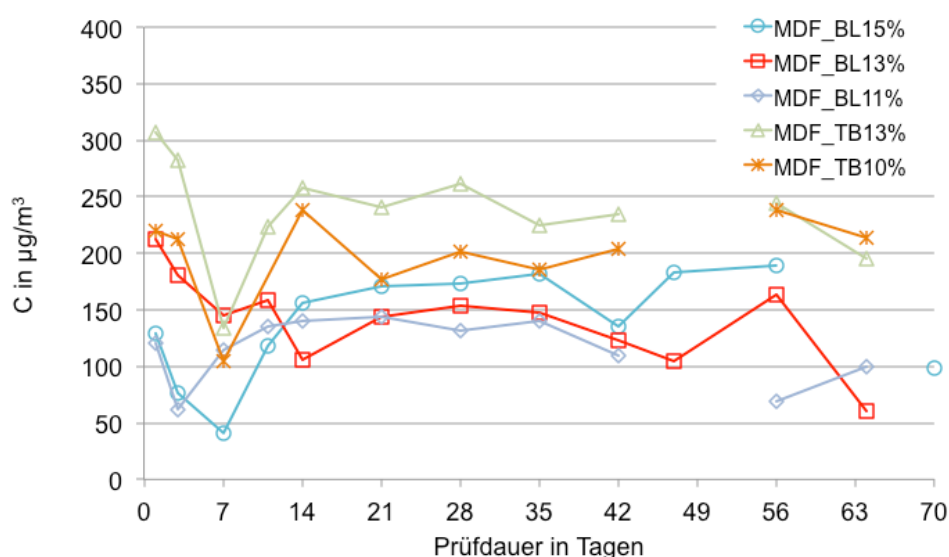


Abbildung 3.48: Säure-Summenkonzentration der Variation Beleimart

Bei der Variation des Beleimgrades und der Beleimart fallen die leicht höheren Konzentrationen der trocken beleimten Proben im Vergleich zu den Blow-Line-beleimten Proben auf. Beide Faserchargen wurden unter gleichen Bedingungen aufgeschlossen und getrocknet. Des Weiteren ist ein schwacher Einfluss der aufgetragenen Leimmenge zu beobachten gewesen. Dies war gut erkennbar bei den quantifizierten Konzentrationen der Aldehyde. Eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Emissionskonzentrationen in Bezug auf die Beleimart wäre die Gleichmäßigkeit des Leimauftrages auf den Fasern. Zu erwarten wäre eine ungleichmäßigere Leimverteilung bei der Trockenbeleimung. So könnte es zu einer Temperatureinwirkung der Fasern kommen, die sich bei den Varianten unterscheidet. Ein weiterer Ansatz zur Diskussion ist die Überlegung, ob die Temperatur der Faser während des Beleimvorganges eine Emissionsrelevante Rolle spielt. Bei dem Blow-Line-Verfahren hat die Faser noch annähernd die Temperatur der eigentlichen Zerkleinerung und erscheint dadurch recht reaktiv gegenüber chemischen Reaktionen (vgl. Deppe und Ernst 1996). Es kann dabei zu Aushärtungsreaktionen zwischen Bindemittel und organischen Säuren kommen. Bei der Trockenbeleimung ist dies nicht der Fall. Die Faser wird in diesem Verfahren erst zu einem späteren Zeitpunkt beleimt. Die Temperatur der Faser ist somit deutlich niedriger. Ein weiteres Merkmal bei den durchgeführten Emissionsmessungen war die höhere Emissionskonzentration, insbesondere am Beispiel der Aldehyde, der Proben mit einem höheren Beleimgrad.

3.1.9 Presstemperatur

Die Gesamtemissionen der Versuchsreihe Variation der Presstemperatur sind in der Abbildung 3.49 dargestellt. Deutlich zu sehen ist der Einfluss der sofortigen Kühlung innerhalb der Presse bei Typ MDF_190°C_mk im Vergleich zur Referenzplatte MDF_UF, welche ebenfalls bei 190 °C verpresst worden ist. Die Gesamtemission bei der MDF_190°C_mk betrug am Tag der ersten Messung 1920 $\mu\text{g m}^{-3}$. Bei dieser Platte wurde der geringste Emissionswert am Tag 10 mit 547 $\mu\text{g m}^{-3}$ gemessen, danach stieg er bis zum Ende der Messung am Tag 28 wieder auf 666 $\mu\text{g m}^{-3}$ an. Ebenfalls höhere Emissionswerte erreichte die bei 240 °C verpresste Platte. Am ersten Prüftag betrug der Gesamtemissionswert 1008 $\mu\text{g m}^{-3}$, bis Tag 10 stieg die Emission auf 1149 $\mu\text{g m}^{-3}$, danach fiel die Emission bis zum Tag 28 auf 677 $\mu\text{g m}^{-3}$ ab. Die MDF_220°C hatte Emissionswerte auf annähernd gleichem Niveau wie die Referenzplatte MDF_UF.

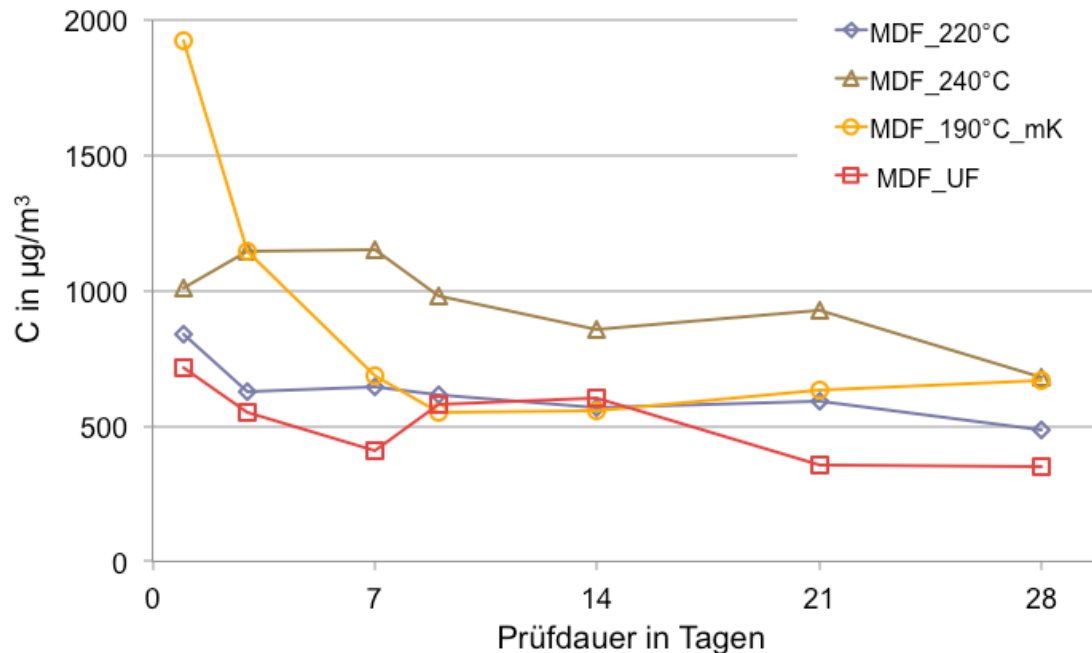


Abbildung 3.49: TVOC-Emissionen der Variation Presstemperatur

Der höchste Aldehyd-Emissionswert innerhalb der Variation Presstemperatur hatte die MDF_240°C. Das Maximum dieser Platte an Aldehyden wurde am siebten Prüftag mit $616 \mu\text{g m}^{-3}$ detektiert. Danach fiel der Wert bis zum Mess-tag 28 auf $361 \mu\text{g m}^{-3}$ ab. Bei den Platten MDF_220°C und MDF_190°C_mk blieb über die Dauer der Messungen der Wert der Aldehyd-Emission jeweils auf gleichem Niveau. Es konnte kein merkliches Abklingverhalten festgestellt werden. Die niedrigsten Aldehyd-Emissionen hatte die Referenzplatte MDF_UF.

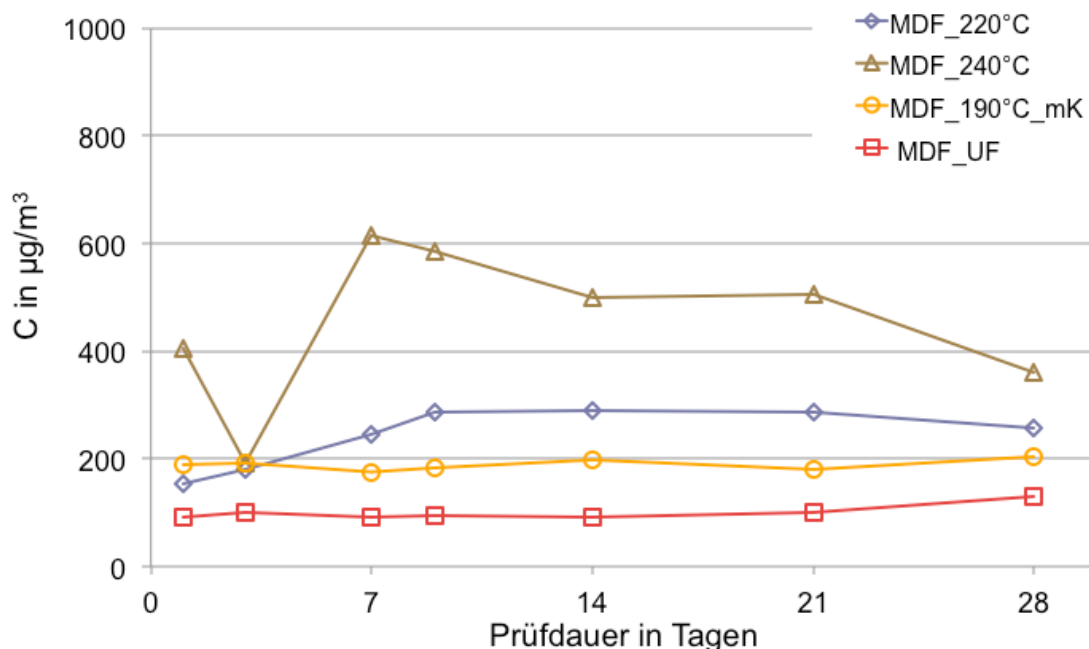


Abbildung 3.50: Aldehyd-Summenkonzentration der Variation Presstemperatur

Bei der Variation der Presstemperatur waren höhere Furfural-Konzentrationen messbar. Es fiel auf, dass die MDF_190°C_mk am ersten Probenahmetag den höchsten Wert mit $83 \mu\text{g m}^{-3}$ aufwies. Das entspricht einem Wert von 5 % an den Gesamtemissionen. Die Abbildung 3.51 stellt den Verlauf der Furfural-Konzentrationen dar.

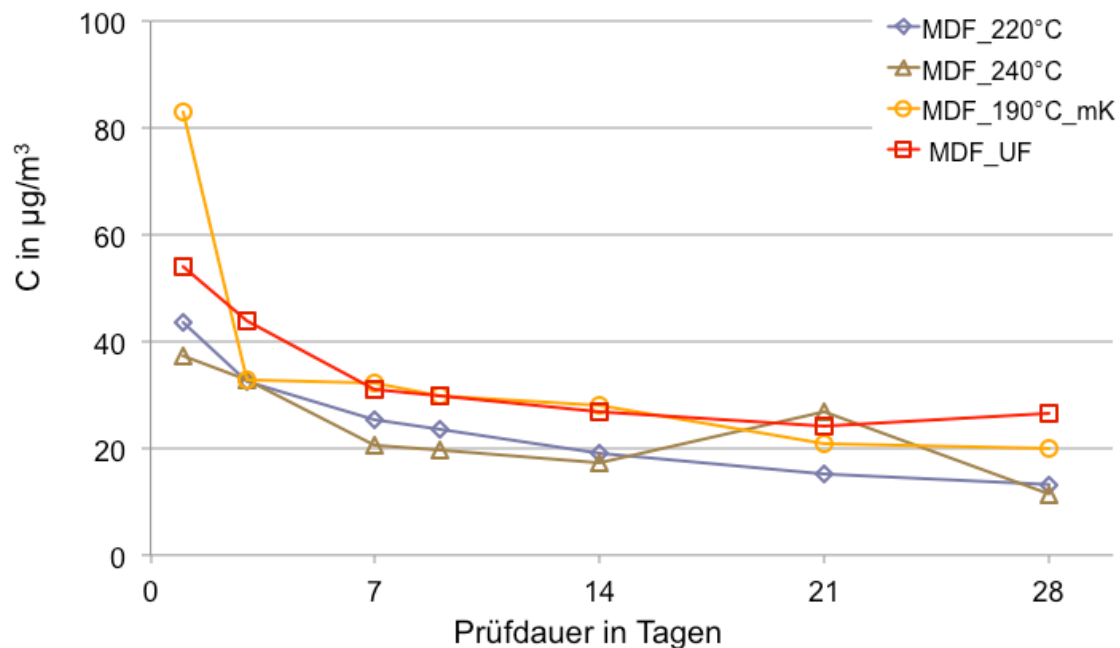


Abbildung 3.51: Furfural-Konzentration der Variation Presstemperatur

Auch am letzten Probenahmetag 28 waren bei allen Platten dieser Variationsreihe noch Werte über $10 \mu\text{g m}^{-3}$ quantifizierbar, wobei auch hier der höchste Wert mit $20 \mu\text{g m}^{-3}$ bei der MDF_190°C_mk festgestellt wurde.

Auch bei den Terpen-Emissionen sind die höchsten Werte bei der gekühlten MDF-Platte gemessen worden. Es konnten aber schon am zehnten Messtag Werte unter $10 \mu\text{g m}^{-3}$ gemessen werden. Der typische Abklingverlauf ist in Abbildung 3.52 dargestellt.

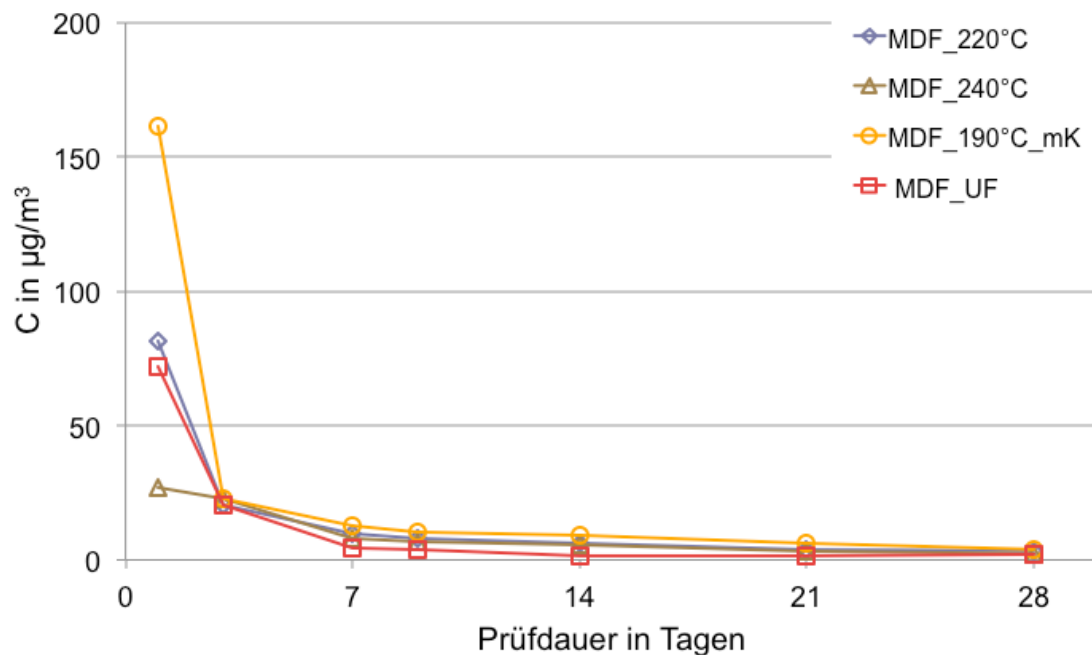


Abbildung 3.52: Terpen-Konzentration der Variation Presstemperatur

Den niedrigsten Anfangswert lieferte die MDF_240°C mit $27 \mu\text{g m}^{-3}$, bei der MDF_220°C wurden $81 \mu\text{g m}^{-3}$ gemessen und bei der MDF_190°C_mk $161 \mu\text{g m}^{-3}$. Bei allen Platten wurden am Prüftag 3 Werte um $20 \mu\text{g m}^{-3}$ quantifiziert. Der Anteil an den Gesamtemissionen lag an diesem Tag bei allen Platten zwischen zwei und drei Prozent.

Der Anteil Essigsäure betrug mit $1269 \mu\text{g m}^{-3}$ am ersten Messtag 99 % der Gesamtsäureemission bei der MDF_190°C_mk (Abbildung 3.53). Am Tag der letzten Messung waren es mit $398 \mu\text{g m}^{-3}$ noch 95 %. Bei der Platte MDF_240°C war nach dem ersten Tag ein Ansteigen auf $796 \mu\text{g m}^{-3}$ zu beobachten, danach fiel die Säureemission auf $281 \mu\text{g m}^{-3}$ ab. Die MDF_220°C hatte an den Tagen 1, 3, 7, 21 und 28 annähernd gleiche Emissionswerte wie die Referenzplatte MDF_UF. Insgesamt war der Emissionsverlauf der flüchtigen organischen Säuren bei dieser Variation ohne größere Auffälligkeiten.

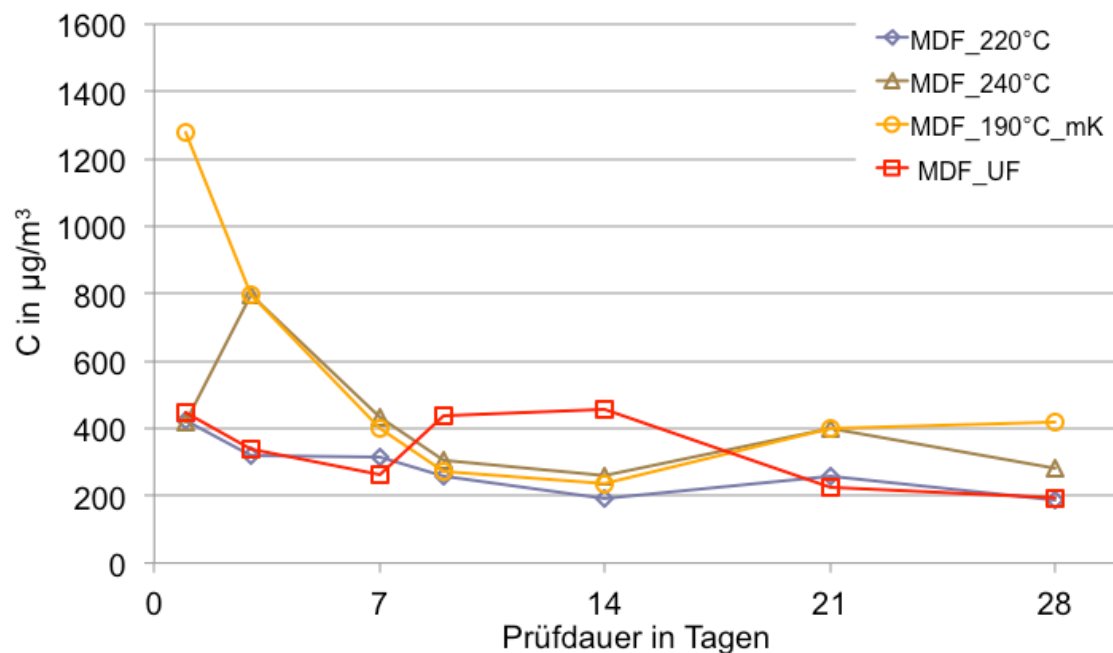


Abbildung 3.53: Säure-Summenkonzentration der Variation Presstemperatur

Innerhalb dieser Variation wurden verschiedene Presstemperaturen von 190 bis 240 °C eingesetzt. Die MDF_190°C_mk wurde mit 190 °C verpresst und anschließend innerhalb der Presse wieder auf Raumtemperatur gekühlt. Es wurde festgestellt, dass sich deutlich unterschiedliche Rohdichten ergeben haben. Die MDF_190°C_mk hatte eine Rohdichte von 623 kg m^{-3} , die Platte MDF_220°C 606 kg m^{-3} und bei der MDF_240°C betrug die Rohdichte 605 kg m^{-3} .

Bei dieser Variationsreihe fällt der hohe TVOC-Wert von 1920 µg m^{-3} der MDF_190°C_mk am ersten Prüftag auf, der sich von den deutlich niedrigeren Werten anderer Platten abhebt. Die Ursache kann der reduzierte Verdampfungsprozess durch die erfolgte Kühlung innerhalb der Presse sein, dadurch wird weniger Essigsäure beim Pressen emittiert. Bei der MDF_240°C konnte ein relativ starkes Ansteigen der Säure-Konzentration am ersten Messtag festgestellt werden. Die erhöhte Energiezufuhr durch die Temperatur bei die-

ser Probe sorgt vermutlich für ein leichteres Abspalten der Acetoxygruppen von den Hemicellulosen.

Bei der Aldehyd-Emission konnte dies nicht festgestellt werden. Deutlich ist allerdings eine Begünstigung der Aldehyd-Bildung durch hohe Presstemperatur. Dieses Verhalten spiegelt sich im Aldehyd-Emissionsverlauf der MDF_240°C wider. Diese Platte hatte die höchsten Aldehyd-Konzentrationen dieser Variationsreihe.

Den Temperatureinfluss auf die Aldehyd-Emission beobachteten auch Makowski und Ohlmeyer (2006b) bei Versuchen über den Einfluss der Heißpresstemperatur von OSB-Platten. Sie stellten jedoch ein Absinken der Aldehyd-Konzentrationen mit steigender Presstemperatur fest.

Diese Vermutung wurde nicht bestätigt, da die niedrigste Furfural-Konzentration bei der MDF_240°C beobachtet wurde. Somit scheint die Maillard-Reaktion hier eine untergeordnete Rolle spielte. Da die Fasern alle unter gleichen Parametern hergestellt wurden, kann nur vermutet werden, dass das Furfural während des Holzaufschlusses aus den Holzpolyosen entstand, und sich durch die erhöhte Temperatur während des Pressens verflüchtigt hatte.

Bei den Terpen-Emissionen konnten an den ersten beiden Messtagen höhere Werte bei der gekühlten Platte quantifiziert werden. Das lässt darauf schließen, dass von einer warmen Plattenoberfläche mehr Terpene emittiert werden als von einer kalten.

3.1.10 Presszeitfaktor

Der Emissionsverlauf der Versuchsreihe mit der Variation des Presszeitfaktors ist in nachstehender Abbildung 3.54 dargestellt. Alle Variationen dieser Versuchsreihe hatten höhere Gesamtemissionswerte als die Referenzplatte MDF_UF. Den höchsten Anfangswert hatte die MDF_14 mit $1375 \mu\text{g m}^{-3}$, bis Prüftag 7 fiel die Gesamtemission dieser Platte auf $700 \mu\text{g m}^{-3}$, danach blieb die Gesamtemission annähernd konstant und sank bis Tag 28 nur auf $697 \mu\text{g m}^{-3}$. Einen ähnlichen Verlauf zeigte die Emissionskurve der Platte MDF_10_lv, sie hatte zwar einen geringeren Anfangswert von $1180 \mu\text{g m}^{-3}$, aber einen vergleichbaren Endwert von $644 \mu\text{g m}^{-3}$ am Tag 28. Ein deutlicher Anstieg innerhalb der Emissionskurve war bei der MDF_12 am Tag 14 feststellbar. Hier stieg der Wert von $621 \mu\text{g m}^{-3}$ am Tag 10 auf $949 \mu\text{g m}^{-3}$ am Tag 14. Anschließend sank die Gesamtemission wieder auf $464 \mu\text{g m}^{-3}$ am Tag 28.

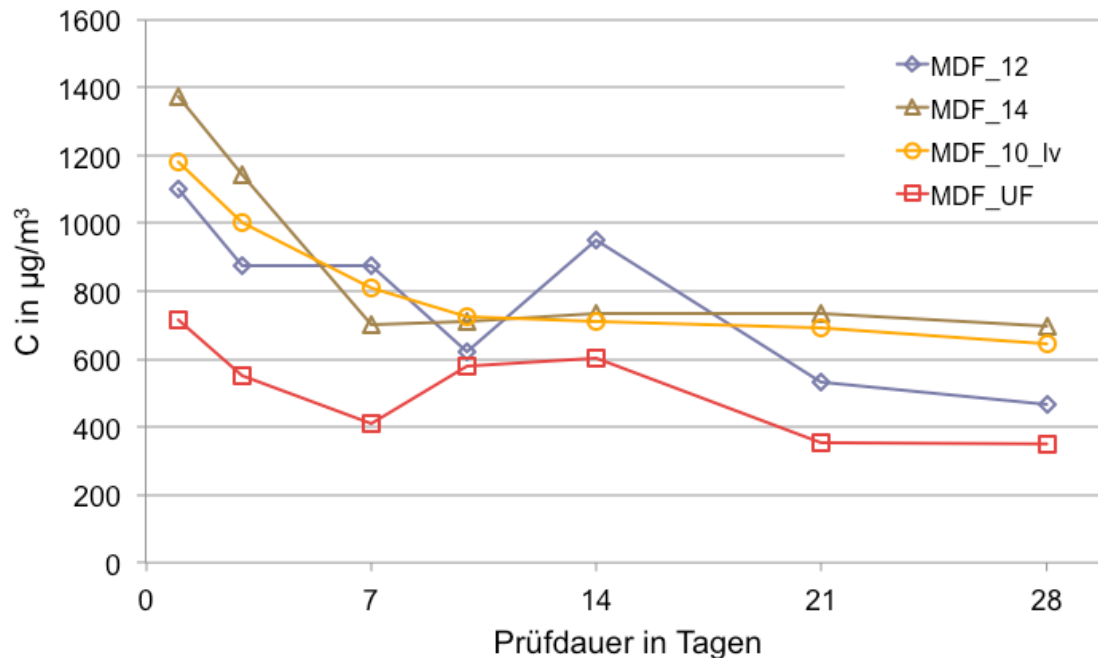


Abbildung 3.54: TVOC-Emissionen der Variation Presszeitfaktor

Innerhalb dieser Versuchsreihe hatten die Aldehyde einen geringen Anteil an den Gesamtemissionen. Eine Übersicht über die Gesamt-Aldehyd-Emissionen liefert nachstehende Abbildung 3.55. Bei keiner der Platten ist ein typisches Abklingverhalten zu erkennen, weiterhin hatten die Variationen insgesamt mehr Aldehyd-Emissionen als die Referenzplatte. Festzustellen war ein leichtes bis mäßiges Ansteigen der Emissionen bis zur Probenahme am Tag 7. Danach zeigten nur noch die Platten MDF_12 und MDF_14 ansteigende Werte. Die höchsten Werte lieferte die Variation MDF_14 mit $255 \mu\text{g m}^{-3}$ am Tag 14. Ab dem Messtag 14 blieben die jeweiligen Aldehyd-Emissionen annähernd auf gleichem Niveau.

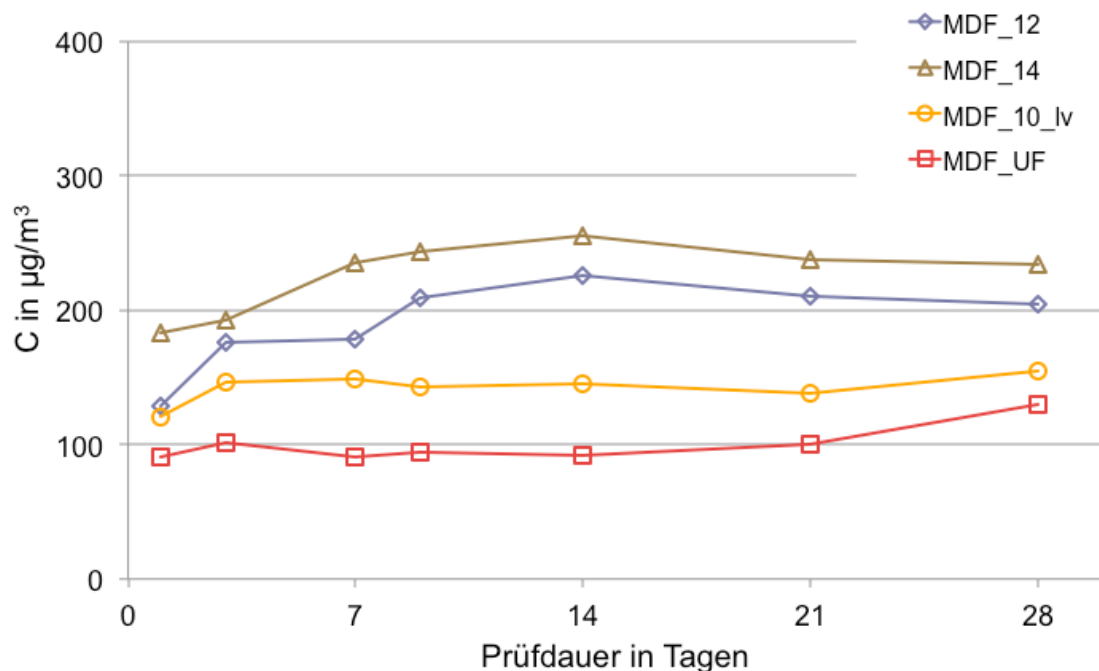


Abbildung 3.55: Aldehyd-Summenkonzentration der Variation Presszeitfaktor

Ein sehr ähnlicher Verlauf konnte bei den Furfural-Emissionen der Versuchsplatten (Abbildung 3.56) gezeigt werden. Bei dem Aldehyd Furfural ist ein Abklingverhalten zu erkennen. Den höchsten Wert lieferte die MDF_10_Iv mit $56 \mu\text{g m}^{-3}$ am Tag 1. Der prozentuale Anteil an der Gesamtemission betrug an diesem Tag vier Prozent.

Am letzten Messtag betrug dieser Anteil bei allen Variationen zwei Prozent, die Furfural-Emissionen hatten an diesem Prüftag einen Absolutwert von 17 bis 20 $\mu\text{g m}^{-3}$.

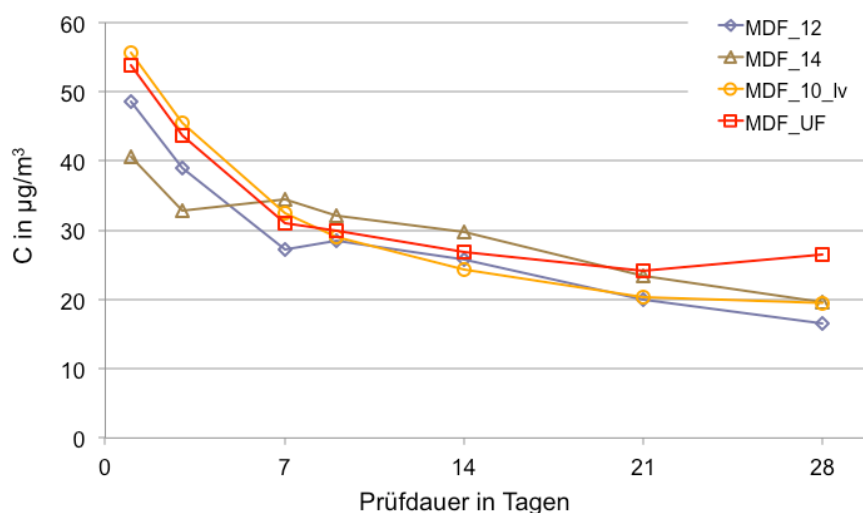


Abbildung 3.56: Furfural-Konzentration der Variation Presszeitfaktor

Die Terpene hatten bei dieser Variation einen kleinen Anteil an den Gesamtemissionen. Der Verlauf über die Zeit ist in Abbildung 3.57 dargestellt.

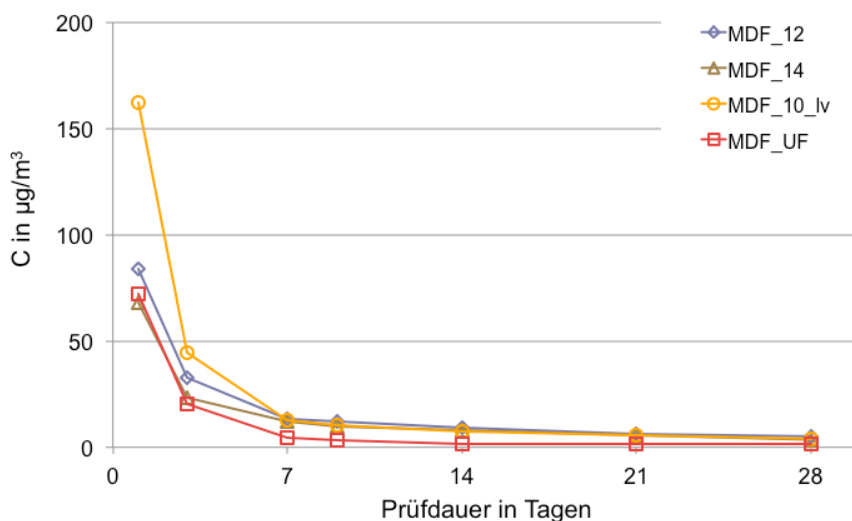


Abbildung 3.57: Terpen-Summenkonzentration der Variation Presszeitfaktor

Bei den Terpenen wurde der höchste Wert am ersten Tag der Messung bei der MDF_10_lv mit $162 \mu\text{g m}^{-3}$ quantifiziert. Der prozentuale Anteil an der Gesamtemission betrug 12 %. MDF_12 hatte das Maximum am ersten Tag mit $84 \mu\text{g m}^{-3}$ und einem Anteil von 6 %. Ab dem 14. Messtag lagen alle Terpen-Emissionswerte unter $10 \mu\text{g m}^{-3}$.

Der Großteil der Emissionen wurde bei dieser Variationsreihe von den flüchtigen Säuren abgegeben (Abbildung 3.58).

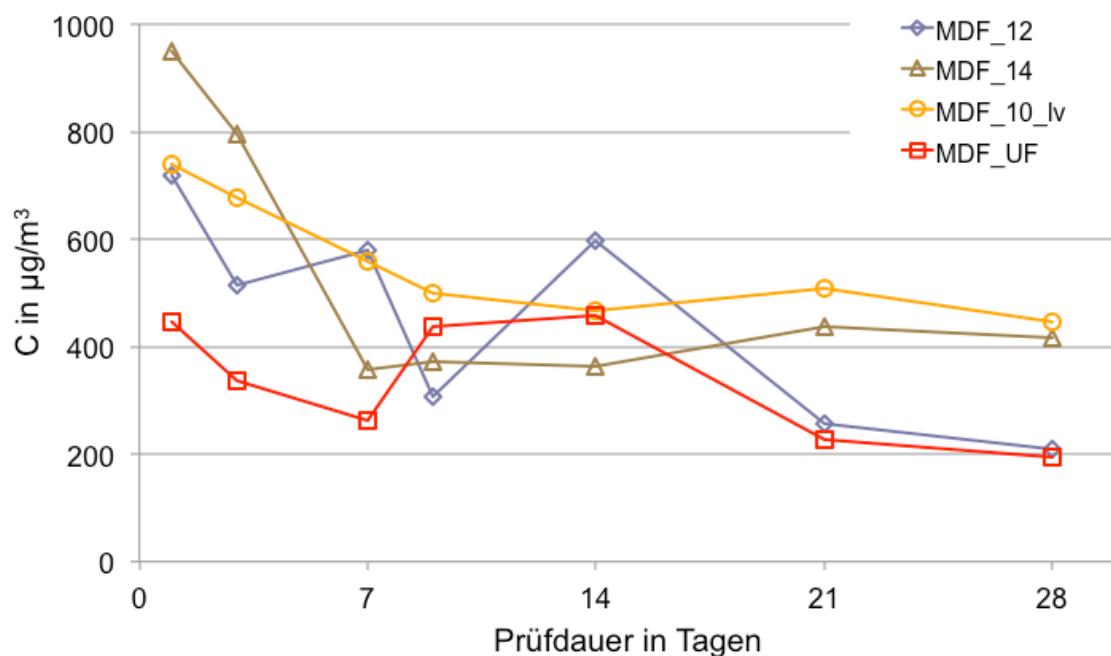


Abbildung 3.58: Säure-Summenkonzentration der Variation Presszeitfaktor

Der Verlauf der Säure-Emission gleicht dem der Gesamtemission dieser Variationsreihe. Insgesamt kann ein Abklingverhalten beobachtet werden. Dieses wird bei der MDF_12 durch ein Ansteigen von $308 \mu\text{g m}^{-3}$ am Tag 7 auf $597 \mu\text{g m}^{-3}$ am Tag 10 gestört. Bei allen Messungen dominierten die Werte der Essigsäure. Ihr Anteil lag bei den Messungen zwischen 93 und 100 %. Die Platten hatten zum Anfang und am Ende der Messung höhere Werte als die Referenzplatte MDF_UF.

Bei dieser Variation wurden verschiedene Presszeitfaktoren untersucht. Des Weiteren wurde versucht, durch eine langsame Schließzeit von 20 Sekunden eine Deckschicht mit einer geringeren Dichte zu erzeugen. Die Presszeitfaktoren wurden mit zehn, zwölf und 14 Sekunden gewählt. Die Festlegung erfolgte in Anlehnung an die industrielle Praxis, wo mit Presszeitfaktoren von acht bis elf Sekunden pro Millimeter Plattendicke gearbeitet wird.

Von der Platte MDF_10_iv mit der geringeren Deckschichtdichte sind höhere Emissionen erwartet worden, da die Diffusion der VOC aus der Mittelschicht erleichtert wäre.

Bei größeren Presszeitfaktoren wird der Platte während des Pressvorganges mehr Wärme zugeführt. Dies führt nach Tobisch et al. (2005) zu höheren Emissionen während des Pressens. Danach dürften vom Produkt weniger Emissionen ausgehen. Diese Erwartungen wurden nicht bestätigt. Bei den Versuchen hatte die MDF-Platte mit dem höchsten Presszeitfaktor 14 den höchsten TVOC-Wert. Dominiert wurde dieser Wert von der Essigsäure mit einem Anteil zwischen 97 und 100 % bezogen auf die Gesamtsäureemission. Auch die Aldehyd-Konzentration war bei der MDF_14 am höchsten. Dies könnte an einer vermehrten Hydroperoxid-Radikalbildung bei längerer Presszeit liegen. Zu gleichen Ergebnissen kamen Makowski und Ohlmeyer (2006a) bei Untersuchungen über den Einfluss des Presszeitfaktors an OSB-Platten. Die Autoren konnten zudem eine Verschiebung der Emissionsmaxima beobachten. Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigten diese These. Der Vergleich von den Aldehyd-Konzentrationen zwischen den Platten MDF_10_iv und der Referenzplatte MDF_UF erbrachte höhere Aldehydwerte bei der langsam verdichteten Platte bei ähnlichem Verlauf über die Versuchsdauer. Dies deutet auf einen entscheidenden Einfluss der Rohdichte auf die Emissionen hin, da die langsam verdichtete Platte mit einer Rohdichte von 571 kg m^{-3} eine deutlich geringere Dichte hatte, als die MDF_UF mit 607 kg m^{-3} .

Innerhalb der Variationsreihe wurde eine erhöhte Furfural-Konzentration bei kleineren Presszeitfaktoren beobachtet. Insgesamt waren alle Werte auf ho-

hem Niveau. Das Verhalten der Furfural-Emission ist vergleichbar mit den Ergebnissen der Variation der Presstemperatur, hier wurde ebenfalls eine geringere Konzentration an Furfural bei höheren Temperaturen festgestellt. Nach Salthammer und Fuhrmann (2000) entsteht Furfural durch thermischen Einfluss auf die Hemicellulose des Holzes unter Abspaltung von Wasser. Nach Fengel und Wegener (1989) ist Furfural ein Produkt der sauren Hydrolyse unter Einwirkung von Wärme. Demnach wäre ein Ansteigen der Furfural-Konzentration bei stärkerer Temperatureinwirkung zu erwarten. Bei den durchgeführten Versuchen konnte dies jedoch nicht gezeigt werden.

Der hohe Säurenanteil an den Emissionen, insbesondere der Platte MDF_14 mit einem Anteil von 63 bis 73 %, kann nicht auf den Einfluss der Presstemperatur bezogen werden. Es scheint aber ein Zusammenhang mit der Dauer der Temperatureinwirkung zu bestehen, da die MDF_UF mit dem Presszeitfaktor 10 s/mm die geringsten Säurekonzentrationen aufwiesen. Roffael (1989) zeigte, dass Kiefernholzspäne deutlich weniger Essigsäure freisetzen als Spanplatten aus Kiefernholz. Das verdeutlicht den Temperatureinfluss auf die chemischen Veränderungen des Holzes während des Heißpressens, durch den die Acetylgruppen leichter abgespalten werden.

3.1.11 Industrieplatten

Die Bestimmung der Emissionen von drei Proben aus einer industriell hergestellten MDF Platte mit der Stärke 19 mm zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit zeigte vergleichbare Ergebnisse. Der maximale Unterschied zwischen den Ergebnissen lag beim Faktor 1,3. Die geprüften Industrieplatten hatten nach 28 Tagen Emissionskonzentrationen im Bereich von $600 \mu\text{g m}^{-3}$. Der Anfangswert der drei Platten viel von ca. $1000 \mu\text{g m}^{-3}$ bis zum dritten Tag auf ca. $600 \mu\text{g m}^{-3}$. Anhand der Abbildung 3.59 wird deutlich, dass die nachträgliche Temperatureinwirkung der KT-Simulierung höhere Emissionskonzentrationen zur Folge hat. Diese Platte lieferte die Maximalkonzentrationen dieser Versuchsreihe. Die Konzentration am ersten Prüftag betrug $1109 \mu\text{g m}^{-3}$, am 14. Probenahmetag $890 \mu\text{g m}^{-3}$ und am 28. Messtag $679 \mu\text{g m}^{-3}$.

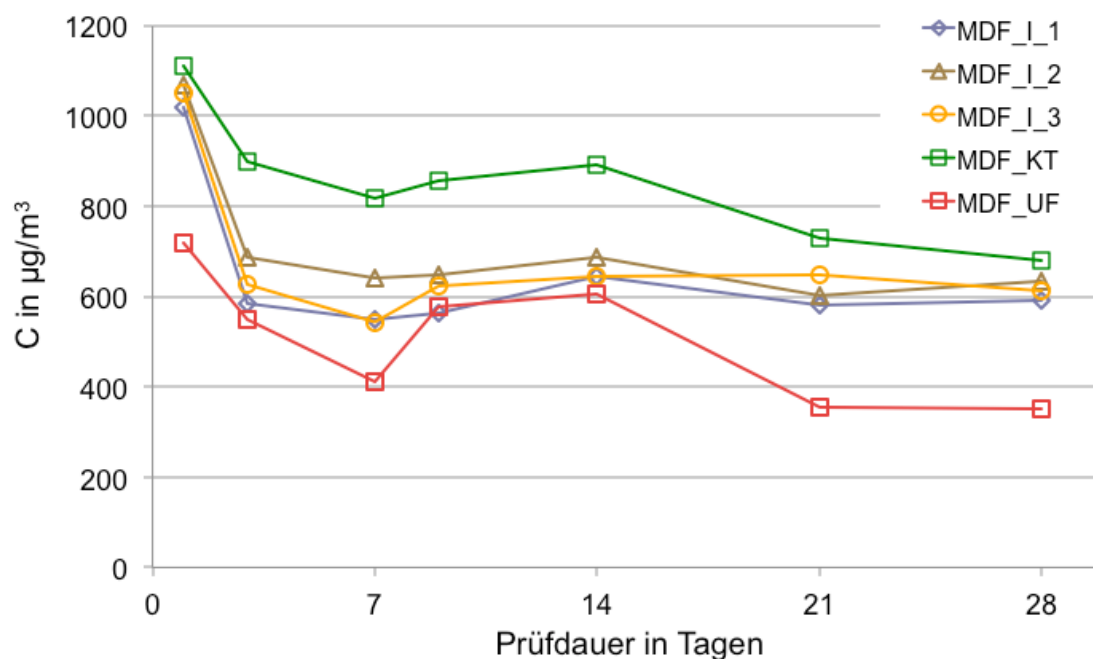


Abbildung 3.59: TVOC-Emissionen der Variation Industrieplatten

Die zum Vergleich in die Abbildung eingefügte Laborplatte zeigt, dass die Industrieplatten ein etwas höheres Emissionsniveau aufweisen.

Bei der Substanzgruppe der Aldehyde war bei den drei Vergleichsproben nach 28 Tagen noch kein Maximalpunkt erreicht. Die Konzentration betrug an diesem 28. Tag im Mittel $275 \mu\text{g m}^{-3}$, die hauptsächlich detektierten Aldehyde waren Hexanal und Pentanal. Bei der Probe MDF_KT scheint der maximale Konzentrationswert mit $296 \mu\text{g m}^{-3}$ am Prüftag 10 erreicht. Der Anteil der Aldehyde an der Gesamtemission betrug bei den drei Vergleichsproben zwischen 17 und 40 %, bei der KT-Probe zwischen 25 und 34 %.

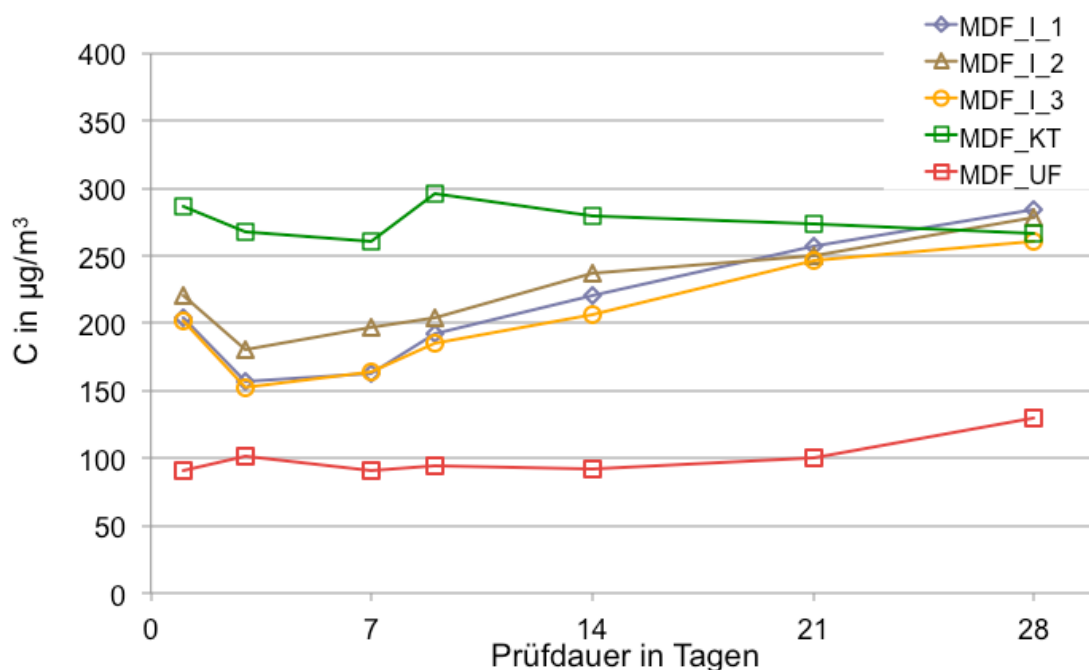


Abbildung 3.60: Aldehyd-Summenkonzentration der Variation Industrieplatten

Bei den Industrieplatten ist in Bezug auf die Emission von Furfural festzustellen, dass die drei Vergleichsproben nahezu identische Ergebnisse erzielten. Die jeweiligen Unterschiede betrugen nicht mehr als $2 \mu\text{g m}^{-3}$. Die Konzentrationen betrugen minimal $7 \mu\text{g m}^{-3}$ und maximal $12 \mu\text{g m}^{-3}$. Leicht höhere Konzentrationen wurden bei der Probe MDF_KT quantifiziert, was auf einen Einfluss der nachträglichen Temperatureinwirkung schließen lässt. Die maximal quantifizierten Konzentrationen betrugen $17 \mu\text{g m}^{-3}$ an den Prüftagen drei, sieben und 14. Insgesamt liegen die Konzentrationen der industriell

hergestellten MDF deutlich unter den labortechnisch hergestellten MDF. Die Referenzplatte MDF_UF hatte am ersten Prüftag die Konzentration von $54 \mu\text{g m}^{-3}$ und noch $27 \mu\text{g m}^{-3}$ am 28. Probenahmetag.

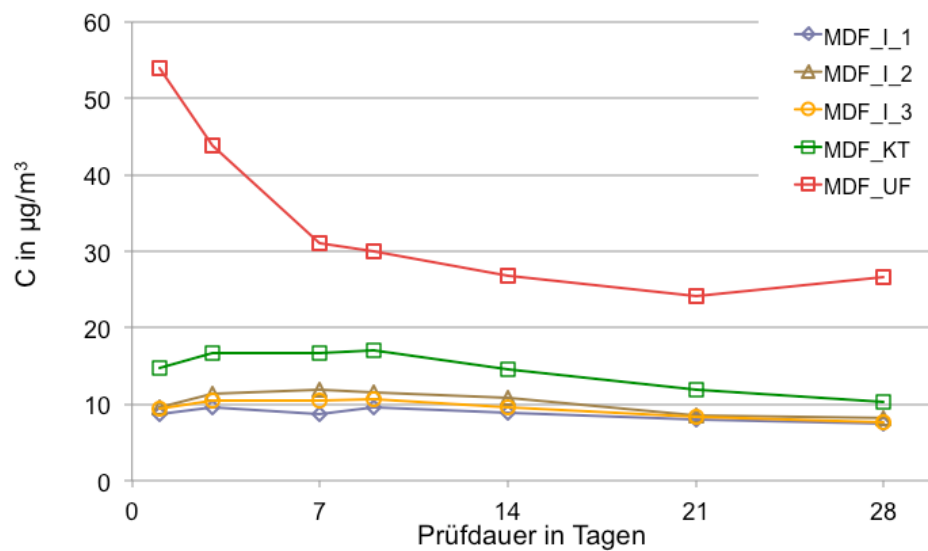


Abbildung 3.61: Furfural-Konzentration der Variation Industrieplatten

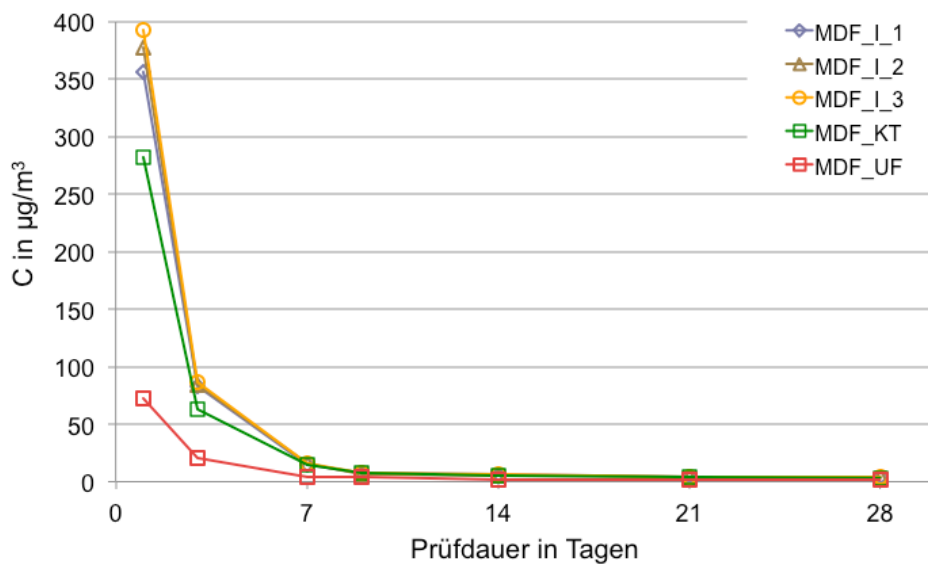


Abbildung 3.62: Terpen-Summenkonzentration der Variation Industrieplatten

Im Gegensatz zu den Laborplatten hatten die Industriepplatten insgesamt höhere Konzentrationen an Terpenen. Die gemessenen Emissionswerte betrugen am ersten Messtag im Mittel $376 \mu\text{g m}^{-3}$, am 10. Tag lagen die Konzentrationen bereits unter $10 \mu\text{g m}^{-3}$. In Abbildung 3.62 ist das exponentielle Abklingverhalten der Terpene gut zu erkennen. Der Anteil an der Gesamtemission betrug nach 24 Stunden 3 % und ab dem 7. Prüftag unter 3 %. Auch bei den Terpenen ist ein Einfluss der KT-Simulierung feststellbar, jedoch wirkt sich die Temperatur emissionssenkend aus, was auf eine Verflüchtigung der Terpene durch die Temperatur hinweist.

Bei den flüchtigen organischen Säuren lagen die prozentualen Anteile an der Gesamtemission zwischen 23 und 67 %. Insgesamt wurden bei den drei Vergleichsmessungen geringere Konzentrationen als bei der KT-Probe gemessen. Bei allen Industrieproben konnte kein deutliches Abklingverhalten festgestellt werden. Die maximale Konzentration der drei gleichen Platten wurde mit $330 \mu\text{g m}^{-3}$ im Mittel am 10. Prüftag quantifiziert. Die KT-Probe hatte ihr Maximum mit $494 \mu\text{g m}^{-3}$ am 14. Probenahmetag. Die Essigsäure hatte den größten Anteil an den gemessenen Säurekonzentrationen. Dargestellt ist der Emissionsverlauf in Abbildung 3.63.

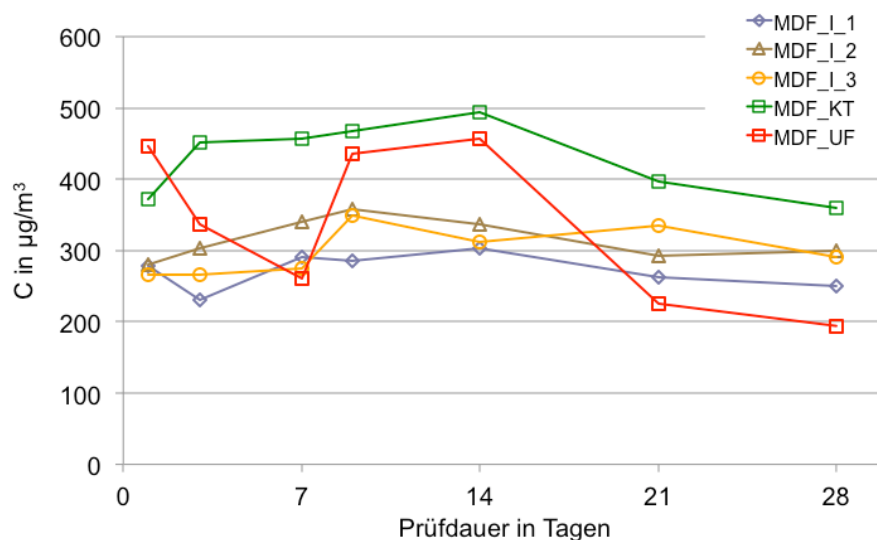


Abbildung 3.63: Säure-Summenkonzentration der Variation Industriepplatten

Das Ziel der Versuchsreihe mit einer Dreifachbestimmung eine Sicherheit über die erbrachten Ergebnisse zu kriegen erscheint in Anbetracht der geringen Unterschiede der Konzentrationen erbracht. Die maximalen Unterschiede bei der Untersuchung werden mit dem Faktor 1,3 beschrieben. Die innerhalb dieser Versuchsvariation ebenfalls erfolgte Simulation einer KT-Beschichtung zeigt auf, dass die Temperatureinwirkung der Simulation zu einer Zunahme der Konzentration sorgt. Einzig die Konzentration der Terpene wurde gesenkt, was auch im Vergleich mit der Variation der Presstemperatur schlüssig ist. Je höher die Temperatur desto geringer wurden die Terpen-Konzentrationen. Des Weiteren wurde, wie erwartet, eine Zunahme der Konzentration von Aldehyden und Säuren festgestellt. Dies deutet darauf hin, dass die Fettsäuren durch die Simulation noch weiter hydrolysiert worden sind, und es so zu einer erweiterten Freisetzung der Substanzgruppen kommt.

Insgesamt emittieren die Industrieplatten mehr VOC als die labortechnisch hergestellten Platten. Dies ist auf die Emission von Aldehyden zurückzuführen. Es besteht die Vermutung, dass dies die schärferen Aufschlussbedingungen auslösen und somit ein Vergleich zur Variation Mahlsplatt als zulässig erscheint. Ein weiterer entscheidender Grund dürfte das Schleifen der Oberfläche im industriellen Prozess sein. Dadurch wird ein Teil der Oberfläche entfernt, sodass eine höhere Permeabilität für Emissionen gegeben sein könnte. Zu vergleichbaren Folgerungen kamen Gruber et al. (2002) bei Untersuchungen über das Emissionsverhalten von OSB. Sie stellten ein Ansteigen der Hexanal-Emission durch das Schleifen fest.

3.2 Messung der Säurekonzentrationen mittels IC

Ameisen- und Essigsäure wurden an ausgewählten Proben zusätzlich mit Hilfe der Ionenaustauschchromatographie (IC) bestimmt. Diese werden mit den Ergebnissen der GC-MS-Analyse verglichen.

Für die Variation Kocherdruck wurde die Konzentration von Ameisen- und Essigsäure mittels IC quantifiziert. Die Konzentrationen der 6 bar Varianten lagen auf vergleichbarem Niveau (Abbildung 3.64). Dies trifft für die 8 bar Varianten nicht zu. Bei beiden Varianten mit niedrigem Kocherdruck wurde am Prüftag 42 die maximale Konzentration an Ameisensäure mit $281 \mu\text{g m}^{-3}$ bzw. $294 \mu\text{g m}^{-3}$ quantifiziert. Die Probe MDF_11bar hatte den höchsten Anfangswert mit $202 \mu\text{g m}^{-3}$. Danach wurden bei dieser Probe jedoch die niedrigsten Konzentrationen gemessen, was darauf hin deutet, dass mit höherem Aufschlussdruck weniger Ameisensäure entsteht. Bei allen Variationen war kein wesentliches Abklingverhalten zu erkennen.

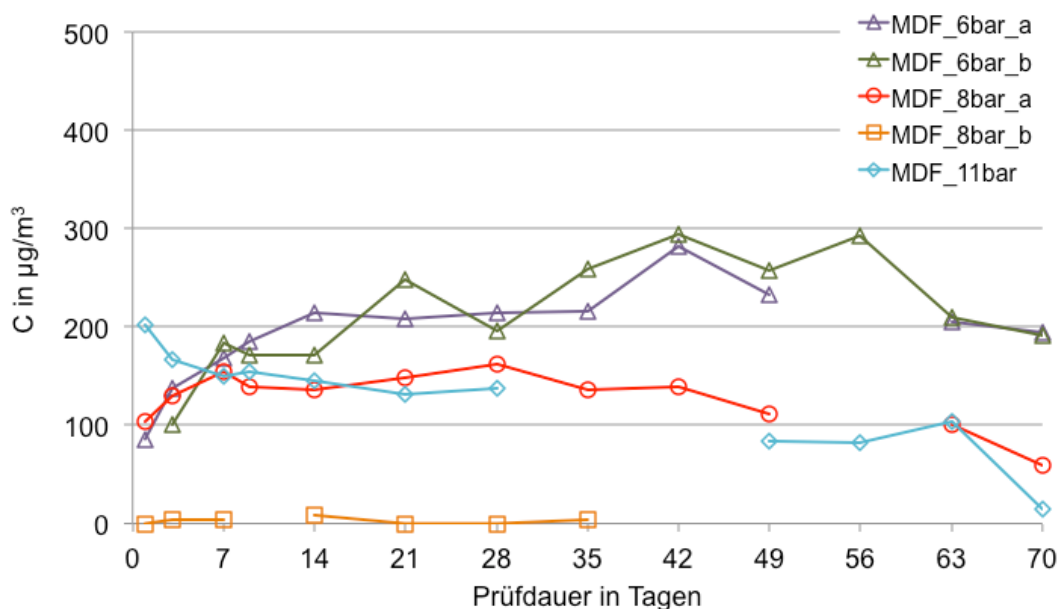


Abbildung 3.64: Ameisensäure-Emission bei der Variation Kocherdruck

Der Vergleich der Quantifizierungsmethode zwischen GC-MS und IC erbrachte für die Variation des Kocherdruckes kein einheitliches Bild (Abbildung 3.65). Es kann keine eindeutige Aussage über die Sicherheit der Methode gemacht werden, da zumindest für die Variation MDF_6bar_b die IC-Methode höhere Ergebnisse liefert. Bei den anderen Variationen werden höhere Konzentrationen durch die GC-MS-Methode gemessen.

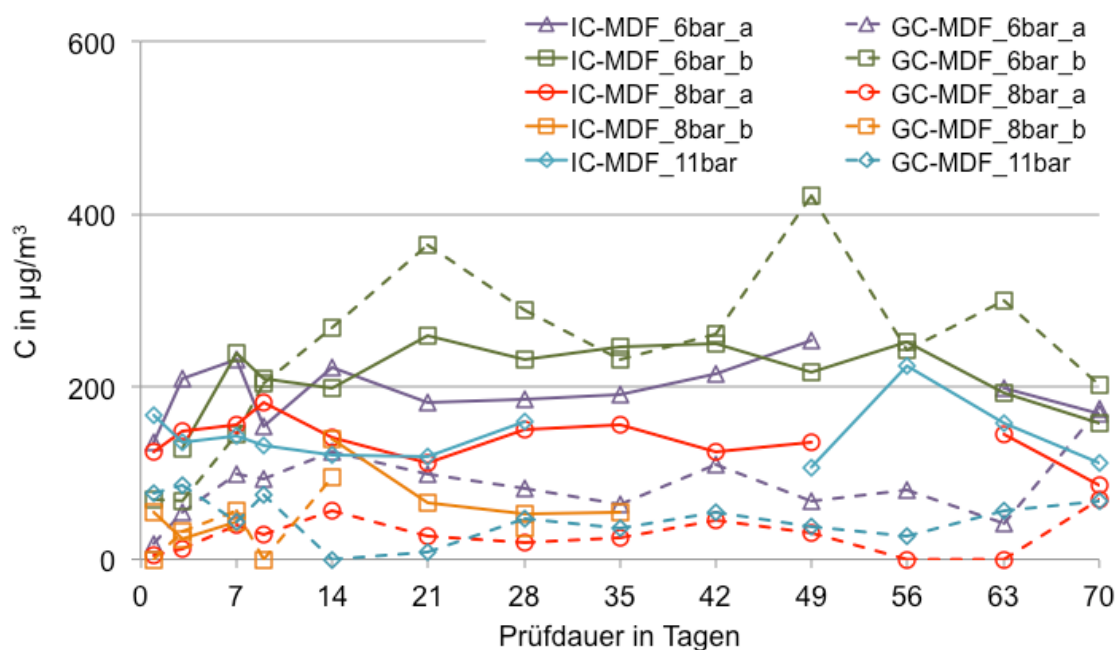


Abbildung 3.65: Vergleich der Essigsäure bei der Variation Kocherdruck

Bei der Variation Industrieplatten gibt es hinsichtlich der Ameisensäure keine nennenswerten Unterschiede. Auch die KT-Simulierung hatte auf die Ameisensäure-Emission keinen maßgeblichen Einfluss (Abbildung 3.66). Die maximale Konzentration wurde mit $136 \mu\text{g m}^{-3}$ am Tag 7 bei der MDF_KT festgestellt. Über die Dauer der Prüfung war wiederum kein merkliches Abklingverhalten zu erkennen.

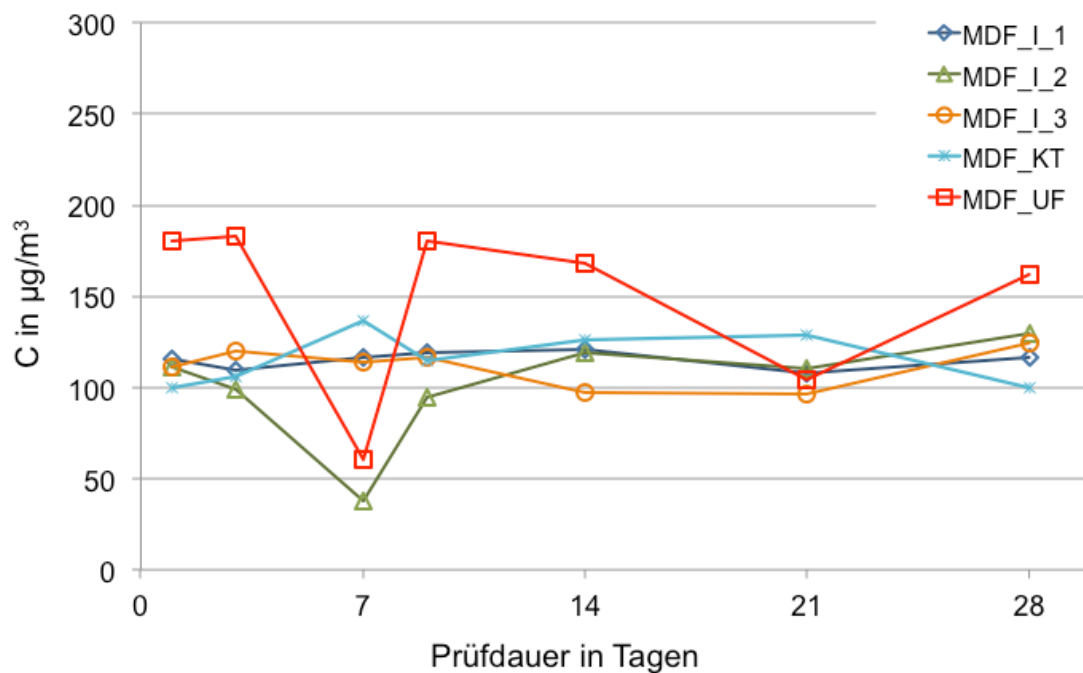


Abbildung 3.66: Ameisensäureemission bei der Variation Industrieplatten

Vergleich der Methoden: Die höchste Konzentration mit der IC-Methode wurde an der Probe MDF-KT am Tag 7 mit dem Wert $474 \mu\text{g m}^{-3}$ quantifiziert. An den meisten Proben lagen die Werte der GC-MS-Methode über denen der IC-Methode. Ähnlich wie bei der Ameisensäure zeigte sich auch für die Essigsäure ein relativ geringer Wert am Tag 7 mit $150 \mu\text{g m}^{-3}$, welcher gegenüber den Werten $264 \mu\text{g m}^{-3}$ und $286 \mu\text{g m}^{-3}$ der anderen beiden Vergleichsplatten MDF_L_1 und MDF_L_3 am gleichen Tag deutlicher geringer war. Insgesamt liegen die Konzentrationen der drei Vergleichsproben aber auf ähnlichem Niveau.

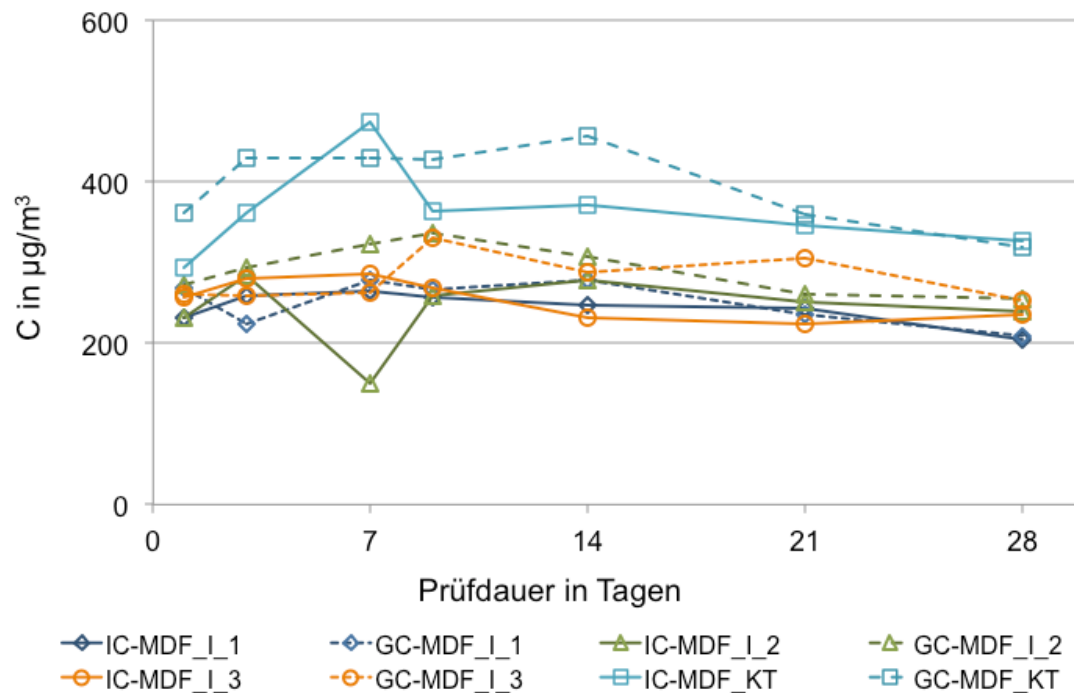


Abbildung 3.67: Vergleich der Essigsäure bei der Variation Industrieplatten

Die Methode für die Bestimmung der flüchtigen organischen Säuren aus MDF wurde im Laufe des Projektes etabliert. Die Grundlage waren unbefriedigende, sehr hoch schwankende Emissionsabklingkurven der Säuren von den Variationen Lagerzeit, Plattendicke und Beleimart/-grad. Die durch die GC-MS-Methode erbrachten Ergebnisse sollten mit einer anderen Quantifizierungsmethode verglichen werden, um die Ergebnisse absichern zu können. Zudem war es möglich über die IC-Methode zusätzlich die Ameisensäure-Konzentration zu bestimmen.

Wie aus den Ergebnissen ersichtlich konnte die eingesetzte Methode nur bedingt zur Bestätigung der GC-Methode beitragen. Mittlerweile ist es jedoch gelungen mit einer neuen Kalibrierung und Anpassung bei der Probenahme vergleichbare Konzentrationen zu ermitteln. Die Methode hat sich danach als geeignet für die Quantifizierung der flüchtigen organischen Säuren erwiesen. Diese Erkenntnisse konnten aber nicht mehr rückwirkend auf die Proben angewandt werden.

4 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Bauprodukte werden zukünftig hinsichtlich ihrer Emissionen bewertet, immer mehr Produkte müssen Grenzwerte für die Emissionen einhalten.

Kiefernholz emittiert aufgrund der natürlichen Zusammensetzung flüchtige organische Verbindungen. Der Grund hierfür liegt in dem Vorkommen von terpenoiden Substanzen, die verantwortlich für Primäremissionen sind. Aus ungesättigten Fettsäuren, die entweder frei oder als Triglyceride gebunden im Holz vorkommen, können durch Abspaltung von Acetoxygruppen Aldehyde und organischen Säuren als Sekundäremission entstehen. Die Kiefer wird in Europa unter anderem als Rohstoff auch für die Herstellung von MDF genutzt.

Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluss von Prozessparametern auf die Emissionen von MDF zu untersuchen, um so die optimalen Parameter zur Herstellung von MDF mit geringen Emissionen zu ermitteln. Dafür wurden sowohl die Prozessparameter der Faserherstellung, der Klebstoffe und der Pressparameter variiert. Zudem wurden verschiedene Holzarten als Rohstoff eingesetzt. Neben den hergestellten Labor-MDF wurden industrielle MDF auf den Einfluss der Lagerzeit und der Plattendicke untersucht.

Es zeigte sich, dass die VOC-Emission von MDF von flüchtigen organischen Säuren und Aldehyden dominiert wird. Terpene waren nur in geringen Konzentrationen nachweisbar, was darauf schließen lässt, dass die Terpene bereits im Aufschlussprozess aus dem Holz extrahiert werden.

Der TVOC-Wert der geprüften MDF hat sich bei nahezu allen Variationen im Vergleich zu anderen Holzwerkstoffen als sehr gering herausgestellt. Die Emissionen von MDF werden dabei direkt durch die Prozessparameter beeinflusst.

Bei der Variation Lagerzeit wurde festgestellt, dass mit zunehmender Lagerzeit zu Beginn der Emissionsprüfung höhere Aldehyd-Konzentrationen und geringere Terpen-Konzentrationen entstehen. Ebenso wurden größere Kon-

zentrationen von organischen Säuren und Furfural quantifiziert. Die Summenkonzentration nach 28 Tagen betrug zwischen 500 und 1000 $\mu\text{g m}^{-3}$. Der Einfluss der Lagerzeit auf die Emissionen ist gering.

Für die Variation Plattendicke ergaben sich mit zunehmender Plattendicke generell höhere Konzentrationen. Die Ursache ist in der Masse des Rohstoffes zu sehen: Bei dickeren MDF-Platten wird mehr Fasermaterial verpresst, so dass in Folge auch mehr Extraktstoffe zur Bildung von Emissionen beitragen können.

Die Ergebnisse der Variation Holzart zeigten, dass ein Kiefer-Buchen-Mix die höchsten Summenkonzentrationen aufwies. Die hohe Summe der Probe MDF_KI-BU war eindeutig auf die Emission der flüchtigen organischen Säuren zurückzuführen. Die geringsten Emissionen dieser Variation wurden bei der MDF aus Fichtenholz quantifiziert. Bei den Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass der Rohstoff Kiefer den Anteil der Aldehyde der Rohstoff Buche den Anteil der Säuren erhöhte.

Die Untersuchungen über den Kocherdruck zeigten einen deutlichen Anstieg der Aldehyd-Emission bei geringem Druck im Kocher, wodurch auch die Hexansäure-Emission beeinflusst wurde. Eine Erhöhung des Druckes bewirkte höhere Furfural-Emissionen. Die Kochzeit wirkte wie der Kocherdruck auf die Aldehyde und den Furfural. Jedoch wurde keine Beeinflussung auf die Säuren festgestellt. Bei der Variation des Kocherdruckes mit der Kochzeit erzielte eine Platte, deren Fasern bei hohem Druck mit geringer Kochzeit hergestellt wurden die geringsten Emissionswerte.

Die Veränderung des Mahlspaltes und somit der Partikelgröße ergab bei einem großen Mahlspalt höhere Konzentrationen an Aldehyden. Es scheint, als ob ein größerer Mahlspalt gleiche Wirkungen hat wie geringer Kocherdruck.

Bei der Variation des Leimsystems wurden nach 28 Tagen Summenkonzentrationen von 1200 bis 630 $\mu\text{g m}^{-3}$ quantifiziert. Die Proben MDF_UF und MDF_em_UF zeigten annähernd gleich niedrige Summenkonzentrationen. Je-

doch verursachte der Zusatz von Paraffinemulsion vor der Beleimung mit UF-Kondensationsharz geringere Aldehyd- und Säurenemissionen. Durch das bei einer Variation eingesetzte alkalische PF-Harz bildeten sich sehr hohe Hexanal-Konzentrationen.

Die Variation der Presstemperatur zeigte einen deutlichen Einfluss auf die Aldehyd-Emissionen. Eine Erhöhung der Presstemperatur von 190 °C auf 240 °C verursachte höhere Aldehyd- und Säurenemissionen. Ein emissionsmindernder Einfluss durch Kühlung wurde nicht beobachtet. Ebenso zeigte sich ein Anstieg dieser Substanzemissionen durch Erhöhung des Presszeitfaktors von zehn auf 14 s/mm.

Die Dreifachbestimmung bei der Variation der Industrieplatte erbrachten vergleichbare Ergebnisse mit einem maximalen Unterschied von dem Faktor 1,3. Im Vergleich zu den labormäßig hergestellten MDF zeigten die Industrie-MDF insgesamt mehr Terpene und Aldehyde.

Insgesamt stellte sich heraus, dass MDF deutlich geringere Konzentrationen an VOC emittiert als andere Holzwerkstoffe. Bei den meisten der untersuchten MDF betrugen die Summenkonzentrationen nach 28 Tagen weniger als $500 \mu\text{g m}^{-3}$. Somit wurde festgestellt, dass der industrielle Herstellungsprozess zum derzeitigen Standpunkt im Hinblick auf die Emissionen einen nahezu optimalen Stand erreicht hat. Weiterer Forschungsbedarf besteht in der Emissionsminderung von bestimmten Einzelsubstanzen.

5 LITERATURVERZEICHNIS

- ad-hoc-Arbeitsgruppe aus Mitgliedern der Innenraumlufthygiene-Kommission des UBA und Vertretern der Arbeitsgemeinschaft der Obersten Landesgesundheitsbehörden (1996): Richtwerte für die Innenraumluft: Basisschema. Bundesgesundheitsblatt 39: 422-426
- Aehlig, K.; Fischer, M. (2008): Untersuchung zur Entwicklung eines Verfahrens zur minimierung der Furfural Emission aus Holzfaserdämmstoffen, <http://www.ihd-dresden.de/fileadmin/IHD-DRESDEN/download/Taetigkeitsbericht/tb08.pdf>, Abruf am 05.09.2010
- AgBB-Bewertungsschema von Bauprodukten (2008): Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten. Stand September 2008. 23 Seiten.
- Assarsson, A; Akerlund, G. (1966): Studies on Wood Resin, Especially the Change in Chemical Composition During Seasoning of the Wood, Part 4. The Composition of the Petroleum Ether Soluble Nonvolatile Extractives from fresh Spruce, Pine, Birch an Aspen Wood. Svensk Papperstidning 69(16):517-525
- Balaban, M.; Ucar, G. (2003): Estimation of volatile acids in wood and bark. Holz als Roh- und Werkstoff 61: 465-468
- Banjeree, S (2001): Mechanisms of terpene release during sawdust and flake drying. Holzforschung, 49(1), 49-56
- Baumann, M.; Batterman, S.; Zhang, G.-Z. (1999): Terpene emissions from particleboard and medium density fiberboard products. Forest Products Journal 49(1): 49-56
- Baumann, M.; Lorenz, L.; Batterman, S.; Zhang, G.-Z. (2000): Aldehyde emissions from particleboard and medium density fiberboard products. Forest Products Journal 50(9):75-82
- Belitz, H.-D.; Grosch, W.; Schieberle, P. (2001): Lehrbuch der Lebensmittelchemie, 5. Aufl., Springer-Verlag : Berlin, Heidelberg, New York. 1059 Seiten
- Boehme, C. (2000): Über die Formaldehydabgabe von Holz und ihre Veränderung während technischer Prozesse der Holzwerkstoffherstellung. Shaker Verlag
- Broege, M. (2001): Untersuchungen zum Einfluss ausgewählter praxisbezogener Trocknungsbedingungen auf die nachträgliche Emission geruchsintensiver Verbindungen. Ihd-Forschungsbericht. 1-40
- Chan, H. W.-S. (1987): The Mechanism of Autoxidation. In: Autoxidation of Unsaturated Lipids, Chan, H. W.-S. (Ed.), Academic Press: London. S. 1-16

- Deppe, H.-J.; Ernst, K. (1996): MDF-Mitteldichte Faserplatten, DRW-Verlag: Leinfelden-Echterdingen. 200 Seiten
- ECA (1997): Report Nr. 18: Evaluation of VOC Emissions from Building Products. Solid Floor Materials, EUR 17334. European Collaborative Action "Indoor Air Quality and its Impact on man", Environment and Quality of Life, European Commission, Joint Research Centre, Environment Institute.
- Ekman, R.; Holmbom, B. (2000): The Chemistry of Wood Resin. In: Pitch Control, Wood Resin and Deresination, Back E. L.; Allen, L. (Eds.), TAPPI Press: Atlanta. S. 39–57
- Englund, F.; Nussbaum, R. (2000): Monoterpenes in Scots Pine and Norway Spruce and their emission during kiln drying. *Holzforschung* 54(5): 449-456
- EPA (2005): Indoor Air Facts No. 4 (revised): Sick Building Syndrome (SBS). 4
- Faix, O. (2001a): Grundlagen der Holzchemie. Teil I Die Gerüstsubstanzen, fachübergreifende und historische Zusammenhänge, Holz als Chemierohstoff, Umweltchemie, relevante Verfahren und Produkte der chemischen Holztechnologie, Entwicklungstendenzen. Vorlesungsskript, Universität Hamburg, unveröffentlicht, 516 Seiten
- Faix, O. (2001b): Grundlagen der Holzchemie Teil II A Analytische Methoden der Holzchemie. Vorlesungsskript, Universität Hamburg, unveröffentlicht, 129 Seiten
- Fengel, D; Wegener, G. (1989): Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter: Berlin, New York. S. 106-131, 182-226, 268-274 und 296-300
- Gardner, H.W. (1987): Reactions of Hydroperoxides-Products of High Molecular weight. In: Autoxidation of Unsaturated Lipids, Chan, H. W.-S. (Ed.), Academic Press: London. S. 51–93
- Gehrmann, S. (2007): Einfluss ausgewählter Parameter auf die Emissionscharakteristik von Faserplatten. Diplomarbeit im Department Biologie der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften, Universität Hamburg. 107 Seiten.
- Groom, L.; Rials, T.; Snell, R. (2000): Effects of varying refiner pressure on the mechanical properties of loblolly pine fibres. Proceedings of the Fourth Panel Products Symposium Llandudno, Wales, UK. S. 81-94
- Grosch, W. (1984): Neuere Vorstellungen über die Lipidoxidation. *Lebensmittelchem. Gerichtl.Chem.* 38-81

- Gruber, T.; Uhde, E.; Marutzky, R. (2002): Untersuchungen zu VOC-Emissionen von OSB entlang der Produktionskette. WKI-Kurzbericht Nr. 23/2002
- Hasch, J.; Grunwald, D. (2006): Formaldehydabgabe industriell hergestellter Holzpartikel. Holzentralblatt, 28, 819
- Hennecke, U.; Roffael, E.; Schneider, T.; Dix, B. (2006): Zur Abgabe von flüchtigen Säuren aus mitteldichten Faserplatten (MDF). Holz als Roh- und Werkstoff 64: 189-191
- Hodgsen, A.T.; Beal, D.; McIlvaine, J.E.R. (2002): Sources of Formaldehyde, other aldehydes and terpenes in a new manufactured house. Indoor Air 12(4): 235-242
- Jiang, T.; Gardner, D.; Baumann, M. (2002): Volatile Organic Compound Emissions arising from the hot-pressing of mixed-hardwood particleboard. Forest Products Journal, 52:66-77
- Konn, J.; Pranovich, A.; Bjarne, H. (2006): Dissolution of fibre material in alkaline pretreatment and refining of spruce CTMP. Holzforschung, 60: 32-39
- Krug, D. (2010): Einfluss der Faserstoff-Aufschlussbedingungen und des Bindemittels auf die Eigenschaften von mitteldichten Faserplatten (MDF) für eine Verwendung im Feucht- und Aussenbereich. Dissertation im Department Biologie der Fakultät für Mathematik, Informatik, und Naturwissenschaften, Universität Hamburg. 221 Seiten
- Lange, W.; Kubel, H.; Weißmann, G. (1989): Die Verteilung der Extraktstoffe im Stammholz von Pinus sylvestris L.. Holz als Roh- und Werkstoff 47: 487-489
- Lux, W.; Mohr, S.; Heinzow, B.; Ostendorp, G. (2001): Belastung der Raumluft privater Neubauten mit flüchtigen organischen Verbindungen. Bundesgesundheitsblatt 44(6): 619-624
- Makowski, M. (2007): Untersuchungen über die Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen von OSB aus Kiefernholz (Pinus sylvestris L.). Dissertation im Department Biologie der Fakultät für Mathematik, Informatik, und Naturwissenschaften, Universität Hamburg. 74 Seiten
- Makowski M., Ohlmeyer M. (2005): Influences on VOC Emissions from Wood-Based-Panels. Ninth Panel Products Symposium, Llundano, Wales. The BioComposites Centre. S. 106-115
- Makowski, M.; Ohlmeyer, M. (2006a): Impact of drying temperature and pressing time factor on VOC emissions from OSB made of Scots pine. Holzforschung, 60:417-422

- Makowski, M.; Ohlmeyer, M. (2006b): Influences of hot pressing temperature and surface structure on VOC emissions from OSB made of Scots pine. *Holzforschung*, 60:533-538
- Makowski M., Ohlmeyer M. (2008): Entwicklung von Konzepten zu Reduzierung von VOC-Emissionen aus Holz und Holzwerkstoffen unter Berücksichtigung des Herstellungsprozesses. Abschlussbericht, vTI Hamburg: Teilvorhaben 2: Weiterführende Untersuchungen.
- Makowski, M.; Ohlmeyer, M.; Meier, D. (2005): Long-term development of VOC emissions from OSB after hot-pressing. *Holzforschung*, 59:519-523
- Marutzky, R. (2008): Messung der Formaldehydabgabe von Oriented Strand Boards (OSB) mit verschiedenen Methoden. *Holztechnologie* 5, S. 36-41
- Marutzky, R. (1998): Volatile organische Verbindungen (VOC) aus Holzwerkstoffen und Möglichkeiten der Verminderung. 1. Fachtagung "Umweltschutz in der Holzwerkstoffindustrie", Göttingen. Institut für Holzbiologie und Holztechnologie der Georg-August-Universität. S. 131-142
- Meinel, V. (2004): Untersuchungen über die Entstehung von Emissionen aus Holzwerkstoffen während des Produktionsprozesses. Diplomarbeit im Fachbereich Biologie, Universität Hamburg. 87 Seiten
- Meininghaus, R.; Gunnarsen, L.; Knudsen, H.N. (2000): Diffusion and Sorption of Volatile Organic Compounds in Building Materials - Impact on Air Quality. *Environmental Science and Technology* 34: 3101-3108
- Mølhave, L. (1999): The TVOC Concept. In: Organic Indoor Air Pollutant. Occurrence, Measurement, Evaluation, Salthammer, T. (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, S. 305-318
- Mörsel, J.-T. (1990): Fortschrittsbericht Lipidperoxidation. 1. Mitteilung. Primärreaktionen. *Die Nahrung* 34 (1): 3-12
- MSD ChemStation (2003), Agilent Technologies
- NIST (2002): The NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library. National Institute of Standards and Technology
- Patt, R. (1998): Chemische Holztechnologie, Scriptum der Vorlesung, Universität Hamburg, unveröffentlicht. 334 Seiten
- Risholm-Sundmann, M. (2002): VOC-emission from Wood Based Panels. Tagungsband "Umweltschutz in der Holzwerkstoffindustrie", S. 152-157
- Risholm-Sundmann, M., Lundgren, M.; Vestin, E.; Herder, P. (1998): Emissions of acetic acid and other volatile organic compounds from different species of solid wood. *Holz als Roh- und Werkstoff* 56, 125-129
- Roffael, E. D (1982): Die Formaldehyd-Abgabe von Spanplatten und anderen Werkstoffen. DRW-Verlag. 154 Seiten.

- Roffael, E. (1989): Abgabe von flüchtigen organischen Säuren aus Holzspänen und Holzspanplatten. Holz als Roh- und Werkstoff 47: 447-452
- Roffael, E.; Dix, B.; Bär, G.; Bayer, R. (1994): Über die Eignung von thermo-mechanischem und chemo-thermo-mechanischem Holzstoff (TMP und CTMP) aus Buchen- und Kiefernholz für die Herstellung von mitteldichten Faserplatten (MDF). Holz als Roh- und Werkstoff, 52: 239-246
- Roffael, E.; Dix, B.; Bär, G.; Bayer, R. (1994): Über die Eignung von thermo-mechanischem und chemo-thermo-mechanischem Holzstoff (TMP und CTMP) aus Buchen- und Kiefernholz für die Herstellung von mitteldichten Faserplatten (MDF) Teil 2: Eigenschaften von MDF aus Buchen-Faserstoff. Holz als Roh- und Werkstoff, 52: 293-298
- Roffael, E.; Dix, B.; Bär, G.; Bayer, R. (1995): Über die Eignung von thermo-mechanischem und chemo-thermo-mechanischem Holzstoff (TMP und CTMP) aus Buchen- und Kiefernholz für die Herstellung von mitteldichten Faserplatten (MDF) Teil 3: Eigenschaften von aus Kiefern-Faserstoff hergestellten MDF. Holz als Roh- und Werkstoff, 53: 8-11
- Roffael, E. Dix, B.; Schneider, T. (2004): Verminderung von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) bei der Herstellung von OSB(oriented strand boards aus Kiefernholz. WKI-Kurzbericht 21: 2 Seiten
- Roffael, E.; Hennecke, U.; Behn, C.; Schneider, T. (2005): Zur Veränderung des Holzes während des thermomechanischen Holzaufschlusses bei der Herstellung von mitteldichten Faserplatten (MDF). Holztechnologie 46, 1:7-12
- Römpp CD Chemie Lexikon (1995): Version 1.0, Georg Thieme Verlag: Stuttgart, New York
- Salthammer, T. (2000): Verunreinigungen der Innenraumluft durch reaktive Substanzen - Nachweis und Bedeutung von Sekundärprodukten. In: Handbuch für Bioklima und Lufthygiene12/2000, 4:1-16
- Salthammer, T.; Fuhrmann, F. (2000): Release of Acetic Acid and Furfural from Cork Products. Indoor Air 10, 133-134
- Salthammer, T.; Schwarz, A.; Fuhrmann, F. (1999): Emission of reactive compounds and secondary products from wood-based furniture coatings. Atmospheric Environment 33, 75-84
- Schäfer, M.; Roffael, E. (2000): On the formaldehyde release of wood. Holz als Roh- und Werkstoff 58: 259-264
- Schneider, T. (1999): Untersuchungen über den Einfluss der Aufschlussbedingungen des Holzes und der Faserstofftrocknung auf die Eigenschaften von Mitteldichten Faserplatten (MDF). Dissertation an der Fakultät der Forstwissenschaften und Waldökologie, Georg-August-Universität Göttingen. 214 Seiten

- Seifert, B. (1999): Richtewerte für die Innenraumluft. Die Beurteilung der Innenraumluftqualität mit Hilfe der Summe der flüchtigen organischen Verbindungen (TVOC-Wert). Bundesgesundheitsblatt 42, 270-278
- Steckel, V.; Ohlmeyer, M.; Welling, J. (2008): Untersuchungen zur Minimierung von Emissionen flüchtiger organischer Bestandteile (VOC) aus Nadelschnittholz durch Anpassung des Trocknungsprozesses. Schlussbericht, AIF
- Timell, T.E. (1976): Recent progress in the chemistry of wood hemicelluloses. Wood Science and Technology, 1:45-70
- Tobisch, S.; Dube, H.; Lilie, B. (2005): Minimierung der Dickenquellung und der Emissionen von OSB. Schlussbericht AiF-Vorhaben-Nr. AiF 13527 BR, 120 Seiten
- Thole, V. (2009): Verwertungsorientierte Untersuchungen an Buche und Küstentanne aus nachhaltig bewirtschafteten Mischbeständen zur Herstellung innovativer zukunftsfähiger Holzprodukte und Holzwerkstoffe. Schlussbericht, WKI Braunschweig: Teilvorhaben 3: Strukturorientierte Holzwerkstoffe.
- Uhde, E.; Salthammer, T. (2003): VOC-Emissionen von Holzprodukten Stand der Technik und Minderungsstrategien. Tag der Holzforschung am WKI Braunschweig 28.10.2003
- Vagt, J. (2010): Einfluss bestimmter Verfahrensparameter auf die Emissionen und mechanischen Eigenschaften von MDF. Diplomarbeit im Department Biologie der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften, Universität Hamburg. 109 Seiten.
- Villberg, K.; Saarela, K.; Lukkarinen, T.; Mussalo-Rauhamaa, H. (2000): Comparison of Different Chemical Groups Related to Sick Building Syndrome (SBS). Healthy Buildings, Espoo. 419-424
- Wang, W.; Gardner, J.; Baumann, M.G.D. (1999): Volatile organic compound hot-press emissions from southern pine furnish as a function of adhesive type. Tappi International Environmental Conference, Nashville. 935-948
- WHO (1989): Indoor Air Quality: organic pollutants. EURO Reports and Studies No. 111. World Health Organization, S. 4
- Zanuttini, M; Marzocchi, V; Mocchiutti, P; Inalbon, M. (2005): Deacetylation consequences in pulping processes, Holz als Roh- und Werkstoff, 63:149-153

6 NORMENVERZEICHNIS

DIN EN 120 (1992): Holzwerkstoffe - Bestimmung des Formaldehydgehaltes; Extraktionsverfahren genannt Perforatormethode

DIN EN 323 (1993): Holzwerkstoffe - Bestimmung der Rohdichte

DIN EN 622-5 (1997): Faserplatten - Anforderungen; Teil 5: Anforderungen an Platten nach dem Trockenverfahren (MDF)

DIN EN 717-1 (2004): Holzwerkstoffe - Bestimmung der Formaldehydabgabe; Teil 1: Formaldehydabgabe nach der Prüfkammer-Methode

DIN EN 717-2 (1995): Holzwerkstoffe - Bestimmung der Formaldehydabgabe; Teil 2: Formaldehydabgabe nach der Gasanalyse-Methode

DIN ISO 16000-3 (2002): Innenraumluftverunreinigungen; Teil 3: Messen von Formaldehyd und anderen Carbonylverbindungen. Probenahme mit einer Pumpe

DIN ISO 16000-6 (2004): Innenraumluftverunreinigungen; Teil 6: Bestimmung von VOC in der Innenraumluft und in Prüfkammern, Probenahme auf Tenax TA®, thermische Desorption und Gaschromatographie mit MS/FID

DIN EN ISO 16000-9 (2008): Innenraumluftverunreinigungen; Teil 9: Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen - Emissionsprüfkammer-Verfahren

VDI 2547-4 (2000): Messen gasförmiger Emissionen - Chromatographische Bestimmung organischer Verbindungen - Probenahme von sauren Komponenten in alkalischen wässrigen Lösungen - Analyse mit Ionenchromatographie

7 TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1.1: Fettsäuren von <i>Pinus sylvestris</i> (Ekman und Holmbom 2000)	6
Tabelle 1.2: Flüchtige Verbindungen nach Autoxidation ungesättigter Fettsäuren nach Belitz et al. (2001)	7
Tabelle 1.3: Formaldehydgehalt von Faserstoff unter verschiedenen Aufschlussbedingungen nach Krug (2010)	14
Tabelle 2.1: Prozessparameter der Variation Lagerzeit, Industrie-MDF	19
Tabelle 2.2: Prozessparameter der Variation Plattendicke, Industrie-MDF ...	19
Tabelle 2.3: Prozessparameter der Variation Holzart, Labor-MDF	19
Tabelle 2.4: Prozessparameter der Variation Kocherdruck, Labor-MDF	20
Tabelle 2.5: Prozessparameter der Variation Kochzeit, Labor-MDF	20
Tabelle 2.6: Prozessparameter der Variation Kocherdruck mit Kochzeit, Labor-MDF	20
Tabelle 2.7: Prozessparameter der Variation Mahlspalt, Labor-MDF.....	21
Tabelle 2.8: Prozessparameter der Variation Leimsystem, Labor-MDF	21
Tabelle 2.9: Prozessparameter der Variation Beleimart/Beleimgrad, Labor-MDF	21
Tabelle 2.10: Prozessparameter der Variation Presstemperatur, Labor-MDF	22
Tabelle 2.11: Prozessparameter der Variation Presszeitfaktor, Labor-MDF...	22
Tabelle 2.12: Abkürzungsübersicht in Anlehnung an DIN ISO 16000 Teil 9 (2008)	27
Tabelle 2.13: Konfiguration GC-MS.....	29
Tabelle 2.14: Analyseparameter des GC-MS Systems.....	30
Tabelle 2.15: Analyseparameter des IC-Systems.....	32
Tabelle 2.16: Gradientbedingungen des IC-Systems	32

8 ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1.1: Häufig vorkommende Monoterpene aus Nadelhölzern nach Fengel und Wegener (1989).....	4
Abbildung 1.2: Ungesättigte Fettsäuren.....	6
Abbildung 1.3: Einfluss des Einsatzes verdünnter Natronlauge während der Hackschnitzelplastifizierung auf die Furfural-Emission nach 1, 3, 7 und 14 Tagen aus Aehlig und Fischer (2008).....	8
Abbildung 1.4: Bildung von Furfural und 5-Hydroxymethylfurfural durch die Maillard-Reaktion nach Belitz et al. (2001)	9
Abbildung 1.5: Mögliche Bildung von Formaldehyd aus Polysacchariden des Holzes aus Schäfer und Roffael (2000)	12
Abbildung 1.6: Mögliche Formaldehydbildung aus dem Lignin des Holzes aus Schäfer und Roffael (2000)	12
Abbildung 2.1: Refiner und Kocher, Siempelkamp, Krefeld	23
Abbildung 2.2: Schema einer Emissionsprüfkammer (Gehrmann 2007)	28
Abbildung 3.1: TVOC-Emissionen der Variation Lagerzeit	34
Abbildung 3.2: Aldehyd-Summenkonzentration der Variation Lagerzeit	35
Abbildung 3.3: Furfural-Konzentration der Variation Lagerzeit	35
Abbildung 3.4: Terpen-Summenkonzentration der Variation Lagerzeit	36
Abbildung 3.5: Säuren-Summenkonzentration der Variation Lagerzeit	37
Abbildung 3.7: Aldehyd-Summenkonzentration der Variation Plattendicke..	41
Abbildung 3.8: Furfural-Konzentration der Variation Plattendicke	42
Abbildung 3.9: Terpen-Summenkonzentration der Variation Plattendicke ...	42
Abbildung 3.10: Säuren-Summenkonzentration der Variation Plattendicke .	44
Abbildung 3.11: TVOC-Emissionen der Variation Holzart	45
Abbildung 3.12: Aldehyd-Summenkonzentration der Variation Holzart	46
Abbildung 3.13: Furfural-Konzentration der Variation Holzart	47
Abbildung 3.14: Terpen-Summenkonzentration der Variation Holzart	47
Abbildung 3.15: Säuren-Summenkonzentration der Variation Holzart	49
Abbildung 3.16: TVOC-Emissionen der Variation Kocherdruck.....	51
Abbildung 3.17: Aldehyd-Summenkonzentration der Variation Kocherdruck	52
Abbildung 3.18: Furfural-Konzentration der Variation Kocherdruck	53
Abbildung 3.19: Terpen-Summenkonzentration der Variation Kocherdruck .	54

Abbildung 3.20: Säuren-Konzentration der Variation Kocherdruck	55
Abbildung 3.21: TVOC-Emissionen der Variation Kochzeit.....	58
Abbildung 3.22: Aldehyd-Summenkonzentration der Variation Kochzeit.....	59
Abbildung 3.23: Furfural-Konzentration der Variation Kochzeit	60
Abbildung 3.24: Terpen-Summenkonzentration der Variation Kochzeit	60
Abbildung 3.25: Säure-Summenkonzentration der Variation Kochzeit.....	61
Abbildung 3.26: TVOC Emissionen der Variation Kocherdruck und Kochzeit.	63
Abbildung 3.27: Aldehyd-Summenkonzentration der Variation Kocherdruck und Kochzeit	63
Abbildung 3.28: Furfural-Konzentration der Variation Kocherdruck und Kochzeit	64
Abbildung 3.29: Terpen-Summenkonzentration der Variation Kocherdruck und Kochzeit	65
Abbildung 3.30: Säure-Summenkonzentration der Variation Kocherdruck und Kochzeit	65
Abbildung 3.31: Säuren-Verhältnis der MDF_6bar_1min.....	66
Abbildung 3.32: TVOC Emissionen der Variation Mahlspalt.....	69
Abbildung 3.33: Aldehyd-Summenkonzentration der Variation Mahlspalt	70
Abbildung 3.34: Furfural-Konzentration der Variation Mahlspalt	71
Abbildung 3.35: Terpen-Summenkonzentration der Variation Mahlspalt.....	72
Abbildung 3.36: Säure-Summenkonzentration der Variation Mahlspalt	73
Abbildung 3.37: TVOC-Emissionen der Variation Leimsystem	75
Abbildung 3.38: Aldehyd-Summenkonzentration der Variation Leimsystem.	75
Abbildung 3.39: Aldehyd-Summenkonzentration der Platten MDF_em_UF, MDF_UF, MDF_pMDI.....	76
Abbildung 3.40: Furfural-Konzentration der Variation Leimsystem	77
Abbildung 3.41: Terpen-Summenkonzentration der Variation Leimsystem ..	77
Abbildung 3.42: Säure-Summenkonzentration der Variation Leimsystem....	78
Abbildung 3.43: Säuren-Konzentration der MDF_PF	79
Abbildung 3.44: TVOC-Werte der Variation Beleimart/-grad.....	83
Abbildung 3.45: Aldehyd-Summenkonzentration der Variation Beleimart....	84
Abbildung 3.46: Furfural-Konzentration der Variation Beleimart	85
Abbildung 3.47: Terpen-Summenkonzentration der Variation Beleimart	85

Abbildung 3.48: Säure-Summenkonzentration der Variation Beleimart	86
Abbildung 3.49: TVOC-Emissionen der Variation Presstemperatur	88
Abbildung 3.50: Aldehyd-Summenkonzentration der Variation Presstemperatur.....	89
Abbildung 3.51: Furfural-Konzentration der Variation Presstemperatur	90
Abbildung 3.52: Terpen-Konzentration der Variation Presstemperatur	91
Abbildung 3.53: Säure-Summenkonzentration der Variation Presstemperatur.....	92
Abbildung 3.54: TVOC-Emissionen der Variation Presszeitfaktor	94
Abbildung 3.55: Aldehyd-Summenkonzentration der Variation Presszeitfaktor	95
Abbildung 3.56: Furfural-Konzentration der Variation Presszeitfaktor.....	96
Abbildung 3.57: Terpen-Summenkonzentration der Variation Presszeitfaktor	96
Abbildung 3.58: Säure-Summenkonzentration der Variation Presszeitfaktor	97
Abbildung 3.59: TVOC-Emissionen der Variation Industrieplatten.....	100
Abbildung 3.60: Aldehyd-Summenkonzentration der Variation Industrieplatten.....	101
Abbildung 3.61: Furfural-Konzentration der Variation Industrieplatten	102
Abbildung 3.62: Terpen-Summenkonzentration der Variation Industrieplatten.....	102
Abbildung 3.63: Säure-Summenkonzentration der Variation Industrieplatten.....	103
Abbildung 3.64: Ameisensäure-Emission bei der Variation Kocherdruck	105
Abbildung 3.65: Vergleich der Essigsäure bei der Variation Kocherdruck ...	106
Abbildung 3.66: Ameisensäureemission bei der Variation Industrieplatten.	107
Abbildung 3.67: Vergleich der Essigsäure bei der Variation Industrieplatten.....	108