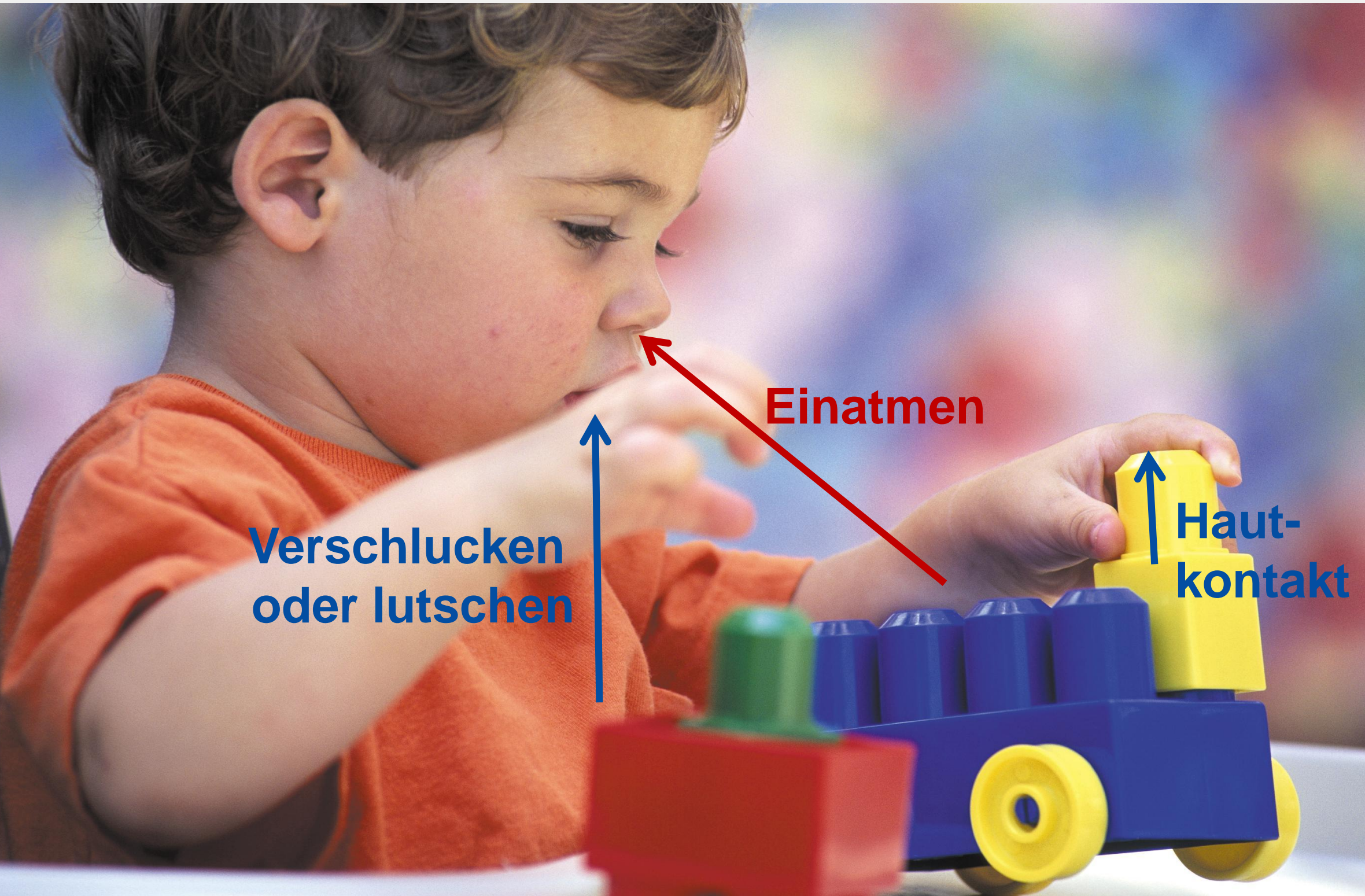


# **Methodische Entwicklungen und aktuelle Messergebnisse zu Emissionen aus Verbraucherprodukten**

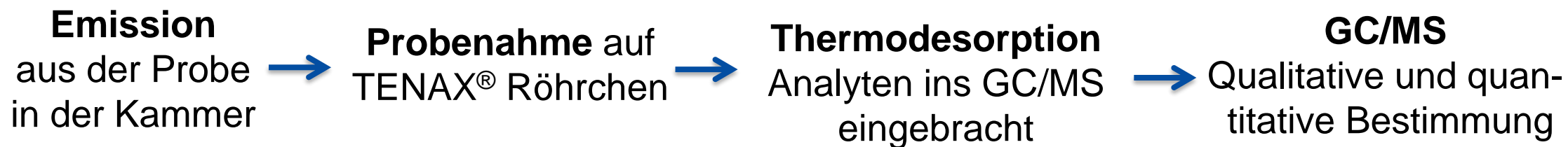
Morgane Even





## ISO 16000 Innenraumluftverunreinigungen

- Teil 9: Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen - **Emissionsprüfkammer-Verfahren** ❌
- Teil 6: Bestimmung von VOC in der Innenraumluft und in Prüfkammern, **Probenahme auf Tenax TA<sup>®</sup>, thermische Desorption und Gaschromatographie mit MS/FID**



GERSTEL



23°C  
50 %H  
n=0.5 h<sup>-1</sup>  
**28 d**

↖ In der Regel 50-1000 L Kammern werden in der Regel benutzt  
→ hohe Kosten!

Methode	Zeit	Probengröße	Feuchtigkeit	Automatisierung	Dynamik (Luftwechsel)
50-1000 L Emissionskammer	-	+++	+	-	++

*SPME: Festphasenmikroextraktion*

*FLEC: Field and Laboratory Emission Cell*

*DHS: Dynamic Headspace*

Referenzmaterial

- Polyurethan
- Dotiert mit **14 relevanten VOCs** (1 mg/g)



Standardplatte in der 203 L Kammer

Name	Sdp (°C)	MW (g/mol)	LogP	Name	Sdp (°C)	MW (g/mol)	LogP
<b>Benzol</b>	80	78	2.1	<b>Acetophenon</b>	202	120	1.6
<b>Toluol</b>	111	92	2.7	<b>2-Phenyl-2-propanol</b>	202	136	1.8
<b>Xylole (p/o/m)</b>	139	106	3.2	<b>Formamid</b>	210	45	-0.8
<b>Dimethylformamid</b>	153	73	-1.0	<b>Isophoron</b>	215	138	1.6
<b>Cyclohexanon</b>	156	98	0.8	<b>Naphthalin</b>	218	128	3.3
<b>Phenol</b>	182	94	1.5	<b>Dodecanol</b>	259	186	5.1



➤ Kleiner?

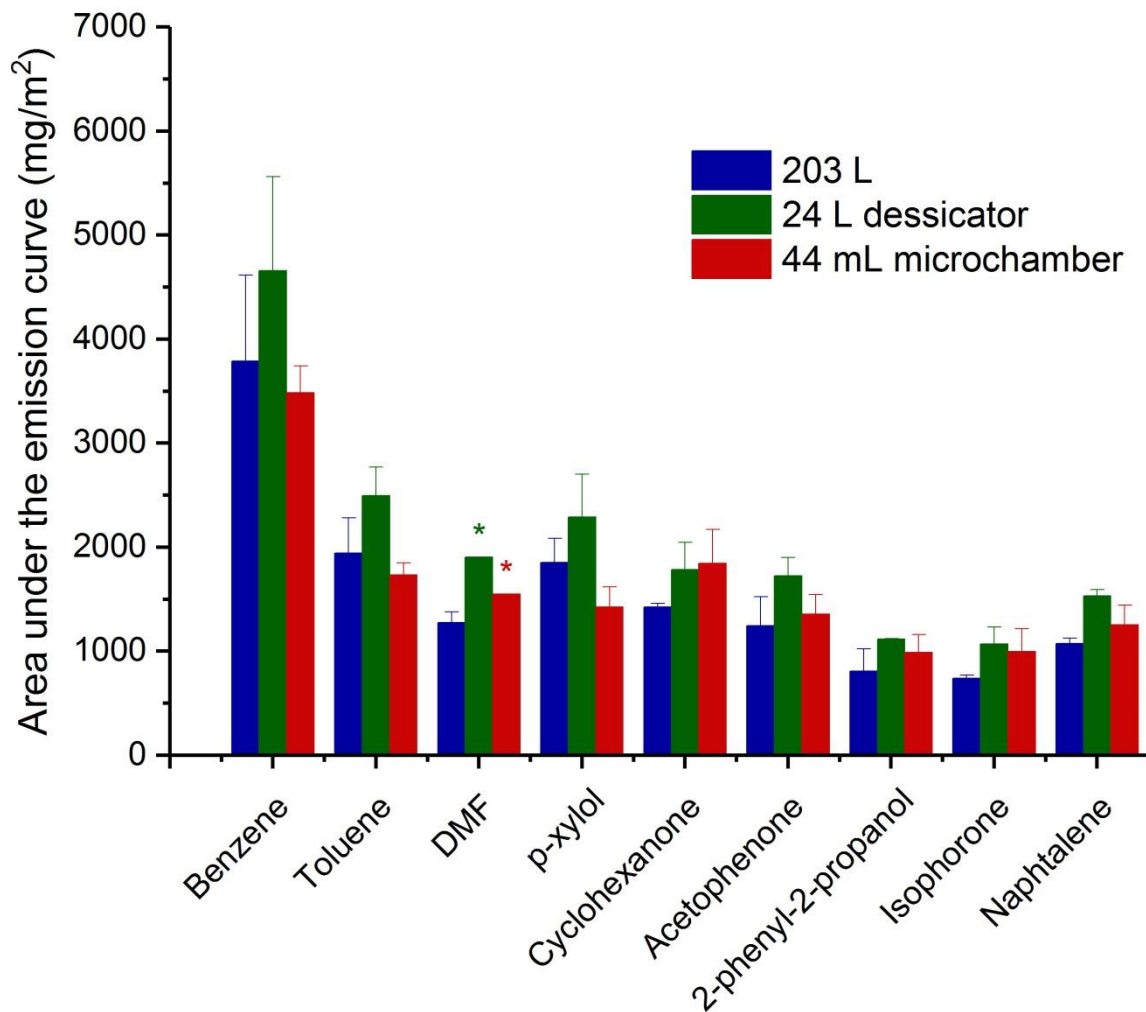


	Große Kammer	Exsikkator	Microchambers
<b>Größe</b>	203 L	24 L	44 mL
<b>Dauer</b>	28 d		
<b>Temperatur</b>	23 ± 2°C		
<b>Relative Feuchte</b>	50 ± 5 %		
<b>Probenahme</b>	600 mL mit 100 mL/min		572-676 mL mit 19.1-22.5 mL/min
	Auf Tenax TA® Röhrchen (dotiert mit ISTDs)		
<b>Beladung L (m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>)</b>	0.131	0.250	6.07
<b>Luftaustausch n (h<sup>-1</sup>)</b>	0.5	1.01	26.0 → 30.7
<b>flächenspezifische Durchflussrate (m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·h))</b>	3.83	4.04	4.28 → 5.06

ISTDs: internal standards

Even M., Hutzler C, Wilke O., Luch A. Emissions of volatile organic compounds from consumer products: comparison of three emission chamber sizes, eingereicht

### Flächenspezifische Gesamtemission (28 d)



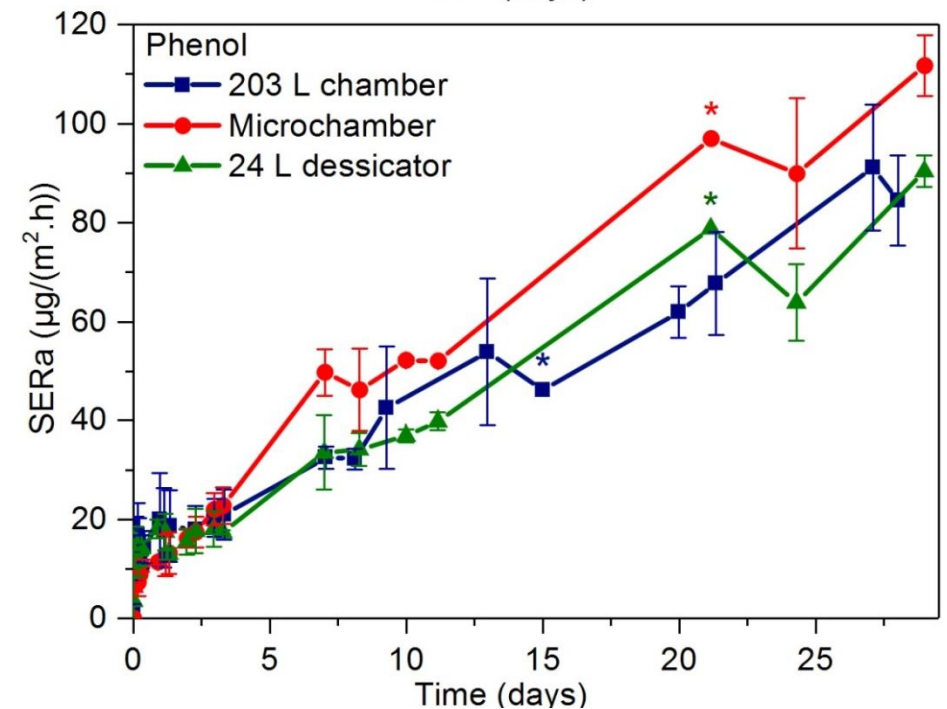
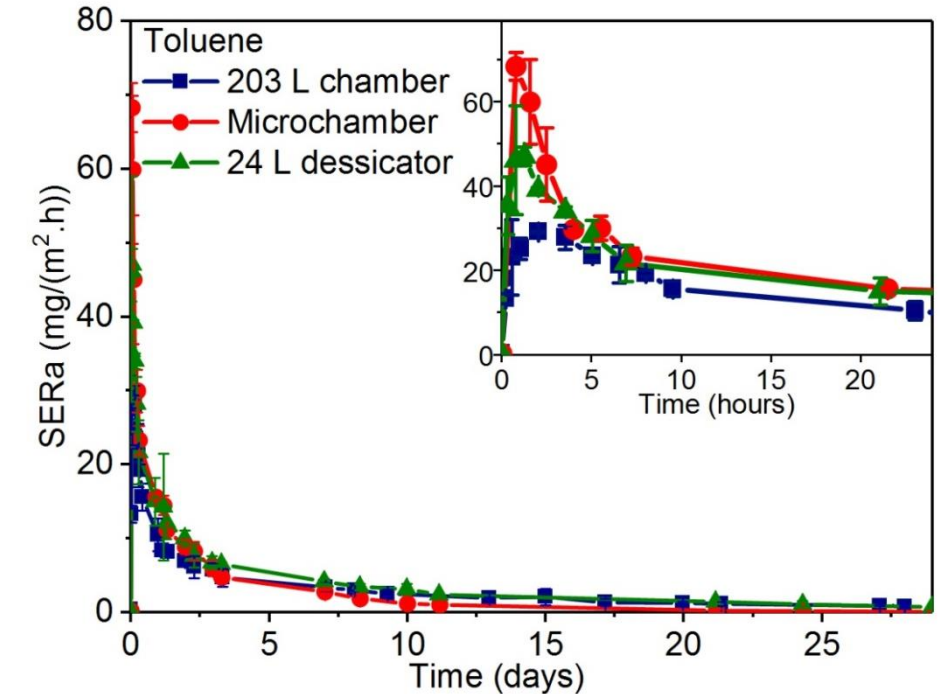
✓ Gute Korrelation außer in ersten Stunden

SERa: Flächenbezogene Emissionsrate

\*: 1-fach Bestimmung

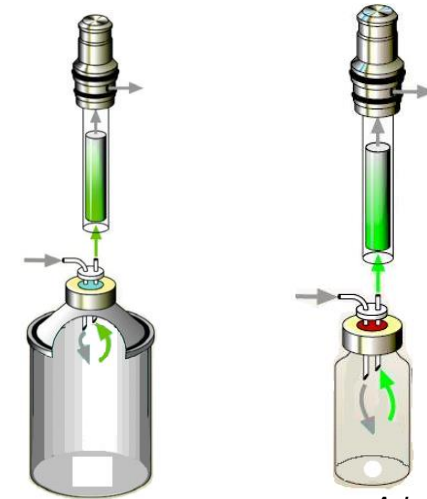
Even M., Hutzler C, Wilke O., Luch A. Emissions of volatile organic compounds from consumer products: comparison of three emission chamber sizes, eingereicht

### Emissionsprofile





➤ Automatisierung?



Adaptiert von GERSTEL

	Große Kammer	DHS <sup>large</sup>	DHS
<b>Größe</b>	203 L	1 L	20 mL
<b>Dauer</b>	28 d	< 24 h	
<b>Temperatur</b>	23 ± 2°C		
<b>Relative Feuchte</b>	50 ± 5 %	nicht reguliert	
<b>Probenahme</b>	600 mL mit 100 mL/min		600 mL mit 14.2 mL/min
	Auf Tenax TA <sup>®</sup> Röhrchen (dotiert mit ISTDs)		
<b>Beladung L (m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>)</b>	0.131	1.20	10.1
<b>Luftaustausch n (h<sup>-1</sup>)</b>	0.5	5.10	42.10
<b>flächenspezifische Durchflussrate (m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·h))</b>	3.83	4.24	

ISTDs: internal standards



11 Stunden DHS

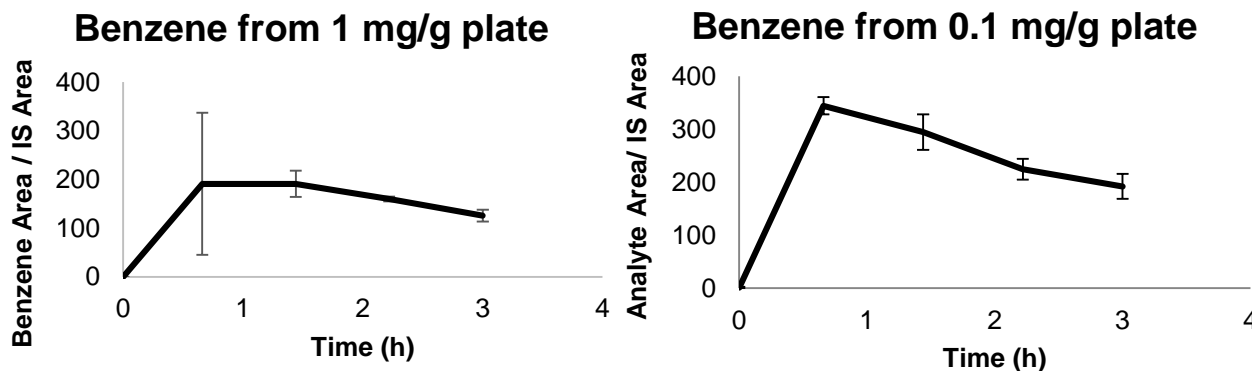
24 Stunden DHS<sup>large</sup>

✓ **Gute Korrelation**

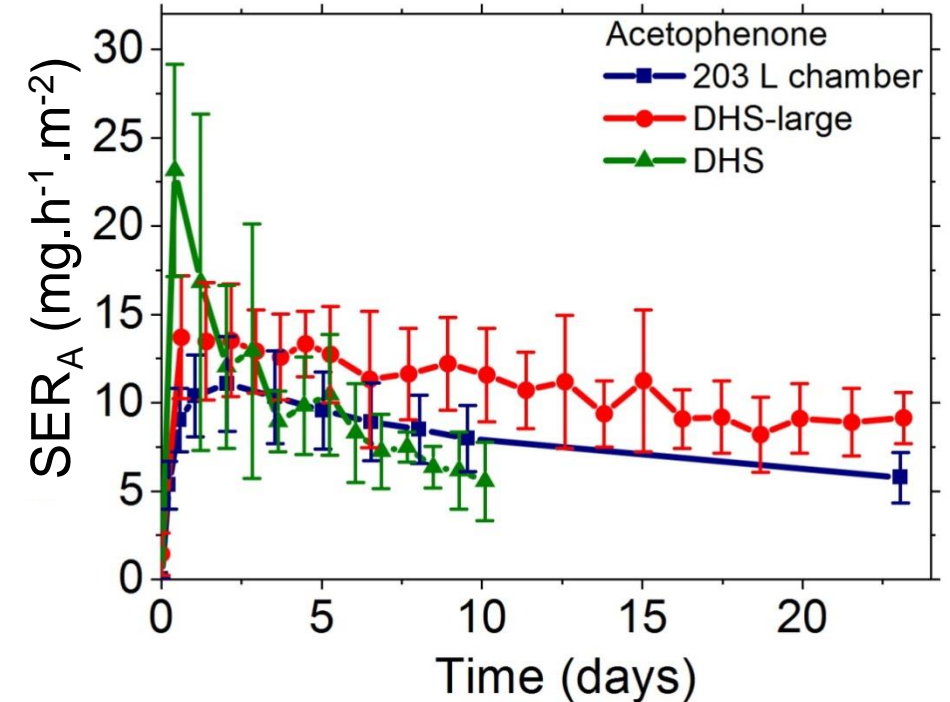
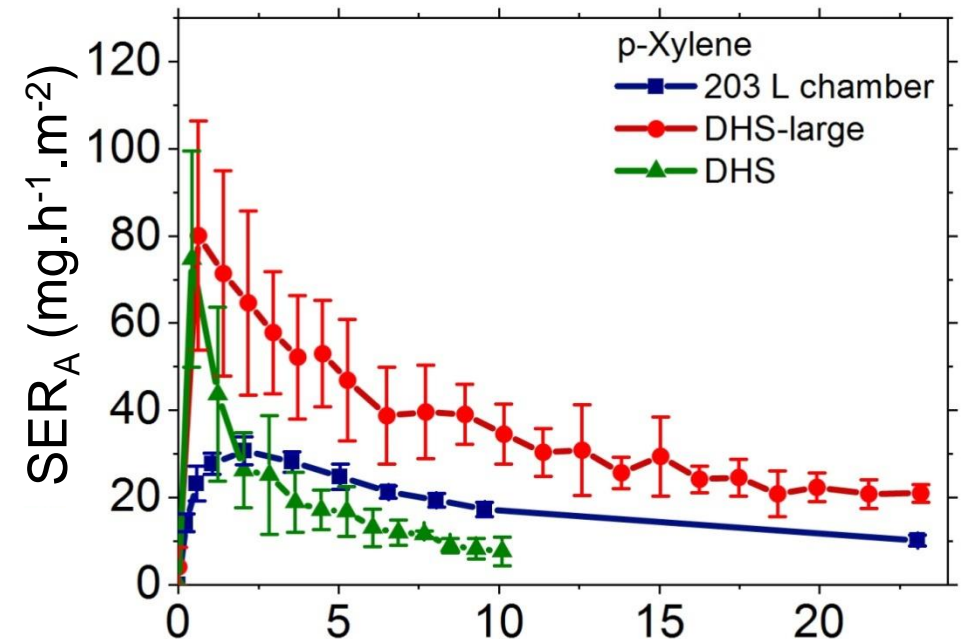
✗ **Hohe Standardabweichung + Blindwerte**

➤ **Reinigungsprotokoll geändert**

➤ **Kürzere Tests**



➤ **Flowmeter für Flußkontrolle**



*SER<sub>A</sub>: Flächenbezogene Emissionsrate*

# Zusammenfassung

Methode	Zeit	Probengröße	Feuchtigkeit	Automatisierung	Dynamik (Luftwechsel)
50-1000 L Emissionskammer	-	+++	+	-	++
Headspace	++	-	-	+	-
SPME				+	-
Direkte Thermodesorption	++	-	-	+	-
35 mL FLEC	-	Nur planar	+	-	++
44/114 mL microchamber	-	<b>Gute Korrelation außer in ersten Stunden</b>			
20/24 L Exsikkator	-	++	+	-	++
20 mL Dynamic Headspace	+	<b>Vielversprechend – zu optimieren</b>			
1 L Large volume DHS	+	+	-	+	+

SPME: Festphasenmikroextraktion  
 FLEC: Field and Laboratory Emission Cell  
 DHS: Dynamic Headspace

## Vorauswahl

### 1. Shopping



BfR Bilddatenbank

### 2. Pyrolyse-GC/MS

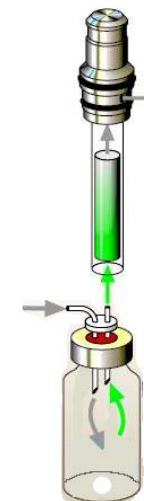
- Identifizierung der Abbauprodukte (700°C, inert)
- **Identifizierung des Polymers**



GERSTEL

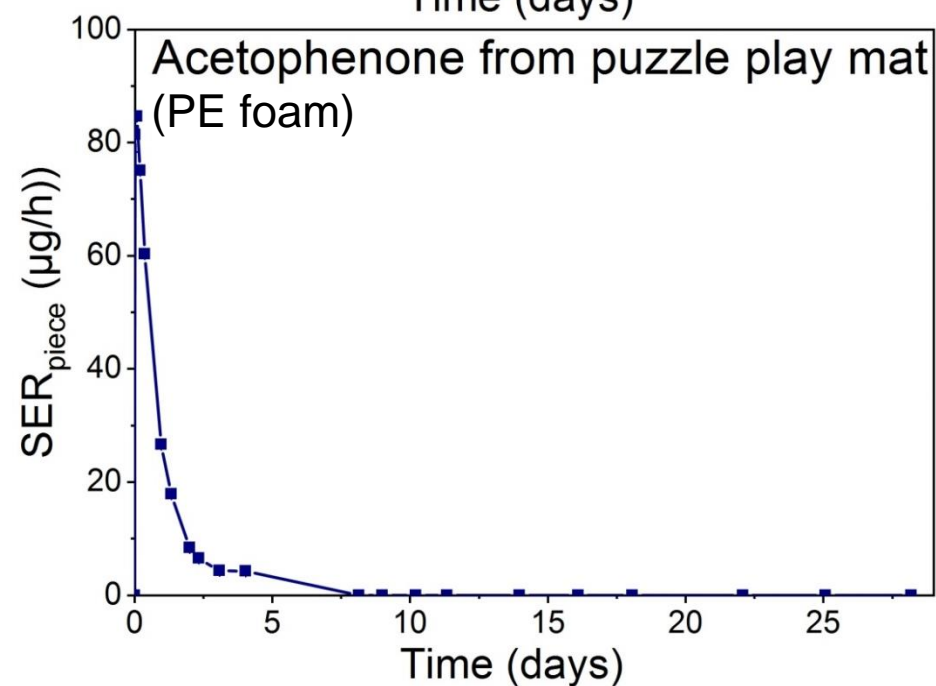
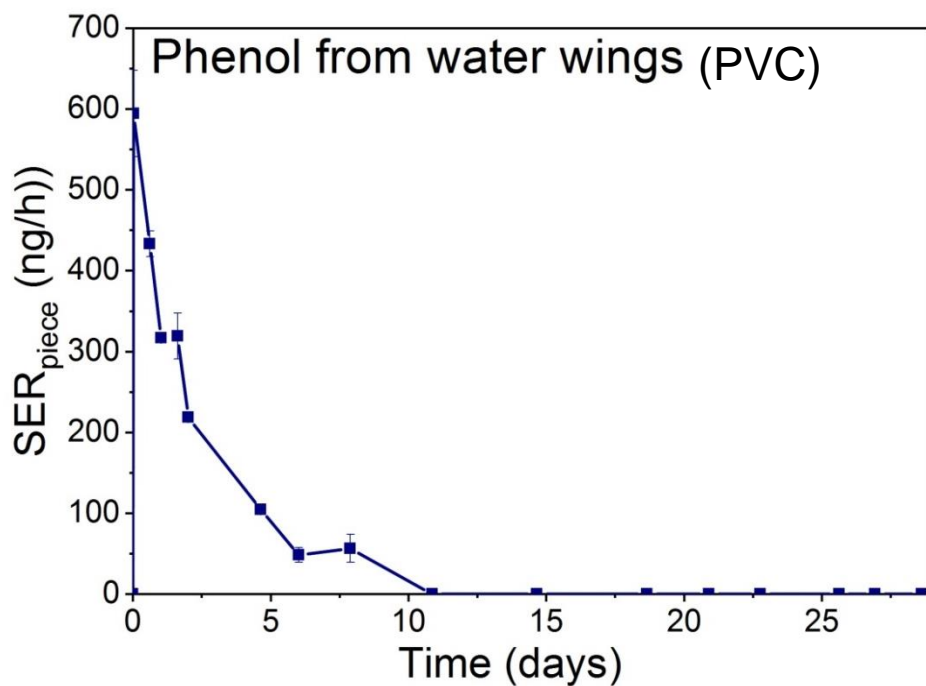
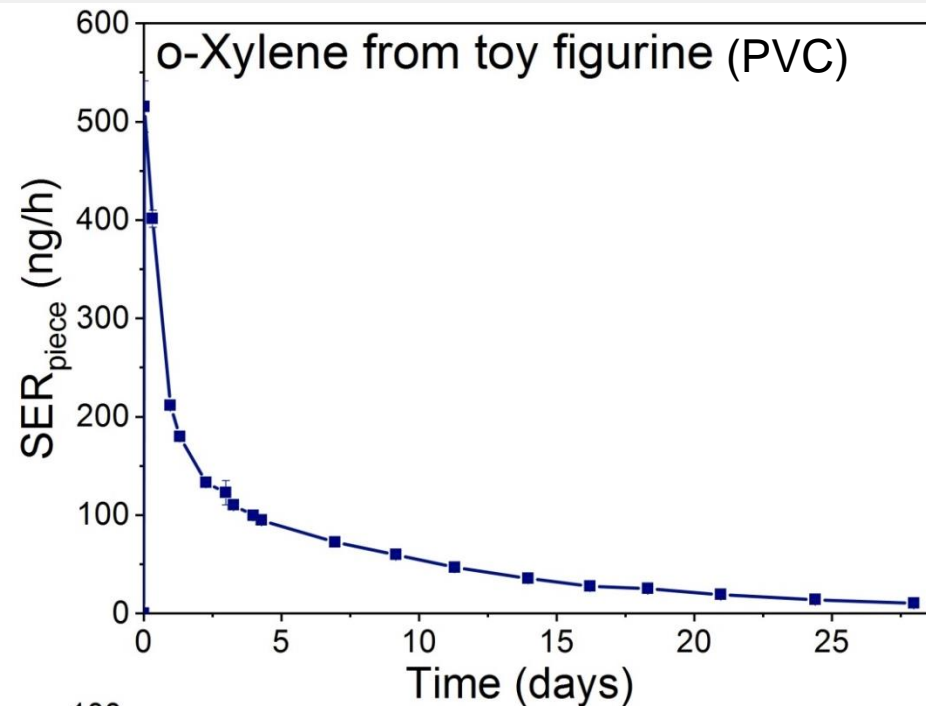
### 3. Dynamic Headspace-GC/MS

- Headspace der Probe auf Tenax TA<sup>®</sup> gesammelt
- **Semi-quantitative Bestimmung des VOC-Profiles**



Adapted from GERSTEL

# 203 L Kammer



SER<sub>piece</sub>: Stückbezogene Emissionsrate

PVC: Polyvinyl chloride; PE: Polyethylene

Even M., Girard M., Rich A., Hutzler C., Luch A. Emissions of VOCs from polymer-based consumer products: from emission data of real samples to the assessment of inhalation exposure, eingereicht

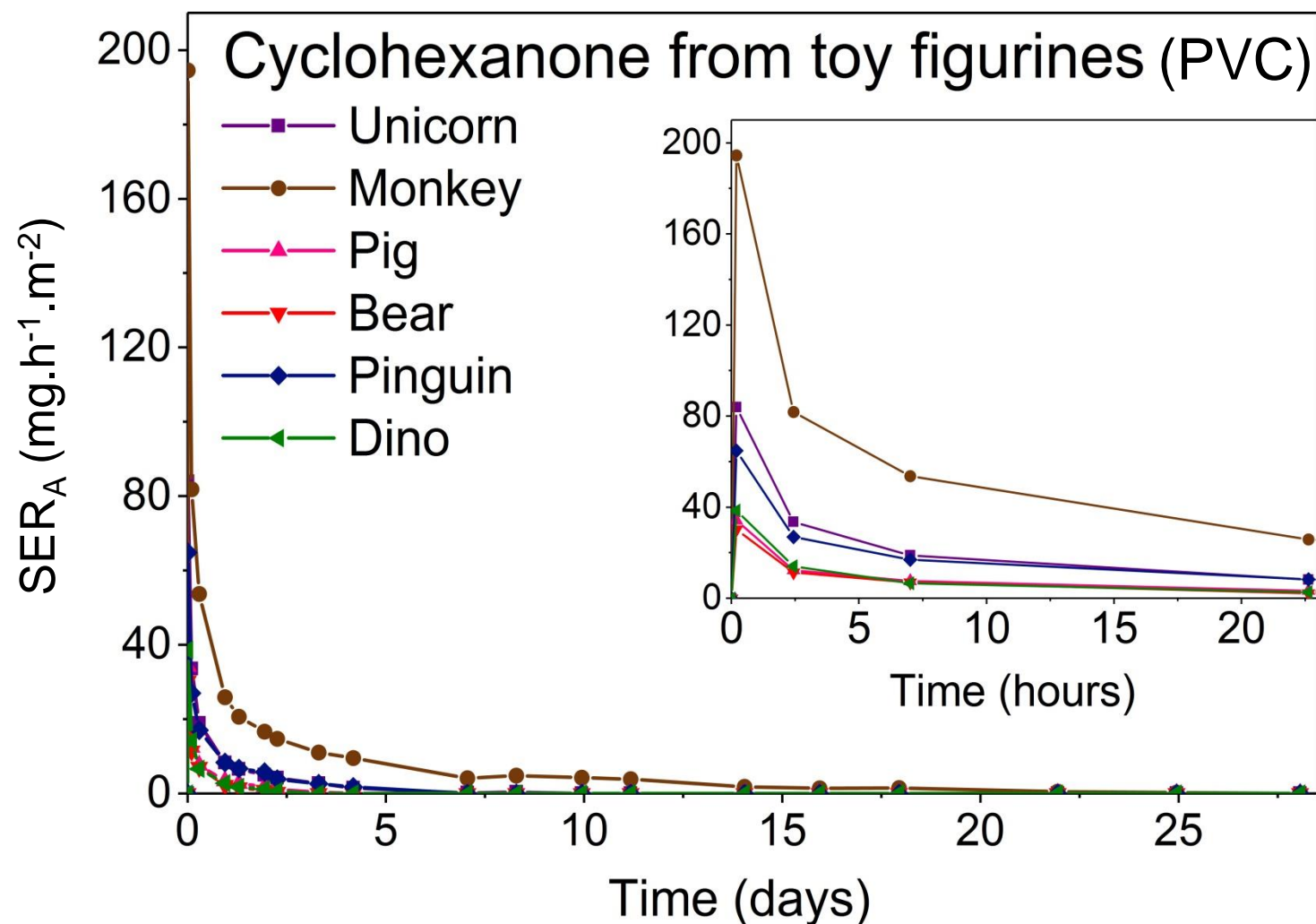


Microchamber



Onlin-verkäufer

Ø 12 mm Stücke



SER<sub>A</sub>: Flächenbezogene Emissionsrate

## Externe Exposition

- Übliche Kammerversuche



→ Vergleich der Raumkonzentration (akut/chronisch) mit existierenden Richtwerten

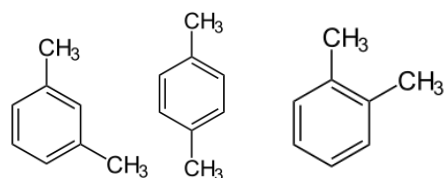
\*CEN/TS 16156

## Richtwerte für Chemikalien in der Innenraumluft

- AIR RW I: Keine gesundheitlichen Beeinträchtigungen, auch wenn lebenslang ausgesetzt (chronisch).
- AIR RW II: Guideline I \* Wirkungsgrad \* Unsicherheitsfaktoren.
- Deutsche/Französische/EU Lowest Concentration of Interest: Evaluierung der Emission aus Bauprodukten nach 28 Tagen.
- REACH Derived No-Effect Level: Expositionsniveau, oberhalb dessen der Mensch nicht exponiert werden sollte (akut).

## Beispiel mit Xylenen

IARC Gruppe 3 (nicht klassifizierbar)



Summe:

$$\text{AIR RW I} = 0.1 \text{ mg/m}^3$$

$$\text{AIR RW II} = 0.8 \text{ mg/m}^3$$

$$\text{Französische LCI} = 0.2 \text{ mg/m}^3$$

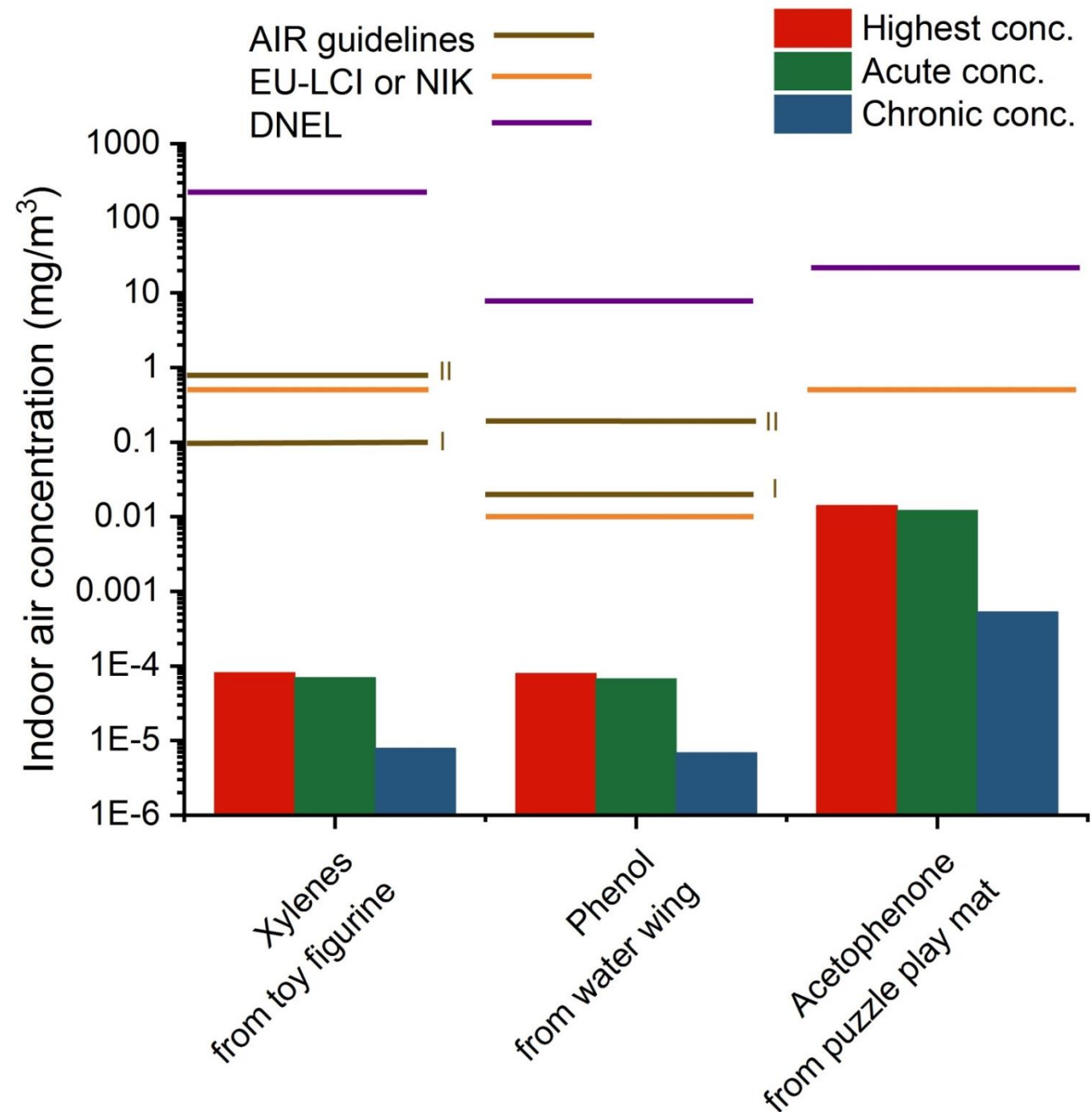
$$\text{DNEL} = 221 \text{ mg/m}^3$$

## Einzelne Probe in 30 m<sup>3</sup> Raum

→ Innenraumkonzentration viel niedriger als Innenraumluft-Richtwerte

Aber:

- Möglicher kumulativen Effekt (Substanzen mit gleichen toxikologischen Endpunkten)
- Andere Innenraum VOC-Quellen (kochen, rauchen, Baumaterialien)



*DNEL: Derived No-Effect Level*

*LCI: Lowest Concentration of Interest*

*AIR : Ausschuss für Innenraumrichtwerte*

*Even M., Girard M., Rich A., Hutzler C., Luch A. Emissions of VOCs from polymer-based consumer products: from emission data of real samples to the assessment of inhalation exposure, eingereicht*

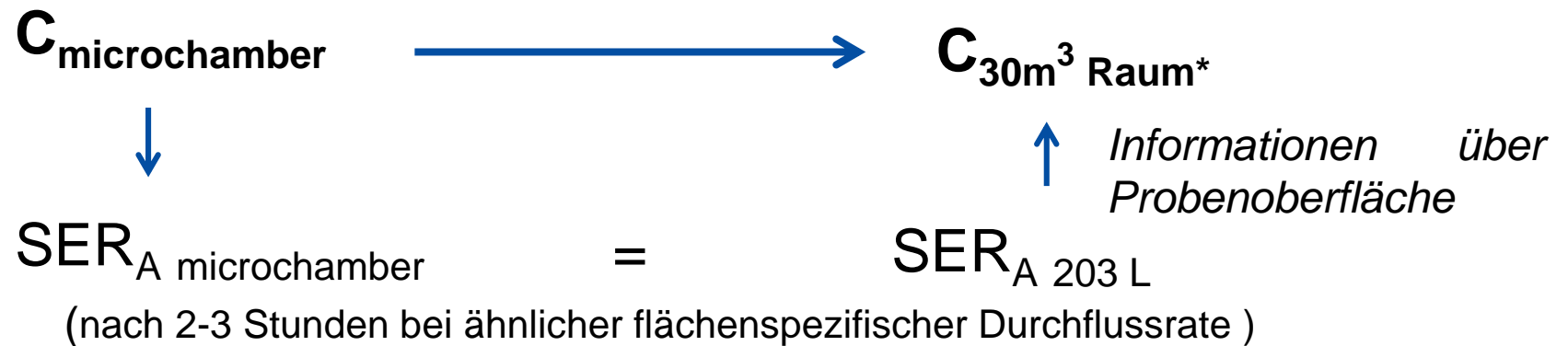


## Externe Exposition

- Übliche Kammerversuche



### Korrelation mit kleineren Kammern

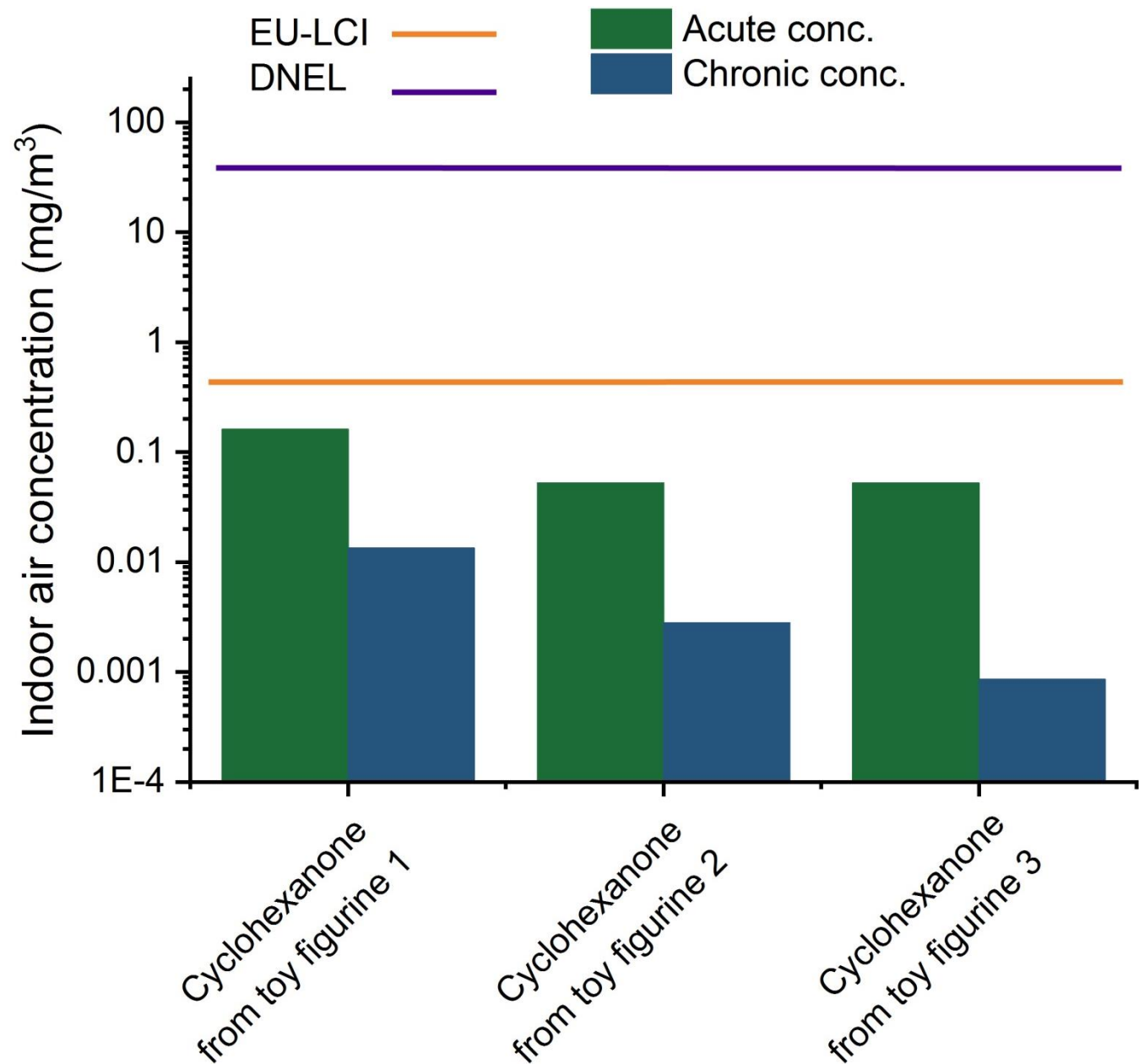


→ Vergleich der Raumkonzentration (akut/chronisch) mit existierenden Richtwerten

$SER_A$ : Flächenbezogene Emissionsrate  
 \*CEN/TS 16156

Einzelne Probe in 30 m<sup>3</sup>  
Raum

→ nah an Innenraumluft-  
Richtwerten für chronische  
Exposition



*DNEL: Derived No-Effect Level*  
*LCI: Lowest Concentration of Interest*

## Expositionsszenarien

30 m<sup>3</sup> Raum ist nicht repräsentativ:

- Kind nah an der Quelle (spielen, schlafen)
- Konzentrationsgradient im Raum
- Stärkste Emission und größter Spassfaktor in den ersten Stunden

→ Höhere Konzentrationen im „Atemvolumen“



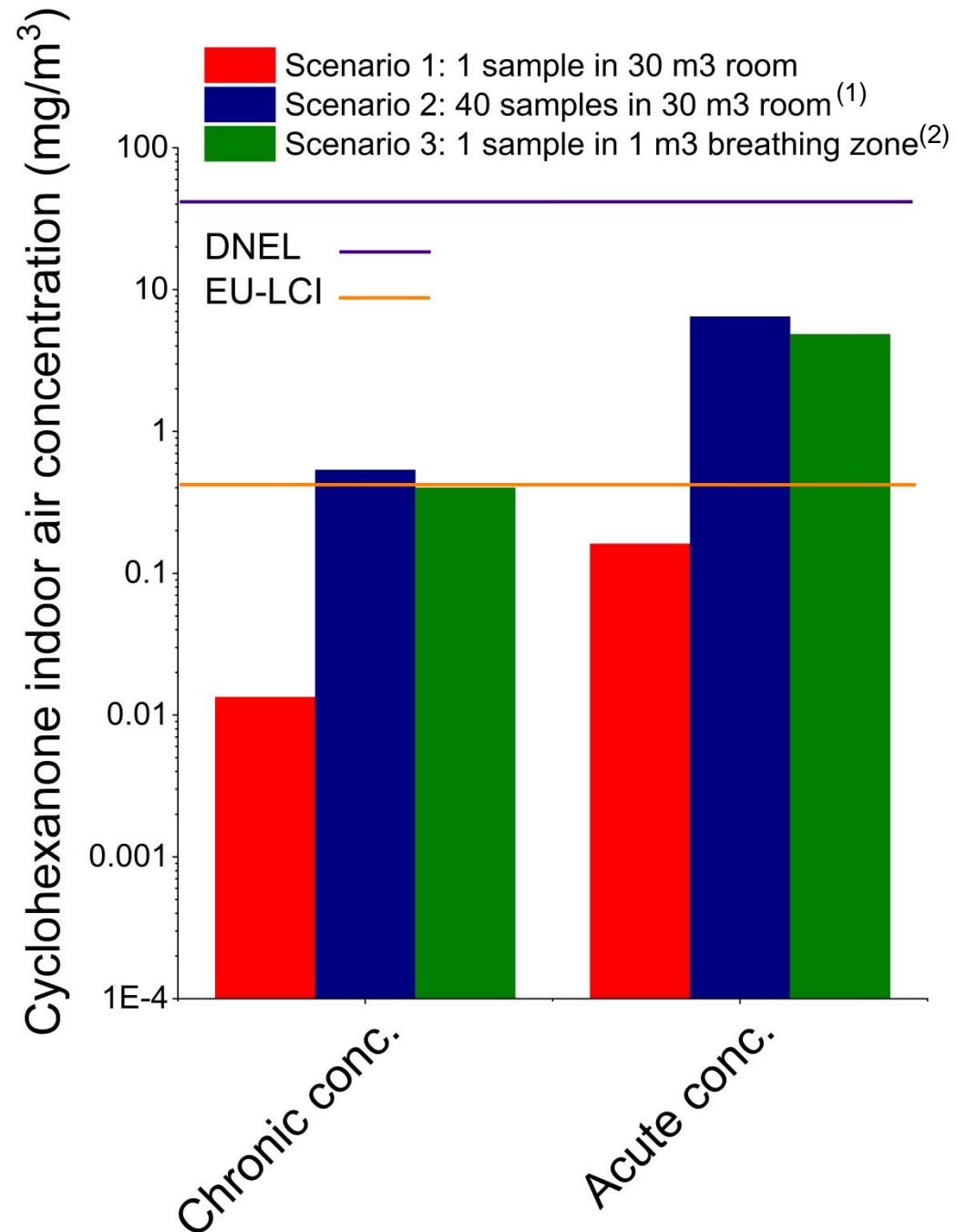
BfR Bilddatenbank

## Expositionsszenarien

Weitere Szenarien betrachtet:

→ Überschreitung von Innenraumluft-Richtwerten für chronische Exposition

→ näher an Innenraumluft-Richtwerte für akute Exposition



<sup>(1)</sup>Analysis and risk assessment of fragrances and other organic substances in squishy toys. Danish EPA, August 2018, Survey of chemical substances in consumer products No. 165.

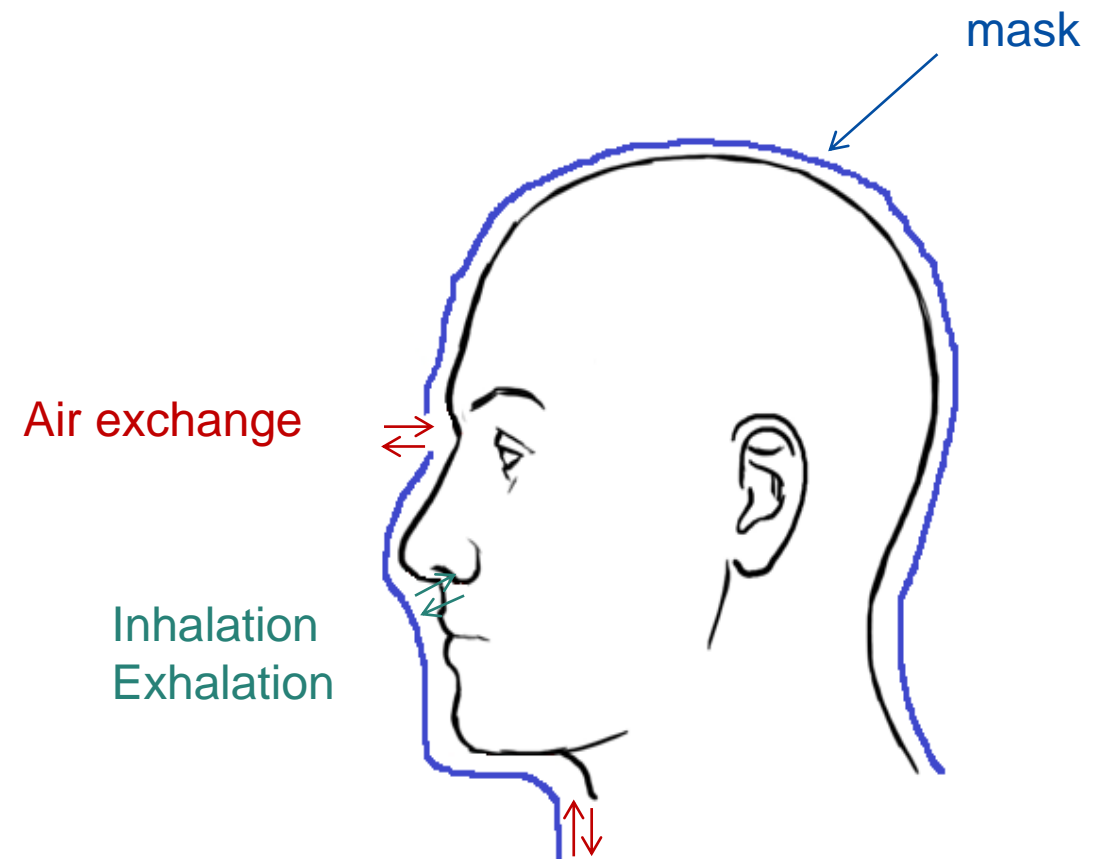
<sup>(2)</sup>Masuck I, Hutzler C, Jann O, Luch A. Inhalation exposure of children to fragrances present in scented toys. *Indoor Air* (2011) 21(6):501-11.



## Ausblick - Expositionsszenarien

Faschingsmasken:

- Inhalation sehr nah an der Quelle
- Komplexerer Luftwechsel



- Methodenvergleich
- Emissionskinetik wichtig für Expositionsabschätzung
- Microchambers und Exsikkator: gute Korrelation mit Standardmethode nach ersten Stunden
- Dynamic Headspace (DHS): Vielversprechend, zu optimieren
- Realproben
- Auswahl von relevanten Proben durch schnellen DHS Messungen
- Schnelle Abnahme von VOC Konzentrationen
- Expositionsabschätzung:
- Raumkonzentrationen unbedenklich für gemessene Proben
- Realitätsnähere Expositionszenarien: chronische Richtwerte werden überschritten  
→ Spielzeuge sollten besser einige Tage im Freien auslüften

# **Danke für Ihre Aufmerksamkeit**

## **Danksagung**

**BfR**

Projekt 1322-631, Drittmittelprojekt 1329-559

**Abteilung Chemikalien- und Produktsicherheit**

Prof. Dr. Dr. A. Luch, Dr. C. Hutzler, Dr. A. Roloff, M. Girard, A. Rich

**BAM – Fachbereich Materialien und Luftschadstoffe**

Dr. O. Jann, Dr. O. Wilke, D. Brödner

Morgane Even

Bundesinstitut für Risikobewertung

Max-Dohrn-Str. 8-10 • 10589 Berlin

Tel. 030 - 184 12 - 4277 • Fax 030 - 184 12 – 27716

bfr@bfr.bund.de • www.bfr.bund.de