

# Gesünder Wohnen mit einem Geruchs- und Schadstoffkatalysator in Teppichböden

von *Friedhelm Diel* und *Michael Fischer*

## Zusammenfassung:

Die von dem INSTITUT FÜR UMWELT UND GESUNDHEIT - IUG durchgeführten vergleichenden Prüfkammeruntersuchungen zeigen, dass insbesondere die Konzentrationen an Formaldehyd in der Prüfkammer bei Beladung mit Triple Fresh ausgerüsteten duraAir®-Produkten im Vergleich zu nicht ausgerüsteten Produkten niedriger sind. Die für den katalytischen Abbau des Formaldehyds berechnete „Michaelis-Menten-Konstante“ beträgt  $K_M = 2 \cdot 10^{-6}$  M. Der durchgeführte „Feldversuch“ zeigt in Übereinstimmung, dass in dem mit einem duraAir®-Teppichboden lose ausgelegten Prüfraum die Formaldehydkonzentration bei niedriger Ausgangskonzentration über 28 Tage linear abnimmt und bei der sensorischen Prüfung eine „frische“ Innenluft attestiert wird.

## Abstract

### **More healthy living with an odor and pollutant catalyst in carpets**

*Friedhelm Diel, Michael Fischer*

*Using test chambers the Institut für Umwelt und Gesundheit – IUG can demonstrate that particularly formaldehyde concentrations are reduced in the presence of duraAir® carpets. The assessments are performed in comparison to control carpets without the so called Triple Fresh catalyst loaded carpets. The catalytic degradation of formaldehyde is calculated as a “Michaelis-Menten Index”  $K_M = 2 \cdot 10^{-6}$  M. The results of the performed 28 days indoor test are in a good agreement in regard to the free laid duraAir® carpet in a test room where the indoor air concentration of formaldehyd decreases in a linear correlation, although the initial concentrations are pretty low. Sensoric assessments by certified persons are proofed to be “fresh” indoor air.*

**Key words:** carpets, indoor air, pollutant catalyst, test chamber, formaldehyde  
UMWELT & GESUNDHEIT 4 (2003) 139-43

## Einleitung

Eigentlich hätte man darauf schon viel früher kommen müssen. Gesundheitsbelastende Schadstoffe in der Innenraumluft können durch Katalysatoren in Teppichböden abgebaut und minimiert werden. Schadstoff-sensible Menschen wie Allergiker sind immer mehr auch auf unbelastete Innenraumluft angewiesen. (Diel 2001, Diel et al. 2002)

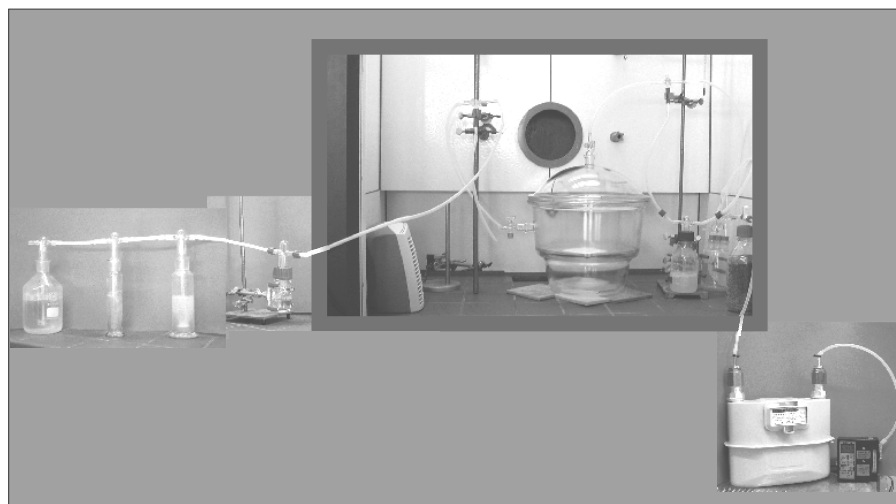
Längst bekannt und vielfach verwendet sind resorptive Materialien, wie das aus Schurwolle hergestellte Kairatin® der Firma Raab-Karcher. (Spritzendorfer 2002) Bei diesen den Schadstoff nicht abbauenden, rein resorptiven Materialien besteht grundsätzlich immer der Nach-

Biokatalysatoren, die Innenraumluftgifte wie Formaldehyd aufnehmen und zu Wasser und Kohlendioxid oxidativ umwandeln. (Henseler 2001)

Über einen ähnlichen Effekt soll im folgenden berichtet werden – basierend auf einem japanischen Patent, welches nun erstmals auch in Deutschland in Teppichen der Firma Dura Flooring Systems GmbH, Fulda Anwendung findet.

## Material und Methoden

Der **Versuchsaufbau** ist Abbildung 1 dargestellt. Für die Messungen werden 20 x 20 cm Teppichproben in Exsikkatoren mit und ohne Katalysator Triple Fresh (TF) eingebracht.



**Abbildung 1: Versuchsaufbau**

Die **Untersuchungen** werden in Anlehnung an CEN/TC 264 Air Quality - Indoor Air Quality (vom Dezember 1997) in einem 22-Liter Schliffglasexsikkator oder 1-Liter-Glasreaktorrohr unter festgelegten Randbedingungen durchgeführt.

Die Untersuchungen erfolgen nach den **Qualitätsrichtlinien für Innenraumbegutachtungen** der AGÖF vom 26. Januar 1996 und orientieren sich an den

teil der begrenzten Kapazität und – gegebenenfalls von größerer Bedeutung – der de-resorptive Effekt, wenn der absorbierte Stoff bei gegebenen klimatischen Bedingungen wie erhöhte Temperatur oder Alterung und mechanischem Abrieb wieder in die Innenraumluft zurück diffundiert. Auch Zimmerpflanzen sind bisweilen oberflächenaktive Innenraumluftreiniger. Pflanzen vermögen nicht nur Schadstoffe aus der Innenraumluft zu absorbieren, sondern verfügen mittels Enzymen über sogenannte

# Schwerpunkt

Grundsätzen der Guten Laborpraxis (GLP). Soweit wie möglich werden DIN und EN angewandt.

## Versuchsprotokolle und Ablauf der Laborversuche

Wie in Abbildung 1 dargestellt, wird Formaldehyd über die Gasphase einer Formalin-Lösung in einen 22 l - Exsikkator geleitet, in dem auf einer 20 x 20 cm-Glasplatte bestimmte Mengen des getrockneten TF vorliegen. Nach definierter Reaktions (RK)-Zeit wird die Gasphase mittels Membranpumpen in wässrige Vorlagen zur CO<sub>2</sub>- und HCHO-Bestimmung eingeleitet. Das System kann über Dreiwegehähne beliebig geschlossen/getrennt werden. Als „CO<sub>2</sub>-Filter“ dienen dreifach Waschflaschen mit gesättigter Baryt (Ba(OH)<sub>2</sub>)-Lösung. Das System kann im „Batch-Verfahren“ diskontinuierlich aber auch kontinuierlich gefahren werden.

Es werden folgende **Untersuchungen** durchgeführt:

- 1) Evaluierung des CO<sub>2</sub>-Nachweises
- 2) Formaldehyd-Nachweis
- 3) Zeitversuche und „Lineweaver-Burk“

### Zu 1) Evaluierung des CO<sub>2</sub>-Nachweises

Aufgrund des Eigenanteils der Luft an CO<sub>2</sub> (zirka 0,13 Vol % durchschnittlich) werden die Systeme mit gesättigtem Barytwasser geschützt und bei Bedarf die Waschflaschen mit frischem Ba(OH)<sub>2</sub> nachgefüllt. Aufgrund der Trübung durch Bariumcarbonat werden die Kohlendioxid-Nachweise am Photometer turbidimetrisch und als Kontrolle mit einem kommerziellen Bicarbonat-Bestimmungskit durchgeführt.

### Zu 2) Formaldehyd

Die Probennahme erfolgte aktiv mit einer Pumpe. Ein definiertes Luftvolumen (diskontinuierlich zirka 25 Liter) wird unter konstanten Bedingungen durch ein mit Wasser gefülltes Glasgefäß gezogen. Die Messungen werden nach der Standardmethode (VDI 3484 - nach Wasserresorption photometrischer Farbtest bei 570 nm mit Pararosanilin) durchgeführt. (Dreifach-Bestimmung) (*Schrumpf und Diel* 1998). Eine „0-Bestimmung“ erfolgt simultan.

Fehler: < 10%  
Nachweisgrenze 0,02 mg/m<sup>3</sup>  
(Vertrauensbereich 95%)

### Zu 3) Zeitversuche und „Lineweaver-Burk“

Für die Berechnungen werden die Inkubationszeiten nur im diskontinuierlichen Verfahren in jeweiligen Zeiträumen zwischen 1 h und 67,5 h vorgegeben, bei Raumtemperatur (20° C) und mittlerer Luftfeuchte. Jeder Versuch wird zusätzlich mit Exsikkatoren ohne TF als Kontrolle durchgeführt.

Für die Erstellung des *Lineweaver-Burk*-Diagrammes werden neben der 0-Kontrolle 0,1; 0,3; 0,9; 2,7 % Formaldehyd-Lösungen mit 16 h Reaktionszeit vorgegeben. Die Formaldehyd-Anfangskonzentration wird (ohne Exsikkator) nach 2) mit der Pararosanilin-Methode bestimmt.

Berechnung der Katalysatorkonstanten K:

Nach *Michaelis* gilt für die RK-Geschwindigkeit  $v = v_{\max} c_S / (K + c_S)$   
Daraus lässt sich ableiten

$$1/v = K/v_{\max} c_S + 1/v_{\max}$$

oder

$$K = v_{\max} c_S / v - c_S$$

oder

$$K = c_S \text{ bei } v_{\max}/2$$

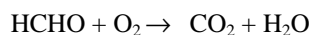
### Vier-Wochen-Versuche

Bei den 4-Wochen-Versuchen soll eine längerzeitige Untersuchung mit einer 2 x 3 m Teppich-Probe (duraAir®) in Räumen von Allergikern und Nicht-Allergikern durchgeführt werden. Hierbei werden in einem normal belasteten Raum Aldehyde (Formaldehyd, Acetaldehyd) in wöchentlichen Messungen wie oben angegeben aus der Raumluft bestimmt. Hinzu kommen Messungen anderer VOC und SVOC. Die Probanden werden nach sensorischer Schulung mit Hilfe olfaktometrischer und hedonischer Fragebögen befragt. (Sensorik-Labor des Fachbereichs Oecotrophologie)

## Ergebnisse

### Bildung von CO<sub>2</sub>

Nach der RK-Gleichung des oxidativen Abbaus von HCHO



muss auf alle Fälle CO<sub>2</sub> entstehen. Die Bildung von Kohlendioxid wird, wie in hier nicht dargestellten Versuchen ermit-

telt, nachgewiesen. Der CO<sub>2</sub>-Anteil steigt bereits frühzeitig und im Versuchszeitraum von zehn Stunden bis auf zirka das Doppelte bei mit Katalysator (DLc) ausgerüstetem Teppichboden im Vergleich zum Kontrollversuch (DLs) an. Bei beiden Proben bleiben die Werte auch im Drei-Tageversuch mit einer 1 % igen Formalin-Lösung als Expositionsvorlage nahezu konstant. Trotz der geringen Zahl an durchgeführten Messungen wird ein signifikanter Unterschied berechnet. (P < 0,01, n = 6; Wilcoxon paired). Diese Ergebnisse basieren auf photometrischen Messungen bei 500 nm.

Zur Validierung des CO<sub>2</sub>-Nachweises wurde Kohlendioxid neben Formaldehyd mit einem kommerziellen Kit von Merck bestimmt. In Tabelle 1 sind die vorgegebenen HCHO-Konzentrationen in der Formalin-Lösung mit den tatsächlich gemessenen HCHO-Konzentrationen in der Gasphase mit der Bildungsrate von CO<sub>2</sub> korreliert.

Wie aus Tabelle 1 eindeutig ersichtlich ist, korrelieren auch die Bildungsrate von CO<sub>2</sub> mit der HCHO-Konzentration in Anwesenheit von DLc.

**Tabelle 1: Kohlendioxid-Bildungsrate über Triple Fresh (Trockenmasse = 0,4 g)**

CO<sub>2</sub>-Nachweis mittels Aquamerck® Kohlensäure (kalklösend) -Test

HCHO Lösung (%)	Gasphase (µMol/l)	CO <sub>2</sub> (mg/l h)
2,7	1,1*	4,2**
0,9	0,39	0,43
0,3	0,17	0,4

\*korrigierte Werte gegenüber Prüfbericht zu 1.

\*\*Differenzwerte aus DLc und DLs (Diagramme hier nicht dargestellt!)

### Abbau von Formaldehyd

In der hier vorgegebenen Versuchsanordnung wird Formaldehyd aus einer 0,3% igen, 1 % igen und 2,7 % igen HCHO-Lösung innerhalb von einer Stunde stark abgebaut beziehungsweise resorbiert. Die Formaldehydkonzentration in dem Kontrollversuch ohne TF wird dagegen in allen Fällen weitaus schwächer reduziert. Nach 16 Stunden Reaktionszeit ist Formaldehyd bei DLc

# Schwerpunkt

nahezu vollständig verschwunden. Im Versuch mit der 1 % igen Lösung ist Formaldehyd kaum mehr nachweisbar. Auch hier sind die DLs-Werte jeweils höher als bei den DLc-Experimenten. (Daten hier nicht dargestellt)

## Kinetik

Bei katalytischem Abbau ist eine lineare Abnahme der Substanz nachzuweisen. Im Gegensatz hierzu beobachtet man bei einer Resorption eine asymptotische Annäherung an einen Minimalwert. Die Linearisierung kann dem gemäß vom Ausgangswert nach Tabelle 1 bis zu dem 16-Stundenwert vorgenommen werden.

## Bestimmung der Katalyse-Konstanten

Damit ergibt sich für die graphische Ermittlung der Katalyse-Konstanten K nach dem sogenannten *Lineweaver-Burk*-Diagramm folgende Zahlenmatrix:

Konz. HCHO	C (µMol/l)	1/C (l/µMol)	Abbaurrate Δ V <sub>K</sub> (µMol/l h)	Δ 1/ V <sub>K</sub> (1h/ µMol)
	1,1	0,91	0,003	333
	0,39	2,6	0,0013	769
	0,17	5,9	0,001	1000

Über Linearisierung wird K ermittelt und ergibt nach oben angegebener Berechnungsbasis für die hier beschriebene heterogene Katalyse des HCHO mit DuraAir® „Dura Loop“  $K = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ .

## 4-Wochen-Versuch

### Olfaktorische Bestimmung

Die Tabelle 2 zeigt die olfaktorische Bestimmung des betrachteten Raumes durch mehrere Testpersonen, die unabhängig voneinander prüften. Dabei wurde die Geruchsintensität in einer Skala von 0 (nicht wahrnehmbar) bis 6 (extrem stark) sowie die hedonische Wirkung in einer Skala von -4 (äußerst unangenehm) über 0 (weder noch) bis +4 (äußerst angenehm) bewertet. Außerdem wurde der Eindruck der Prüfer zur Geruchscharakteristik (zum Beispiel eklig, beißend, stechend, aromatisch und andere) festgehalten. Die Bestimmung ist dabei immer

eine subjektive Einschätzung der jeweiligen Testperson.

Wie in Abbildung 2 gezeigt, ist der Gesamt-VOC-Wert ohne Berücksichtigung der Glykolverbindungen insgesamt niedrig und steigt im „Feldversuch“ 24 Stunden nach Einbringen des Teppich-

**Tabelle 2: Olfaktorische Bestimmung** (in Anlehnung an VDI 3881)

Parameter	0-Wert 14.11.02 (ohne Teppich)	24-Std. 18.11.02 (mit Teppich)	240-Std. 27.11.02 (mit Teppich)	28-Tage 16.12.02 (mit Teppich)	0-Wert 18.12.02 (ohne Teppich)
Geruchsintensität*	3	2	2-3	2	1
Hedonische Wirkung**	-1	0	+1	+1	0
Geruchsart/ Geruchscharakteristik	stechend, süßlich, aromatisch	aromatisch	aromatisch, frisch und angenehm	aromatisch, frisch und angenehm	aromatisch

*Geruchsintensität	**Hedonische Wirkung
0=nicht wahrnehmbar	-4 äußerst unangenehmer Geruch
1=sehr schwach	-3
2=schwach	-2
3=deutlich	-1
4=stark	0 weder noch
5=sehr stark	+1
6=extrem stark	+2
	+3
	+4 äußerst angenehmer Geruch

(Fischer et al. 2000)

bodens geringfügig, insbesondere durch die zusätzlichen Emissionen von Alkan-Kohlenwasserstoffen, aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie von Alkoholen an. Die gefundenen Glykolverbindungen wurden bei TVOC-Berechnung nicht berücksichtigt, weil diese offensichtlich nicht durch eine Quelle im Innenraum verursacht werden, sondern eine Kontamination von außerhalb des Raumes sind. Insgesamt ist der berechnete TVOC-Wert sowohl nach zehn Tagen als auch nach 28 Tagen zirka 20 % niedriger als der Anfangs TVOC-Wert.

Wie in Abbildung 3 gezeigt, steigt der Gesamtgehalt an Aldehyden und Ketonen (ohne Berücksichtigung von Aceton) 24 Stunden nach Einbringen des Teppichbodens in den Prüfraum leicht an, sinkt dann stetig bis nach 28 Tagen auf etwa die Hälfte des Anfangswertes.

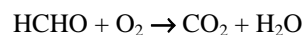
Formaldehyd zeigt hierbei eine stetige lineare Abnahme; allerdings auf niedrigem Niveau (von 26 µg/m<sup>3</sup> auf 10 µg/m<sup>3</sup>). Die Acetaldehyd-Konzentration steigt 24 Stunden nach Einbringen des dura Air®-Teppichbodens leicht an, allerdings von einem niedrigen Ausgangswert (11 µg/m<sup>3</sup>) und sinkt dann nach 10 Tagen bis nach 28 Tagen um die Hälfte des Anfangswertes. (Abbildung 3)

## Diskussion der Ergebnisse und kurze Beurteilung

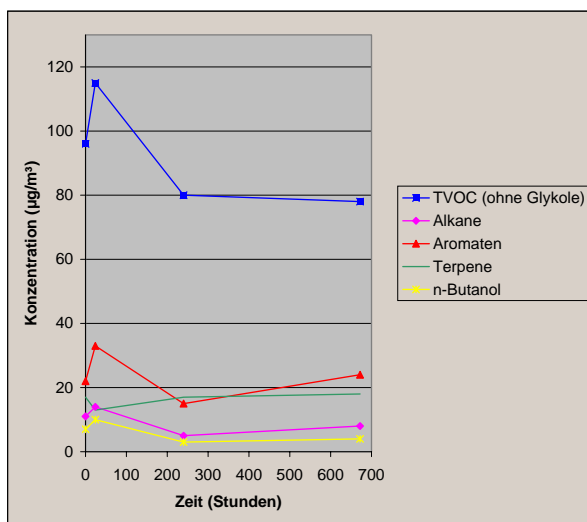
Ausnahmslos wird von allen Testpersonen die Abnahme der ansonsten geruchlich feststellbaren Innenraumbelastungen bestätigt. Nach vier Wochen wird die Innenraumluft in den Räumen mit lose verlegtem duraAir®-Teppich übereinstimmend als „frisch“ bezeichnet.

Basierend auf der sensorischen Beurteilung wird mittels Labormessungen gezeigt, dass duraAir® unter realen Innenraumbedingungen zur Abnahme verschiedener leicht flüchtiger organischer Verbindungen wie Formaldehyd und Acetaldehyd führt. Zumindest im Fall von Formaldehyd ergibt sich darüber hinaus die für Katalysatoren geforderte **lineare** Abnahme der Innenraumluftkonzentration. (Abbildung 3)

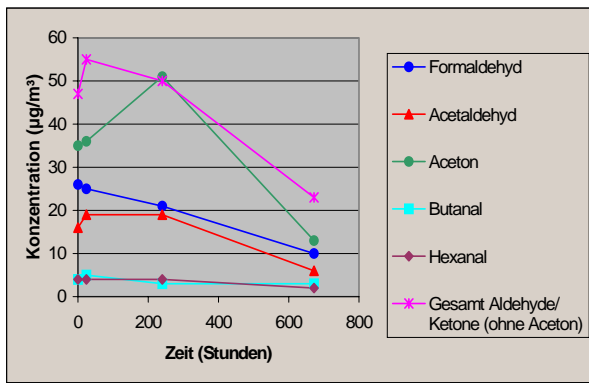
Damit ist allerdings der gewünschte katalytische Effekt nach der Reaktionsgleichung



des oxidativen Abbaus von Formaldehyd noch nicht bewiesen.



**Abbildung 2:** Summen-Konzentrationen und relevanter VOC's aus dem „Feldversuch“ mit duraAir®-Produkt



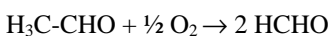
**Abbildung 3:** Konzentrationsverlauf nachgewiesener Aldehyde und Ketone aus dem „Feldversuch“ mit duraAir®-Produkt

Plausibilität und Validität der Versuchsanordnung werden durch Prüfkammeruntersuchungen bestätigt. Auch hier verursacht duraAir® die reproduzierbare Abnahme von Formaldehyd verglichen mit nicht TF-ausgestatteten Teppichböden.

Untersuchungen mit Acetaldehyd über mehrere Tage geben einen Hinweis auf die komplexe Reaktivität in der Anfangssituation bei kombinierten Innenraumbelastungen beziehungsweise -belastungen. So nimmt die Acetaldehydkonzentration bei duraAir® mit Maximum nach zehn Stunden sogar zu und verringert sich deutlich erst nach drei Tagen Expositionsdauer. Bei nicht TF ausgestatteten Teppichböden ist es genau umgekehrt.

Bei gleichzeitiger Innenraumluftbelastung von Formaldehyd und Acetaldehyd nimmt Formaldehyd zu Anfang sogar zu – mit Triple Fresh zwar auf niedrigerem Niveau, aber nahezu parallel. (Abbildung 3)

Hier entsteht zwischenzeitlich nach oxidativem Abbau von Acetaldehyd zusätzlich Formaldehyd (HCHO),



um langfristig dann ebenfalls abgebaut zu werden.

Bei den wichtigsten innenraumrelevanten leichtflüchtig organischen Stoffen (VOC) ergibt sich ein ähnlich komplexes Bild: Zu Anfang der Untersuchung zeigen sich zum Teil Konzentrationsanstiege, jedoch ein leichter Rückgang nach einem Monat Beobachtungszeitraum. Da bei dieser Versuchsreihe vor und nach Auslegen des Teppichs Kontrollwerte im selben Testraum ermittelt werden, kann es sich also nur um die Wirkung von duraAir® handeln. Zu be-

achten ist allerdings, dass bei Terpenen und Aromaten keine Reduzierung der Ausgangswerte erzielt werden kann.

Respektive der natürlichen Varianzbreiten bei dieser Art Messungen und anderer Einflüsse durch Schwankungen des Raumklimas während des Versuchszeitraumes kann bei Keto- und Aldehyd-

verbindungen eine leichte Reduzierung der Innenraumkonzentrationen festgestellt werden. (Abbildung 3)

Inwieweit der lineare Konzentrationsabfall von Formaldehyd auf katalytische Wirkung zurück zu führen ist, wird durch die Prüfkammerversuche aufgezeigt. Hier werden die Abbauprodukte nach Oxidation, Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>), nachgewiesen.

Die toxikologische sowie allergotoxikologische Bewertung wird an anderer Stelle ebenfalls bewertet. (Diel et al. 2002)

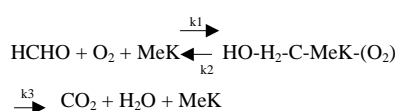
Mit den vorliegenden Untersuchungen wird gezeigt, dass das duraAir®-Produkt bei der mit Triple Fresh (TF) ausgestatteten Teppichprobe die für Formaldehyd (HCHO) ausgelobten Eigenschaften des katalytischen Abbaus aufweist:

1. Abbau des gasförmigen Formaldehyd (HCHO) zu Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>)
2. Katalytischer Abbau in der heterogenen Phase.

Mit der durchgeführten Nachweismethode wird eine plausible und valide Versuchsanordnung entwickelt, die sich auch für die Prüfung anderer Schadstoffe wie Nikotin, Stickstoff-/Schwefelhaltige Kohlenwasserstoffe (KW) eignet.

TF wird in der Produktbeschreibung der japanischen Hersteller als Mehrkomponentenkatalysator (Deodorant) beschrieben (nicht veröffentlichte Daten – Suminoe 2002), der aus einer organischen Stickstoffverbindung und Metallkomplexen besteht. Danach reagiert HCHO sowohl in einer irreversiblen Kondensationsreaktion und wird zudem an den Metallkomplexen oxidativ zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O abgebaut.

Zusammengefasste Reaktion:



Da keine weitere Literatur zur Charakterisierung von TF vorliegt, wird die untersuchte Teppich-Charge auf einer Glasplatte in den luftdichten Reaktor (Exsikkator) gebracht und die Emissionen unter verschiedenen Schadstoffexpositionen getestet.

Die im diskontinuierlichen Batch-Verfahren gemessenen CO<sub>2</sub>- und HCHO-Konzentrationen sind ausreichend für die Empfindlichkeit der verwendeten Methoden.

Der turbidimetrische CO<sub>2</sub>-Nachweis zeigt eine geringe Varianz verglichen mit anderen zum Beispiel acidimetrischen Bestimmungsmethoden von Merck. Erstere ist damit also in jedem Fall der geeignetere CO<sub>2</sub>-Nachweis. Der Vorteil bei der Merck-Methode liegt darin, dass CO<sub>2</sub> und HCHO aus ein und derselben wässrigen Vorlage bestimmt werden können.

Da die Versuchsanlage erfolgreich durch die „Barytfilter“ von dem Außenluft-CO<sub>2</sub> abgetrennt werden kann, soll auch eine geplante „kontinuierliche“ Methode angewandt werden. Hierbei können die RK-Bedingungen konstant gehalten werden. Da Sauerstoff (O<sub>2</sub>) im vorliegenden diskontinuierlichen Versuch naturgemäß abnimmt hat das erheblichen Einfluss auf die Reaktionsabläufe; insbesondere bei den längeren RK-Zeiten.

Die von den TF-Herstellern beschriebenen komplexen RKn spiegeln sich in den vorliegenden Ergebnissen wider. So kann die geforderte lineare Abnahme zumindest in den ersten Stunden nicht aufgezeigt werden. Bei der Messung des HCHO-Abbaus in Abbildung 3 wird bei den vorliegenden Versuchen bereits nach einer Stunde RK-Zeit eine relativ starke Abnahme gemessen, die mit der resorptiven Wirkung aufgrund der großen Oberfläche der Teppichproben zu begründen ist.

Erwartungsgemäß sind bei den Teppichproben mit Katalysator die Abbauraten immer deutlich erhöht verglichen mit den Teppichproben ohne Katalysator. Die CO<sub>2</sub>-Werte bei den Proben ohne Katalysator sind lediglich zu Anfang teilweise erhöht (Daten sind hier nicht dargestellt). Ein weiterer Anstieg, wie bei dem „reinen“ Katalysator, kann im 3-Tageversuch ebenfalls nicht nachgewiesen werden. Eine Erklärung für dieses Phänomen kann derzeit nicht gegeben werden, ist aber wahrscheinlich methodisch zu begründen.