Neue Möglichkeiten Chloranisole in Materialien analytisch zu erfassen

Martina Clemens-Ströwer[1], Jörg Thumulla[2], Helen Wellhöfer[2]

[1] Sachverständigenbüro für Baubiologie
[2] anbus analytik GmbH

1. Einleitung

Im Rahmen gerichtlicher Beweissicherungsverfahren bei älteren Fertighäusern stellt sich wiederholt die Frage, auf welche Bauteile bzw. Materialien vorhandene Geruchsbelastungen zurückzuführen sind und welche davon im Rahmen einer Sanierung entfernt oder anderweitig behandelt werden müssen, um die Geruchsbelastung dauerhaft zu beseitigen.

Eine besondere Bedeutung kommt hierbei den Chloranisolen zu. Sie sind meistens für den charakteristischen muffig-modrigen Geruch älterer Fertighäuser verantwortlich. Einzelne Chloranisole weisen außerordentlich niedrige Geruchsschwellen auf und können bereits bei Raumluftkonzentrationen im Bereich weniger ng/m³ geruchlich wahrgenommen werden. Gleichzeitig lassen sich Chloranisole mit geeigneten analytischen Verfahren auch in diesem niedrigen Konzentrationsbereich zuverlässig in der Raumluft nachweisen.

Der analytische Nachweis einer Chloranisolbelastung in der Raumluft beantwortet jedoch noch nicht die Frage, welche Bauteile oder Materialien für die festgestellte Raumluftbelastung verantwortlich sind.

Gerade diese Quellenzuordnung ist für die Beurteilung erforderlicher Sanierungsmaßnahmen von erheblicher Bedeutung. Dabei muss insbesondere unterschieden werden zwischen Materialien, die selbst Chloranisole in geruchlich relevanten Mengen freisetzen, und solchen, die lediglich sekundär mit den Geruchsstoffen beaufschlagt wurden.

Bei Untersuchungen von Materialien aus Wand- und Deckenkonstruktionen zeigte sich, dass geruchlich teilweise deutlich auffällige Baustoffe wie Gipskartonplatten, künstliche Mineralfaserdämmstoffe (KMF) oder Spanplatten mit konventionellen analytischen Verfahren nicht immer hinreichend erfasst werden konnten. Trotz eines sensorisch eindeutig chloranisoltypischen Geruchs gelang der direkte analytische Nachweis mittels Lösemittelextraktion mit anschließender GC/MS-Analyse oder mittels Headspace-GC/MS teilweise nicht oder nur unzureichend.

Damit zeigte sich eine Diskrepanz zwischen der sensorisch feststellbaren Geruchsaktivität eines Materials und dessen analytischer Charakterisierung mit den bisher eingesetzten konventionellen Verfahren.

2. Problem der Quellenzuordnung

Als Zwischenlösung wurden Luftproben aus Hohlräumen von Wand- und Deckenkonstruktionen auf TENAX gesammelt und anschließend mittels Thermodesorption

und GC/MS untersucht. Hierdurch konnten beispielsweise unterschiedliche Chloranisolkonzentrationen in Außen- und Innenwandkonstruktionen nachgewiesen und einzelne Konstruktionsbereiche hinsichtlich ihrer Emissionsrelevanz voneinander abgegrenzt werden.



Foto 1 und 2: Probenahme auf TENAX aus Wänden in einem Fertighaus



Eine eindeutige Zuordnung der nachgewiesenen Chloranisole zu einzelnen innerhalb der Konstruktion vorhandenen Materialien – beispielsweise Gipskartonplatte, KMF-Dämmstoff oder Spanplatte – war damit jedoch nicht möglich.

3. Micro-Chamber-Untersuchung als neuer methodischer Ansatz

Seit Anfang 2026 wird daher ein Untersuchungsverfahren eingesetzt und weiterentwickelt, bei dem kleine Mengen von Materialproben unter definierten Bedingungen in einer Micro-Chamber untersucht werden.

Das Prinzip unterscheidet sich grundlegend von einer klassischen Materialextraktion. Nicht primär der Gesamtgehalt der Chloranisole im Baustoff steht im Vordergrund, sondern die Frage, welche Chloranisole unter definierten Bedingungen aus dem Material in die Gasphase freigesetzt werden und damit auch geruchlich relevant sind.



Foto 3: Probenahmestelle in einer Außenwand



Foto 4: entnommene Materialproben aus einer Giebelwand

Die aus der Materialprobe emittierten Verbindungen werden aus der Gasphase auf einem geeigneten Adsorbens (hier TENAX) gesammelt und anschließend mittels Thermodesorption und GC/MS analysiert. Auf diese Weise können auch geringe Emissionen geruchsaktiver Chloranisole erfasst werden.

Bei der klassischen Materialextraktion liegt die Bestimmungsgrenze für Chloranisole in der Regel bei ca. 100 µg/kg. Materialien welche direkt mit Holzschutzmitteln behandelt sind und bei denen damit auch die höchsten Konzentrationen an Chloranisolen zu erwarten sind (Primärquellen) zeigen üblicherweise Konzentrationen im Bereich dieser Bestimmungsgrenze bis maximal dem 5 – 10-fachen davon. Die Konzentrationen in Sekundärquellen liegen

normalerweise unterhalb dieser Bestimmungsgrenze. Damit ist mit dieser Methode schon für Primärquellen nur eine sehr grobe Differenzierung der Belastung möglich. Sekundärquellen können nicht bezüglich ihrer Belastung unterschieden werden.

Bei der Micro-Chamber-Methode werden die Chloranisole thermisch aus dem Material ausgetrieben und, teilwiese über Stunden hinweg, kontinuierlich auf dem Tenax-Röhrchen aufkonzentriert. Es wird also nicht der Massengehalt, sondern das Emissionspotential ermittelt. Bezogen auf das eingewogene Material kann hier eine Bestimmungsgrenze von ca. 1 ng/kg erreicht werden, die jedoch nicht direkt mit der Bestimmungsgrenze der Extraktionsmethode ins Verhältnis gesetzt werden kann. Ein Vergleich des Messbereichs ist jedoch möglich. Liegt der Messbereich der Extraktionsmethode, ausschließlich für die Ermittlung von Primärquellen, bezogen auf die Bestimmungsgrenze bei einem Faktor von 10 so können mit der Micro-Chamber-Methode selbst Sekundärquellen mit einem Faktor von 100-1000 differenziert werden.

Tabelle 1: Chloranisolbelastungen in Sekundärquellen

Konzentrationen an 2,4,6-Trichloranisol [ng/kg]			
	in Gipskarton	**in Dämmwolle**	**in Spanplatten**
Maximum:	1136	161	143
Minimum:	1	0,3	0,9
90. Perzentil:	97	107	72
95. Perzentil:	329	141	135
Mittelwert:	80	26	24

4. Praktische Durchführung der Micro-Chamber-Untersuchung

Für die Untersuchung werden repräsentative Teilproben der einzelnen Materialschichten getrennt in die Micro-Chamber eingebracht. Die Materialprobe wird dort unter festgelegten Prüfbedingungen exponiert. Die aus dem Material in die Gasphase freigesetzten Chloranisole werden mit einem definierten Gasstrom aus der Kammer ausgetragen und auf einem TENAX-Adsorptionsröhrchen angereichert. Anschließend erfolgt die analytische Bestimmung mittels Thermodesorption und GC/MS.

Entscheidend ist, dass mit diesem Verfahren nicht der Gesamtgehalt eines Chloranisols im Material bestimmt wird, sondern die unter den gewählten Prüfbedingungen in die Gasphase freigesetzte Stoffmenge. Damit wird ein für die geruchliche Quellenzuordnung besonders relevanter Parameter erfasst.

Die konkreten Prüfparameter – insbesondere Probenmenge bzw. exponierte Probenoberfläche, Chambervolumen, Prüftemperatur, Gasstrom, Konditionierungszeit, Probenahmedauer und Probenahmevolumen – werden für die Untersuchungsserie einheitlich festgelegt und sind bei der Interpretation der Ergebnisse zu berücksichtigen. Die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Konzentrationen in ng/m³ beziehen sich auf die unter diesen Prüfbedingungen erzeugte Chamberluft und sind nicht mit Raumluftkonzentrationen gleichzusetzen.

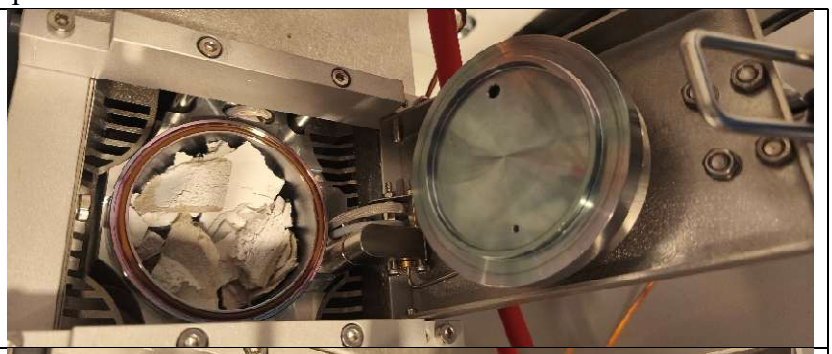
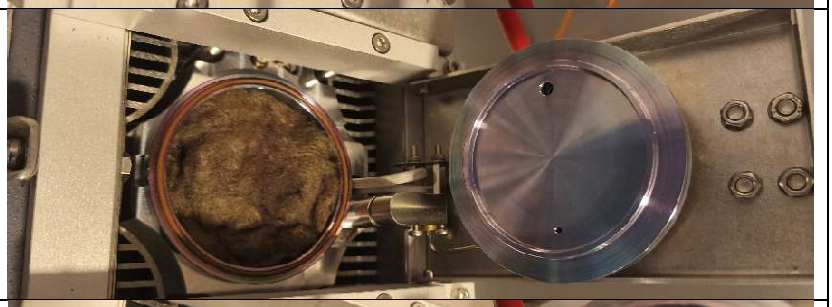
Ein wesentlicher praktischer Vorteil des Verfahrens besteht darin, dass für die Untersuchung nur geringe Materialmengen erforderlich sind. Dadurch können einzelne Schichten eines Bauteilaufbaus getrennt beprobt und untersucht werden.

So lassen sich beispielsweise

- Gipskartonplatten,
- Spanplatten bzw. Holzwerkstoffe,
- KMF-Dämmstoffe,
- Tapeten und Beschichtungen sowie
- weitere Materialien eines Wand- oder Deckenaufbaus

separat hinsichtlich ihrer Chloranisolemission charakterisieren.

Tabelle 2: Präparierte Materialproben in der Micro-Chamber

Gipskarton	
Dämmwolle	
Spanplatte	

Damit eröffnet die Micro-Chamber-Untersuchung die Möglichkeit, die sensorische Auffälligkeit eines Materials mit der unter definierten Prüfbedingungen bestimmten Freisetzung geruchsaktiver Chloranisole zu verknüpfen und einzelne Emissionsquellen innerhalb komplexer Bauteilaufbauten gezielter zu identifizieren.

Für die sachverständige Bewertung ist dies insbesondere deshalb relevant, weil sich daraus eine differenziertere Grundlage für die Entscheidung ableiten lässt, welche Bauteile im Rahmen einer Geruchssanierung tatsächlich entfernt oder behandelt werden müssen und welche Materialien gegebenenfalls im Gebäude verbleiben können.

Nachfolgend sind die Ergebnisse der sensorischen Bewertung von Materialproben aus einem Untersuchungsprojekt durch drei zertifizierte Geruchsprüfende sowie die Ergebnisse der chemisch-analytischen Untersuchung mittels Micro-Chamber vergleichend dargestellt.

Probe	**Entnahmestelle / Material**	**TCA [ng/m³]**	**TeCA [ng/m³]**	**PCA [ng/m³]**	***Geruchs-wert***	***Geruchs-intensität des chloranisol-typischen Geruchs***
M1	Arbeitszimmer Südwand – Gipskarton	**20**	**2.000**	80	*210*	*2,5*
M2	Arbeitszimmer Südwand – KMF braun	**29**	**2.300**	1.270	*245*	*2,2*
M3	Arbeitszimmer Westwand – KMF gelb	**4**	**1.000**	**9.000**	*106*	*2,7*
M4	Arbeitszimmer Südseite – Spanplatte	**230**	**48.110**	**6.930**	*4929*	*1,5*
M5	Küche Ostwand – Gipskarton	**197**	**6.600**	**7.530**	*762*	*2,7*
M6	Küche Ostwand – KMF	**35**	**4.160**	**4.480**	*436*	*2,0*
M7	Küche Ostwand – Spanplatte	**57**	**11.350**	**12.110**	*1169*	*2,0*
M8	Südwand neben Haustür – Gipskarton	**13**	**1.790**	1.270	*186*	*2,7*
M9	Südwand neben Haustür – KMF	**6**	**1.100**	2.080	*114*	*1,3*
M10	Wohnzimmer Nordwand – Gipskarton	**92**	**8.020**	**11.500**	*853*	*1,2*
M11	Wohnzimmer Nordwand – KMF	**5**	**561**	847	*59*	*2,0*

Probe	Entnahmestelle / Material	TCA [ng/m³]	TeCA [ng/m³]	PCA [ng/m³]	*Geruchs-wert*	*Geruchs-intensität des chloranisol-typischen Geruchs*
M12	Wohnzimmer Nordwand – Spanplatte	**36**	**7.680**	**9.500**	*790*	*0,8*
M13	KIZI westl. Giebelwand – Gipskarton	**6**	**337**	1.150	*37*	*0,3*
M14	KIZI, westl. Giebelwand – KMF	< 4	**341**	1.480	*35*	*0*
M15	KIZI westl. Giebelwand – OSB-Platte	**37**	**2.220**	780	*241*	*0*
M16	Schlafzimmer Ost, Giebelwand Gipskarton	**5**	**184**	536	*21*	*2,2*
M17	Schlafzimmer Ost, Giebelwand – KMF	< 4	**70**	100	*7*	*0,5*
M18	Küche Decke – Gipskarton	< 4	**329**	354	*33*	*0,3*
M19	Küche Decke – KMF	< 4	**200**	200	*20*	*2,0*

5. Rechnerisch ermittelter Geruchswert

Für die Berechnung wurden die im BVS-Standpunkt „Geruchssanierung Fertighäuser“ (2/2022) angegebenen experimentellen Geruchsschwellen herangezogen. Für 2,4,6-Trichloranisol (TCA) werden Geruchsschwellen von von 2 bis 5 ng/m³, für 2,3,4,6-Tetrachloranisol (TeCA) von 10 bis 100 ng/m³ und für Pentachloranisol (PCA) 2.200 ng/m³ aufgeführt. Für die vorliegende Berechnung wurden für TCA 2 ng/m³, für TeCA 10 ng/m³ und für PCA 2.200 ng/m³ angesetzt. Damit werden für TCA und TeCA jeweils die niedrigeren Geruchsschwellenwerte verwendet.

Der Geruchswert wurde rechnerisch ermittelt. Hierzu wurde für jede nachgewiesene Verbindung der Quotient aus der analytisch bestimmten Konzentration und der jeweiligen Geruchsschwelle (ODT_{50}) gebildet. Die Einzelquotienten wurden anschließend zum Geruchswert der jeweiligen Probe addiert.

Ein Geruchswert von 1 entspricht rechnerisch einer additiv ermittelten Ausschöpfung der zugrunde gelegten Geruchsschwellen von 100 %. Werte > 1 weisen darauf hin, dass die nachgewiesenen Chloranisole in ihrer Summe in einem geruchlich relevanten

Konzentrationsbereich vorliegen. Bei einem Geruchswert < 1 liegt die rechnerisch ermittelte Gesamtbelastung unterhalb der zugrunde gelegten Geruchsschwelle.

Eine geruchliche Wahrnehmung ist bei Geruchswerten < 1 weniger wahrscheinlich, kann jedoch nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden. Die zugrunde gelegten Geruchsschwellen stellen statistische Kenngrößen dar. Darüber hinaus lässt sich die Wahrnehmung eines Stoffgemisches nicht vollständig durch eine additive Betrachtung der Einzelkomponenten abbilden.

6. Sensorisch ermittelte Geruchsintensität

Die Intensität des chloranisoltypischen Geruchs der Materialproben wurde durch drei zertifizierte Geruchsprüfende bestimmt. Hierzu wurden die in Aluminiumfolie verpackten Materialien in einem geruchsneutralen Umfeld geöffnet und unmittelbar sensorisch begutachtet.

Die Bewertung der Geruchsintensität erfolgte anhand einer sechsstufigen Intensitätsskala von 0 bis 5. Zur Standardisierung der Intensitätsbewertung sind den einzelnen Intensitätsstufen Referenzgerüche mit unterschiedlichen Konzentrationen von n-Butanol zugeordnet. Mit zunehmender n-Butanol-Konzentration steigt die wahrgenommene Geruchsintensität.

Die Geruchsprüfenden vergleichen die Intensität des an der Materialprobe wahrgenommenen Geruchs mit den erlernten Intensitätsstufen der n-Butanol-Referenzskala. Dabei bedeutet 0 = kein Geruch, 1 = sehr schwach, 2 = schwach, 3 = deutlich, 4 = stark und 5 = sehr stark.

Durch die Verwendung der n-Butanol-Referenzskala wird die Bewertung der Geruchsintensität standardisiert und die Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit zwischen verschiedenen Geruchsprüfenden verbessert. n-Butanol dient dabei ausschließlich als Intensitätsreferenz. Verglichen wird somit nicht der Geruchscharakter des Chloranisolgeruchs mit dem Geruch von n-Butanol, sondern ausschließlich die Stärke der wahrgenommenen Geruchsintensität.

7. Zusammenhang zwischen analytisch abgeleitetem Geruchswert und sensorischer Geruchsintensität

Zur Prüfung eines möglichen Zusammenhangs zwischen der analytisch bestimmten Chloranisolemission und der sensorischen Wahrnehmung wurde der rechnerisch ermittelte Geruchswert der Materialproben der sensorisch bestimmten Intensität des muffig-modrigen, chloranisoltypischen Geruchs gegenübergestellt.

Da für die Fragestellung insbesondere von Interesse ist, ob mit zunehmendem analytisch abgeleitetem Geruchswert auch die sensorische Geruchsintensität tendenziell zunimmt, wurde der Zusammenhang anhand der Spearman-Rangkorrelation untersucht. Dieses Verfahren bewertet, ob höhere Geruchswerte tendenziell auch mit höheren Geruchsintensitäten einhergehen, ohne einen linearen Zusammenhang zwischen beiden Größen vorauszusetzen.

Bei Betrachtung aller 19 Materialproben zeigte sich mit einer Spearman-Rangkorrelation von $\rho = 0{,}171$ lediglich ein schwacher positiver Zusammenhang zwischen Geruchswert und sensorischer Geruchsintensität. Dieser Zusammenhang war statistisch nicht signifikant ($p = 0{,}483$).

Bei der Interpretation der Ergebnisse ist jedoch zu berücksichtigen, dass bei der sensorischen Untersuchung ausschließlich die Intensität des muffig-modrigen, chloranisoltypischen Geruchs und nicht die Gesamtgeruchsintensität der Materialien bewertet wurde. Insbesondere die untersuchten Span- und OSB-Platten wiesen teilweise einen ausgeprägten holzartigen Eigengeruch auf. Gleichzeitig wurden bei diesen Materialien zum Teil sehr hohe analytisch abgeleitete Geruchswerte festgestellt. Der materialspezifische Eigengeruch kann die Wahrnehmung des muffig-modrigen Chloranisolgeruchs überlagern bzw. maskieren. Dadurch kann der Chloranisolgeruch trotz hoher analytischer Geruchswerte sensorisch nur mit vergleichsweise geringer Intensität oder gar nicht wahrgenommen werden.

Ein vergleichbarer Effekt kann auch bei der geruchlichen Beurteilung von Räumen auftreten, in denen Chloranisole analytisch in Konzentrationen oberhalb ihrer Geruchsschwellen nachweisbar sind. Treten in solchen Räumen gleichzeitig deutlich wahrnehmbare andere Gerüche auf – beispielsweise nach Renovierungsarbeiten, während Koch- und Backvorgängen, durch Duftkerzen oder andere Raumbeduftungen sowie durch stark parfümierte Wasch- und Reinigungsmittel –, kann der charakteristische muffig-modrige Chloranisolgeruch überlagert werden und in der Raumluft zeitweise nicht mehr eindeutig wahrnehmbar sein. Die fehlende oder geringe unmittelbare Wahrnehmbarkeit des Chloranisolgeruchs in den Räumen bedeutet daher nicht zwangsläufig, dass keine geruchlich relevante Chloranisolbelastung vorliegt. Chloranisole können während eines längeren Aufenthalts an Oberflächen von Kleidung und Haaren adsorbieren. Aufgrund ihrer außerordentlich niedrigen Geruchsschwellen können bereits geringe anschließend wieder freigesetzte Mengen geruchlich wahrnehmbar sein. Nach Verlassen des belasteten Gebäudes, dem Wegfall der dort vorhandenen konkurrierenden Gerüche und mit nachlassender olfaktorischer Adaptation kann der charakteristische muffig-modrige Geruch an Kleidung und Haaren daher wieder deutlich wahrgenommen werden.

Da die Holzwerkstoffe aufgrund ihres ausgeprägten materialspezifischen Eigengeruchs sensorisch eine besondere Materialgruppe darstellen, wurde ergänzend explorativ untersucht, wie sich der Zusammenhang bei gesonderter Betrachtung dieser Materialgruppe darstellt. Bei den verbleibenden 15 Materialproben ergab sich mit einer Spearman-Rangkorrelation von $\rho = 0{,}420$ ein moderater positiver Zusammenhang. Mit zunehmendem analytisch abgeleitetem Geruchswert nimmt demnach tendenziell auch die sensorisch bestimmte Intensität des muffig-modrigen Chloranisolgeruchs zu. Der beobachtete Zusammenhang ist bei der vorliegenden Stichprobengröße statistisch nicht signifikant ($p = 0{,}119$) und daher als explorativer Hinweis auf einen möglichen Zusammenhang zu bewerten, der anhand eines größeren Probenkollektivs weiter untersucht werden sollte.

Die Ergebnisse zeigen zugleich, dass analytisch abgeleiteter Geruchswert und sensorische Geruchsintensität nicht gleichgesetzt werden können. Während der Geruchswert die unter den festgelegten Prüfbedingungen analytisch erfasste Freisetzung der untersuchten Chloranisole

unter Berücksichtigung ihrer jeweiligen Geruchsschwellen beschreibt, kann die sensorische Wahrnehmung zusätzlich durch materialspezifische Eigengerüche und Überlagerungseffekte beeinflusst werden. Gerade bei Materialien mit ausgeprägtem Eigengeruch kann die chemisch-analytische Untersuchung daher Informationen über die Chloranisolbelastung liefern, die durch eine alleinige sensorische Untersuchung nicht oder nur eingeschränkt erfasst werden.

Die sensorische Bewertung und die chemisch-analytische Untersuchung liefern damit komplementäre Informationen und ermöglichen in ihrer Kombination eine fundiertere und sicherere Beurteilung der Chloranisolbelastung von Materialien.

8. Fachliche Einordnung der Änderungen

Die Micro-Chamber-Untersuchung erweitert die Möglichkeiten der Quellenzuordnung bei Chloranisolbelastungen, weil einzelne Materialschichten getrennt hinsichtlich der, unter definierten Prüfbedingungen freigesetzten, Chloranisole untersucht werden können. Dadurch lassen sich emissionsrelevante Materialien innerhalb komplexer Wand- und Deckenaufbauten gezielter identifizieren.

Die chemisch-analytische Untersuchung ersetzt die sensorische Geruchsprüfung nicht. Beide Verfahren erfassen unterschiedliche Aspekte der Geruchsbelastung: Die Micro-Chamber beschreibt die Freisetzung ausgewählter Chloranisole unter definierten Prüfbedingungen, während die sensorische Prüfung die tatsächlich wahrgenommene Intensität und den Geruchscharakter erfasst. Insbesondere bei Materialien mit ausgeprägtem Eigengeruch können beide Ergebnisse voneinander abweichen.

Die bisher untersuchte Probenzahl ist noch begrenzt. Die vorliegenden Ergebnisse sind deshalb als explorativ zu bewerten. Weitere Untersuchungen mit einem größeren und unabhängigen Probenkollektiv sowie eine weitergehende Standardisierung der Prüfbedingungen sind erforderlich, um die Aussagekraft und Reproduzierbarkeit des Verfahrens weiter abzusichern.

Literatur

BVS e. V. (Hrsg.): BVS-Standpunkt 2-2022 – Geruchssanierung Fertighäuser. Fachbereich Innenraumhygiene, 2022.