

Einfluss des Hitze-Druck-Dämpfens auf das optische Erscheinungsbild und das Emissionsverhalten von Eichenholz

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Modifikationsverfahren an Eichenholz untersucht. Einerseits wurde Eiche einer Hitze-Druck-Dämpfung (engl. heat-pressure steamed HPS) im Autoklaven unterzogen (Druck < 2 bar, Temperatur 120–140 °C), andererseits wurde industriell (mit Ammoniak) gedämpfte Eiche analysiert (bekannt unter dem Begriff Räuchereiche). Im Rahmen der Untersuchung wurden die Farbänderung infolge des Verfahrens und die Farbstabilität in Abhängigkeit der Bewitterungsart und -zeit bewertet. Die Proben wurden weiter hinsichtlich ihres Emissionsverhaltens untersucht. Die VOC-Emissionen (flüchtige organische Verbindung) wurden nach DIN ISO 16000 in der Emissionsprüfkammer bestimmt. Die Auswertung der VOC-Messung erfolgte mittels Gaschromatographie und Massenspektroskopie, die Bestimmung der Aldehyde erfolgte durch Flüssigchromatographie und UV-Detektion.

Die Hitze-Druck-Dämpfung führt zu einer deutlichen Farbänderung und ist hinsichtlich ihrer Erscheinung der Behandlung mit Ammoniak sehr ähnlich, weshalb sich dieses Produkt als Alternative für die traditionelle Räucherung anbietet. Im Verlauf der künstlichen und natürlichen Bewitterung kommt es zu einer Aufhellung der Produkte, im Vergleich dazu dunkeln unbehandelte Referenzprodukten deutlich nach.

Die Hitze-Druck-gedämpfte Eiche (HPS-Eiche) und die mit Ammoniak behandelte Eiche zeigen in Bezug auf die totale VOC-Emission ein ähnliches Verhalten. Bei der Betrachtung der Einzelemissionen ergeben sich jedoch deutliche Unterschiede. Die HPS-Eiche emittiert hauptsächlich Furfural (186 µg/m³ nach 28 Tagen). Bei mit Ammoniak gedämpfter Eiche wird in erster Linie Acetamid emittiert (159 µg/m³ nach 28 Tagen). Die Formaldehydemission für beide Produkte ist niedriger als 5 µg/m³. Es wird kein Formaldehyd während der beiden Prozesse gebildet.

Influence of heat pressure steaming (HPS) on the optical appearance and the emission behaviour of oak wood. *In this work we investigated oak, which was thermal treated using two different, but common procedures: On the one hand, the oak wood was heat-pressure steamed (HPS) in an autoclave (< 2 bar and 120–140 °C), on the other hand, the oak wood was fumigated with ammoniac at room temperature. The process at high pressure and temperature can be more environmental friendly as the fumigated wood as only water is needed.*

The heat-pressure steamed oak wood was investigated regarding the influence of the treatment method on the color after treatment and the color stability after artificial and outdoor weathering. The second parameter of concern was the material emissions of treated oak wood. The VOC emissions (volatile organic compounds) were measured according to DIN ISO 16000, which includes the sample preparation, the emission chambers and the measurement of VOC

by gas chromatography with mass spectrometry (GC-MS) and the aldehydes by liquid chromatography and UV-detection (HPLC-UV). Heat-pressure steamed oak and ammoniac steamed oak do not differ significantly in the total VOC emissions. However if the two procedures are compared by single components, a clear difference is visible: The main single component of heat-pressure steamed oak is furfural with a concentration of 186 µg/m³ after 28 days in the emission chamber. The most important emission of a single compound in the ammoniac steamed wood is acetamine with a concentration of 159 µg/m³ after 28 days. The formaldehyde concentrations of both wood treating procedures are lower than 5 µg/m³. During the modification treatments no formaldehyde is produced.

1 Einleitung

In Europa gewinnt Laubholz zunehmend an Bedeutung. Dabei ist es dringend erforderlich, die Wertschöpfung zu erhöhen, da der Stammholzanteil beim Laubholz deutlich geringer ist als beim Nadelholz und so bei der Verarbeitung höhere Kosten entstehen. Bei Nadelholz beträgt der nutzbare Stammholzanteil 80 %, bei Laubholz nur etwa 45 % [10]. Derzeit sind dunklere Farbtöne, wie sie beispielsweise bei Mooreiche vorliegen, in der Innenausbaubranche speziell bei Fußböden sehr gefragt. Eine Möglichkeit, diese Farbtöne zu erreichen, ist die Wärmebehandlung, bei der es zu einer deutlichen Reduzierung der Gleichgewichtsfeuchte, aber auch der mechanischen Kennwerte kommt. Durch Dämpfen mit Ammoniak oder durch Dämpfen mit Wasserdampf im Überdruck wird hinsichtlich Farbe der nahezu gleiche Effekt erreicht. Im Vergleich dazu entstehen bei der Wärmebehandlung je nach Regime Spaltprodukte, welche den pH-Wert, die Formaldehydemission, aber auch die VOC-Emission deutlich beeinflussen [10]. Diese Emissionen unterliegen im Innenbereich klaren Grenzwerten (z. B. beim Einsatz als Parkett, AgBB-Schema in Deutschland – AgBB Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten). Andererseits existiert ein Zusammenhang zwischen Behandlungsart, VOC-Emission und Pilzresistenz [10], wobei davon auszugehen ist, dass mit steigender Behandlungstemperatur auch die Pilzresistenz steigt.

Im Rahmen der Arbeit soll der Einfluss des Hitze-Druck-Dämpfens im Vergleich zum traditionellen Dämpfen mit Ammoniak auf die Farbentwicklung und die VOC-Emissionen analysiert werden.

2 Erkenntnisstand

Zum Erreichen dunklerer Farbtöne sind generell verschiedene Verfahren üblich:

- das Färben (dabei wird lediglich eine Farbänderung an der Oberfläche erreicht, das Material kann nach einiger Zeit deutliche Gebrauchsspuren aufweisen und heller werden)
- das Dämpfen mit Ammoniak
- die Wärmebehandlung (s. [10] oder [4])
- das Dämpfen im überhitzten Sattdampf (die Temperatur regelt den sich einstellenden Dampfdruck)
- das Dämpfen im Autoklaven, wobei der Druck über Stickstoff und eine gewisse Sauerstoffkonzentration gezielt gesteuert wird (es kommt nicht zu dem bei Dämpfen im Sattdampf üblichen starken Trocknen des Holzes). Dieses Verfahren ordnet sich verfahrenstechnisch zwischen dem klassischen Dämpfen und der Wärmebehandlung im Autoklav ein.

Für den Endkunden und die Attraktivität des Produktes ist der für alle Verfahren charakteristische dunkle *Farbton* entscheidend. *Bekhta* und *Niemz* [4] untersuchten den Einfluss der Temperatur und der Behandlungsdauer auf die Farbänderung bei der Wärmebehandlung, wobei eine Erhöhung der Behandlungstemperatur und eine Verlängerung der Behandlungszeit zu dunkleren Farbtönen führt. Der Zusammenhang zwischen der Holzfarbe und dem durch die thermische Degradation erfolgten partiellen Abbau der Hemicellulosen wurde u. a. von *Esteves* et al. [6] analysiert.

Eine dunkle Farbgebung kann auch durch Dämpfen erzeugt werden, welches die Eigenschaften des Holzes deutlich weniger beeinflusst. Die Farbänderung von druckgedämpftem Laubholz am Beispiel Eiche wurde ansatzweise von *Riehl* et al. [13] und ausführlicher von *Dagbro* et al. [5] beschrieben. Dämpfen ist ein in der Holzindustrie seit langer Zeit bekanntes und für verschiedene Anwendungen, wie z. B. zur Homogenisierung der Holzfarbe oder zum Abbau von Wachstumsspannungen, übliches Verfahren. Die Thematik wurde u. a. von *Kollmann* [9] und *Vorreiter* [16] analysiert. Neuere Untersuchungen gehen in diesem Zusammenhang auf *Riehl* et al. [13] zurück. Das in dieser Arbeit untersuchte Hitze-Druck-Dämpfen liegt zwischen dem klassischen Dämpfen (Temperaturen um die 100 °C) und der Wärmebehandlung (Temperaturen über 150 °C). Der Überdruck kann beim verwendeten Verfahren in gewissen Grenzen unabhängig von der Behandlungstemperatur beeinflusst werden. Beim Dämpfen sind die VOC-Emissionen, aber auch der Vergütungseffekt und die mit der Wärmebehandlung einhergehende Reduktion der Festigkeit deutlich geringer als beim Thermoholz. Beim klassischen Dämpfen werden Eigenspannungen abgebaut und es kommt zu einer gewissen Farbänderung (z. B. dem bekannten rötlichen Ton der gedämpften Buche). Die beim Thermoholz erreichten Vergütungseffekte, wie eine erhöhte Dauerhaftigkeit und Resistenz gegenüber Mikroorganismen, werden im Innenbereich zudem nicht zwingend benötigt. Im Vergleich zu den konventionellen thermischen Vergütungsarten von Laubholz werden beim Dämpfen deutlich niedrigere Temperaturen verwendet. Hitze-Druck-gedämpfte Laubholz-Produkte könnten somit eine wirtschaftlich so-

wie ökologisch attraktive und adäquate Alternative zu Thermoholz-Sortimenten darstellen. Für den Einsatz im Innenbereich sind Kenntnisse über die VOC-Emissionen und deren Abhängigkeiten mit dem Verfahren erforderlich. Bisher gibt es zu diesem Thema kaum Arbeiten. Zu Thermoholz wurden dazu Arbeiten von *Krackler* et al. [10] sowie *Wetzig* et al. [19] durchgeführt.

4 Material und Methoden

Es wurde unbehandelte Eiche (*Quercus robur* L.), Hitze-Druck-gedämpfte Eiche sowie kommerziell mit Ammoniak gedämpfte Eiche stammte aus einer anderen Provenienz als das unbehandelte und das Hitze-Druck-gedämpfte Holz. Sie wurde bzgl. der Farbmessungen und der VOC-Emissionen als Vergleichsprodukt herangezogen.

Die Eicheproben (*Quercus robur* L.) wurden industriell bei reduzierter Sauerstoffkonzentration durch Zugabe von Stickstoff in einer modifizierten Anlage zur Wärmebehandlung gedämpft. Bild 1 zeigt schematisch die Behandlungsparameter und den Verfahrensablauf. Die Holzfeuchte vor der Behandlung betrug zwischen 8 und 12 %.

4.1 Farbmessung

Für die Bewertung der Farbentwicklung und -stabilität im Rahmen verschiedener Bewitterungsverfahren wurden die Kennwerte entsprechend dem CIE-System nach DIN EN ISO11 664-4 (2012) mit einem Colorimeter Chroma Meter CR-200 der Firma Konica Minolta gemessen.

4.2 Freibewitterung

Die Farbänderung infolge natürlicher Witterungseinflüsse wurde auf dem Versuchsstand der ETH Zürich geprüft. Wobei die bekannten klimatischen Faktoren Feuchte, Sonneneinstrahlung, Temperatur und biologische Einflüsse das

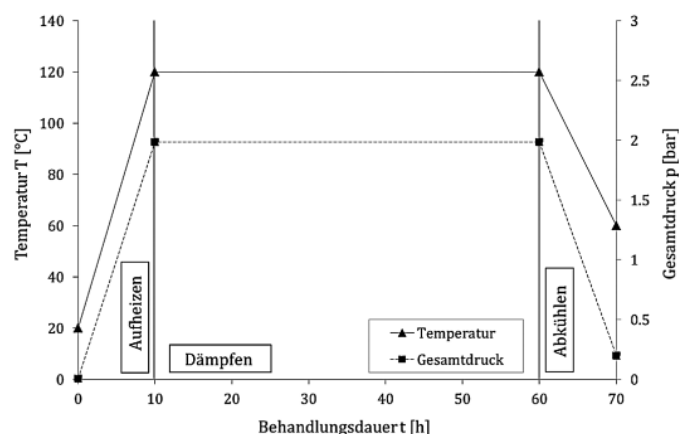


Bild 1. Verfahrensschema eines charakteristischen Hitze-Druck-Dämpfverfahrens von Holz mit den drei klassischen Phasen Aufheizen, Dämpfen und Abkühlen sowie der Temperatur- und Gesamtdruckkurve über die Behandlungsdauer
Fig. 1. Scheme of a characteristically heat pressure steam process. It shows the tree classical steps: preheating, steaming and cooling down, as well as the temperature and pressure curve

Bewitterungsverhalten beeinflussen. In einem Zeitintervall von 2, 4, 8, 12 und 20 Wochen wurde die „Vergrauung“ anhand von Farbkennwerten nach DIN EN ISO 11 664-4 (2012) ermittelt. Die Proben wurden zusätzlich fotografiert.

Vor der Farbmessung wurden die Proben jeweils wieder im Normalklima klimatisiert, um den Einfluss der Oberflächenfeuchte auf die Farbkennwerte zu kompensieren. Pro Variante wurden 60 Proben geprüft.

Zur besseren Vergleichbarkeit wurden aus den gemessenen Farbwerten die relativen Farbveränderungen

$$\Delta L = (L_{\text{behandelt}} - L_{\text{unbehandelt}}) / L_{\text{unbehandelt}} \cdot 100 \% \quad (1)$$

(analog für die Werte a und b) sowie die absolute Farbveränderung ΔE_{ab} unter Integration aller drei Farbwerte L, a und b bestimmt:

$$\Delta E_{\text{ab}} = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (2)$$

4.3 Künstliche Bewitterung (Simulation eines Innenklimas)

Die Bewitterung erfolgte mit einer Q-SUN-Prüfkammer Xenon Xe-3 der Firma Q-LAB. Je drei im Normklima konditionierte Proben der unterschiedlichen Behandlungsarten wurden in zwei aufeinanderfolgenden Zyklen geprüft. Ein Zyklus dauerte 500 Stunden. Dabei wurden die Proben bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40 %, einer Kammerlufttemperatur von 4 °C und einer Oberflächentemperatur von höchstens 70 °C und einer permanenten Bestrahlungsleistung von 0,37 W/m² bei einer Wellenlänge von 340 nm ausgesetzt. Pro Variante wurden 36 Messpunkte für die farbliche Entwicklung ausgewertet.

4.4 Analyse der Emissionen

Um die Emissionen zu bestimmen, wurden die Prüfkörper gemäß ISO 16000 stirnseitig mit Aluklebeband abgeklebt und danach in die Emissionsprüfkammer eingelagert. Die emissionsoffene Fläche betrug 0,075 m², die Luftaustauschrate 3 h⁻¹. Die Prüfungen wurden bei 23 °C und 50 % relative Luftfeuchte durchgeführt (ISO 16000-9). Am 3. und am 28. Tag der Prüfung wurden jeweils zwei

Luftproben à 5 l entnommen. Diese wurden auf Tenax[®] adsorbiert und mittels Thermodesorption und Gaschromatographie mittels Massenspektrometer analysiert (ISO 16000-6). Für die Aldehyd-Analysen wurden jeweils 60 l Luftprobe am 3. und 28. Tag entnommen und auf DNPH-Kartuschen adsorbiert. Diese wurden extrahiert und mittels Flüssigchromatographie mit UV-Detektor analysiert (ISO 16000-3).

5 Versuchsergebnisse

5.1 Farbkennwerte

Tabelle 1 zeigt die Farbkennwerte. Das Hitze-Druck-gedämpfte Holz hat einen dunkelbraunen Farbton analog zu dem mit Ammoniak behandelter Eiche, wobei sich die Kennwerte nur leicht unterscheiden.

Im Vergleich zum Ausgangszustand sank bei der Hitze-Druck-gedämpften Eiche der Helligkeitswert L* und der Gelbanteil, bzw. der Farbkennwert b* um fast ein Drittel, der Rotanteil änderte sich mit einer Abnahme von 7,9 % nur gering. In Bezug auf die mit Ammoniak behandelte Eiche kommt es bei der Hitze-Druck-gedämpften Eiche somit zu einer ähnlichen Entwicklung bzgl. Helligkeit und Gelbanteil. In Bezug auf den Rotanteil ergeben sich deutliche Unterschiede, was aber subjektiv mit dem Auge kaum wahrgenommen wird [11]. Allgemein kann gesagt werden, dass die Farbveränderungen infolge der Hitze-Druck-Behandlung trotz der geringen Temperaturen von 120 °C sehr ausgeprägt sind und visuell einen ähnlichen Effekt wie bei der Behandlung mit Ammoniak erzeugen. Sie lassen sich ansatzweise vergleichen mit Farbveränderungen bei thermischen Behandlungen bei deutlich höheren Temperaturen, wobei hier die Prozessparameter, die Holzart und teilweise die anatomische Richtung zu beachten sind. *Esteves et al.* [6] erreichten bei einer vergleichbaren Behandlung jedoch mit 190 °C bei 12 h Behandlungszeit für Kiefer eine relative Farbveränderungen in der tangentialen Ebene von $\Delta L = 34,8 \%$, $\Delta a = 78,6 \%$ und $\Delta b = 5,7 \%$, wobei gesagt werden muss, dass die Resultate in der genannten Studie stark streuen, was sich speziell auf die anatomischen Schnittrichtungen bezieht und somit auch die Vergleichbarkeit limitiert. Bei einer Untersuchung von *Dagbro et al.* [5], bei welcher auch mit überhitztem Dampf und Dampf unter Druck gearbeitet wurde, ergeben sich im

Tabelle 1. Farbkennwerte des Holzes vor der Bewitterung, 1 unbehandelt, 2 Hitze-Druck-gedämpft, 3 Ammoniak-behandelt
Table 1. Values of colors of the wood before the weathering, 1 Reference, 2 Heat-Pressure steamed, 3 Ammonium steamed

	Helligkeit L* (0 = schwarz, 100 = weiss)			Farbkennwert a*			Farbkennwert b*		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Mittelwert	66,76	47,75	42,94	7,18	6,61	4,55	20,54	14,50	11,97
Standardabweichung	2,32	2,23	2,61	0,59	0,75	0,59	0,61	1,53	1,45
Relative Farbänderung $\Delta L, \Delta a, \Delta b$ [%]		28,37	35,6		7,9	36,6		29,4	41,7
Absolute Farbveränderung ΔE_{ab} (Hitze-Druck-behandelt) = 20,0									
Absolute Farbveränderung ΔE_{ab} (Ammoniak-behandelt) = 25,5									

Vergleich zur hier vorgestellten Arbeit deutlich stärkere Farbveränderungen. Für Kiefer bei einer Hitzebehandlung (160 °C) unter Dampfdruck wurde eine Farbänderung von $\Delta E = 58,31$ erzielt, also deutlich höher als die erhaltenen Werte in dieser Studie von $\Delta E = 20$, was in diesem Zusammenhang wiederum auf die Prozessparameter und auf die Holzart zurückzuführen ist.

5.2 Farbstabilität nach natürlicher und künstlicher Bewitterung

Die Bilder 2 und 3 quantifizieren die Farbe und beschreiben die Farbänderung innerhalb des Farbraums. Die unbehandelten Proben zeigen während den ersten 8 Wochen Freibewitterung die stabilsten Werte gegenüber einer UV-induzierten Farbänderung. Die Hitze-Druck-gedämpften Proben und die geräucherten Prüfkörper hellen stark auf. Die Steigungen der Helligkeitswerte über die Dauer der Freibewitterung verlaufen in den ersten 8 Wochen nahezu parallel. Während die unbehandelten Proben bereits nach 8 Wochen stark abdunkeln, verhalten sich die Helligkeitswerte der anderen Prüfkörper erst nach 12 Wochen rückläufig. Die geräucherten Eichenproben sind nach Abschluss der Messperiode am hellsten, die unbehandelten am dunkelsten, während die Kennwerte zur Helligkeit der

Tabelle 2. Farbveränderung ΔE_{ab} infolge natürlicher und künstlicher Bewitterung

Table 2. Colorchange ΔE_{ab} depending on the natural and artificial weathering

	Natürliche Bewitterung (20 Wochen)	Künstliche Bewitterung (1000 h)
Referenz ΔE_{ab}	23,28	8,93
Hitze-Druck-behandelt ΔE_{ab}	10,84	1,40
Ammoniak-behandelt ΔE_{ab}	16,77	12,40

Hitze-Druck-gedämpften Proben zwischen den Vergleichswerten liegen. Das Abdunkeln der Prüferien in der zweiten Phase der Freibewitterung ist auf eine Verschmutzung und Besiedlung durch Schimmelpilze zurückzuführen. Dabei ist für alle drei Varianten festzustellen, dass trotz einer unterschiedlichen Farbveränderung im Verlauf der Bewitterung (Tabelle 2) die Farbe nach der Bewitterung für alle Proben nahezu gleich ist und dem bekannten Grauton entspricht, welcher für unbehandelte Holzfassaden typisch ist.

Entsprechend Tabelle 2 kann man sagen, dass die absolute Farbveränderung für alle drei Varianten infolge der künstlichen Bewitterung im gleichen Bereich liegt, was aber optisch nicht mit dem Erscheinungsbild der verschiedenen Varianten korrespondiert. Diese ist teilweise auf gegenläufige Entwicklungen hinsichtlich der Parameter L, a und b zurückzuführen (Bild 3). Die unbehandelten Proben werden um weniger als 10 % dunkler, die Hitze-Druck-gedämpften um 20 % und die geräucherten um etwa 15 % heller. Interessant ist, dass nach 500 h die Änderung der Helligkeitswerte aller Serien stagniert. Bei gleichbleibender Strahlungsintensität ist optisch kein weiterer Ab- bzw. Umbau von farbgebenden Holzbestandteilen zu beobachten. Im Unterschied zur natürlichen Bewitterung werden die Reaktionsprodukte der photochemischen Umwandlung nicht ausgewaschen.

Die farbliche Entwicklung von Holzoberflächen steht in engem Zusammenhang mit dem photochemischen Abbau der Holzbestandteile. Eine Zusammenfassung zu diesen Prozessen findet sich z. B. bei George [7], wobei die wesentliche Voraussetzung für die photochemische Degradation die Absorption von Licht darstellt. Infolge dessen werden die Moleküle in einen angeregten Zustand überführt und über verschiedene Reaktionswege bilden sich Phenoxyradikale, verbunden mit einer Kettenspaltung oder der Bildung neuer chromophorer Gruppen. Die niedermolekularen Reaktionsprodukte sind wasserlöslich und können entsprechend ausgewaschen werden. Bei einer natürlichen Bewitterung erfolgt im Anschluss daran eine Besiedlung der Oberfläche durch holzverfärbende Pilze und eine Ablagerung von Schmutz und Staubpartikeln. Entsprechend den Bildern 3 und 4 erfolgt dieser chemische Umbau auf der Oberfläche relativ rasch zu Beginn der Bewitterung, wobei die entsprechende Farbänderung nach ca. 5 Monaten Freibewitterung abgeschlossen ist. Jedoch ist davon auszugehen, dass sich die Farbveränderung unter Praxisbedingungen deutlich länger gestalten kann. Bei un-

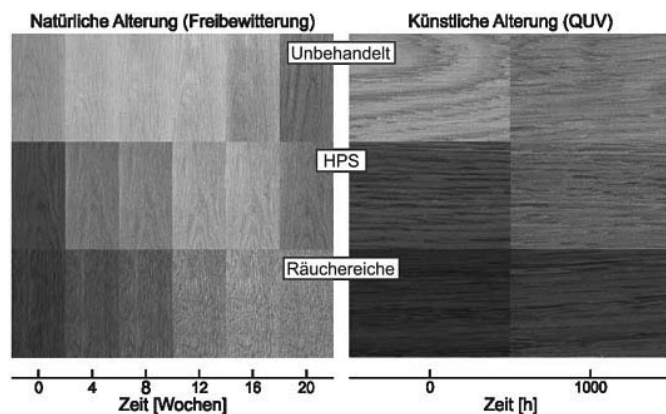


Bild 2. Farbänderung nach Freibewitterung (links) und nach künstlicher Bewitterung (rechts)

Fig. 2. Color changes after outdoor weathering (left) and artificial weathering (right)

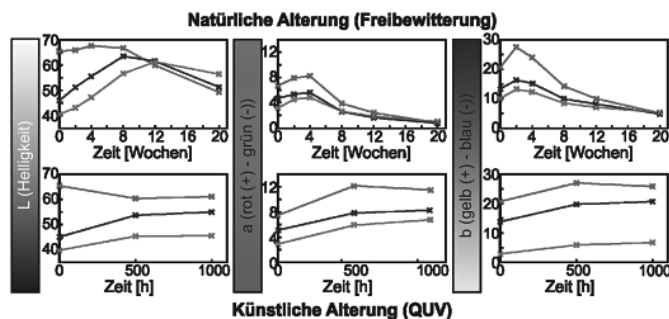


Bild 3. Farbkennwerte nach natürlicher und künstlicher Bewitterung (Innenklima) (rot Referenz, blau HPS, grün geräuchert)

Fig. 3. Color parameters of natural and artificial weathering (indoor climate) (red reference, blue HPS, green ammoniac smoked)

behandelten Holzfassaden konnte durch *Volkmer* und *Höltzchi* [15] nachgewiesen werden, dass die farbliche Veränderung je nach Exposition teilweise 3 Jahre andauern kann, bis eine Stabilisierung eintritt. Die Farbstabilität des Hitze-Druck-gedämpften Holzes kann diesbezüglich teilweise mit thermisch behandeltem Holz verglichen werden. Dabei lässt sich für unbehandeltes Holz bei klimatischer Belastung feststellen, dass es zu Beginn der Exposition zu einer Zunahme der Farbigekeit kommt (Parameter a und b steigen), im Gegensatz dazu hellt sich das Hitze-Druck-behandelte Holz ähnlich wie thermisch behandeltes Holz auf (L-Wert steigt). Die Ergebnisse entsprechen den Beobachtungen von *Ahaji* et al. [3], welche für Buche- und Fichte-proben mit unterschiedlicher thermischer Behandlung ähnliche Farbverläufe bei künstlicher Bewitterung ermitteln konnten. *Ayadi* et al. [2] führten eine Analyse zur Farbstabilität von thermisch modifiziertem Eschen-, Buchen- und Kiefernholz durch. Dabei zeigte sich, dass die thermisch modifizierten Varianten deutlich UV-stabiler waren als die Referenzproben. Dies entspricht nicht dem Hitze-Druck-behandeltem Holz in dieser Studie, welches tendenziell sogar eine höhere Empfindlichkeit gegenüber UV-Strahlung zeigt als die unbehandelten Referenzproben (s. Tabelle 2).

5.3 Analysen der VOC-Emissionen

In Bild 4 ist das Emissionsverhalten der untersuchten Varianten beschrieben. Die TVOC-Konzentrationen der Referenzprobe, Eiche unbehandelt, beträgt am 3. Tag in der Emissionsprüfkammer $203 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und nach 28 Tagen $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Die Emissionswerte sind hier als Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ angegeben, diese entsprechen aber auch der flächenspezifischen Emissionsrate q_A ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \text{ h}$), da die flächenspezifische Luftdurchflussrate $q = 1 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ h})$ beträgt. Hauptsächlich besteht die Emission aus Essigsäure und aus einer geringen Konzentration Furfural, beide Substanzen sind bei unbehandelter Eiche zu erwarten. Die Essigsäure wie auch das Furfural haben ihren Ursprung in der Zersetzung der acetylierten Hemicellulose [8]. Die Summe der Aldehyde liegt am dritten Tag bei $26,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und am 28. Tag bei $12,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für die Referenzprobe Eiche unbehandelt. Die Formaldehyd-Konzentration der Referenzprobe ist mit einer Konzentration von $5,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ im Vergleich zum Grenzwert der deutschen Chemikalienverbotsverordnung von $124 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sehr tief.

Die durch das Hitze-Druck-Dämpfen thermisch vergütete Eiche weist nach dem 3. Tag in der Emissionsprüfkammer eine TVOC-Konzentration von $781 \mu\text{g}/\text{m}^3$, nach 28 Tagen $323 \mu\text{g}/\text{m}^3$ auf. Die Werte von Essigsäure und Furfural steigen im Vergleich zu den unbehandelten Referenzproben stark an. Beides sind Spaltprodukte der thermisch nicht stabilen acetylierten Hemicellulosen, welche in Laubholz in höheren Konzentrationen als in Nadelholz vorkommen [8]. Am dritten Tag beträgt die Konzentration von Essigsäure bei Hitze-Druck-gedämpfter Eiche $389 \mu\text{g}/\text{m}^3$ im Vergleich zu $179 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bei unbehandelter Eiche. Die Konzentration von Furfural beträgt $463 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bei Hitze-Druck-gedämpfter Eiche und $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bei unbehandelter Eiche. Dazu kommen bei Hitze-Druck-gedämpfter Eiche erhöhte Emissionen von Furanen und Essigsäuremethylester dazu, welche jeweils Derivate von Furfural und Essigsäure darstellen.

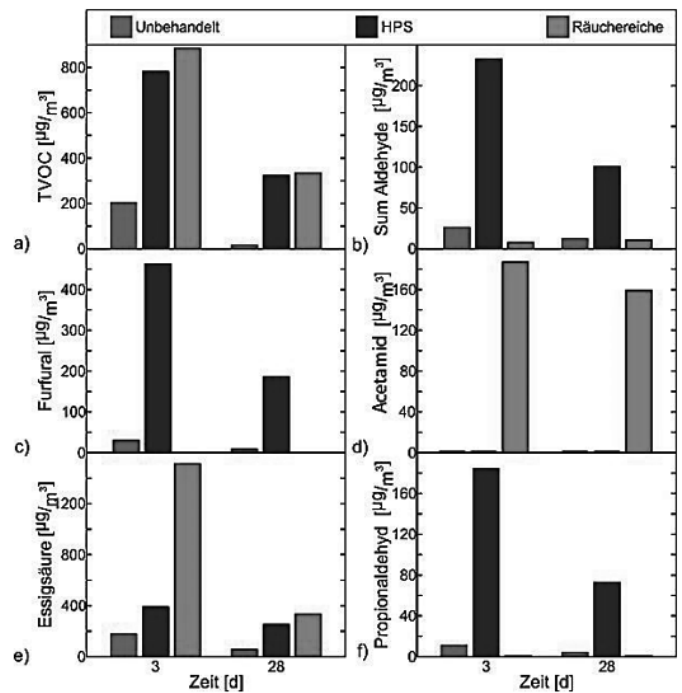


Bild 4. Emissionsverhalten der analysierten Behandlungsarten, Summenparameter der flüchtigen organischen Komponenten (a), Summe der Aldehyde (b), typische Einzelemissionen in Abhängigkeit der Behandlungsmethode der Eiche: Furfural (c), Acetamid (d), Essigsäure, eine Emission welche schon in der Referenz vorkommt (e) und Propionaldehyd, welche wiederum eine Emission ist, die durch die Behandlung entsteht (f)

Im Vergleich zur Hitze-Druck-gedämpften Eiche wurden mit Ammoniak gedämpfte Eichenproben gemessen. Nach dem 3. Tag in der Emissionsprüfkammer beträgt die TVOC-Konzentration $884 \mu\text{g}/\text{m}^3$, nach 28 Tagen $334 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Verglichen mit den Hitze-Druck-gedämpften Eichenproben ist kein Unterschied der TVOC-Konzentration zu sehen. Sehr stark angestiegen ist die Emission der Essigsäure, die bei dieser Probe nach drei Tagen eine Konzentration von $1512 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und nach 28 Tagen $335 \mu\text{g}/\text{m}^3$ beträgt. In [1] wird die Holzfeuchte als entscheidender Faktor des Emissionsverhalten von Essigsäure diskutiert. Es wird angenommen, dass durch die Reaktion von Ammoniak und Essigsäure zu Ammoniumacetat das Nebenprodukt Wasser die Holzfeuchte zusätzlich erhöht. Zusätzlich kommt Acetamid in einer erhöhten Konzentration von $187 \mu\text{g}/\text{m}^3$ vor, wobei die Emission nach 28 Tagen immer noch $159 \mu\text{g}/\text{m}^3$ beträgt. Zwischen Eingang und Messung wurden die Proben gasdicht verpackt gelagert. Die kleine Konzentrationsabnahme von Acetamid zwischen Tag 3 und 28 weist auf ein Gleichgewicht hin. Es ist anzunehmen, dass die Acetamid-Konzentration nur langsam sinkt. Das Vorkommen von Acetamid in Ammoniak-gedämpfter Eiche ist nicht unbekannt und wurde bereits in [1] diskutiert. Furfural-Emissionen wurden bei den mit Ammoniak gedämpften Parkettlamellen nicht nachgewiesen.

Die detektierten Emissionen entstehen als Degradationsprodukte der Hemicellulosen bei sauren Bedingungen im Holz. In [12] und [8] werden diese Emissionen für thermisch modifiziertes Nadelholz analysiert, wobei für Fichte 17–53 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Essigsäure und 14–23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Furfural nachgewiesen werden. Da in Laubholz die acetylierten Hemicellulosen in höheren Konzentrationen vorliegen, ist auch die Konzentration der emittierten Zerfallsprodukte größer.

Die Analyse der Aldehyde zeigt bei Hitze-Druck-gedämpfter Eiche eine hohe Konzentration an Propionaldehyd. Dies ist offensichtlich ein Aldehyd, das im Prozess der thermischen Vergütung entsteht. Der Wert beträgt 72,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nach 28 Tagen in der Emissionsprüfkammer. Bei den mit Ammoniak gedämpften Eichenproben sind die Emissionen der Aldehyde sehr gering und es gibt keine weiteren auffälligen Substanzen.

Bei allen analysierten Proben ist die Formaldehydabgabe gering. Formaldehyd entsteht in einem natürlichen Zersetzungsprozess aus den Hauptkomponenten des Holzes: Cellulose, Hemicellulosen und Lignin. Die Konzentration der analysierten Luftproben liegt nach *Roffael* [14] bei Buche und Kiefer schon zu Beginn unter 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, nachdem sich dann eine Gleichgewichtskonzentration von ca. 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ einstellt.

Mit der Methode nach ISO 16000-6 und dem Adsorbens Tenax TA wird Ammoniak, welches offensichtlich auch als Geruchsemission vorhanden ist, aufgrund der leichtflüchtigen Eigenschaften nicht erfasst.

6 Schlussfolgerungen

Die Behandlung von Eiche durch eine Hitze-Druck-Dämpfung führt zu einer deutlichen Farbänderung. Es kommt zu einer Abdunkelung, welche mit dem Erscheinungsbild von geräucherter Eiche vergleichbar ist. Dieser Umstand wird deutlich durch die Helligkeitswerte L und die Gelbwerte b belegt. Darüber hinaus ist auch die Farbveränderung infolge der künstlichen und natürlichen Bewitterung zwischen geräucherter und Hitze-Druck-gedämpfter Eiche sehr ähnlich. Diese Materialeigenschaften führen zum dem Schluss, dass die Hitze-Druck-Dämpfung von Eiche eine umweltfreundliche Alternative zur Behandlung mit Ammoniak darstellt und speziell für Anwendungen im Parkettbereich geeignet ist.

Hinsichtlich des Emissionsverhaltens gibt es deutliche Unterschiede zwischen Hitze-Druck-gedämpfter und mit Ammoniak gedämpfter Eiche. Infolge der Behandlungstemperatur beim Hitze-Druck-Dämpfen entstehen Furfural und Furan sowie Propionaldehyd. Essigsäure konnte dabei ebenfalls in großen Konzentrationen gemessen werden.

Furfural und auch Furan entstehen als Degradationsprodukte der Hemicellulosen bei sauren Bedingungen im Holz, was bei der Hitze-Druck-Dämpfung von Eiche der Fall ist. Im Gegensatz dazu stellt sich bei der Behandlung mit Ammoniak eine stark basische Umgebung ein und die Hemicellulosen können sich somit nicht zu Furfural abbauen.

Acetamid als VOC-Emission ist vermutlich auf eine Reaktion zwischen den Ammoniakdämpfen infolge der Behandlung und der holzeigenen Essigsäure zurückzuführen.

Literatur

- [1] *Aehlig, K., Weidlich, S., Zönnchen, E.*: Untersuchungen zum Emissionsverhalten geräucherter Eiche. *holztechnologie* 52 (2011), Nr. 4, S. 24–28.
- [2] *Ayadi, N., Lejeune, F., Charrier, F., Charrier, B., Merlin, A.*: Color stability of heat-treated wood during artificial weathering. *Holz als Roh- und Werkstoff* 61 (2003), S. 221–226.
- [3] *Ahajji, A., Diouff, P. N., Aloui, F., Elbakali, I., Perrin, D., Merlin, A., George, B.*: Influence of heat treatment on antioxidant properties and colour stability of beech and spruce wood and their extractives. *Wood Science and Technology* 43 (2009), No. 1, pp. 69–83.
- [4] *Bekhta, P., Niemz, P.*: Effect of high temperature on the change in color, dimensional stability and mechanical properties of spruce wood. *Holzforschung* 57 (2003), S. 539–546.
- [5] *Dagbro, O., Tornaiainen, P., Karlsson, O., Morén, T.*: Colour responses from wood, thermally modified in superheated steam and pressurized steam atmospheres. *Wood Material Science & Engineering* 5 (2010), No. 3, pp. 211–219.
- [6] *Esteves, B., Velez Marques, A., Domingos, I., Pereira, H.*: Heat-induced colour changes of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globulus*) wood. *Wood Science and Technology* 42 (2008), No. 5, pp. 369–384.
- [7] *George, B., Suttie, E., Merlin, A., Deglise, X.*: Photodegradation and Photostabilisation of Wood-The State of the Art, *Polymer Degradation and Stability* 88 (2004), pp. 268–274.
- [8] *Hyttine, M., Masalin-Weijo, M., Kalliokoski, P., Pasanen, P.*: Comparison of VOC emissions between air-dried and heat-treated Norway spruce (*Picea abies*), Scots pine (*Pinus sylvestris*) and European aspen (*Populus tremula*) wood. *Atmospheric Environment* 44 (2010), pp. 5028–5033.
- [9] *Kollmann, F.*: *Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe*. Berlin u. a.: Springer 1951.
- [10] *Krackler, V., Unger, W., Richter, S., Wetzig, M., Hofmann, T., Retfalvi, T., Niemz, P.*: Einfluss der Technologie und verfahrenstechnischer Parameter auf die Pilzresistenz und chemischen Eigenschaften von industriell wärmebehandeltem Nadel- und Laubholz. *Forstarchiv* 84 (2013), H. 3, S. 81–92.
- [11] *Lorenz, T.*: *Physikalisch-mechanische Eigenschaften von im Autoklaven gedämpftem Laubholz*. Bachelorarbeit, Berner Fachhochschule 2013.
- [12] *Manninen, A. M., Pasanen, P., Holopainen, J. K.*: Comparing the VOC emissions between air-dried and heat-treated Scots pine wood. *Atmospheric Environment* 36 (2002), pp. 1763–1768.
- [13] *Riehl, T., Welling, J., Frühwald, A.*: *Druckdämpfen von Schnittholz*. Arbeitsbericht 2002/01. Hamburg: Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Institut für Holzphysik 2002.
- [14] *Roffael, E.*: Volatile organic compounds and formaldehyde in nature, wood and wood based panels. *Holz als Roh- und Werkstoff* 64 (2006), Iss. 2, pp. 144–149.
- [15] *Volkmer, T., Höltschi, Chr.*: Holzfassaden verändern ihre Farbe. *Applica* 5 (2009), S. 2–5.
- [16] *Vorreiter, L.*: *Holztechnologisches Handbuch, Band II: System Holz-Wasser-Wärme, Holz Trocknung, Dämpfen und Kochen, Spanlose Holzverformung*. Wien: Georg Fromme & Co. 1958.
- [17] *Wetzig, M., Niemz, P.*: Farbänderung bei Freibewitterung. *Holz Zentralblatt*, Stuttgart, (2012), S. 103–104.
- [18] *Wetzig, M., Sieverts, T., Bergemann, H., Niemz, P.*: Mechanische und physikalische Eigenschaften von mit nach dem Vakuumpress-Trocknungsverfahren thermisch behandeltem Holz. *Bauphysik* 34 (2012), H. 1, S. 1–10.

[19] *Wetzig, M., Kraft, R., Roffael, E., Schmutz, A., Huber, Ch., Niemz, P.*: Untersuchungen zum Einfluss ausgewählter verfahrenstechnischer Parameter auf die VOC Emission und ausgewählte physikalisch-mechanische Kennwerte wärmebehandelten Holzes. *Holztechnologie* 53 (2012), H. 2, S. 24–30.

Danksagung

Die Arbeit wurde vom Schweizerischen Fonds zur Förderung der Wald-und Holzforschung gefördert.

Autoren dieses Beitrages:

Prof. Dr. rer. nat. Thomas Volkmer
Chemikerin FH Regula Moser
BSc. Thomas Lorenz
Prof. Dr. phil. nat. Urs von Arx,
Bernere Fachhochschule Architektur, Holz und Bau
Solithurnstrasse 102, CH-2500 Biel 6

Dr. Philipp Hass
Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Peter Niemz
ETH Zürich, Institut für Baustoffe, Arbeitsgruppe Holzphysik,
Schafmattstr. 6, CH-8093 Zürich