

Aus dem Institut für Hygiene und Umweltmedizin  
der Medizinischen Fakultät Charité – Universitätsmedizin Berlin

DISSERTATION

Produktion von leichtflüchtigen organischen Substanzen  
(MVOC) durch Schimmelpilze

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doctor medicinae (Dr. med.)

vorgelegt der Medizinischen Fakultät  
Charité – Universitätsmedizin Berlin

von

Christoph - Bernward Brattig

aus Berlin

Gutachter: 1. Prof. Dr. med. H. Rüden  
2. Prof. Dr. med. R. R. Schumann  
3. Prof. Dr. med. V. Mersch-Sundermann

Datum der Promotion: 19.11.2010



# Inhaltsverzeichnis

	<b>Tabellen- und Abbildungsverzeichnis</b>	<b>III</b>
<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Einführung	1
1.2	Eigenschaften der Schimmelpilze	2
1.3	Häufig vorkommende Schimmelpilze	4
1.4	Gesundheitliche Bedeutung	4
1.5	Vorgehen bei Verdacht auf Schimmelpilzbelastung	6
1.6	MVOC (Microbial Volatile Organic Compounds)	7
1.7	MVOC-Nachweismethoden	10
1.8	Gesundheitliche Relevanz der MVOC	11
	<b>Zielstellung</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>Material und Methoden</b>	<b>14</b>
2.1	Eingesetzte Schimmelpilze	14
2.2	Nährmedien	15
2.3	Weitere verwendete Materialien	16
2.4	Liste der analysierten MVOC	17
2.5	Versuchsvorbereitung	19
2.5.1	Prüfkammer	19
2.5.2	Schimmelpilze	19
2.5.3	Herstellung der Sporensuspension	19
2.5.4	Beimpfung der Tapete	20
2.5.5	Wachstumsphase	21
2.6	Beschreibung der Probenahme	22
2.6.1	Probenahmeintervalle	24
2.7	Versuchsablauf und -umfang	25
2.8	Ermittlung der Wiederfindungsraten	26
2.9	Bestimmung der Leerwerte	28

2.10	Überprüfung bzw. Ausschluss von mikrobiellen Kontaminationen	28
2.11	Gaschromatographie	28
2.12	Berechnungen der MVOC Emissionsraten	29
2.13	Auswertung und Statistik	30
2.14	Messunsicherheit	31
<b>3</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>33</b>
3.1	MVOC Häufigkeiten innerhalb einer Schimmelpilzart	33
3.1.1	<i>Penicillium brevicompactum</i>	33
3.1.2	<i>Aspergillus versicolor</i>	35
3.1.3	<i>Eurotium amstelodami</i>	37
3.1.4	<i>Chaetomium globosum</i>	39
3.2	Emissionsraten nach Schimmelpilzgattung bzw. -art und -stamm	41
3.2.1	<i>Pencillium brevicompactum</i>	42
3.2.2	<i>Aspergillus versicolor</i>	44
3.2.3	<i>Eurotium amstelodami</i>	46
3.2.4	<i>Chaetomium globosum</i>	48
3.3	MVOC-Häufigkeiten bei den vier untersuchten Schimmelpilzgattungen	49
3.4	MVOC Emissionsraten der vier untersuchten Schimmelpilzgattungen	51
3.5	Leerwerte	53
<b>4</b>	<b>Diskussion</b>	<b>55</b>
4.1	Vergleich der Wild- und Laborstämme	57
4.2	Variationsbreiten in den Wiederholungsversuchen	60
4.3	Markersubstanzen	61
4.4	Verhältnis Menge zu Häufigkeit	64
4.5	Innenraumquellen für MVOC	65
4.6	Emissionsraten und errechnete Innenraumluftkonzentrationen	67
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>70</b>
<b>6</b>	<b>Literatur</b>	<b>72</b>

## Tabellen- und Abbildungsverzeichnis

Tab.1-1	Wachstumsbedingungen ausgewählter Schimmelpilze	3
Tab.1-2	Mykosen beim Menschen	5
Tab.1-3	WHO Klassifikation nach Flüchtigkeit organischer Substanzen	7
Tab.1-4	Ausgewählte MVOC mit Geruchsschwelle und Geruchsnote	11
Tab.2-1	Übersicht über die verwendeten Schimmelpilze	14
Tab.2-2a	Charakteristika der im Versuch verwendeten Pilze	15
Tab.2-2b	Charakteristika der im Versuch verwendeten Pilze	15
Tab.2-3	Liste der analysierten MVOC mit Mengenangaben in Stamm- und Dotierlösung	18
Tab.2-4	Anzahl der verwertbaren Versuchsdurchläufe je Pilzart	26
Tab.2-5	Mittelwerte (ng/Rohr) und relative Standardabweichung in % bezogen auf die Versuche mit Dotierlösung und Tapete, ohne Pilz	31
Tab.3-1	Liste der nicht produzierten MVOC	33
Tab.3-2	Emissionsmengen schematisch von 5 <i>Penicillium brevicompactum</i> Stämmen auf Rauhfasertapete	42
Tab.3-3	Mittelwerte in ng/Rohr und relative Standardabweichungen (rel.Stabw.) in % der produzierten MVOC für 5 <i>Penicillium brevicompactum</i> Stämme	43
Tab.3-4	Emissionsmengen schematisch von 5 <i>Aspergillus versicolor</i> Stämmen auf Rauhfasertapete	44
Tab.3-5	Mittelwerte in ng/Rohr und relative Standardabweichungen (rel.Stabw.) in % der produzierten MVOC für 5 <i>Aspergillus versicolor</i> Stämme	45
Tab.3-6	Emissionsmengen schematisch von 5 <i>Eurotium amstelodami</i> Stämmen auf Rauhfasertapete	46
Tab.3-7	Mittelwerte in ng/Rohr und relative Standardabweichungen (rel.Stabw.) in % der produzierten MVOC für 5 <i>Eurotium amstelodami</i> Stämme	47
Tab.3-8	Emissionsmengen schematisch von 5 <i>Chaetomium globosum</i> Stämmen auf Rauhfasertapete	48
Tab.3-9	Mittelwerte in ng/Rohr und relative Standardabweichungen (rel.Stabw.) in % der produzierten MVOC für 5 <i>Chaetomium globosum</i> Stämme	49
Tab.3-10	Häufigkeiten der MVOC Produktion im Vergleich der Schimmelpilzgattungen	50
Tab.3-11	Emissionsmengenvergleich innerhalb einer Woche zwischen den Schimmelpilzgattungen	52
Tab.3-12	Mittlere Leerwerte des Beprobungssystems mit Rauhfasertapete (in ng/Rohr) und entsprechende relative Standardabweichungen (in %)	53
Tab.4-1	Durchschnittliche Häufigkeit der Produktion eines MVOC auf die Anzahl der von einer Spezies in Summe produzierten MVOC bezogen	59
Tab.4-2	Ausgewählte MVOC zur Indikation eines intramuralen Schimmelpilzbefalles	62

Tab.4-3	Auswahl einiger von Schimmelpilzen produzierter Alkohole	63
Tab.4-4	Auswahl einiger von Schimmelpilzen produzierter Aromaten	63
Tab.4-5	Auswahl einiger von Schimmelpilzen produzierter Ester, Alkane und Aldehyde	63
Tab.4-6	Auswahl einiger von Schimmelpilzen produzierter Furane	63
Tab.4-7	Auswahl einiger von Schimmelpilzen produzierter Ketone	63
Tab.4-8	Auswahl einiger von Schimmelpilzen produzierter Terpene	64
Tab.4-9	Auswahl einiger von Schimmelpilzen produzierter Thioverbindungen	64
Tab.4-10	Vereinfachte Bewertungsübersicht als Summe von Menge und Häufigkeit	65
Tab.4-11	Nicht(mikro)biologische Innenraumquelle von ausgewählten „M“VOC, Literaturstudie Schleibinger et al.(2004)	67
Tab.4-12	Berechnete Innenraumluftkonzentration auf den Ergebnissen der Laborversuche basierend	69
Abb.2-1	Beimpfte Raufasertapete in Prüfkammer	20
Abb.2-2	Dichtungsring im Schliff des Prüfkammerunterteiles	21
Abb.2-3	Verschluss der Prüfkammer	22
Abb.2-4	Skizze des Versuchsaufbaus	23
Abb.2-5	Swagelok Verbinder mit Teflondichtungen	23
Abb.2-6	Glasstopfen mit angeschlossenem Zulauf und Gewinde für Tenax Röhren	24
Abb.2-7	Angeschlossene Prüfkammern während des Versuches	25
Abb.2-8	Abgedichtete Beimpfungsstelle für Eichlösung	27
Abb.3-1	Emissionsspektrum von 5 <i>Penicillium brevicompactum</i> Stämmen auf Raufasertapete	34
Abb.3-2	Chromatogramm <i>Penicillium brevicompactum</i>	35
Abb.3-3	Chromatogramm <i>Aspergillus versicolor</i>	36
Abb.3-4	Emissionsspektrum von 5 <i>Aspergillus versicolor</i> Stämmen auf Raufasertapete	37
Abb.3-5	Emissionsspektrum von 5 <i>Eurotium amstelodami</i> Stämmen auf Raufasertapete	38
Abb.3-6	Chromatogramm <i>Eurotium amstelodami</i>	39
Abb.3-7	Emissionsspektrum von 5 <i>Chaetomium globosum</i> Stämmen auf Raufasertapete	40
Abb.3-8	Chromatogramm <i>Chaetomium globosum</i>	41
Abb.3-9	Chromatogramm Leerwert des ersten Durchlaufes	54



# 1 Einleitung

## 1.1 Einführung

Der Mensch verbringt mehr als 80 % des Tages in Innenräumen (Taschenatlas Umweltmedizin 2000). Hieraus ergibt sich die große Bedeutung eines gesunden Innenraumklimas für den Menschen. Das physikalische Klima wird durch Temperatur, relative Luftfeuchte, Luftaustausch, Luftgeschwindigkeit, Beleuchtung und Schallentwicklung bestimmt. Das Behaglichkeitsfeld bezüglich Temperatur und Luftfeuchte liegt dabei zwischen 19-24°C und 30-70% relativer Luftfeuchtigkeit. Für Wohnräume wird eine Luftwechselzahl von 0,5-1,0h<sup>-1</sup> empfohlen, wobei die Luftgeschwindigkeit nicht über 0,25m/s liegen sollte, um Zugerscheinungen zu vermeiden (Mersch-Sundermann 1999). Die erforderliche Luftwechselzahl wird aber durch die Einführung von Energiesparmaßnahmen, z.B. dicht schließende Fenster beeinträchtigt (Fiedler 1997).

Die Innenraumluftqualität unterliegt vielen Einflüssen. Negativeinflüsse können aus der äußeren Umgebung in Innenräume gelangen (z.B. Autoabgase), sie können aus verwendeten Baumaterialien emittiert werden (z.B. Lösungsmittel, Holzschutzmittel). Durch Raumluftechnische Anlagen wird das Innenraumklima entscheidend mitbestimmt (Temperatur, Luftfeuchtigkeit, bei Kontamination auch Bakterien und Pilze). Den größten Einfluss übt allerdings der Mensch selber auf seine Umwelt aus durch seine Stoffwechselprodukte (z.B. CO<sub>2</sub>) und Aktivitäten (z.B. Rauchen, Lüftungsgewohnheiten, Kochen). Er ist gleichzeitig auch über den Respirationstrakt eine der Hauptemissionsquellen für Mikroorganismen im Innenraum (Mersch-Sundermann 1999). Gesundheitliche Beeinträchtigungen gehen häufig aber auch von Allergenen in Innenräumen aus. Hier seien beispielhaft Milben, Tierepithelien und Schimmelpilze genannt, wobei letztere gehäuft hauptsächlich bei Nutzungs- oder Baumängeln auftreten, die zu einer zu geringen Lüftung und erhöhter Luftfeuchtigkeit führen.

## 1.2 Eigenschaften der Schimmelpilze

Schimmelpilze stellen keine systematisch abgegrenzte, einheitliche Gruppe von Pilzen dar. Es werden vielmehr Fadenpilze aus mehreren Pilzgruppen (Zygomycetes, Ascomycetes, Fungi imperfecti) unter diesem Begriff zusammengefasst. Nicht zur Gruppe der Schimmelpilze zählen z.B. Hefen und Dermatophyten (Hautpilze). Allen Schimmelpilzen ist ein grundlegendes Bauprinzip und ihre Funktion im ökologischen System als Destruenten gemein, womit sie eine wichtige Stellung zur Erhaltung des ökologischen Gleichgewichtes einnehmen.

Das Myzel der Schimmelpilze besteht aus Zellfäden, den sogenannten Hyphen. Diese werden in der Wachstumsphase des Pilzes ausgebildet und sind meist farblos, wodurch sie ungefärbt meist nur schwer erkennbar sind. Ihre auffällige Färbung erhalten die Schimmelpilze erst in der Sporulationsphase durch die häufig gefärbten und in großer Zahl vorhandenen Sporen. Diese sind in der Regel aufgrund ihrer geringen Größe (meist zwischen 3-20µm) auch alveolargängig. Schimmelpilze besitzen kein Chlorophyll und sind somit nicht zur Photosynthese befähigt, so dass sie auf organisch gebundenen Kohlenstoff aus der Umgebung angewiesen sind.

Schimmelpilze sind ubiquitär vorkommend, vornehmlich im Erdboden und auf Pflanzen, aber auch in Innenräumen und Wohnbereichen. Hier können sie sogar, wie Pasanen et al. 1997 zeigten, in normalem Hausstaub wachsen, wenn auch erst bei relativ hohen Feuchtigkeiten (84-86% rel. Luftfeuchte). Unterschiedliche Baumaterialien zeigen unterschiedliche Toleranz gegen eine Besiedlung mit Schimmelpilzen. Ab einer relativen Feuchte von 90% und bei Temperaturen über 15°C konnte jedoch von Ritschkoff et al. (2000) auf vielen verschiedenen Baumaterialien ein Wachstum von Schimmelpilzen gezeigt werden. Um das Vorkommen in Innenräumen beurteilen zu können, müssen immer vergleichende Betrachtungen zur umgebenden Außenluft durchgeführt werden, da Schimmelpilze nicht nur in den Innenräumen vorhanden sind, sondern auch in die Innenräume hineingelüftet werden können. Die Aussenkonzentration der Schimmelpilze ist die wichtigste Ursache für Schimmelpilze in Innenräumen (Koch et al. 2000). Sie ist zudem von Ort, Klima, Tages- und Jahreszeit abhängig. Trautmann et al. (2005) konnten 35 verschiedene Schimmelpilzgattungen bzw. Arten in Wohnungen ohne nachweisbaren Schimmelpilzbefall detektieren.

## Wachstumsvoraussetzungen

Schimmelpilze sind anspruchslos. Sie können auf sehr unterschiedlich zusammengesetzten Substraten existieren, wobei die Hauptkohlenstoffquellen Glucose, Maltose oder Saccharose darstellen. Einige Spezies besitzen z.B. aber auch die Fähigkeit, Cellulose oder Lignin, einen Holzbestandteil, abzubauen. Zur Aufnahme der Nahrungsbestandteile ist Wasser zwingend notwendig. Daraus ergibt sich die Bedeutung des  $a_w$ -Wertes (Wasseraktivität) für das Schimmelpilzwachstum. Der  $a_w$ -Wert ist abhängig von der umgebenden Luftfeuchtigkeit, der chemischen Zusammensetzung des jeweiligen Substrates, der Temperatur und dem pH-Wert des Materials. Nach Reiß (1997) haben die meisten Schimmelpilze ihr Existenzminimum bei einem  $a_w$ -Wert von 0,80-0,85, was im Gleichgewichtszustand einer relativen Luftfeuchte von 80-85% entspricht. Korpi et al. (1998) konnten jedoch auch bei Luftfechtigkeiten von 32-33% noch schwaches Wachstum und Sporulation beobachten. Dies war abhängig von der Pilzspezies und dem Nährsubstrat. Nach optimaler Wachstumstemperatur unterscheidet man mesophile (Wachstumsoptimum 25 - 35°C), thermotolerante (Wachstumsoptimum 30 - 40°C) und thermophile (Wachstumsoptimum 35 - 55°C) Pilze. Sporen können teilweise aber auch extremere Temperaturen unbeschadet überstehen. In Tab.1-1 sind die optimalen Wachstumsbedingungen, in Bezug auf Temperatur und  $a_w$ -Wert, einiger Schimmelpilze dargestellt.

Schimmelpilz	Temperaturoptimum [°C]	$a_w$ -Wert [%]
<i>Alternaria tenuis</i>	20-30	0,85-0,99
<i>Aspergillus amstelodami</i>	23-40	0,75
<i>Aspergillus flavus</i>	35-37	0,80-0,96
<i>Aspergillus fumigatus</i>	37-43	0,85-0,99
<i>Aspergillus niger</i>	45-47	0,88-0,98
<i>Aspergillus repens</i>	25-27	0,65-0,92
<i>Aspergillus versicolor</i>	25-30	0,75-0,95
<i>Botrytis cinera</i>	22-25	0,93
<i>Chaetomium globosum</i>	18-20	Keine Angabe
<i>Cladosporium herbarum</i>	24-25	0,85-0,98
<i>Eurotium amstelodamii</i>	Keine Angabe	0,71-0,82
<i>Penicillium brevicompactum</i>	20-23	0,83-1,00
<i>Penicillium chrysogenum</i>	18-30	0,82-1,00

Tab.1-:1 Wachstumsbedingungen Ausgewählter Schimmelpilze (nach Schata 1995)

Weitere Einflussfaktoren auf das Schimmelpilzwachstum sind pH-Wert (Optimum meist zwischen 4,5-6,5), das Licht (spielt keine so große Rolle), der Sauerstoffgehalt der Luft (Pilzspezifisch, es gibt Arten, die nahezu ohne Sauerstoff auskommen), die Zeit (Wachstumsphase dauert bei Zweitbefall nach nicht ausreichender Sanierung kürzer) und weitere chemische Substanzen, wie sie z.B. von Nahrungskonkurrenten abgegeben werden können.

### **1.3 Häufig vorkommende Schimmelpilze**

Keller veröffentlichte 2001 eine Liste typischer Schimmelpilzgenera in der Innenraumluft. Hierbei wurde deutlich, dass einige Schimmelpilze weltweit zu finden sind, wie z.B. *Penicillium*, *Aspergillus* und *Cladosporium*. Neben diesen sind jedoch regional auch andere Arten zu finden. Eine sehr umfassende Liste der in Deutschland vorkommenden Schimmelpilze wurde 2005 von Seidel et al. veröffentlicht. Hierzu wurden aus drei Regionen Deutschlands die vorkommenden Schimmelpilze im jahreszeitlichen Verlauf aufgelistet.

### **1.4 Gesundheitliche Bedeutung**

Brasche et al. (2004) konnten im Rahmen einer Studie in 21,9% zufällig ausgewählter Wohnungen Feuchteschäden nachweisen, davon 9,3% Schimmelschäden. Das zeigt die Relevanz dieses Problems.

Es existiert eine Fülle von Studien, die über die Auswirkungen von Schimmelpilzen auf den menschlichen Organismus berichten. Viele dieser Studien sind rein beschreibend aus den Berichten betroffener Personen zusammengestellt, andere und zahlenmäßig deutlich weniger beschäftigen sich mit messbaren Auswirkungen auf den Organismus. Hauptsächlich werden jedoch allergische, toxische und infektiöse (Shum et al. 2002) Effekte angegeben. Zusätzlich werden oft entzündlich, irritative Beschwerden beschrieben (Fischer und Dott 2003). Von Dharmage et al. (2001) konnte eine bronchioalveoläre Hyperreagibilität bei hoher Pilzbelastung nachgewiesen werden.

Proinflammatorische Cytokine (Inteleukin 6, TNF Alpha, NO) in der nasalen Lavage wurden bei Bediensteten einer Schule mit Schimmelpilzbefall beschrieben. Symptome in diesen Fällen waren Husten, Müdigkeit, Irritation der Augen, Rhinitis, Kopfschmerz (Hirvonen et al 1999). Ebbehøj et al. (2002) berichteten über Peak Flow Schwankungen bei Personen, die in einem mit Schimmelpilzen befallenen Gebäude arbeiteten.

<b>Pilze</b>	<b>Erkrankung</b>	<b>Befallene Körperteile</b>
<i>Absida corymbifera</i> , <i>A. italiana</i> , <i>A. ramosa</i>	Phykomykose	Haut
<i>Aspergillus</i> (spez. <i>A. fumigatus</i> )	Aspergillose	Besonders Lungen
<i>Basidiobolus ranarum</i>	Phykomykose	Haut nach Verletzungen
<i>Cephalosporium</i>	Cephalosporiose	Augen, Haut, Nägel, Gehörgang
<i>Cladosporium mansinii</i> , <i>C. werneckii</i>	Tinea nigra	Haut
<i>Cladosporium trichoides</i>	Cladosporiose	Haut, Innere Organe
<i>Cunninghamella elegans</i>	Phykomykose	Haut
<i>Curvularia geniculata</i> , <i>C. lunata</i> , <i>Fusarium</i>	Keratitis mykotica	Augen
<i>Fusarium</i>	Fusariose	Haut
<i>Mortierella</i>	Mortierellamykose	Atmungsorgane
<i>Mucor</i>	Phykomykose	Atmungsorgane, ZNS, Augen, Haut
<i>Neurosporia sitophilia</i>	Keratitis mycotica	Augen
<i>Paecilomyces</i>	Paecilomykose	Atmungsorgane
<i>Penicillium</i>	Penicillose	Atmungsorgane, ZNS, Augen, Haut, Ohr
<i>Philaphgora verrucosa</i>	Chromo(blasto)mykose	Haut nach Verletzungen
<i>Rhizopus</i>	Phykomykose	Haut
<i>Scopulariopsis</i>	Scopulariopsidose	Augen, Haut, Nägel
<i>Verticillium</i>	Verticilliose	Haut , Augen

Tab. 1-2: Mykosen beim Menschen

Die Tab.1-2 gibt einen kurzen Überblick über Mykosen beim Menschen. Infektionen durch Schimmelpilze sind selten und spielen nur bei abwehrgeschwächten Patienten eine Rolle (Classen, Diehl, Kochsiek 1994). Hierzu zählen z.B. HIV Patienten, durch Chemotherapie im Zuge einer Krebserkrankung behandelte Patienten oder Transplantationspatienten. Als typisches Beispiel sei hier die Aspergillose genannt, die sich in Form einer Otomykose, als diffuser Lungenbefall (Aspergillus-Pneumonie) oder als röntgenologisch darstellbares Aspergillom zeigen kann. In selteneren Fällen kann auch der Befall vorgeschädigter Herzklappen oder des Auges in Form einer Endophthalmitis vorkommen.

Die allergische Reaktion auf Schimmelpilze stellt wahrscheinlich eine der häufigsten Reaktionsformen dar. Es ist wichtig darauf hinzuweisen, dass diese Reaktionen von lebenden, aber auch von bereits abgestorbenen Schimmelpilzen ausgelöst werden können. Bisher lassen sich keine eindeutigen Aussagen treffen, ab welcher Schimmelpilzkonzentration mit allergischen Symptomen zu rechnen ist. Typische Symptome sind in diesem Zusammenhang die Rhinitis oder auch die Rhinokonjunktivitis sowie asthmatische Beschwerden.

Unklar ist bisher die Wirkung von Mykotoxinen auf den Menschen in den vergleichsweise geringen Dosen, die jedoch möglicherweise über sehr lange Zeiträume auf den Menschen einwirken können. Bisher anerkannte Wirkungen von Mykotoxinen, die von Schimmelpilzen produziert werden, beziehen sich bisher auf das primäre Leberzellkarzinom und auf toxische Nephropathien. Hierbei spielen Aflatoxin, Citrinin und Ochratoxin, die von Aspergillus-, Eurotium- und Penicillium Spezies gebildet werden eine Rolle.

### **1.5 Vorgehen bei Verdacht auf Schimmelpilzbelastung**

Bei dem Verdacht einer Schimmelpilzbelastung sollte nach offensichtlichem Schimmelpilzbefall, wie auch nach sekundären Zeichen, wie Geruch, Feuchtigkeit, baulichen Mängeln oder aber auch gesundheitliche Beschwerden gesucht werden. Im Falle eines sichtbaren Pilzbefalles kann mit mikrobiologischen Verfahren (durch Kulturen oder mikroskopisch) eine Beurteilung erfolgen. Ist kein Schimmelpilzbefall sichtbar, muss eine geeignete Vorgehensweise erarbeitet werden, um eine

Eingrenzung des Problems zu erreichen. In Betracht können hierbei Messungen der Schimmelpilzkonzentrationen in Innen- und Außenluft kommen. Durch dieses Verfahren können jedoch nur kultivierbare Pilzbestandteile wie z.B. Sporen oder Hyphenbruchstücke nachgewiesen werden. Sporen mit charakteristischer Form und Größe können auch als Gesamtzellzahl im Mikroskop ausgewertet werden. Auch die Messung der Schimmelpilzkonzentration im Staub ist möglich. Bei sehr gezieltem Verdacht können spezifische Materialproben genommen werden. Häufig genug ist jedoch mit den bisher beschriebenen Methoden kein Nachweis zu erbringen. In diesen Fällen können Schimmelpilzspürhunde eingesetzt werden. Durch ihre wesentlich empfindlichere Nase und einer speziellen Ausbildung ist es ihnen möglich Geruchsquellen besser zu orten, als es dem Menschen möglich ist. Die wahrgenommenen Substanzen zählen zur Klasse der leichtflüchtigen organischen Substanzen (Volatile Organic Compounds = VOC), wobei die Hunde speziell auf mikrobiell verursachte VOC, also auf MVOC abgerichtet sind, die jedoch auch mit technischen Verfahren nachweisbar sind (s.u.). Allerdings ist die Methode „Schimmelpilzhund“ nicht validiert.

## 1.6 MVOC (Microbial Volatile Organic Compounds)

Die WHO klassifizierte flüchtige organische Substanzen wie in Tab.1-3 dargestellt folgendermaßen:

Verbindung	Siedepunktbereich [°C]
Very Volatile Organic Compounds (VVOC)	<0 bis 50-100
Volatile Organic Compounds (VOC)	50-100 bis 240-260
Semi Volatile Organic Compounds (SVOC)	240-260 bis 380-400
Particulate Organic Matter (POM)	> 380

Tab.1-3: WHO Klassifikation nach Flüchtigkeit organischer Substanzen

Wie oben bereits erwähnt, handelt es sich bei den MVOC um eine besondere Gruppe der VOC, wobei eine Substanz sowohl zur Klasse der VOC, als auch der MVOC gerechnet werden kann. Dies ist dadurch begründet, dass nur sehr wenige Substanzen spezifisch von Mikroorganismen produziert werden. Eine Auswahl an möglichen MVOC

zeigt die folgende Auflistung, die von Samwer (2001) nach einer Literaturstudie aufgestellt wurde:

Alkohole:

1-Butanol, Ethanol, 2-Methylisoborneol, 2-Methyl-1-butanol, 3-Methyl-1-butanol, 3-Methyl-2-butanol, 1-Decanol, Geosmin, 1-Heptanol, 2-Ethyl-1-hexanol, 1-Octanol, 3-Octanol, 1-Octen-3-ol, 2-Octen-1-ol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 1-Penten-3-ol, 2-Propanol, 2-Methyl-1-propanol

Aromaten:

Benzol, Ethylbenzol, Dimethylbenzol, Styrol, Toluol, Xylol

Ester:

Ethylacetat

Alkane :

Hexan

Aldehyde:

Formaldehyd

Furane:

2-Methylfuran, 3-Methylfuran, 2-Pentylfuran

Ketone:

Aceton, 2-Heptanon, 2-Hexanon, 3-Octanon, 2-Pentanon

Terpene:

Limonen,  $\alpha$ -Farnesen,  $\beta$ -Farnesen,  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen

Thioverbindungen:

Dimethyldisulfid, Dimethylsulfid, Dimethyltrisulfid, Dimethylsulfoxid

Die o. g. Substanzen sind in Laborversuchen als mikrobiell bedingt nachgewiesen worden. Von vielen sind jedoch andere Quellen als nur Schimmelpilze bekannt. Lorenz (2001) verwendet aus diesem Grund nur 4 Hauptindikatorsubstanzen: 3-Methylfuran, 1-Octen-3-ol, Dimethylsulfid und 3-Methyl-1-butanol, wobei letzteres auch von frischem Holz oder aus Aktivitäten in der Küche stammen kann. Auch der Mensch gibt über die Ausatemluft VOCs ab (Fenske und Paulson 1999), von denen auch einige in der obigen Liste enthalten sind (z.B. Aceton, Dimethylsulfid, n-Propanol, Ethanol). Wie auch bei den Schimmelpilzen entstehen auch beim Menschen die VOCs als sekundäre Stoffwechselmetabolite.

Ein weiteres Problem bei der Beurteilung möglicher MVOC sind die äußeren Einflussfaktoren, die alle Auswirkungen auf das Spektrum der leichtflüchtigen Stoffwechselmetabolite haben. Hierzu ist eine Vielzahl von Studien erschienen, die die unterschiedlichsten Einflussfaktoren untersuchten. Von großer Bedeutung für das produzierte MVOC Spektrum sind das Wachstumssubstrat und die Pilzspezies. Viele Versuche wurden auf verschiedenen Agarsorten durchgeführt (z.B. Sunesson et al. 1995, Kiviranta 1998) mit einer großen Schwankungsbreite hinsichtlich des MVOC-spektrums. Jedoch konnten Hauptindikatorsubstanzen gefunden werden, wie 2-Methyl-1-Propanol, 2-Methyl-1-Butanol und 3-Methyl-1-Butanol. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse wird leider dadurch eingeschränkt, dass häufig unterschiedliche MVOC nicht mit untersucht wurden. Durch die gegebene Substratabhängigkeit auf Agar lag es nahe, auch verschiedene Baumaterialien und Stoffe aus Innenräumen selber als Wachstumssubstrat zu verwenden. Sunesson et al. (1996) untersuchten *Penicillium commune* und *Paecilomyces variotii* auf Pinienholz und einer Kombination aus Gipsplatte mit Mineralwolle und fanden dabei keine einzelne, spezifische Markersubstanz, die für einen Schimmelpilzbefall spricht. Dies ergaben auch weitere Studien von Sunesson et al. 1997, Pasanen et al. 1997, Korpi et al. 1998, Geh 2000, Keller 2001. Bestätigt werden konnte jedoch von allen eine starke Spezies- und Substratabhängigkeit, wobei aus einzelnen dieser Versuche weiterhin Erkenntnisse darüber gewonnen wurden, dass auch Temperatur, Feuchtigkeit, CO<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>- Gehalt der Luft das Pilzwachstum und damit die MVOC- Produktion beeinflussen. Horner et al (2000) zeigten zudem, dass die MVOC Produktion vom Alter der Kultur abhing. Trotz all dieser Einflüsse ergab sich eine Auswahl von Markersubstanzen, die in Kombination das Vorhandensein eines Schimmelpilzbefalles wahrscheinlich machte. Diese

Markersubstanzen lassen sich dann auch tatsächlich in befallenen Innenräumen nachweisen. Das ergaben Untersuchungen in Innenräumen befallener Gebäude (Wessén und Schoeps 1996, Obeloer 1998).

Fischer et al (1999) konnten mit einer MVOC-Studie von 13 verschiedenen Schimmelpilzspezies in einer Kompostierungsanlage zeigen, dass sich mittels bestimmter Marker-MVOC möglicherweise Rückschlüsse auf die vorkommende Schimmelpilzspezies schließen lassen. Er verglich dabei die MVOC-Chromatogramme mit Fingerabdrücken, die Schimmelpilzspezies spezifisch seien, allerdings immer nur für das jeweilige Substrat. Hierbei verglich er jeweils 2 Isolate eines Stammes, musste aber einräumen, dass nicht alle Pilze diese Konstanz zeigten, so war dies z.B. bei *Penicillium brevicompactum* und *P. glabrum* nicht der Fall, im Gegensatz zu *Aspergillus versicolor*. Horner et al. (2000) untersuchten ebenso die Unterschiede zwischen jeweils 3 Isolaten innerhalb einer Spezies und kamen zum Ergebnis, dass 4 der 6 untersuchten Spezies qualitative Unterschiede in der MVOC Produktion zeigten. Diese waren zu finden bei *Alternaria alternata*, *Aspergillus versicolor*, *Penicillium chrysogenum* und *P. brevicompactum*. Hinsichtlich der qualitativen Beurteilung zeigen sich nur *Cladosporium sphaerospermum* und *Aspergillus niger* konstant.

## **1.7 MVOC-Nachweismethoden**

Es wurden in den letzten Jahren viele verschiedene Verfahren entwickelt und getestet, um MVOC nachzuweisen. Es hat sich jedoch für die Laboranalytik das Verfahren der aktiven Probenahme durchsetzen können, im Gegensatz zur passiven Probenahme, die in der Praxis ebenfalls Anwendung findet. Die Ergebnisse beider Verfahren können jedoch nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden (Syha 1997). Die aktive Probenahme erfolgt in der Regel für Laborversuche auf Tenax TA<sup>R</sup> Sammelröhrchen mit anschließender Thermodesorption und GC-MS Analyse. Tenax TA<sup>R</sup> ist besonders für die Sorption von Aromaten, unpolaren und wenig flüchtigen polaren Verbindungen geeignet. Im praktischen Einsatz in Wohnungen wird jedoch auch die Probenahme mittels Aktivkohle und anschließender Elution durchgeführt. Hierfür sind allerdings deutlich größere Probepolumina nötig. Die Thermodesorption ist im Vergleich deutlich empfindlicher (Igielska 1995). Die exakte Vereinheitlichung der Kalibration dieser

beiden Verfahren kann jedoch zu vergleichbaren Ergebnissen führen, wie Fischer et al. 2005 zeigten.

In der Laboranalyse stellen Verunreinigungen der Luft in der Versuchsanlage mit VOC aus der Umgebung ein besonderes Problem dar. Um blindwertfreie Leerwerte zu erlangen, entwickelte Keller (2001) einen Versuchsaufbau, in dem die Probenahme nicht durch Unterdruck erfolgte, sondern Luft mit Überdruck in das System gegeben wurde.

### 1.8 Gesundheitliche Relevanz der MVOC

MVOC stellen Geruchsstoffe dar, die in höheren Konzentrationen, abhängig von der Substanz als belästigend und störend empfunden werden können. In Tab.1-4 sind Geruchsschwellenwerte und Geruchsnoten in Abhängigkeit von der Substanz dargestellt. Die geruchliche Belästigung ist jedoch nicht die einzige Folge des MVOC-Vorkommens.

Substanz	Geruchsschwelle [µg/m³]	Geruchsnote
2-Methyl-1-Propanol	3	muffig, pilzartig
2-Methyl-1-butanol	45	sauer, scharf
3-Methyl-1-butanol	30	übelriechend
1-Octen-3-ol	16	pilzig
2-Heptanon	94	fruchtartig
2-Methylisoborneol	0,007	erdig
Dimethylsulfid	2	unangenehm
Dimethyldisulfid	0,1	schwefelig, kohlarzig
Geosmin	0,1	erdig

Tab.1-4: Ausgewählte MVOC mit Geruchsschwelle und Geruchsnote (Keller 2001)

Erkenntnisse wurden z.B. aus Versuchen mit Mäusen gewonnen, bei denen gezeigt werden konnte, dass MVOC in der Lage sind, Irritationen der Augen und oberen Atemwege zu verursachen (Korpi et al. 1999). Allerdings waren die verwendeten Konzentrationen deutlich höher als aus realen Innenraummessungen bekannt. Ähnliche Schlussfolgerungen ließen sich auch aus der Bewertung der gesundheitlichen Folgen einer hohen VOC Konzentration im Tierversuch schließen (Stadler und Kennedy 1996).

In Innenräumen gemessene MVOC Konzentrationen liegen üblicherweise im Bereich von wenigen  $\text{ng}/\text{m}^3$  bis hin zu einigen  $100 \text{ ng}/\text{m}^3$ . Gesundheitliche Schäden sind bei Lösemittelgemischkonzentrationen jedoch erst ab  $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$  zu erwarten (Kruse 1998). Larsen et al. (1998) konnten jedoch eine verstärkte Histaminausschüttung aus Broncheoalveolarzellen nachweisen, die durch MVOC von *Trichoderma viride* ausgelöst wurde. Leider wurden hierbei keine Konzentrationsangaben in  $\text{ng}/\text{m}^3$  gemacht, sondern nur prozentuale Wertangaben, so dass eine Bewertung unmöglich erscheint. Kreja und Seidel (2002) konnten für Bedingungen, wie sie in Innenräumen vorherrschen keine zytotoxische, genotoxische oder mutagene Wirkung nachweisen. Fischer und Dott (2003) beschreiben in einem Review Artikel die immer wieder angegebenen, mit MVOC in Verbindung gebrachten Symptome wie Müdigkeit, Kopfschmerzen, Irritationen der Augen und der Schleimhäute. Wieslander et al. (2006) konnten bei MVOC Exposition eine verkürzte break up time (BUT Aufrißzeit des Tränenfilmes) nachweisen. Bei Schulkindern in Schweden konnte durch Kim et al. 2007 eine erhöhte Asthma- und Atopieneigung bei erhöhten MVOC-Werten in der Schule gezeigt werden. Da MVOC eine Untergruppe der VOC (s.o.) darstellt, ist auch eine Arbeit von Sunesson et al. (2006) zu erwähnen, die einen deutlichen Unterschied im VOC-Spektrum zwischen Gebäuden, in denen ein Sick Building Syndrom (SBS) beschrieben wurde, und solchen, in denen kein SBS vorliegt zu erkennen ist.

Eine abschließende medizinische Bewertung der Rolle der MVOC steht jedoch noch aus.

## **Zielstellung**

Ziel der vorliegenden Arbeit soll es sein, nähere Kenntnisse über die Einflussfaktoren auf die MVOC-Produktion zu gewinnen und die bisherigen Studien unter den neu gewonnenen Erkenntnissen zu bewerten. Die vorausgegangene Literaturstudie ergab, dass in der Praxis Unterschiede hinsichtlich des emittierten MVOC Spektrums auftreten können. In dieser Arbeit soll insbesondere die qualitative Variationsbreite innerhalb einer Schimmelpilzspezies untersucht werden. Ein Schwerpunkt stellte dabei der Vergleich zwischen zertifizierten Laborstämmen und Wildstämmen dar, die aus aktuellen Schadensfällen gewonnen wurden. Als zweites Ziel sollen mögliche qualitative Unterschiede eines Isolates einer Spezies mittels Wiederholungsversuchen untersucht werden. Für diese Versuche wurden vier Schimmelpilze, die als typische Schadensverursacher gelten, herangezogen (Seidl et al. 2005). Es handelte sich dabei um *Aspergillus versicolor*, *Penicillium brevicompactum*, *Chaetomium globosum* und *Eurotium amstelodami*. Um diese Studien unter für Innenräume typischen Bedingungen durchzuführen, wurde als Wachstumsmedium ein einzelnes, häufig vorkommendes Baumaterial verwendet, das auch häufig von Schimmelpilzen befallen wird: Rohfasertapete. Eine große Bandbreite an möglichen MVOC sollte detektiert werden mittels Verfahren, die sich für Laborversuche als geeignet erwiesen haben, um eine möglichst große Vergleichbarkeit mit anderen Studien zu gewährleisten.

## 2 Material und Methoden

### 2.1 Eingesetzte Schimmelpilze

Es wurden vier Schimmelpilzgattungen gewählt, die häufig für Schäden in Innenräumen verantwortlich sind (Seidl et al 2005). Diese sind *Penicillium brevicompactum*, *Aspergillus versicolor*, *Eurotium amstelodami* und *Chaetomium globosum*. Von jeder Art wurden zwei Stämme aus unterschiedlichen Stammsammlungen (Centraalbureau voor Schimmelcultures (CBS), Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen (DSM) oder Institut für Hygiene und Umweltmedizin, Charité, und jeweils drei Wildstämme. Die Wildstämme stammen alle aus Schadensfällen in Berlin und wurden von Umweltmykologie GbR zur Qualitätssicherung differenziert. Eine Auflistung der Schimmelpilze mit Herkunft und im Versuch zugeordneter Stammnummer ist in Tabelle 2-1 zu finden.

Stammnummer im Versuch	Schimmelpilzgattung	Wildstamm/ Laborstamm	Herkunft
1	<i>Penicillium brevicompactum</i>	Wildstamm 1	Luft Schlafzimmer
2	<i>Penicillium brevicompactum</i>	Wildstamm 2	Luft Kinderzimmer
3	<i>Penicillium brevicompactum</i>	Wildstamm 3	Fasermaterial (Filz)
4	<i>Penicillium brevicompactum</i>	Laborstamm 1	DSM 2215
5	<i>Penicillium brevicompactum</i>	Laborstamm 2	CBS 381.75
6	<i>Aspergillus versicolor</i>	Wildstamm 1	Gipsputz
7	<i>Aspergillus versicolor</i>	Wildstamm 4	Tapete
8	<i>Aspergillus versicolor</i>	Wildstamm 3	Tapete
9	<i>Aspergillus versicolor</i>	Laborstamm 1	DSM 1943
10	<i>Aspergillus versicolor</i>	Laborstamm 2	DSM 63292
11	<i>Eurotium amstelodami</i>	Wildstamm 1	Gipsputz
12	<i>Eurotium amstelodami</i>	Wildstamm 2	Luft Schlafzimmer
13	<i>Eurotium amstelodami</i>	Wildstamm 3	Luft Wohnzimmer
14	<i>Eurotium amstelodami</i>	Laborstamm 1	CBS 111.52
15	<i>Eurotium amstelodami</i>	Laborstamm 2	DSM 62629
16	<i>Chaetomium globosum</i>	Wildstamm 1	Styropor (unter Estrich)
17	<i>Chaetomium globosum</i>	Wildstamm 2	Putz / Tapete
18	<i>Chaetomium globosum</i>	Wildstamm 3	Spanplatte
19	<i>Chaetomium globosum</i>	Laborstamm 1	Stammsammlung Institut für Hygiene der FU- Berlin
20	<i>Chaetomium globosum</i>	Laborstamm 2	DSM 1962

Tab.2-1: Übersicht über die verwendeten Schimmelpilze

In den Tabellen 2-2a und 2-2b ist eine kurze Charakterisierung der im Versuch verwendeten Pilze wiedergegeben.

Pilzspezies	Flugfähigkeit	Feuchteanspruch	Assoziiert mit	Temperatur in°C
<i>Aspergillus versicolor</i>	gut	gering	Putz, Tapete, Holz	Min: 3-4 Opt: 25-30 Max: 38-40
<i>Chaetomium globosum</i>	mittel - schlecht	hoch	Tapete, Papier, Holz	Opt: 18-20 Max:24
<i>Eurotium amstelodamii</i>	gut	gering	Tapete, Leder	Opt: k.A
<i>Penicillium brevicompactum</i>	gut	mittel-hoch	Diverse	Min: -2 Opt: 20-23 Max: 30

Tab.2-2a: Charakteristika der im Versuch verwendeten Pilze

Pilzspezies	Aw-Wert opt	Konidiengröße [µm] D=Durchmesser	Stoffwechselprodukte/ Toxine	Eigenschaften der Sporen
<i>Aspergillus versicolor</i>	0,75- 0,95	D 2-3	Sterigmatocystin, Nidulotoxin	stachelig
<i>Chaetomium globosum</i>	k.A.	9-11 x 7-8,5	Chaetomin, Chaetoglobusin	glatt
<i>Eurotium amstelodamii</i>	0,71- 0,76	4-5 x 3,6-3,8	Physcion, Echinulin	stachelig
<i>Penicillium brevicompactum</i>	0,78- 0,82	D 3,5-4,6	Roquefortin C, Penitrem A, Botryodiploidin, Mycophenolsäure	glatt

Tab.2-2b: Charakteristika der im Versuch verwendeten Pilze

## 2.2 Nährmedien

Für die Voranzucht der Schimmelpilze bis zur Sporulierung wurden folgende Nährmedien verwendet:

Für *Penicillium brevicompactum*, *Aspergillus versicolor* und *Chaetomium globosum*:

Dichlorglycerinagar (DG18-Agar)

(Fertigagar der Firma Oxoid)

Zusammensetzung (pro Liter):

Pepton	5,0 g
Glucose	10,0 g
Kaliumhydrogenphosphat	1,0 g
Magnesiumsulfat	0,5 g
Dichloran (0,2% in Ethanol)	1,0 ml
Glycerin	220,0 g
Chloramphenicol	0,1 g
Agar	5,0 g
Destilliertes Wasser	1000,0 ml
pH-Wert	5,6 ( $\pm$ 0,2)

Für *Eurotium amstelodami*:

Malzextraktagar (MEA)

(Fertigagar der Firma Oxoid)

Zusammensetzung:

Malzextrakt	30,0 g
Mycological peptone	5,0 g
Agar	15,0 g
Destilliertes Wasser	1000,0 ml
pH-Wert	5,4 ( $\pm$ 0,2)

Als Nährmedium während des eigentlichen Versuches diene eine handelsübliche Rohfasertapete der Firma Erfurt & Sohn KG (Erfurt Rohfaser 52 grob weiß, EAN Code: 4000599-000524). Diese besteht aus Fichtenholzspänen in Kombination mit 2 Lagen aus Altpapier, wovon die Deckschicht aus weißem Altpapier besteht, also nicht gestrichen ist. Das Altpapier wurde zuvor in einem speziellen Verfahren (Flotations-Deinking) von alter Druckfarbe befreit.

### 2.3 Weitere verwendete Materialien

Prüfkammer:

Topf: Planflanschbecher Duran 2000ml DN150	Merck Eurolab 2730147
Deckel: Planschliffdeckel, Mittelhals	Schott 244505707
Dichtungsring: Elastomer O Ring DN 150	Merck Eurolab 2010164
Verschluß: Schnellverschluß DN150	Merck Eurolab 2010194
Glasstopfen: Anfertigung der Forschungswerkstatt	
Schliffdichtung Teflon	Brand 51424

#### Zu- und Ableitung:

Silikonschlauch	Merck Eurolab 3100510
Teflonschlauch	Werkstatt Chemie und Foto 9205669
Partikelfilter Midisart 2000	Sartorius 17805
Aktivkohleröhrchen Orbo Tube 600mg	Supelco Custommade
Aktivkohleröhrchen Orbo 32	Supelco 20267-U
Swagelok Verbinder No 400-6-BT	Supelco 2-1664
Swagelok Teflondichtungen No 403-1	Supelco 2-2054

#### Pumpen:

Membran Vakuumpumpe	KNF Neuberger, N79KN.18
Schwebkörperdurchflussmesser	Fischer und Porter 10A6100
Schaltuhr	Conrad Elektronik

#### Sammelröhrchen:

Tenaxröhrchen in Messinghülse	250 mg Tenax TA 60/80 von SUPELCO
-------------------------------	--------------------------------------

Die Analyse und Gaschromatographie wurden mit Unterstützung von B.A.U.CH. e.V. durchgeführt. Beim Analysensystem handelt es sich um ein AGILENT-Gaschromatograph vom Typ 6890N und ein Massenspektrometer vom Typ 5973. Die Thermodesorptionseinheit ist von Gerstel. Auch die Dotierlösung wurde von B.A.U.CH. e.V. bezogen.

## 2.4 Liste der analysierten MVOC

In der folgenden Tab.2-3 ist eine Liste der Analysierten MVOC dargestellt. Die als MVOC in Frage kommenden Chemikalien Stammen von Firma SIGMA-Aldrich GmbH und weisen alle mindestens eine Reinheit von mehr als 95% auf, die von B.A.U.CH e.V. analytisch überprüft wurde. Weiterhin finden sich in der Tabelle Angaben zu den Konzentrationen der MVOC in der Stammlösung, sowie zur dotierten Menge in den Versuchen zur Ermittlung der Wiederfindungsraten.

MVOC	Stammlösung (mg/ml)	Dotierte Menge µg/20µl
Dimethylsulfid	21,69	0,4338
2-Methylfuran	27,54	0,5508
3-Methylfuran	25,34	0,5068
3-Methyl-2-butanon	22,91	0,4582
3-Methyl-2-butanol	20,73	0,4146
2-Pentanon	22,13	0,4426
2-Pentanol	21,05	0,4210
3-Methyl-1-butanol	20,68	0,4136
Pyrazin	10,37	0,2074
2-Methyl-1-butanol	20,57	0,4114
Dimethylsulfid	30,87	0,6174
1-Pentanol	23,15	0,4630
2-Butanonoxim	23,27	0,4654
2-Hexanon	22,46	0,4492
3-Methoxy-1-butanol	24,46	0,4892
Furfural	32,39	0,6478
Dimethylsulfoxid	31,54	0,6308
1-Hexanol	22,13	0,4426
2-Heptanon	22,37	0,4474
1-Heptanol	23,48	0,4696
1-Octen-3-ol	20,14	0,4028
3-Octanon	22,25	0,4450
3-Octen-2-ol	20,74	0,4148
3-Octanol	21,71	0,4342
2-n-Pentylfuran	25,24	0,5048
2-Octanol	19,69	0,3938
2-Ethyl-1-hexanol	21,20	0,4240
cis-3-Octen-1-ol	24,27	0,4854
t-2-Octen-1-ol	22,29	0,4458
1-Octanol	22,40	0,4480
1-Nonanol	21,68	0,4336
4-Hydroxyanisol	18,99	0,3798
2-Ethyhexylacrylat	23,78	0,4756
1-Decanol	22,37	0,4474
2,4,6-Trimethylbenzaldehyd	26,21	0,5242
Diphenylsulfid	31,40	0,6280
Diisobutyladipat	24,27	0,4854
Tetradecansäurepropylester	21,29	0,4258

Tab.2-3: Liste der analysierten MVOC mit Mengenangaben in Stamm- und Dotierlösung

## 2.5 Versuchsvorbereitung

### 2.5.1 Prüfkammer

Alle verwendeten Materialien, die im Versuchsaufbau (s.u.) zwischen den Partikelfiltern (einschließlich der Partikelfilter selbst) eingebaut waren, wurden vor Benutzung autoklaviert. Die Partikelfilter wurden nach vierfacher Autoklavierung verworfen und durch neue ersetzt. Die O-Dichtungsringe zwischen Topf und Deckel der Prüfkammern konnten nicht autoklaviert werden, weil sie nicht thermobeständig waren. Sie wurden vor der Benutzung mit Ethanol desinfiziert. Um Verunreinigungen der Tenax-Röhrchen zu vermeiden wurden auch deren Metallhülsen nur mit Baumwollhandschuhen geöffnet und verschlossen.

Die Tapete als Substrat wurde ebenfalls autoklaviert und zeigte danach eine geringfügige Trübung der sonst weißen Farbe.

### 2.5.2 Schimmelpilze

Für jeden Versuchsdurchlauf wurden jeweils 5 Schimmelpilzstämme à 5 Platten auf dem entsprechenden Nähragar angezüchtet, d.h. *Penicillium brevicompactum*, *Aspergillus versicolor* und *Chaetomium globosum* auf DG18, *Eurotium amstelodami* auf MEA. Die Inkubation erfolgte bei  $24 \pm 1^\circ\text{C}$  über den Zeitraum von einer Woche. In Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass die Schimmelpilze unter den gewählten Bedingungen nach einer Woche eine ausreichend große Zahl an Sporen produziert hatten. Das Vorliegen von Reinkulturen wurde makroskopisch und mit weiteren kulturellen Verfahren sichergestellt. Auf die Zählung von Schimmelpilzsporen mit der Thoma-Zählkammer zur Erhebung einer Sporenkonzentration wurde verzichtet, da sich diese in Vorversuchen als nur sehr ungenau herausgestellt hatten. Dies ist biologisch begründbar, da die Sporenanzahl in den Asci der Ascomyceten (*Chaetomium* und *Eurotium*) von außen nicht erkennbar ist.

### 2.5.3 Herstellung der Sporensuspension

Die Arbeiten erfolgten unter sterilen Bedingungen unter einer mikrobiologischen Sicherheitswerkbank, um eine Kontamination mit luftgetragenen Sporen aus der Raumluft auszuschließen. Es wurde immer mit einem Schimmelpilzstamm unter der Werkbank zur gleichen Zeit gearbeitet, um Kreuzkontaminationen zu vermeiden. Zur

Freisetzung der Schimmelpilzsporen wurde eine 0,05%ige, sterile Tween 80 Lösung verwendet. Auf jede Agarplatte wurden 5ml dieser Lösung mit einer sterilen Pipette gegeben. Die Schimmelpilzsporen wurden durch leichtes Schwenken und vorsichtiges Bestreichen der Platten mit einem sterilen Glasspatel suspendiert. Anschließend wurde die Suspension abpipettiert und in einem sterilen Glaskolben gesammelt, so dass die Sporensuspensionen der 5 Platten eines Stammes vereinigt wurden.

#### 2.5.4 Beimpfung der Tapete

Die Beimpfung der Tapete mit Schimmelpilzsporen erfolgte in direktem Anschluss an die Herstellung der Suspension, ebenfalls unter der Werkbank. In jede Prüfkammer wurden nacheinander zwei autoklavierte Tapetenstücke von 10x10cm Kantenlänge auf den Boden gelegt, wobei die Beträufelung jedes Tapetenstück mit 6ml Schimmelpilzsporensuspension mittels einer Pipette erfolgte (Abb.2-1). Hierbei verblieb ein geringer Flüssigkeitsüberstand, der eine konstante Luftfeuchtigkeit in der Prüfkammer von 100% sicherstellte. In allen Versuchen kam es bis zum Beginn der Beprobungszeit zu einem flächendeckendem Wachstum auf beiden Tapetenstücken.



Abb.2-1: Beimpfte Raufasertapete in Prüfkammer

### 2.5.5 Wachstumsphase

Die Prüfkammer wurde noch unter der Werkbank verschlossen, wobei Topf und Deckel durch einen O-Ring (teflonummantelter Silikonring) im dafür vorgesehenen Schliff und einen Edelstahlschnellverschluss fest miteinander verbunden wurden (Abb. 2-2 und 2-3). Der Glasstopfen wurde in den Mittelhals eingesetzt, wobei die Schliffdichtung mit einer Teflonmanschette erfolgte, um mögliche von einem Schliff fett ausgehenden VOC zu vermeiden. Die beiden Stutzen des Glasstopfens wurden mit Kunststoffkappen verschlossen. Die Zeit des Schimmelpilzwachstums bis zum Beginn der Beprobungsphase betrug eine Woche. Während dieser Zeit und der Beprobung betrug die Raumlufttemperatur konstant  $22^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , die Feuchte in der Kammer 100% (s. 2.5.4).

Im Anschluss an die 1 wöchige Wachstumsphase wurden die Prüfkammern für die Probenahme vorbereitet.



Abb.2-2: Dichtungsring im Schliff des Prüfkammerunterteiles



Abb.2-3: Verschluss der Prüfkammer

## 2.6 Beschreibung der Probenahme

Eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus ist in Abb. 2-4 dargestellt. Es hatte sich in Vorversuchen als positiv erwiesen, bei der Beprobung die Luft durch die Versuchsanlage zu pressen, statt sie ansaugen zu lassen, nur so konnte die Blindwertarmut nachgewiesen werden. Zur weiteren Verminderung der Kontamination mit VOC wurden alle Verbindungen mit Swagelok® Verbindern aus Messing mit entsprechenden Teflondichtungen (Abb. 2-5 und 2-6) ausgeführt. So war es auch möglich, das in einer Messinghülse mit entsprechenden Schraubgewinden sitzende Tenax Röhren ohne Berührung desselbigen in die Versuchsanlage einzuschrauben. Vor und nach Benutzung wurden die Messingröhren gasdicht verschraubt und konnten so ohne Kontamination transportiert werden. Um bei der Beprobung einen möglichst vollständigen Luftwechsel zu gewährleisten, waren Luftein- und -auslass in unterschiedlichen Höhen angebracht (Abb. 2-4 und 2-6).

Um die Versuchsanlage in der Zeit zwischen den Beprobungen vor Rückdiffusion von verunreinigter Laborluft zu schützen, wurde dem Tenax Röhren ein Aktivkohleröhren und ein Partikelfilter (aus Arbeitsschutzgründen) nachgeschaltet. Die Pumpen wurden über Zeitschaltuhren gesteuert.

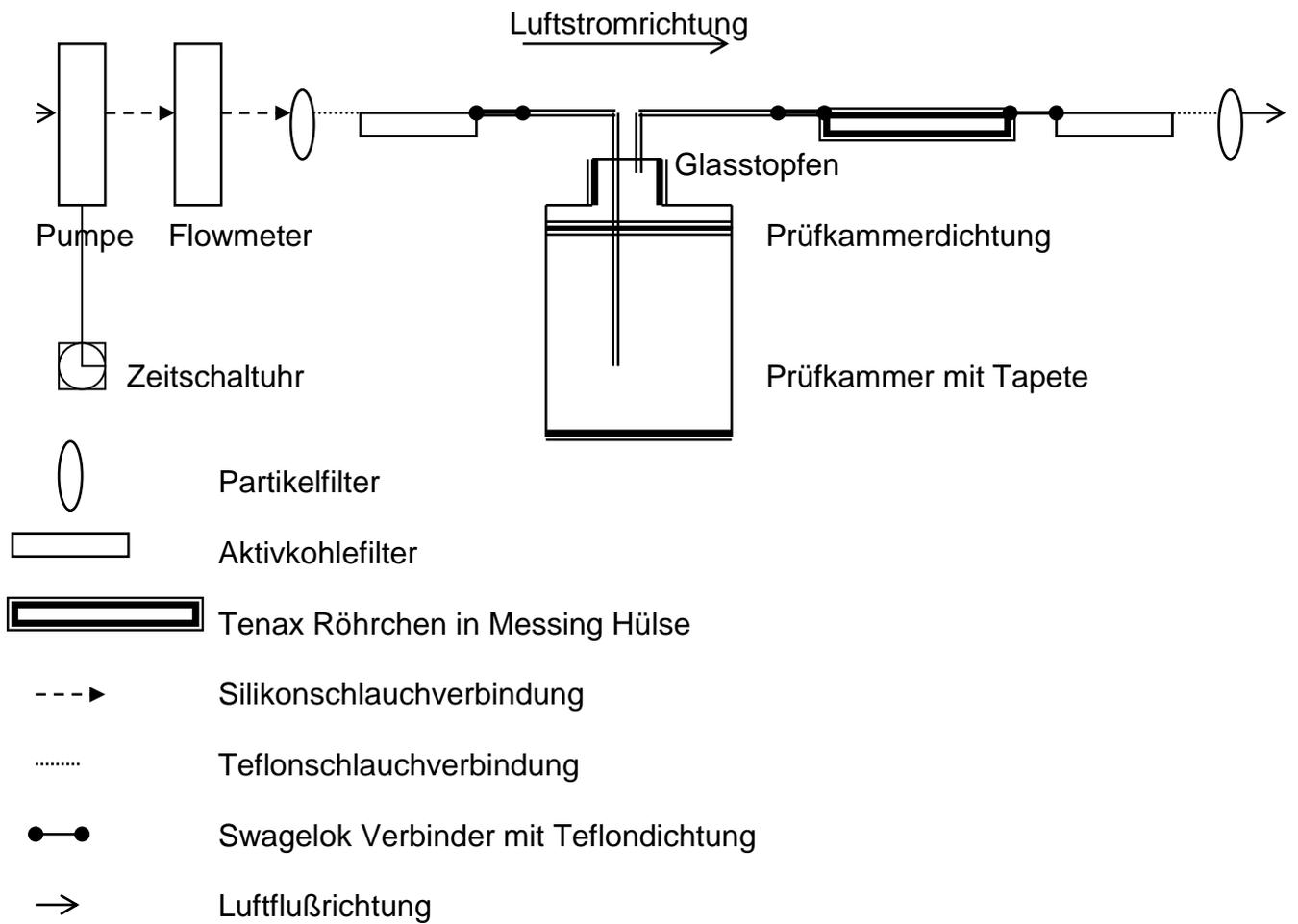


Abb.2-4: Skizze des Versuchsaufbaus

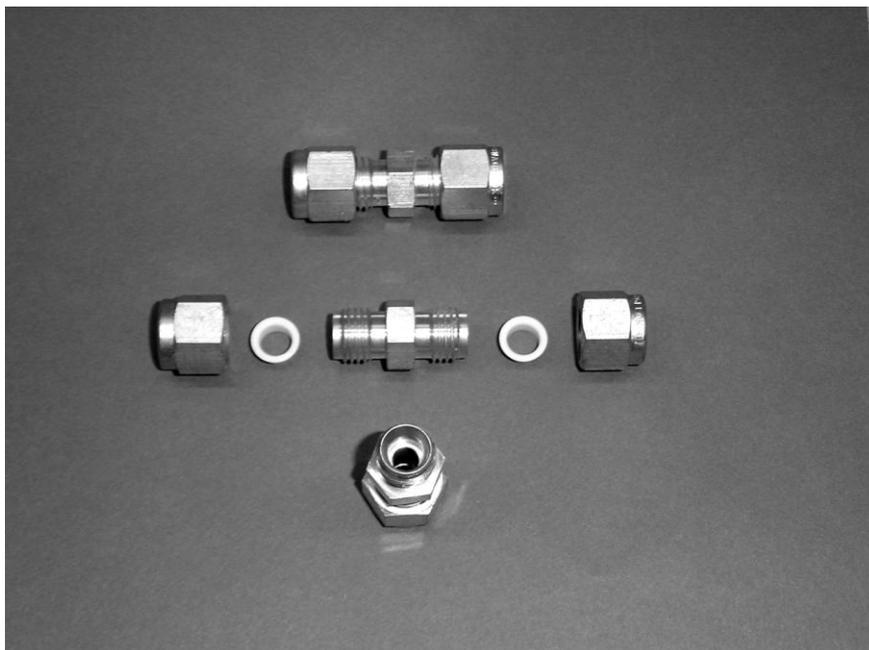


Abb.2-5: Swagelok Verbinder mit Teflondichtungen

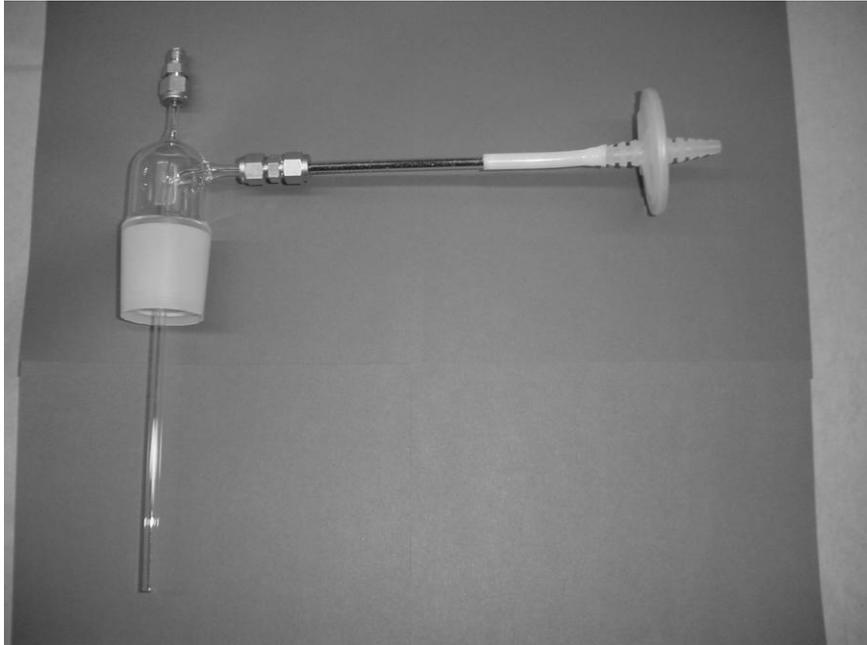


Abb.2-6: Glasstopfen mit angeschlossenen Zulauf und Gewinde für Tenax Röhren

Der Einbau erfolgte in Strömungsrichtung der Luft, d.h., dass zunächst die Luftzuleitung angeschlossen wurde. Im Anschluss daran wurde die Prüfkammer 5min bei einer hohen Flussrate mit gereinigter Luft durchspült, so dass ein mehrfacher Luftwechsel erzielt wurde. Danach wurde der Luftauslass incl. des Thermodesorptionsröhrchens installiert und die Flussrate mittels eines Gasblasenzählers auf  $25 \pm 2\text{ml/min}$  justiert. Diese niedrige Flussrate wurde gewählt, um einen Durchbruch der MVOC zu vermeiden. Die erste Probenahme erfolgte dann am übernächsten Tag. Insgesamt wurden die entstandenen MVOCs einer ganzen Woche auf einem Tenax Röhrchen gesammelt. Abbildung 2-7 zeigt einen Ausschnitt des Versuchsaufbaues.

#### 2.6.1 Probenahmeintervalle:

Die Beprobung erfolgte an 5 aufeinander folgenden Tagen. Jede Probenahme dauerte 80 min bei einem Fluss von  $25 \pm 2\text{ml/min}$ , was einem mittleren Beprobungsvolumen pro Tag von  $2,0\text{l}$  und somit  $10,0\text{l}$  in Summe entspricht. Bei einem Prüfkammervolumen von  $2\text{l}$  entspricht das einem 5 fachen Luftwechsel im Verlauf einer Woche. Zum Versuchsende wurden die Thermodesorptionsröhrchen aus dem Versuchsaufbau herausgeschraubt, luftdicht verschlossen und zur B.A.U.CH e.V. verbracht, um dort die gaschromatographische Analyse durchzuführen.



Abb.2-7: Angeschlossene Prüfkammern während des Versuches

## 2.7 Versuchsablauf und -umfang

Ein Versuchsdurchlauf bestand aus 14 Prüfkammern, wovon zehn der Untersuchung der MVOC-Emission der Schimmelpilze, zwei der Blindwertermittlung einer der Ermittlung der Wiederfindungsrate und der Letzte zu unterschiedlichen Zwecken, z.B. für Wiederholungsmessungen oder eine zweite Wiederfindungsrate eingesetzt wurde. Zudem wurden stets zwei Thermodesorptionsröhrchen verschlossen mitgeführt, um etwaige Kontaminationen beim Transport zu erkennen bzw. ausschließen zu können. Ziel war es, jede Schimmelpilzspezies mindestens viermal zu beproben. Somit sollten sich je Schimmelpilzgattung mindestens 20 Versuche ergeben. Insgesamt wurden 10 Versuchsdurchläufe à 14 Prüfkammern durchgeführt, so dass teilweise auch mehr als 4 Messungen je Spezies vorlagen. Auf der anderen Seite wurde durch Glasbruch an den Röhrchen, sowie durch Kontamination diese Zahlen leider in einem Fall nicht erreicht. Tabelle 2-4 zeigt die real in die Auswertungen eingeflossenen Anzahlen der

Versuchsdurchläufe. Leider war es durch Kapazitätsproblemen im Labor nicht mehr möglich den letzten, noch fehlenden Versuch erneut zu wiederholen, da auch der Wiederholungsversuch von Pilz 13, durch Glasbruch des Tenax Röhrchens, misslang.

<b>Pilz</b>	<b>In die Auswertung eingegangene Versuche</b>
1. <i>Penicilium brevicompactum</i>	4
2. <i>Penicilium brevicompactum</i>	4
3. <i>Penicilium brevicompactum</i>	4
4. <i>Penicilium brevicompactum</i>	4
5. <i>Penicilium brevicompactum</i>	4
6. <i>Aspergillus versicolor</i>	4
7. <i>Aspergillus versicolor</i>	5
8. <i>Aspergillus versicolor</i>	4
9. <i>Aspergillus versicolor</i>	5
10. <i>Aspergillus versicolor</i>	4
11. <i>Eurotium amstelodamii</i>	4
12. <i>Eurotium amstelodamii</i>	4
13. <i>Eurotium amstelodamii</i>	3
14. <i>Eurotium amstelodamii</i>	4
15. <i>Eurotium amstelodamii</i>	4
16. <i>Chaetomium globosum</i>	6
17. <i>Chaetomium globosum</i>	5
18. <i>Chaetomium globosum</i>	5
19. <i>Chaetomium globosum</i>	5
20. <i>Chaetomium globosum</i>	5
Summe	87
Defekte Röhrchen	5
Verunreinigte Proben	5

Tab. 2-4: Anzahl der verwertbaren Versuchsdurchläufe je Pilzart

## 2.8 Ermittlung der Wiederfindungsraten

Die Ermittlung der Wiederfindungsraten wurde mit Prüfkammern gefüllt mit Tapete (identische Anordnung wie auch in den Versuchen mit Schimmelpilzen) und steriler Tween 80 Lösung (0,05%) durchgeführt. Dies diente der Überprüfung des Systems in

Bezug auf mögliche Verluste durch Undichtigkeit, Adsorption an Glasoberflächen und Tapete. Die Dotierlösung bestand aus einem Gemisch von MVOC, wie sie in Tab. 2-3 dargestellt wurde. Zur Einbringung der Dotierlösung befand sich in der Luftzuleitung dem Aktivkohleröhrchen nachgeschaltet keine Swagelok-Verbindung, sondern ein ca. 5cm langer Silikonschlauch. Durch dieses wurde zu Beginn der Beprobungsphase mittels einer Mikrospritze 20µl der mit Methanol auf 1:1000 verdünnten Kalibrierlösung injiziert. Die Injektionsstelle wurde durch ein Teflonband abgedichtet (Abb. 2-8). Die Probenahme erfolgte wie an allen weiteren Prüfkammern. Angaben zu den Mengen der MVOC in der Dotierlösung zur Bestimmung der Wiederfindungsraten finden sich in Tab. 2-3. Für jeden Versuchsdurchlauf wurden Wiederfindungsraten ermittelt, indem die eingebrachte MVOC-Menge mit der wiedergefundenen Menge in der gaschromatographischen Analyse in Verhältnis gesetzt wurde. Eine weitere Verwertung der Wiederfindungsrate erfolgte nur, wenn die Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/m<sup>3</sup> (entspricht 1ng/Rohr) überschritten wurde.

Weiterhin wurden Versuche ohne Tapete und ohne Wasser durchgeführt. Hierdurch sollten mögliche Emissionsquellen für VOC aufgedeckt werden.



Abb.2-8: Abgedichtete Beimpfungsstelle für die Dotierlösung

## **2.9 Bestimmung der Leerwerte**

Zur Leerwertermittlung wurden in die Prüfkammern 2 sterile Tapetenstücke von 10x10cm Größe, d.h. in gleicher Größe wie in allen weiteren Prüfkammern eingebracht, die mit jeweils 6ml steriler Tween 80 Lösung (0,05%) beträufelt wurden. Dies entspricht, abgesehen von den Pilzsporen, einer identischen Behandlung der Leerwertprüfkammern mit den Beprobungsprüfkammern. Die Probenahme erfolgte in gleicher Weise wie bei allen weiteren Prüfkammern. Je Versuchsdurchlauf wurden 2 Prüfkammern für die Leerwertermittlung verwendet und für die Berechnungen ein Mittelwert aus beiden gebildet. Weiterhin wurden aus den Versuchen durchschnittliche Leerwerte ermittelt.

## **2.10 Überprüfung bzw. Ausschluss von mikrobiellen Kontaminationen**

Nach Beendigung der Beprobungsphase wurden die Tapetenstücke entnommen und eine Kontaktkultur auf dem entsprechenden Nährboden (s. 2.2) angefertigt. Außerdem erfolgte eine mikroskopische Begutachtung der Tapete. Versuche, die eine Kontamination mit einer anderen Schimmelpilzspezies zeigten, wurden im Nachhinein verworfen und später wiederholt. In Summe wurden 5 Kontaminationen beobachtet, die unabhängig voneinander verliefen.

## **2.11 Gaschromatographie**

Die Thermodesorption und die Analyse mittels Gaschromatograph und Massenspektrometer erfolgte unter Mithilfe von B.A.U.CH. e.V.. Die Kalibrierung des Systemes erfolgt durch gasförmige Aufgabe von einer Mischung aus Originalsubstanzen, die über unterschiedlich eingestellte Splitverhältnisse direkt auf die Tenaxröhrchen aufgegeben wird. Der Kalibrierbereich erstreckt sich von 0,1 ng bis 100 ng pro Rohr. Zur thermischen Desorption der Probe werden die Glasrohre der Messinghülle entnommen und auf dem automatischen Probengeber TDSA der Fa. Gerstel eingespannt. Die thermische Desorption beginnt bei 30°C mit einer Heizrate

von 40°C/min auf 250°C. Das Röhrchen wird abschließend auf diesem Temperaturniveau 10 min lang ausgeheizt. Um „schlanke“ Peaks zu erhalten, wird die Probe auf einer Kühlfalle, die bei -60°C gekühlt wird, fokussiert. Diese Kühlfalle, die ebenfalls Tenax TA enthält, wird beim Start der gaschromatographischen Analyse mit 12°C/sec auf 280°C hochgeheizt und bei dieser Endtemperatur 5 min belassen. Um Peakdeformationen zu vermeiden, wird der Analysenstrom 1:10 gesplittet. Über eine Transferleitung, die konstant bei 300°C gehalten wird, wird die Probe auf den Gaschromatographen überführt.

Die optimale gaschromatographische Trennung wird durch die Säule HP Ultra 2 mit einer Länge von 50 m, einem Innendurchmesser von 0,21 mm und einer Säulenbelegung von 0,33 µm gewährleistet. Der Säulenvordruck beträgt 1,5 bar. Folgendes Temperaturprogramm wird benutzt: 30°C für 0,3 min, danach mit 10°C/min auf 100°C, anschließend mit 4°C/min auf 130°C und mit 30°C/min auf 300°C. Bei dieser Endtemperatur wird die Säule 15 min ausgeheizt. Damit beträgt die gesamte Analysendauer 35,5 min. Die qualitative und quantitative Analyse erfolgt mittels Massenspektrometer im Single Ion Monitoring (SIM) Modus. Die durchschnittliche, technische Nachweisgrenze des Verfahrens liegt bei 0,1 µg/m<sup>3</sup> pro Substanz, entsprechend 1ng/10l Beprobungsvolumen, also 1ng/Rohr (Tenax).

## **2.12 Berechnungen der MVOC Emissionsrate**

Von den Rohdaten der gaschromatographischen Analyse wurde zunächst der Leerwert des entsprechenden Versuchsdurchlaufes subtrahiert. Anschließend erfolgte zur Emissionsratenberechnung die Multiplikation mit der Wiederfindungsrate. Negative Werte wurden = 0 gesetzt. Positive Werte, die nach dieser Berechnung < 0,5 ng/Rohr waren wurden, zur Unterdrückung eines Grundrauschens ebenfalls = 0 gesetzt. Durch diese Berechnung war es möglich, dass Werte in dieser Größenordnung vorkamen, obwohl die technische Nachweisgrenze mit 1ng/Rohr höher lag. Die Emissionsrate wird hier angegeben in ng/200cm<sup>2</sup>/Woche (=ng/Rohr). Dies entspricht den Versuchsbedingungen von einer bewachsenen Fläche von 200cm<sup>2</sup>, bei einer gesamten Beprobungsdauer von einer Woche.

## 2.13 Auswertung und Statistik

Da der Versuchsaufbau primär auf eine qualitative Analyse ausgelegt war, wurden die ermittelten Werte in Häufigkeiten umgewandelt, wobei die Menge der produzierten MVOC unberücksichtigt blieb. Die Ermittlung der Häufigkeiten, mit der eine Substanz produziert wurde, erfolgte dann in Prozent, wobei jeder Wert über der Bewertungsgrenze als eins angesehen wurde und durch die Anzahl der möglichen Ereignisse dividiert wurde. Für die Einzelauswertung nach Schimmelpilzspezies differenziert wurde also in den meisten Fällen durch die Wiederholungsanzahl 4 dividiert, in der Gattungsauswertung dementsprechend durch 20 (s.a. Tab.2-4). Die graphische Darstellung erfolgte in Form von Balkendiagrammen, die mittels Excel (Microsoft) erstellt wurden.

Die emittierte MVOC Menge in ng/Rohr entspricht der produzierten MVOC Menge in ng/200cm<sup>2</sup> je Woche, da bei einem gesamten Beprobungsvolumen von 10l und einem Kammervolumen von ca. 2l ein mehrfacher Luftwechsel stattgefunden hat.

Da sich auf allen Tapetenstücken ein Pilzrasen ausbildete, nahmen wir hypothetisch eine grobe Vergleichbarkeit der Sporenkonzentrationen an. Somit konnten MVOC Mengen je 200cm<sup>2</sup> befallener Fläche klassifiziert werden. Zur Auswertung der Emittierten Mengen wurden die Mittelwerte der produzierten MVOC in ng/200cm<sup>2</sup>/Woche je Versuch je Gattung gebildet. Diese Ergebnisse wurden abschließend in folgende, logarithmisch angeordnete, Gruppen klassifiziert:

"\*" = <10ng/200cm<sup>2</sup>

"\*\*" = 10-100ng/200cm<sup>2</sup>

"\*\*\*" = 100-1000ng/200cm<sup>2</sup>

"\*\*\*\*" = >1000ng/200cm<sup>2</sup>.

Die Darstellung erfolgte tabellarisch. Zudem wurden Mittelwerte und Standardabweichungen angegeben. Die Mittelwerte wurden als Summe der gebildeten MVOC in ng/Rohr, geteilt durch die in Tabelle 2.4 dargestellte Anzahl der Versuchsdurchläufe ermittelt. Weiterhin wurde die entsprechende Standardabweichung mittels Excel (Microsoft) berechnet und als prozentuale, relative Standardabweichung vom Mittelwert angegeben. Hierbei erfolgte eine Rundung der relativen Standardabweichungen auf ganze Zahlen. Auch diese Darstellung erfolgte tabellarisch.

## 2.14 Messunsicherheit

Pro MVOC standen 8 verwertbare Versuche zur Verfügung, in denen die oben genannte Dotierlösung in eine Prüfkammer mit Tapete und steriler Tween 80 Lösung eingebracht worden war (siehe 2.8 Ermittlung der Wiederfindungsraten). Diese Versuche wurden zur Beurteilung der Messunsicherheit herangezogen. Die Tab. 2-5 zeigt die Mittelwerte (ng/Rohr) der MVOCs und die relativen Standardabweichungen in % (auf ganze Zahlen gerundet).

	Mittelwert (ng/Rohr)	relative Standardabweichung in %
Dimethylsulfid	3,22	103
2-Methylfuran	2,98	31
3-Methylfuran	58,04	71
3-Methyl-2-butanon	269,56	33
3-Methyl-2-butanol	191,46	38
2-Pentanon	289,89	33
2-Pentanol	204,18	42
3-Methyl-1-butanol	196,08	45
Pyrazin	47,65	41
2-Methyl-1-butanol	179,02	52
Dimethyldisulfid	367,36	30
1-Pentanol	255,60	30
2-Butanonoxim	56,02	45
2-Hexanon	304,80	31
3-Methoxy-1-butanol	17,95	86
Furfural	379,22	47
Dimethylsulfoxid	6,71	53
1-Hexanol	213,09	39
2-Heptanon	330,61	30
1-Heptanol	236,19	41
1-Octen-3-ol	226,21	29
3-Octanon	328,47	31
3-Octen-2-ol	177,90	35
3-Octanol	236,91	35
2-n-Pentylfuran	333,52	28
2-octanol	192,39	37
2-Ethyl-1-hexanol	282,04	34
cis-3-Octen-1-ol	151,55	44
t-2-Octen-1-ol	132,72	39
1-Octanol	169,50	38
1-Nonanol	111,07	42
4-Hydroxyanisol	3,30	187
2-Ethylhexylacrylat	229,48	29
1-Decanol	65,85	60
2,4,6-Trimethylbenzaldehyd	99,98	41
Diphenylsulfid	74,88	55
Diisobutyladipat	2,02	207
Tetradecansäurepropylester	11,33	142

Tab. 2-5 Mittelwerte (ng/Rohr) und relative Standardabweichung in % bezogen auf die Versuche mit Dotierlösung und Tapete, ohne Pilz

Die mittlere relative Standardabweichung liegt bei 54%, so dass bei den Messungen von einer mittleren Messungenauigkeit von 54% ausgegangen werden kann. Dabei wird davon ausgegangen, dass weitere Faktoren, die zu der Messunsicherheit beitragen könnten, im Vergleich vernachlässigbar sind. Bei der Betrachtung der relativen Standardabweichungen fallen allerdings einige Substanzen auf, die offenbar nur eine relativ geringe Reproduzierbarkeit in unserem gewählten System zeigen. Als Erklärung hierfür sind Senkeneffekte zu nennen, die an allen Oberflächen stattfinden können, insbesondere aber bei der hohen Luftfeuchtigkeit von 100%, mit dem dazu gehörigen Überstand an Flüssigkeit. Über die Wiederfindungsraten wurde versucht hier einen rechnerischen Ausgleich bezüglich der Senkeneffekte zu schaffen. Auch eine Rauhfasertapete ist in ihrer Zusammensetzung nicht homogen und zeigt daher kein konstantes Absorptionsverhalten. Die Verwendung von Agar als Nährmedium hätte hier eine Alternative dargestellt, es war jedoch Ziel dieser Arbeit, mittels eines häufig verwendeten Baustoffes eine gewisse Realitätsnähe zu wahren.

### 3 Ergebnisse

Nach einigen, kurzen Vorbemerkungen werden zunächst die Ergebnisse nach Schimmelpilzstämmen erläutert, später folgt der Vergleich der Gattungen zueinander. Es werden immer erst Häufigkeiten, danach die emittierten Mengen betrachtet. Zuletzt erfolgt die Darstellung der Leerwerte.

Von den 100 Einzelversuchen (10 Emissionsprüfkammern x 10 Versuchsdurchläufe) konnten 87 verwertet werden, 4 mussten aufgrund von Kontaminationen, 9 weitere wegen technischer Probleme (Glasbruch an den Stützen, Bruch des Thermodesorptionsröhrchens) im Versuchsdurchlauf verworfen werden. Bei den Versuchsdurchläufen zwei und neun wurden aufgrund von Defekten beider Leerwertröhrchen die Mittelwerte der Leerwerte (wie oben beschrieben) verwertet. Von den 38 analysierten MVOC wurden in Summe nur 28 Produziert. Die in Tab. 3-1 dargestellten Substanzen wurden in keinem der Versuche von einem der Pilze produziert. Für das MVOC Furfural wurden bereits in den Leerversuchen ohne Tapete erhöhte Werte gefunden, daher wurde Furfural aus der Analyse ausgeschlossen.

2-Butanonoxim	1-Nonanol	3-Octen-2-ol
Dimethylsulfoxid	1-Heptanol	1-Octanol
Cis-3-Octen1-ol	t-2-Octen1-ol	Diisobutyladipat

Tab.3-1: Liste der nicht produzierten MVOC

#### 3.1 MVOC Häufigkeiten innerhalb einer Schimmelpilzart

##### 3.1.1 *Penicillium brevicompactum*

In Abb. 3-1 ist die MVOC Verteilung nach Häufigkeiten innerhalb der Gattung *Penicillium brevicompactum* dargestellt. Bei den Schimmelpilzen 1-3 handelt es sich um Wildstämme, bei den Schimmelpilzen 4 und 5 um zertifizierte Laborstämme. Es wurden insgesamt 17 MVOC produziert, wobei je nach Stamm zwischen 12 und 14 verschiedene Verbindungen gebildet wurden. Hierbei zeigte sich in der Anzahl der produzierten Stoffe keine Unterschiede zwischen Labor- und Wildstämmen. Ebenso

unterschied sich das Emissionsspektrum nicht zwischen den zwei Gruppen, es ist eher vom Einzelstamm abhängig.

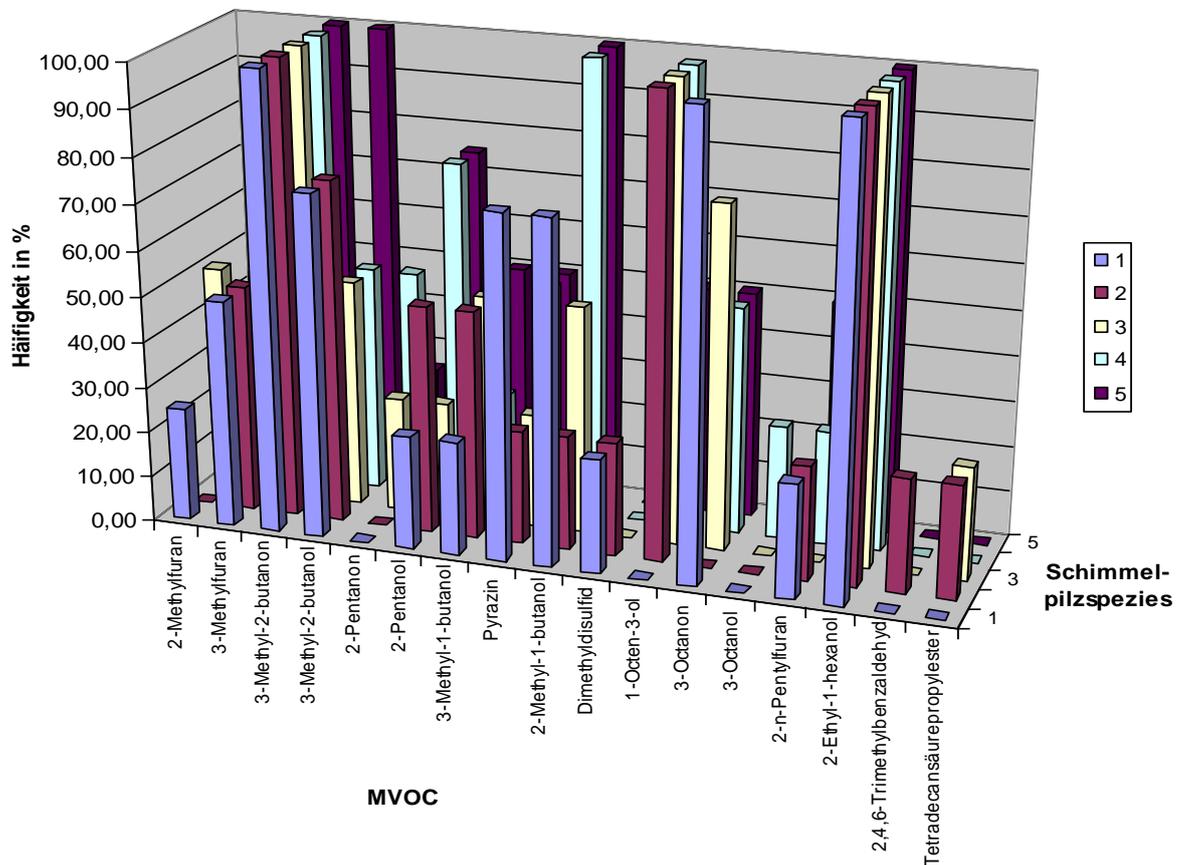


Abb. 3-1 Emissionsspektrum von 5 *Penicillium brevicompactum* Stämmen auf  
Rauhfasertapete (Verteilung nach Häufigkeiten)  
Stamm 1 – 3: Wildstämme aus Schadensfällen  
Stamm 4 + 5: Zertifizierte Laborstämme

3-Methylbutanon und 2-Ethyl-1-hexanol wurden von allen Stämmen in allen 4 unabhängigen Versuchsdurchläufen produziert und sind damit die für *Penicillium brevicompactum* am häufigsten produzierten MVOC. 1-Octen-3-ol wurde von 2 Wildstämmen und einem Laborstamm in 100% und von dem zweiten Laborstamm jedoch lediglich in 50% der Versuchsdurchläufe produziert. Beim dritten Wildstamm konnte diese Verbindung nicht beobachtet werden. 3-Octanon konnte zu 100% bei Wildstamm 1, zu 75% bei Wildstamm 3, zu je 50% bei den Laborstämmen und bei Wildstamm 2 nicht nachgewiesen werden. 3-Methyl-2-butanol wurde mit einer

Häufigkeit von 50 – 100% von allen untersuchten Stämmen produziert. Dies gilt auch für 3-Methylfuran. 2-Methyl-1-butanol wurde von den beiden zertifizierten Laborstämmen zu 100% produziert, von Wildstamm 1, 3, 2 zu je 75, 50 und 25%. 2-Pentanon wurde zu 75% von den Laborstämmen, zu 50% von Wildstamm 2 und zu 25% von den Wildstämmen 1 und 3 emittiert. In 75% der Versuchsdurchläufe produzierte Wildstamm 1 Pyrazin, die beiden Laborstämme nur in 50% und die beiden verbleibenden Wildstämme lediglich in 25%. Alle weiteren der 17 nachgewiesenen MVOC kamen lediglich in 50 oder weniger Prozent der Fälle vor. Abbildung 3-2 zeigt ein Chromatogramm eines *Penicillium brevicompactum*.

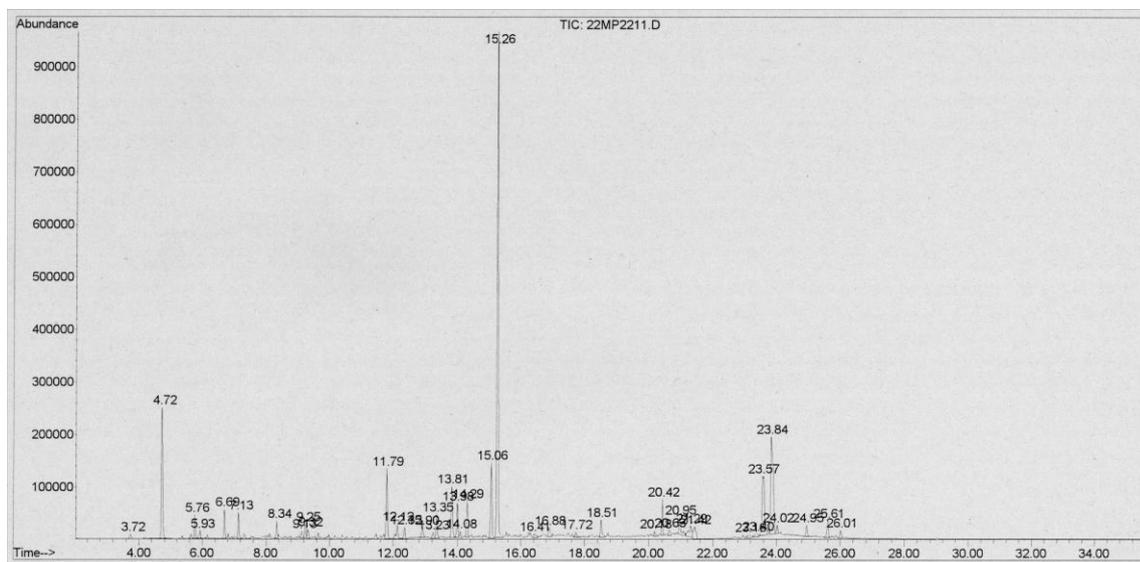


Abb. 3-2 Chromatogramm *Penicillium brevicompactum*

### 3.1.2 *Aspergillus versicolor*

Abbildung 3-3 zeigt ein beispielhaftes Chromatogramm für einen *Aspergillus versicolor*. Der Vergleich der MVOC-Häufigkeiten bezüglich der 5 untersuchten Stämme der Gattung *Aspergillus versicolor* ist in Abb. 3-4 dargestellt. Von *Aspergillus versicolor* wurden insgesamt 18 MVOC produziert. Hierbei fielen die Laborstämmen auf, da der Stamm mit der Nummer 10 die geringste Anzahl an MVOC produzierte (nur 8) im Gegensatz zum Stamm mit der Nummer 9, von welchem 17 MVOC emittiert wurden. Die Wildstämme produzierten jeweils 12 (Nummer 6 und 7), bzw. 14 (Nummer 8)

Substanzen. Auch hier existieren keine MVOC, die spezifisch nur von Labor- oder Wildstämmen produziert werden.

2-Ethyl-1-hexanol und 1-Octen-3-ol wurden auch hier immer von allen Stämmen produziert. Alle 3 Wildstämmen, sowie ein Laborstamm produzierten 3-Methyl-2-butanol in 100% der Versuche. Ein Laborstamm produzierte diese Substanz in einem Versuchsdurchlauf nicht. Ähnliches gilt für 3-Octanone, wobei hier ein Wildstamm in einem Versuchsdurchlauf diese Substanz nicht produzierte, welche ansonsten in allen Versuchen nachgewiesen werden konnte. 3-Methylfuran wurde von Stamm Nummer 8 nicht produziert, ansonsten zu 50-100%. 2-Methyl-1-butanol wurde von einem Wildstamm in allen Versuchen produziert, von den beiden Laborstämmen in 80% bzw. 75% der Fälle und von den beiden verbleibenden Wildstämmen in 50% der Versuchsdurchläufe. Ein Wild- und ein Laborstamm produzierten Pyrazin in 75% der Versuche, ein weiterer Wildstamm mit 67% sowie der dritte mit nur je einem Fall. 2-Pentanol wurde von einem Wildstamm in 75% der Versuche produziert, von den beiden Laborstämmen sowie einem Wildstamm in jeweils nur einem Versuchsdurchlauf und vom dritten Wildstamm in keinem Versuch.

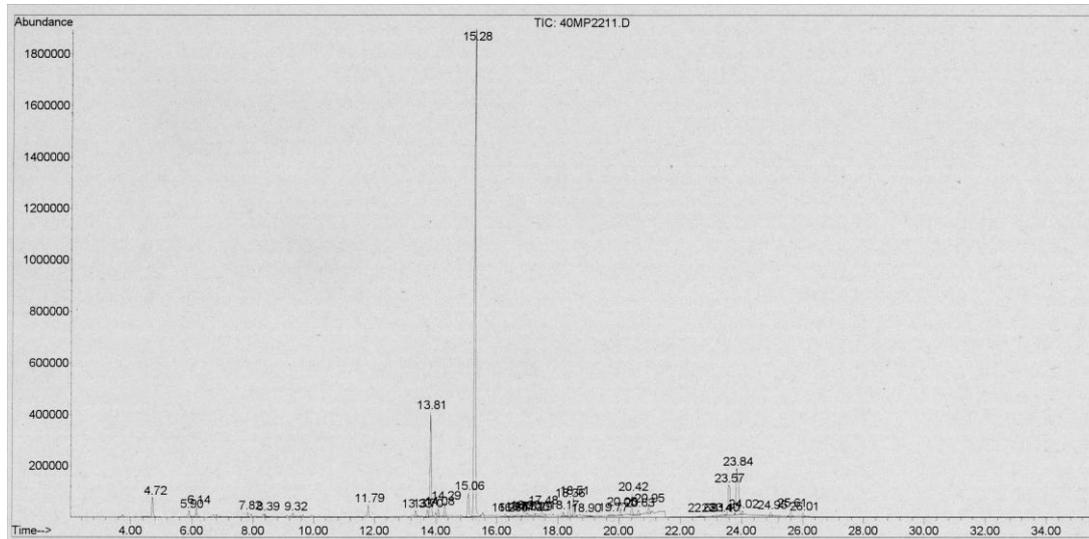


Abb.3-3 Chromatogramm *Aspergillus versicolor*

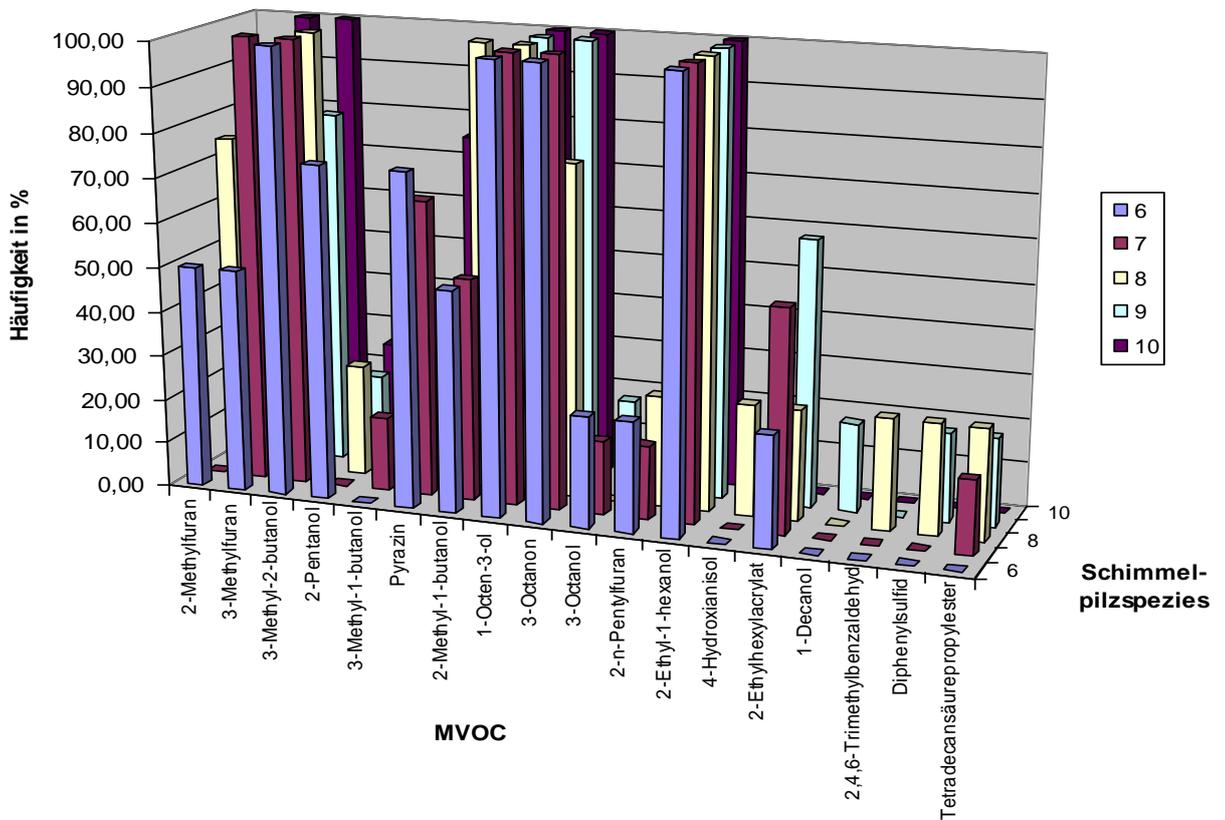


Abb. 3-4 Emissionsspektrum von 5 *Aspergillus versicolor* Stämmen auf  
 Rauhfasertapete (Vergleich der Häufigkeiten)  
 Stamm 6 – 8: Wildstämme aus Schadensfällen  
 Stamm 9 + 10: Zertifizierte Laborstämme

### 3.1.3 *Eurotium amstelodami*

Von den unterschiedlichen *Eurotium amstelodami* Stämmen (11 - 13: Wildstämme, 14 + 15: Laborstämme) wurden insgesamt 22 verschiedene MVOC produziert (Abb.3-5). Hierbei fiel im Vergleich mit den anderen Schimmelpilzen die große Streubreite unterschiedlicher emittierter MVOC auf. Die Anzahl je Stämme betrug zwischen 22 und 12 Substanzen, sowohl die maximale, wie auch die minimale Anzahl unterschiedlicher Substanzen wurden von Wildstämmen produziert. Auch hier fiel kein Unterschied in der Verteilung zwischen Wild- und Laborstamm auf.

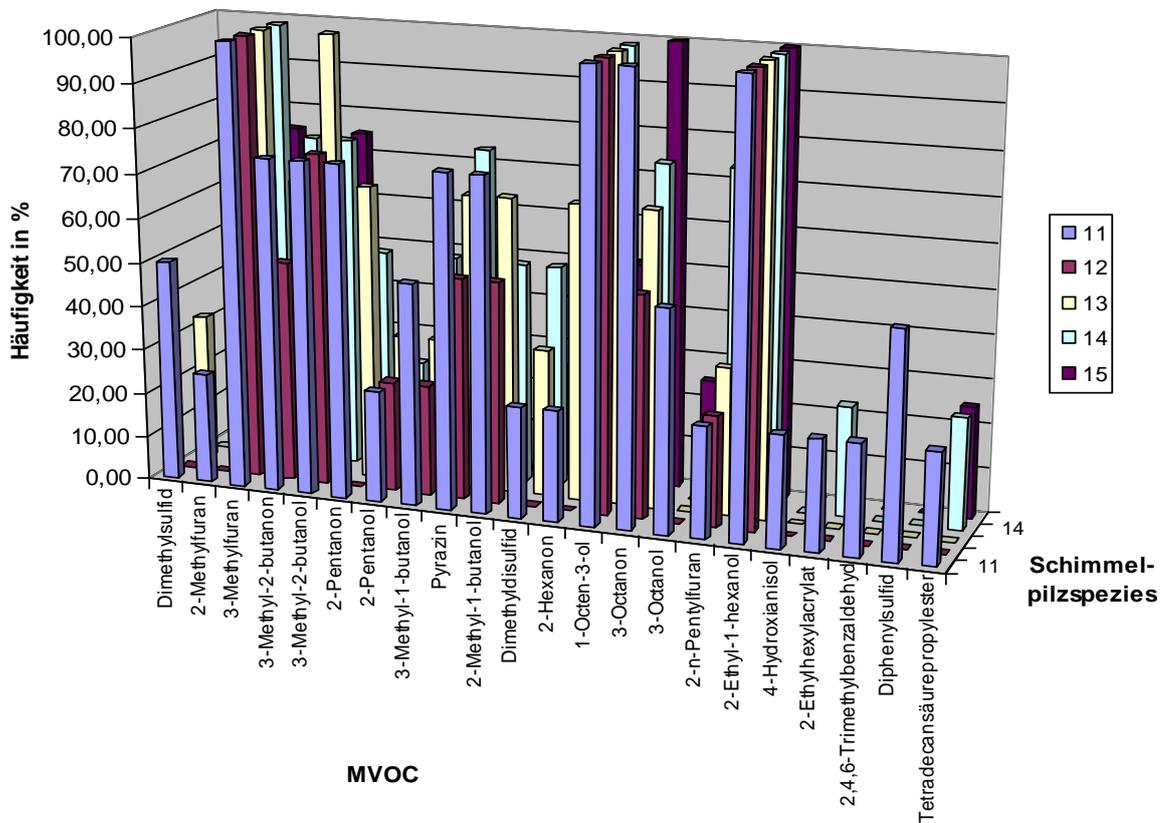


Abb. 3-5 Emissionsspektrum von 5 *Eurotium amstelodami* Stämmen auf Raufasertapete (Verteilung nach Häufigkeiten)  
 Stamm 11 – 13: Wildstämmen aus Schadensfällen  
 Stamm 14 + 15: Zertifizierte Laborstämmen

Alle *Eurotium amstelodami* Stämme produzierten in allen Versuchsdurchläufen 2-Ethyl-1-hexanol. 3-Methylfuran und 1-Octen-3-ol wurden von allen Wildstämmen, sowie dem Laborstamm 14 in 100% der Fälle produziert, von Laborstamm 15 zu 75%, bzw. 50%. 3-Methyl-2-butanol wurde von einem Wildstamm in 100% der Versuche produziert, von allen weiteren jeweils nur in 75%. 3-Octanon wurde ebenfalls von je einem Wild- und Laborstamm in 100% der Fälle produziert, vom 2. Laborstamm zu 75% und von den beiden verbleibenden Wildstämmen zu 50 bzw. 67%. 3-Methyl-2-butanon und Pyrazin produzierte ein Wild- und ein Laborstamm in 75% der Fälle, ein weiterer Wildstamm in 67% , der verbleibende Wildstamm in 50% und der Laborstamm 15 in 25% der Fälle. 2-Pentanon wurde von einem Wildstamm in 75% der Fälle, einem weiteren in 67% und

den beiden Laborstämmen zu je 50 % produziert. Ein Wildstamm produzierte 2-Pentanon in keinem der Fälle. Ein ähnliches Bild zeigt sich für 2-Methyl-1-butanol. Dies wurde von einem Wildstamm in 75% der Versuche, einem zweiten in 67% und je einem Wild und Laborstamm in 50% der Versuche produziert, wobei hier ein Laborstamm in keinem der Fälle 2-Methyl-1-butanol produzierte. 2-n-Pentylfuran wurde von den beiden Laborstämmen in je 75 bzw. 25% der Fälle produziert, von den drei Wildstämmen nur in 25- 33% der Versuchsdurchläufe. Erwähnenswert ist weiterhin, dass 2-Hexanon von einem Wildstamm in 67% der Versuche gebildet wird, von den zwei Laborstämmen und einem weiteren Wildstamm jedoch in keinem einzigen Versuchsdurchlauf. Alle weiteren MVOC wurden nur in 50% der Fälle oder seltener produziert. Ein Chromatogramm eines *Eurotium amstelodami* ist in Abb. 3-6 dargestellt.

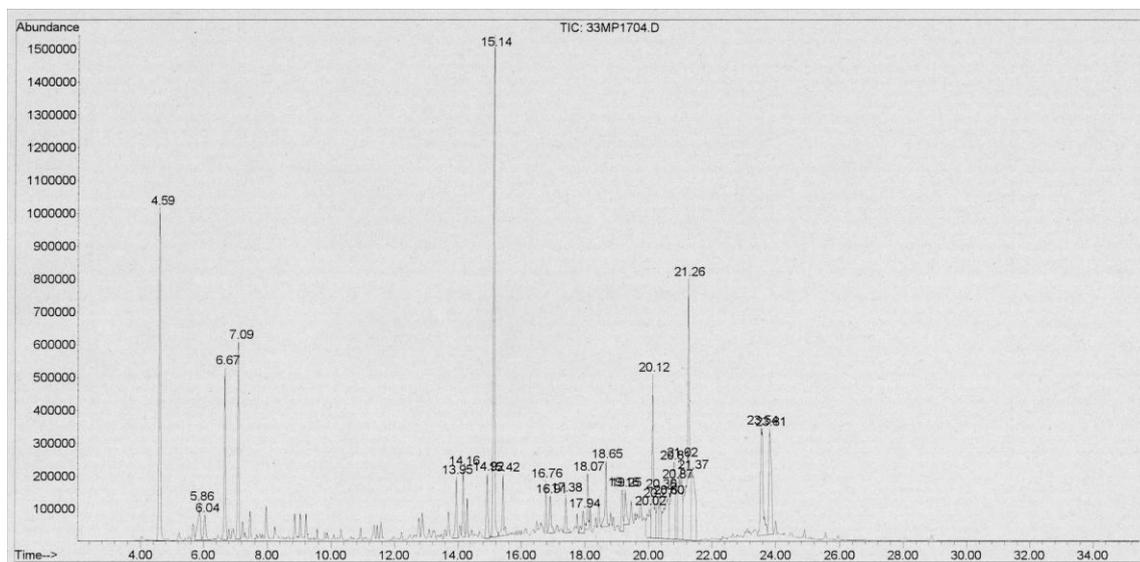


Abb.3-6 Chromatogramm *Eurotium amstelodami*

### 3.1.4 *Chaetomium globosum*

Abb. 3-7 zeigt die Auswertung nach Häufigkeiten für *Chaetomium globosum*. Mit 23 unterschiedlichen produzierten MVOC ist das Verteilungsspektrum bei *Chaetomium globosum* am breitesten gefächert. Die Stämme 16 – 18 sind Wildstämme, 19 und 20 die Laborstämme. Von den Laborstämmen wurden jeweils in Summe 13, bzw. 15 verschiedene MVOC gebildet, von den Wildstämmen zwischen 16 und 17. Anhand der Abb. 3-7 erkennt man dieses relativ inhomogene Verteilungsmuster. In Abb. 3-8 ist ein Chromatogramm eines *Chaetomium globosum* Stammes dargestellt.

Auch *Chaetomium globosum* produzierte in fast allen Versuchsdurchläufen in allen Stämme 2-Ethyl-1-hexanol. Lediglich in einem Versuchsdurchlauf eines Laborstammes wurde es nicht produziert. Sehr auffällig ist, dass 3-Octanon von allen drei Wildstämmen und einem Laborstamm in allen Versuchen produziert wird, vom zweiten Laborstamm jedoch in keinem einzigen der Versuchsdurchläufe. 3-Methyl-2-butanon wird von allen *Chaetomium globosum* Stämmen produziert, von den beiden Laborstämmen und zwei der Wildstämmen zu je 100% und von einem Wildstamm in nur 80% der Versuchsdurchläufe.

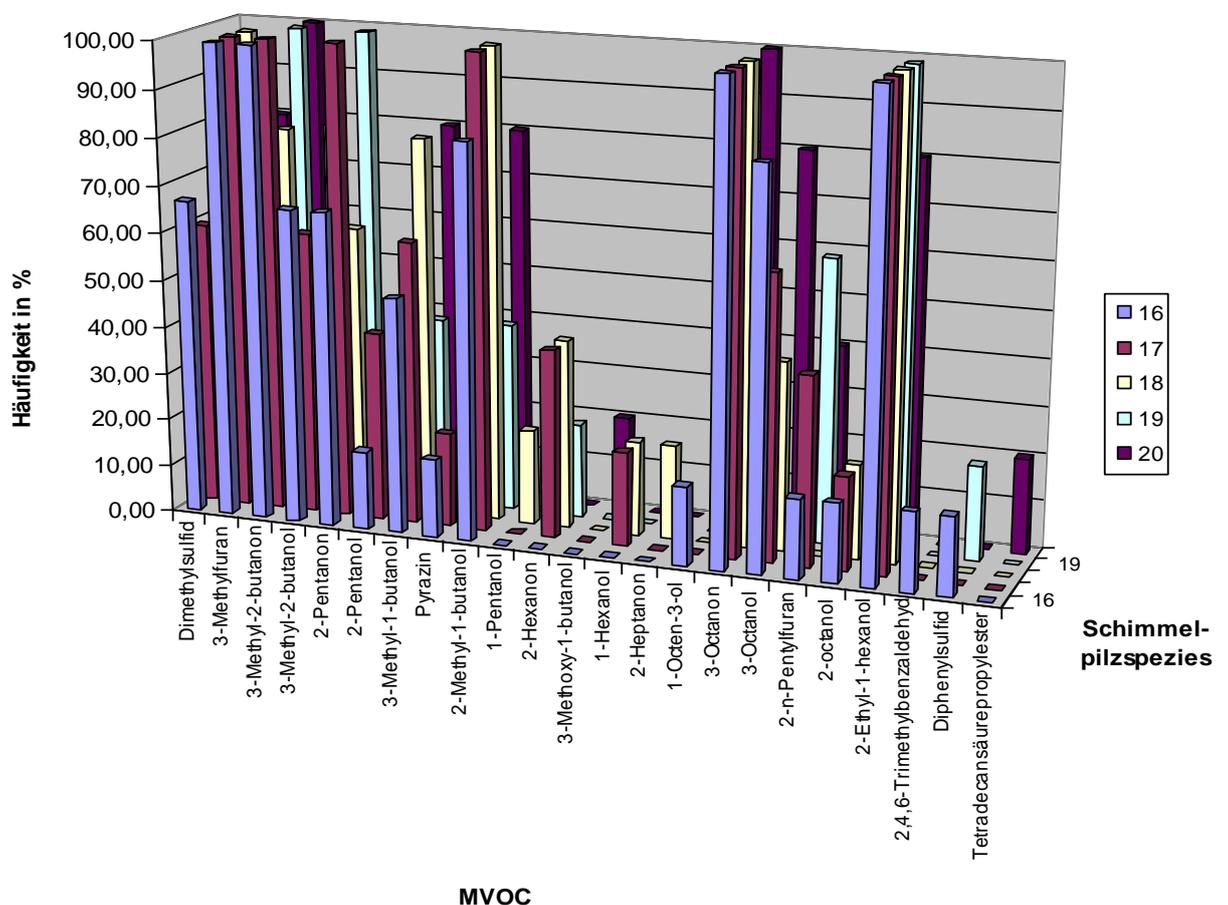


Abb. 3-7 Emissionsspektrum von 5 *Chaetomium globosum* Stämmen auf Raufasertapete (Verteilung nach Häufigkeiten)  
 Stamm 16 – 18: Wildstämmen aus Schadensfällen  
 Stamm 19 + 20: Zertifizierte Laborstämmen

Ähnliches gilt auch für 3-Methylfuran, welches von den Wildstämmen zu 100%, von den Laborstämmen zu 80% emittiert wurde. 2-Methyl-1-butanol wird von zwei Wildstämmen in allen Versuchsdurchläufen, vom dritten Wildstamm und einem Laborstamm in 80% der Fälle und vom zweiten Laborstamm in 40% der Durchläufe produziert. Je ein Wild- und Laborstamm produzieren in allen Versuchen 2-Pentanon, die beiden weiteren Wildstämme in ca.60% der Fälle. Der zweite Laborstamm produzierte 2-Pentanon in lediglich einem von 5 Versuchsdurchläufen. 3-Octanol wurde von je einem Wild- und Laborstamm zu 80% produziert, von den beiden weiteren Wildstämmen zu 60 bzw. 40% der Versuche und von einem Laborstamm in keinem der Fälle. Die Häufigkeiten, mit denen 3-Methyl-1-butanol und 3-Methyl-2-butanol produziert wurden schwankten zwischen 40 bis 80%, die von Dimethylsulfid zwischen 67 und 40%.

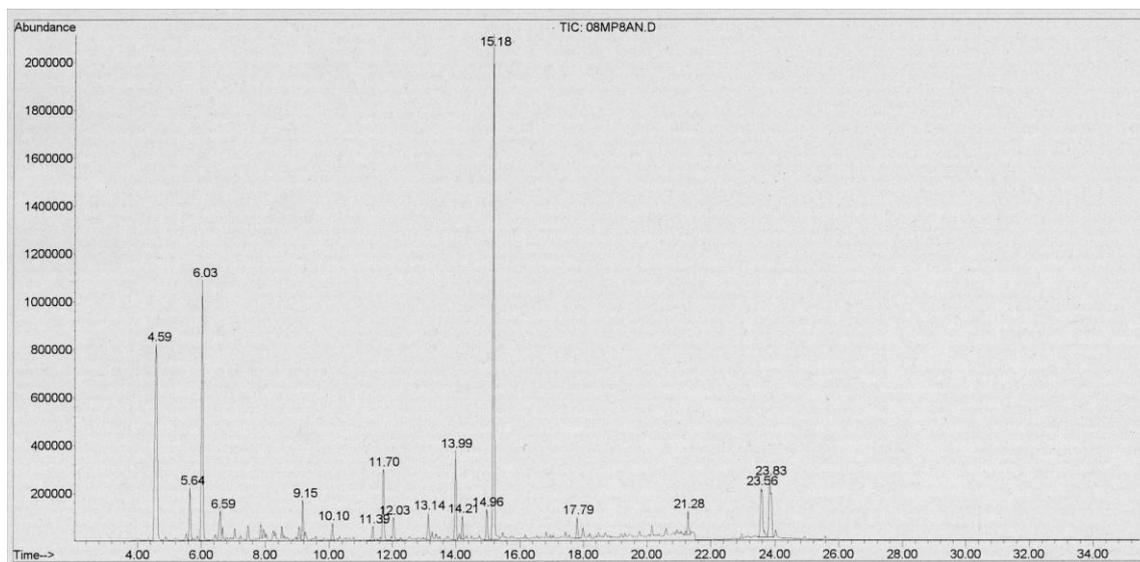


Abb.3-8 Chromatogramm *Chaetomium globosum*

### 3.2 Emissionsraten nach Schimmelpilzgattung bzw. -art und -stamm

Im Folgenden sind die produzierten MVOC Mengen für jeden untersuchten Stamm tabellarisch dargestellt.

Die Emissionsraten wurden in vier Bereiche klassifiziert. Die Werte beziehen sich hierbei stets auf eine Fläche von 200 cm<sup>2</sup> und ein beprobtes Luftvolumen von 10 Litern, was der MVOC Menge von 7 Tagen entspricht.

### 3.2.1 *Penicillium brevicompactum*

#### *Penicillium brevicompactum*

Stamm	1	2	3	4	5
2-Methylfuran	*	*	*	*	
3-Methylfuran	**	*	**	*	*
3-Methyl-2-butanon	**	**	**	**	**
3-Methyl-2-butanol	**	*	*	*	**
2-Pentanon			*	*	*
2-Pentanol	*	*	*	*	*
3-Methyl-1-butanol	*	*	*	*	*
Pyrazin	**	*	*	*	*
2-Methyl-1-butanol	*	*	*	*	*
Dimethyldisulfid	*	*	*		
1-Octen-3-ol		**	***	***	**
3-Octanon	*		*	*	*
3-Octanol				*	
2-n-Pentylfuran	**	*		*	*
2-Ethyl-1-hexanol	***	***	***	***	***
2,4,6-Trimethylbenzaldehyd		*			
Tetradecansäurepropylester		***	***		

Tab. 3-2: Emissionsmengen schematisch von 5 *Penicillium brevicompactum* Stämmen auf Rauhfasertapete  
 Stamm 1 – 3: Wildstämme aus Schadensfällen  
 Stamm 4 + 5: Zertifizierte Laborstämme  
 \*=<10 ng/200cm<sup>2</sup>/Woche, \*\*=10-100 ng/200cm<sup>2</sup>/Woche, \*\*\*=100-1000 ng/200cm<sup>2</sup>/Woche, \*\*\*\*=>1000 ng/200cm<sup>2</sup>/Woche

Aus Tab. 3-2 geht hervor, dass von *Penicillium brevicompactum* kein MVOC in einer durchschnittlichen Größenordnung von über 1000ng/200cm<sup>2</sup>/Woche produziert wurde. Die höchsten Werte wurden für 2-Ethyl-1-hexanol ermittelt. In der gleichen Menge wurde nur noch 1-Octen-3-ol von Wildstamm Nummer 3 sowie von dem Laborstamm der Nummer 4 produziert. Alle weiteren MVOC konnten nur in deutlich geringeren Mengen nachgewiesen werden. Hierbei ist zu erwähnen, dass 3-Methyl-2-butanon von allen Schimmelpilzen zu 10–100ng/200cm<sup>2</sup>/Woche hergestellt wurde. Insgesamt erscheinen die Emissionsraten eher homogen. Für 1-Octen-3-ol kann eine Schwankungsbreite von nicht nachweisbar bis zu einer Emissionsrate zwischen 100 und 1000ng/200cm<sup>2</sup>/Woche pro Woche nachgewiesen werden.

Tetradecansäurepropylester wird nur von Pilz 2 und 3, dann jedoch mit einer relativ großen Menge (100-1000ng/200cm<sup>2</sup>/Woche) gebildet. Es besteht kein deutlicher Unterschied zwischen der Gruppe der Labor und der Wildstämme.

Pilz	1		2		3		4		5	
	Mittelwert in ng/Rohr	rel. Stabw. in %								
2-Methylfuran	0,80	200	0,12	200	0,81	118	0,13	200	n.d.	n.d.
3-Methylfuran	30,93	115	8,34	161	12,45	170	1,82	116	1,06	122
3-Methyl-2-butanon	37,35	69	26,62	45	25,73	29	46,36	82	35,61	40
3-Methyl-2-butanol	13,78	72	9,62	77	6,35	119	5,38	115	11,48	51
2-Pentanon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,33	200	2,75	152	1,40	188
2-Pentanol	0,97	200	1,54	118	0,34	200	2,78	67	2,64	86
3-Methyl-1-butanol	2,13	200	4,50	129	3,04	125	2,24	200	3,95	121
Pyrazin	32,51	159	3,26	200	6,98	200	3,56	115	8,95	126
2-Methyl-1-butanol	6,06	72	2,05	200	2,33	122	9,26	40	9,34	29
Dimethyldisulfid	0,28	200	0,34	200	0,08	200	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1-Octen-3-ol	n.d.	n.d.	15,97	79	336,73	36	140,81	30	80,86	115
3-Octanon	7,77	26	n.d.	n.d.	1,50	87	0,52	116	2,64	116
3-Octanol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,36	200	n.d.	n.d.
2-n-Pentylfuran	18,97	200	2,65	200	n.d.	n.d.	2,83	200	7,09	118
2-Ethyl-1-hexanol	734,93	46	604,86	22	541,64	35	866,05	17	975,13	13
2,4,6-Trimethylbenzaldehyd	n.d.	n.d.	2,25	200	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tetradecansäurepropylester	d.d.	n.d.	331,43	200	410,15	200	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Tab.3-3: Mittelwerte in ng/Rohr und relative Standardabweichungen (rel.Stabw.) in % der produzierten MVOC für 5 *Penicillium brevicompactum* Stämme

In Tab. 3-3 sind für *Penicillium brevicompactum* Mittelwerte, sowie relative Standardabweichungen in % angegeben. Die Mittelwerte und Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf 4 Messungen (s.a. Tab. 2-4). Es sei noch einmal an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass sich auf allen Tapetenstücken ein dichter Pilzrasen ausgebildet hatte, die genaue Menge der inokulierten Sporen jedoch nicht bekannt ist. Zudem muss hier nochmals erwähnt werden, dass auch Rauhfasertapete kein homogenes Nährmedium darstellt, sondern die Zusammensetzung der einzelnen jeweils 100cm<sup>2</sup> großen Stücke doch ganz erheblich schwanken kann. In der Diskussion wird der Versuch unternommen, Häufigkeit und produzierte Menge in ein Verhältnis zu setzen, das eine etwas höhere Aussagekraft hat.

Auffällig sind die teils sehr hohen Standardabweichungen. Eine relative Standardabweichung von  $\pm 200\%$  entstand rechnerisch immer dann, wenn nur in einem einzigen Versuchsdurchlauf ein MVOC gebildet wurde. So ist dies z.B. für Tetradecansäurepropylester der Fall, was nur von 2 Pilzstämmen in jeweils einem Versuchsdurchlauf, dafür jedoch in einer sehr großen Menge produziert wurde. Bei dem in größerer Menge und Häufigkeit produziertem 2-Ethyl-1-hexanol sind relativ geringe relative Standardabweichungen zu erkennen. Pilz 3 und 4 produzierten 1-octen-3-ol in einer größeren Menge, Häufigkeit und Konstanz (d.h. geringe relative Standardabweichung). In vielen Fällen liegt die relative Standardabweichung deutlich

über der des Probesystemes mit Dotierlösung, d.h. über der Messunsicherheit. Das bedeutet, dass doch eine erhebliche biologische Varianz zu verzeichnen ist.

### 3.2.2 *Aspergillus versicolor*

In Tab. 3-4 sind nach dem oben beschriebenen Schema die Emissionsmengen dargestellt.

*Aspergillus versicolor* Schematische Mengendarstellung

Stamm	6	7	8	9	10
2-Methylfuran	*		*	*	
3-Methylfuran	**	**		**	**
3-Methyl-2-butanol	**	**	**	**	**
2-Pentanol	*		*	*	*
3-Methyl-1-butanol		*		*	
Pyrazin	**	**	*	*	*
2-Methyl-1-butanol	*	**	*	*	*
1-Octen-3-ol	***	***	***	**	**
3-Octanon	**	**	*	*	*
3-Octanol	*	*		*	
2-n-Pentylfuran	*	*	*	*	
2-Ethyl-1-hexanol	****	****	****	****	****
4-Hydroxianisol			*		
2-Ethylhexylacrylat	*	*	*	*	
1-Decanol				*	
2,4,6-Trimethylbenzaldehyd			*	*	
Diphenylsulfid			*	*	
Tetradecansäurepropylester		**	***	***	

Tab. 3-4: Emissionsmengen schematisch von 5 *Aspergillus versicolor* Stämmen auf Raufasertapete  
 Stamm 6 – 8: Wildstämme aus Schadensfällen  
 Stamm 9 + 10: Zertifizierte Laborstämme

\*=<10 ng/200cm<sup>2</sup>/Woche, \*\*=10-100 ng/200cm<sup>2</sup>/Woche, \*\*\*=100-1000 ng/200cm<sup>2</sup>/Woche, \*\*\*\*=>1000 ng/200cm<sup>2</sup>/Woche

In Tab. 3-4 sind nach dem oben beschriebenen Schema die Emissionsmengen dargestellt. 2-Ethyl-1-hexanol ist mit über 1000ng/200cm<sup>2</sup>/Woche das von *Aspergillus versicolor* in der höchsten Menge produzierte MVOC. An zweiter Stelle steht 1-octen-3-ol, welches von den 3 Wildstämmen zu je 100–1000ng/200cm<sup>2</sup>/Woche abgegeben wurde, von den zwei Laborstämmen jedoch nur in der Größenordnung zwischen 10 und 100ng/200cm<sup>2</sup>/Woche. An 3-Methylfuran fällt auf, dass es von allen Schimmelpilzen in

einer Menge zwischen 10 und 100ng/200cm<sup>2</sup>/Woche produziert wurde, von Schimmelpilz 8 jedoch als einzigem überhaupt nicht. 3-Methyl-2-butanol wurde von allen Pilzen mit 10-100ng/200cm<sup>2</sup>/Woche produziert. Tetradecansäurepropylester wurde von Pilz 8 und 9 mit 100-1000ng/200cm<sup>2</sup>/Woche gebildet, von Pilz 7 geringer und von den Pilzen 6 und 10 nicht. Alle weiteren MVOC wurden in einer Menge unter 100ng/200cm<sup>2</sup>/Woche produziert.

Im Folgenden sind auch für *Aspergillus versicolor* relative Standardabweichungen und Mittelwerte in ng/Rohr angegeben (Tab.3-5). Auch hier fallen, wie schon zuvor beim *Penicillium brevicompactum* die teilweise sehr hohen Standardabweichungen auf. Von Pilz 7 und 9 lagen jeweils 5 Versuchsergebnisse vor, so dass die relative Standardabweichung auf 224% anstieg, sofern das MVOC in nur einem einzigen Versuch gebildet wurde. Unterschiede zwischen den Wild- und Laborstämmen lassen sich nicht ableiten.

Pilz	6		7		8		9		10	
	Mittelwert in ng/Rohr	rel. Stabw. in %								
2-Methylfuran	1,25	146	n.d.	n.d.	2,83	81	0,95	139	n.d.	n.d.
3-Methylfuran	47,11	121	54,74	81	n.d.	n.d.	29,20	108	54,30	76
3-Methyl-2-butanol	13,64	28	15,39	44	18,01	44	11,61	101	11,74	22
2-Pentanol	2,08	73	n.d.	n.d.	0,97	200	0,64	224	0,56	200
3-Methyl-1-butanol	n.d.	n.d.	0,57	245	n.d.	n.d.	2,28	224	n.d.	n.d.
Pyrazin	13,70	92	10,40	105	2,61	200	2,01	224	5,38	136
2-Methyl-1-butanol	4,26	123	13,24	186	9,33	17	8,99	99	7,53	73
1-Octen-3-ol	370,42	54	181,97	132	146,86	43	78,20	132	53,20	62
3-Octanon	16,94	42	17,14	104	8,34	100	5,97	112	4,91	17
3-Octanol	0,84	200	0,86	245	n.d.	n.d.	0,50	224	n.d.	n.d.
2-n-Pentylfuran	2,77	200	4,55	245	3,66	200	1,52	224	n.d.	n.d.
2-Ethyl-1-hexanol	1811,55	13	1480,74	31	1384,38	15	1272,68	26	1721,15	26
4-Hydroxianisol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,55	200	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2-Ethylhexylacrylat	1,60	200	1,54	145	1,35	200	2,84	93	n.d.	n.d.
1-Decanol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,21	224	n.d.	n.d.
2,4,6-Trimethylbenzaldehyd	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,29	200	0,05	224	n.d.	n.d.
Diphenylsulfid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,60	200	0,33	224	n.d.	n.d.
Tetradecansäurepropylester	n.d.	n.d.	15,61	245	358,93	200	287,33	224	n.d.	n.d.

Tab.3-5: Mittelwerte in ng/Rohr und relative Standardabweichungen (rel.Stabw.) in % der produzierten MVOC für 5 *Aspergillus versicolor* Stämme

### 3.2.3 *Eurotium amstelodami*

#### *Eurotium amstelodami*

Stamm	11	12	13	14	15
Dimethylsulfid	***		**		**
2-Methylfuran	***		***		
3-Methylfuran	***	**	***	**	***
3-Methyl-2-butanon	**	**	**	**	**
3-Methyl-2-butanol	*	*	**	*	*
2-Pentanon	**		**	*	*
2-Pentanol	*	*	*	*	
3-Methyl-1-butanol	**	*	**	**	**
Pyrazin	**	**	**	**	*
2-Methyl-1-butanol	**	*	**	**	
Dimethyldisulfid	*	*	*	*	***
2-Hexanon	*		*		
1-Octen-3-ol	****	****	***	****	***
3-Octanon	***	*	**	*	**
3-Octanol	**				*
2-n-Pentylfuran	**	**	**	**	*
2-Ethyl-1-hexanol	****	****	****	****	***
4-Hydroxianisol	**				
2-Ethylhexylacrylat	*			*	
2,4,6-Trimethylbenzaldehyd	*				
Diphenylsulfid	*		*		
Tetradecansäurepropylester	**			**	***

Tab. 3-6: Emissionsmengen schematisch von 5 *Eurotium amstelodami* Stämmen auf Rauhfasertapete  
 Stamm 11 – 13: Wildstämme aus Schadensfällen  
 Stamm 14 + 15: Zertifizierte Laborstämme  
 \*=<10 ng/200cm<sup>2</sup>/Woche, \*\*=10-100 ng/200cm<sup>2</sup>/Woche, \*\*\*=100-1000 ng/200cm<sup>2</sup>/Woche, \*\*\*\*=>1000 ng/200cm<sup>2</sup>/Woche

In Tab. 3-6 sind schematisch die Emissionsmengen der 5 *Eurotium amstelodami* - Stämme dargestellt. 2-Ethyl-1-Hexanol wurde hier von allen Stämmen, bis auf Schimmelpilz 15 (100–1000ng/200cm<sup>2</sup>/Woche) mit über 1000ng/200cm<sup>2</sup>/Woche produziert. Ähnlich hohe Emissionswerte konnten noch für 1-Octen-3-ol nachgewiesen werden, wobei hier Schimmelpilz 11,12 und 14 über 1000ng/200cm<sup>2</sup>/Woche und die Schimmelpilze 13 und 15 knapp darunter abgaben. 3-Octanon wurde vom Wildstamm mit der Nummer 11 in einer Größenordnung zwischen 100 bis 1000ng/200cm<sup>2</sup>/Woche produziert, von den Schimmelpilzen Nummer 12 und 14 im Gegensatz dazu nur zu unter 10ng/200cm<sup>2</sup>/Woche pro Woche. Schimmelpilz 11 produzierte zudem Dimethylsulfid, 2-Methylfuran und 3-Methylfuran in ähnlich hohen Mengen wie 3-

Octanon. Weiterhin wurde 3-Methylfuran von Schimmelpilz 15 sowie 2-Methylfuran und 3-Methylfuran von Schimmelpilz 13 zu 100 – 1000ng/200cm<sup>2</sup>/Woche emittiert. Bei den drei zuletzt besprochenen Stoffen fällt die Inhomogenität zwischen den Stämmen auf, jedoch lässt sich auch hier keine Abhängigkeit vom Kriterium des Labor- oder Wildstammes ausmachen. Die weiteren MVOC wurden in geringeren Mengen als 100 ng/200cm<sup>2</sup>/Woche emittiert. *Eurotium amstelodami* Stämme wiesen häufiger höhere Mengen an MVOC auf als *Penicillium* oder *Aspergillus* Stämme.

Pilz	11	11	12	12	13	13	14	14	15	15
	Mittelwert in ng/Rohr	rel. Stabw. in %								
Dimethylsulfid	108,46	176	n.d.	n.d.	42,01	173	n.d.	n.d.	89,26	198
2-Methylfuran	291,29	200	n.d.	n.d.	201,25	173	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
3-Methylfuran	264,27	103	38,64	162	156,05	164	37,66	161	104,04	84
3-Methyl-2-butanon	25,74	125	10,25	142	31,45	90	11,96	70	11,56	200
3-Methyl-2-butanol	8,61	68	7,41	80	12,18	64	9,87	67	9,66	93
2-Pentanon	13,60	73	n.d.	n.d.	32,63	153	4,78	141	7,77	200
2-Pentanol	1,42	200	1,66	200	3,14	173	1,06	200	n.d.	n.d.
3-Methyl-1-butanol	26,69	115	9,23	200	22,05	173	27,93	127	12,24	200
Pyrazin	32,17	105	13,19	158	46,90	122	72,62	71	9,30	200
2-Methyl-1-butanol	16,66	141	3,21	117	22,63	141	24,06	156	n.d.	n.d.
Dimethyldisulfid	1,41	200	0,08	200	1,14	173	3,09	147	162,60	200
2-Hexanon	0,61	200	n.d.	n.d.	5,85	112	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1-Octen-3-ol	1045,26	112	1013,51	44	795,28	24	1331,90	105	110,01	120
3-Octanon	237,51	190	3,34	119	27,35	135	8,12	87	23,71	90
3-Octanol	72,37	190	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,11	200
2-n-Pentylfuran	26,53	200	21,75	200	15,53	173	14,96	161	4,95	200
2-Ethyl-1-hexanol	1491,93	57	1073,07	48	1092,68	97	2543,16	59	377,55	115
4-Hydroxianisol	44,47	200	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2-Ethylhexylacrylat	1,95	200	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,81	200	n.d.	n.d.
2,4,6-Trimethylbenzaldehyd	1,10	200	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Diphenylsulfid	0,60	126	n.d.	n.d.	0,12	173	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tetradecansäurepropylester	84,91	200	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	76,14	200	148,09	200

Tab.3-7: Mittelwerte in ng/Rohr und relative Standardabweichungen (rel.Stabw.) in % der produzierten MVOC für 5 *Eurotium amstelodami* Stämme

Analog zu *Penicillium brevicompactum* und *Aspergillus versicolor* sind auch hier in Tab. 3-7 die Mittelwerte und relativen Standardabweichungen angegeben. Im Durchschnitt sind die relativen Standardabweichungen jedoch noch höher als bei den beiden erstgenannten Schimmelpilzen. 1-octen-3-ol und 2-Ethyl-1-hexanol zeigen trotz hoher durchschnittlicher Mengen noch relativ moderate Schwankungsbreiten, wobei auch dies wieder deutlich zwischen den einzelnen Pilzen differiert und keine prinzipiellen Unterschiede zwischen Labor- und Wildstämmen erkennen lässt.

### 3.2.4 *Chaetomium globosum*

*Chaetomium globosum*:

Stamm	16	17	18	19	20
Dimethylsulfid	**	**	**	**	**
3-Methylfuran	**	**	****	**	**
3-Methyl-2-butanon	**	**	**	**	**
3-Methyl-2-butanol	*	*	****	*	*
2-Pentanon	*	*	*	*	*
2-Pentanol	*	*	*	*	*
3-Methyl-1-butanol	**	**	**	**	**
Pyrazin	**	*		*	
2-Methyl-1-butanol	*	**	**	*	*
1-Pentanol			**		
2-Hexanon		*	*	*	
3-Methoxy-1-butanol					*
1-Hexanol		*	**		
2-Heptanon			*		
1-Octen-3-ol	*				
3-Octanon	***	***	***		***
3-Octanol	**	**	**		**
2-n-Pentylfuran	*	*		*	
2-octanol	*	*	*		*
2-Ethyl-1-hexanol	****	****	***	***	***
2,4,6-Trimethylbenzaldehyd	*		*		
Diphenylsulfid	*			*	*
Tetradecansäurepropylester					**

Tab. 3-8: Emissionsmengen schematisch von 5 *Chaetomium globosum* Stämmen auf Rauhfaser tapete  
 Stamm 16 – 18: Wildstämme aus Schadensfällen  
 Stamm 19 + 20: Zertifizierte Laborstämme  
 \*=<10 ng/200cm<sup>2</sup>/Woche, \*\*=10-100 ng/200cm<sup>2</sup>/Woche, \*\*\*=100-1000 ng/200cm<sup>2</sup>/Woche, \*\*\*\*=>1000 ng/200cm<sup>2</sup>/Woche

Auch von *Chaetomium globosum* (Tab. 3-8) wurde 2-Ethyl-1-Hexanol in den höchsten Konzentration produziert (\*\*\* - \*\*\*\*). Zudem emittierte der Wildstamm 18 im Durchschnitt 3-Methylfuran sowie 3-Methyl-2-butanol in einer Menge von über 1000 ng/200cm<sup>2</sup>/Woche. Von den weiteren *Chaetomium* Stämmen wurden diese MVOC häufig sogar nur in einer Menge unter 10ng/200cm<sup>2</sup>/Woche gebildet. 3-Octanon wurde von den drei Wildstämmen, sowie einem Laborstamm zu 100–1000ng/200cm<sup>2</sup>/Woche emittiert, von dem zweiten Laborstamm jedoch überhaupt nicht. Die weiteren MVOC wurden in geringeren Mengen emittiert. Die Verteilung über die unterschiedlichen Schimmelpilzstämme lässt keine Unterscheidung zwischen Labor- und Wildstämmen zu.

Pilz	16		17		18		19		20	
	Mittelwert in ng/Rohr	rel. Stabw. in %								
Dimethylsulfid	32,13	115	73,76	132	20,83	138	23,04	103	17,79	137
3-Methylfuran	80,22	98	72,92	107	44406,55	223	10,81	74	16,61	114
3-Methyl-2-butanon	17,39	43	26,11	17	32,54	57	21,86	18	20,76	66
3-Methyl-2-butanol	4,01	82	5,55	101	8755,06	223	8,28	59	2,96	138
2-Pentanon	1,95	114	5,80	39	4,79	101	8,06	56	0,26	160
2-Pentanol	0,43	245	2,10	138	0,68	224	0,93	144	0,55	224
3-Methyl-1-butanol	21,99	124	24,19	110	31,36	82	13,59	157	37,27	116
Pyrazin	1,24	245	3,13	224	n.d.	n.d.	6,45	224	n.d.	n.d.
2-Methyl-1-butanol	9,17	63	15,89	81	14,05	62	6,27	159	9,56	82
1-Pentanol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	14,07	224	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2-Hexanon	n.d.	n.d.	0,60	172	1,56	193	0,30	224	n.d.	n.d.
3-Methoxy-1-butanol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,72	224
1-Hexanol	n.d.	n.d.	3,22	224	33,53	224	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2-Heptanon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,70	224	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1-Octen-3-ol	0,35	245	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
3-Octanon	221,74	42	260,87	66	152,33	71	n.d.	n.d.	143,44	77
3-Octanol	42,53	80	84,07	118	29,67	140	n.d.	n.d.	30,32	107
2-n-Pentylfuran	0,21	245	1,78	162	n.d.	n.d.	2,58	110	n.d.	n.d.
2-octanol	1,37	245	4,55	224	2,03	224	n.d.	n.d.	4,72	139
2-Ethyl-1-hexanol	1169,13	36	1060,48	54	919,20	33	945,93	87	761,15	62
2,4,6-Trimethylbenzaldehyd	0,49	245	n.d.	n.d.	0,07	224	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Diphenylsulfid	0,25	245	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,12	224	0,07	224
Tetradecansäurepropylester	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	28,10	224

Tab.3-9: Mittelwerte in ng/Rohr und relative Standardabweichungen (rel.Stabw.) in % der produzierten MVOC für 5 *Chaetomium globosum* Stämme

Die hohen relativen Standardabweichungen (Tab.3-9) von bis zu 245%, bzw. 224% sind wieder mathematisch bedingt, da das entsprechende MVOC in den hier 6 bzw. 5 Versuchsdurchläufen jeweils nur ein einziges Mal produziert wurde. Besonders Auffällig sind hier die extrem hohen Mittelwerte von Pilz 18 bzgl. 3-Methylfuran (221941 ng/200cm<sup>2</sup>/Woche) und 3-Methyl-2-butanol (43754 ng/200cm<sup>2</sup>/Woche). Nur in einem einzigen Versuchsdurchlauf kam es zu diesen sehr hohen Werten. Eine mikrobiologische Kontamination konnte ausgeschlossen werden. Die weiteren MVOC Mengen dieses Versuches lagen alle in einem, mit den anderen Versuchsdurchläufen dieses Pilzes vergleichbaren Rahmen.

### 3.3 MVOC-Häufigkeiten bei den vier untersuchten Schimmelpilzgattungen

Zum Vergleich der MVOC-Häufigkeiten der vier Schimmelpilzgattungen wurden die ermittelten Häufigkeiten der jeweils fünf untersuchten Stämme zusammengefasst, d.h. die Anzahl der positiven Vorkommnisse wurde durch die Gesamtzahl der

durchgeführten Versuche geteilt, unabhängig von der Menge der produzierten MVOC. Die Ergebnisse hierzu sind in Tab. 3-10 dargestellt.

Von den insgesamt analysierten 38 als MVOC bekannten Substanzen konnten lediglich 28 oberhalb der Nachweisgrenze in unterschiedlicher Häufigkeit detektiert werden.

2-Ethyl-1-hexanol wurde von allen Schimmelpilzgattungen zu einem sehr hohen Prozentsatz (96,2 bis 100%) produziert. *Aspergillus versicolor* produzierte auch 1-Octen-3-ol in allen Versuchsdurchläufen, im Gegensatz dazu steht *Chaetomium globosum* mit lediglich 3,9%. *Penicillium brevicompactum* und *Eurotium amstelodami* produzierten 1-Octen-3-ol in 70 bzw. 89,5% der Fälle. Ähnlich starke Schwankungsbreiten ergeben sich für 3-Methyl-2-butanon. Dies wird allerdings überhaupt nicht (0%) von *Aspergillus versicolor* produziert, wohingegen *Penicillium brevicompactum* dies in 100% der Versuche emittierte. Nahezu gleich häufig zu 96,2% emittierte dies auch *Chaetomium globosum*, *Eurotium amstelodami* zu 57,9%.

MVOC	Häufigkeit in % <i>Penicillium brevicompactum</i>	Häufigkeit in % <i>Aspergillus versicolor</i>	Häufigkeit in % <i>Eurotium amstelodamii</i>	Häufigkeit in % <i>Chaetomium globosum</i>
Dimethylsulfid	n.d.	n.d.	26,3	53,9
2-Methylfuran	15,0	30,4	10,5	n.d.
3-Methylfuran	50,0	65,2	94,7	92,3
3-Methyl-2-butanon	100,0	n.d.	57,9	96,2
3-Methyl-2-butanol	70,0	95,7	79,0	61,5
2-Pentanon	20,0	n.d.	42,1	69,2
2-Pentanol	50,0	26,1	21,1	26,9
3-Methyl-1-butanol	40,0	8,7	36,8	61,5
Pyrazin	45,0	52,2	57,9	11,5
2-Methyl-1-butanol	70,0	69,6	47,4	80,8
Dimethyldisulfid	10,0	n.d.	26,3	n.d.
1-Pentanol	n.d.	n.d.	n.d.	3,9
2-Hexanon	n.d.	n.d.	15,8	19,2
3-Methoxy-1-butanol	n.d.	n.d.	n.d.	3,9
1-Hexanol	n.d.	n.d.	n.d.	7,7
2-Heptanon	n.d.	n.d.	n.d.	3,9
1-Octen-3-ol	70,0	100,00	89,5	3,9
3-Octanon	55,0	95,7	79,0	80,8
3-Octanol	5,0	13,0	15,8	53,9
2-n-Pentylfuran	25,0	17,4	36,8	23,1
2-octanol	n.d.	n.d.	n.d.	19,2
2-Ethyl-1-hexanol	100,0	100,0	100,0	96,2
4Hydroxianisol	n.d.	4,4	5,3	n.d.
2-Ethylhexylacrylat	n.d.	34,8	10,5	n.d.
1-Decanol	n.d.	4,4	n.d.	n.d.
2,4,6-Trimethylbenzaldehyd	5,0	4,4	5,3	3,9
Diphenylsulfid	n.d.	8,7	10,5	7,7
Tetradecansäurepropylester	10,0	13,0	15,8	3,9

Tab. 3-10 Häufigkeiten der MVOC Produktion im Vergleich der Schimmelpilzgattungen

Von allen Gattungen wurde 3-Methylfuran gebildet. Zu über 90% von *Chaetomium globosum* und *Eurotium amstelodami*, zu 65,2% von *Aspergillus versicolor* und in der Hälfte der Fälle von *Penicillium brevicompactum*. Im Durchschnitt sogar noch etwas häufiger wurde 3-Methyl-2-butanol gebildet. *Chaetomium* emittierte dieses MVOC in 61,5% der Fälle, *Aspergillus* in 95,7%. Dazwischen lagen mit 70% bzw. 79% *Penicillium* und *Eurotium*. In ähnlichen Schwankungsbereichen lagen auch die Werte für 3-Octanon sowie 2-Methyl-1-butanol. Ersteres wurde in 55% (*Penicillium*) bis 96% (*Aspergillus*) der Versuchsdurchläufe emittiert, letzteres in 47% (*Eurotium*) bis 81% (*Chaetomium*).

Einige Substanzen scheinen eine gewisse Gattungsspezifität zu besitzen. Sie wurden in nur jeweils einer Gattung zu über 50% der Fälle nachgewiesen, in den weiteren Gattungen nur zu ca. 25% oder deutlich darunter. Dies ist für *Chaetomium globosum* 3-Octanol der Fall. Bei *Penicillium brevicompactum* trifft dies für 2-Pentanol zu.

Alle weiteren nachgewiesenen MVOC wurden in zumeist unter 50% der Fälle nachgewiesen. 1-Pentanol, 1-Hexanol, 2-Heptanon und 2-Octanol wurden lediglich von *Chaetomium globosum* produziert, 1-Decanol lediglich von *Aspergillus versicolor*. Allerdings lagen die Häufigkeiten auch hier bei jeweils unter 10%.

### 3.4 MVOC Emissionsraten der vier untersuchten Schimmelpilzgattungen

Im Folgenden ist die durchschnittliche Menge der produzierten MVOC als tabellarische Darstellung (Tab. 3-11) gezeigt. Sie bezieht sie auf eine beprobte Fläche von 200 cm<sup>2</sup> bei einer Beprobungszeit von einer Woche.

Die höchsten Konzentrationen im Durchschnitt wurden für 2-Ethyl-1-hexanol gefunden. Sie lagen für *Aspergillus versicolor* und *Eurotium amstelodami* bei über 1000 ng/200cm<sup>2</sup>/Woche, für *Penicillium brevicompactum* und *Chaetomium globosum* zwischen 100 bis 1000 ng/200cm<sup>2</sup>/Woche. Mit einer MVOC Menge über 1000 ng/200cm<sup>2</sup>/Woche wurden des weiteren lediglich noch 3-Methylfuran und 3-Methyl-2-butanol von *Chaetomium globosum* emittiert. Hierbei wurde 3-Methylfuran von *Eurotium* immerhin auch mit 100– 1000 ng/200cm<sup>2</sup>/Woche, von *Aspergillus* und *Penicillium* jedoch lediglich in einer Menge von 10–100 ng/200cm<sup>2</sup>/Woche gebildet. 3-Methyl-2-butanol wurde von *Aspergillus* nur mit 10–100 ng/200cm<sup>2</sup>/Woche, von *Penicillium* und *Eurotium* mit unter 10 ng/200cm<sup>2</sup>/Woche gebildet. 1-Octen-3-ol wurde in einer Größenordnung von 100–1000 ng/200cm<sup>2</sup>/Woche von *Penicillium brevicompactum*,

*Aspergillus versicolor* und *Eurotium amstelodami* emittiert, von *Chaetomium globosum* hingegen von lediglich unter 10 ng/200cm<sup>2</sup>/Woche. Weiterhin produzierte *Chaetomium globosum* 3-Octanon in einer Menge von 100–1000 ng/200cm<sup>2</sup>/Woche, wohingegen dies von den anderen Gattungen mit maximal 100 ng/200cm<sup>2</sup>/Woche gebildet wurde. Alle weiteren Substanzen wurden in Größenordnungen unter 100 ng/200cm<sup>2</sup>/Woche produziert.

Schimmelpilz	<i>Penicillium brevicompactum</i>	<i>Aspergillus versicolor</i>	<i>Eurotium amstelodami</i>	<i>Chaetomium globosum</i>
Dimethylsulfid			**	**
2-Methylfuran		*	**	
3-Methylfuran	**	**	***	****
3-Methyl-2-butanon	**		**	**
3-Methyl-2-butanol	*	**	*	****
2-Pentanon	*		**	*
2-Pentanol	*	*	*	*
3-Methyl-1-butanol	*	*	**	**
Pyrazin	**	*	**	*
2-Methyl-1-butanol	*	*	**	**
Dimethyldisulfid	*		**	
1-Pentanol				*
2-Hexanon			*	*
3-Methoxy-1-butanol				*
1-Hexanol				*
2-Heptanon				*
1-Octen-3-ol	***	***	***	*
3-Octanon	*	**	**	***
3-Octanol	*	*	**	**
2-n-Pentylfuran	*	*	**	*
2-octanol				*
2-Ethyl-1-hexanol	***	****	****	***
4-hydroxianisol		*	*	
2-Ethylhexylacrylat		*	*	
1-Decanol		*		
2,4,6-Trimethylbenzaldehyd	*	*	*	*
Diphenylsulfid		*	*	*
Tetradecansäurepropylester	***	***	**	*

Tab. 3-11: Emissionsmengenvergleich innerhalb einer Woche zwischen den Schimmelpilzgattungen

\*=<10 ng/200cm<sup>2</sup>/Woche, \*\*=10-100 ng/200cm<sup>2</sup>/Woche, \*\*\*=100-1000 ng/200cm<sup>2</sup>/Woche, \*\*\*\*=>1000 ng/200cm<sup>2</sup>/Woche

### 3.5 Leerwerte

In der folgende Tabelle (Tab.3-12) sind die mittleren Leerwerte des Systemes aufgeführt. Hierbei wurden die Werte in einem System mit Tapete und Flüssigkeit ermittelt. Die angegebenen Mittelwerte mit Tapete wurden, wie in 2.12 beschrieben von den ermittelten Emissionen subtrahiert. Weiterhin ist die entsprechende, relative Standardabweichung zu den Leerwerten angegeben. In Summe wurden 16 Messungen in die Berechnung einbezogen. Sollte ein MVOC in nur einem einzigen Versuch vorgekommen sein, so ergibt sich eine relative Standardabweichung von 400%.

	Mittelwert in ng/Rohr	relative Standardabweichung in %
Dimethylsulfid	0,11	224
2-Methylfuran	3,33	48
3-Methylfuran	0,67	39
3-Methyl-2-butanon	10,12	86
3-Methyl-2-butanol	0,00	n.d.
2-Pentanon	9,96	82
2-Pentanol	0,00	n.d.
3-Methyl-1-butanol	0,00	n.d.
Pyrazin	12,76	57
2-Methyl-1-butanol	0,04	400
Dimethylsulfid	10,35	289
1-Pentanol	86,63	74
2-Butanonoxim	0,00	n.d.
2-Hexanon	7,57	55
3-Methoxy-1-butanol	0,00	n.d.
Furfural	255,95	73
Dimethylsulfoxid	0,00	n.d.
1-Hexanol	21,92	64
2-Heptanon	21,49	62
1-Heptanol	30,97	69
1-Octen-3-ol	14,66	59
3-Octanon	0,62	294
3-Octen-2-ol	0,00	n.d.
3-Octanol	0,00	n.d.
2-n-Pentylfuran	38,34	57
2-octanol	0,03	400
2-Ethyl-1-hexanol	107,69	41
cis-3-Octen-1-ol	0,00	n.d.
t-2-Octen-1-ol	1,31	400
1-Octanol	37,12	59
1-Nonanol	14,42	65
4-Hydroxianisol	0,00	n.d.
2-Ethylhexylacrylat	3,60	116
1-Decanol	2,94	261
2,4,6-Trimethylbenzaldehyd	0,08	400
Diphenylsulfid	0,15	270
Diisobutyladipat	0,00	n.d.
Tetradecansäurepropylester	1,78	194

Tab. 3-12: Mittlere Leerwerte des Beprobungssystemes mit Tapete (in ng/Rohr) und entsprechende relative Standardabweichungen (in %)

Bei allen Versuchen wurde im Nachhinein sichergestellt, dass keine Mikrobiologische Kontamination vorlag. Umso interessanter ist es zu sehen, wie viele "MVOC" bereits als normale VOC in einem nicht kontaminierten System zu finden waren. Aufgrund der hohen Werte von Furfural, die sich auch in einem System ohne Tapete und Flüssigkeit nachweisen ließen, wurde von einer Emission innerhalb des Systemes ausgegangen, weswegen Furfural von den weiteren Analysen ausgeschlossen wurde. Abb. 3-9 zeigt beispielhaft ein Leerwert Chromatogramm.

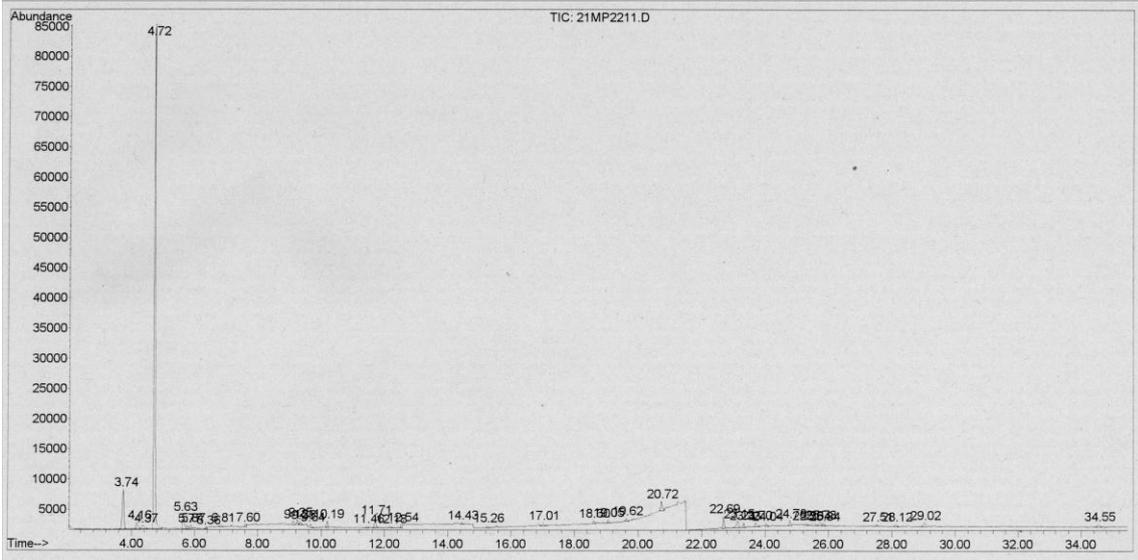


Abb.3-9: Chromatogramm Leerwert des ersten Durchlaufes

## 4 Diskussion

Zunächst erfolgt in diesem Teil eine Diskussion der eigenen Ergebnisse mit der vorhandenen Literatur. Hierbei wird zunächst auf einzelne Schimmelpilzgattungen und die von ihnen produzierten MVOCs eingegangen. Dies kann nicht erfolgen, ohne auf die Substratspezifität und den Einfluss der Kultivierungsbedingungen einzugehen. In der Folge werden dann Unterschiede zwischen Wild- und Laborstämmen, sowie die Variationsbreiten innerhalb der Wiederholungsversuche diskutiert. Die Zuverlässigkeit und Konstanz in der Produktion eines MVOC ist insbesondere dann wichtig, wenn es um die Eingruppierung eines MVOC als Markersubstanz geht, d.h. Menge und Häufigkeit der Produktion sollten beide auf einem hohen Niveau liegen. Zuletzt soll der Schritt aus dem Labor in die Praxis vollführt werden. Hierzu werden zunächst Innenraumquellen für MVOC aufgezeigt, anschließend soll anhand einer Hochrechnung von den in den Laborversuchen ermittelten Emissionsraten auf eine Innenraumluftkonzentration geschlossen werden.

Fischer et al. (1999) wiesen in Versuchen mit jeweils zwei unterschiedlichen Wildstämmen von insgesamt 13 luftgetragenen Schimmelpilzen, darunter auch *Penicillium brevicompactum* und *Aspergillus versicolor*, auf YES Agar (yeast extract sucrose agar) 2-Methyl-1-propanol, 2-Methyl-1-butanol und 3-Methyl-1-butanol in hohen Mengen für fast alle Stämme nach. 1-Octen-3-ol wurde von 4 Pilzen, darunter *Aspergillus versicolor* und *Penicillium brevicompactum* produziert. In unserer Versuchsreihe wurden 2-Methyl-1-butanol und 3-Methyl-1-butanol von *Aspergillus* und *Penicillium brevicompactum* in nur sehr geringen Mengen und Häufigkeiten produziert. *Chaetomium globosum* produzierte 3-Methyl-1-butanol in allen Versuchen, jedoch in geringer Menge. 1-Octen-3-ol wurde von einem *Penicillium* Stamm nicht produziert und nur sehr selten und wenig von *Chaetomium*. In den Versuchen von Fischer et al. (1999) zeigten *Aspergillus versicolor* und *Penicillium brevicompactum* ein relativ geringes Spektrum an MVOC. Dies konnte von uns bestätigt werden. Zudem wurde von Fischer et al. (1999) ein unterschiedliches MVOC-Spektrum im Vergleich der beiden *Penicillium brevicompactum* Stämme beschrieben, wobei er dies durch Schwierigkeiten bei der Klassifizierung frischer Wildstammisolate zurückführte. Bereits an anderer Stelle hatten

sie (1998) zuvor gezeigt, dass die Pilzstämme eine hohe qualitative Übereinstimmung zeigten, die produzierten Mengen jedoch teilweise stark schwanken konnten.

In einem Vergleich von neun *Aspergillus versicolor* Wildstämmen, die auf einem Spezialagar, der besonders die Produktion von Terpenen fördert, konnten Wilkins et al. 1999 große Unterschiede im MVOC-Spektrum aufzeigen. Am häufigsten (7 von 9 Stämmen) wurden dabei 3-Methylfuran, 1,3-Octadien, 3-Octanon und 1-Octen-3-ol produziert. Die MVOC-Variationsbreite war in diesem Versuch noch größer als in den von uns durchgeführten Untersuchungen. 2-Ethyl-1-hexanol wurde durch Wilkins et al. nicht bestimmt.

Horner et al. (1999) verglichen je drei Wildstämme von *Alternaria alternata*, *Cladosporium sphaerospermum*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus versicolor*, *Penicillium chrysogenum* und *Penicillium brevicompactum* miteinander, wobei als Wachstumsmedium Malzextraktagar verwendet wurde. Indem in jeder Inkubationskammer 200 beimpfte Petrischalen eines Stammes verwendet wurden, waren Unterschiede innerhalb eines Stammes nicht aufzeigbar. In diesen Versuchen wurden nur eine sehr geringe Anzahl unterschiedlicher MVOC detektiert, höchstens jedoch sieben. *Aspergillus versicolor* produzierte hier 2-Hexanon und 2-Octen-1-ol in allen drei Stämmen, 1-Octen-3-ol wurde nur von zwei der drei Stämme produziert. Die drei *Penicillium brevicompactum* Stämme produzierten alle 2-Heptanon, 1-Octen-3-ol und 2-Octen 1-ol, sowie noch ein bis zwei weitere, variable MVOC. In allen 6 getesteten Spezies zeigten sich deutliche Unterschiede in der Menge der produzierten MVOC. Nur *Aspergillus niger* produzierte 3-Methylfuran, welches in unseren Versuchen deutlich häufiger und auch für *Aspergillus versicolor* nachgewiesen werden konnte.

Sicherlich muss beim Vergleich dieser Studien auf die Substratspezifität der MVOC Produktion hingewiesen werden (Wilkins et al. 2000, Korpi et al. 1998, Kiviranta et al. 1998, Sunesson et al. 1996). Wilkins et al. (2000) verglichen benutzte Gipswände, Kartonplatten und einen die Bildung von Terpenen unterstützenden Spezialagar. Verwendete Pilze waren *Stachybotris chartarum*, *Penicillium chrysogenum* und *Aspergillus versicolor*. Allerdings verwendeten sie auf dem Spezialagar andere Stämme als auf den Baumaterialien. Es ergaben sich deutliche Unterschiede zwischen den Spezies, sowie auch den verwendeten Materialien. Die Anzucht auf dem

Spezialmedium erbrachte zwischen den Spezies so große Unterschiede im MVOC Spektrum, dass die Möglichkeit der Pilzidentifikation anhand des MVOC Spektrums möglich war. Ähnliche Überlegungen, Pilze anhand ihrer spezifischen MVOC „Fingerprints“ zu identifizieren hatten auch schon Fischer et al. (2000) geäußert. Hierzu wurde eine Liste mit speziesspezifischen MVOC vorgelegt. *Aspergillus versicolor* produzierte hiernach 1-(3-Methylphenyl)-ethanon sowie 6-Methyl-2-heptanon. Viele der in diesem Versuch angegebenen MVOC wurden in der hier vorliegenden Arbeit nicht nachgewiesen. Die Ergebnisse basierten auf je zwei Stämmen einer Spezies, gezüchtet auf YES-Agar. Insgesamt wurden 11 Spezies untersucht. Für *Penicillium brevicompactum* konnten keine Markersubstanzen gefunden werden. Aus unseren Versuchen heraus lassen sich für keine der vier getesteten Spezies solche direkten speziesspezifischen Markersubstanzen finden. Es erscheint sogar aufgrund der großen Variabilität innerhalb eines Stammes und zusätzlich zwischen den Stämmen einer Spezies das Vorhandensein solcher Substanzen unwahrscheinlich. Zumindest muss ihre Reproduzierbarkeit skeptisch betrachtet werden. Wilkins et al. (2003) halten das Verfahren der MVOC Analyse in Innenräumen zum Nachweis von *Aspergillus versicolor* für zu unzuverlässig, nachdem *Aspergillus versicolor* auf einem Agar, der die Holz Hauptbestandteile Zellulose, Xylan und Lignin enthielt, keine charakteristischen MVOC produzierte.

Pilze produzieren zu unterschiedlichen Zeiten ihres Wachstumszyklusses ein unterschiedliches MVOC Spektrum (Horner et al. 1999). Aus diesem Grunde wurde in dieser Studie eine Beprobungszeit von einer Woche gewählt, so dass die daraus resultierenden Schwankungen vermindert werden konnten.

Jeder einzelne Bestandteil der Kultivierung verändert also das produzierte MVOC-Spektrum. Substrat, Zeitdauer und Phase der Kultivierung spielen, wie oben gezeigt eine wichtige Rolle. Korpi et al. 1997 konnten zeigen, dass auch die relative Feuchte einen Einfluss auf das produzierte MVOC Spektrum hat. So wurde bei höherer Feuchtigkeit in Hausstaub z.B. kein 2-pentanon gebildet, dafür aber 1-octen-3-ol, das bei geringer Feuchte nicht gebildet wurde. Im übrigen wurde in dieser Studie auch 2-ethyl-1-hexanol in größeren Mengen gebildet. Auch auf verschiedenen Baumaterialien konnte dieser Einfluss der relativen Feuchte (Korpi et al. 1998) gezeigt werden.

#### 4.1 Vergleich der Wild- und Laborstämme

Ein Ziel dieser Studie war es zu klären, ob ein Unterschied im MVOC Emissionsspektrum zwischen Labor- und Wildstämmen von Schimmelpilzen besteht. In bisherigen Studien wurden teilweise Isolate aus direkten Schadensfällen verwendet, z.B. Pasanen et al. 1997, Wilkins et al. 2000 oder Fischer et al. 1999. Alternativ wurden Isolate aus bekannten Stammsammlungen verwendet, so z.B. Korpi et al. 1998, Sunesson et al. 1996, Kiviranta 1998. In einigen Arbeiten lässt sich nicht genau klären, welchen Ursprung der einzelne Pilz hat, z.B. Geh (2000). Keller (2001) verwendete teilweise Labor- und teilweise Wildstämme. Betrachtet man nun die Möglichkeit, dass sich Schimmelpilze aus kultivierten Sammlungen im Laufe vieler Überimpfungen verändern können und über viele Generationen nicht natürliche Wachstumsvoraussetzungen vorfinden, so muss auch die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass sich das emittierte MVOC Spektrum verändern kann.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich in keiner der 4 Pilzgattungen MVOC feststellen ließen, die nur in den drei Wildstämmen bzw. nur von den zwei jeweiligen Laborstämmen produziert werden. Sehr vereinzelt existieren MVOC, die aufgrund der Häufigkeiten ihrer Produktion auf einen möglichen Unterschied zwischen Labor und Wildstämmen hinweisen. Im Falle von *Penicillium brevicompactum* ist dies nur für 2-Methyl-1-butanol und 3-Methyl-1-butanol der Fall. Bei beiden Substanzen produzieren die zwei Laborstämme mit der gleichen Häufigkeit (100 bzw. 75 %) die entsprechende Substanz, während die Häufigkeit der Produktion in der Gruppe der Wildstämme hier deutlich differiert und schwankt, im Falle von 2-Methyl-1-butanol zwischen 25 und 75%. Aufgrund der Größe der Schwankungsbreite bei den Wildstämmen kann dieses Ergebnis allerdings auch als eher zufällige Verteilung bei insgesamt kleiner Fallzahl angesehen werden. Für keinen der weiteren drei Pilze konnten entsprechende Substanzen gefunden werden.

Es erscheint in dieser Studie jedoch so, dass es zwischen den einzelnen Stämmen einer Spezies deutlichere Unterschiede geben kann, ohne dass dies auf der Zuordnung Labor- oder Wildstamm beruht. Dies lässt sich an Substanzen erkennen, die von einem Stamm im Gegensatz zu den anderen Stämmen derselben Gattung sehr häufig oder gerade im Gegenteil überhaupt nicht produziert wird. Im Falle von *Penicillium brevicompactum* trifft dies für 1-Octen-3-ol sowie auch für 3-Octanol zu. Für *Aspergillus*

*versicolor* und *Eurotium amstelodami* lässt sich dies am ehesten für 2-Pentanol feststellen. *Chaetomium globosum* weist solche Auffälligkeiten für 3-Octanon sowie auch 3-Octanol auf. Mit der vorhandenen Literatur lassen sich diese Daten nur sehr schwer vergleichen, da eine deutliche Substratspezifität (z.B. Sunesson et al. 1995, Kiviranta et al. 1998) besteht und bisher keine Vergleichsversuche mit mehreren Schimmelpilzstämmen einer Gattung unternommen wurden.

*Penicillium brevicompactum* (15 MVOC)

Pilz 1	Pilz 2	Pilz 3	Pilz 4	Pilz 5
46,67	43,33	46,67	55,00	53,33

*Aspergillus versicolor* (15 MVOC)

Pilz 6	Pilz 7	Pilz 8	Pilz 9	Pilz 10
51,67	47,78	46,67	43,81	45,00

*Eurotium amstelodami* (20 MVOC)

Pilz 11	Pilz 12	Pilz 13	Pilz 14	Pilz 15
57,50	32,50	50,00	46,25	42,50

*Chaetomium globosum* (21 MVOC)

Pilz 16	Pilz 17	Pilz 18	Pilz 19	Pilz 20
44,44	48,57	42,86	36,19	38,10

Tab. 4-1 Durchschnittliche Häufigkeit in% der Produktion eines MVOC auf die Anzahl der von einer Spezies in Summe produzierten MVOC bezogen

Das Spektrum der produzierten MVOC ist innerhalb der Pilzspezies teilweise sehr schwankend. Von *Penicillium brevicompactum* und *Aspergillus versicolor* werden jeweils in Summe 15 verschiedene MVOC produziert. Je nach Stamm kann das aber für *Penicillium brevicompactum* zwischen 11 und 13 Substanzen bedeuten, bei *Aspergillus* zwischen 8 und 14 Substanzen. Am größten sind diese Schwankungen bei *Eurotium amstelodami*. Hier werden in Summe 20 verschiedene Substanzen produziert, wobei die Schwankungsbreite je Stamm zwischen 20 (Pilz 11) und 11 (Pilz 12) variieren kann. Betrachtet man die Mittelwerte der Häufigkeiten, mit denen ein MVOC, bezogen auf die möglichen MVOC der entsprechenden Spezies, produziert wird (Tab. 4-1), so produziert Pilz 11 ein MVOC in einer durchschnittlichen Häufigkeit von 57,5%, Pilz 12 hingegen nur in 32,5%.

Viele MVOC werden nur mit relativ geringer Häufigkeit produziert, das heißt zu unter 50% oder gar überhaupt nicht, obwohl andere Stämme einer Spezies dies tun. Innerhalb einer Spezies kann es so zu erheblichen Schwankungen des MVOC Spektrums im Einzelversuch kommen.

Ein direkter Vergleich der Menge an emittierten MVOC mit bisherigen Ergebnissen in der vorhandenen Literatur ist wiederum kaum möglich. Wachstumszeiten und Probenahmevolumina schwanken teilweise sehr stark. Wilkins et al. (2000) beprobten je nach Wachstum nach 9 bzw. 18 Tagen ein Volumen von 1,5l, während Pasanen et al. (1997) alle 2-3 Tage, 2 Beprobungen auf ein Tenax Röhrchen durchführten. Keller (2001) führte seine Untersuchungen über einen Gesamtuntersuchungszeitraum von 4 Wochen durch. Die Menge des Substrates und der inokulierten Schimmelpilzmenge ist in jedem Versuchsaufbau unterschiedlich.

So soll auch hier kein direkter Mengenvergleich anhand der Absolutwerte angestellt werden, da eine genaue Bestimmung der sich einstellenden Biomasse, trotz der möglichst konstanten und standardisierten Inokulierung, nicht möglich war. Auf allen Tapetenstücken hatte sich jedoch ein dichtes Pilzmyzel gebildet, so dass ein Vergleich der klassifizierten Emissionsraten durchgeführt wurde.

Die produzierte MVOC Menge ist insgesamt eher gering einzustufen. Nur selten werden Mengen von über 1000ng je Woche produziert (s.a. Tab. 3-2, 3-4, 3-6, 3-8), einige Pilze produzieren keine der Verbindungen in dieser Menge. Dies gilt z.B. für alle *Penicillium brevicompactum* Stämme, aber auch für die Stämme 15 (*Eurotium amstelodami*), 19 und 20 (beides *Chaetomium globosum*). Lediglich vier Stämme produzieren mehr als ein MVOC mit über 1000ng je Woche (Stamm 11, 12, 14, 18). Auch Produktionsmengen zwischen 100 und 1000ng in der Woche sind nicht sehr oft zu beobachten. Allerdings produziert jeder Stamm mindestens eine Verbindung in dieser Größenordnung. Von *Penicillium brevicompactum* werden insgesamt am wenigsten MVOC produziert, bei zwei Stämmen (1,5) wird nur ein MVOC (2-Ethyl-1-hexanol) in der zuletzt genannten Größenordnung emittiert. Aber auch ein *Chaetomium globosum* Stamm (Stamm Nr.19) produziert nur diese eine Substanz mit über 100ng in der Woche.

Unklar bleibt, warum der Stamm 18 in einem der Durchgänge für 3-Methylfuran und 3-Methyl-2-butanol so extrem hohe Mengen produziert. Eine Kontamination dieser einen Probe mit nur diesen zwei ausgewählten Substanzen erscheint sehr unwahrscheinlich,

auch die Wiederfindungsrate liegt im Vergleichsniveau der übrigen Versuchsdurchläufe. Subtrahiert man diese Werte, so liegt die produzierte Menge hier auf gleichem Niveau, wie bei den vier verbleibenden Stämmen: 3-Methylfuran= \*\*, 3-Methyl-2-butanol = \*.

Ein Unterschied zwischen Labor- und Wildstämmen lässt sich auch bei der Betrachtung der produzierten MVOC Mengen in dieser Studie nicht erkennen, es herrschen auch hier Unterschiede zwischen den einzelnen Stämmen einer Spezies vor. Die meisten MVOC werden jedoch in einer Menge von unter 10 bis maximal 100ng/Woche produziert.

#### **4.2 Variationsbreiten in den Wiederholungsversuchen**

In bisherigen bekannten Studien wurde die Variabilität der MVOC Produktion innerhalb eines Stammes nicht untersucht. In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Variationsbreite in den Wiederholungsversuchen ebenfalls sehr groß ist. Es werden jeweils nur sehr wenige Substanzen, zwischen zwei und fünf, meist jedoch vier, von einem einzelnen Stamm in allen Versuchen produziert. Viele Substanzen werden nur in 50% der Fälle oder weniger produziert. Beispielhaft für Pilz 1 erläutert bedeutet dies: drei Substanzen (3-Methyl-2-butanon, 3-Octanon und 2-Ethyl-1-hexanol) werden in allen Versuchen produziert, 4 Substanzen in 75% der Versuche und 4 weitere in 25% der Versuchsdurchläufe. Die Mengen der produzierten MVOC variierten teilweise deutlich in den Wiederholungen. Da die Umweltbedingungen für die Pilze in allen Versuchsdurchläufen identisch waren bleibt die Frage der Ursache für diese starken Variationen.

Aus der Literatur ist bekannt, dass die MVOC Produktion auch von der Wachstumsphase der Pilze abhängig ist (Sunesson et al. 1996, Keller et al. 1998). Da in unserem Versuchsansatz nicht das Ziel war, die zeitlichen Schwankungen zu untersuchen, wurde eine integrierende Beprobung über eine Zeitspanne von einer Woche gewählt. Die Substratspezifität (Wilkins et al. 2000, Korpi et al. 1998, Kiviranta et al. 1998, Sunesson et al. 1996) kann auf die produzierte MVOC Menge einen weiteren Einfluss gehabt haben. Auch von Böck et al. (1998) ist bekannt, dass die Emissionsrate stark vom Substrat abhängt: auf „reichen“ Nährmedien wie Malzextraktagar wurde eine

relativ hohe Emissionsrate gefunden, auf Minimalagar war die Emissionsrate stark vermindert.

### 4.3 Markersubstanzen

Von den 38 getesteten Substanzen wurden in Summe nur 28 verschiedene MVOC produziert. Aufgrund der in der Literatur sehr unterschiedlichen Versuchsparameter ist es sehr schwierig, eine einheitliche Testpalette möglicher MVOC zu finden, obwohl diese Versuche schon des Öfteren unternommen wurden. Keller (2001) empfiehlt hierzu die unten aufgeführte Substanzliste (Tab. 4-2).

Für Markersubstanzen ist zu fordern, dass sie mit einer hohen Wahrscheinlichkeit in ausreichenden Mengen produziert werden, um überhaupt in Innenräumen nachgewiesen werden zu können. Außerdem sollten sie von möglichst vielen Pilzen produziert werden und ein konstantes Vorkommen zeigen. Zudem sollten keine weiteren Innenraumemissionsquellen für diese Substanzen vorhanden sein.

MVOC Indikatoren	
2-Methyl-1-propanol	3-Octanon
2-Methyl-1-butanol	2-Methylisoborneol
3-Methyl-1-butanol	2-Methylfuran
1-Octen-3-ol	3-Methylfuran
7-Octen-2-ol	Dimethylsulfid
3-Octanol	Dimethyldisulfid
1-Decanol	Dimethylsulfoxid
2-Heptanon	Geosmin

Tab.4-2 Ausgewählte MVOC zur Indikation eines intramuralen Schimmelpilzbefalles (Keller 2001)

Es wurde jedoch schon eine größere Vielzahl unterschiedlicher Substanzen in der Literatur beschrieben. Samwer (2001) gibt einen Überblick über einige in Laborversuchen häufig nachgewiesene MVOC von Schimmelpilzen (Tab.4-3 bis Tab.4-9).

<b>Alkohole</b>	<i>Nummern Entschlüsselung s. Fußnote S.64</i>
1-Butanol	8,27,30,31,36,41
Ethanol	30
2-Methylisoborneol	6,9,13,14,25,28,36
2-Methyl-1-butanol	5,6,7,11,12,13,14,15,16,17,23,25,35,36,39,40
3-Methyl-1-butanol	1,4,5,6,9,11,12,13,14,15,16,17,20,22,23,25,26,27,28,32,35,36,39,40
3-Methyl-2-butanol	9,20,26,27,28
1-Decanol	612,13,14,15,16,25
Geosmin	4,5,6,10,12,13,14,20,25,34,36
1-Heptanol	30
2-Ethyl-1-hexanol	5,23,24,27,38
1-Octanol	18,23,27,29
3-Octanol	1,5,6,9,13,14,15,20,21,25,27,28,35,36
1-Octen-3-ol	1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,12,13,14,15,16,17,18,20,21,23,24,25,26,27,28,31,32,34,35,37,39,41
2-Octen-1-ol	4,8,31,34,36
1-Pentanol	5,18,20,30,39,41
2-Pentanol	6,9,13,14,25,28,34,36
1-Penten-3-ol	7
2-Propanol	7,41,
2-Methyl-1-propanol	1,2,5,6,7,8,11,12,13,14,20,23,25,31,35,41

Tab.4-3 Auswahl einiger von Schimmelpilzen produzierter Alkohole

<b>Aromaten</b>	<i>Nummern Entschlüsselung s. Fußnote S. 64</i>
Benzol	2
Ethylbenzol	7,39
Dimethylbenzol	7
Styrol	2,39
Toluol	3,24,35
Xylol	24,26

Tab.4-4 Auswahl einiger von Schimmelpilzen produzierter Aromaten

<b>Ester, Alkane, Aldehyde</b>	<i>Nummern Entschlüsselung s. Fußnote S.64</i>
Ethylacetat	1,2,5,18,20
Hexan	2
Pentanal	30
Formaldehyd	33

Tab.4-5 Auswahl einiger von Schimmelpilzen produzierter Ester, Alkane und Aldehyde

<b>Furane</b>	<i>Nummern Entschlüsselung s. Fußnote S.64</i>
2-Methylfuran	1,6,12,13,14,25,35,40
3-Methylfuran	2,5,6,7,8,9,13,14,15,18,25,28,31,34,35,37,40
2-Pentylfuran	5,19,21

Tab.4-6 Auswahl einiger von Schimmelpilzen produzierter Furane

<b>Ketone</b>	<i>Nummern Entschlüsselung s. Fußnote S.64</i>
Aceton	2,7,12,18,33,35
2-Heptanon	3,6,8,13,14,15,17,20,22,25,27,31,35,36,39,40
2-Hexanon	2,8,9,22,27,28,31,32,34,36,40
3-Octanon	1,5,6,7,9,10,13,1,15,17,18,20,21,23,25,26,27,28,32,35,36
2-Pentanon	27,32

Tab. 4-7 Auswahl einiger von Schimmelpilzen produzierter Ketone

<b>Terpene</b>	<i>Nummern Entschlüsselung s. Fußnote S.64</i>
Limonen	5,7,11,20,27
$\alpha$ -Farnesen	11
$\beta$ -Farnesen	11,12,21
$\alpha$ -Pinen	11,18,27,41
$\beta$ -Pinen	18,20,21,27,41

Tab.4-8 Auswahl einiger von Schimmelpilzen produzierter Terpene

<b>Thioverbindungen</b>	<i>Nummern Entschlüsselung s. Fußnote <sup>1</sup>S.64</i>
Dimethyldisulfid	6,12,13,14,15,16,21,25,30,35,40,41
Dimethylsulfid	6,12,13,14,15,16,21,25,35,37,40
Dimethyltrisulfid	12,15,30,40
Dimethylsulfoxid	6,12,13,14,15,16,25,40

Tab.4-9 Auswahl einiger von Schimmelpilzen produzierter Thioverbindungen

#### 4.4 Verhältnis Menge zu Häufigkeit

Im Folgenden soll nun der Versuch unternommen werden, eine Bewertung, die sich als Kombination aus Häufigkeit und Menge der produzierten MVOC zusammensetzt, zu erstellen. Das Ziel soll hierbei die starke Vereinfachung der gegenübergestellten Daten sein um mögliche Markersubstanzen aus der Liste der analysierten MVOC herauszuarbeiten. Hierzu wurden Menge und Häufigkeit gleichermaßen mit einem Punktwert zwischen 1 und 4 liegend bewertet. Beide Einflussfaktoren werden also als gleich wichtig angesehen. Für die produzierte MVOC Menge wurden die aus den Ergebnistabellen bekannten “\*” direkt in Zahlen übersetzt, also \* = 1, \*\* = 2 etc. Die Häufigkeiten wurden analog dazu bewertet:

$$0-25\% = 1, \quad 26-50\% = 2, \quad 51-75\% = 3, \quad 76-100\% = 4$$

Die sich aus den Werten ergebenden Summen sind in Tab. 4-10 dargestellt.

<sup>1</sup> 1:ADAMEK et al. 1992; 2:BAYER und CROW 1993; 3:BJURMAN et al. 1997; 4:BJURMAN und KRISTENSSON 1992; 5:BÖCK et al. 1998; 6:BÖGE 1998; 7:BÖRJESSON et al. 1992; 8:DEWEY et al. 1995; 9:FEDORUK et al. 1999; 10:FIEDLER und SCHÜTZ 1998; 11:FISCHER et al. 1999; 12:KELLER et al. 1997; 13:KELLER et al. 1998; 14:KELLER et al. 1999; 15:KELLER und SÖNNICHSEN 1996; 16:KELLER und SÖNNICHSEN 1997 17:KORPI et al. 1999; 18:KRUSE 1998; 19:LARSEN und FRISVARD 1994; 20:LARSEN und FRISVARD 1995 a; 21:LARSEN und FRISVARD 1995 b; 22:MILLER et al. 1998; 23:MÜLLER et al. 1997; 24:NORBÄCK et al. 1993; 25:OBELOER 1998; 26:PALMGREN 27:PASANEN et al. 1996; 28:PASANEN et al. 1999; 29:PASANEN et al. 1997; 30:RIVERS et al. 1992; 31:SAGUNSKI 1997; 32:SCHLEIBINGER et al. 1997 a; 33:SCHLEIBINGER et al. 1997 b; 34:STRÖM et al. 1994; 35:SCHUCHARDT 1998; 36:WESSEN et al. 1994; 37:WESSEN und SCHOEPS 1996; 38:WHILLANS und LAMONT 1996; 39:WILKINS und LARSEN 1995; 40:WILKINS et al. 1997; 41:WILKINS 2000

Pilz	<i>Penicillium</i>			<i>Aspergillus</i>			<i>Eurotium</i>			<i>Chaetomium</i>		
	Menge	Häufigkeit	Summe	Menge	Häufigkeit	Summe	Menge	Häufigkeit	Summe	Menge	Häufigkeit	Summe
Dimethylsulfid				1	2	3	2	2	4	2	3	5
2-Methylfuran				1	2	3	2	1	3			
3-Methylfuran	2	2	4	2	3	5	3	4	7	4	4	8
3-Methyl-2-butanon	2	4	6				2	3	5	2	4	6
3-Methyl-2-butanol	1	3	4	2	4	6	1	4	5	4	3	7
2-Pentanon	1	1	2				2	2	4	1	3	4
2-Pentanol	1	2	3	1	2	3	1	1	2	1	2	3
3-Methyl-1-butanol	1	2	3	1	1	2	2	2	4	2	3	5
Pyrazin	2	2	4	1	3	4	2	3	5	1	1	2
2-Methyl-1-butanol	1	3	4	1	3	4	2	2	4	2	4	6
Dimethyldisulfid	1	1	2				2	2	4			
1-Pentanol										1	1	2
2-Hexanon							1	1	2	1	1	2
1-Hexanol										1	1	2
2-Heptanon										1	1	2
1-Octen-3-ol	3	3	6	3	4	7	3	4	7	1	1	2
3-Octanon	1	3	4	2	4	6	2	4	6	3	4	7
3-Octanol	1	1	2	1	1	2	2	1	3	2	3	5
2-n-Pentylfuran	1	1	2	1	1	2	2	2	4	1	2	3
2-octanol										1	1	2
2-Ethyl-1-hexanol	3	4	7	4	4	8	4	4	8	3	4	7
2-Ethylhexylacrylat				1	2	3	1	1	2			
1-Decanol				1	1	2						
2,4,6-Trimethylbenzaldehyd	1	1	2	1	1	2	1	1	2	1	1	2
Diphenylsulfid				1	1	2	1	1	2	1	1	2
Tetradecansäurepropylester	3	1	4	3	1	4	2	1	3	1	1	2

Tab.4-10 Vereinfachte Bewertungsübersicht als Summe von Menge und Häufigkeit

Die optimale Kombination aus häufiger Produktion und einer hohen Menge ist durch den Punktwert 8 gekennzeichnet, die geringstmögliche Punktzahl beträgt 2. Diese gilt für MVOC die nur sehr selten und in einer geringen Konzentration produziert werden. Besonders betrachtet werden müssen MVOC mit dem Punktwert 6, da hier ein ausgewogenes Verhältnis (3:3), aber auch ein weniger ausgeglichenes (4:2) möglich ist.

*Penicillium brevicompactum* produziert 3 Substanzen, die einen Punktwert von 6 oder darüber erreichen. Dies sind 2-Ethyl-1-hexanol (7), 1-Octen-3-ol und 3-Methyl-2-butanon, wobei die letzte immer, dafür aber nur mit einer geringeren Menge produziert wird. *Aspergillus versicolor* weist für 4 MVOC einen Summenwert von 6 und darüber aus, wobei 2-Ethyl-1-hexanol sogar den Maximalwert 8 erreicht und auch 1-Octen-3-ol diesen nur knapp verpasst. *Eurotium amstelodami* und *Chaetomium globosum*

produzieren zwar eine größere Anzahl verschiedener MVOC, aber auch hier erhalten nur 4, bzw. 6 Substanzen Summenwerte über 6. Die 8 Maximalpunkte erreicht im Falle von *Eurotium amstelodami* 2-Ethyl-1-hexanol, im Falle von *Chaetomium globosum* ist dies 3-Methylfuran. Wenn nun eine relativ konstante MVOC Produktion (Punktzahl 7-8) vorliegt, ist eine Substanz nur dann Markersubstanz einsetzbar, wenn keine größeren Einflüsse aus der Umwelt, in diesem Falle also aus anderen Innenraumquellen stammen.

#### 4.5 Innenraumquellen für MVOC

Ein weiteres Problem der MVOC-Methode zum Nachweis eines Pilzbefalles ist die geringe Quellspezifität, d.h. es gibt fast immer auch andere chemische oder biologische Quellen in Innenräumen. Hierbei sei noch einmal darauf hingewiesen, dass es sich im Prinzip um „normale“ VOC, also leichtflüchtige organische Substanzen handelt (Siedepunkt zwischen 50° und 250°C nach WHO), deren Ursprung auch nicht-mikrobiologischer Natur sein kann. Wie auch in dieser Arbeit durch die Leerversuche ohne Pilz, jedoch mit Tapete gezeigt werden konnte (Tab. 3-12), sind einige „MVOC Marker“ wie sie in Tab. 4-2 aufgeführt sind, auch in den erwähnten Leermessungen nachweisbar. Die Konzentration liegt hier jedoch meist eher im niedrigen Bereich, entsprechend der verwendeten Klassifikation „\*“ bis „\*\*\*“. In Tab. 4-11 ist als Ergebnis einer Literaturstudie eine Liste von möglichen nicht-mikrobiologischen Quellen einiger MVOC dargestellt. Es ergibt sich, dass die Zuverlässigkeit eines MVOC als Markersubstanz für einen Schimmelpilzbefall in einem bewohnten Innenraum kritisch betrachtet werden muss.

Auch im menschlichen Atem sind eine Vielzahl von VOC enthalten (Fenske und Paulson 1999). Sie variieren in starkem Maße, so wurden bis zu 250 verschiedene VOC im Atem eines Menschen nachgewiesen (Phillips et al. 1999). Die Hauptsächlichen VOC sind Isopren, Aceton, Ethanol, Methanol und andere Alkohole. Dimethylsulfid, das auch in dieser Studie untersucht wurde, konnte ebenfalls in menschlichem Atem gefunden werden, wie auch das in Tabelle 4-7 aufgeführte Limonen. Dabei haben die Umweltbedingungen, wie z. B. das Rauchen, einen erheblichen Einfluss auf das Emissionsspektrum.

Indikator MVOC	Nicht mikrobiologische Innenraumquellen
2-Methyl-1-propanol	1, 8, 13, 14, 17, 18
2-Methyl-1-butanol	13,14
3-Methyl-1-butanol	13,14
2-Pentanol	8, 13, 14
1-Octen-3-ol	1 (Seefisch, Krabben), 7 (Lavendel, Minze)
1-Decanol	6, 15, 19
2-Heptanon	5, 12, 13, 14
3-Octanon	13, 15
2-Methylisoborneol	1, 10
2-Methylfuran	22
3-Methylfuran	22
Dimethylsulfid	3, 16, 20, 21
Dimethyldisulfid	1 (Bier, Kaffee, Kohl)
Dimethylsulfoxid	4 (selten)

1 Aromastoffe	8 Farben	15 Parfüme
2 Bier	9 Kaffee	16 Porree (gekocht)
3 Blumenkohl (gekocht)	10 Kaffeearoma	17 Reinigungsmittel
4 Beschichtungsstoffe	11Kohl	18 Riechstoffe
5 Butterfett	12 Kokosfett	19 Salbenbestandteile
6 Cremebestandteile	13 Lacke	20 Schellfisch (gekocht)
7etherische Öle	14 Lösungsmittel	21Schnittlauch
22Tabakrauch		

Tab.4-11 Nicht-(mikro)biologische Innenraumquelle von ausgewählten „M“VOC, Literaturstudie Schleibinger et al.(2004)

Schleibinger et al. (2004) führten eine einfach verblindete Feldstudie in 40 Wohnungen mit eindeutigem Schimmelbefall und in 44 Wohnungen durch, bei denen aufgrund der Auswahlkriterien ein Befall mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden konnte. Raumluftproben zur Bestimmung ausgewählter MVOC wurden genommen, die Merkmale der Wohnräume protokolliert und raumklimatische Faktoren, Schwebstaubkonzentration ( $d_{ae} < 1\mu\text{m}$ ) und der Luftwechsel quantitativ erfasst. Die Daten der Studie wurden statistisch ausgewertet, wobei neben dem interessierenden Hauptfaktor "Schimmelstatus der Wohnung" auch die Merkmale zur Raumausstattung und die gemessenen potenziellen Einflussfaktoren in die statistische Analyse einbezogen wurden. Die Ergebnisse zeigen, dass bei der Mehrzahl der untersuchten MVOC ein Zusammenhang mit dem Schimmelbefall statistisch nicht nachweisbar war.

Lediglich für die Verbindungen 2-Methyl-1-butanol und 1-Octen-3-ol konnte ein statistisch signifikanter, wenn auch schwacher Zusammenhang mit dem Vorliegen eines Schimmelbefalls gesichert werden. Dagegen werden die Raumlufkonzentrationen vieler als "MVOC" bezeichneten Verbindungen durch andere Innenraumfaktoren beeinflusst. Bei den als Hauptindikatoren angesehenen Verbindungen 2-Methylfuran und 3-Methylfuran erwies sich der Raucherstatus der Wohnung als hochsignifikanter Einflussfaktor. Ebenso konnten Zusammenhänge mit der Höhe der absoluten Luftfeuchte und mit der Luftwechselrate statistisch gesichert werden. Bei den Verbindungen 3-Methyl-1-butanol, 2-Hexanon, 3-Heptanon und Dimethyldisulfid konnten nur geringgradige Zusammenhänge mit den untersuchten Einflussgrößen festgestellt werden, wobei der Parameter "absolute Luftfeuchte" noch am deutlichsten mit den Raumlufkonzentrationen dieser Verbindungen korrelierte.

Auch das in unserer Studie in hohen Mengen und einer zuverlässigen Reproduzierbarkeit emittierte 2-Ethyl-1-hexanol kann nicht als Markersubstanz dienen, da es zu viele und zu starke Innenraumquellen hierfür gibt (Wolkoff 1999)

#### **4.6 Emissionsraten und errechnete Innenraumlufkonzentrationen**

Wie bereits oben erwähnt müssen MVOC, sollen sie als Marker für einen Schimmelpilzbefall dienen, in der Innenraumluf in ausreichender Konzentration vorhanden sein. Im folgenden soll nur aus den im Labor ermittelten Emissionsraten eine Raumlufkonzentration für einen hypothetischen Innenraum abgeschätzt werden. Aus diesem Grunde haben wir die ermittelten Emissionsraten, die in ng auf 200cm<sup>2</sup>/Woche bezogen waren, in flächenspezifische Emissionsraten von 0,25m<sup>2</sup>/h in µg umgerechnet (s.a. Schleibinger et al. 2003). Als realitätsnahes Szenario wurde eine mit Schimmelpilzen bewachsene Fläche von 0,25m<sup>2</sup> in einem Innenraum mit einem Raumvolumen von 50m<sup>3</sup> angenommen. Das Zeitintervall nach der letzten Lüftung des Raumes bis zur Probenahme sei 8 Stunden. Nach dieser Zeit hat sich, je nach Luftwechselrate, nahezu ein „steady state“ eingestellt. In der Tabelle 4-12 sind unterschiedliche Luftwechselraten von 0,1 bis 1, welche typisch für Innenräume sind, dargestellt.

Die folgende Formel wurde zur Hochrechnung benutzt:

$$C(t) = E \cdot R_v^{-1} \cdot n^{-1} \cdot (1 - \exp - n \cdot t) \quad (\text{Dunn und Tichenor 1988})$$

- C(t): berechnete Innenraumlufkonzentration [ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ]  
 E: Emissionsrate [ $\mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$ ] (auf eine Emissionsfläche von 0,25m<sup>2</sup> bezogen)  
 R<sub>v</sub>: Raumvolumen [m<sup>3</sup>]  
 n: Luftwechselrate [h<sup>-1</sup>]  
 t: Zeit, in diesem Falle 8 Stunden

Emissionsrate in Laborversuchen / Emissions- Kammern	Berechnete Emissionsrate (E) auf einer definierten Fläche beruhend	Berechnete Innenraumlufkonzentrationen (C(t)) bei einer mit Schimmelpilzen infizierten Fläche von 0,25m <sup>2</sup>			
		n = 0.1 h <sup>-1</sup>	n = 0.2 h <sup>-1</sup>	n = 0.5 h <sup>-1</sup>	n = 1.0 h <sup>-1</sup>
Fläche* = 200 cm <sup>2</sup>	Fläche** = 0,25 m <sup>2</sup>				
[ng Woche <sup>-1</sup> ]	[ $\mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$ ]	[ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ]	[ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ]	[ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ]	[ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ]
1	0.000074	0.0000082	0.0000059	0.0000029	0.0000015
5	0.00037	0.000041	0.000030	0.000015	0.0000074
10	0.00074	0.000082	0.000059	0.000029	0.000015
50	0.0037	0.00041	0.00030	0.00015	0.000074
100	0.0074	0.00082	0.00059	0.00029	0.00015
500	0.0370	0.0041	0.0030	0.0015	0.00074
1000	0.074	0.0082	0.0059	0.0029	0.0015
5000	0.37	0.041	0.030	0.015	0.0074
10000	0.74	0.082	0.059	0.029	0.015

Tab.4-12: Berechnete Innenraumlufkonzentration auf den Ergebnissen der Laborversuche basierend

\*: Pilzbefallene Fläche in den Laborversuchen: 200cm<sup>2</sup>

\*\* : Befallene Fläche: 0,25m<sup>2</sup> (minimale Fläche, die nachgewiesen werden sollte)

Luftwechselrate (n) = 0,1, 0,2, 0,5 and 1,0 h<sup>-1</sup>

Angenommenes Innenraumvolumen (R<sub>v</sub>) = 50 m<sup>3</sup>

Zeit nach der letzten Lüftung (t): 8 Stunden

(s.a. Schleibinger et al. 2003)

Wenn also in dieser Studie ein MVOC in einer Menge von z.B. 10000 ng/Woche produziert wurde, bei einer befallenen Fläche von 200cm<sup>2</sup>, dann müssen je Stunde von einer 0,25m<sup>2</sup> großen Fläche 0,74 $\mu\text{g}$  emittiert werden. Grundlage ist auch hier ein dichter Pilzrasen. Dieses Ergebnis wird unter den gegebenen Bedingungen in die Formel von Dunn und Tichenor eingesetzt als (E).

Die Nachweisgrenze für eine Substanz in der Gaschromatographie liegt, analog zu dieser Arbeit, bei 0,1  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ . Wie in Tab. 4-12 gezeigt, werden nur Emissionsraten über ca. 10  $\mu\text{g}$  pro Stunde bei einer pilzbefallenen Fläche von 0,25m<sup>2</sup> zu messbaren

Ergebnissen oberhalb dieser Nachweisgrenze führen. Solch hohe Emissionsraten wurden in dieser Studie nur sehr vereinzelt, als Ausnahme, beobachtet (z.B. 2-Ethyl-1-hexanol, das auch im Zusammenhang mit Teppichen auch in Nichtschimmelwohnungen gefunden wurde). In den Laborversuchen wurden viele MVOC in einer Menge von unter 100 ng/200cm<sup>2</sup>/Woche produziert. Dies führt der oben angegebenen Rechnung zufolge zu Raumkonzentrationen von unter 0.00082 - 0.00015, also deutlich unterhalb der Nachweisgrenze. Alternativ müsste die Zeit (t) nach der letzten Lüftung deutlich verlängert werden, was sich im Wohnalltag oftmals nur schwer realisieren lässt. Sind die vom Schimmel befallenen Areale in Innenräumen größer, so wird natürlich auch die Raumluftkonzentration steigen. Allerdings stellt sich dann auch die Frage, ob der Pilzbefall nicht mit klassisch mikrobiologischen Verfahren nachweisbar ist. Der Grundgedanke Schimmelpilze mittels MVOC zu detektieren war ja der, nicht sichtbare Befälle aufdecken zu können.

## 5 Zusammenfassung

Ein Schimmelpilzbefall in Innenräumen sollte aus medizinischen, sowie auch aus bautechnischen Gründen möglichst rasch erkannt werden. Hierzu wird das Verfahren der MVOC Analyse aus der Innenraumluft in der Praxis vermehrt angewendet. Die MVOC Produktion von Schimmelpilzen unterliegt einer Vielzahl von Einflussfaktoren, so z.B. der umgebenden Luftfeuchtigkeit, der Wachstumsphase, des Nährmediums und insbesondere auch der Spezies. In bisherigen Studien wurde nicht erarbeitet, ob die MVOC Produktion eines einzelnen Schimmelpilzstammes in Wiederholungsversuchen konstant ist und ob es Unterschiede zwischen verschiedenen Schimmelpilzstämmen einer Gattung gibt. Diese Problematik wurde in der vorliegenden Arbeit mit besonderem Augenmerk auf die Differenzierung zwischen „Wildstämmen“ (aus direkten Schadensfällen) und „Laborstämmen“ (aus bekannten Stammsammlungen) untersucht.

In der vorgelegten Studie wurden drei Wild- und zwei Laborstämmen der vier Schimmelpilzspezies *Penicillium brevicompactum*, *Aspergillus versicolor*, *Eurotium amstelodami* und *Chaetomium globosum* verwendet.

Als Substrat diente Raufasertapete als ein häufig in Innenräumen befallenes Baumaterial. Das Probenahmenvolumen betrug je Versuch 10l. Als Sorptionsmaterial diente Tenax. Mittels Gaschromatografie wurde nach einer ausgewählten Liste von 38 als MVOC bekannten Substanzen gesucht. Es wurden von jedem Schimmelpilzstamm vier Wiederholungsversuche durchgeführt.

Es bestehen deutliche Unterschiede im Spektrum der MVOC Produktion zwischen den einzelnen Schimmelpilzspezies. Von den 38 untersuchten MVOC wurden von *Penicillium brevicompactum* und *Aspergillus versicolor* je 15, von *Eurotium amstelodami* 20 und von *Chaetomium globosum* 21 unterschiedliche MVOC produziert. Auch innerhalb der Gattungen bestand eine große Varianz bezüglich der MVOC Spektren. Das „typische“ Marker-MVOC 1-Octen-3-ol wurde von *Chaetomium globosum* nur von einem einzigen Laborstamm in größeren Mengen produziert. Ein genau umgekehrtes Bild zeigte sich bei *Penicillium brevicompactum*, hier produzierte genau ein Wildstamm kein 1-Octen-3-ol. Zudem ließ sich auch ein großer Unterschied in den Emissionsmengen einzelner produzierter MVOC aufzeigen. *Eurotium amstelodami* und *Chaetomium globosum* emittierten meist etwas größere Mengen von MVOC im

Gegensatz zu *Penicillium brevicompactum* und *Aspergillus versicolor*. Unterschiede zwischen Labor- und Wildstämmen ließen sich nicht feststellen.

Es zeigte sich eine große Variabilität in den Spektren der produzierten MVOC in Bezug auf die Wiederholbarkeit innerhalb eines Stammes. Mit einer Konstanz von 100% in allen Versuchen wurden je Spezies lediglich 0 bis maximal 2 der 15 bis 22 emittierten MVOC detektiert. Ein einzelner Schimmelpilzstamm weist maximal 5 MVOC in allen Wiederholungsversuchen auf. Die Indikatorfunktion und Reproduzierbarkeit von MVOC aus Laborversuchen muss deutlich relativiert betrachtet werden.

Viele als „Markersubstanzen“ bekannte Stoffe wurden teilweise relativ inkonstant produziert, wie oben am Beispiel von 1-Octen-3-ol gezeigt wurde. Das Nicht-Vorhandensein bisher als „typischer Pilzindikator MVOC“ klassifizierter Stoffe ist damit kein sicheres Indiz dafür, dass keine Schimmelpilzbelastung in einem Raum vorliegt. 2-Ethyl-1-hexanol, das in den Versuchen am häufigsten und in hohen Mengen produziert wurde, kann nicht als Pilzindikator herangezogen werden, da die Substanz auch von anderen Quellen in Innenräumen emittiert wird. Insgesamt waren die produzierten MVOC Mengen eher gering. Rechnet man die im Laborversuch erlangten Emissionsraten auf eine reale Situation im Innenraum hoch (befallene Fläche 0,25m<sup>2</sup>, Innenraumvolumen 50m<sup>3</sup>), so bleibt, selbst bei einer niedrigen Luftwechselzahl die Innenraumluftkonzentration meist unter der Nachweisgrenze. Für viele MVOC sind weitere, nicht mikrobiologische, Quellen in Innenräumen bekannt, so z.B. Zigarettenrauch (enthält u.a. 2-Methylfuran und 3-Methylfuran).

Unter den genannten Umständen sollte das Verfahren der MVOC Messung zur Detektion eines verdeckten Schimmelpilzbefalles eher kritisch betrachtet werden. Eine relativ kleine Anzahl von MVOCs, die dafür jedoch möglichst zuverlässig und ausschließlich von vielen verschiedenen Pilzgattungen in hoher Konzentration produziert werden, wäre notwendig, um daraus zuverlässige Aussagen über den möglichen Schimmelpilzbefall eines Innenraumes treffen zu können.

## Literaturverzeichnis

- Bayer, C.W., Crow, S. (1993): Detection and characterization of microbially produced volatile organic compounds. In: Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Helsinki, Vol. 2, 33-38
- Bjurman, J., Nordstrand, E., Kristensson, J. (1997): Growth-phase-related production of potential volatile organic tracer compounds by moulds on wood. *Indoor Air* 7, 2-7
- Bjurman, J., Kristensson, J. (1992): Volatile production by *aspergillus versicolor* as a possible cause of odor in houses affected by fungi. *Mycopathologica* 118, 173-178
- Böck, R., Schleibinger, H., Rüden, H. (1998): Flüchtige sekundäre Metaboliten als Indikator für eine intramurale Schimmelpilzbelastung. *Umweltmed Forsch Prax* 3, 359-364
- Böge, K.-P. (1998): Mikrobielle Belastung von Innenräumen: Spurensuche – Erfahrungsberichte nach der Auswertung von 330 Fällen. In: Keller, R. (Hrsg.): *Gesundheitliche Gefahren durch biogene Luftschadstoffe*. Schriftenreihe des Instituts für Medizinische Mikrobiologie und Hygiene der Medizinischen Universität zu Lübeck, Heft 2, 257-285
- Börjesson, T., Stöllman, U., Schnürer, J. (1992): Volatile metabolites produced by six fungal species compared with other indicators of fungal growth on cereal grains. *Applied and Environmental Microbiology* 58, 2599-2605
- Brasche, S., Bischof, W. (2003): Feuchte und Schimmelpilzschäden in deutschen Wohnungen. *Umweltmed Forsch Prax* 9, 238-239
- Brown, S. K. (1999): Chamber assessment of formaldehyde and VOC emissions from wood-based panels, *Indoor Air* 9, 209-215
- Classen, M., Diehl, V., Kochsieck, K. (1994): *Innere Medizin, Urban und Schwarzenberg, München*
- Dewey, S., Sagunski, H., Palmgren, U., Wildeboer, B. (1995): Mikrobielle flüchtige organische Verbindungen in der Raumluft: Ein neuer diagnostischer Ansatz bei feuchten und verschimmelten Wohnräumen? *Zentralblatt für Hygiene und Umweltmedizin* 197, 504-515
- Dharmage, S., Bailey, M., Raven J., Mitakakis, T., et al (2001): Current Indoor Allergen Levels of Fungi and Cats, But Not in House Dust Mites, Influence Allergy and Asthma in Adults with High Dust Mite Exposure, *Am J Resp a Crit Care Med* 164, 65-71
- Dunn, J.E., Tichenor, B.A. (1988): Compensating for sink effects in Emission test Chambers by mathematical modeling, *Atmosph. Environ.* 22, 885-894

Ebbehoj, N.E., Hansen, M.O., Sigaard, T., Larsen, L. (2002): Building-related symptoms and molds: a two-step intervention study, *Indoor Air* 12, 273-277

Engelhart, S. (2002): Mikrobielle Innenraumkontaminanten- Erfassung und gesundheitliche Bedeutung unter besonderer Berücksichtigung der Mykotoxinproblematik, *Umweltmed Forsch Prax* 7, 209-212

Fang, L., Clausen, G., Fanger, P. O. (1999): Impact of temperature and humidity on Chemical and sensory emissions from building materials, *Indoor Air* 9, 193-201

Fedoruk, M.J., Uhlmann, S., Baker, D.B., Yang, H. (1996): Sensory irritation of microbially produced volatile organic compounds in mice during repeated exposures. In: Johannig, E. (Hrsg.): *Bioaerosols, Fungi and Mycotoxins: Effects, Assessment, Prevention and Control*, 386-395, Boyd Printing Company Inc., Albany, New York

Fenske, J. D., Paulson, S. E. (1999): Human breath emissions of VOCs. *J Air and Waste Manage Assoc* 49, 594-598

Fiedler, K. (1997): *Alles über gesundes Wohnen*, Verlag C.H. Beck, München

Fiedler, K., Schütz, E. (1998): Nachweis flüchtiger organischer Verbindungen von Schimmelpilzen mittels HS-SPME-Technik. In: Keller, R. (Hrsg.): *Gesundheitliche Gefahren durch biogene Luftschadstoffe*. Schriftenreihe des Instituts für Medizinische Mikrobiologie und Hygiene der Medizinischen Universität zu Lübeck, Heft 2, 157-160

*Fiedler, K., Schütz, E., Geh, S. (2001): Detection of microbial volatile organic compounds (MVOCs) produced by moulds on various materials International Journal of Hygiene and Environmental Health Volume 204, 111-121*

Fischer, G., Müller, T., Möller, M., Ostrowski, R., Dott, W. (1999): MVOC von Schimmelpilzen Verwendung als ein Indikator für eine Expositionsbelastung, Schriftenreihe des Vereines für Wasser-Boden und Lufthygiene, 104, 183-192

Fischer, G., Schwalbe, R., Möller, M., Ostrowski, R., Hollender, J., Dott, W. (1998): Luftverbreitete Schimmelpilze und deren Stoffwechselmetabolite an Arbeitsplätzen in Kompostieranlagen. *Mycoses*, 41, 51-55

Fischer, G., Schwalbe, R., Möller, M., Ostrowski, R., Dott, W. (1999): Species-specific production of microbial volatile organic compounds (MVOC) by airborne fungi from a compost facility. *Chemosphere* 39, 795-810

Fischer, G., Müller, T., Schwalbe, R., Ostrowski, R., Dott, W. (2000): Exposure to airborne fungi, MVOC and mycotoxins in biowaste-handling facilities. *Int J Hyg Environ Health*, 203, 97-104

Fischer, G., Dott, W., (2003): Relevance of airborne fungi and their secondary metabolites for environmental, occupational and indoor hygiene, *Arch Microbiol* 179, 75-82

Fischer G., Möller M., Gabrio T., Palmgren U., et al (2005): Vergleich der Messverfahren zur Bestimmung von MVOC in Innenräumen, Bundesgesundheitsbl- Gesundheitsforsch- Gesundheitsschutz 48, 43-53

Geh S. (2000): Nachweis von Schimmelpilzbefall auf verschiedenen Materialien durch mikrobielle flüchtige organische Verbindungen (MVOC), Diplomarbeit zur Erlangung des akademischen Grades eines Diplom-Umweltwissenschaftlers, Friedrich Schiller Universität Jena

Gundermann, K.-O., Rüden, H., Sonntag, H.-G. (1991): Lehrbuch der Hygiene, Gustav-Fischer-Verlag Stuttgart – New York

Hintikka, E.-L. (1998): Airborne mycotoxins in agricultural and indoor environments Indoor Air 4, 66-77

Hirvonen, M.-R., Ruotsalainen, M., Roponen, M., Hyvärinen, A., et al (1999): Nitric Oxide and Proinflammatory Cytokines in Nasal Lavage Fluid Associated with Symptoms and Exposure to Moldy Building Microbes, Am J Resp Crit Care Med 160, 1943-1946

Horner, W. E., Morey P.R., Black M.S. (2000): MVOC and VOC Emission Patterns from Multiple Strains of Indoor Fungi, Healthy Buildings Kongressbericht

Igielska, B., Wiglusz, R., Jarnuszkiewicz, I. (1995): Thermal desorption-gas chromatography for the determination of emission of volatile organic compounds from furnishing materials, Bull Inst Marit Trop Gdynia 46, 43-51

Keller, R., Sönnichsen, R., Ohgke, H. (1997): Untersuchung der flüchtigen organischen Stoffwechselprodukte von ausgewählten Schimmelpilzen (*Penicillium expansum*, *Aspergillus versicolor*) mittels GC-MSD zur Erkennung von nicht sichtbarem Schimmelpilzbefall in Innenräumen. Umweltmed Forsch Prax 2, 265-274

Keller, R., Sönnichsen, R. (1996): Nachweis von mikrobiologisch produzierten Kohlenwasserstoffen (MVOC). In: VDI (Hrsg.): Aktuelle Aufgaben der Messtechnik in der Luftreinhaltung, VDI-Bericht 1257, 127-132. VDI-Verlag, Düsseldorf

Keller, R., Senkpiel, K., Ohgke, H. (1998): Geruch als Indikator für Schimmelpilzbelastung in natürlich belüfteten Innenräumen – Nachweis mit analytischer MVOC-Messung. In: VDI (Hrsg.): Gerüche in der Umwelt, VDI-Bericht 1373, 155-159. VDI-Verlag, Düsseldorf

Keller, R., Senkpiel, K., Ohgke, H. (1999): Use of mvoc measurement and odor perception as indicator of mould in indoor areas. In: Johanning, E. (Hrsg.): Bioaerosols, Fungi and Mycotoxins: Effects, Assessment, Prevention and Control, 532-537, Boyd Printing Company Inc., Albany, New York

Keller, R., Sönnichsen, R. (1997): Methodische Grundlagen zur Identifizierung der flüchtigen organischen Stoffwechselprodukte von Schimmelpilzen mittels GC-MSD und Thermodesorption. In: Keller (Hrsg.): Biogene Luftschadstoffe in Wohn- und Aufenthaltsräumen. Schriftenreihe des Instituts für Medizinische Mikrobiologie und Hygiene der Medizinischen Universität zu Lübeck, Heft 1, 161-192

Keller, R. (2001): Microbial volatile organic compounds (MVOCs) in Innenräumen: Entwicklung einer Methode zur Detektion von MVOCs aus Schimmelpilzen. Dissertation aus dem Fachgebiet Hygiene der Fakultät III – Prozesswissenschaften der Technischen Universität Berlin

Keller, R., Reinhardt-Benitez, S., Döringer, K., Eilers, J., Laußmann, D., Mergner, H.-J., Ohgke, H., Schmidt, A., Senkpiel, K., Solbach, W., Walker, G., Weiß, R., Butte, W (2004): Hintergrundwerte von flüchtigen Schimmelpilz metaboliten in unbelasteten Wohngebäuden, Gefahrstoffe- Reinhaltung der Luft 04-2004, Seite 187

Keller, R., Senkpiel, K., Solbach, W., Butte, W., et al (2005): Referenzwerte von flüchtigen Schimmelpilzmetaboliten (MVOC) und organischen Verbindungen (VOC) in unbelasteten Wohnräumen. Umweltmed Forsch Prax 10, 330

Keller, R., Senkpiel, K., Butte, W. (2006): Detektion von saisonal bedingten MVOC-Referenzwerten in unbelasteten Wohnungen. Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft 3-2006, 107-111

Koch, A., Heilemann, K.J., Bischof, W., Heinrich, J., Wichmann, H.E. (1999): Indoor viable mould spores in two German cities. Indoor Air 99 Conference Edinburgh. Vol. 5, 396-40

Korpi, A., Pasanen, A.-L., Pasanen, P., Kalliokoski, P. (1997): Microbial Growth and Metabolism in House Dust, Internat. Biodeterioration and Biodegradation 40, 19-27

Korpi, A., Pasanen, A.-L., Pasanen, P. (1998): Volatile compounds originating from mixed microbial cultures on building materials under various humidity conditions. Appl Environ Microbiol 64, 2914-2919

Korpi, A., Lic, Ph., Kasanen, J.-P., Pasanen, A.-L: (1999): Sensory irritation of microbially produced volatile organic compounds in mice during repeated exposures. In: Johanning, E. (Hrsg.): Bioaerosols, Fungi and Mycotoxins: Effects, Assessment, Prevention and Control, 106-111, Boyd Printing Company Inc., Albany, New York

Kreja, L., Seidel, H-J. (2001): Toxikologische Untersuchungen einiger häufig nachgewiesener flüchtiger organischer Metabolite der Schimmelpilze (MVOC). Umweltmed Forsch Prax 6, 159-163

- Kreja, L., Seidel, H.-J. (2002): Evaluation of the genotoxic potential of some microbial organic compounds (MVOC) with the comet assay, the micronucleous assay and the HPRT gene mutation assay. *Mutation Research* 513, 143-150
- Kruse, H. (1998): Toxikologie der MVOCs. In: Keller, R. (Hrsg.): *Gesundheitliche Gefahren durch biogene Luftschadstoffe*. Schriftenreihe des Instituts für Medizinische Mikrobiologie und Hygiene der Medizinischen Universität zu Lübeck, Heft 2, 289-295
- Kim, J.L., Elfman, L., Mi, Y., Wieslander, G., Smedje, G., Norbäck, D. (2007): Indoor molds, bacteria, microbial volatile organic compounds and plasticizers in schools- association with asthma and respiratory symptoms in pupils. *Indoor Air* 17, 153-163
- Kiviranta, H., Tuomainen, A., Reiman, M., Laitinen, S., et al (1998): Qualitative identification of volatile metabolites from two fungi and three bacteria species cultivated on two media. *Cent Eur J Public Health* 6, 296-299
- Koch A., Heilemann K.-J., Bischof W. (2000): Indoor viable mold spores- a comparison between two cities, Erfurt and Hamburg, *Allergy*, 55, 176-180
- Landesgesundheitsamt Baden Württemberg (2001): *Schimmelpilze in Innenräumen – Nachweis, Bewertung, Qualitätsmanagement, Abgesimmtes Arbeitsergebnis des Arbeitskreises „Qualitätssicherung- Schimmelpilze in Innenräumen“*, Stuttgart
- Landesgesundheitsamt Baden-Württemberg (2004): *Erhebung von Hintergrundwerten für die Bewertung von Schimmelpilzen im Innenraum*, Stuttgart
- Landesgesundheitsamt Baden-Württemberg (2000): *Zusammenhang zwischen biologischen Innenraumbelastungen und Allergien bzw. Atemwegserkrankungen*, Heft 3/2000, Stuttgart
- Larsen, F.O., Clementsen, P., Hansen, M. et al (1998): Volatile organic compounds from the indoor mould *Trichoderma viride* cause histamine release from human bronchoalveolar cells, *Inflamm res.*, 47, S5-S6
- Larsen, T.O., Frisvard, J.C. (1994): A simple method for collection of volatile metabolites from fungi based on diffusive sampling from Petri dishes. *Journal of Microbiol Methods* 19, 297-305
- Larsen, T.O., Frisvard, J.C. (1995 a): Characterization of volatile metabolites from 47 *Penicillium* taxa. *Mycological Research* 99, 1153-1166
- Larsen, T.O., Frisvard, J.C. (1995 b): Chemosystematics of *Penicillium* based on profiles of volatile metabolites. *Mycological Research* 99, 1167-1174
- Laussmann, D., Eis, D., Schleibinger, H. (2004): Vergleich mykologischer und chemisch-analytischer Labormethoden zum Nachweis von Schimmelpilzbefällen in Innenräumen, *Bundesgesundheitsbl- Gesundheitsforsch - Gesundheitsschutz* 47, 1078-1094

Laussmann, D., Schleibinger, H., Samwer, H., Braun, P., Eis, D. (2002): Zur Quellenspezifität einiger mikrobiell bedingter flüchtiger organischer Verbindungen (MVOC) am Beispiel von 3-Methylfuran und 2-Methylfuran, *Umweltmed Forsch Prax* 7, 209-212

Lorenz, W. (2001): MVOC-Bestimmung zur Erkennung mikrobieller Schäden in Gebäuden. In: Moriske, H., Turowski, E., Hrsg.: *Handbuch für Bioklima und Luftthygiene*, Verlag Ecomed, Landsberg

Mersch-Sundermann, V. (1995): *Umweltmedizin*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart

Miller, J.D., Laflamme, A.M., Sobol, Y., Lafontaine, P., Greenhalgh, R. (1998): Fungi and fungal products in some canadian houses. *International Biodeterioration and Biodegradation* 24, 103-120

Müller, A., Rehwagen, M., Schilde, M., Herbarth, O. (1997): Mikrobielle flüchtige Kohlenwasserstoffe – ein diagnostisches Indiz für schimmelpilzbelastete Wohnungen. Veröffentlichung des Umweltforschungszentrum Leibzig/Halle, Sektion Expositionsforschung/Epidemiologie

Norrman, J. (1977): Direct analysis of volatile organic compounds produced by fungi. *Acta path microbial scand Sect B* 259, 25-28

Norbäck, D., Edling, Ch., Wieslander, G., Ramadhan, S. (1993): Exposure to volatile organic compounds (VOC) in the general swedish population and its relation to perceived air quality and sick building syndrome (SBS). In: *Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference of Indoor Air Quality and Climate*, Helsinki, Vol. 1, 573-578

Obeloer, M. (1998): Nachweis und Lokalisierung biogener Belastungen in Innenräumen. In: Keller, R. (Hrsg.): *Gesundheitliche Gefahren durch biogene Luftschadstoffe*. Schriftenreihe des Instituts für Medizinische Mikrobiologie und Hygiene der Medizinischen Universität zu Lübeck, Heft 2, 245-255

Palmgren, U.: Mikrobiologisch produzierte Kohlenwasserstoffe (MVOC) – Eine ergänzende Strategie bei der Ermittlung von Problematiken des Wohnumlieus. *Pegasus Labormitteilungen*

Pasanen, A.L., Lappalainen, S., Korpi, A., Pasanen, P., Kalliokoski, P. (1996): Volatile metabolic products of moulds as indicators of mould problems in buildings. In: *Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Conference on Indoor Air Quality and Climate*, Nagoya, Vol. 2, 669-674

Pasanen, P., Korpi, A., Kalliokoski, P., Pasanen, A.L. (1997): Growth and volatile metabolite production of *Aspergillus versicolor* in house dust. *Environmental International* 23, 425-432

Pasanen, P., Korpi, A., Kasanen, J.-P., Pasanen, P. (1998): Critical aspects on the significance of microbial volatile metabolites as indoor air pollutants. *Environmental International* Vol 24, 703-712

- Pasanen, A.L, Korpi, A., Kasanen, J.-P, Pasanen, P (1999): Can microbial volatile metabolites cause irritation at indoor air concentrations? In: Johanning, E. (Hrsg.): Bioaerosols, Fungi and Mycotoxins: Effects, Assessment, Prevention and Control, 60-65, Boyd Printing Company Inc., Albany, New York
- Phillips M, Herrera J, Krishnan S et al (1999): Variation in volatile organic compounds in the breath of normal humans. *J Chromatogr B Biomed Sci Appl* 729, 75-88
- Reichl, F.-X. (2000): Taschenatlas der Umweltmedizin, Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- Reiß, J. (1997): Schimmelpilze - Lebensweise, Nutzen, Schaden, Bekämpfung. Springer Verlag, Berlin
- Ren, P., Jankun, T.M., Leaderer, B.P. (1999): Comparisons of seasonal fungal prevalence in indoor and outdoor air and in house dusts of dwellings in one Northeast American county. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* 9, 560-568
- Ritschkoff, A.-C., Viitanen, H., Koskela, K. (2000): The Response of building materials to the mold exposure at different humidity and temperature conditions, *Proceedings of Healthy Buildings*, Vol 3, 317-322
- Rivers, J.C., Pheil, J.D., Wieer, R.W. (1992): Detection and characterization of volatile organic compounds produced by indoor air bacteria. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* 1, 177-188
- Sagunski, H. (1997): Mikrobielle flüchtige Verbindungen: Expositionsindikatoren bei Schimmelpilzbefall in Innenräumen? *Umweltmed Forsch Prax* 2, 95-100
- Samwer, H. (2001): Untersuchung und Vergleich von chemisch-analytischen und mikrobiologischen Indikatoren für einen Schimmelpilzbefall in Privathaushalten. Diplomarbeit aus dem Fachgebiet Hygiene der Fakultät III – Prozesswissenschaften der Technischen Universität Berlin und dem Robert Koch-Institut, Berlin
- Schata, M. (1995): Allergische Erkrankungen im Innenraum. *Zentralblatt für Hygiene und Umweltmedizin* 197, 196-211
- Schleibinger, H., Wurm, D., Möritz, M. Böck, R., Rüden, H. (1997 a): Sick-Building-Syndrom und RLT-Anlagen: MVOC auf Luftfiltern. *Zentralblatt für Hygiene und Umweltmedizin* 200, 137-151
- Schleibinger, H., Böck, R., Möritz, M., Richter, A., Rüden, H. (1997 b): MVOC produced by microorganism growing on different air filter media under different climatic conditions. In: *Proceedings of Healthy Buildings*, Washington, Vol. 3, 575-580
- Schleibinger H, Brattig C, Mangler M, Samwer H, Lausmann D, Eis D (2002): Microbial organic compounds (MVOC) as indicators for fungal damage. *Proc Indoor Air*, Monterey CA, USA, 4, 707-712

Schleibinger H, Brattig C, Mangler M, Samwer H, Laussmann D, Eis D (2003a): Are microbial volatile organic compounds (MVOC) useful predictors for a hidden mould damage? Proc Healthy Buildings 2003, Singapore, 1, 706-710

Schleibinger H, Brattig C, Mangler M, Laussmann D, Eis D, Braun P (2003b): Can microbial volatile organic compounds (MVOC) be used to predict hidden mold damages? VDI Berichte Nr. 1778, Luftverunreinigungen im Innenraum, Kolloquium Düsseldorf, 3. Und 4. November 2003, S 31-37

Schleibinger, H., Laussmann, D., Eis, D., Samwer, H., Rüden, H. (2004): Sind MVOC geeignete Indikatoren für einen verdeckten Schimmelpilzbefall? Umweltmed Forsch Prax 9, 151-162

Schleibinger, H., Keller, R., Rüden, H. (2004): Indoor air pollution by microorganisms and their metabolites. The Handbook of Environmental Chemistry, 4(F), 149-177

Schleibinger, H. (2006): Mikrobiologische und chemische Methoden zum Nachweis von Schimmelbefall in Innenräumen, Habilitationsschrift an der Fakultät III – Prozesswissenschaften der Technischen Universität Berlin

Schuchardt, S., Kruse, H., Wassermann, O. (2001): Von Schimmelpilzen in Innenräumen gebildete leicht flüchtige organische Verbindungen – Bewertung der gesundheitlichen Risiken. Schriftenreihe des Instituts für Toxikologie, Universitätsklinikum Kiel, Heft 46

Seidl, H.P., Gabrio, T., Weidner, U., Dill, I., et al (2005): Ringversuch „Innenraumrelevante Schimmelpilze“, Bundesgesundheitsbl- Gesundheitsforsch -Gesundheitsschutz 48, 36-42

Ström, G., West, J., Wessen, B., Palmgren, U. (1994): Quantitative analysis of microbial volatiles in damp Swedish houses. In: Samson, R.A., Flannigan, M.E., Verhoeff, A.P., Adam, O.C.G., Hoekstra, E.S. (Hrsg.): Air quality monographs (2): Health implications of fungi in indoor environments, 291-305. Elsevier Science B.V., Amsterdam

Sunesson, A.L., Vaes, W.H.L., Nilsson, C.-A., Blomquist, G., Anderson, B., Carlson, R. (1995): Identification of volatile metabolites from five fungal species cultivated on two media. Applied and Environmental Microbiology 61, 2911-2918.

Sunesson, A.L., Nilsson, C.A., Carlson, R., Blomquist, G., Andersson, B. (1997): Production of volatile metabolites from *Streptomyces albidoflavus* cultivated on gypsum board and tryptone glucose extract agar- influence of temperature, oxygen and carbon dioxide levels. Ann Occup Hyg 41, 393-413

Sunesson, A.L., Nilsson, C.A., Andersson, B., Blomquist, G. (1996): Volatile metabolites produced by two fungal species cultivated on building materials. Ann Occup Hyg 40, 397-410

- Sunesson, A.L., Rosén, I., Stenberg, B., Sjöström, M. (2006): Multivariate evaluation of VOCs in buildings where people with non-specific building-related symptoms perceive health problems and in buildings where they do not. *Indoor Air* 16, 383
- Trautmann, C., Gabrio, T., Dill, I., Weidner, U., Baudisch, C. (2005): Hintergrundkonzentration von Schimmelpilzen in Luft. *Bundesgesundheitsbl- Gesundheitsforsch - Gesundheitsschutz* 48, 12-20
- Trautmann, C., Gabrio, T., Dill, I., Weidner, U. (2005): Hintergrundkonzentration von Schimmelpilzen in Hausstaub. *Bundesgesundheitsbl- Gesundheitsforsch -Gesundheitsschutz* 48, 29-35
- Trautmann, C. (2001): Methoden und Strategien zum Nachweis von Schimmelpilzen im Innenraum. In: VDI (Hrsg.): Hygienemanagement in Innenräumen. Vorstellung der neuen Richtlinie VDI 6022/3, Tagung Fürth, 24./25. Oktober 2001. VDI Berichte 1603. VDI Verlag, Düsseldorf
- Umweltbundesamt (2002): Leitfaden zur Vorbeugung, Untersuchung, Bewertung und Sanierung von Schimmelpilzwachstum in Innenräumen („Schimmelpilz-Leitfaden“), Berlin
- Wady, L., Larsson, L. (2005): Determination of microbial organic compounds adsorbed on house dust particles and gypsum board using SPME/GC-MS, *Indoor Air* 15, 27-32
- Wessen, J., Schoeps, K.O. (1996): Microbial volatile organic compounds – what substances can be found in sick buildings? *Analyst* 121, 1203-1205
- Wessen, J., Schoeps, K.O. (2000): Location of Emitting sources in Buildings with IAQ Problems, *Proceedings of Healthy Buildings*, Vol 1, 591-596
- Wessén J, Nilsson M., Sisell A. (2000): Odor Problems in Buildings caused by MVOC and biocides, *Proceedings of Healthy Buildings* Vol 4, 411-416
- Wieslander G., Norbäck D., Venge P. (2007): Changes of Symptoms, tear film stability and eosinophilic cationic protein in nasal lavage fluid after re-exposure to a damp office building with a history of flooding. *Indoor Air* 2007, 17, 19-27
- Wilkins, K., Larsen, K. (1995): Variation of volatile organic compound patterns of mold species from damp buildings. *Chemosphere* 31, 3225-3236
- Wilkins, K., Niesen, E.M., Wolkoff, P. (1997): Patterns in volatile organic compounds in dust from moldy buildings. *Indoor Air* 7, 128-134
- Wilkins, K., Larsen, K., Simkus, M. (2000): Volatile Metabolites from Mold Growth on Building Materials and Synthetic Media. *Chemosphere* 41, 437-446

Wilkins, K., Larsen, K., Simkus, M. (2003): Volatile Metabolites from Indoor Molds Grown on Media Containing Wood Constituents. *Environ Sci and Pollut Res* 10, 206-208

Wolkoff, P. (1999): How to measure and evaluate volatile organic compound emissions from building products. A perspective. *Sci Total Environ* 227, 197-213

## Danksagung

Ich danke all denjenigen, die mich im Laufe der Jahre in der Entstehung dieser Arbeit unterstützt und gefördert haben. Insbesondere danke ich Herrn Prof. Dr. Rüdén für die hilfsbereite und schnelle endgültige Korrektur der Arbeit, Hans Schleibinger für die Unterstützung bei Planung und Durchführung der Versuche, sowie dem Laborteam, insbesondere Frau Nickelmann und Frau Block. Dank auch an meine Mitdotorandin Mandy Mangler, an das Team von BAUCH e.V. sowie Herrn Laußmann vom Robert-Koch-Institut.

Nicht zuletzt möchte ich mich auch bei meiner Familie, insbesondere Ben, meiner Frau und ihren Eltern bedanken, die mich über all die Jahre unterstützt und mir Rückhalt geboten haben.

# Lebenslauf

Mein Lebenslauf wird aus datenschutzrechtlichen Gründen in der elektronischen Version meiner Arbeit nicht veröffentlicht.

## Veröffentlichungen

- Schleibinger H, Brattig C, Mangler M, Samwer H, Laußmann D, Eis D, Braun P, Marchl D, Nickelmann A, Block I, Rüden H  
Chemical indicators for fungal damage  
Fachbereich Humanmedizin, UKBF der FUB, Jahrbuch 369 (2002)
- Schleibinger H, Brattig C, Mangler M, Samwer H, Laußmann D, Eis D, Braun P, Marchl D, Nickelmann A, Rüden H  
Microbial volatile organic compounds (MVOC) as indicators for fungal damage  
9<sup>th</sup> International Conference on Indoor Air Quality and Climate 2002, 4, 707–712, Monterey, USA (2002)
- Schleibinger H, Laußmann D, Marchl D, Braun P, Brattig C, Eis D, Rüden H  
MVOC – zum Nachweis von Schimmelpilzbefall geeignet?  
Umweltmedizinischer Informationsdienst (UMID) Nr. 1 (2004) 23-26
- Schleibinger H, Brattig C, Mangler M, Samwer H, Laussmann D, Eis D (2002): Microbial organic compounds (MVOC) as indicators for fungal damage. Proc Indoor Air, Monterey CA, USA, 4, 707-712
- Schleibinger H, Brattig C, Mangler M, Samwer H, Laussmann D, Eis D (2003a): Are microbial volatile organic compounds (MVOC) useful predictors for a hidden mould damage? Proc Healthy Buildings 2003, Singapore, 1, 706-710
- Schleibinger H, Brattig C, Mangler M, Laussmann D, Eis D, Braun P (2003b): Can microbial volatile organic compounds (MVOC) be used to predict hidden mold damages? VDI Berichte Nr. 1778, Luftverunreinigungen im Innenraum, Kolloquium Düsseldorf, 3. Und 4. November 2003, S 31-37

## Erklärung

„Ich, Christoph- Bernward Brattig, erkläre, dass ich die vorgelegte Dissertationsschrift mit dem Thema: „Produktion von leichtflüchtigen organischen Substanzen (MVOC) durch Schimmelpilze“, selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, ohne die (unzulässige) Hilfe Dritter verfasst und auch in Teilen keine Kopien anderer Arbeiten dargestellt habe.“

Datum

Unterschrift