

Forschungsbericht FZKA-BWPLUS

Untersuchung der Lagerfähigkeit von Geruchsproben

von

C.-J. Richter, Dr. K.-H. Enderle, H.-C. Höfl, Dr. R. Röckle

IMA Richter&Röckle
Eisenbahnstraße 43
79098 Freiburg

in Zusammenarbeit mit

N. Papamichail

Universität Tübingen
Institut für Physikalische Chemie
Auf der Morgenstelle 8
72076 Tübingen

Förderkennzeichen: BWE 20002

Die Arbeiten des Programms Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung werden mit Mitteln des Landes Baden-Württemberg gefördert

August 2002

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
2	BESCHREIBUNG DES OLFAKTOMETRISCHEN MESSVERFAHRENS	2
3	UNTERSUCHTE BEUTELMATERIALIEN	3
4	ZUSAMMENSTELLEN VERFÜGBARER UNTERSUCHUNGEN	5
4.1	VDI-RICHTLINIE 3881	5
4.2	ENVIROTEX	5
4.3	VAN HARREVELD	6
4.4	SCHESTAG	6
5	PRÜFUNG DER DICHTIGKEIT DER PROBENAHMEBEUTEL	7
6	KONZENTRATIONSÄNDERUNG IN ABHÄNGIGKEIT VON DER LAGERZEIT DER PROBEN	8
6.1	ALLGEMEINES	8
6.2	UNTERSUCHTE ANLAGEN	9
6.3	AUSWERTE-METHODE	9
6.4	ANLAGE ZUM VERGÄREN VON BIOABFÄLLEN	12
6.4.1	<i>Beschreibung der Probenahmestelle</i>	12
6.4.2	<i>Ergebnisse</i>	12
6.4.3	<i>Diskussion und Interpretation der Ergebnisse</i>	14
6.5	ANLAGE ZUM KOMPOSTIERUNG VON BIOABFÄLLEN	14
6.5.1	<i>Beschreibung der Probenahmestelle</i>	14
6.5.2	<i>Ergebnisse</i>	14
6.5.3	<i>Diskussion der Ergebnisse</i>	15
6.6	ANLAGE ZUR HERSTELLUNG VON HART-PVC-FOLIEN	16
6.6.1	<i>Beschreibung der Probenahmestelle</i>	16
6.6.2	<i>Ergebnisse</i>	16
6.6.3	<i>Diskussion der Ergebnisse</i>	17
6.7	ANLAGE ZUR HERSTELLUNG VON VITAMIN B	18
6.7.1	<i>Beschreibung der Probenahmestelle</i>	18
6.7.2	<i>Ergebnisse</i>	18
6.7.3	<i>Diskussion der Ergebnisse</i>	20
6.8	ANLAGE ZUR BESCHICHTUNG VON DACHBAHNEN MIT BITUMEN	20
6.8.1	<i>Beschreibung der Probenahmestelle</i>	20
6.8.2	<i>Ergebnisse</i>	20
6.8.3	<i>Diskussion der Ergebnisse</i>	21
6.9	EISENGIEßEREI	22
6.9.1	<i>Beschreibung der Probenahmestelle</i>	22
6.9.2	<i>Ergebnisse</i>	22
6.9.3	<i>Diskussion der Ergebnisse</i>	23
6.10	ANLAGE ZUR HERSTELLUNG VON POLYAMID-GRANULAT	24
6.10.1	<i>Beschreibung der Probenahmestelle</i>	24
6.10.2	<i>Ergebnisse</i>	24
6.10.3	<i>Diskussion der Ergebnisse</i>	25
6.11	ANLAGE ZUR HERSTELLUNG VON SCHOKOLADE	25
6.11.1	<i>Beschreibung der Probenahmestelle</i>	25
6.11.2	<i>Ergebnisse</i>	26
6.11.3	<i>Diskussion der Ergebnisse</i>	27
6.12	ANLAGE ZUR HERSTELLUNG VON PRESSSPANPLATTEN	27
6.12.1	<i>Beschreibung der Probenahmestelle</i>	27
6.12.2	<i>Ergebnisse</i>	27
6.12.3	<i>Diskussion der Ergebnisse</i>	28

6.13	ZUSAMMENFASSUNG	28
7	PARALLELE MESSUNGEN MITTELS OLFAKTOMETRIE UND ELEKTRONISCHER NASE... 33	
7.1	ALLGEMEINES.....	33
7.2	PRINZIP DER ELEKTRONISCHEN NASE	33
7.3	SCHOKOLADENPRODUKTION.....	35
7.3.1	<i>Beschreibung der Probenahmestellen.....</i>	35
7.3.2	<i>Ergebnisse.....</i>	36
7.4	VITAMIN-B-PRODUKTION	39
7.4.1	<i>Beschreibung der Probenahmestellen.....</i>	39
7.4.2	<i>Ergebnisse.....</i>	39
7.5	ANLAGE ZUR VERGÄRUNG VON BIOABFÄLLEN	42
7.5.1	<i>Beschreibung der Probenahmestellen.....</i>	42
7.5.2	<i>Ergebnisse.....</i>	42
7.6	SCHWEINEMASTBETRIEB.....	45
7.6.1	<i>Beschreibung der Probenahmestellen.....</i>	45
7.6.2	<i>Ergebnisse.....</i>	45
7.7	ZUSAMMENFASSUNG	46
8	ERGÄNZENDE UNTERSUCHUNGEN..... 47	
8.1	GERUCHSSTOFFKONZENTRATION BEI VERWENDUNG UNTERSCHIEDLICHER BEUTELMATERIALIEN	47
8.1.1	<i>Vergleich des Eigengeruchs der Beutelmaterialeien.....</i>	47
8.1.2	<i>Vergleich der Geruchsstoffkonzentrationen.....</i>	48
8.1.3	<i>Zusammenfassung und Bewertung.....</i>	50
8.2	EINFLUSS VON SONNENEINSTRALHUNG AUF DIE ALTERUNG DER GERUCHSPROBEN.....	50
8.2.1	<i>Anlage zur Herstellung von Hart-PVC-Folien</i>	50
8.2.2	<i>Anlage zur Kompostierung von Bioabfällen</i>	51
8.2.3	<i>Anlage zur Lackierung von Kunststoffteilen</i>	52
8.2.4	<i>Zusammenfassung und Bewertung.....</i>	53
8.3	LAGERFÄHIGKEIT BEI UNTERSCHIEDLICHEN GERUCHSSTOFFKONZENTRATIONEN	53
9	LITERATUR..... 55	

Zusammenfassung

In den vergangenen Jahren hat die Ermittlung von Geruchsemissionen und -immissionen zunehmend an Bedeutung gewonnen. Da die Geruchsproben entsprechend den Vorgaben der Geruchsimmissions-Richtlinie umgehend nach ihrer Entnahme analysiert werden müssen, ist ein mindestens vierköpfiges Probandenkollektiv vor Ort vorzuhalten. Dies bedingt einen relativ hohen Zeit- und Kostenaufwand.

Eine erhebliche Kosteneinsparung ist möglich, falls nachgewiesen wird, dass die vor Ort entnommenen Proben mehrere Stunden oder gar Tage später im Labor des Messinstitutes analysiert werden dürfen. Es muss allerdings nachgeprüft werden, welche Lagerzeit noch hinnehmbar ist, ohne dass es zu einer signifikanten Veränderung der Messergebnisse kommt. Aus diesem Grund wurden an ausgewählten Geruchsquellen olfaktometrische Messungen mit dem Ziel durchgeführt, die Lagerfähigkeit der Proben systematisch zu untersuchen.

Zur physikalisch-chemischen Analyse der zeitlichen Stabilität kam ein FID sowie an einigen Proben elektronische Nasen und zum Einsatz.

Die Messungen wurden an neun Anlagen durchgeführt:

1. Anlage zum Vergären von Bioabfällen
2. Anlage zur Kompostierung von Bioabfällen
3. Anlage zur Herstellung von Hart-PVC
4. Anlage zur Beschichtung von Dachbahnen mittels Bitumen
5. Anlage zur Herstellung von Polyamid-Granulat
6. Eisengießerei
7. Anlage zur Produktion von Vitamin B
8. Anlage zur Produktion von Schokolade
9. Anlage zur Herstellung von Pressspanplatten

Die Untersuchungen führten unter anderem zu folgenden Ergebnissen:

1. Wiederfindungsraten

Die Wiederfindungsrate gibt die Geruchsstoffkonzentration der gelagerten Probe in Bezug zur Geruchsstoffkonzentration der direkt nach der Probenahme analysierten Probe wieder. Eine Wiederfindungsrate von 100% bedeutet, dass die Geruchsstoffkonzentration zeitlich konstant geblieben ist.

- Die Proben der neun untersuchten Anlagen sind, bis auf die Proben aus der Eisengießerei, 6 Stunden haltbar.

-
- 24 Stunden haltbar waren Proben, deren Geruchsstoffe aus Vergärungsprozessen oder anderen fermentativen Prozessen stammen. Teilweise traten bei diesen sogar geringe Konzentrationszunahmen auf. Hierfür könnten organische Schwefelverbindungen verantwortlich sein, die bei Vergärungsprozessen entstehen. Auch Messungen, die im Rahmen des Verbundprojekts an einem Schweinemastbetrieb durchgeführt wurden, bestätigen diesen Effekt.
 - Die Proben aus einer Schokoladenproduktion sowie einer Anlage zum Lackieren von Karosserieteilen (Lösemittel) waren ebenfalls bis zu 24 Stunden haltbar. Dies trifft insbesondere für die Reingasproben der Schokoladenproduktion zu.
 - Weniger als 24 Stunden haltbar waren Proben aus folgenden Produktionsbetrieben:
 - Gießerei
 - Pressspanherstellung
 - Bitumenverarbeitung
 - PVC-Folienherstellung
 - Kompostierungsanlage
 - Polyamidgranulat-Herstellung.
 - Im allgemeinen sind Proben, die auf der Reingasseite von Abluftreinigungsanlagen entnommen wurden, besser lagerfähig als Rohgasproben. Möglicherweise werden die reaktiven und adsorptiven Komponenten beim Durchströmen der Abluftreinigungsanlage zuerst abgebaut, so dass die verbleibenden Geruchsstoffe stabiler sind.
 - Die Untersuchungen zeigen, dass sich die Geruchsstoffkonzentration unter Einfluss von Sonnenlicht bereits innerhalb weniger Stunden ändern kann. Falls die Proben nicht unmittelbar nach der Entnahme analysiert werden, sollten sie lichtgeschützt transportiert werden.
 - Proben mit niedrigeren Geruchsstoffkonzentrationen sind nicht notwendigerweise länger haltbar als Proben mit hohen Geruchsstoffkonzentrationen. Darauf deutet eine qualitative Sichtung der Daten hin.
 - Wasserdampf-Kondensation an den Beutelwandungen sollte vermieden werden. Falls eine Vorverdünnung mit trockener Luft nicht in Frage kommt, sollte der Beutel einmal mit Probenluft gefüllt und wieder entleert werden, bevor er endgültig befüllt wird. Hierdurch bildet sich eine erste Schicht von adsorptiven Geruchsmolekülen an den Beutelwandungen.

2. Material

- Nalophan ist als Material für Probenahmebeutel gut geeignet, sofern die Materialstärke mindestens 20 µm beträgt. Die Diffusion aufgrund von Undichtigkeiten beträgt weniger als 5% Prozent pro Tag. Auf eine sorgfältige Fertigung der Beutel ist zu achten.
- Die von uns untersuchten Lindebeutel zeigten weniger gute Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich einer Verfälschung durch Eigengeruch.
- Tedlar-Beutel können für Geruchsproben geeignet sein, sofern sie vor der ersten Benutzung mehrmals gespült werden.

3. Chemisch-analytische Methoden

- Aus dem FID-Signal kann nicht auf die Haltbarkeit der Geruchsstoffproben geschlossen werden.
- Eine elektronische Nase (System MOSES II) wurde an vier Anlagen eingesetzt. Aufgrund der verwendeten Sensoren und der begrenzten Zeit konnten nur vergleichsweise wenig Proben untersucht werden. Die *qualitative* Änderung der Probenzusammensetzung mit zunehmender Lagerzeit konnte von den elektronischen Nasen in drei von vier Fällen gut detektiert werden. Das heißt, es fand eine systematische, qualitative Veränderung statt, die mit dem verwendeten System beobachtet werden konnte. Die Wiederfindungsrate als Maß der *quantitativen* Veränderung war in zwei Fällen vergleichbar: Sie war in der Abluft aus der Schokoladenproduktion sowie im Rohgas der Vitamin-B-Produktion vergleichsweise gut zwischen Geruch und Sensorsignalen korreliert. Dies gilt in gleicher Weise für die Korrelation zwischen Geruch und FID-Signal. Bei der Bioabfall-Vergärung sowie dem Schweinemastbetrieb konnten im vorliegenden Fall keine Zusammenhänge gefunden werden, obwohl andere Autoren z.T. von guten Korrelationen berichten.

Folgende Argumente sprechen weiterhin für eine umgehende Analyse der Proben nach der Probenahme:

- Falls die Proben im Labor ausgewertet werden, zeigt sich erst Stunden später, welche Geruchsstoffkonzentrationen an der Anlage vorlagen. Treten z.B. hohe oder außergewöhnlich niedrige Werte auf, kann man der Ursache oft nicht mehr nachgehen.
- Jeder Transport birgt Risiken. Beutel können z.B. platzen, wenn die Höhenunterschiede während der Fahrt zu groß sind. Defekte Beutel werden oft erst im Labor entdeckt.
- Betreiber und Behörden können sich nicht vor Ort ein Bild über ein funktionierendes Analysen-System (Olfaktometer, Probanden) machen.

Da üblicherweise nicht mehr als 6 Proben innerhalb von 6 Stunden analysiert werden können, besitzen zeitversetzte Analysen weiterhin nur orientierenden Charakter.

1 Einleitung

In den vergangenen Jahren hat die Ermittlung von Geruchsemissionen und -immissionen zunehmend an Bedeutung gewonnen. Gründe hierfür liegen in der dichter werdenden Besiedlung sowie in der geringer werdenden Akzeptanz der Bevölkerung, Geruchsimmissionen hinzunehmen.

Da die Geruchsproben entsprechend den Vorgaben der Geruchsimmissions-Richtlinie umgehend nach ihrer Entnahme analysiert werden müssen, ist ein mindestens vierköpfiges Probandenkollektiv vor Ort vorzuhalten. Dies bedingt einen relativ hohen Zeit- und Kostenaufwand.

Ziel des vorliegenden Projektes ist es, zu prüfen, ob die vor Ort entnommenen Proben mehrere Stunden oder gar Tage später im Labor des Messinstitutes analysiert werden dürfen, ohne dass es zu einer signifikanten Veränderung der Messergebnisse kommt.

Gemäß Anhang C der Geruchsimmissions-Richtlinie, die Bestandteil der Zulassungsvoraussetzung für Messinstitute gemäß §§ 26, 28 BImSchG ist, soll die Bestimmung der Geruchsstoffkonzentration *unmittelbar* nach der Probenahme erfolgen. Ferner sollen zur Analyse mindestens vier Probanden eingesetzt werden. Dies bedeutet einen vergleichsweise hohen Personal- und Kostenaufwand.

Der Begriff “unmittelbare Analyse nach der Probenahme” ist in der Praxis häufig Anlass für Diskussionen, da gemäß VDI-Richtlinie 3881, Blatt 2 eine Lagerzeit von maximal 24 Stunden “erlaubt” sei. Jedoch wird in dieser Richtlinie darauf hingewiesen, dass Veränderungen der Probe nach unterschiedlichen Lagerzeiten überprüft werden und eine Messung im Laborwagen nahe der Quelle angestrebt werden sollte. Tatsächlich hat sich diese Vorgehensweise bisher nicht durchgesetzt, da die Formulierung einen Interpretationsspielraum zulässt. Abbildung 1 zeigt das Ergebnis einer Umfrage bei 26 Instituten, die für Messungen gemäß §§26, 28 BImSchG zugelassen sind. Danach werden die Proben nur von etwa einem Viertel der Messinstitute durchweg vor Ort analysiert, während über 40% der Messinstitute die Proben ins Labor transportieren.

Aus der Fragestellung ergibt sich folgender Untersuchungsumfang:

1. Es muss nachgeprüft werden, welche Lagerzeit noch hinnehmbar ist, ohne dass es zu einer signifikanten Verfälschung der Messergebnisse kommt. Während der Lagerung können evtl. Veränderungen der Geruchsstoffkonzentration auftreten, die durch chemische Reaktionen, Adsorptions- sowie Diffusionseffekte hervorgerufen werden.
2. Der Begriff “unmittelbare Analyse” muss im Sinne einer Qualitätssicherung konkretisiert werden. Für den Vollzug von Messauflagen müssen klare Vorgaben gemacht werden.

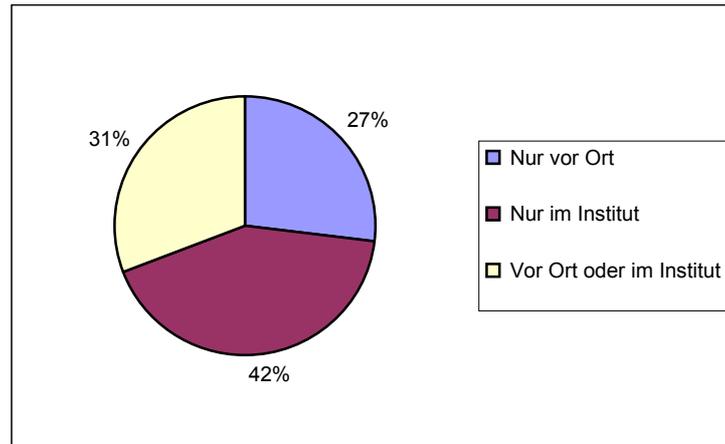


Abbildung 1: Umfrage bei 26 deutschen Messinstituten zum Ort der Analyse

2 Beschreibung des olfaktometrischen Messverfahrens

Das Verfahren zur olfaktometrischen Ermittlung der Geruchsstoffkonzentration ist in den VDI-Richtlinie 3881, Blatt 1 und 3881, Blatt 4 (Entwurf) beschrieben.

Die zu analysierende Abluft wird in Beuteln, die aus einem geeigneten geruchsneutralen Material bestehen, gesammelt und in einem geruchsneutralen Raum ausgewertet („statisches Verfahren“).

Für die Auswertung werden vier bis acht Probanden benötigt, deren persönliche Geruchsschwelle für die Testsubstanzen n-Butanol und H₂S innerhalb vorgegebener Grenzen liegt.

Abbildung 2 zeigt eine Prinzipskizze des Olfaktometers. Mit Hilfe einer Verdünnungsapparatur wird den Probanden zunächst Neutralluft über Atemmasken angeboten. Anschließend wird die zu analysierende Probenluft aus dem Beutel in zunehmender Menge hinzu dosiert, wobei unter-schwellig, d.h. in hoher Verdünnung, begonnen wird. Die Probanden prüfen die dargebotene Riechprobe auf einen Geruchsreiz und bestätigten diesen bei Erreichen der Geruchsschwelle (Limit-Verfahren nach der JA/NEIN-Methode). Die benachbarten Verdünnungsstufen unterscheiden sich jeweils um den Faktor 2.

Aus dem Verhältnis der Volumenströme von Geruchsstoffprobe und Neutralluft an der Geruchsschwelle errechnet sich die Verdünnungszahl Z gemäß:

$$Z = \frac{V_G + V_N}{V_G}$$

V_G = Volumenstrom der Geruchsstoffprobe an der Geruchsschwelle

V_N = Volumenstrom der Neutralluft an der Geruchsschwelle

Jeder Proband hat von der gleichen Probe die individuelle Verdünnungszahl Z dreimal zu finden, d.h. die Messreihe wird dreimal wiederholt. Über die individuell von allen Probanden gefundenen Verdünnungszahlen wird durch geometrische Mittelung der 50-Perzentilwert Z_{50} bestimmt. Aus den Streuungen errechnen sich die Z_{16} - und Z_{84} - Perzentile der angenommenen log-Normal-Verteilung.

Der Z_{50} -Wert wird als mittlere Geruchsstoffkonzentration bezeichnet. Der Z_{84} -Wert führt bei 84 %, der Z_{16} -Wert bei 16 % des Antwortkollektivs zu einer positiven Antwort und ist Maßzahl für die Streubreite innerhalb des Probandenkollektivs. Zusätzlich kann der 95%-Vertrauensbereich des Mittelwertes mit Hilfe der Kenngrößen Z_{UG} und Z_{OG} berechnet werden.

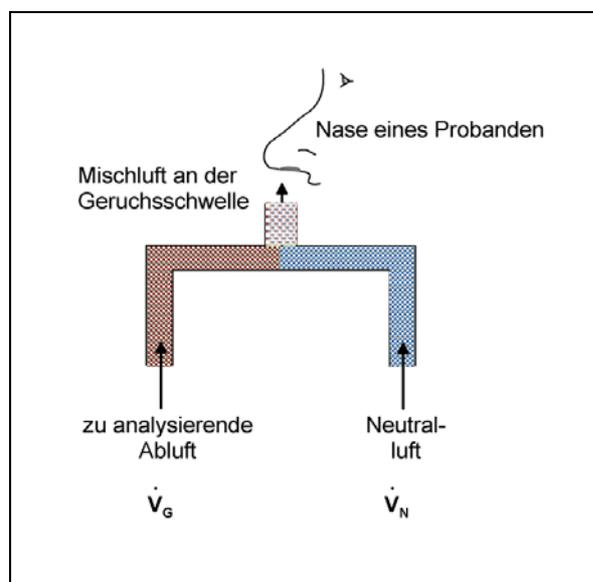


Abbildung 2: Prinzipskizze eines Olfaktometers

Neben dem hier dargestellten Limit-Verfahren existieren andere Bestimmungsverfahren, die ebenfalls mit Erfolg angewendet werden. Allen Methoden ist gemeinsam, dass ein geübtes und geeignetes Probandenkollektiv benötigt wird.

3 Untersuchte Beutelmaterialeien

Im Entwurf der europäischen Norm DIN EN 13725 werden folgende Beutelmaterialeien für Geruchsmessungen empfohlen:

- Copolymer aus Polyteraphtalester (z.B. Nalophan). Preis: < 1 € pro Beutel
- Polyvinylfluorid (z.B. Tedlar). Preis: > 100 € pro Beutel
- Copolymer aus Tetrafluaorethylen und Hexafluorpropylen (FEP, Teflon). Preis konnte nicht in Erfahrung gebracht werden.

Von einigen Messinstituten werden polyethylenbeschichtete Aluminiumbeutel („Linde-Beutel“) verwendet. Der Preis beträgt ca. € 22,- pro Beutel. In Europa haben sich jedoch Nalophan-

Beutel (Bratschlauch) durchgesetzt, da diese alle Anforderungen bzgl. Geruchsneutralität, Wärmebeständigkeit, Dichtigkeit sowie Beständigkeit gegen die meisten organischen Lösungsmittel erfüllen. Abbildung 3 zeigt das Ergebnis einer Umfrage bei 26 Messinstituten.

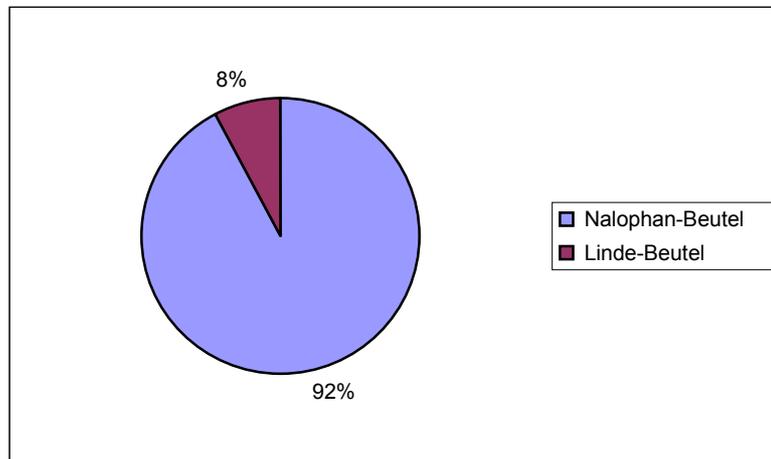


Abbildung 3: Umfrage bei 26 deutschen Messinstituten zum verwendeten Beutelmateral

Nur zwei Institute benutzten Linde-Beutel. Tedlar wurde von keinem Institut verwendet.

Abbildung 4 zeigt einen Probenahmebeutel aus Nalophan. Üblicherweise wird der Schlauch auf einer Seite gefaltet, der gefaltete Bereich wird umgebogen und anschließend abgebunden. Auf der gegenüberliegenden offenen Seite wird ein Rohrstück aus inertem Material (Glas, Teflon, Edelstahl) eingeführt, der Bratschlauch wird um das Rohrstück gefaltet und ebenfalls fest abgebunden. Zum Abbinden haben sich Kabelbinder bewährt. Alternativ können die Beutel auch verschweißt und spezielle Klemm-Ventile zum Einsaugen der Abluft angebracht werden. Verschweißte Beutel werden vor der Benutzung gespült, um etwaigen Geruch, der beim Schweißvorgang entstehen kann, zu entfernen.



Abbildung 4: Probenahmebeutel aus Nalophan

4 Zusammenstellen verfügbarer Untersuchungen

Eine Recherche ergab, dass Untersuchungen zur Lagerfähigkeit von Geruchsproben bisher nur sporadisch durchgeführt wurden. Im folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse der Literaturstellen dargestellt.

4.1 VDI-Richtlinie 3881

In der VDI-Richtlinie 3881, Blatt 2 wird eine Veröffentlichung zitiert, wonach „die Verweilzeit der Probe zwischen Probenahme und Messung möglichst kurz sein und 24 Stunden nicht überschreiten sollte“. Sie beruht auf chemisch-analytischen Untersuchungen von Schäfer (1980) an Beuteln aus Tedlar, aluminiumbeschichtete Polyethylen und Teflon. Abbildung 5 zeigt Ergebnisse aus der Arbeit von Schäfer für Tedlar und Aluminiumbeutel. Danach nehmen die Konzentrationen aromatischer Kohlenwasserstoffe (Benzaldehyd, Benzylalkohol, Ethylphenylacetat) deutlich schneller ab als die Konzentrationen von Carbonylverbindungen (Propanal, n-Butanal, Butanon) oder Schwefelverbindungen (Schwefelwasserstoff, Methylmerkaptan, Dimethylsulfid).

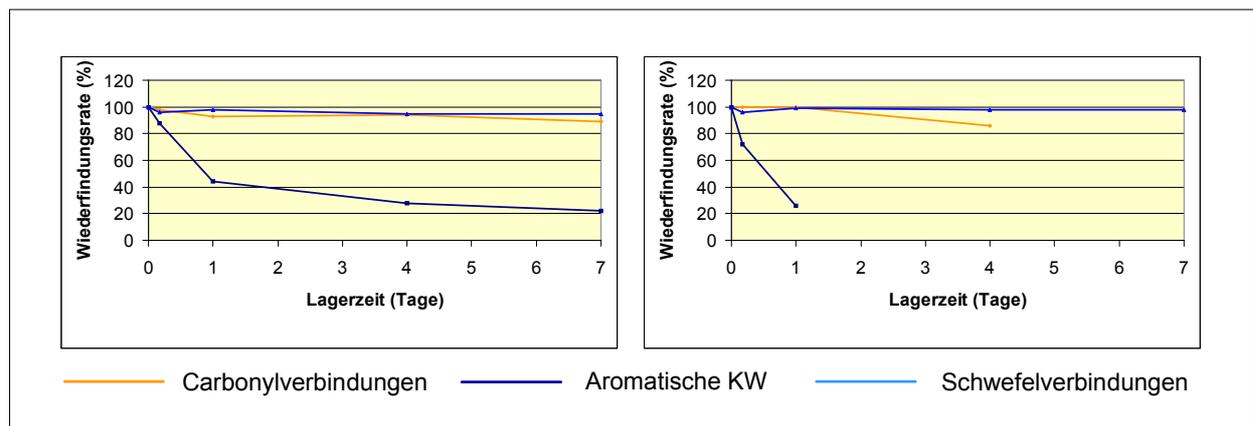


Abbildung 5: Wiederfindungsraten einiger organischer Verbindungen in Abhängigkeit von der Lagerzeit der Proben. Links: Tedlar-Beutel, rechts: aluminiumbeschichtete PE-Beutel. Quelle: Schäfer, 1980

4.2 Envirotex

Eine Studie, in der unter anderem der Aspekt der Probenlagerung untersucht wird, wurde vom Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg in Auftrag gegeben (Envirotex, 1995). Die Untersuchung beschränkt sich allerdings auf eine Anlage zur Textilveredelung. Die Stabilität der Geruchsproben wurde für die Lagerzeiten 1 Stunde, 5 Stunden, 10 Stunden, 24 Stunden und 48 Stunden untersucht. Die Studie kommt zum Schluss, dass keine signifikante Änderung der Geruchsstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit vorliegt. Als Kriterium für die Stabilität wurde die Überlappung der 16- und 84-Perzentil-Grenzen herangezogen.

4.3 van Harreveld

Untersuchungen, wie sich unterschiedliche Randbedingungen bei der Probenahme auf die olfaktorisch ermittelte Geruchsstoffkonzentration auswirken, wurden von van Harreveld (1999) an einer Tabak-Trocknungsanlage durchgeführt. Er untersuchte folgende Beutel-Materialien:

- Nalophan
- Verbundstoff aus verschiedenen Materialien (von außen nach innen, in Richtung Probenluft: Polyethylen, Polyamid, Aluminium, PVDC, Polyester). Dieses Material wird im folgenden als „Metallbeutel“ bezeichnet.

Harreveld stellt fest, dass bei Verwendung von Metallbeuteln signifikant niedrigere Geruchsstoffemissionen ermittelt werden als bei Verwendung von Nalophan-Beuteln. Der Unterschied beträgt bis zum Faktor 6. Die Änderung der Geruchsstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Lagerzeit der Proben wurde für die Zeitspanne „4 Stunden nach Probenahme“ bis „30 Stunden nach Probenahme“ ermittelt. Im Fall der Tabak-Trocknungsanlage blieben die Proben bis zu einer Lagerdauer von 12 Stunden relativ stabil. Bei einer Lagerungszeit von 30 Stunden gingen die Konzentrationen um etwa den Faktor 2 zurück. Der Autor empfiehlt, die Lagerdauer 0 bis 4 Stunden genauer zu untersuchen, da sich die Unterschiede zwischen den Nalophan-Beuteln und den Metallbeuteln möglicherweise in dieser Zeitspanne herausbilden.

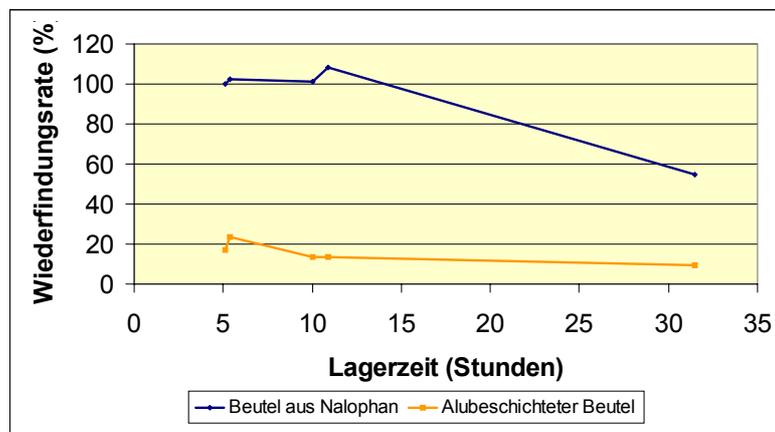


Abbildung 6: Wiederfindungsraten der Geruchsstoffkonzentration einer Tabaktrocknungsanlage in Abhängigkeit von der Lagerzeit der Proben. Links: Tedlar, rechts: Metallbeutel.
Quelle: van Harreveld, 1999.

4.4 Schestag

Schestag (1989) untersuchte verschiedene Beutelmaterien (u.a. Tedlar, Lindebeutel, Bratbeutel, Gasmäuse aus Glas) im Hinblick auf die Veränderung der Gaskonzentrationen. Als Proben gas wurde Deponiegas sowie synthetisch erzeugte Gase, die in ihrer Zusammensetzung einem Deponiegas entsprachen, verwendet. Die Wiederfindungsraten in den Tedlarbeuteln waren für die meisten Komponenten am höchsten. Die Bratbeutel wiesen die geringsten Wiederfindungs-

raten auf. Schestag gibt als mögliche Ursache die Unbeständigkeit gegenüber chlorierten Kohlenwasserstoffen an, die im untersuchten Gas in hoher Konzentration vertreten waren.

5 Prüfung der Dichtigkeit der Probenahmebeutel

Es wurden mehrere Beutel auf ihre Dichtigkeit geprüft. Dies geschah sowohl visuell (durch Eintauchen der Beutel in Wasser) als auch mittels FID-Messung.

Die visuelle Methode brachte folgendes Ergebnis:

- Undichtigkeiten können am ehesten im Bereich der Verbindungen zu den Rohrstücken auftreten. Luftbläschen treten jedoch nur dann aus, wenn die Beutel unter Wasser erheblich zusammengedrückt werden. Unter normalen Druckbedingungen treten keine Luftblasen aus.
- Bei Beuteln, die aus herkömmlichem Bratschlauch hergestellt wurden, traten bei ca. 5% der Proben Risse im Material auf. Diese Risse traten bei den direkt vom Werk bestellten Nalophan-Beuteln (Materialdicke: 20 µm) nicht auf.

Zur chemisch-analytischen Dichtigkeitsprüfung wurden sechs Beutel mit methanhaltiger Luft, drei Beutel mit acetonhaltiger Luft sowie fünfzehn Beutel mit Abluft aus einem Kompostwerk (Reingas nach Biofilter) untersucht. Der Beutelinhalt betrug jeweils ca. 20 Liter. Die Ausgangskonzentrationen (FID-Signale) lagen zwischen ca. 80 und 10000 ppm. Abbildung 7 enthält die mittleren Wiederfindungsraten in Abhängigkeit von der Lagerzeit. Die 95%-Konfidenzintervalle der Mittelwerte sind in der Abbildung als „Fehlerbalken“ eingezeichnet. Sie wurden unter Verwendung einer t-Verteilung berechnet.

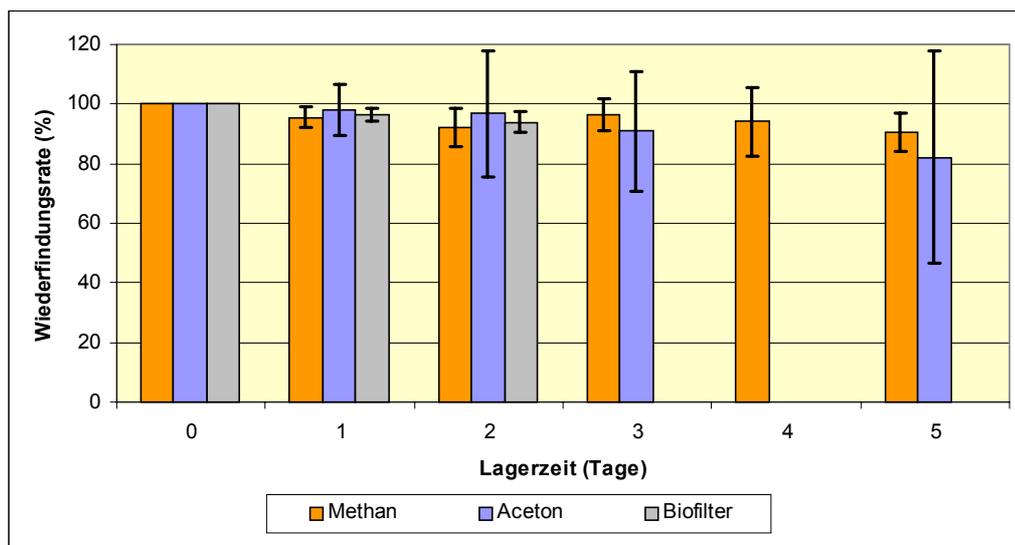


Abbildung 7: Wiederfindungsraten in Abhängigkeit von der Lagerzeit der Proben. Beutelmaterial: Nalophan.

Methan ist das kleinste organische Molekül und somit am ehesten in der Lage, durch die Beutelwandungen zu diffundieren. Nach einem Tag beträgt die Wiederfindungsrate für Methan im Mittel 96%, für Aceton 98% und für den Gesamtkohlenstoffgehalt der Biofilterabluft ca. 97%.

Um den Einfluss unterschiedlicher Beutelmaterialien stichprobenartig zu untersuchen, wurde je eine Probe in Beuteln aus Nalophan, Tedlar und aluminiumbeschichtetem PE (Linde) mit methanhaltiger Luft gefüllt und sofort sowie nach 4 Tagen analysiert. Die größte Wiederfindungsrate wurde vom Tedlarbeutel erreicht. Nalophan- und Lindebeutel weisen nach 4 Tagen noch 93% der Ursprungskonzentration auf.

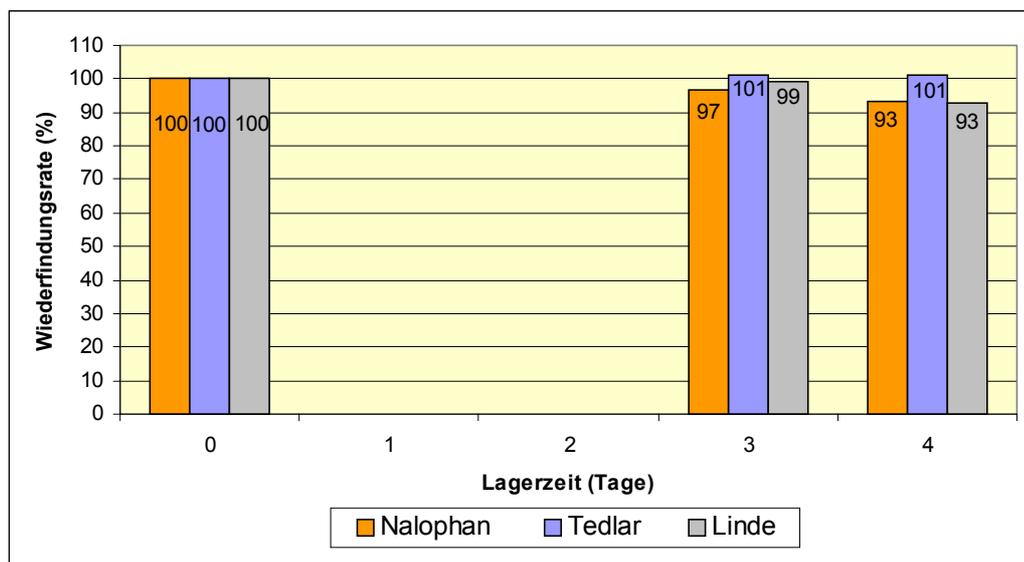


Abbildung 8: Wiederfindungsraten in Abhängigkeit von der Lagerzeit der Proben für unterschiedliche Beutelmaterialien. Methanhaltige Probenluft.

Die Messergebnisse zeigen, dass die Diffusion durch die Beutelwandungen gering ist und sich in der Größenordnung von wenigen Prozent pro Tag bewegt. Die geringste Durchlässigkeit weist Tedlar auf. Berücksichtigt man, dass Geruchsproben üblicherweise innerhalb von ca. 24 Stunden analysiert werden, so ist die Dichtigkeit aller Materialien als gut zu bezeichnen.

6 Konzentrationsänderung in Abhängigkeit von der Lagerzeit der Proben

6.1 Allgemeines

Im folgenden werden die Messergebnisse, die an mehreren Anlagentypen ermittelt wurden, zusammenfassend dargestellt. Am Ende jedes Kapitels werden die Ergebnisse diskutiert. Da außer den FID-Messungen keine chemischen Analysen durchgeführt wurden, müssen die Erklärungen mit Unsicherheiten behaftet sein. Erfahrungen zeigen jedoch, dass es auch bei feinen chemischen Analysemethoden nur selten gelingt, die für die Geruchseinwirkungen maßgebenden

Prozesse richtig zu beschreiben. Ein Grund liegt in der komplexen Wechselwirkung der chemischen Substanzen, sobald sie auf die Rezeptoren des menschlichen Geruchsapparats gelangen. So können Einkomponenten-Gerüche (z.B. Toluol in Luft) in ihrer Kombination vollkommen anders wirken als Mehrkomponenten-Gerüche (z.B. Toluol und Xylol in Luft).

6.2 Untersuchte Anlagen

Die Lagerfähigkeit der Geruchsproben wurde an neun Anlagen untersucht. Tabelle 1 enthält die beprobten Anlagen und Messstellen.

Tabelle 1: Anlagen und beprobte Messstellen

Anlage	Abluftreinigung, Messstelle
Anlage zum Vergären von Bioabfällen	Biofilter, Kamin
Anlage zur Kompostierung von Bioabfällen	Biofilter, Pyramide
Anlage zur Herstellung von Hart-PVC	Keine Abluftreinigung, Kamin
Anlage zur Beschichtung von Dachbahnen mittels Bitumen	Keine Abluftreinigung, Kamin
Anlage zur Herstellung von Polyamid-Granulat	Wäscher, Kamin
Eisengießerei	Entstaubungsanlage, Kamin
Anlage zur Produktion von Vitamin B	Aktivkohlefilter, Kamin Rohgas und Reingas
Anlage zur Produktion von Schokolade	RNV, Kamin
Anlage zur Herstellung von Pressspanplatten	Entstaubungsanlage, Kamin

6.3 Auswerte-Methode

Die erste Analyse der Proben erfolgte 5 bis 30 Minuten nach der Probeentnahme. Weitere Analysen folgten in unterschiedlichen Abständen, üblicherweise nach 5 bis 10 Stunden und nach 20 bis 30 Stunden. Bei einigen Anlagen wurde z.T. deutlich längere Lagerzeiten untersucht. Kürzere Lagerzeitintervalle (Analyse nach 1 Stunde, nach 2 Stunden etc.) wurden zu Beginn des Vorhabens durchgeführt, brachten jedoch keinen weiteren Informationsgewinn.

Zur Analyse einer Probe nach unterschiedlichen Lagerzeiten wurde durchweg das identische Probandenkollektiv eingesetzt, um Schwankungen, die durch verschiedene Probanden zustande kommen können, auszuschließen. Ferner wurden die Proben – falls nicht anders vermerkt – ohne direkten Lichteinfluss gelagert.

Bei der vorliegenden Fragestellung interessiert weniger die absolute Höhe des Signals, sondern dessen relative Änderung in Abhängigkeit von der Dauer der Probelagerung. Da sich die Ge-

ruchsschwellen der Probanden z.T. um mehr als den Faktor 2 unterschieden, mussten die Ergebnisse normiert werden, um sie vergleichbar zu machen. Abbildung 9 zeigt beispielhaft die Verdünnungszahlen zweier Probanden in Abhängigkeit von der Zeit. Bei Proband 1 (blaue Kurve) geht die Verdünnungszahl von 10.000 zum Zeitpunkt $t = 0$ h auf 6.000 zum Zeitpunkt $t = 5$ h zurück. Proband 2 (rote Kurve) hat zum Zeitpunkt $t = 0$ h die Verdünnungszahl $Z = 1.000$ und nach $t = 5$ h die Verdünnungszahl $Z = 600$. Obwohl beide Probanden sehr unterschiedliche Empfindlichkeiten besitzen, ist der Konzentrationsrückgang als gleich zu bewerten.

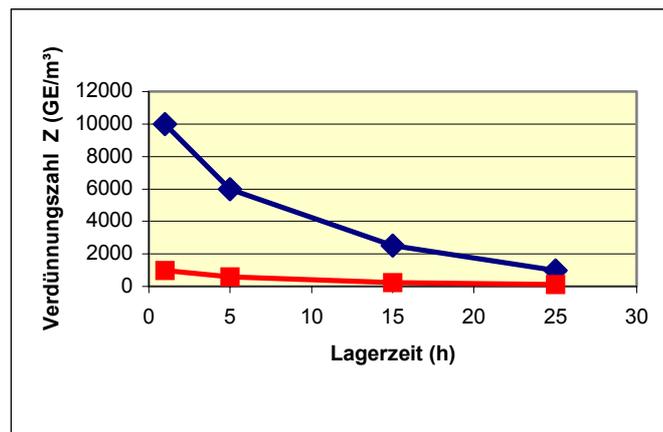


Abbildung 9: Beispielhafter Verlauf der Verdünnungszahlen von zwei Probanden in Abhängigkeit von der Lagerzeit der Probe.

Aus diesem Grund wurden die Verdünnungszahlen eines jeden Probanden zum Zeitpunkt $t = 0$ h auf 1 normiert. Für das hier behandelte Beispiel ergibt sich der in Abbildung 10 (links) dargestellte Verlauf.

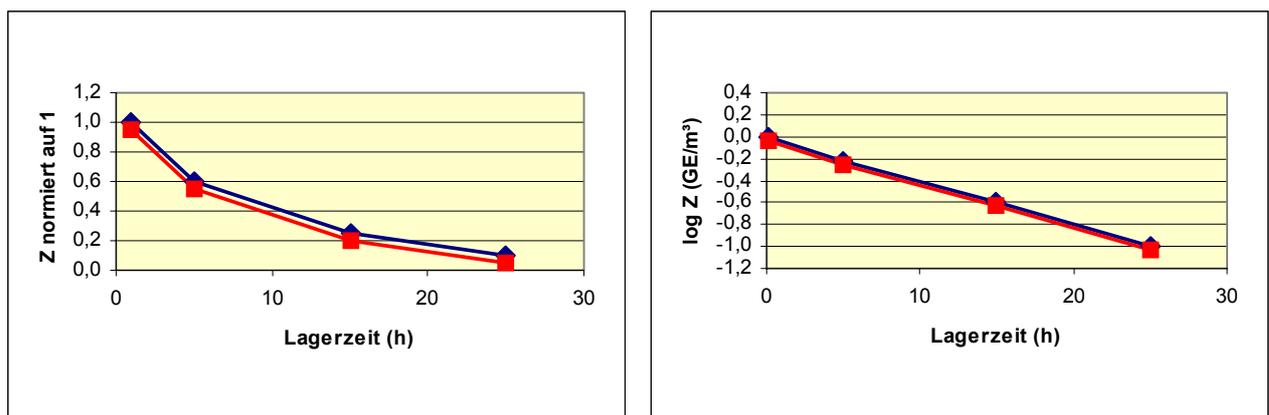


Abbildung 10: Normierung der Verdünnungszahlen (links) sowie Logarithmierung (rechts).

In einem weiteren Schritt wurden die Verdünnungszahlen der Probanden logarithmiert, da sie üblicherweise logarithmisch normalverteilt sind. Dies wird auch von der olfaktometrischen Messmethode berücksichtigt, da sich die Verdünnungsverhältnisse zwischen zwei aufeinander-

folgenden Stufen jeweils um den Faktor 2 unterscheiden (vgl. Kapitel 2). Für das betrachtete Beispiel ergibt sich der in Abbildung 10 (rechts) dargestellte Verlauf. Eine Änderung der logarithmierten Verdünnungszahl um 0,3 (= 3 dB) bedeutet eine Änderung der linearen Verdünnungszahl um den Faktor 2.

Die Darstellung in Abbildung 10 (rechts) erlaubt auch das Berechnen von Regressionsbeziehungen, da üblicherweise ein exponentieller Konzentrationsverlauf in Abhängigkeit von der Lagerzeit zu erwarten ist. Mit Hilfe der Regressionsformel kann die mittlere Wiederfindungsrate zu vorgegebenen Zeiten ermittelt werden.

Sofern FID-Messungen vorgenommen wurden, wurden die Messwerte zum Zeitpunkt $t = 0$ h ebenfalls auf 1 normiert. Die Messwerte wurden jedoch nicht logarithmiert. Bei einigen Anlagen wurde nicht jeder Probenahmebeutel mittels FID analysiert, insbesondere wenn die Messungen an der Anlage nach mehreren Wochen wiederholt wurden. Das Messwert-Kollektiv für die FID-Messungen ist somit zumeist deutlich kleiner als für die Geruchsmessungen.

Als Maß für die Lagerfähigkeit von Geruchsproben wird im folgenden die Wiederfindungsrate nach 24 Stunden herangezogen. Dies ergibt sich aus folgender Überlegung: In den meisten Fällen erfolgt die Anreise des Probenehmers am Morgen oder Vormittag. Da die Geruchsproben während unterschiedlichen Betriebszuständen entnommen werden müssen, erfolgt die Rückreise üblicherweise im Verlauf des Nachmittags. In vielen Fällen können die Proben also erst gegen Abend im Labor analysiert werden. Erfahrungsgemäß lässt die Konzentrationsfähigkeit der Probanden im Verlauf des Abends nach, so dass verlässliche Ergebnisse erst bei Fortsetzung der Messungen am nächsten Tag erzielt werden. Hieraus ergibt sich eine Lagerzeit von ca. 24 Stunden.

Die Regressionsbeziehungen erlauben es, die mittlere Wiederfindungsrate nach 24 Stunden zu bestimmen. Als Maß für die Streuung der Messwerte werden zusätzlich die Grenzen des 95%-Vertrauensbereichs der mittleren Wiederfindungsrate angegeben. Der Vertrauensbereich wurde unter Zugrundelegung einer unbekanntem Varianz mit Hilfe der t-Verteilung errechnet. Die mittlere Wiederfindungsrate liegt also mit einer Wahrscheinlichkeit von 95% innerhalb der angegebenen Grenzen. Sofern die Grenzen des Vertrauensbereichs nicht den Wert „100%“ einschließen, ist die Wiederfindungsrate signifikant von 100% verschieden.

Abbildung 11 zeigt beispielhaft die anhand der Regressionsbeziehung berechnete mittlere Wiederfindungsrate (dicke Linie) sowie den 95%-Vertrauensbereich für eine Anlage zur Herstellung von Vitamin B.

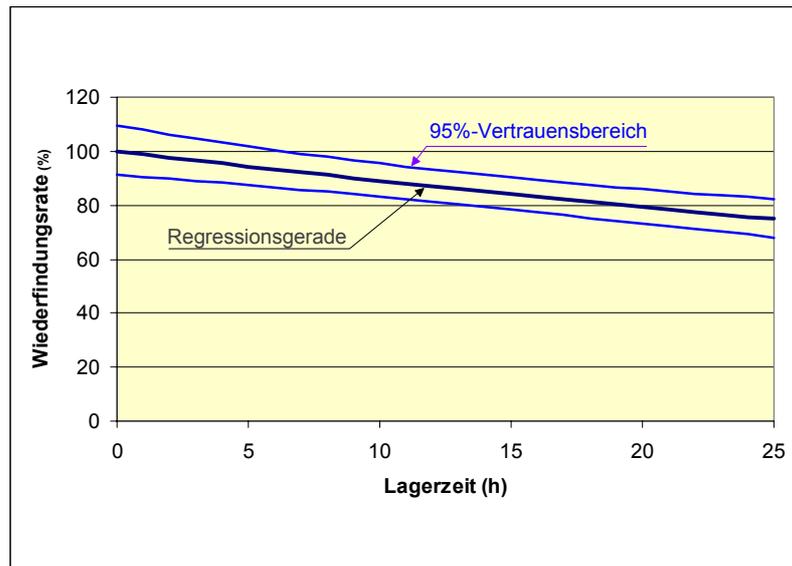


Abbildung 11: Wiederfindungsrate der Geruchsstoffkonzentration. Regressionsgerade (mittlere Wiederfindungsrate) und 95%-Vertrauensbereich für eine Anlage zur Herstellung von Vitamin B

6.4 Anlage zum Vergären von Bioabfällen

6.4.1 Beschreibung der Probenahmestelle

Die Proben wurden auf der Reingasseite eines Biofilters, dessen Abluft über einen Kamin abgeleitet wird, entnommen. Die Zuluft für den Biofilter wurde aus der Abfallaufbereitungshalle und dem Anlieferungsbunker der Vergärungsanlage abgesaugt. Dem Biofilter war ein Luftbefeuchter vorgeschaltet. Die Drainageschicht des Biofilters bestand aus Wurzelholz, die Kernschüttung aus Rindenmulch. Die Filter-Volumenbelastung lag zwischen 142 und 177 $\text{m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$. Die Ablufttemperatur betrug ca. 30 °C.

6.4.2 Ergebnisse

Die Untersuchungen wurden an mehreren Messtagen in den Jahren 2000 und 2001 durchgeführt. Um Kondensation zu vermeiden, wurden die Proben im Verhältnis 1:1 mit trockener Luft vorverdünnt.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 2 dargestellt. Abbildung 12 enthält die Regressionskurve und die Grenzen für den Vertrauensbereich.

Tabelle 2: Mittlere Wiederfindungsraten an einer Anlage zur Vergärung von Bioabfällen (Reingas nach Biofilter) nach einer Lagerzeit von 24 Stunden

	Mittlere Wiederfindungsrate (%)	Untere Grenze (%)	Obere Grenze (%)	r^2	n	C_0 (GE/m ³) bzw. ppm
Geruch	104	97	112	0,01	432	1.500 – 3.000
FID	95	91	99	0,59	22	40 – 80

Erläuterung zur Tabelle

Geruch: Geruchsstoffkonzentration nach 24 Stunden (bez. auf Anfangskonzentration)

FID: FID-Konzentration nach 24 Stunden (bez. auf Anfangskonzentration)

r^2 Korrelationskoeffizient

n Anzahl der Messwerte (= positive Einzelantworten der Probanden)

C_0 (GE/m³) bzw. ppm Geruchsstoffkonzentration (der ggf. verdünnten Probe) zum Zeitpunkt $t = 0$ h

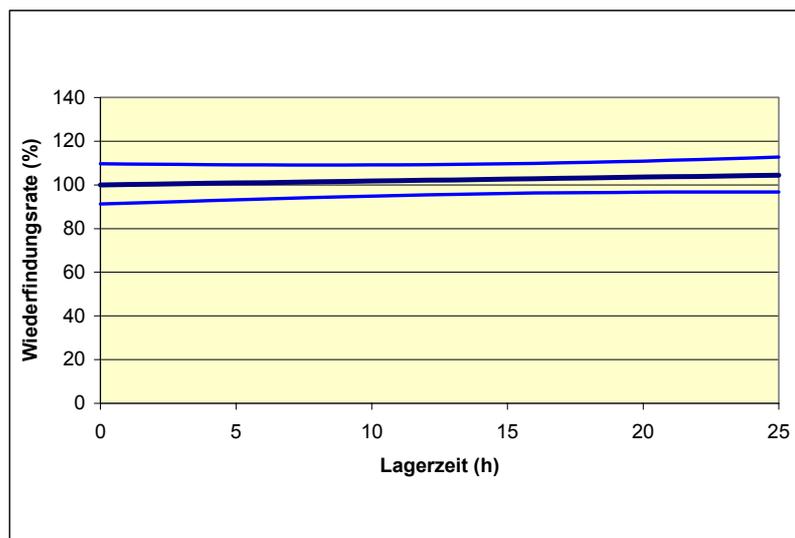


Abbildung 12: Mittlere Wiederfindungsrate der Geruchsstoffkonzentration. Regressionsgerade und 95%-Vertrauensbereich für eine Anlage zur Vergärung von Bioabfällen (Reingas nach Biofilter)

Die Geruchsstoffkonzentration bleibt über 24 Stunden stabil. Der Rückgang des FID-Signals ist mit ca. 5% ebenfalls gering.

Im vorliegenden Fall wurden 5 der untersuchten Proben nach einer Lagerzeit von 48 Stunden untersucht. Die Wiederfindungsrate wurde nicht mittels Regression, sondern durch Mittelwertbildung der Probandenantworten nach 48 Stunden ermittelt. Für die Geruchsstoffkonzentration ergaben sich folgende Werte:

Mittlere Wiederfindungsrate nach 48 Stunden:	105 %
Untere Grenze:	87 %
Obere Grenze:	126 %

Die Messungen bestätigen, dass die Geruchsstoffkonzentration im vorliegenden Fall sehr stabil ist. Auch die Geruchscharakteristik – insbesondere der verdünnten Mischluft am Olfaktometerausgang – hat sich nach Aussage der Probanden nicht wesentlich verändert.

6.4.3 Diskussion und Interpretation der Ergebnisse

Der untersuchte Biofilter wies nur eine eingeschränkte Funktionsfähigkeit auf. Gründe hierfür können die schlechte Wasserlöslichkeit der anaerob produzierten Geruchsstoffe sowie ggf. eine Versauerung des Biofiltermaterials sein.

Die Geruchsstoffkonzentrationen der unverdünnten Proben lagen im Reingas zwischen etwa 3000 und 6000 GE/m³, die Geruchscharakteristik wies faulige Geruchsbestandteile auf. Die fauligen Komponenten dürften auf schwefelhaltige Verbindungen (H₂S, schwefelorganische Verbindungen wie Merkaptane) zurückzuführen sein. Diese Komponenten weisen sehr niedrige Geruchsschwellen auf und sind somit bestimmend für die Geruchsstoffkonzentrationen.

Chemisch-analytische Untersuchungen (Schestag, 1989; Schäfer, 1980) zeigen, dass schwefelhaltige Verbindungen in Probenahmebeuteln gut haltbar sind (siehe Kapitel 4). Auch eine Umfrage bei einigen Messinstituten stützt qualitativ dieses Ergebnis. Juergens (2002) und Hübner (2002) berichten, dass Abluft aus Kläranlagen gut haltbar sei. Auch die Gerüche dieser Abluft werden üblicherweise von schwefelhaltigen Geruchskomponenten dominiert.

6.5 Anlage zum Kompostierung von Bioabfällen

6.5.1 Beschreibung der Probenahmestelle

Die Proben wurden auf der Reingasseite eines Flächenbiofilters entnommen. Auf die Oberfläche des Biofilters wurde eine Pyramide gesetzt, die in einen kaminförmigen Auslass mündet. Die Zuluft für den Biofilter setzte sich aus der Absaugung der Aufbereitungs- und Rottehalle sowie aus der Kompostmietenabsaugung zusammen.

Dem Biofilter war ein Luftbefeuchter vorgeschaltet. Die Drainageschicht des Biofilters bestand aus Wurzelholz (Schütthöhe ca. 0,3 m), die Kernschüttung aus vorfermentierter Rinde und Fichtenholz (Schütthöhe ca. 1,5 m). Die Filter-Volumenbelastung betrug ca. 100 m³/(m³·h). Die Ablufttemperatur betrug ca. 30 °C.

6.5.2 Ergebnisse

Die Proben wurden im Verhältnis 1:1 mit trockener Luft vorverdünnt, um Kondensation zu vermeiden.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 3 dargestellt. Abbildung 13 enthält die Regressionskurve mit den Grenzen für den Vertrauensbereich.

Tabelle 3: Mittlere Wiederfindungsraten an einer Anlage zur Kompostierung von Bioabfällen (Reingas nach Biofilter) nach einer Lagerzeit von 24 Stunden

	Mittlere Wiederfindungsrate (%)	Untere Grenze (%)	Obere Grenze (%)	r^2	n	C_0 (GE/m ³) bzw. ppm
Geruch	74	65	84	0,04	288	100 - 200
FID	98	90	105	0,45	24	70 - 100

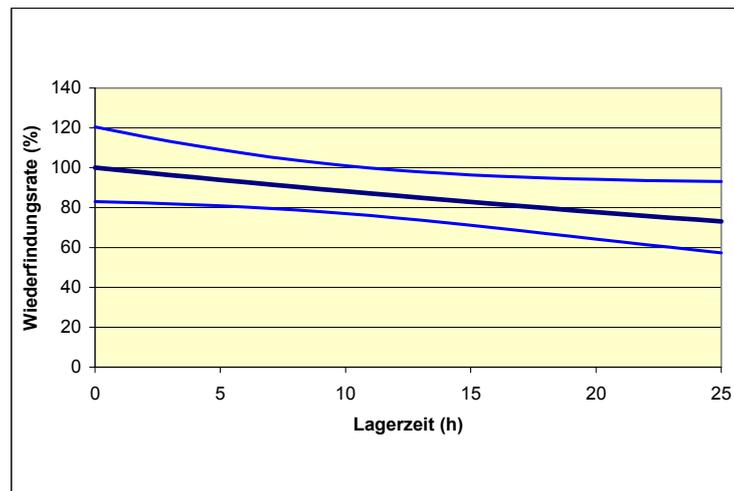


Abbildung 13: Mittlere Wiederfindungsrate der Geruchsstoffkonzentration. Regressionsgerade und 95%-Vertrauensbereich für eine Anlage zur Kompostierung von Bioabfällen (Reingas nach Biofilter)

Die Geruchsstoffkonzentration geht nach 24 Stunden im Mittel um ca. 25% zurück. Das FID-Signal bleibt hingegen stabil.

6.5.3 Diskussion der Ergebnisse

Der untersuchte Biofilter war voll funktionstüchtig. Die Geruchsstoffkonzentrationen der unverdünnten Proben lagen im Reingas zwischen etwa 200 und 400 GE/m³. Die Abluft wies auf der Reingasseite einen waldartigen Geruch mit leicht süßlichen Bestandteilen auf. Faulige Gerüche waren kaum wahrnehmbar.

Die Konzentrationen lagen deutlich niedriger als beim Biofilter der Vergärungsanlage (vgl. Kapitel 6.4), was üblicherweise eher geringere Veränderungen erwarten lässt. Da Diffusionseffekte durch die Beutelwandungen im vorliegenden Fall kaum eine Rolle spielen dürften (siehe auch FID-Werte), ist von Adsorptionseffekten oder chemischen Reaktionen auszugehen. Für chemische Reaktionen sprechen die Untersuchungen, die an Sonnenlicht-exponierten Proben durchgeführt wurden (siehe Kapitel 8.2.2). Sie zeigen, dass die Geruchsstoffkonzentration derjenigen Proben, die der Sonne exponiert waren, deutlich rascher abnahmen als die von im Schatten gelagerten Proben. Adsorptionseffekte sind durch die aus dem Holz emittierten Terpene zu erwarten. Die Terpene zersetzen sich durch chemische Reaktionen, die durch Sonnenlicht beschleunigt werden können.

6.6 Anlage zur Herstellung von Hart-PVC-Folien

6.6.1 Beschreibung der Probenahmestelle

Die Proben wurden im Kamin einer Maschinenabsaugung entnommen. In den Kamin wird die beim Knet- und Walzprozess entstehende geruchsbehaftete Luft geleitet. Die Luft wurde an folgenden Stellen abgesaugt:

- Extruder und Kalanderwalzwerk
- Vorderer Teil des Kalanders
- Hinterer Teil des Kalanders

Die Ablufttemperatur lag bei ca. 35 °C.

6.6.2 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 4 dargestellt. Abbildung 14 enthält die Regressionskurve mit den Grenzen für den Vertrauensbereich.

Tabelle 4: Mittlere Wiederfindungsraten an einer Anlage zur Herstellung von Hart-PVC-Folien nach einer Lagerzeit von 24 Stunden

	Mittlere Wiederfindungsrate (%)	Untere Grenze (%)	Obere Grenze (%)	r^2	n	C_0 (GE/m ³) bzw. ppm
Geruch	68	60	77	0,08	420	200 – 3.000
FID	92	88	97	0,22	30	3 - 6

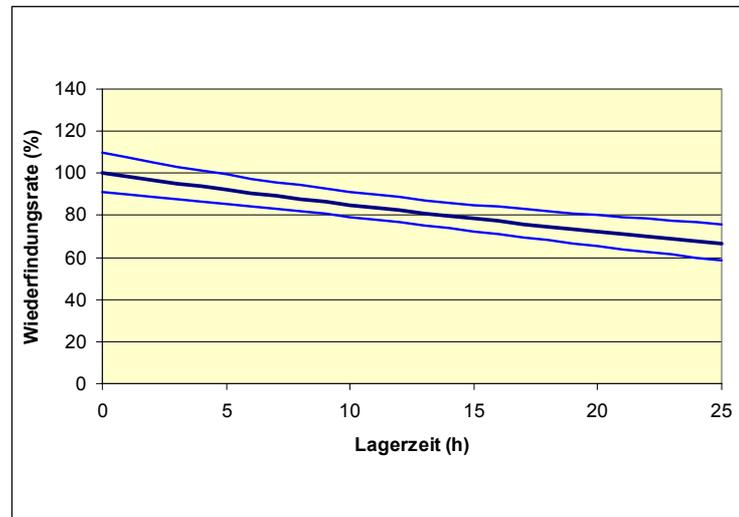


Abbildung 14: Mittlere Wiederfindungsrate der Geruchsstoffkonzentration. Regressionsgerade und 95%-Vertrauensbereich für eine Anlage zur Herstellung von Hart-PVC-Folien

Die Geruchsstoffkonzentration geht nach 24 Stunden im Mittel um ca. 30% zurück. Das FID-Signal nimmt um ca. 8% ab.

Im vorliegenden Fall wurden 3 der untersuchten Proben nach einer Lagerzeit von 48 Stunden untersucht. Die Wiederfindungsrate wurde durch Mittelwertbildung der Probandenantworten nach 48 Stunden ermittelt. Für die Geruchsstoffkonzentration ergaben sich folgende Werte:

Mittlere Wiederfindungsrate nach 48 Stunden:	66 %
Obere Grenze:	85 %
Untere Grenze:	52 %

Die Messungen zeigen, dass die mittlere Geruchsstoffkonzentration zwischen 24 und 48 Stunden nur noch langsam zurückgeht. Der Mittelwert nach 48 Stunden ist allerdings mit großen Schwankungen behaftet (siehe obere und untere Grenze des Vertrauensbereichs).

6.6.3 Diskussion der Ergebnisse

Bei der Herstellung von Hart-PVC-Folien entstehen Geruchsstoffe, wenn der im Ausgangsmaterial enthaltene Stabilisator (ein zinnhaltiger Ester) beim Erhitzen zersetzt wird. Die Crackprodukte beinhalten unter anderem Thioglycolsäureester und Alkohole. Zusätzlich können Styrol-Monomere entstehen. Frühere chemische Analysen sowie die geringen FID-Signale zeigen, dass die geruchsbestimmenden Komponenten in sehr geringer Konzentration vorliegen, somit also sehr niedrige Geruchsschwellen besitzen.

Für den Abbau der Geruchsstoffe sind wahrscheinlich chemische Reaktionen verantwortlich (Bayha, 2002). So wird der Thioglycolsäureester durch den Luftsauerstoff langsam oxidiert,

wobei schwerere Moleküle, unter anderem Disulfide, entstehen. Da diese Moleküle weniger flüchtig und weniger wasserlöslich als die Ausgangsprodukte sind, nimmt ihr Geruchspotenzial ab. Auch die Styrene können mit Sauerstoff reagieren, wobei Radikale entstehen. Diese können mit Geruchsstoffen reagieren und bauen diese ab.

Für einen überwiegenden Einfluss der chemischen Reaktionen sprechen Messungen, die an Sonnenlicht-exponierten Proben durchgeführt wurden (siehe Kapitel 8.2.1). Sie zeigen, dass die Geruchsstoffkonzentration derjenigen Proben, die der Sonne exponiert waren, deutlich rascher abnahmen als die im Schatten gelagerten Proben. Dies weist auf photochemisch beschleunigte Reaktionen hin.

6.7 Anlage zur Herstellung von Vitamin B

6.7.1 Beschreibung der Probenahmestelle

Das Vitamin B wird, ausgehend von Glukosesirup als Hauptrohstoff, mit Hilfe geeigneter Mikroorganismen fermentativ hergestellt. Die Fermentation wird in mehreren zeitlich versetzt laufenden Fermentern durchgeführt. Die Abluft wird erfasst, über einen Aktivkohlefilter geleitet und über einen Kamin emittiert.

Die Proben wurden sowohl im Rohgas als auch im Reingas entnommen. Die Rohgasproben wurden um den Faktor 4, die Reingasproben um den Faktor 2 mit trockener Luft vorverdünnt.

6.7.2 Ergebnisse

Die Rohgasproben wurden bis zu einer Lagerzeit von 120 Stunden (6 Tage) untersucht. Abbildung 16 zeigt die normierten Einzelwerte der Probanden sowie die Regressionsgerade.

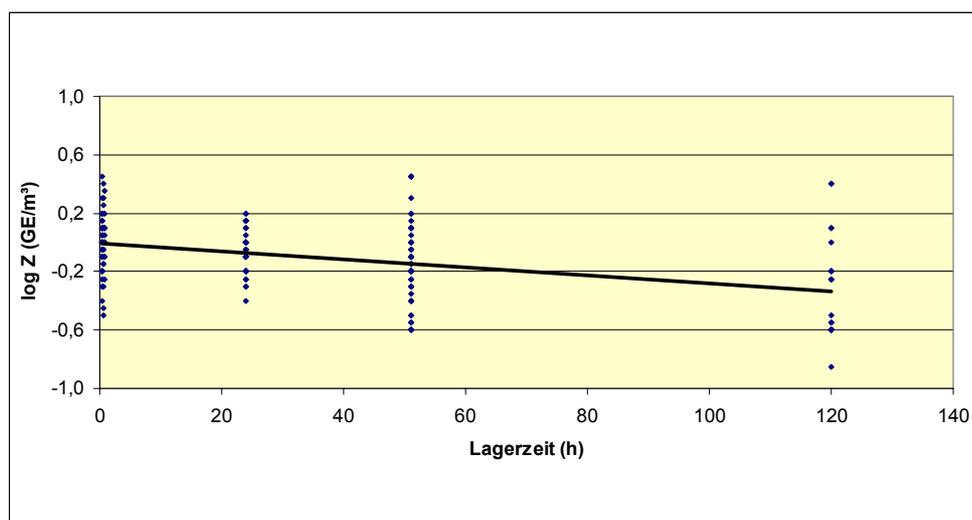


Abbildung 15: Rohgas einer Anlage zur Herstellung von Vitamin B. Normierte Messwerte (logarithmiert) sowie Regressionsgerade.

Die Wiederfindungsraten sind in Tabelle 5 dargestellt. Abbildung 16 enthält die Regressionskurven mit den Grenzen für den Vertrauensbereich. Die FID-Werte des Reingases lagen unter der Nachweisgrenze, so dass sie hier nicht berücksichtigt werden.

Tabelle 5: Mittlere Wiederfindungsraten an einer Anlage zur Herstellung von Vitamin B nach einer Lagerzeit von 24 Stunden

Rohgas	Mittlere Wiederfindungsrate (%)	Untere Grenze (%)	Obere Grenze (%)	r^2	n	C_0 (GE/m ³) bzw. ppm
Geruch	88	78	100	0,17	216	6.000 – 10.000
FID	93	89	97	0,75	12	15 - 30

Reingas	Mittlere Wiederfindungsrate (%)	Untere Grenze (%)	Obere Grenze (%)	r^2	n	C_0 (GE/m ³) bzw. ppm
Geruch	93	82	105	0,02	108	700 - 1.000
FID	–	–	–	–	–	–

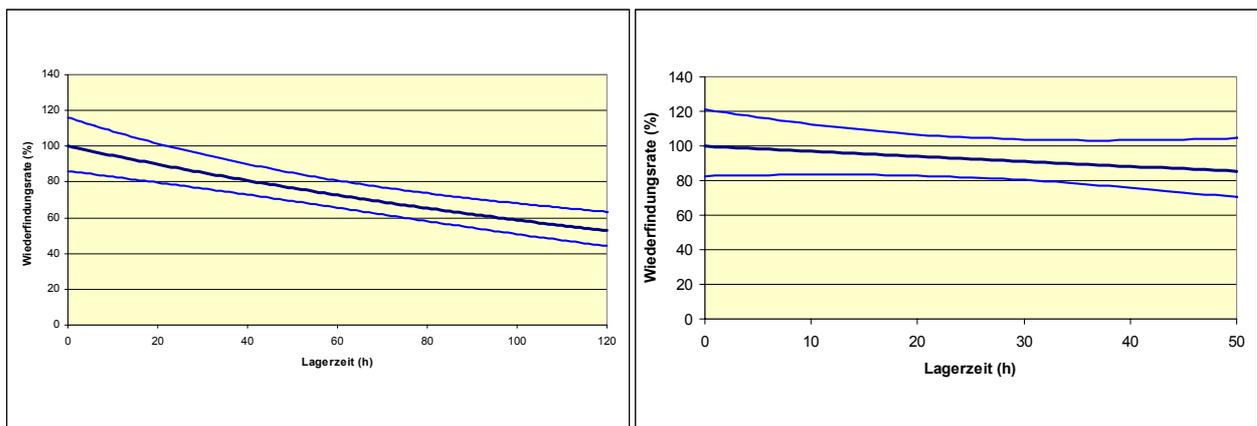


Abbildung 16: Mittlere Wiederfindungsrate der Geruchsstoffkonzentration. Regressionsgerade und 95%-Vertrauensbereich für eine Anlage zur Herstellung von Vitamin B.
Links: Rohgas, Lagerzeit bis 120 Stunden, rechts: Reingas, Lagerzeit bis 50 Stunden

Die Geruchsstoffkonzentration des Rohgases nimmt langsam in Abhängigkeit von der Lagerzeit ab. Nach 24 Stunden ist die Wiederfindungsrate noch nicht signifikant von 100% verschieden. Nach 6 Tagen hat die Geruchsstoffkonzentration im Mittel um knapp 50% abgenommen.

Im Reingas bleibt die Geruchsstoffkonzentration relativ stabil. Auch nach einer Lagerzeit von ca. 50 Stunden ist die Wiederfindungsrate noch nicht signifikant von 100% verschieden.

6.7.3 Diskussion der Ergebnisse

Die gute Korrelation zwischen Geruchsstoffkonzentration und FID-Signal (siehe auch Kapitel 7.4) deutet darauf hin, dass die Geruchsstoffe hauptsächlich auf organische Kohlenwasserstoffverbindungen zurückzuführen sind. Diese können sich im Laufe der Zeit zersetzen bzw. ihre Konzentration durch Adsorptionseffekte verringern.

Als Ergebnis bleibt festzuhalten, dass die fermentativ anaerob entstandenen Geruchsstoffe relativ stabil bleiben. Dies korrespondiert qualitativ mit den Ergebnissen aus den Vergärungsanlagen, bei denen die Geruchsstoffe ebenfalls aus anaeroben Prozessen entstehen und stabil bleiben.

6.8 Anlage zur Beschichtung von Dachbahnen mit Bitumen

6.8.1 Beschreibung der Probenahmestelle

Die Proben wurden in einem horizontalen Abluftrohr entnommen, das in einen Kamin mündete. Durch das Rohr wird die über dem Imprägnier- und Beschichtungsbecken mittels Haube abgesaugte bitumendampfhaltige Luft geführt. Die Ablufttemperatur lag bei 25 bis 30 °C.

6.8.2 Ergebnisse

Die Wiederfindungsraten sind in Tabelle 6 dargestellt. Abbildung 17 enthält die Regressionskurven mit den Grenzen für den Vertrauensbereich.

Tabelle 6: Mittlere Wiederfindungsraten an einer Anlage zur Beschichtung von Dachpappe mit Bitumen nach einer Lagerzeit von 24 Stunden

Rohgas	Mittlere Wiederfindungsrate (%)	Untere Grenze (%)	Obere Grenze (%)	r^2	n	C_0 (GE/m ³) bzw. ppm
Geruch	70	61	81	0,14	312	4.000 – 8.000
FID	92	86	97	0,52	18	5 - 15

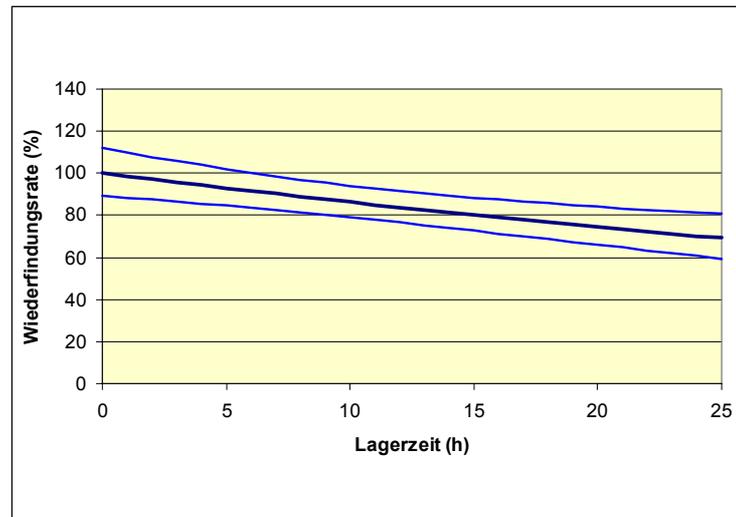


Abbildung 17: Mittlere Wiederfindungsrate der Geruchsstoffkonzentration. Regressionsgerade und 95%-Vertrauensbereich für eine Anlage zur Beschichtung von Dachpappe mit Bitumen.

Die Geruchsstoffkonzentration geht signifikant in abhängig von der Lagerzeit zurück. Nach 24 Stunden beträgt die mittlere Wiederfindungsrate noch 70%. Auch die FID-Signale zeigen eine Abnahme von ca. 8% nach 24 Stunden.

6.8.3 Diskussion der Ergebnisse

Von der Universität Tübingen wurde eine GC-MS-Analyse einer bitumenhaltigen Probe durchgeführt, die über einem Bitumen-Vorratstank entnommen wurde. Sie sollte in ihrer Relativ-Zusammensetzung vergleichbar mit den analysierten Proben sein. Abbildung 18 zeigt Kohlenwasserstoffe als Hauptbestandteile der Probe, hauptsächlich die homologe Reihe der unverzweigten Alkane bis Pentadekan.

Das Chromatogramm ist für die Geruchsstoffe wenig aussagefähig. Das Signal der elektrochemischen Sensoren (hier nicht dargestellt) deutet auf relativ hohe CO-Konzentrationen sowie schwefelhaltige Gase hin. Letztere, insbesondere Schwefelalkohole (Thiole), dürften die maßgeblichen Geruchsträger sein. Diese Stoffe besitzen einerseits adsorptive Eigenschaften, andererseits können sie durch chemische Reaktionen verändert werden. Beide Effekte können zu einer Konzentrationserniedrigung bei längerer Lagerung führen.

Das FID-Signal nimmt deutlich weniger ab. Dies steht nicht im Widerspruch zu den vorgenannten Effekten, da die geruchsintensiven Moleküle in sehr geringer Konzentration vorhanden sein können und gerade diese abgebaut werden.

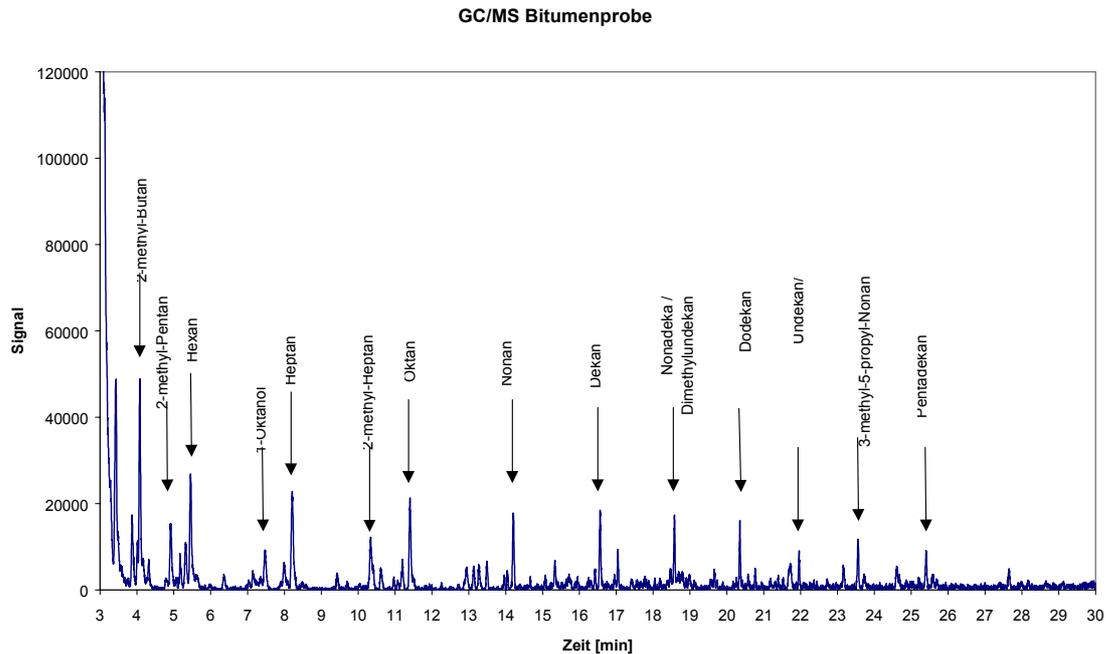


Abbildung 18: GC-MS Chromatogramm einer Bitumenprobe.

Qualitative Erkenntnisse zu den Lagereigenschaften von bitumenhaltiger Abluft wurden von Holste (2000) mitgeteilt. Danach gehen die Geruchsstoffkonzentrationen bei der Abluft aus einer Bitumenverarbeitung bereits kurze Zeit nach der Probenahme deutlich zurück. Dies korrespondiert qualitativ mit den hier gefundenen Ergebnissen.

6.9 Eisengießerei

6.9.1 Beschreibung der Probenahmestelle

Die Proben wurden im Kamin entnommen, in den die Abluft der Absaugung einer Gieß- und Kühlstrecke geleitet wird. Vor dem Einleiten in den Kamin wird die Abluft entstaubt. Die Ablufttemperatur lag bei ca. 30 °C.

Die Geruchsstoffe entstehen, wenn flüssiges Eisen in die Sandformen gegossen wird. Durch die hohen Temperaturen beginnt das Bindemittel zunächst zu brennen. Nach Erlöschen der Flamme entstehen vermehrt Crackprodukte, die unter anderem für die Geruchsemissionen verantwortlich sind.

6.9.2 Ergebnisse

Die Wiederfindungsraten sind in Tabelle 7 dargestellt. Abbildung 19 enthält die Regressionskurven mit den Grenzen für den Vertrauensbereich.

Tabelle 7: Mittlere Wiederfindungsraten an einer Eisengießerei nach einer Lagerzeit von 24 Stunden

Rohgas	Mittlere Wiederfindungsrate (%)	Untere Grenze (%)	Obere Grenze (%)	r ²	n	C ₀ (GE/m ³) bzw. ppm
Geruch	41	35	49	0,26	258	2.000 – 4.000
FID	85	82	88	0,46	15	10 - 25

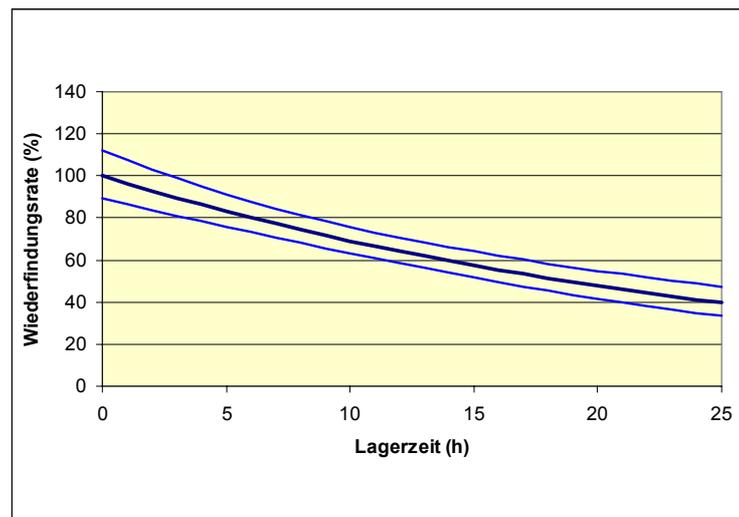


Abbildung 19: Mittlere Wiederfindungsrate der Geruchsstoffkonzentration. Regressionsgerade und 95%-Vertrauensbereich für eine Eisengießerei.

Die Geruchsstoffkonzentration geht deutlich in abhängig von der Lagerzeit zurück. Nach 24 Stunden beträgt die mittlere Wiederfindungsrate noch ca. 40%. Die FID-Signale gehen langsamer zurück. Ihre Wiederfindungsrate beträgt nach 24 Stunden noch ca. 85%.

6.9.3 Diskussion der Ergebnisse

Einige Proben wurden auf die Abluftkomponenten Phenol, Kresol und Formaldehyd analysiert. Obwohl diese Stoffe nicht die maßgebenden Geruchsträger sind, vermitteln sie ein erstes Bild über die Abluftzusammensetzung. Es ergaben sich folgende Konzentrationen:

Phenol:	5 bis 10 mg/m ³
Kresol:	4 bis 9 mg/m ³
Formaldehyd:	0,2 bis 0,3 mg/m ³

Aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen, die beim Einfüllen des heißen Eisens in die Sandformen vorliegen, sind keine nennenswerten Nachreaktionen in den Probenahmebeuteln zu erwarten. Die Verminderung der Konzentrationen dürfte vor allem auf die Adsorption von Ge-

ruchsstoffen, unter anderem von Aminen und gecrackten Verbindungen, an den Beutelwandungen zurückzuführen sein. Insbesondere die geruchsintensiven Stickstoffverbindungen können bestimmend für die Geruchsstoffkonzentration sein. Da sie in geringer Konzentration vorgelegt haben, sind sie nicht bestimmend für das FID-Signal, das im Vergleich zur Geruchsstoffkonzentration deutlich weniger abnahm.

6.10 Anlage zur Herstellung von Polyamid-Granulat

6.10.1 Beschreibung der Probenahmestelle

Die Proben wurden im Abluftrohr entnommen, in das die beim Produktionsprozess anfallenden geruchsbehafteten Dämpfe in verdünnter Form eingeleitet werden. Die Proben wurden um den Faktor 8 verdünnt, um Kondensation an den Beutelwandungen sowie Kontamination des Olfaktometers zu vermeiden.

Das Granulat wird aus Polyamidgewebeabfällen und Polyamidfasern hergestellt. Im ersten Schritt werden die Rohstoffe grob zerkleinert und anschließend gemahlen. Danach wird das Mahlgut mittels eines Extruders aufgeschmolzen, von Wasser und niedermolekularen Spaltprodukten durch Vakuumtgasung befreit und granuliert. Die bei der Vakuumtgasung anfallenden geruchsbeladenen Dämpfe werden an jeder Maschine abgesaugt und wie oben beschrieben abgeleitet.

6.10.2 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 8 dargestellt. Abbildung 20 enthält die Regressionskurve mit den Grenzen für den Vertrauensbereich.

Tabelle 8: Mittlere Wiederfindungsraten an einer Anlage zur Herstellung von Polyamid-Granulat nach einer Lagerzeit von 24 Stunden

	Mittlere Wiederfindungsrate (%)	Untere Grenze (%)	Obere Grenze (%)	r^2	n	C_0 (GE/m ³) bzw. ppm
Geruch	74	63	88	0,07	144	5.000 – 8.000

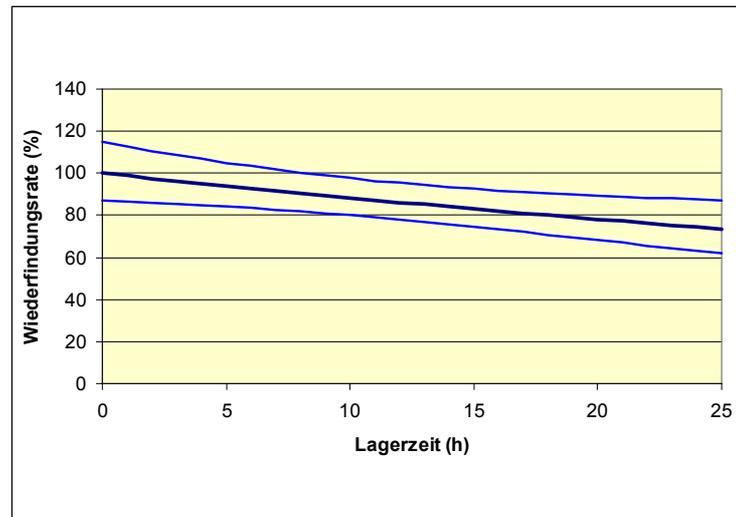


Abbildung 20: Mittlere Wiederfindungsrate der Geruchsstoffkonzentration. Regressionsgerade und 95%-Vertrauensbereich für eine Anlage zur Herstellung von Polyamid-Granulat

Die Geruchsstoffkonzentration geht nach 24 Stunden im Mittel um ca. 35% zurück. Es wurden keine FID-Messungen durchgeführt.

6.10.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Geruchscharakteristik ähnelte der Charakteristik der Abluft aus der PVC-Folienherstellung. Auch die Konzentrationsabnahme liegt in der gleichen Größenordnung wie der PVC-Folienherstellung. Es kann vermutet werden, dass chemische Reaktionen und Adsorptionseffekte (evtl. von Aminen) für den Abbau der Geruchsstoffe verantwortlich sind.

6.11 Anlage zur Herstellung von Schokolade

6.11.1 Beschreibung der Probenahmestelle

Die Geruchsproben wurden auf der Roh- und Reingasseite einer Abluftreinigungsanlage entnommen. Die Abluftreinigungsanlage beruht auf dem Prinzip der thermischen Oxidation organischer Inhaltsstoffe (RNV). Hierzu wird ein Kiesbett, dessen Temperatur ca. 950 °C beträgt, von der zu reinigenden Abluft durchströmt.

An die Abluftreinigungsanlage sind folgende Einheiten angeschlossen:

- Vier Schlagmessermühlen, die die Kakaobohnen in eine flüssige Masse zermahlen.
- Zwei Dünnschicht-Verdampfer, mit denen bei hoher Temperatur unerwünschte Aroma- und Bitterstoffe aus der Kakaomasse ausgetrieben werden.

Die Rohgasproben wurden um den Faktor 4 bis 8 mit trockener Luft verdünnt.

6.11.2 Ergebnisse

Die Wiederfindungsraten sind in Tabelle 9 dargestellt. Abbildung 21 enthält die Regressionskurven mit den Grenzen für den Vertrauensbereich. Die FID-Werte des Reingases lagen unter der Nachweisgrenze, so dass sie hier nicht berücksichtigt werden.

Tabelle 9: Mittlere Wiederfindungsraten an einer Anlage zur Herstellung von Schokolade nach einer Lagerzeit von 24 Stunden

Rohgas	Mittlere Wiederfindungsrate (%)	Untere Grenze (%)	Obere Grenze (%)	r^2	n	C_0 (GE/m ³) bzw. ppm
Geruch	80	65	100	0,10	120	5.000 – 15.000
FID	79	72	85	0,87	6	6 - 18

Reingas	Mittlere Wiederfindungsrate (%)	Untere Grenze (%)	Obere Grenze (%)	r^2	n	C_0 (GE/m ³) bzw. ppm
Geruch	95	84	108	0,11	216	4.000 – 8.000
FID	76	71	80	0,92	12	4 - 8

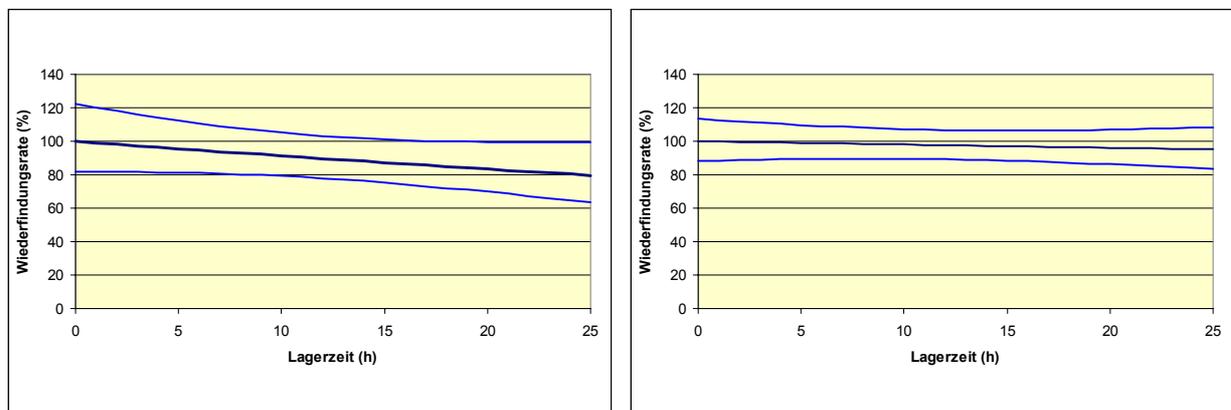


Abbildung 21: Mittlere Wiederfindungsrate der Geruchsstoffkonzentration. Regressionsgerade und 95%-Vertrauensbereich für eine Anlage zur Herstellung von Schokolade. Links: Rohgas, rechts: Reingas

Die Geruchsstoffkonzentration des Rohgases nimmt tendenziell in Abhängigkeit von der Lagerzeit ab. Nach 24 Stunden ist die Wiederfindungsrate allerdings nicht signifikant von 100% verschieden. Das FID-Signal nimmt hingegen um ca. 20% ab.

Im Reingas bleibt die Geruchsstoffkonzentration stabil. Die Wiederfindungsrate nach 24 Stunden ist nicht signifikant von 100% verschieden. Das FID-Signal nimmt hingegen um knapp 25% ab.

6.11.3 Diskussion der Ergebnisse

Die FID-Werte sind im Vergleich zur Geruchsstoffkonzentration niedrig. Offensichtlich wird die Geruchsstoffkonzentration von Stoffen dominiert, die entweder nur in sehr geringer Konzentration vorhanden sind oder vom FID kaum detektiert werden. Die beim Verdampfungsprozess ausgetriebenen Substanzen sind offensichtlich wenig reaktiv, da die gewünschte schonende Behandlung wenig Crackprodukte entstehen lässt.

Die Reingasproben erwiesen sich als besonders stabil, was unter anderem auf die hohe Temperatur der RNV zurückgeführt werden kann. Hierdurch werden chemisch reaktive Substanzen oxidiert.

6.12 Anlage zur Herstellung von Pressspanplatten

6.12.1 Beschreibung der Probenahmestelle

Die Proben wurden im Kamin entnommen, in den die Abluft aus dem Fasertrockner eingeleitet wird. Im Fasertrockner werden die Holzfasern mit Leim besprüht und im Gleichstrom mit erwärmter Luft auf einer Länge von ca. 100 m schonend getrocknet. Die Trocknerluft dient gleichzeitig als Transportluft für die Fasern.

Vor dem Einleiten in den Kamin wird die Abluft mittels eines Hochleistungszyklons entstaubt. Die Ablufttemperatur lag bei ca. 25 C.

6.12.2 Ergebnisse

Die Wiederfindungsraten sind in Tabelle 10 dargestellt. Abbildung 22 enthält die Regressionskurven mit den Grenzen für den Vertrauensbereich.

Tabelle 10: Mittlere Wiederfindungsraten an einer Anlage zur Herstellung von Pressspan nach einer Lagerzeit von 24 Stunden

	Mittlere Wiederfindungsrate (%)	Untere Grenze (%)	Obere Grenze (%)	r^2	n	C_0 (GE/m ³) bzw. ppm
Geruch	62	55	70	0,35	132	400 - 600
FID	82	76	89	0,62	12	5 - 15

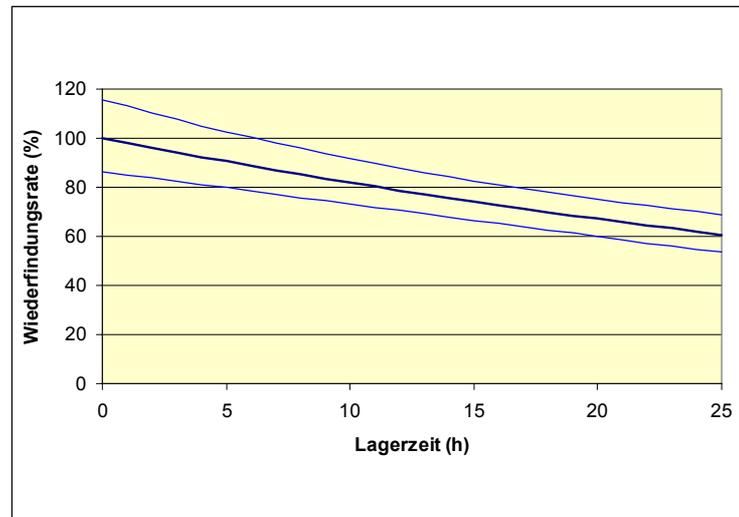


Abbildung 22: Mittlere Wiederfindungsrate der Geruchsstoffkonzentration. Regressionsgerade und 95%-Vertrauensbereich für eine Anlage zur Herstellung von Pressspanplatten.

Die Geruchsstoffkonzentration nimmt nach 24 Stunden ca. 40%, das FID-Signal um ca. 20% ab.

6.12.3 Diskussion der Ergebnisse

Von allen untersuchten Anlage ist hier der Korrelationskoeffizient zwischen Geruchsstoffkonzentration und Lagerzeit am größten. Dies weist unter anderem auf einen klar wahrnehmbaren Geruch hin, d.h. die Geruchsintensität nimmt mit steigender Konzentration rasch zu. Für den typischen Geruch der Pressspanherstellung sind unter anderem Terpene verantwortlich. Der deutliche Konzentrationsrückgang ist vermutlich auf Nachreaktionen, evtl. mit Formaldehyd, zurückzuführen. Dafür spricht auch, dass der Herstellungsprozess bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen stattfindet.

6.13 Zusammenfassung

In Tabelle 11 sind die Wiederfindungsraten für die untersuchten Anlagenarten zusammengefasst. Sie beziehen sich auf das Beutelmateriale Nalophan.

Außer der Lagerzeit von 24 Stunden wird noch eine Lagerzeit von 6 Stunden ausgewiesen. Diese Lagerzeit erlaubt die Analyse von ca. 6 Proben, falls die beprobte Anlage nur etwa eine Stunde vom Labor entfernt ist und alle Proben der Anlage innerhalb von ca. 2 Stunden entnommen werden können. Bei drei Anlagen wurden auch eine Lagerzeit von mehr als 24 Stunden untersucht. Für diese Anlagen sind die Wiederfindungsraten nach 48 Stunden dargestellt.

Tabelle 11: Wiederfindungsraten für die untersuchten Anlagenarten. Alle Angaben in Prozent. In Klammern: untere Grenze und obere Grenze des 95%-Vertrauensbereichs.

Anlage	Lagerzeit		
	6 Stunden	12 Stunden	48 Stunden
Vergärungsanlage (Reingas nach Biofilter)	101 (94 / 109)	104 (97 / 112)	105 (87 / 126)
Schokoladenproduktion (Reingas nach RNV)	99 (90 / 109)	95 (84 / 108)	–
Schokoladenproduktion (Rohgas)	95 (81 / 111)	80 (65 / 100)	–
Vitamin-Produktion (Reingas nach Aktivkohlefilter)	98 (83 / 116)	93 (82 / 105)	–
Vitamin-Produktion (Rohgas)	97 (84 / 111)	88 (78 / 100)	77 (70 / 86)
Polyamid-Granulat-Herstellung	93 (83 / 103)	74 (63 / 88)	–
Kompostierungsanlage (Reingas nach Biofilter)	93 (87 / 100)	74 (65 / 84)	–
Bitumen-Verarbeitung	91 (84 / 100)	70 (61 / 81)	–
PVC-Folien-Herstellung	91 (84 / 98)	68 (60 / 77)	66 (85 / 52)
Pressspanplatten-Produktion	89 (78 / 100)	62 (55 / 70)	–
Eisen-Gießerei (Abkühlstrecke)	80 (73 / 88)	41 (35 / 49)	–

Abbildung 23 zeigt die mittleren Wiederfindungsraten der Geruchsstoffkonzentration in graphischer Form. Zusätzlich sind die Wiederfindungsraten der FID-Signale dargestellt. Die Diskussion der Ergebnisse ist jeweils am Ende der Kapitel 6.4 bis 6.12 enthalten.

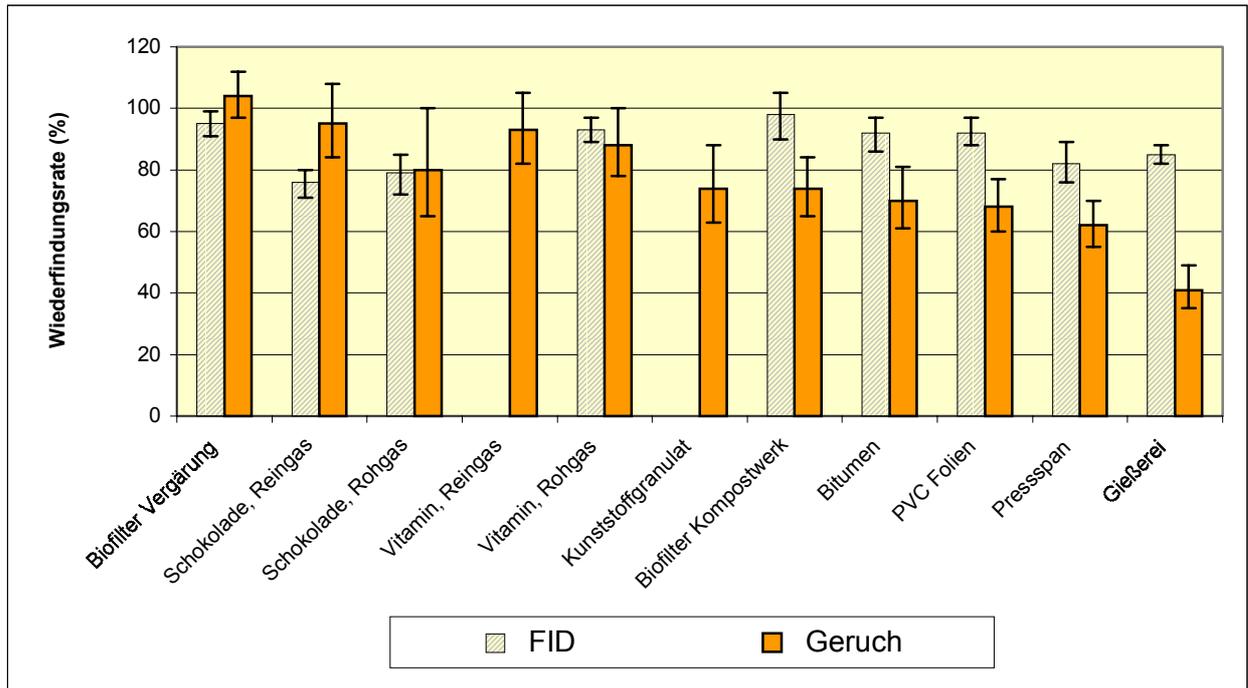


Abbildung 23: Mittlere Wiederfindungsraten der Geruchsstoffkonzentration und der FID-Signale nach einer Lagerzeit von 24 Stunden.

Wenn die Grenzen des 95%-Vertrauensintervalls nicht den Wert 100% einschließen, ist die Veränderung der Geruchsstoffkonzentration statistisch signifikant. Dies ist für die sechs rechts in Abbildung 23 dargestellten Anlagen der Fall. Auffällig ist, dass aus dem FID-Signal nicht auf die Haltbarkeit der Geruchsstoffproben geschlossen werden kann.

Die Korrelationskoeffizienten r^2 , die die Abhängigkeit der Geruchsstoffkonzentration von der Lagerzeit beschreiben, sind durchweg gering (siehe Kapitel 6.4 bis 6.12). Dies zeigt, dass die Einzelwerte erheblich um das Signal streuen. Für die Streuungen können eine Vielzahl von Faktoren verantwortlich sein, unter anderem

- Tagesform der Probanden
- Schwankungen in der Verdünnungseinstellung des Olfaktometers

Diese Streuung muss als statistisch zufällig angesehen werden, d.h. das Signal (hier: die Wiederfindungsrate) kann durch häufige Wiederholungsmessungen immer besser abgeschätzt werden. Die Streubreite der Schätzung nimmt etwa mit der Wurzel der Messwertanzahl ab. Hingegen handelt es sich beim herausgefilterten Signal (hier: Veränderung der Geruchsstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Lagerzeit) um eine systematische Veränderung. Systematische Veränderungen können durch viele Wiederholungsmessungen nicht reduziert werden.

Daher wird beispielsweise im Entwurf zur europäischen Norm DIN EN 13725 eine Abweichung der Olfaktometer-Verdünnungsstufen nur bis 20% akzeptiert, da es sich um eine systematische Abweichung handelt. Dagegen darf die Streuung von Proband zu Proband bis etwa Faktor 4 betragen, da dies eine zufällige Abweichung ist.

Akzeptiert man – in Analogie zur Norm DIN EN 13725 – eine Abweichung von 20% bei der Wiederfindungsrate, so lassen sich folgende Konsequenzen ableiten:

- Die Proben der von uns untersuchten Anlagen sind, bis auf die Eisengießerei, 6 Stunden haltbar.
- 24 Stunden haltbar sind offensichtlich Proben, deren Geruchsstoffe aus Vergärungsprozessen oder anderen fermentativen Prozessen stammen. Teilweise treten bei diesen sogar geringe Zunahmen auf. Dies ergibt sich aus unseren Messungen sowie Aussagen von anderen Messinstituten. Hierfür könnten organische Schwefelverbindungen verantwortlich sein, die bei Vergärungsprozessen entstehen.
- Die Proben aus einer Schokoladenproduktion waren ebenfalls bis zu 24 Stunden stabil. Dies trifft insbesondere für die Reingasproben zu, deren Geruchsstoffe offensichtlich weniger adsorptiv und weniger reaktiv sind als die Rohgasproben.
- Die Proben aus der Gießerei, der Pressspanherstellung, der Bitumenverarbeitung, der PVC-Folienherstellung, der Kompostierungsanlage sowie der Polyamidgranulatherstellung waren nicht 24 Stunden haltbar.

Für die o.g. Aussagen wurden die mittleren Wiederfindungsraten, ohne Berücksichtigung der Vertrauensgrenzen, herangezogen.

Weitere Untersuchungen, die hier wegen des geringen Datenkollektivs nicht dargestellt werden, wurden an folgenden Anlagen durchgeführt:

- Anlage zum Lackieren von Karosserieteilen. Die Messungen deuten an, dass die Geruchsstoffkonzentration über ca. 24 Stunden stabil bleibt.
- Anlage zur Vergärung von häuslichen Abfällen (Reingas nach Biofilter, dessen Funktion eingeschränkt war). Die Messungen bestätigen den Effekt einer leichten Zunahme der Geruchsstoffkonzentration nach 24 Stunden.
- Schweinemastbetrieb. Die Messergebnisse waren relativ uneinheitlich, was auf äußere Einflüsse (u.a. Überlastung der Probanden) zurückzuführen sein kann. Die Ergebnisse zeigen tendenziell eine Zunahme der Geruchsstoffkonzentration nach einer Lagerzeit von 24 Stunden. Bei Schweinemastbetrieben finden im Flüssigkot unterhalb der Spaltenböden ebenfalls Gärprozesse statt, die zu „haltbaren“ Verbindungen führen.

Die o.g. Aussagen gelten nur bei sorgfältiger Herstellung der Beutel, deren Wandstärke mindestens 20 µm beträgt (siehe Kapitel 3 und 5). Ferner dürfen die Proben nicht der Sonneneinstrahlung ausgesetzt sein.

lung ausgesetzt sein (vgl. Kapitel 8.2) Wasserdampf-Kondensation an den Beutelwandungen sollten weitgehend vermieden werden. Im Zweifelsfall sollte der Beutel einmal mit Probenluft gefüllt und wieder entleert werden, bevor er endgültig befüllt wird. Hierdurch bildet sich eine Schicht von adsorptiven Geruchsmolekülen an den Beutelwandungen.

Folgende Argumente sprechen weiterhin für eine umgehende Analyse der Proben nach der Probenahme:

- Falls die Proben im Labor ausgewertet werden, zeigt sich erst Stunden später, welche Geruchsstoffkonzentrationen an der Anlage vorlagen. Treten z.B. hohe oder außergewöhnlich niedrige Werte auf, kann man der Ursache oft nicht mehr nachgehen.
- Jeder Transport birgt Risiken. Beutel können z.B. platzen, wenn die Höhenunterschiede während der Fahrt zu groß sind. Defekte Beutel werden oft erst im Labor entdeckt.
- Betreiber und Behörden können sich nicht vor Ort über ein funktionierendes Analysensystem (Olfaktometer, Probanden) ein Bild machen.

Da üblicherweise nicht mehr als 6 Proben innerhalb von 6 Stunden analysiert werden können, besitzen zeitversetzte Analysen weiterhin oft nur orientierenden Charakter.

7 Parallele Messungen mittels Olfaktometrie und elektronischer Nase

7.1 Allgemeines

Um Veränderungen der Geruchsstoffkonzentration und Geruchscharakteristika auf der Basis von chemisch-physikalischen Messsignalen zu quantifizieren, wurde an einigen Quellen eine „elektronische Nase“, das modular Sensorsystem MOSES II, eingesetzt. Die wissenschaftliche Begleitung erfolgte durch das Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen.

Aufgrund der verwendeten Sensortypen konnten nur vergleichsweise wenig Proben gleichzeitig olfaktometrisch und mittels elektronischer Nase untersucht werden. Statistisch gesicherte Aussagen über Zusammenhänge lassen sich daher aus den Ergebnissen nicht ableiten. Es können jedoch Trends formuliert werden.

Die elektronische Nase wurde bei folgenden Quellen eingesetzt:

- Schokoladenproduktion
- Vitamin-B-Produktion
- Vergärungsanlage für Bioabfälle
- Schweinemastbetrieb

7.2 Prinzip der elektronischen Nase

Elektronische Nasen, oder treffender, Sensorsysteme sind Messinstrumente, welche die Unterscheidung verschiedener Proben ermöglichen sollen. Im Regelfall kann keine analytische Aussage gemacht werden, welche chemische(n) Verbindung(en) für die Diskriminierung verantwortlich ist.

Die chemischen Sensoren, die in elektronischen Nasen eingesetzt werden, besitzen keine sehr hohe Selektivität, jedoch reagieren die verschiedenen verwendeten Sensoren auf verschiedene Substanzklassen unterschiedlich. Das kann durch Verwendung unterschiedlicher Sensortypen und innerhalb eines Sensortyps durch Variation entsprechender Parameter realisiert werden. Das eingesetzte Sensorsystem MOSES II wurde bei den vorliegenden Messungen mit acht unterschiedlich dotierten SnO₂-Halbleitern (Metal Oxide, MOX) und acht, mit unterschiedlichen Polymeren beschichteten, Schwingquarzen (Quartz Microbalance, QMB) betrieben. Die MOX-Sensoren ändern ihren Widerstand durch Oberflächenreaktionen mit oxidierenden oder reduzierenden Gasen. Die Schwingquarze ändern ihre Schwingungs-Frequenz bei Einlagerung von Analytmolekülen in die Polymerschicht. MOSES II war außerdem mit einem Eingangsmodul zur aktiven Probennahme ausgerüstet.

Für die angebotene Probe liefert jeder einzelne Sensor ein Signal, die 16 unterschiedlichen Sensoren liefern somit 16 unterschiedliche Signale. Für eine andere, abweichende Probe werden wiederum 16 unterschiedliche Signale erhalten, die sich aber von den Vorigen idealerweise

stark unterscheiden sollten. Die Orthogonalität tritt in der Praxis nicht auf, jedoch reichen die 15 mehr oder weniger starken Unterschiede üblicherweise aus, um die gewünschte Diskriminierung der Proben zu erreichen. Bei denjenigen Proben, bei denen es primär auf qualitative Unterschiede ankam, wurden die Sensorsignale jeweils einer Probe normiert. Die Normierung sorgt weitgehend dafür, dass die relative Zusammensetzung der Proben und nicht ihre Gesamtkonzentration zur Diskriminierung beitragen.

Da sich der normale Anwender für die 16 einzelnen Sensorsignale nicht interessiert, ist eine mögliche Darstellungsform der „Scoresplot“. Das zugrunde liegende Verfahren ist eine Hauptkomponentenanalyse (Principal Component Analysis, PCA). Hauptkomponenten sind optimal gewichtete Summen der ursprünglichen Parameter (hier 16 Signale) mit dem Ziel, die Dimension zu verringern ohne dabei unnötig viel Information zu verlieren. Anschaulich gesehen verändert man den Blickwinkel auf die Daten so, dass die größten Unterschiede das neue Koordinatensystem aufspannen (Orthogonalprojektion). Die Methode ist anhand von Abbildung 24 für den Fall von zwei Sensoren dargestellt. Im vorliegenden Fall kann die Darstellung auf eine Dimension (1. Hauptkomponente) verringert werden, ohne dabei viel Information zu verlieren.

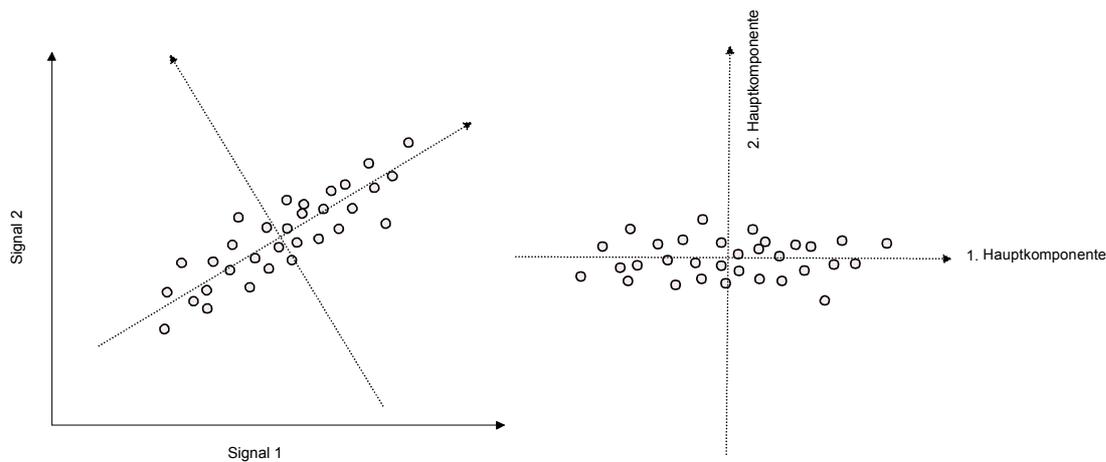


Abbildung 24: Prinzip der Hauptkomponenten-Analyse

Aufgrund der geringen Konzentrationen zeigten die Signale der Schwingquarzsensoren bei allen Messungen keinerlei Systematik und wurden daher nicht in die Auswertung mit einbezogen. Die im folgenden dargestellten Auswertungen beruhen auf den Signalen der acht MOX-Sensoren. Diese besitzen meist eine höhere Sensitivität, verlängern aber die Messdauer durch größere Abklingzeiten (Recovery).

Um eine Probe mittels einer elektronischen Nase zu analysieren, wird über das Eingangsmodul ein Fluss von 25 ml/min eingestellt. Zu Beginn jeder Messung wird 10 s lang Referenzluft angesaugt, gefolgt von 120 s Probennahme aus dem Probenbeutel. Danach wird wieder auf Refe-

renzluft geschaltet. Um die statistische Sicherheit zu erhöhen, werden je Probe mehrere Messungen (mindestens drei) durchgeführt. Der Abstand zwischen jeder Messung beträgt mindestens 20 Minuten, um eine ausreichende Recovery zu gewährleisten. Im Rahmen der Datenauswertung wird die maximale Höhe der Sensorkurven abzüglich der Grundlinie als Kenngröße herangezogen.

Abbildung 25 zeigt als Beispiel einen Scoresplot. Die Angabe PC1: X %, bzw. PC2: X % an den Rändern des Scoresplots bezeichnet den Anteil an der vorhandenen Information, der von Hauptkomponente 1, bzw. 2 repräsentiert wird. Die Angabe PC1/PC2 = X bezieht sich auf die Relation der Skalierung der beiden Achsen in der graphischen Darstellung. Im vorliegenden Fall ist die Ordinate im Vergleich zur Abszisse um den Faktor 6 gestreckt.

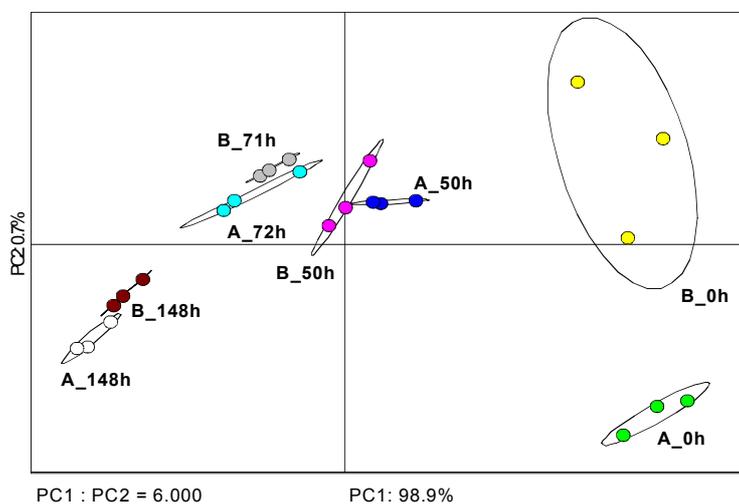


Abbildung 25: Scoresplot der Hauptkomponenten der Signale von acht MOX-Sensoren für zwei Proben unterschiedlichen Alters (0, 50, 70, 148 Stunden).

Jeder Punkt im Scoresplot repräsentiert eine Messung, jede Probe sollte mehrmals gemessen werden um zufällige Fehler zu erkennen und so sicherzustellen dass die Varianz kleiner ist als der zu diskriminierende Unterschied und um sich von der Reproduzierbarkeit zu überzeugen.

7.3 Schokoladenproduktion

7.3.1 Beschreibung der Probenahmestellen

Die Geruchsproben wurden auf der Roh- und Reingasseite einer Abluftreinigungsanlage entnommen. Die Abluftreinigungsanlage beruht auf dem Prinzip der thermischen Oxidation organischer Inhaltsstoffe (RNV). Hierzu wird ein Kiesbett, dessen Temperatur ca. 950 °C beträgt, von der zu reinigenden Abluft durchströmt.

An die Abluftreinigungsanlage sind folgende Einheiten angeschlossen:

- Vier Schlagmessermühlen, die die Kakaobohnen in eine flüssige Masse zermahlen.
- Zwei Dünnschicht-Verdampfer, mit denen bei hoher Temperatur unerwünschte Aroma- und Bitterstoffe aus der Kakaomasse ausgetrieben werden.

7.3.2 Ergebnisse

Zur Analyse wurden zwei Rohgas und vier Reingasproben entnommen. Bei zwei der vier Reingasproben waren nur drei Schlagmessermühlen in Betrieb (Rein3 und Rein4).

Der Scoresplot aller Proben ist in Abbildung 26 dargestellt. Die Analyse erfolgte kurz nach der Probenahme.

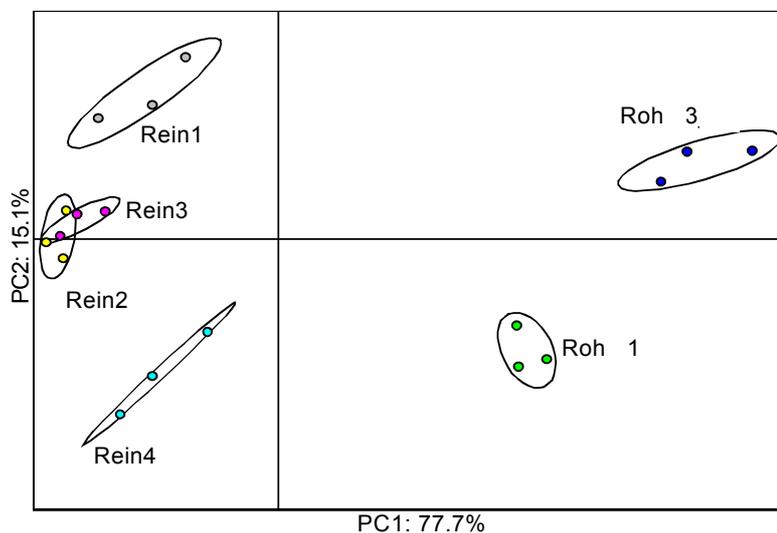


Abbildung 26: Scoresplot der Hauptkomponenten der normierten Signale der acht MOX-Sensoren. Analyse jeweils kurz nach der Probenahme.

Bei Beachtung der hohen Gewichtung der Hauptkomponente 1 (PC1: 77,7%) der normierten Signale ist gut zu erkennen, dass sich die Rohgasproben qualitativ deutlich von den Reingasproben unterscheiden. D.h., die Abluftfilteranlage bewirkt eine Veränderung der Zusammensetzung.

Rein1 und Rein2 unterscheiden sich nicht systematisch von Rein3 und Rein4, d.h. das Abschalten einer Schlagmessermühlen wirkt sich nicht auf die Zusammensetzung der Abluft aus.

In Abbildung 27 (links) sind die Geruchsstoffkonzentrationen gegen die nicht-normierten Sensorsignale aufgetragen. Die Proben 3 und 4 (eine ausgeschaltete Schlagmessermühle) weisen sowohl die geringsten Geruchsstoffkonzentrationen als auch geringsten Sensorsignale auf. Der Unterschied in den Geruchsstoffkonzentrationen ist jedoch deutlich größer als in den Sensorsig-

nen. Hier zeigt sich, dass die Komponenten, welche für die Geruchswahrnehmung verantwortlich sind, nicht die gleichen sind, auf die auch die Metalloxidsensoren ansprechen. So wie das FID-Signal eines Stoffes unter anderem von dessen Responsefaktor abhängt, zeigen auch menschliche Nase und MOX-Sensoren substanzabhängige Sensitivitäten. Dies kann zu einer verschiedenartigen und sogar zu einer konträren „Wahrnehmung“ führen.

Die Korrelation zwischen Geruchsstoffkonzentration und FID-Signal (Abbildung 27, rechts) ist im vorliegenden Fall besser.

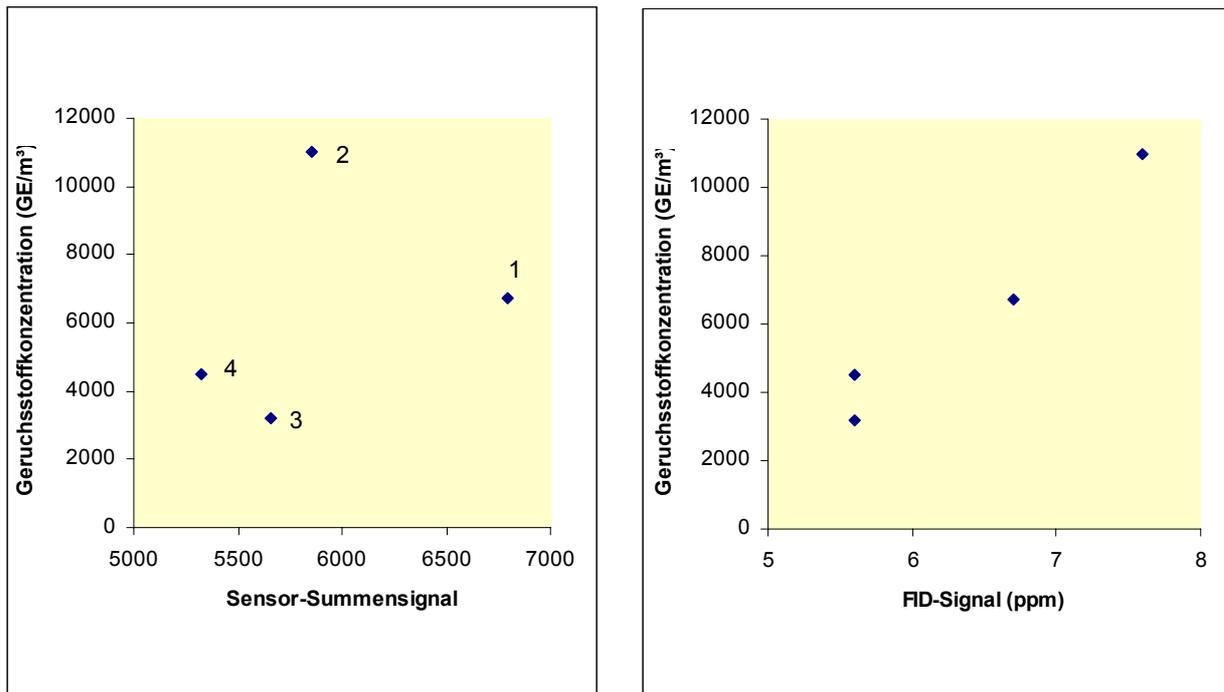


Abbildung 27: Links: Zusammenhang zwischen Geruchsstoffkonzentration und Sensor-Summsignal. Die Probennummern sind angegeben. Rechts: Zusammenhang zwischen Geruchsstoffkonzentration und FID-Signal. Analyse jeweils kurz nach der Probenahme.

Die Veränderung der Sensorsignale in Abhängigkeit von der Lagerzeit wurde anhand von zwei Rohgas- und zwei Reingasproben untersucht. Abbildung 28 zeigt den Scoresplot der Hauptkomponentenanalyse der normierten Sensorsignale. Das Alter der Proben (0d, 1d, 2d) ist als Index angegeben. Beispielsweise bedeutet „Roh 3_1d“: Rohgasprobe Nr. 3, Alter 1 Tag.

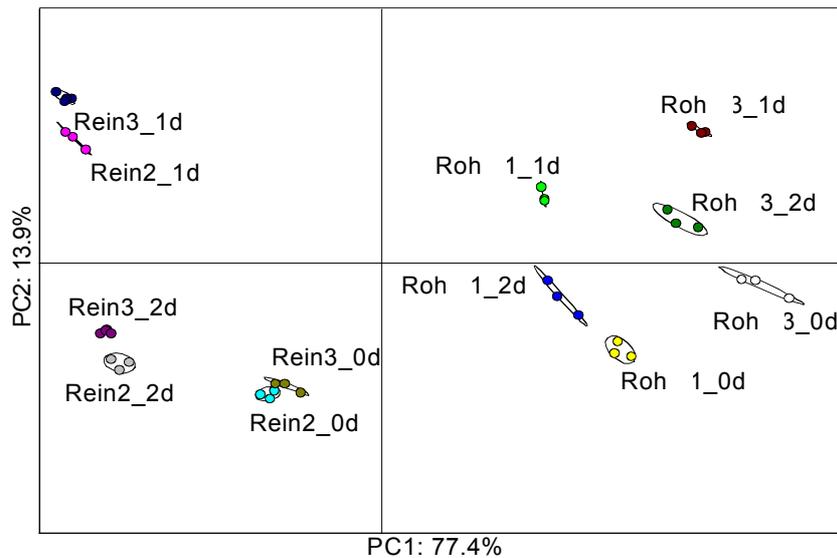


Abbildung 28: Scoresplot der Hauptkomponenten der Signale der acht MOX-Sensoren für zwei Roh- und zwei Reingasproben. Analyse 0, 1, 2 Tage nach der Probenahme.

Die Clusterung im Vergleich zur Diskriminierung ist gut, d.h., die Streuung innerhalb gleicher Proben ist deutlich kleiner als die Entfernung zwischen den unterschiedlichen Proben.

Es ist eine systematische Verschiebung zu erkennen, deren Richtung für Rein- und Roh-Proben sehr ähnlich ist. Die Scores der Messungen nach einem Tag sind dabei weiter von den Scores frischer Messungen entfernt, als die Scores der Messungen nach zwei Tagen. Dieses Ergebnis kann so gedeutet werden, dass die Alterungsprozesse der verschiedenen Komponenten mit unterschiedlichen Zeitkonstanten ablaufen oder aufeinander aufbauen.

Die qualitative Änderung ist also für beide Probentypen, Rohgas und Reingas, vergleichbar. Das deckt sich auch mit der Geruchscharakteristik, dass der anfängliche, runde Schokoladengeruch aller Proben mit zunehmender Lagerdauer von einer etwas rauheren, angebrannten Note überlagert wurde, die sich nach einigen Tagen ganz durchgesetzt hat. Eine Korrelation dieser human-sensorischen Wahrnehmung mit der Auswertung von Abbildung 28 ist aber nicht möglich, da nicht klar ist, ob die gleichen Substanzen für die menschliche Geruchswahrnehmung und die Sensorsignale verantwortlich sind.

Der Vergleich der Sensorsignale und der olfaktometrisch bestimmten Geruchsstoffkonzentrationen ist in Abbildung 29 dargestellt. Für den Vergleich wurden die nicht-normierten Sensorsignale ausgewertet. Die Werte jedes einzelnen Sensors zum Zeitpunkt $t = 0$ (kurz nach der Probenahme) wurden auf 100% normiert.

Wegen der vergleichsweise geringen Anzahl von Messwerten ist die Streuung bei den Geruchsstoffkonzentrationen hoch. Es zeigt sich jedoch ein gleichlaufender Trend der Sensorsignale und der Geruchsstoffkonzentrationen, d.h. die Wiederfindungsrate nimmt mit zunehmender Lager-

zeit ab. Das heißt, dass die verschiedenen Stoffe, welche für die unterschiedlichen Ergebnisse in Abbildung 27 verantwortlich sind, alle abgebaut werden. Weitergehende, quantitative Aussagen sind schlecht möglich, da Abbaureaktionen wiederum zu Produkten führen können, die von den verschiedenen Messmethoden möglicherweise verschieden wahrgenommen werden.

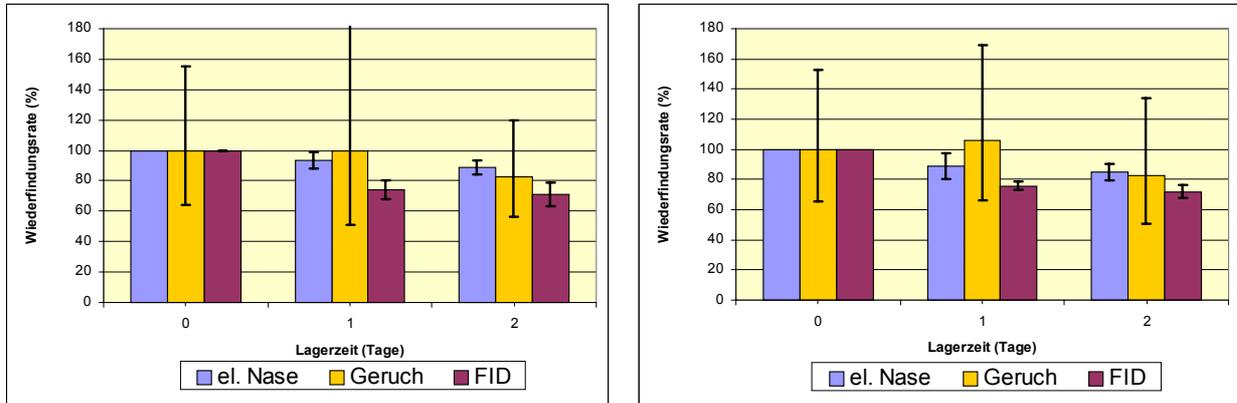


Abbildung 29: Mittlere Wiederfindungsraten der Sensorsignale, der Geruchsstoffkonzentration und des FID-Signals in Abhängigkeit von der Lagerzeit. Links: Rohgas, rechts: Reingas.

7.4 Vitamin-B-Produktion

7.4.1 Beschreibung der Probenahmestellen

Das Vitamin B wird mit Hilfe geeigneter Mikroorganismen fermentativ hergestellt. Die in den Fermentern entstehende geruchsbehaftete Abluft wird erfasst und über einen Aktivkohlefilter geleitet.

Die Proben wurden sowohl im Rohgas als auch im Reingas entnommen. Die Rohgasproben wurden um den Faktor 4, die Reingasproben um den Faktor 2 mit trockener Luft verdünnt, um Kondensationseffekte sowie Kontaminationen des Olfaktometers zu vermeiden.

7.4.2 Ergebnisse

Sowohl beim Roh- als auch beim Reingas zeigen die Scores-Plots eine deutliche Veränderung der Cluster-Position in Abhängigkeit vom Alter der Probe (hier nicht dargestellt).

In Abbildung 30 sind die Geruchsstoffkonzentrationen von drei Rohgasproben gegen die Sensor- und die FID-Signale aufgetragen. Eine der Proben wurde für die Sensor- bzw. FID-Analytik nicht vorverdünnt, um eine größere Aufspreizung der Messwerte zu erhalten. Man erkennt einen qualitativ guten Zusammenhang zwischen den Geruchsstoffkonzentrationen und den Sensor- bzw. FID-Signalen.

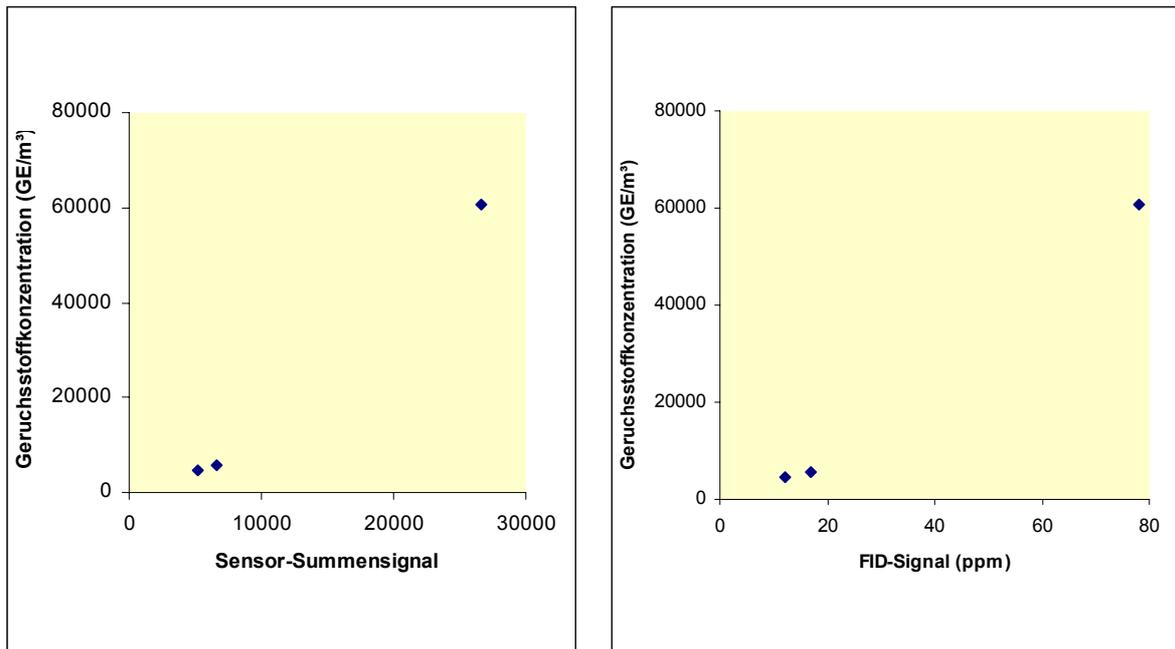


Abbildung 30: Links: Zusammenhang zwischen Geruchsstoffkonzentration und Sensor-Summensignal der Rohgas-Proben. Rechts: Zusammenhang zwischen Geruchsstoffkonzentration und FID-Signal. Analyse jeweils kurz nach der Probenahme. Basis: 3 Proben.

Auf der Reingasseite wurden zwei Proben mittels elektronischer Nase analysiert. Auch hier zeigt sich ein qualitativer Zusammenhang zwischen Geruchsstoffkonzentration und Sensorsignal (siehe Abbildung 31). Die FID-Konzentrationen lagen im Bereich der Nachweisgrenze, so dass sie hier nicht dargestellt werden.

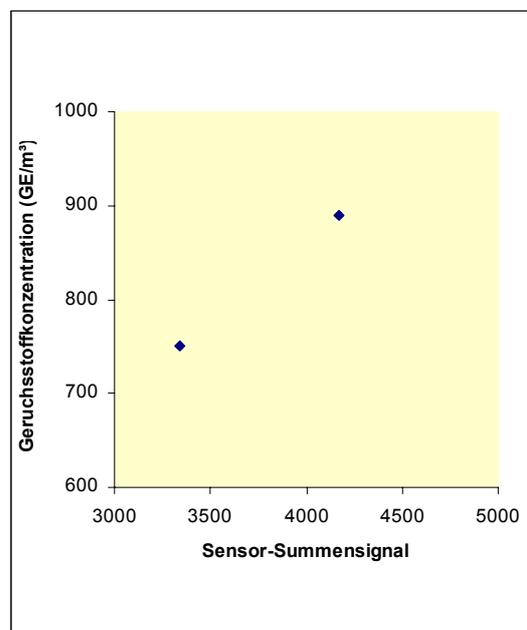


Abbildung 31: Zusammenhang zwischen Geruchsstoffkonzentration und Sensor-Summensignal. Analyse kurz nach der Probenahme. Basis: 2 Reingas-Proben.

Trägt man die Geruchsstoffkonzentrationen der Roh- und der Reingasproben in einem einzigen Diagramm gegen die Sensorsignale auf, so ergibt sich allerdings keine verwertbare Korrelation: Die Geruchsstoffkonzentrationen der (verdünnten) Rohgasproben liegen um den Faktor 6 bis 7 höher als die Geruchsstoffkonzentrationen der Reingasproben, bei den elektronischen Nasen führt dies jedoch nur zu einem etwa doppelt so hohen Signal. Neben dem verschiedenen Ansprechverhalten (s.o.) kann der Grund dafür in der unterschiedlichen Zusammensetzung der Proben liegen, da der Aktivkohlefilter nicht alle Komponenten gleichermaßen verringert. Werden zum Beispiel die humansensorisch relevanten Komponenten stärker herausgefiltert als Komponenten, welche den Sensorauschlag bedingen, kann sich ein Ergebnis wie das obige einstellen.

Die Veränderung der Sensorsignale in Abhängigkeit von der Lagerzeit wurde anhand einer Rohgas- und zwei Reingasproben untersucht. Abbildung 32 zeigt die mittleren Wiederfindungsraten in Abhängigkeit von der Lagerzeit.

Wegen der vergleichsweise geringen Anzahl der Messwerte ist die Streuung bei den Geruchsstoffkonzentrationen hoch. So ist der Anstieg der Geruchsstoffkonzentration des Reingases nach 1-tägiger Lagerung statistisch nicht signifikant. Es deutet sich jedoch an, dass der Zusammenhang zwischen Geruchsstoffkonzentration und Sensorsignal bei der Rohgasprobe deutlich besser als bei den Reingasproben ist. Auch das FID-Signal der Rohgasprobe korreliert vergleichsweise gut mit der Geruchsstoffkonzentration. Ein möglicher Grund für die bessere Korrelation beim Rohgas sind die höheren Konzentrationen gegenüber dem Reingas, wodurch die Detektion der Sensoren verbessert wird. Dohmann et. al. (2001) führten Untersuchungen mit Kläranlagengerüchen durch und fanden oberhalb von 3000 GE/m³ bis 34.000 GE/m³ gute Korrelationen zwischen Geruchsstoffkonzentrationen und Sensorsignalen, während bei niedrigen Geruchsstoffkonzentrationen keine Korrelation vorhanden war.

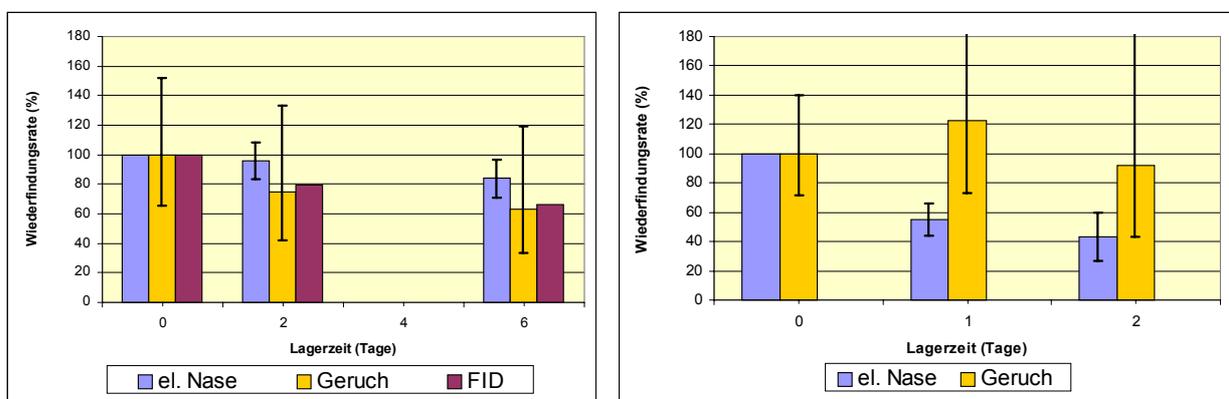


Abbildung 32: Mittlere Wiederfindungsraten der Sensorsignale, der Geruchsstoffkonzentration und des FID-Signals in Abhängigkeit von der Lagerzeit. Links: Rohgas, rechts: Reingas.

Aus Abbildung 32 lässt sich auch entnehmen, dass beim Rohgas die Wiederfindungsrate der Geruchsstoffkonzentration geringer ist als die der Sensorsignale, während dies bei den Reingasproben umgekehrt ist. Auch dieses Ergebnis deutet auf die unterschiedliche Sensitivität der elektronischen Nase gegenüber dem menschlichen Geruchssinn hin. Auffällig ist ferner, dass die Sensorsignale bei den Reingasproben bereits nach 2 Tagen auf 43% ihres Ausgangsniveaus zurückgegangen sind, wohingegen die Rohgasprobe nach 2 Tagen noch 96% des Ursprungswertes erreicht. Dies ist ein weiteres starkes Indiz dafür, dass das Reingas einen höheren Anteil an Molekülklassen enthält, die sich rasch abbauen und von den Sensoren gut detektierbar sind, von der menschlichen Nase jedoch nicht als Geruchsträger empfunden werden. Hierfür kommt z.B. Methan in Frage.

7.5 Anlage zur Vergärung von Bioabfällen

7.5.1 Beschreibung der Probenahmestellen

Die im Tiefbunker und in der Abfallaufbereitungshalle der Vergärungsanlage entstehende geruchsbeladene Abluft wird abgesaugt und einer Abluftreinigungsanlage zugeführt. Die Abluftreinigungsanlage besteht aus einem Luftbefeuchter mit nachgeschaltetem Biofilter in Containerbauweise. Die gereinigte Abluft wird über einen Kamin emittiert.

Es wurden zwei Proben im Reingas entnommen.

7.5.2 Ergebnisse

In Abbildung 33 (links) sind die Geruchsstoffkonzentrationen gegen die nicht-normierten Sensorsignale aufgetragen. Es zeigt sich kein Zusammenhang zwischen den Messwerten. Während sowohl FID als auch Sensoren für die beiden Proben annähernd gleiche Ergebnisse liefern, zeigt sich ein starker Unterschied in der Geruchswahrnehmung. Hier liegt offensichtlich der Fall vor, dass die für die Geruchswahrnehmung bestimmenden Komponenten nicht gekoppelt sind an die FID-, bzw. sensorrelevanten Komponenten.

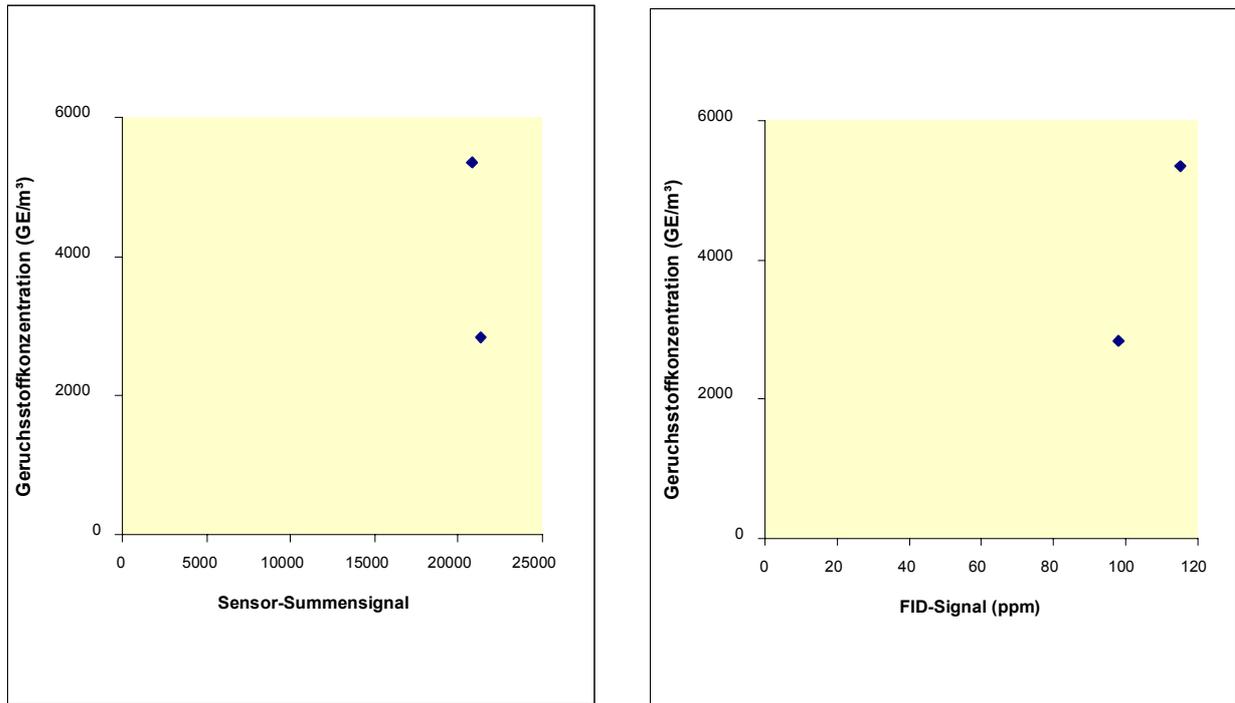


Abbildung 33: Links: Zusammenhang zwischen Geruchsstoffkonzentration und Sensor-Summsignal. Rechts: Zusammenhang zwischen Geruchsstoffkonzentration und FID-Signal. Analyse jeweils kurz nach der Probenahme. Basis: 2 Reingas-Proben.

Die Veränderung der nicht normierten Sensorsignale in Abhängigkeit von der Lagerzeit ist in Abbildung 34 anhand eines Scoresplot dargestellt. Die Cluster wandern mit zunehmender Lagerdauer stetig von rechts nach links. Der hohe Informationsgehalt der ersten Hauptkomponente (98,9%, bei nicht normierten Signalen) zeigt, dass hier eine größtenteils eindimensionale Veränderung stattfindet.

Im nicht dargestellten Scoresplot der normierten Signale clustern die Scores der verschiedenen Alterstadien nah und sind gut von denen anderer Alterstadien getrennt, liefern aber keine stetige, systematische Verschiebung. Das weist stark darauf hin, dass in Abbildung 34 der Konzentrationseffekt die größte Rolle spielt, obschon in der normierten Darstellung auch eine qualitative Veränderung beweisbar ist. Der subjektive Geruchseindruck, dass die fauligen Bestandteile nach ca. einer Woche zugunsten von „chemisch“ riechenden Komponenten abnehmen stellt zwar auch eine qualitative Veränderung dar, wird aber eventuell von anderen Komponenten verursacht.

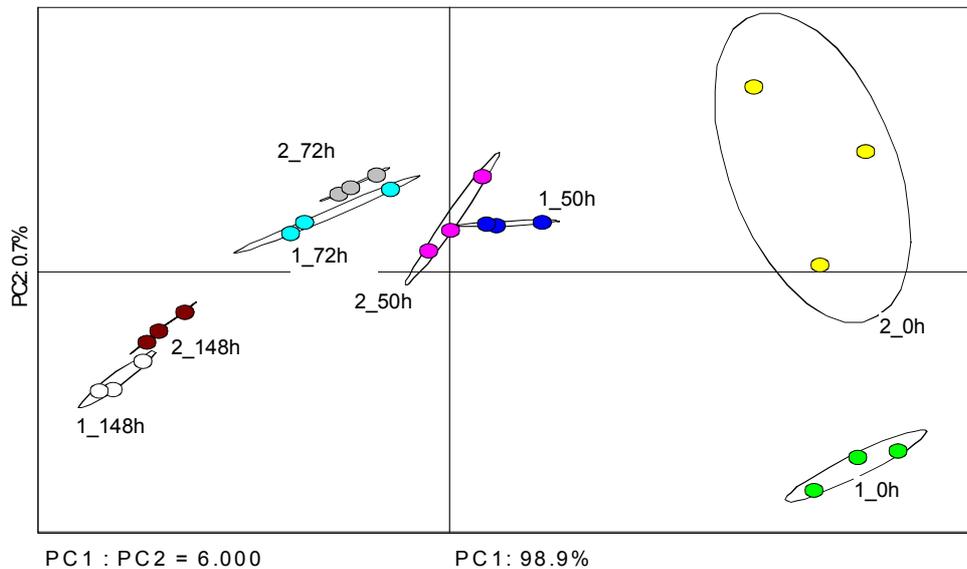


Abbildung 34: Scoresplot der Hauptkomponenten der Signale der acht MOX-Sensoren. Analyse 0, 50, 72, 148 Stunden nach der Probenahme. Basis: 2 Reingas-Proben.

Die Veränderung der absoluten Sensorsignale in Abhängigkeit von der Lagerzeit ist in Abbildung 35 als Balkendiagramm dargestellt. Es ergibt sich eine kontinuierliche Abnahme der Wiederfindungsrate, die in etwa logarithmisch verläuft. Da keine gleichzeitig gemessenen Geruchsstoffkonzentrationen vorliegen, kann ein Vergleich mit olfaktometrischen Messungen nur anhand der Ergebnisse von Kapitel 6.4 erfolgen. Danach wurde beim hier untersuchten Biofilter keine Abnahme der Geruchsstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Lagerzeit gefunden. Es besteht offensichtlich kein Zusammenhang zwischen Sensor-Signalen und der Geruchsstoffkonzentration.

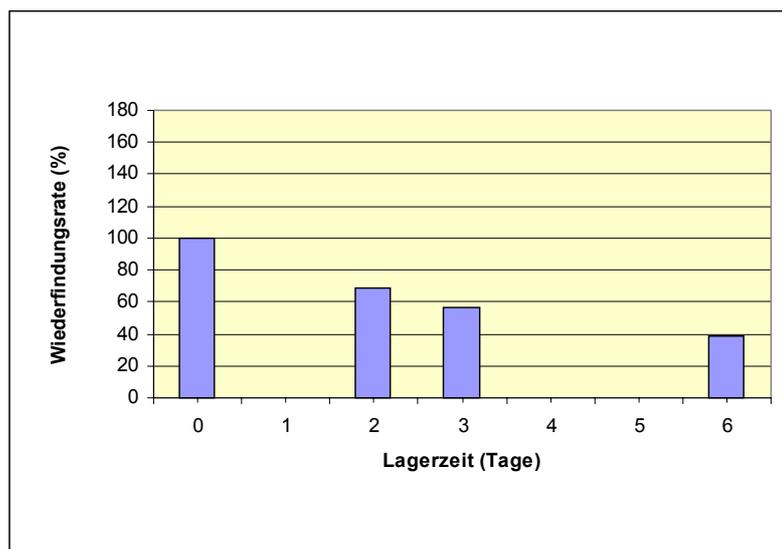


Abbildung 35: Mittlere Wiederfindungsraten der Sensorsignale in Abhängigkeit von der Lagerzeit.

7.6 Schweinemastbetrieb

7.6.1 Beschreibung der Probenahmestellen

Die Messungen am Schweinemastbetrieb wurden im Rahmen des Verbundprojektes durchgeführt (Bächlin et. al., 2002; Brose et. al., 2002). Hauptanliegen der Messungen war es, die Geruchsemissionen während der Fahrenbegehungen zu ermitteln. Bei drei Proben wurden Parallelmessungen mit der elektronischen Nase durchgeführt.

Alle Proben wurden am Haupt-Kamin des Mastbetriebes entnommen. Die über diesen Kamin emittierte Abluft wird aus den mit Spaltenböden ausgestatteten Ställen abgesaugt.

7.6.2 Ergebnisse

Die Scores-Plots der normierten Signale der drei Geruchsproben zeigen eine deutliche Veränderung der Cluster-Position in Abhängigkeit von der Lagerzeit der Proben (hier nicht dargestellt).

Abbildung 36 zeigt die mittleren Wiederfindungsraten der absoluten Sensorsignale und der Geruchsstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Lagerzeit. Es wurden keine FID-Messungen durchgeführt.

Wegen der vergleichsweise geringen Anzahl der Messwerte ist die Streuung bei den Geruchsstoffkonzentrationen wiederum hoch. So ist der Anstieg der Geruchsstoffkonzentration nach 1-tägiger Lagerung statistisch nicht signifikant, obwohl er durch weitere Proben bestätigt wird. Auch bei den MOX-Sensoren ist der Abfall vergleichsweise gering und nicht gleichmäßig. So werden nach einer Lagerzeit von 6 Tagen im Mittel noch 70 % des Ausgangsignals ermittelt, ein Wert, der bei den anderen bisher untersuchten Proben nie erreicht wurde. Die Proben der Schweinestallabluft scheinen also relativ stabil zu sein.

Um zu prüfen, ob die Geruchsproben auch über lange Zeit haltbar sind, wurde nach einer Lagerzeit von ca. 2,5 Monaten eine olfaktometrische Wiederholungsmessung an drei Proben durchgeführt. Die Wiederfindungsrate lag bei knapp 10%. Die Geruchscharakteristik der unverdünnten Probe wurde von den Probanden als „fischig“ beschrieben, während die verdünnte Luft am Ausgang der Nasenmasken weiterhin nach Schweinestall roch.

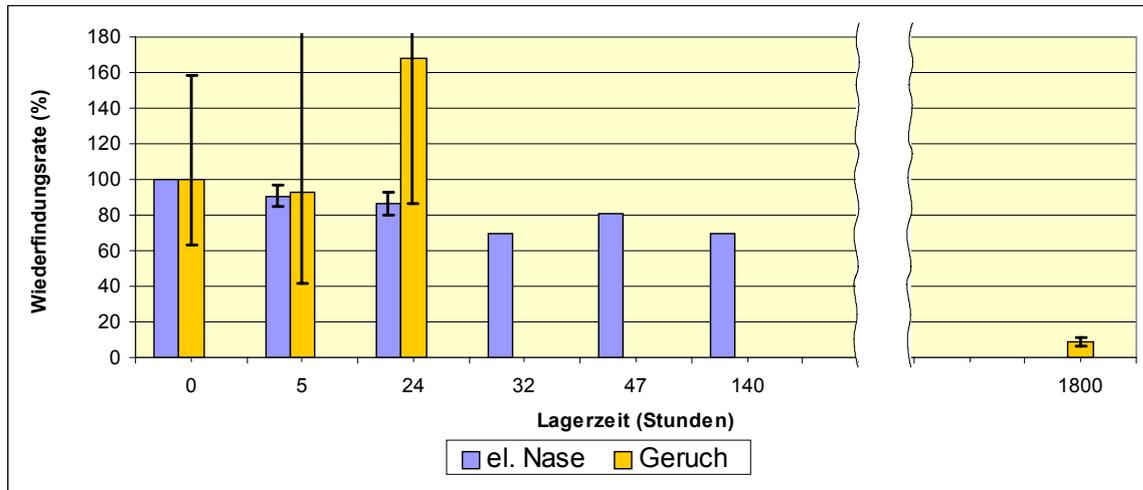


Abbildung 36: Mittlere Wiederfindungsraten der Sensorsignale und der Geruchsstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Lagerzeit. Basis: 3 Proben.

7.7 Zusammenfassung

Eine elektronische Nase (System MOSES II) wurde an vier Anlagen eingesetzt. Aufgrund der verwendeten Sensoren und der begrenzten Zeit konnten nur vergleichsweise wenig Proben untersucht werden. Hier muss erwähnt werden, dass das kommerzielle Sensorsystem MOSES II in der Standardkonfiguration betrieben wurde und, auch bedingt durch die Aufgabenstellung, auf keine der untersuchten Anwendungen optimiert wurde.

Die qualitative Änderung der Probenzusammensetzung mit zunehmender Lagerzeit konnte von den elektronischen Nasen in drei von vier Fällen gut detektiert werden. Das heisst, es fand eine systematische, qualitative Veränderung statt, die mit dem verwendeten System beobachtet werden konnte.

Die Wiederfindungsrate als Maß der quantitativen Veränderung ist in zwei Fällen vergleichbar: Sie war in der Abluft aus der Schokoladenproduktion sowie im Rohgas der Vitamin-B-Produktion vergleichsweise gut zwischen Geruch und Sensorsignalen korreliert. Dies gilt in gleicher Weise für die Korrelation zwischen Geruch und FID-Signal. Bei der Bioabfall-Vergärung sowie dem Schweinemastbetrieb konnten im vorliegenden Fall keine Zusammenhänge gefunden werden, obwohl andere Autoren (z.B. Kretz et. al., 1998) z.T. von guten Korrelationen berichten. Die möglichen Gründe hierfür können allerdings in experimentellen Details liegen und dementsprechend vielfältig sein.

Die Selektivität und die Sensitivität der Geruchswahrnehmung ist bekanntermaßen extrem hoch, sodass die gegebenenfalls fehlende Korrelation zum Messergebnis eines Sensorarrays nicht überrascht. Eine systematische Korrelation kann nur da auftreten, wo menschliche Geruchswahrnehmung und Sensorantwort durch die gleichen Komponenten ausgelöst werden. Die gilt analog für die Korrelation mit dem FID-Signal und ist deswegen dort zu erwarten, wo die

menschliche Nase nicht extrem auf Schlüsselsubstanzen reagiert, oder wo das Auftreten dieser Schlüsselsubstanzen an das Auftreten der Substanzen gekoppelt ist, welche das Sensor- bzw. FID-Signal bestimmen.

Die Ergebnisse zeigen im Allgemeinen, dass eine letztendliche Aufklärung über die Korrelation zwischen der menschlichen Geruchswahrnehmung und dem Ergebnis eines Sensorarrays nur über die klassische Analytik erfolgen kann, die mit der Komplexität der betrachteten Mischungen allerdings aufwendig wird (Anreicherung, GC/MS, Sensortests, Sniff-GC...) und für jede verschiedene Art von Emissionsquelle durchzuführen wäre.

8 Ergänzende Untersuchungen

8.1 Geruchsstoffkonzentration bei Verwendung unterschiedlicher Beutelmaterialien

Es wurden drei Beutelmaterialien hinsichtlich ihres Einflusses auf die Geruchsstoffkonzentration untersucht:

- Nalophan-Beutel
- Tedlar-Beutel
- Linde-Beutel

Die Messungen besitzen exemplarischen Charakter, da nur wenig Proben untersucht wurden.

8.1.1 Vergleich des Eigengeruchs der Beutelmaterialien

Der Tedlar-Beutel wurde einmal, der Lindebeutel 15 mal, z.T. mit Warmluft, gespült, bevor der Eigengeruch olfaktometrisch geprüft wurde. Der Nalophanbeutel wurde nicht gespült. Es ergab sich folgender Eigengeruch:

Tabelle 12: Eigengeruch der untersuchten Beutel (Basis: je ein Beutel)

Anlage	Geruchsstoffkonzentration
Nalophan	Unterhalb der Nachweisgrenze
Tedlar	15 GE/m ³
Linde	110 GE/m ³

Der vergleichsweise hohe Eigengeruch des Lindebeutels ist auf die Desorption von Lösemittelspuren (im wesentlichen Essigsäureethylester) zurückzuführen (Schestag, 1989). Dieses Lösemittel stammt aus dem Herstellungsvorgang der Verbundfolie. Der Eigengeruch ließ sich trotz häufigen Spülens nicht vermeiden.

8.1.2 Vergleich der Geruchsstoffkonzentrationen

Exemplarische Messungen der Geruchsstoffkonzentrationen wurden an drei Anlagen durchgeführt.

Abbildung 37 zeigt die Geruchsstoffkonzentrationen, die in der Abluft einer Anlage zur Herstellung von Hart-PVC mittels Nalophan- und Lindebeuteln ermittelt wurde. Die Ergebnisse basieren auf der Untersuchung von je einem Beutel mit acht Probanden. Der Mittelwert des Lindebeutels liegt im vorliegenden Fall signifikant niedriger. Die Geruchscharakteristik im Lindebeutel wurde von den Probanden gegenüber dem Nalophanbeutel als „süßlicher“ beschrieben.

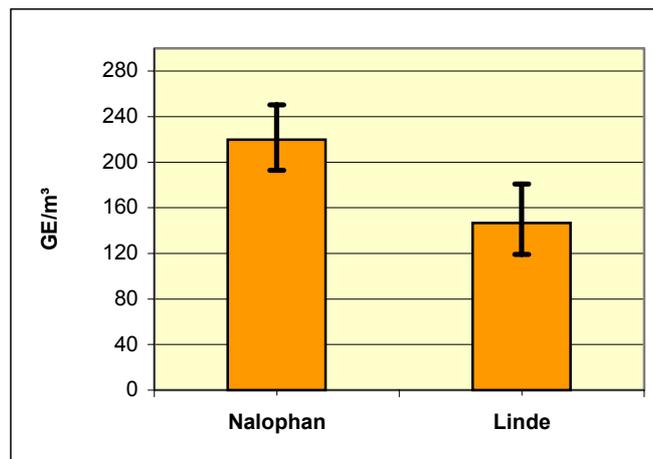


Abbildung 37: Geruchsstoffkonzentrationen, ermittelt an einer Anlage zur Herstellung von Hart-PVC-Folien. Basis: 1 Probe, 8 Probanden.

Eine weitere Untersuchung wurde in der Biofilter-Abluft einer Vergärungsanlage durchgeführt. Neben einem Nalophan- und einem Lindebeutel kam ein Tedlarbeutel zur Anwendung. Die Messungen wurden kurz nach der Probenahme ($t = 0$ h) und 24 Stunden nach der Probenahme ($t = 24$ h) durchgeführt.

Die Unterschiede sind im vorliegenden Fall nicht signifikant (siehe Abbildung 38). Es deutet sich jedoch an, dass die Geruchsstoffkonzentration im Lindebeutel zum Zeitpunkt $t = 0$ h am geringsten ist. Bei diesem Beutel wurden – trotz ca. 15fachen Spülens vor der Probenahme – von einigen Probanden noch geringe Geruchsspuren von Abluft aus einem früheren Werk wahrgenommen.

Nach einer Lagerzeit von 24 Stunden haben sich die Geruchsstoffkonzentrationen beim Nalophan- und Tedlarbeutel kaum verändert. Beim Lindebeutel war eine Zunahme zu verzeichnen. Auch die Geruchscharakteristik der Probenluft im Lindebeutel hatte sich in Richtung eines Mischgeruchs verändert.

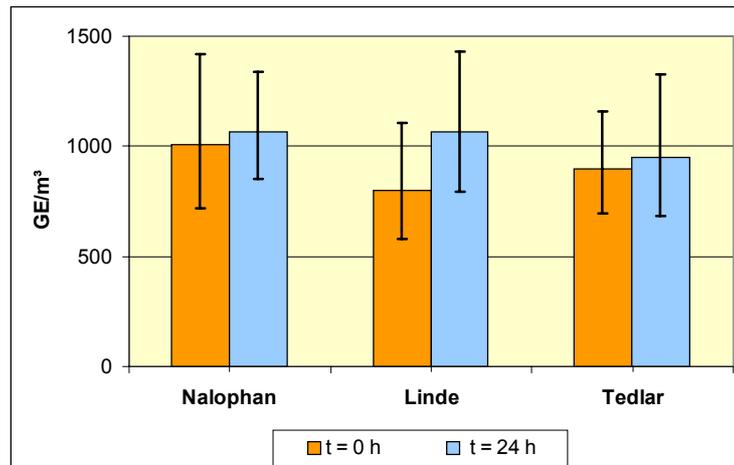


Abbildung 38: Geruchsstoffkonzentrationen, ermittelt in der Reinluft des Biofilters einer Anlage zur Vergärung von Hausmüll. Analyse kurz nach der Probenahme ($t = 0$ h) und 24 Stunden nach der Probenahme ($t = 24$ h). Basis: 1 Probe.

Abbildung 39 zeigt die Geruchsstoffkonzentrationen, die in der Abluft nach dem Aminwäscher einer Kernmacherei mittels Nalophan- und Tedlarbeuteln ermittelt wurde. Die Ergebnisse basieren auf der Untersuchung von je einem Beutel. Die Mittelwerte des Tedlarbeutels liegen im vorliegenden Fall niedriger. Die Geruchscharakteristik im Tedlarbeutel wurde von den Probanden gegenüber dem Nalophanbeutel als „plastikartiger“ beschrieben.

Nach 22 Stunden wurden die Messungen an den gleichen Beuteln wiederholt. Bei beiden Beuteln ergab sich eine Abnahme gegenüber der am Vortag gemessenen Geruchsstoffkonzentration. Die relative Abnahme unterschied sich bei den beiden Beuteln jedoch kaum.

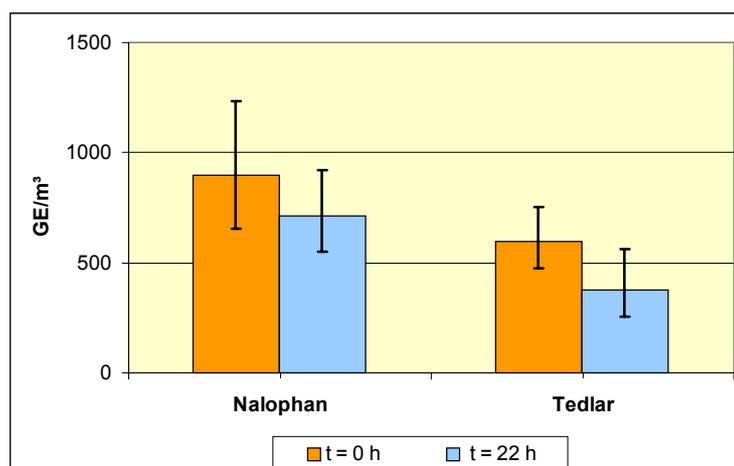


Abbildung 39: Geruchsstoffkonzentrationen, ermittelt in der Reinluft des Aminwäschers einer Kernmacherei. Analyse kurz nach der Probenahme ($t = 0$ h) und 22 Stunden nach der Probenahme ($t = 22$ h). Basis: 1 Probe.

8.1.3 Zusammenfassung und Bewertung

Aufgrund der geringen Datenkollektiv sind nur Tendenz-Aussagen möglich.

Den geringsten Eigengeruch der getesteten Materialien wies Nalophan auf. Im Lindebeutel war ein deutlicher Lösemittelgeruch wahrnehmbar, der trotz häufigen Spülens erhalten blieb. Einen geringen Eigengeruch wies auch Tedlar auf.

Die Geruchsstoffkonzentrationen waren in den Tedlarbeuteln in beiden untersuchten Fällen tendenziell niedriger als in den Nalophanbeuteln, obwohl die FID-Messungen Tedlar als besonders dicht ausweisen (siehe Kapitel 5). Die signifikant niedrigeren Geruchsstoffkonzentrationen im Lindebeutel könnten auf die Adsorption von Gasanteilen an PE-Schicht zurückzuführen sein.

Die Geruchscharakteristik der zu untersuchenden Abluft wurde von den Nalophanbeuteln subjektiv am besten wiedergegeben. Beim Tedlarbeutel ergaben sich z.T. Veränderungen in Richtung eines „künstlicheren“ Geruchs, beim Lindebeutel in Richtung eines Mischgeruchs, dessen Charakteristik sich im unverdünnten Zustand deutlich von der Charakteristik der Abluft unterschied. Evtl. hätten die Lindebeutel noch häufiger gespült bzw. präpariert werden müssen, bevor sie mit Probenluft befüllt wurden.

Die relative Änderung der Geruchsstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Lagerzeit war bei den Tedlar- und Nalophanbeuteln vergleichbar, wohingegen die untersuchte Probe des Lindebeutels ein abweichendes Verhalten zeigte.

8.2 Einfluss von Sonneneinstrahlung auf die Alterung der Geruchsproben

Es wurden orientierende Messungen an einer Anlage zur Herstellung von Hart-PVC-Folien, einem Kompostwerk sowie an einer Anlage zur Lackierung von Kunststoffteilen durchgeführt. Die Ergebnisse besitzen wegen der vergleichsweise geringen Zahl analysierter Proben nur orientierenden Charakter.

8.2.1 Anlage zur Herstellung von Hart-PVC-Folien

Die Probenahmestelle ist in Kapitel 6.6 beschrieben. Für die Untersuchung wurden Probenahmebeutel verwendet, die mit identischer Abluft gefüllt waren. Acht Proben wurden tagsüber während 4 bis 6 Stunden der direkten Sonneneinstrahlung ausgesetzt, während acht Proben in einem dunklen Raum aufbewahrt wurden. Die Messungen fanden im Juli 2001 und Juni 2002 statt.

Die Wiederfindungsraten sind in Abbildung 40 dargestellt.

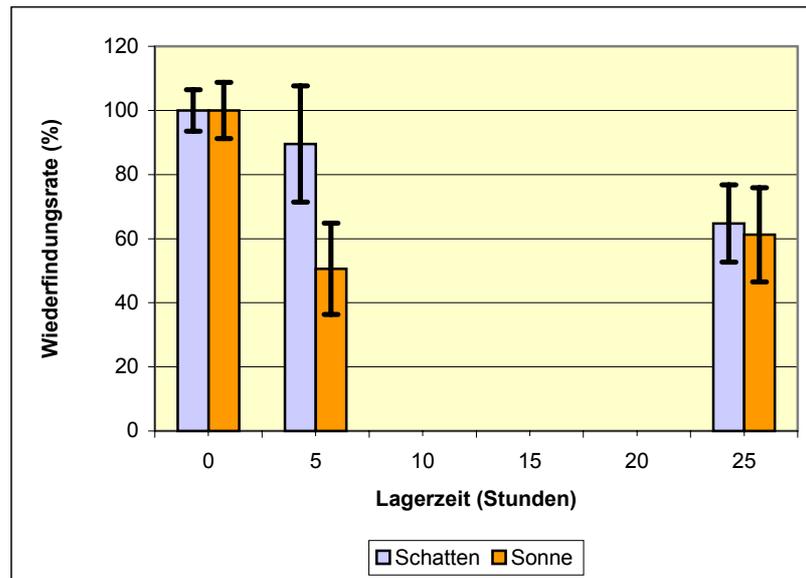


Abbildung 40: Wiederfindungsraten der Geruchsstoffkonzentration. Abluft aus einer Anlage zur Herstellung von PVC-Folien. Blau: Proben wurden im Schatten gelagert. Orange: Proben wurden 4 bis 6 Stunden der Sonne ausgesetzt.

Bei denjenigen Proben, die der Sonne ausgesetzt waren, ist die mittlere Geruchsstoffkonzentration nach ca. 6 Stunden um etwa 50% zurückgegangen. Die im Schatten gelagerten Proben weisen nur einen Rückgang um ca. 10% auf. Nach 24 Stunden haben sich die Wiederfindungsraten angepasst. Der Anstieg der Geruchsstoffkonzentration bei den sonnenexponierten Proben ist statistisch nicht signifikant.

Eine mögliche Erklärung des Effekts sind photochemische Prozesse, wodurch die Abbaureaktionen beschleunigt werden. Nach längerer Lagerzeit spielt es offensichtlich keine Rolle mehr, ob die Probe dem Sonnenlicht ausgesetzt war oder nicht.

Die FID-Werte der besonnten und schattigen Proben (hier nicht dargestellt) unterscheiden sich praktisch nicht. Dies weist darauf hin, dass für die Geruchsstoffkonzentration Moleküle verantwortlich sind, die entweder in sehr geringer Konzentration vorliegen oder vom FID nicht erfasst werden.

8.2.2 Anlage zur Kompostierung von Bioabfällen

Die Probenahmestelle ist in Kapitel 6.5 beschrieben. Zwei Proben wurden tagsüber während ca. 5 Stunden der direkten Sonneneinstrahlung ausgesetzt, während zwei Proben in einem dunklen Raum aufbewahrt wurden. Die Messungen fanden im Juli 2002 statt.

Die Wiederfindungsraten sind in Abbildung 41 dargestellt.

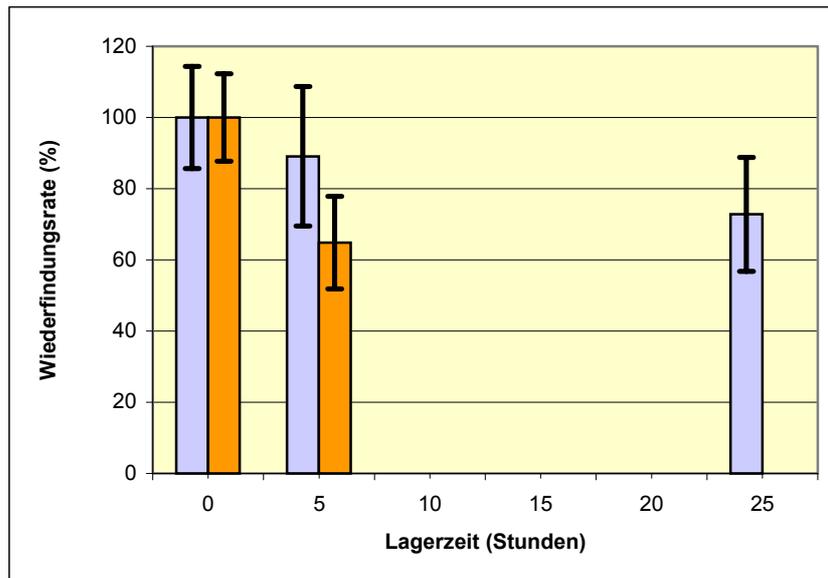


Abbildung 41: Wiederfindungsraten der Geruchsstoffkonzentration. Abluft aus einer Anlage zur Kompostierung von Bioabfall. Blau: Proben wurden im Schatten gelagert. Orange: Proben wurden 4 bis 6 Stunden der Sonne ausgesetzt.

Bei denjenigen Proben, die der Sonne ausgesetzt waren, ist die mittlere Geruchsstoffkonzentration nach ca. 5 Stunden um etwa 35% zurückgegangen. Die im Schatten gelagerten Proben weisen nur einen Rückgang um ca. 10% auf. Nach 24 Stunden wurden nur die im Schatten gelagerten Proben analysiert.

Auch im vorliegenden Fall geht die Geruchsstoffkonzentration der sonnenexponierten Proben schneller zurück als bei den im Schatten gelagerten Proben. Dies weist auf photochemisch beschleunigte Reaktionen hin. Die Geruchscharakteristik der sonnenexponierten Proben hatte sich ebenfalls deutlich in Richtung eines „chemischeren“ Geruchs geändert.

Die FID-Werte der besonnten und schattigen Proben (hier nicht dargestellt) unterscheiden sich praktisch nicht. Wahrscheinlich wird das FID-Signal von Methan dominiert, das relativ stabil bleibt.

8.2.3 Anlage zur Lackierung von Kunststoffteilen

Für die Untersuchung wurden zwei Probenahmebeutel verwendet, von denen je zwei mit identischer Abluft gefüllt waren. Eine Probe wurde tagsüber während ca. 8 Stunden der direkten Sonneneinstrahlung ausgesetzt. Die Messungen fanden im Juli 2001 statt.

Die Wiederfindungsraten sind in Abbildung 41 dargestellt.

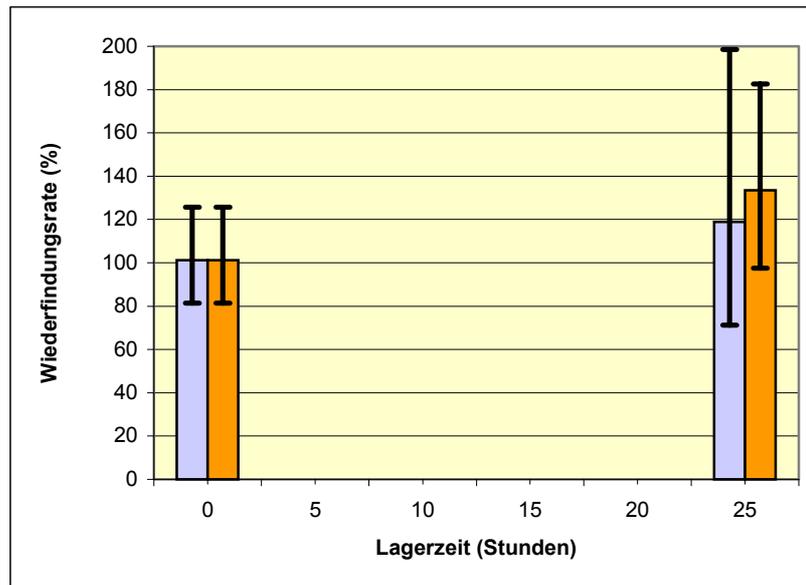


Abbildung 42: Wiederfindungsraten der Geruchsstoffkonzentration. Abluft aus einer Anlage zur Lackierung von Kunststoffteilen. Blau: Proben wurden im Schatten gelagert. Orange: Proben wurden 4 bis 6 Stunden der Sonne ausgesetzt.

In beiden Fällen ergibt sich ein Anstieg der Geruchsstoffkonzentration, der statistisch allerdings nicht signifikant ist. Auch die Unterschiede der Proben untereinander sind statistisch nicht signifikant. Bemerkenswert ist, dass das FID-Signal der sonnenexponierten Probe um 20% zunimmt.

Die Abluftinhaltsstoffe der untersuchten Anlage bestanden fast ausschließlich aus Lösemitteln, das FID-Signal betrug ca. 35 ppm. Offensichtlich ist der Einfluss der Sonneneinstrahlung auf die Geruchsstoffkonzentration gering. Auch die Geruchscharakteristik änderte sich gemäß der Aussage der Probanden nicht.

8.2.4 Zusammenfassung und Bewertung

Die Untersuchungen zeigen, dass sich die Geruchsstoffkonzentration unter Einfluss von Sonnenlicht auch innerhalb weniger Stunden ändern kann. Dies ist selbst bei kurzen Lagerzeiten zu berücksichtigen. Die Proben sollten daher lichtgeschützt transportiert werden.

8.3 Lagerfähigkeit bei unterschiedlichen Geruchsstoffkonzentrationen

Eine spezielle Auswertung zur Untersuchung dieses Aspekts wurde nicht durchgeführt. Eine qualitative Sichtung der Daten zeigte, dass offensichtlich kein Zusammenhang zwischen Geruchsstoffkonzentration im Probenahmebeutel und der Lagerfähigkeit besteht.

Üblicherweise ist zu erwarten, dass sich Geruchsstoffe in höher konzentrierter Abluft schneller abbauen als in Abluft mit niedrigeren Konzentrationen. Gründe hierfür können Reaktionswahrscheinlichkeiten sowie Diffusionseffekte aufgrund höherer Gradienten sein. Andererseits wurde beobachtet, dass die Geruchsstoffkonzentration in Beuteln mit niedriger Konzentration deutlich zurückging (Müller, B., 2002). Dies kann auf Adsorptionseffekte zurückzuführen sein, die für

eine deutliche Abnahme der in geringer Zahl vorliegenden Geruchsmoleküle sorgt. Eindeutige Vorhersagen lassen sich somit nicht machen.

9 Literatur

- Bachmann, J.:** Persönliche Mitteilungen hinsichtlich der Veränderung der Geruchsstoffkonzentrationen in Abhängigkeit von der Lagerzeit. IFU GmbH, Saalfeld, 2002.
- Bächlin, W.; Rühling, A.; Lohmeyer, A.:** Bereitstellung von Validierungsdaten für Geruchsausbreitungmodelle – Naturmessungen. Förderkennzeichen: BWE 20003. FZKA-BWPLUS-Berichtsreihe, Juni 2002
- Bayha, H. (Firma Crompton):** Persönliche Mitteilung, Juni 2002
- Berberich, M.:** Persönliche Mitteilungen hinsichtlich der Veränderung der Geruchsstoffkonzentrationen in Abhängigkeit von der Lagerzeit. SPHÄRA GmbH, Rottenburg, 2002.
- Brose, G; Jungbluth:** Ermittlung eines Datensatzes zur dynamischen Geruchsfreisetzung aus Schweineställen und deren Auswirkung auf das Ausbreitungsverhalten von Geruchsstoffen, FZKA-BWPLUS-Berichtsreihe, Juli 2002
- DIN EN 13725:** Bestimmung der Geruchsstoffkonzentration mit dynamischer Olfaktometrie. Deutsche Fassung prEN 13725: 1999
- Dohmann, M.; Arndt, D.:** Geruchsmessung mittels künstlicher Nase. In: Geruchsemissionen, Tagungsband der 15. Flockungstage 2001, Uni Karlsruhe, ISBN 3 – 9807000-8-9, S. 17 – 26.
- Frank, M.; Ulmer, H.; Ruiz, J.; Visani, P.; Weimar, U.:** Complementary analytical measurements based upon gas chromatography-mass spectroscopy, sensor system and human sensory panel: a case study dealing with packaging materials, Anal. Chim. Acta, 431, 2001, S. 11-29.
- Geruchsimmissions-Richtlinie:** Feststellung und Beurteilung von Geruchsimmissionen. Länderausschuß für Immissionsschutz, 1993
- Geueke, K. J.; Essers, K. H.:** Stability of odour concentrations in 50 l bags of nalophan NA. Internes Arbeitspapier zur Vorlage bei der CEN-Arbeitsgruppe „Gerüche“, Mai 1994.
- Goschnik, J.; Ehrmann, S.:** Erkennung und Quantifizierung von Gerüchen mit der Karlsruher Mikronase durch Leitfähigkeitsmessung an segmentierten Metalloxidfilmen. Langform des Beitrags zum VDI-Kolloquium „Gerüche in der Umwelt“, 4-6.3.1998, Bad Kissingen
- Harreveld, T. van:** Persönliche Mitteilungen, 10. März 1999
- Harreveld, T. van; Robinson, D. P.; Sain-Jalm, Y.:** An assessment of factors influencing the measurement of odours from tobacco processing. 1999. (Fundstelle wird nachgeliefert).
- Hatfield, J. V.; Neaves, P.; Hicks, P. J.; Persaud, K.; Travers, P.:** Towards an integrated electronic nose using conducting polymer sensors. Sensors and Actuators B 18 (1994), 221-228
- Heining, K.:** Elektronische Olfaktometer - Ein Überblick. VDI-Berichte 1373 „Gerüche in der Umwelt“, ISBN 3-18-091373-8, 51-62

Holste, D.: Probenahme. Vortrag beim Olfaktometrie-Workshop vom 23. bis 24.03.2000 bei der Firma ECOMA GmbH, Honigsee, 10 Seiten

Hübner, R.: Persönliche Mitteilungen hinsichtlich der Veränderung der Geruchsstoffkonzentrationen in Abhängigkeit von der Lagerzeit. BUB GmbH, Braunschweig, 2002.

Juergens, C.: Persönliche Mitteilungen hinsichtlich der Veränderung der Geruchsstoffkonzentrationen in Abhängigkeit von der Lagerzeit. RWTÜV, Essen, 2002.

Kässinger, S.: Persönliche Mitteilungen hinsichtlich der Veränderung der Geruchsstoffkonzentrationen in Abhängigkeit von der Lagerzeit. ILU GmbH, Heitersheim, 2002.

Kretz, H.; Jockel, W.: Einsatz eines Geruchsmonitors zur Prozeß- und Emissionsüberwachung. VDI-Berichte 1373 „Gerüche in der Umwelt“, ISBN 3-18-091373-8, 63-72

Mannebeck, D.: Persönliche Mitteilungen hinsichtlich der Veränderung der Geruchsstoffkonzentrationen in Abhängigkeit von der Lagerzeit. ECOMA GmbH, Honigsee, 2002.

Müller, B.: Persönliche Mitteilungen hinsichtlich der Veränderung der Geruchsstoffkonzentrationen in Abhängigkeit von der Lagerzeit. Technische Universität Berlin, Hermann-Rietschel-Institut, 2002.

Richtlinie VDI 3881, Blatt 2: Olfaktometrie: Geruchsschwellenbestimmung. Düsseldorf, 1987

Schäfer, J.: Concentrationsverloop van vluchtige verbindingen in kunststof zakken. TNO-CIVO, Rapport Nr. 6608, Oktober 1980, 24 Seiten

Schestag, S.: Quantitative Veränderungen gasförmiger organischer Spurenstoffe in Abhängigkeit von der Probenahme. Diplomarbeit, Inst. für Lebensmittelchemie und analytische Chemie, Inst. für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Universität Stuttgart, 1989, 102 Seiten

Seitz: Änderung der Geruchsstoffkonzentration von Deponiegas bei Lagerung der Proben über 5 Wochen. Interner Berichtsauszug TÜV Hessen, Mitteilung an iMA am 14.06.2000.

Umweltministerium Baden-Württemberg: Projektbericht Mischgewebe. Durchgeführt von EnviroTex GmbH, 177 Seiten, 1995

VDI Richtlinie 3881, Blatt 1: Olfaktometrie, Geruchsschwellenbestimmung; Grundlagen

VDI Richtlinie 3881, Blatt 2: Olfaktometrie, Geruchsschwellenbestimmung; Probenahme

VDI Richtlinie 3881, Blatt 3: Olfaktometrie, Olfaktometer mit Verdünnung nach dem Gass-trahlprinzip

VDI Richtlinie 3881, Blatt 4: Olfaktometrie, Geruchsschwellenbestimmung; Anwendungsvorschriften und Verfahrenskenngrößen

Walpot, J. I.: Verwendbarkeit von elektronischen Nasen zur Überwachung von Geruchsemissionen aus Fabriken. VDI-Berichte 1373 „Gerüche in der Umwelt“, ISBN 3-18-091373-8, 73-88