



# Jahresbericht Geruch 2015

Ergebnisse der Ringversuche an der Emissionssimulationsanlage (ESA) zur Qualitätssicherung von Geruchs-Emissionsmessungen im Jahr 2015

## Inhalt

<b>1.</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>3</b>
<b>2.</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>3</b>
2.1	Qualitätssicherung bei Geruchsmessungen .....	3
2.2	Rechtlicher Hintergrund .....	4
2.3	Die Emissionssimulationsanlage.....	4
2.4	Entwicklung der Geruchsringversuche.....	5
2.5	Validierung.....	6
2.5.1	Auswahl der Verbindungen .....	6
2.5.2	Stabilitätstest .....	7
<b>3.</b>	<b>Organisatorische Informationen .....</b>	<b>8</b>
<b>4.</b>	<b>Durchführung der Ringversuche .....</b>	<b>10</b>
4.1	Ablauf der Messungen .....	10
4.1.1	Ermittlung der Randbedingungen.....	10
4.1.2	Durchführung der Probenahme .....	10
4.1.3	Riechraum .....	10
4.1.4	Übermittlung der Ergebnisse .....	11
4.2	Auswertung der Ringversuche .....	11
4.2.1	Berechnung von z-Scores.....	11
4.2.2	Bewertungsschema .....	12
4.2.3	Dosierte Massenkonzentrationen .....	13
4.2.4	Geruchsschwellenwerte.....	13
4.2.5	Präzisionsvorgaben .....	19
<b>5.</b>	<b>Ergebnisse.....</b>	<b>20</b>
5.1	Einzelergebnisse .....	20
5.2	Komponentenergebnisse .....	29
<b>6.</b>	<b>Interpretation.....</b>	<b>30</b>
6.1	z-Score basierte Beurteilung der Messergebnisse .....	30
6.2	Korrelation der Ergebnisse verschiedener Komponenten .....	31
6.3	Einfluss des Riechraums.....	32
6.4	Stabilität der Proben.....	34
6.5	Geruchsschwellenwerte für <i>n</i> -Butanol.....	34
<b>7.</b>	<b>Schlussbemerkung.....</b>	<b>36</b>
<b>8.</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>37</b>

## 1. Zusammenfassung

Das Dezernat I3 des HLUG hat in Zusammenarbeit mit der Firma Odournet GmbH und dem Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) einen Ringversuch für Geruchsmessungen an der ESA entwickelt und im Jahr 2015 erstmalig erfolgreich durchgeführt. Die Ergebnisse der ersten zwei Ringversuche zeigen eine weit über den erwarteten Werten liegende Streuung der Teilnehmerergebnisse, so dass die ursprünglich angestrebten Qualitätsziele erheblich abgeschwächt werden mussten. Die festgestellten Abweichungen der Teilnehmerergebnisse untereinander verdeutlichen die Notwendigkeit von Ringversuchen mit Probenahme zur Sicherstellung vergleichbarer Geruchs-Emissionsmessungen. Teil dieser Ringversuche sollten auch Untersuchungen zur Ursache der gefundenen Schwankungen sein.

Im vorliegenden Bericht werden die Ergebnisse der Geruchs-Emissionsringversuche des Jahres 2015 zusammengefasst, statistisch ausgewertet und graphisch dargestellt. Um die Anonymität der Teilnehmer zu wahren, werden die für jedes Messinstitut vergebenen Identifikationscodes als Kennzeichnung verwendet. Diese Code-Nummer erlaubt es den Teilnehmern, die eigenen Ergebnisse zu identifizieren und mit den anderen Teilnehmern zu vergleichen.

## 2. Einleitung

### 2.1 Qualitätssicherung bei Geruchsmessungen

Anders als bei Luftschadstoffen wie Schwefeldioxid oder Stickstoffoxiden ist für die Beurteilung der Geruchsbelastung das menschliche Empfinden von ausschlaggebender Bedeutung. Daher setzen Geruchsmessungen auf die menschliche Nase als Detektor der Geruchskonzentration.

Der Einsatz von menschlichen Nasen als Sensoren ist eine der möglichen Hauptfehlerquellen von Geruchsmessungen, da die Geruchswahrnehmung von Person zu Person variiert. Um überhaupt vergleichbare Messungen erhalten zu können, müssen die eingesetzten Probanden ein für die Bevölkerung durchschnittliches Riechvermögen haben. Dazu wird ein potentieller Proband auf seine Geruchswahrnehmung bezüglich des Stoffes *n*-Butanol getestet. Diese muss innerhalb eines in der Norm DIN EN 13725 [1] definierten Bereichs liegen. Um den Effekt einzelner Probanden abzumildern, werden immer mindestens vier Probanden eingesetzt, deren Ergebnisse gemittelt werden.

Im Idealfall ist das Ergebnis einer Messung an einer Geruchsstoffe emittierenden Anlage unabhängig vom messenden Labor. Der erste Schritt zur Sicherstellung dieser Zielsetzung ist die in der einschlägigen Norm geforderte Auswahl der Probanden anhand ihrer Riechfähigkeiten bezüglich des Stoffes *n*-Butanol. Diese interne Prüfung der Messinstitute ist alleine jedoch nur bedingt geeignet, um sicherzustellen, dass Messinstitute bei realen Messungen zu vergleichbaren Ergebnissen kommen. Dies liegt zum einen an der Beschränkung auf nur einen Referenz-Geruchsstoff und zum anderen daran, dass eine Messung immer auch eine Probenahme beinhaltet, die bei fehlerhafter Durchführung zu falschen Ergebnissen führt. Die regelmäßige Teilnahme an Ringversuchen ist daher ein un-

verzichtbares Element der Qualitätssicherung und hilft dabei, Abweichungen der eingesetzten Verfahren von den Methoden anderer Labore zu erkennen.

## 2.2 Rechtlicher Hintergrund

Genehmigungsbedürftige Anlagen geben in Deutschland jährlich über eine Billion Kubikmeter Abgase in die Umwelt ab. Um zu überprüfen, ob dabei die gesetzlichen Emissionsgrenzwerte eingehalten werden, finden regelmäßig behördlich angeordnete Messungen statt. Als Nachweis der Grenzwerteinhaltung sind dabei nur Messungen gültig, die von nach §29b BImSchG [2] bekanntgegebenen Messinstituten durchgeführt wurden. Für diese Bekanntgabe gelten strenge Regeln bezüglich der Kompetenz, der Zuverlässigkeit und der Unabhängigkeit eines Messinstituts.

Ein wichtiges Element des Kompetenznachweises bezüglich der Probenahme und Messung an Emissionsquellen ist die Teilnahme an Ringversuchen. Aufgrund der hohen Aussagekraft von Ringversuchen über die Qualität von Messinstituten müssen gemäß §16 Abs. 4 Nr. 7 der 41. BImSchV [3] bekanntgegebene Messinstitute regelmäßig ihre erfolgreiche Teilnahme an anerkannten und akkreditierten Ringversuchen nachweisen. Für die Qualitätskontrolle von Messungen der Massenkonzentration von organischen und anorganischen Gasen sowie der Staub- und Schwermetallmassenkonzentrationen in Abgasen bietet das HLUG seit Jahren entsprechende Emissionsringversuche an der Emissions-simulationsanlage (ESA) in Kassel an. Für Geruchsmessungen stand bislang jedoch kein vergleichbarer Ringversuch zur Verfügung, der die Probenahme einschließt. Um diese Lücke zu schließen, hat das HLUG in Zusammenarbeit mit der Firma Odournet GmbH und dem Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) ein Ringversuchsprogramm für Geruchsmessungen an der ESA entwickelt, das den kompletten Messvorgang von der Probenahme bis zur olfaktometrischen Auswertung der Proben einschließt. Obwohl dieser Ringversuch derzeit noch nicht nach DIN EN ISO/IEC 17043 [4] akkreditiert ist, haben sich alle Bundesländer bereiterklärt, eine Teilnahme am Geruchs-Emissionsringversuch des HLUG als Qualitätssichernde Maßnahme gemäß §16 Abs. 4 Nr. 7b der 41. BImSchV anzuerkennen.

## 2.3 Die Emissionssimulationsanlage

Voraussetzung für die Durchführung der Ringversuche ist es, den Teilnehmern zeitgleich ein von der Zusammensetzung her stabiles und klar definiertes simuliertes Abgas zur Verfügung zu stellen. Dazu betreibt das HLUG die Emissions-simulationsanlage (ESA, siehe Abbildung 1). Sie wurde als Modell für einen industriellen Abgasschornstein konstruiert und dient neben der Durchführung von Emissionsringversuchen auch der Durchführung von modellhaften Untersuchungen im Bereich der Emissionsmesstechnik.

Die ESA hat eine Gesamtlänge von 110 m und erstreckt sich über alle sieben Stockwerke des HLUG-Gebäudes in Kassel. Das Herzstück dieser Anlage ist ein 23 m hohes Edelstahlrohr mit einem Innendurchmesser von 40 cm. Dieser Teil der ESA ist der eigentliche Schornsteinersatz, an dem sich Messöffnungen für die Entnahme von Proben für Emissionsmessungen befinden.

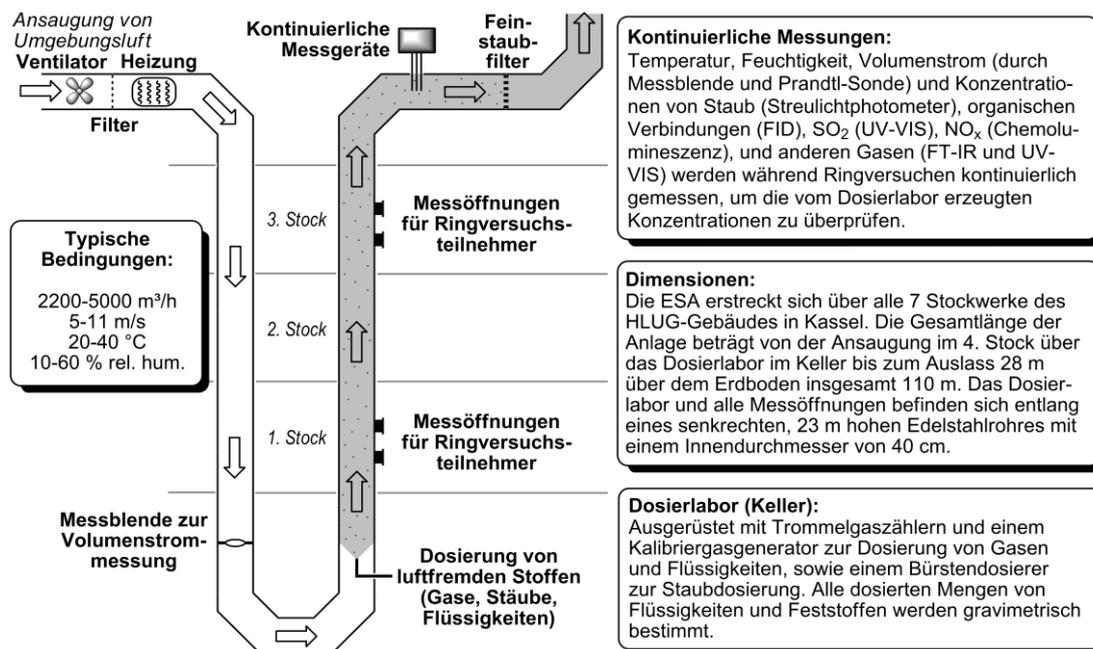


Abbildung 1 Schematische Darstellung der ESA des HLUG in Kassel

Die Prüfatmosfera in Form von simuliertem Abgas wird erzeugt, indem Umgebungsluft angesaugt, durch die Anlage gepumpt, erwärmt und mit genau dosierten Mengen an Fremdstoffen, wie beispielsweise Geruchsstoffen, versetzt wird. Das Abgas strömt dabei typischerweise mit ca. 5 – 11 m/s durch die ESA, dadurch wird ein Volumen von ca. 2200 – 5000 m<sup>3</sup>/h durch die Anlage bewegt.

Die durch die Ringversuchsteilnehmer zu messenden luftfremden Stoffe werden im Dosierlabor im Keller in den Luftstrom dosiert. Dazu ist das Dosierlabor ausgerüstet mit diversen Trommelgaszählern für die Dosierung verschiedener Gase, einem Kalibriergasgenerator für die Dosierung von Flüssigkeiten sowie einem Bürstendosierer für die Dosierung von Stäuben. Verschiedene Messgeräte messen kontinuierlich Volumenstrom, Druck, Temperatur und Luftfeuchtigkeit sowie die Konzentrationen von organischen Verbindungen (als Gesamt-C) und verschiedenen anderen Komponenten, um die vom Dosierlabor erzeugten Konzentrationen permanent zu überprüfen.

## 2.4 Entwicklung der Geruchsringversuche

Aufgrund der hohen Relevanz der Ergebnisse für die teilnehmenden Institute bedarf die Entwicklung eines Ringversuches sorgfältigster Planung und Validierung. Nach den ersten Abstimmungen wurde daher in Kooperation mit Odournet GmbH im Oktober 2014 durch das HLUG ein Pilot-Ringversuch zur Messung von Geruchsemissionen durchgeführt. An diesem Ringversuch nahmen drei für olfaktometrische Emissionsmessungen nach DIN EN ISO/IEC 17025 [5] akkreditierte und nach §29b BImSchG bekanntgegebene Messinstitute teil. Ziel dieses Pilot-Ringversuchs war vor allem ein Test der Durchführbarkeit eines Geruchs-Emissionsringversuchs mit Probenahme an der ESA. Zugleich sollte aber auch ein realistischer Wert für das Kriterium zur Leistungsbewertung der Teilnehmer in vergleichbaren Ringversuchen abgeschätzt werden. Bei der Beurteilung der Ergebnisse muss das logarithmische Ansprechverhalten der

menschlichen Nase berücksichtigt werden. Entsprechend erfolgte die Bewertung anhand des Verhältnisses zwischen angenommenem wahren Wert und vom Teilnehmer ermittelten Wert. Die Herausforderung bei dieser Auswertung liegt darin, den angenommenen wahren Wert der eingesetzten Prüfatmosphäre korrekt zu bestimmen. Aufgrund des menschlichen Faktors der Analytik kann nicht einfach aus den bekannten Daten der Dosierung über die Menge des eingebrachten Stoffes auf die vorgelegte Geruchskonzentration geschlossen werden. Entsprechend muss – bis ein hinreichend großes Datenkollektiv zur Verfügung steht – der Konsenswert der Teilnehmer als Vergleichswert für die Beurteilung verwendet werden.

## 2.5 Validierung

Auf der Grundlage der Ergebnisse des Testringversuches wurde gemeinsam mit den anderen Landesbehörden sowie den Messstellen ein Ringversuchsplan aufgestellt. Die in diesem Plan definierten Validierungsmaßnahmen wurden vom HLUG zusammen mit der Firma Odournet GmbH durchgeführt. Wesentlicher Bestandteil dieser Maßnahmen war es, sicherzustellen, dass alle Teilnehmer die Messungen unter den gleichen Bedingungen an einer stabilen und homogenen Prüfatmosphäre durchführen können.

Validierungsmessungen zur Dosierung von organischen Flüssigkeiten und deren homogener Verteilung in der ESA wurden unter Beachtung der Normen DIN ISO 13528 [6] und DIN EN 15259 [7] durchgeführt [8]. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Massenkonzentrationen an allen verfügbaren Messöffnungen homogen verteilt sind. Das Messergebnis ist damit unabhängig vom Punkt der Probenahme, eine Netzmessung ist nicht erforderlich\*.

### 2.5.1 Auswahl der Verbindungen

Für die Durchführung des Ringversuches mussten sowohl geeignete Geruchsstoffe, als auch eine geeignete Spülschubstanz für die Dosieranlage identifiziert werden. Geeignet bedeutet in diesem Zusammenhang, dass sich die Substanzen rückstandsfrei in die Gasphase überführen lassen und es zu keiner Kondensation und zu keinen Verschleppungen in der Emissionssimulationsanlage kommt.

Durch Literaturrecherche wurde zunächst eine Reihe von Verbindungen identifiziert, deren Geruchsschwellenwerte in einem für einen Ringversuch an der ESA brauchbaren Bereich liegen. Für eine Auswahl von Verbindungen mit akzeptablen Eigenschaften bezüglich Geruchsschwelle (Literaturwert) und Siedepunkt wurde die Dosierung mittels Hovacal getestet. Dieser Test verlief für alle überprüften Verbindungen erfolgreich. Als Spülschubstanz wurde im Rahmen dieser Experimente Methylacetat getestet. Aufgrund des niedrigen Siedepunkts von 57 °C und einer vergleichsweise hohen Geruchsschwelle (Lit.: 610-915 mg/m<sup>3</sup>[9]) wurde diese Verbindung als geeignetes Lösungsmittel für die Spülung von Leitungen beim Wechsel von einem Geruchsstoff auf einen anderen erprobt. Diese Art der Zwischenspülung erwies sich als praktikabel und effektiv. Der Geruchsschwellenwert für *n*-Butanol beträgt definitionsgemäß 123 µg/m<sup>3</sup>[1]. Für Tetrahydrothiophen lag aus dem Testringversuch 2014 ein

\* Die durchgeführte Homogenitätsprüfung basiert auf den gegenüber der DIN EN 15259 [7] schärferen Anforderungen der DIN ISO 13528 [6].

Schätzwert vor, der auf den Messergebnissen von drei verschiedenen Labors beruht. Da die Literaturangaben für die Geruchsschwellenwerte der übrigen noch in der Auswahl verbliebenen Substanzen teilweise massiv schwanken und zum Teil von nicht klärbarer Qualität sind, wurden für diese durch den Kooperationspartner Odournet GmbH Geruchsschwellenwerte experimentell ermittelt.

Auf Grundlage dieser Voruntersuchungen und unter Berücksichtigung der für den Ringversuch festgelegten Anforderungen an die Auswahl der Geruchsstoffe wurden die folgenden Kandidaten für die nächste Validerungsstufe – den Stabilitätstest – ausgewählt: *n*-Butanol und Tetrahydrothiophen, da hier der Geruchsschwellenwert auf einer vergleichsweise belastbaren Grundlage steht, ferner *n*-Amylacetat und (*R*)-(+)-Limonen als zusätzliche Verbindungen, mit denen sich ein großer Konzentrationsbereich abdecken lässt. Zugleich erfüllt diese Auswahl das angestrebte Ziel, im Ringversuch möglichst verschiedene Substanzen anzubieten, da hier ein klassisches Lösungsmittel, eine Schwefelverbindung, ein Alkylester sowie ein Terpen vertreten sind.

### 2.5.2 Stabilitätstest

Mit den vier Verbindungen *n*-Butanol, Tetrahydrothiophen (als 1% (V/V) Lösung in Ethanol), *n*-Amylacetat und (*R*)-(+)-Limonen wurde in Zusammenarbeit mit Odournet GmbH ein Stabilitätstest durchgeführt. Ziel des Stabilitätstests war es auszuschließen, dass eine Veränderung der Prüfatmosphäre beim Durchgang durch die Emissionsanlage auftritt.

Dazu wurden die Stoffe unter den geplanten Ringversuchsbedingungen in der ESA dosiert und es wurden zeitgleich Proben im 1. und im 3. Stockwerk genommen. Die Proben wurden somit an der untersten und an der obersten verfügbaren Messöffnung genommen, wodurch die Substanzen bei der Probenahme jeweils den kürzesten und den längsten möglichen Zeitraum in der ESA verbracht haben. Für die Auswertung wurden auf jeder Ebene Doppelbestimmungen durchgeführt und aus deren zwei Ergebnissen der geometrische Mittelwert gebildet. Ein Vergleich der Olfaktometrieergebnisse dieser Messungen sollte hier Rückschlüsse auf die Stabilität der Verbindungen in der ESA zulassen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

**Tabelle 1: Ergebnisse des olfaktometrischen Stabilitätstests ausgewählter Verbindungen**

Verbindung	Geruchskonzentration 1. OG [ $\text{GE}_E/\text{m}^3$ ] (geom. Mittelw. Doppelbest.)	Geruchskonzentration 3. OG [ $\text{GE}_E/\text{m}^3$ ] (geom. Mittelw. Doppelbest.)	Differenz der dekadischen Logarithmen
<i>n</i> -Amylacetat	2896	2981	0,013
<i>n</i> -Butanol	627	627	0,000
( <i>R</i> )-(+)-Limonen	592	664	0,050
Tetrahydrothiophen	1407	1625	0,063

Der Stabilitätstest wurde für eine Komponente als bestanden gewertet, wenn die Differenz der Logarithmen der geometrischen Mittelwerte kleiner war als das geplante Präzisionskriterium für die Ringversuche von 0,10. Diese Bedingung wurde für alle vier Verbindungen erfüllt.

Eine zusätzliche Untersuchung der Stabilität der Verbindungen in der ESA wurde mittels Absorption der Stoffe auf Aktivkohle und anschließender gaschromatographischer Analyse (gemäß DIN EN 13649 [10]) durchgeführt. Die Chromatogramme der verschiedenen Proben zeigten identische Peakverteilungen und -größen, die stoffliche Zusammensetzung hat sich somit bei keiner der Komponenten durch die Dosierung oder den Transport im Volumenstrom durch die ESA verändert. Die gemessenen Massenkonzentrationen der Geruchsstoffe sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 2: Ergebnisse des gaschromatographischen Stabilitätstests ausgewählter Verbindungen**

Verbindung	Massenkonzentration 1. OG [mg/m <sup>3</sup> ] (Mittelwert Dreifachbest.)	Massenkonzentration 3. OG [mg/m <sup>3</sup> ] (Mittelwert Dreifachbest.)	Differenz der dekadischen Logarithmen
<i>n</i> -Amylacetat	72,22	71,63	0,0035
<i>n</i> -Butanol	131,66	130,75	0,0030
( <i>R</i> )-(+)-Limonen	122,22	120,06	0,0050
Tetrahydrothiophen	0,868	0,866	0,0008

Für die Auswertung wurden auf jeder Ebene Dreifachbestimmungen durchgeführt und aus deren Ergebnissen Mittelwerte gebildet. Der Stabilitätstest wurde für eine Komponente als bestanden gewertet, wenn die Differenz der Logarithmen der geometrischen Mittelwerte kleiner war als 30% des geplanten Präzisionskriteriums für die Ringversuche, also kleiner als 0,03. Diese Bedingung wurde für alle vier Verbindungen eindeutig erfüllt.

### 3. Organisatorische Informationen

Im Berichtsjahr 2015 wurden zwei Ringversuche für Geruchsmessungen („Stoffbereich 0“ der Anlage 1 der 41. BImSchV) veranstaltet. Dazu wurden alle in Deutschland nach §29b BImSchG für Geruchsmessungen bekanntgegebenen Messinstitute zur Teilnahme eingeladen. Interesse an einer Teilnahme äußerten daraufhin 16 Standorte.

Die Bezeichnung der Ringversuche, die zugehörigen Termine und die Anzahl der Teilnehmer sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen:

**Tabelle 3: Geruchs-Ringversuche des HLUG 2015**

Bezeichnung des Ringversuches	Termin	Anzahl der Teilnehmer
RV 4290	27.10.2015	9
RV 4300	29.10.2015	7

Diese Ringversuche wurden unter folgenden Randbedingungen geplant und durchgeführt:

- Die Probenahmen finden für alle Teilnehmer gleichzeitig statt.
- Die Probenahme und Auswertung der Proben wird gemäß DIN EN 13725 bzw. VDI 3884 Blatt 1 [11] durchgeführt.
- Die Probenahmedauer beträgt 10 Minuten pro Messung.
- Es werden nacheinander vier verschiedene Geruchsstoffe verwendet, darunter *n*-Butanol.
- Zu jeder Komponente werden 3 Messungen bei vergleichbarer Konzentration durchgeführt.
- Die dosierten Geruchskonzentrationen liegen zwischen 500 und 5000 GE<sub>E</sub>/m<sup>3</sup>.
- Alle Messergebnisse sind in GE<sub>E</sub>/m<sup>3</sup> (Geruchseinheiten pro Kubikmeter) als ganze Zahlen und bezogen auf den olfaktorischen Normzustand, feucht (20 °C, 1013 mbar) anzugeben.
- Die Auswertung der Geruchsproben erfolgt vor Ort in Kassel, die Ergebnisse sind noch am selben Tag vor Ort an den Veranstalter zu übergeben.

Die Ringversuche wurden vom Dezernat I3 (Luftreinhaltung, Emissionen) des Hessischen Landesamtes für Umwelt und Geologie durchgeführt. Ort der Ringversuchsdurchführung ist:

Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie  
Ludwig-Mond-Str. 33  
34121 Kassel  
Tel.: 0561 – 2000 137  
Fax: 0561 – 2000 225  
Email: [emission@hlug.hessen.de](mailto:emission@hlug.hessen.de)

Derzeit fachlich verantwortlich für die Durchführung der Ringversuche sind:

Dr. Dominik Wildanger, Dr. Jens Cordes und Benno Stoffels.

Da derzeit noch keine verbindlichen LAI-Durchführungsbestimmungen für Geruchs-Emissionsringversuche existieren, wurden die Ringversuche nach den im „Merkblatt für Ringversuchsteilnehmer – Ablauf des Ringversuchs zur Ermittlung von Geruchsemissionen an der Emissionssimulationsanlage (ESA)“ vom 19.05.2015 definierten Vorgaben geplant und durchgeführt. Dieses Merkblatt wurde den Teilnehmern zusammen mit ihrer Einladung zugesandt.

## 4. Durchführung der Ringversuche

### 4.1 Ablauf der Messungen

#### 4.1.1 Ermittlung der Randbedingungen

Im Rahmen des Ringversuches waren folgende Randbedingungen zu erfassen:

- Auswahl normkonformer Messpunkte
- Ermittlung des Geschwindigkeitsprofils im Querschnitt an zwei Messachsen
- Luftdruck in Höhe der Messebene
- Temperatur im Messkanal
- Wasserdampfanteil (Feuchte im Messkanal)
- Berechnung des Volumenstromes

Die Messergebnisse für die Abgasrandbedingungen waren im Rahmen der Ergebnismitteilung einzureichen.

#### 4.1.2 Durchführung der Probenahme

Die Probenahmen fanden während der Ringversuche unter folgenden Bedingungen statt:

- gleichzeitige Probenahme für alle Teilnehmer
- Probenahme und Auswertung der Proben gemäß DIN EN 13725 bzw. VDI 3884 Blatt 1
- Probenahmedauer: 10 Minuten.
- Jeweils drei Probenahmen mit den Geruchsstoffen (*R*)-(+)-Limonen, *n*-Butanol, *n*-Amylacetat und Tetrahydrothiophen.
- Zu jeder Komponente wurden 3 Messungen bei vergleichbarer Konzentration durchgeführt.
- Jeder Austausch von Ergebnissen mit anderen Teilnehmern ist unzulässig, ebenso die Vergabe der Analysen im Unterauftrag an ein anderes Unternehmen.
- Die Belegung der Messebenen und Messöffnungen wurde vom Personal des HLUG vor Ort festgelegt.

#### 4.1.3 Riechraum

Die Auswertung der Geruchsproben erfolgte mit Ausnahme eines Teilnehmers vor Ort in Kassel. Dazu konnte ein mobiler Riechraum oder ein anderer geeigneter Raum (z. B. ein Raum des HLUG oder ein in der Nähe gemieteter Seminarraum) genutzt werden. Die Zuordnung der verfügbaren Räume vor Ort nahm das HLUG vor. Die Proben des einzigen Teilnehmers, der die Olfaktometrie nicht vor Ort durchführte, wurden in versiegelten Behältern verpackt und per Kurier an den Standort des Teilnehmers gebracht. Dort wurden die Behälter unter Aufsicht eines HLUG-Mitarbeiters geöffnet und analysiert.

Die Sicherstellung der Anforderungen der DIN EN 13725 sowie VDI 3884 an den verwendeten Riechraum oblag in jedem Fall dem Teilnehmer. Dazu hatten die Teilnehmer im Vorfeld die Gelegenheit zur Besichtigung.

#### 4.1.4 Übermittlung der Ergebnisse

Für die Ergebnisabgabe erhielten die Teilnehmer vor Ort USB-Sticks mit einer Excel-Datei. In dieser Datei waren alle abzugebenden Informationen und Messwerte einzutragen. Die vollständig ausgefüllte Ergebnisdatei war bis spätestens 19:00 Uhr beim Veranstalter abzugeben. Das Dokument wurde vor Ort ausgedruckt, mit der aktuellen Uhrzeit versehen und vom Teilnehmer sowie einem HLUG-Mitarbeiter unterschrieben. Eine Kopie dieses Ausdrucks erhielt der Teilnehmer als Beleg der rechtzeitigen Ergebnisabgabe sowie als Nachweis über die eingereichten Ergebnisse.

## 4.2 Auswertung der Ringversuche

Die Auswertung der Ringversuche erfolgte gemäß den im „Merkblatt für Ringversuchsteilnehmer – Ablauf des Ringversuchs zur Ermittlung von Geruchsemissionen an der Emissionssimulationsanlage (ESA)“ vom 19.05.2015 definierten Vorgaben.

### 4.2.1 Berechnung von z-Scores

Die Auswertung des Ringversuchs erfolgte in Anlehnung an das z-Score Verfahren. Dazu wurde für den  $i$ -ten Messwert der  $k$ -ten Komponente  $x_{ik}$  ein z-Score-Wert  $z_{ik}$  auf Basis der logarithmierten Werte ermittelt:

$$z_{ik} = \frac{1}{\sigma_k} \log_{10} \left( \frac{x_{ik}}{X_{ik}} \right) \quad (1)$$

Hierbei ist  $X_{ik}$  der Schätzwert für den wahren Wert der entsprechenden Dosierung und  $\sigma_k$  die Präzisionsvorgabe. Der Schätzwert für den wahren Wert wurde aus der dosierten Massenkonzentration  $c_{ik}$  und dem Geruchsschwellenwert  $c_{0,k}$  der Komponente berechnet:

$$X_{ik} = \frac{c_{ik}}{c_{0,k}} \text{GE}_E/\text{m}^3 \quad (2)$$

Die dosierte Massenkonzentration  $c_{ik}$  wurde für jede Messung aus den Messdaten der Dosieranlage sowie dem Volumenstrom hergeleitet. Der Geruchsschwellenwert  $c_{0,k}$  beträgt für die Komponente  $n$ -Butanol  $c_0 = 123 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Für alle anderen Komponenten wurden Werte aus den Ergebnissen der Ringversuchsteilnehmer als robuster Median (DIN ISO 13528) der logarithmierten Werte hergeleitet. Dabei wurden nur Messwerte von solchen Teilnehmern berücksichtigt, die über eine Akkreditierung für olfaktometrische Messungen verfügen und im selben Ringversuch die Komponente  $n$ -Butanol erfolgreich bestanden haben. Die Präzisionsvorgabe beträgt  $\sigma_k = 0,10$  für alle Komponenten, es sei denn die Bedingung

$$\sigma_k \geq \frac{1}{0,3} \cdot \log_{10}(1 + u_{rel}(X_k)) \quad (3)$$

erfordert gemäß DIN ISO 13528 einen höheren Wert. Eine solche Anhebung des Präzisionskriteriums ist erforderlich, wenn eine hohe Streuung der Teilnehmerergebnisse keine Berechnung eines eindeutigen Konsenswertes zulässt. Die damit verbundene hohe relative Unsicherheit des wahren Werts  $u_{rel}(X_k)$  führt in einem solchen Fall für die meisten Teilnehmer zur Berechnung von unangemessen niedrigen z-Scores.

#### 4.2.2 Bewertungsschema

Für die Interpretation der ermittelten z-Score Werte gilt folgendes Schema:

$z_{ik} \leq 2$	Ergebnis akzeptabel
$2 < z_{ik} < 3$	Ergebnis fragwürdig
$z_{ik} \geq 3$	Ergebnis unzureichend

Generell sollte bei jedem Ergebnis, das mit einem z-Score von mehr als zwei bewertet wurde, eine Ursachenforschung betrieben werden.

Für die weitere Auswertung wurden die Beträge der z-Scores der Ergebnisse der  $n$  Messungen einer Komponente gemittelt:

$$z_k = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |z_{ik}| \quad (4)$$

Eine Komponente wurde dann erfolgreich bestimmt, wenn

$$z_k < 3 \quad (5)$$

erfüllt ist. In diesem Fall wurde die Komponente als „bestanden“ bewertet. Ist  $z_k \geq 3$ , oder wurden keine Messergebnisse fristgemäß abgegeben, wurde die Komponente als „nicht bestanden“ bewertet.

Der Ringversuch wurde insgesamt als „bestanden“ bewertet, wenn alle Komponenten erfolgreich bestimmt wurden. Wurde mindestens eine Komponente als „nicht bestanden“ bewertet, wurde auch das Gesamtergebnis als „nicht bestanden“ bewertet.

Sind bei der Probenahme oder dem anschließenden Probenhandling Probleme aufgetreten, die im Normalfall zu einem Verwerfen der Ergebnisse geführt hätten, so konnte der Ringversuchsteilnehmer eine Streichung einzelner Ergebnisse beim HLUG beantragen. Bei den hier ausgewerteten Ringversuchen wurde diese Möglichkeit von keinem der Teilnehmer in Anspruch genommen.

### 4.2.3 Dosierte Massenkonzentrationen

Die während der verschiedenen Probenahmen dosierten Massenkonzentrationen der Geruchsstoffe, bezogen auf den olfaktometrischen Normzustand (20 °C, 1013,15 mbar, feucht), sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 4: Dosierte Massenkonzentrationen**

Ringversuch	Komponente	Probenahme	Massenkonzentration C <sub>NZ,olf</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]
RV 4290	(R)-(+)-Limonen	1	182,75
		2	181,21
		3	180,04
	n-Butanol	4	72,42
		5	72,84
		6	72,99
	n-Amylacetat	7	83,77
		8	83,40
		9	83,23
	Tetrahydrothiophen	10	0,615
		11	0,606
		12	0,596
RV 4300	(R)-(+)-Limonen	1	187,49
		2	186,55
		3	186,09
	n-Butanol	4	73,57
		5	73,88
		6	73,93
	n-Amylacetat	7	84,31
		8	84,30
		9	84,43
	Tetrahydrothiophen	10	0,578
		11	0,578
		12	0,578

### 4.2.4 Geruchsschwellenwerte

Entsprechend des im „Merkblatt für Ringversuchsteilnehmer – Ablauf des Ringversuchs zur Ermittlung von Geruchsemissionen an der Emissionssimulationsanlage (ESA)“ vom 19.05.2015 beschriebenen Verfahrens wurden die Konsenswerte der Geruchsschwellen von (R)-(+)-Limonen, n-Amylacetat und Tetrahydrothiophen aus den Messergebnissen von 13 der 16 Teilnehmer berechnet, die Messergebnisse der Teilnehmer 4417, 5120 und 6683 wurden aufgrund unzureichender Ergebnisse bei der Komponente n-Butanol (siehe Abschnitt 5) nicht berücksichtigt.

Eine Auflistung der Einzelwerte der aus den Teilnehmerergebnissen und der jeweils dosierten Massenkonzentration berechneten Geruchsschwellenwerte ist in der folgenden Tabelle zu finden. Die „Messungs-ID“ setzt sich dabei aus der Ringversuchsbezeichnung, dem Buchstabencode der Komponente, der Messungsnummer für diese Komponente (für jede Komponente und jeden Ringversuch Zahlen von 1 bis 3) und dem Teilnehmer-ID-Code zusammen. Der Code „RLI“ steht dabei für (R)-(+)-Limonen, „AAC“ für *n*-Amylacetat und „THT“ für Tetrahydrothiophen.

**Tabelle 5: Aus den Teilnehmerergebnissen ermittelte Geruchsschwellenwerte**

Messungs-ID	Geruchsschwellenwert $c_0$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	dekadischer Log. der Geruchsschwelle $\log_{10}(c_0)$ [ $\log_{10}(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ ]
4290-RLI-3-9809	37,8	1,578
4300-RLI-2-1679	43,0	1,633
4290-RLI-2-9809	47,6	1,678
4300-RLI-1-1679	51,4	1,711
4300-RLI-3-1679	54,0	1,733
4290-RLI-1-9809	63,7	1,804
4300-RLI-1-3376	72,7	1,861
4290-RLI-2-8278	78,8	1,897
4290-RLI-1-3401	79,5	1,900
4300-RLI-3-3376	80,9	1,908
4290-RLI-3-3401	81,8	1,913
4290-RLI-2-3401	82,4	1,916
4300-RLI-2-3376	86,0	1,934
4290-RLI-3-8278	87,9	1,944
4290-RLI-2-4866	90,6	1,957
4300-RLI-1-3151	91,5	1,962
4290-RLI-2-9267	93,7	1,972
4290-RLI-1-8278	94,5	1,976
4290-RLI-3-4866	95,4	1,979
4290-RLI-1-9267	101,6	2,007
4290-RLI-1-4866	102,6	2,011
4300-RLI-3-3151	108,1	2,034
4290-RLI-3-8997	110,6	2,044
4300-RLI-2-3151	114,8	2,060
4290-RLI-1-8997	119,6	2,078
4300-RLI-3-4141	128,5	2,109
4290-RLI-1-3725	138,6	2,142
4290-RLI-3-9267	147,8	2,170
4300-RLI-2-4141	153,2	2,185
4300-RLI-1-4141	153,9	2,187
4290-RLI-2-3725	154,2	2,188
4290-RLI-3-3725	162,2	2,210
4290-RLI-2-8997	176,3	2,246
4290-RLI-1-3504	224,8	2,352
4290-RLI-2-3504	280,9	2,449
4300-RLI-2-6730	280,9	2,449
4300-RLI-1-6730	282,4	2,451
4290-RLI-3-3504	295,6	2,471
4300-RLI-3-6730	333,5	2,523

Messungs-ID	Geruchsschwellenwert $c_0$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	dekadischer Log. der Geruchsschwelle $\log_{10}(c_0)$ [ $\log_{10}(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ ]
4290-AAC-1-8997	13,7	1,135
4290-AAC-2-8997	16,4	1,216
4290-AAC-3-8997	19,7	1,296
4290-AAC-2-9267	20,4	1,309
4290-AAC-1-9267	21,7	1,336
4300-AAC-1-1679	21,8	1,339
4290-AAC-1-4866	22,2	1,346
4290-AAC-2-8278	22,9	1,359
4300-AAC-2-1679	24,5	1,389
4300-AAC-3-1679	24,5	1,389
4290-AAC-3-4866	24,7	1,393
4290-AAC-2-4866	26,3	1,419
4290-AAC-1-8278	28,9	1,461
4300-AAC-1-4141	29,1	1,464
4290-AAC-3-3504	30,0	1,477
4290-AAC-2-3504	30,1	1,478
4290-AAC-3-9267	30,4	1,483
4290-AAC-3-8278	32,3	1,509
4300-AAC-2-4141	37,8	1,577
4290-AAC-1-3504	38,6	1,587
4300-AAC-2-3151	38,8	1,589
4290-AAC-3-9809	39,7	1,598
4300-AAC-3-3151	41,2	1,615
4300-AAC-1-3151	43,6	1,640
4300-AAC-3-4141	45,0	1,653
4290-AAC-2-9809	50,3	1,701
4290-AAC-2-3725	71,2	1,852
4290-AAC-1-9809	75,4	1,877
4290-AAC-1-3725	80,2	1,904
4290-AAC-3-3725	84,3	1,926
4300-AAC-1-6730	97,9	1,991
4290-AAC-1-3401	106,0	2,025
4290-AAC-2-3401	117,5	2,070
4300-AAC-2-6730	127,0	2,104
4300-AAC-3-6730	151,3	2,180
4290-AAC-3-3401	177,1	2,248
4300-AAC-1-3376	195,6	2,291
4300-AAC-2-3376	293,7	2,468
4300-AAC-3-3376	294,2	2,469
4290-THT-3-8997	0,234	-0,631
4300-THT-3-4141	0,237	-0,625
4290-THT-2-8997	0,269	-0,570
4290-THT-1-8997	0,271	-0,567
4290-THT-1-9267	0,283	-0,548
4300-THT-2-1679	0,299	-0,525
4290-THT-1-3504	0,300	-0,522
4300-THT-2-4141	0,308	-0,512
4290-THT-3-9267	0,309	-0,511
4290-THT-1-4866	0,345	-0,462
4290-THT-3-3504	0,346	-0,461

Messungs-ID	Geruchsschwellenwert $c_0$ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	dekadischer Log. der Geruchsschwelle $\log_{10}(c_0)$ [ $\log_{10}(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ ]
4290-THT-3-4866	0,355	-0,450
4300-THT-1-4141	0,356	-0,449
4290-THT-2-9267	0,373	-0,429
4290-THT-2-3504	0,395	-0,404
4290-THT-2-4866	0,404	-0,393
4290-THT-3-8278	0,412	-0,385
4300-THT-2-6730	0,435	-0,361
4300-THT-1-6730	0,474	-0,324
4300-THT-3-6730	0,474	-0,324
4300-THT-1-1679	0,503	-0,299
4300-THT-3-1679	0,503	-0,299
4290-THT-1-3401	0,512	-0,290
4290-THT-2-8278	0,527	-0,278
4300-THT-2-3151	0,532	-0,274
4300-THT-1-3376	0,532	-0,274
4290-THT-2-3401	0,551	-0,259
4290-THT-1-8278	0,567	-0,247
4290-THT-3-3401	0,621	-0,207
4300-THT-1-3151	0,633	-0,198
4290-THT-1-9809	0,648	-0,188
4300-THT-3-3151	0,753	-0,123
4300-THT-2-3376	0,753	-0,123
4300-THT-3-3376	0,753	-0,123
4290-THT-1-3725	1,116	0,048
4290-THT-3-9809	1,200	0,079
4290-THT-2-9809	1,291	0,111
4290-THT-3-3725	1,331	0,124
4290-THT-2-3725	1,349	0,130

Die Konsenswerte der Geruchsschwellenwerte für (R)-(+)-Limonen, *n*-Amylacetat und Tetrahydrothiophen, ermittelt über den robusten Median der logarithmierten Werte gemäß DIN ISO 13528 (Algorithmus A) sowie deren Unsicherheiten sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

**Tabelle 6: Konsenswerte der aus Teilnehmerergebnissen ermittelte Geruchsschwellenwerte**

Komponente	robuster Median [ $\log_{10}(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ ]	Unsicherheit des robusten Medians [ $\log_{10}(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ ]	Geruchsschwellenwert [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	Unsicherheitsbereich [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]
(R)-(+)-Limonen	2,0256	0,0427	106	96,1 – 117
<i>n</i> -Amylacetat	1,6440	0,0689	44,1	37,6 – 51,6
Tetrahydrothiophen	-0,3267	0,0410	0,471	0,429 – 0,518

Eine Darstellung der logarithmierten Geruchsschwellenwerte in Form eines Kernel density plot bietet die folgende Abbildung.

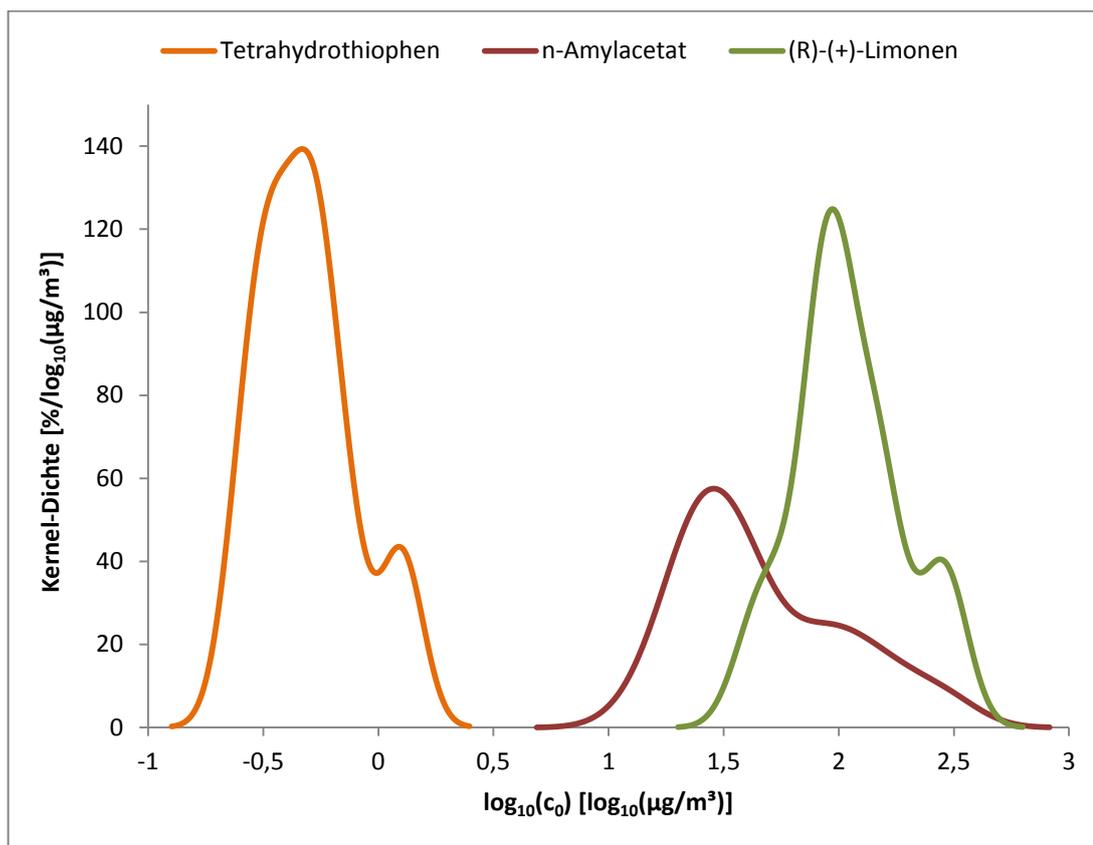


Abbildung 2 Kernel density plot der ermittelten Geruchsschwellenwerte

Die folgenden 3 Abbildungen stellen die aus den Teilnehmerergebnissen ermittelten Geruchsschwellenwerte sowie deren Auswertung gemäß DIN ISO 13528 (Algorithmus A) graphisch dar.

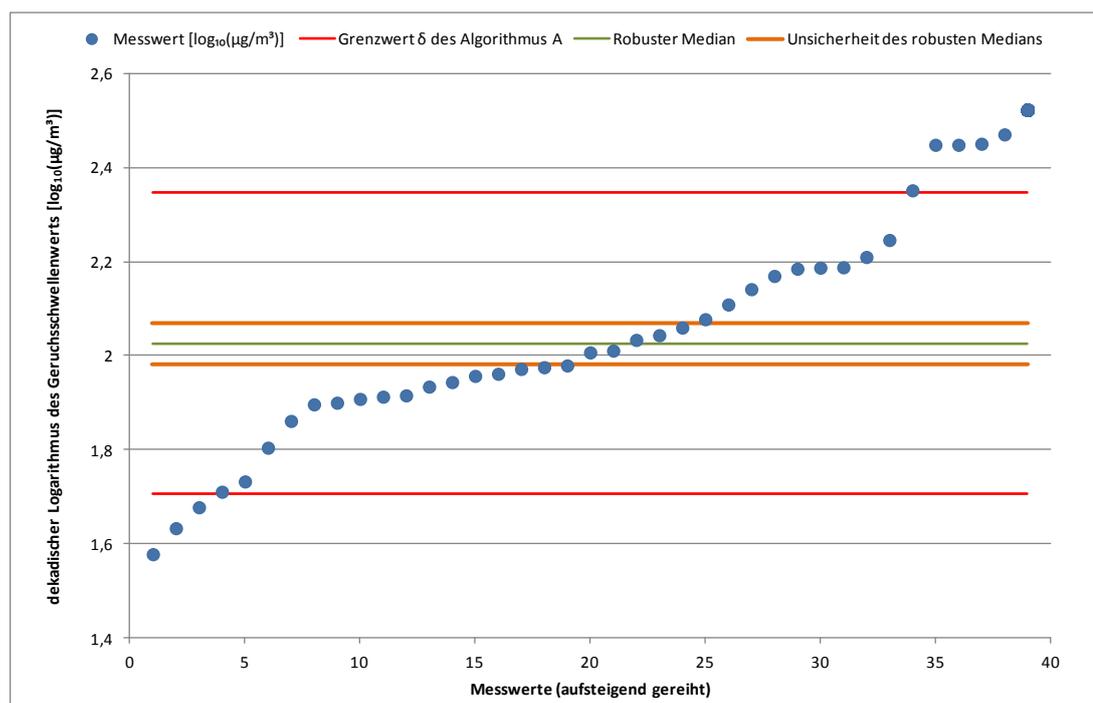


Abbildung 3 Ermittlung des robusten Medians des Geruchsschwellenwerts von (R)-(+)-Limonen

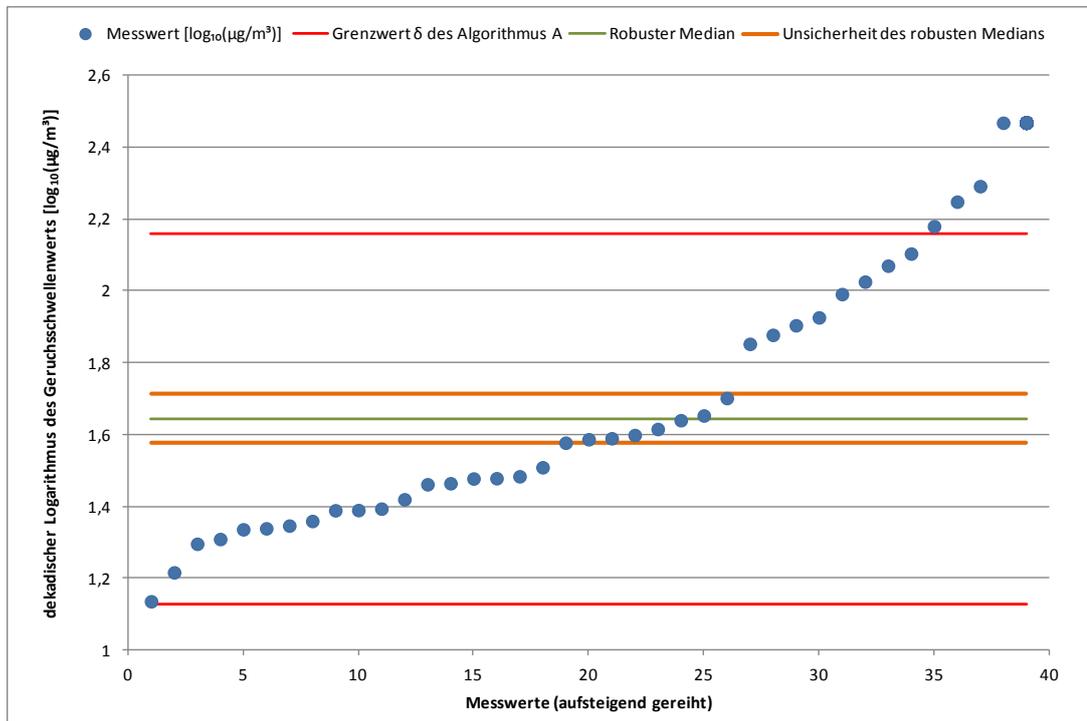


Abbildung 4 Ermittlung des robusten Medians des Geruchsschwellenwerts von *n*-Amylacetat

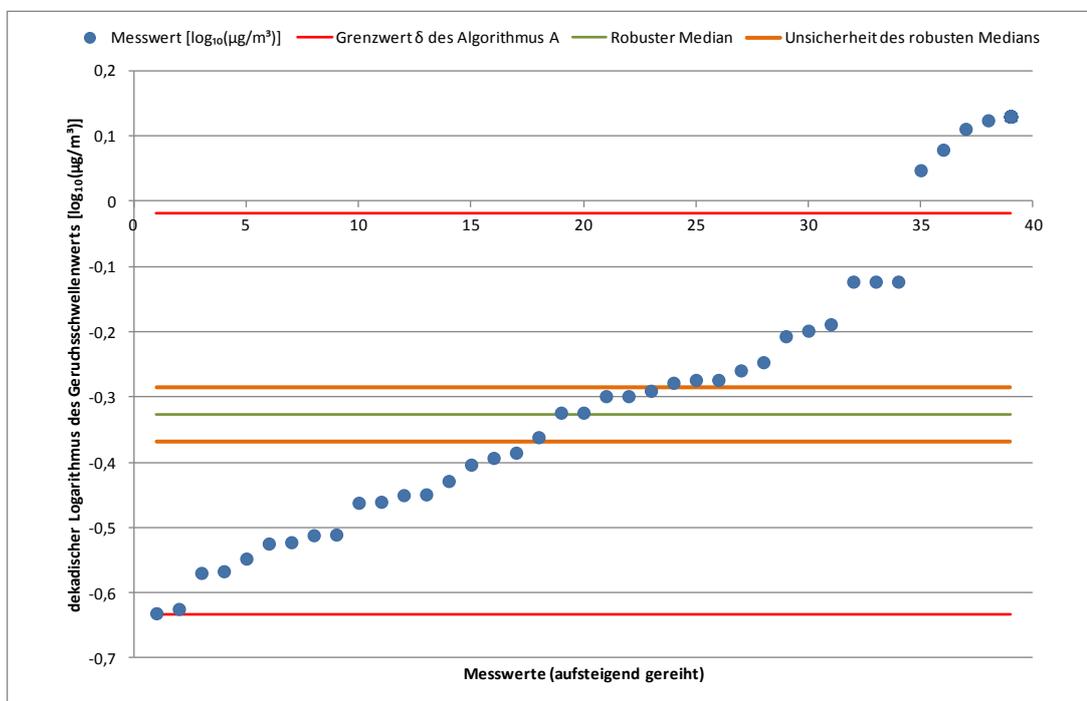


Abbildung 5 Ermittlung des robusten Medians des Geruchsschwellenwerts von Tetrahydrothiophen

#### 4.2.5 Präzisionsvorgaben

Entsprechend des im „Merkblatt für Ringversuchsteilnehmer – Ablauf des Ringversuchs zur Ermittlung von Geruchsemissionen an der Emissionssimulationsanlage (ESA)“ vom 19.05.2015 beschriebenen Verfahrens wurde die Unsicherheit der Geruchsschwellenwerte  $u_{rel}(c_{0,k})$  von (R)-(+)-Limonen, *n*-Amylacetat und Tetrahydrothiophen gemäß Gleichung 3 mit der geplanten Präzisionsvorgabe abgeglichen. Für jede dieser drei Komponenten musste aufgrund der hohen Streuung der Teilnehmerergebnisse die Präzisionsvorgabe angehoben werden, um den Anforderungen der DIN ISO 13528 zu entsprechen. Die Präzisionsvorgaben wurden jeweils auf den nächsten Wert mit zwei Nachkommastellen angehoben, der Gleichung 3 erfüllt. Die Unsicherheit der Massenkonzentration  $u_{rel}(c_k)$  betrug für alle Komponenten 1,01% des Sollwertes. Die relative Unsicherheit des wahren Wertes  $u_{rel}(X_k)$  wurde gemäß

$$u_{rel}(X_k) = \sqrt{u_{rel}(c_k)^2 + u_{rel}(c_{0,k})^2} \quad (6)$$

berechnet. Da sich die Unsicherheit des Geruchsschwellenwerts auf den Logarithmus bezieht und somit unterschiedliche Abweichungen nach oben und nach unten hat, wurde die obere Grenze des Unsicherheitsbereichs für die Berechnung von  $u_{rel}(c_{0,k})$  herangezogen. Die erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

**Tabelle 7: Berechnung der Präzisionsvorgaben**

Komponente	$u_{rel}(c_{0,k})$ [%]	$u_{rel}(X_k)$ [%]	Minimalwert für $\sigma_k$	Verwendeter Wert für $\sigma_k$
(R)-(+)-Limonen	10,34	10,38	0,1430	0,15
<i>n</i> -Butanol	-	1,01	0,0145	0,10
<i>n</i> -Amylacetat	17,20	17,23	0,2301	0,24
Tetrahydrothiophen	9,90	9,95	0,1374	0,14

Konsequenz dieser Anhebung der Präzisionsvorgaben ist eine teilweise deutliche Verschiebung der Grenzen verschiedener z-Scores. Die mit den geänderten Präzisionsvorgaben einzuhaltenden Werte (ausgedrückt als Anteil des Sollwerts) zum Erreichen eines bestimmten z-Scores sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 8: Grenzen verschiedener z-Scores der Komponenten**

Komponente	z-Score = 1		z-Score = 2		z-Score = 3	
	untere Grenze	obere Grenze	untere Grenze	obere Grenze	untere Grenze	obere Grenze
(R)-(+)-Limonen	71%	141%	50%	200%	35%	282%
<i>n</i> -Butanol	79%	126%	63%	158%	50%	200%
<i>n</i> -Amylacetat	58%	174%	33%	302%	19%	525%
Tetrahydrothiophen	72%	138%	52%	191%	38%	263%

## 5. Ergebnisse

### 5.1 Einzelergebnisse

In den folgenden Tabellen und Abbildungen sind die von den Teilnehmern gemessenen Geruchskonzentrationen und die Abweichung dieser Werte von den Sollwerten nach Komponenten getrennt aufgelistet bzw. dargestellt. Die Tabellen sind dabei nach Ringversuch und ID-Code sortiert, die Ergebnisse in den Abbildungen sind nach Teilnehmern sortiert aufsteigend nach dem geometrischen Mittelwert der Einzelergebnisse der Teilnehmer gereiht, wobei die Einzelergebnisse ebenfalls bei jedem Teilnehmer aufsteigend gereiht wurden.

**Tabelle 9: Ergebnisse für die Komponente (R)-(+)-Limonen**

Ring-versuch	ID-Code	Messung Nr.	Sollwert [GE <sub>E</sub> /m <sup>3</sup> ]	Messwert [GE <sub>E</sub> /m <sup>3</sup> ]	z-Score	rel. Abw. [%]	rel. Abw. [dB <sub>00</sub> ]
RV 4290	3401	1	1724	2300	0,83	33,4	1,25
RV 4290	3401	2	1710	2200	0,73	28,7	1,09
RV 4290	3401	3	1698	2200	0,75	29,6	1,12
RV 4290	3504	1	1724	813	-2,18	-52,8	-3,26
RV 4290	3504	2	1710	645	-2,82	-62,3	-4,23
RV 4290	3504	3	1698	609	-2,97	-64,1	-4,45
RV 4290	3725	1	1724	1319	-0,78	-23,5	-1,16
RV 4290	3725	2	1710	1175	-1,09	-31,3	-1,63
RV 4290	3725	3	1698	1110	-1,23	-34,6	-1,85
RV 4290	4866	1	1724	1782	0,10	3,4	0,14
RV 4290	4866	2	1710	2000	0,45	17,0	0,68
RV 4290	4866	3	1698	1888	0,31	11,2	0,46
RV 4290	5120	1	1724	4238	2,60	145,8	3,91
RV 4290	5120	2	1710	3775	2,29	120,8	3,44
RV 4290	5120	3	1698	3364	1,98	98,1	2,97
RV 4290	8278	1	1724	1933	0,33	12,1	0,50
RV 4290	8278	2	1710	2299	0,86	34,4	1,29
RV 4290	8278	3	1698	2048	0,54	20,6	0,81
RV 4290	8997	1	1724	1528	-0,35	-11,4	-0,52
RV 4290	8997	2	1710	1028	-1,47	-39,9	-2,21
RV 4290	8997	3	1698	1628	-0,12	-4,1	-0,18
RV 4290	9267	1	1724	1798	0,12	4,3	0,18
RV 4290	9267	2	1710	1933	0,35	13,0	0,53
RV 4290	9267	3	1698	1218	-0,96	-28,3	-1,44
RV 4290	9809	1	1724	2867	1,47	66,3	2,21
RV 4290	9809	2	1710	3805	2,32	122,5	3,47
RV 4290	9809	3	1698	4757	2,98	180,2	4,47
RV 4300	1679	1	1769	3649	2,10	106,3	3,14
RV 4300	1679	2	1760	4340	2,61	146,6	3,92
RV 4300	1679	3	1756	3444	1,95	96,1	2,93
RV 4300	3151	1	1769	2048	0,42	15,8	0,64
RV 4300	3151	2	1760	1625	-0,23	-7,7	-0,35
RV 4300	3151	3	1756	1722	-0,06	-1,9	-0,08
RV 4300	3376	1	1769	2580	1,09	45,8	1,64
RV 4300	3376	2	1760	2170	0,61	23,3	0,91
RV 4300	3376	3	1756	2299	0,78	30,9	1,17
RV 4300	4141	1	1769	1218	-1,08	-31,1	-1,62
RV 4300	4141	2	1760	1218	-1,07	-30,8	-1,60
RV 4300	4141	3	1756	1448	-0,56	-17,5	-0,84
RV 4300	4417	1	1769	2580	1,09	45,8	1,64
RV 4300	4417	2	1760	2580	1,11	46,6	1,66
RV 4300	4417	3	1756	2435	0,95	38,7	1,42
RV 4300	6683	1	1769	2048	0,42	15,8	0,64
RV 4300	6683	2	1760	1825	0,11	3,7	0,16
RV 4300	6683	3	1756	1722	-0,06	-1,9	-0,08
RV 4300	6730	1	1769	664	-2,84	-62,5	-4,26
RV 4300	6730	2	1760	664	-2,82	-62,3	-4,23
RV 4300	6730	3	1756	558	-3,32	-68,2	-4,98

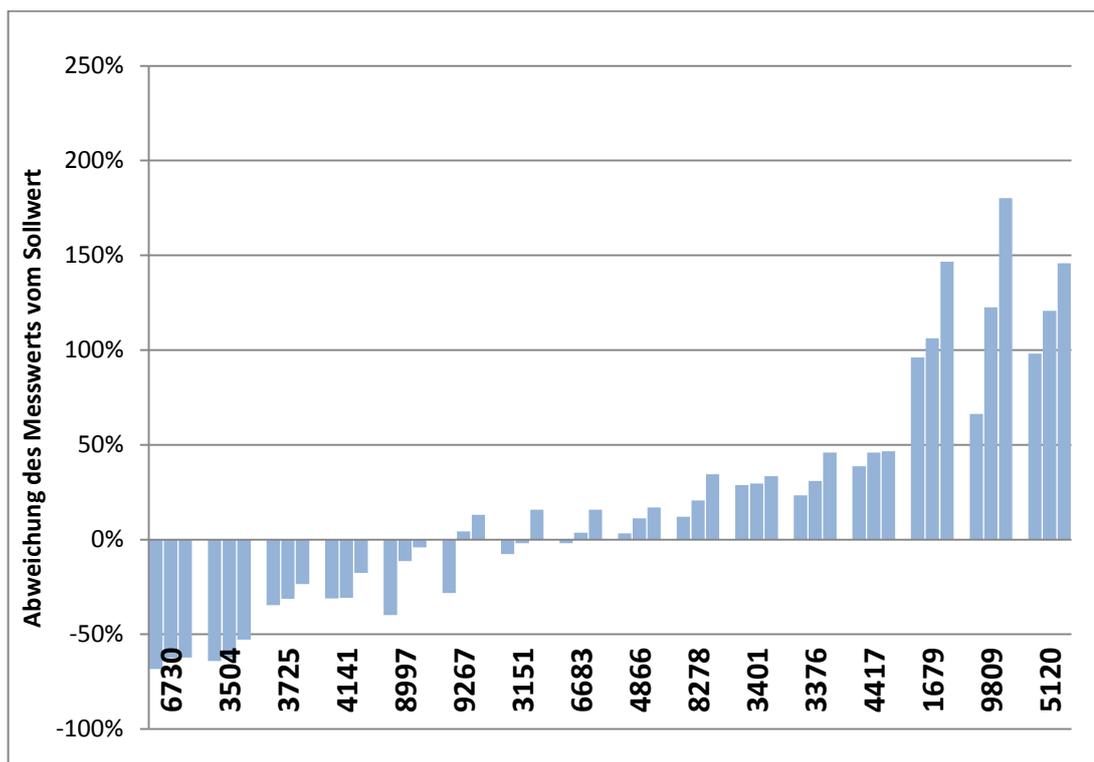


Abbildung 6 Abweichungen vom Sollwert (in %) für die Komponente (R)-(+)-Limonen

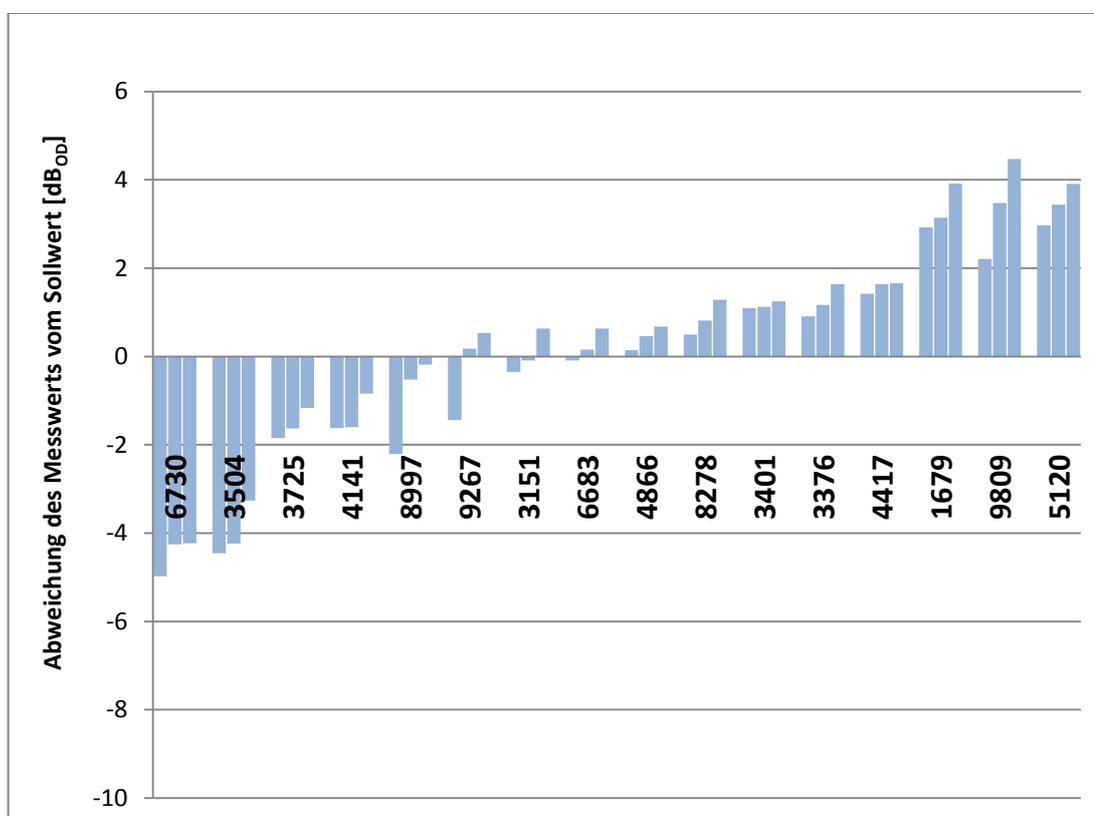


Abbildung 7 Abweichungen vom Sollwert (in dB<sub>Od</sub>) für die Komponente (R)-(+)-Limonen

**Tabelle 10: Ergebnisse für die Komponente *n*-Butanol**

Ring-versuch	ID-Code	Messung Nr.	Sollwert [GE <sub>E</sub> /m <sup>3</sup> ]	Messwert [GE <sub>E</sub> /m <sup>3</sup> ]	z-Score	rel. Abw. [%]	rel. Abw. [dB <sub>00</sub> ]
RV 4290	3401	1	589	560	-0,22	-4,9	-0,22
RV 4290	3401	2	592	540	-0,40	-8,8	-0,40
RV 4290	3401	3	593	530	-0,49	-10,6	-0,49
RV 4290	3504	1	589	912	1,90	54,8	1,90
RV 4290	3504	2	592	813	1,38	37,3	1,38
RV 4290	3504	3	593	767	1,12	29,3	1,12
RV 4290	3725	1	589	415	-1,52	-29,5	-1,52
RV 4290	3725	2	592	391	-1,80	-34,0	-1,80
RV 4290	3725	3	593	329	-2,56	-44,5	-2,56
RV 4290	4866	1	589	630	0,29	7,0	0,29
RV 4290	4866	2	592	530	-0,48	-10,5	-0,48
RV 4290	4866	3	593	530	-0,49	-10,6	-0,49
RV 4290	5120	1	589	1682	4,56	185,6	4,56
RV 4290	5120	2	592	1414	3,78	138,9	3,78
RV 4290	5120	3	593	1414	3,77	138,4	3,77
RV 4290	8278	1	589	1290	3,40	119,0	3,40
RV 4290	8278	2	592	967	2,13	63,3	2,13
RV 4290	8278	3	593	767	1,12	29,3	1,12
RV 4290	8997	1	589	1097	2,70	86,2	2,70
RV 4290	8997	2	592	879	1,72	48,5	1,72
RV 4290	8997	3	593	1560	4,20	163,1	4,20
RV 4290	9267	1	589	1149	2,90	95,1	2,90
RV 4290	9267	2	592	1085	2,63	83,3	2,63
RV 4290	9267	3	593	724	0,87	22,1	0,87
RV 4290	9809	1	589	372	-2,00	-36,8	-2,00
RV 4290	9809	2	592	234	-4,03	-60,5	-4,03
RV 4290	9809	3	593	312	-2,79	-47,4	-2,79
RV 4300	1679	1	598	1218	3,09	103,7	3,09
RV 4300	1679	2	601	967	2,07	60,9	2,07
RV 4300	1679	3	601	724	0,81	20,5	0,81
RV 4300	3151	1	598	1218	3,09	103,7	3,09
RV 4300	3151	2	601	1085	2,57	80,5	2,57
RV 4300	3151	3	601	1218	3,07	102,7	3,07
RV 4300	3376	1	598	512	-0,67	-14,4	-0,67
RV 4300	3376	2	601	609	0,06	1,3	0,06
RV 4300	3376	3	601	512	-0,70	-14,8	-0,70
RV 4300	4141	1	598	1024	2,34	71,2	2,34
RV 4300	4141	2	601	683	0,56	13,6	0,56
RV 4300	4141	3	601	890	1,71	48,1	1,71
RV 4300	4417	1	598	1722	4,59	188,0	4,59
RV 4300	4417	2	601	1722	4,57	186,5	4,57
RV 4300	4417	3	601	1448	3,82	140,9	3,82
RV 4300	6683	1	598	1024	2,34	71,2	2,34
RV 4300	6683	2	601	1625	4,32	170,4	4,32
RV 4300	6683	3	601	1149	2,81	91,2	2,81
RV 4300	6730	1	598	609	0,08	1,8	0,08
RV 4300	6730	2	601	724	0,81	20,5	0,81
RV 4300	6730	3	601	609	0,06	1,3	0,06

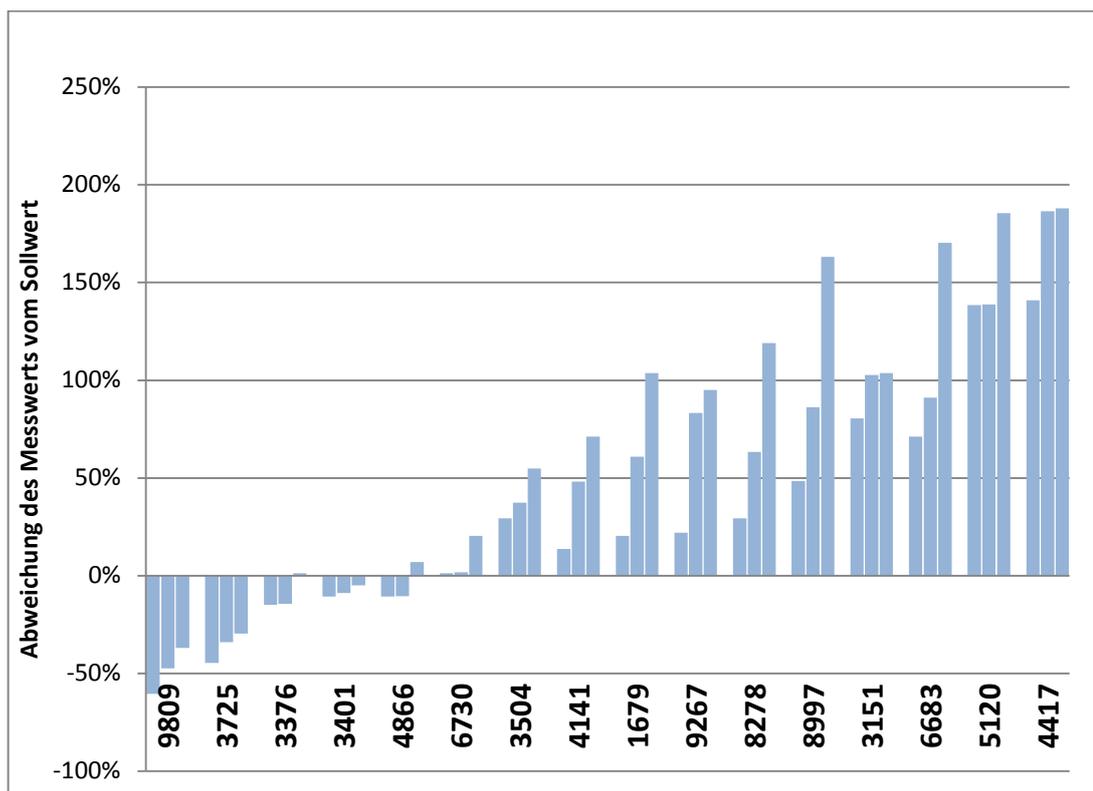


Abbildung 8 Abweichungen vom Sollwert (in %) für die Komponente *n*-Butanol

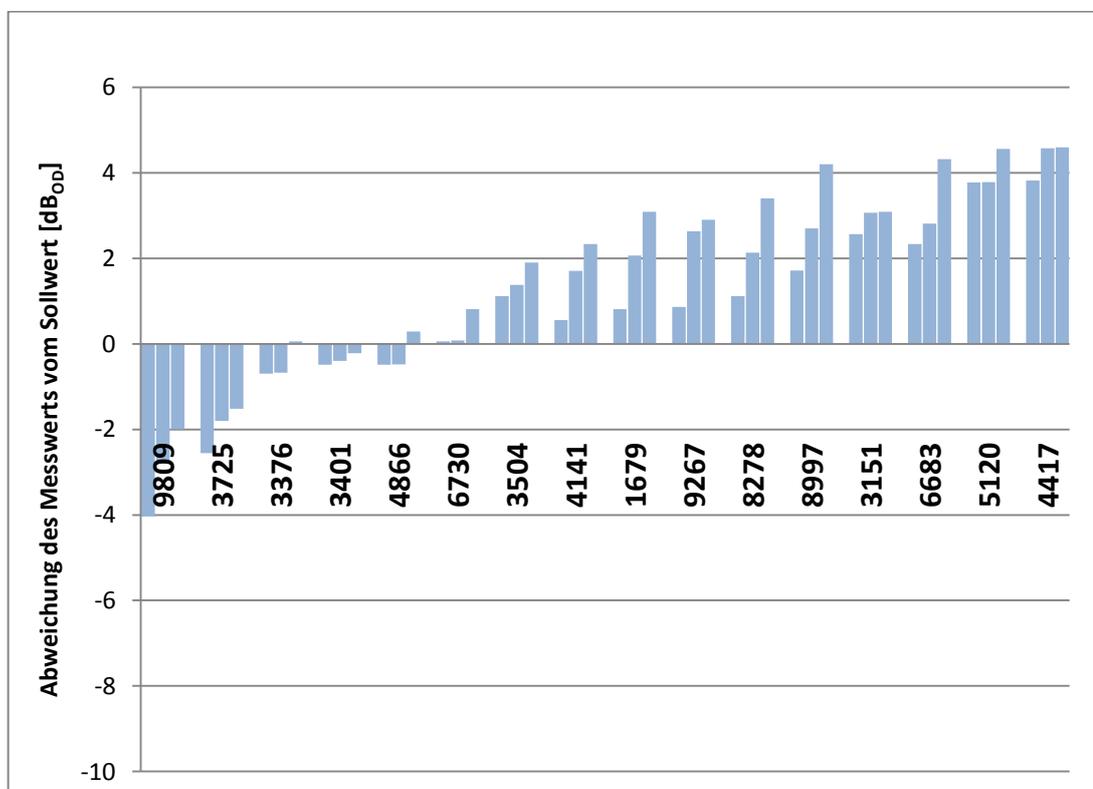


Abbildung 9 Abweichungen vom Sollwert (in dB<sub>Op</sub>) für die Komponente *n*-Butanol

**Tabelle 11: Ergebnisse für die Komponente *n*-Amylacetat**

Ring-versuch	ID-Code	Messung Nr.	Sollwert [GE <sub>E</sub> /m <sup>3</sup> ]	Messwert [GE <sub>E</sub> /m <sup>3</sup> ]	z-Score	rel. Abw. [%]	rel. Abw. [dB <sub>00</sub> ]
RV 4290	3401	1	1899	790	-1,59	-58,4	-3,81
RV 4290	3401	2	1891	710	-1,77	-62,5	-4,25
RV 4290	3401	3	1887	470	-2,52	-75,1	-6,04
RV 4290	3504	1	1899	2170	0,24	14,3	0,58
RV 4290	3504	2	1891	2774	0,69	46,7	1,66
RV 4290	3504	3	1887	2773	0,70	47,0	1,67
RV 4290	3725	1	1899	1045	-1,08	-45,0	-2,59
RV 4290	3725	2	1891	1172	-0,87	-38,0	-2,08
RV 4290	3725	3	1887	987	-1,17	-47,7	-2,81
RV 4290	4866	1	1899	3775	1,24	98,8	2,98
RV 4290	4866	2	1891	3175	0,94	67,9	2,25
RV 4290	4866	3	1887	3364	1,05	78,3	2,51
RV 4290	5120	1	1899	3564	1,14	87,7	2,73
RV 4290	5120	2	1891	5040	1,77	166,5	4,26
RV 4290	5120	3	1887	3775	1,25	100,1	3,01
RV 4290	8278	1	1899	2896	0,76	52,5	1,83
RV 4290	8278	2	1891	3649	1,19	93,0	2,85
RV 4290	8278	3	1887	2580	0,57	36,7	1,36
RV 4290	8997	1	1899	6133	2,12	223,0	5,09
RV 4290	8997	2	1891	5073	1,79	168,3	4,29
RV 4290	8997	3	1887	4214	1,45	123,3	3,49
RV 4290	9267	1	1899	3866	1,29	103,6	3,09
RV 4290	9267	2	1891	4096	1,40	116,6	3,36
RV 4290	9267	3	1887	2734	0,67	44,9	1,61
RV 4290	9809	1	1899	1111	-0,97	-41,5	-2,33
RV 4290	9809	2	1891	1659	-0,24	-12,3	-0,57
RV 4290	9809	3	1887	2098	0,19	11,2	0,46
RV 4300	1679	1	1912	3866	1,27	102,2	3,06
RV 4300	1679	2	1912	3444	1,06	80,1	2,56
RV 4300	1679	3	1914	3444	1,06	79,9	2,55
RV 4300	3151	1	1912	1933	0,02	1,1	0,05
RV 4300	3151	2	1912	2170	0,23	13,5	0,55
RV 4300	3151	3	1914	2048	0,12	7,0	0,29
RV 4300	3376	1	1912	431	-2,70	-77,5	-6,47
RV 4300	3376	2	1912	287	-3,43	-85,0	-8,24
RV 4300	3376	3	1914	287	-3,43	-85,0	-8,24
RV 4300	4141	1	1912	2896	0,75	51,5	1,80
RV 4300	4141	2	1912	2233	0,28	16,8	0,67
RV 4300	4141	3	1914	1878	-0,03	-1,9	-0,08
RV 4300	4417	1	1912	2435	0,44	27,4	1,05
RV 4300	4417	2	1912	2170	0,23	13,5	0,55
RV 4300	4417	3	1914	2580	0,54	34,8	1,30
RV 4300	6683	1	1912	664	-1,91	-65,3	-4,59
RV 4300	6683	2	1912	724	-1,76	-62,1	-4,22
RV 4300	6683	3	1914	575	-2,18	-70,0	-5,22
RV 4300	6730	1	1912	861	-1,44	-55,0	-3,46
RV 4300	6730	2	1912	664	-1,91	-65,3	-4,59
RV 4300	6730	3	1914	558	-2,23	-70,8	-5,35

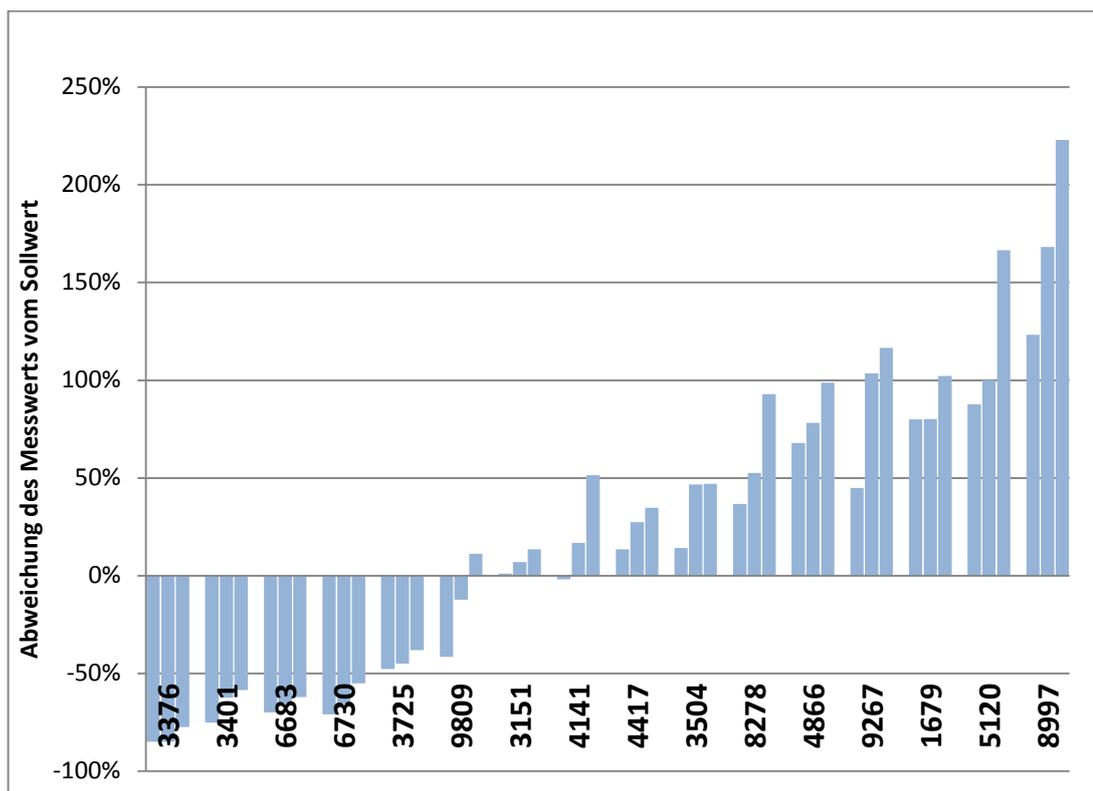


Abbildung 10 Abweichungen vom Sollwert (in %) für die Komponente *n*-Amylacetat

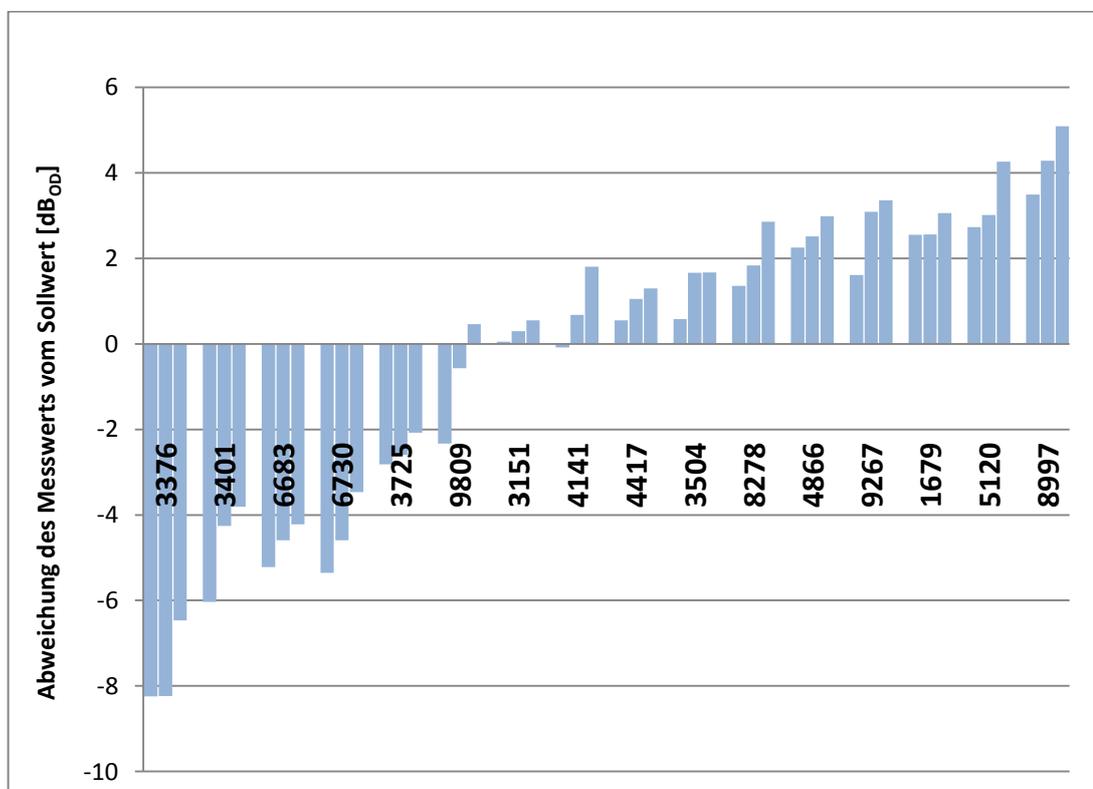


Abbildung 11 Abweichungen vom Sollwert (in dB<sub>O<sub>0</sub></sub>) für die Komponente *n*-Amylacetat

**Tabelle 12: Ergebnisse für die Komponente Tetrahydrothiophen**

Ring-versuch	ID-Code	Messung Nr.	Sollwert [GE <sub>E</sub> /m <sup>3</sup> ]	Messwert [GE <sub>E</sub> /m <sup>3</sup> ]	z-Score	rel. Abw. [%]	rel. Abw. [dB <sub>00</sub> ]
RV 4290	3401	1	1306	1200	-0,26	-8,1	-0,37
RV 4290	3401	2	1286	1100	-0,48	-14,5	-0,68
RV 4290	3401	3	1266	960	-0,86	-24,2	-1,20
RV 4290	3504	1	1306	2048	1,40	56,8	1,95
RV 4290	3504	2	1286	1534	0,55	19,3	0,77
RV 4290	3504	3	1266	1722	0,95	36,0	1,34
RV 4290	3725	1	1306	551	-2,68	-57,8	-3,75
RV 4290	3725	2	1286	449	-3,26	-65,1	-4,57
RV 4290	3725	3	1266	448	-3,22	-64,6	-4,51
RV 4290	4866	1	1306	1782	0,96	36,4	1,35
RV 4290	4866	2	1286	1498	0,47	16,5	0,66
RV 4290	4866	3	1266	1682	0,88	32,9	1,23
RV 4290	5120	1	1306	3364	2,94	157,6	4,11
RV 4290	5120	2	1286	2828	2,44	119,9	3,42
RV 4290	5120	3	1266	2378	1,96	87,8	2,74
RV 4290	8278	1	1306	1085	-0,58	-16,9	-0,81
RV 4290	8278	2	1286	1149	-0,35	-10,7	-0,49
RV 4290	8278	3	1266	1448	0,42	14,4	0,58
RV 4290	8997	1	1306	2269	1,71	73,7	2,40
RV 4290	8997	2	1286	2248	1,73	74,8	2,43
RV 4290	8997	3	1266	2552	2,17	101,6	3,04
RV 4290	9267	1	1306	2170	1,58	66,2	2,21
RV 4290	9267	2	1286	1625	0,73	26,4	1,02
RV 4290	9267	3	1266	1933	1,31	52,7	1,84
RV 4290	9809	1	1306	949	-0,99	-27,3	-1,39
RV 4290	9809	2	1286	469	-3,13	-63,5	-4,38
RV 4290	9809	3	1266	497	-2,90	-60,7	-4,06
RV 4300	1679	1	1227	1149	-0,20	-6,4	-0,29
RV 4300	1679	2	1227	1933	1,41	57,5	1,97
RV 4300	1679	3	1227	1149	-0,20	-6,4	-0,29
RV 4300	3151	1	1227	912	-0,92	-25,7	-1,29
RV 4300	3151	2	1227	1085	-0,38	-11,6	-0,53
RV 4300	3151	3	1227	767	-1,46	-37,5	-2,04
RV 4300	3376	1	1227	1085	-0,38	-11,6	-0,53
RV 4300	3376	2	1227	767	-1,46	-37,5	-2,04
RV 4300	3376	3	1227	767	-1,46	-37,5	-2,04
RV 4300	4141	1	1227	1625	0,87	32,4	1,22
RV 4300	4141	2	1227	1877	1,32	53,0	1,85
RV 4300	4141	3	1227	2435	2,13	98,5	2,98
RV 4300	4417	1	1227	1290	0,16	5,1	0,22
RV 4300	4417	2	1227	1085	-0,38	-11,6	-0,53
RV 4300	4417	3	1227	1218	-0,02	-0,7	-0,03
RV 4300	6683	1	1227	1328	0,25	8,2	0,34
RV 4300	6683	2	1227	1218	-0,02	-0,7	-0,03
RV 4300	6683	3	1227	967	-0,74	-21,2	-1,03
RV 4300	6730	1	1227	1218	-0,02	-0,7	-0,03
RV 4300	6730	2	1227	1328	0,25	8,2	0,34
RV 4300	6730	3	1227	1218	-0,02	-0,7	-0,03

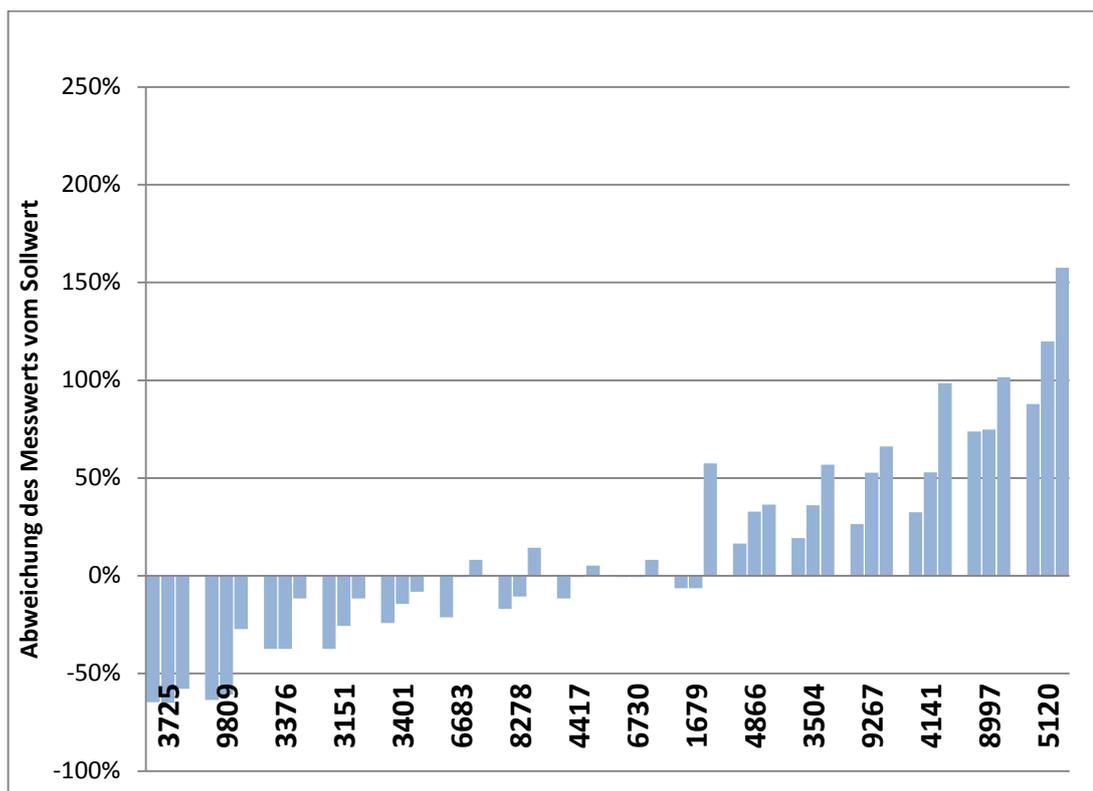


Abbildung 12 Abweichungen vom Sollwert (in %) für die Komponente Tetrahydrothiophen

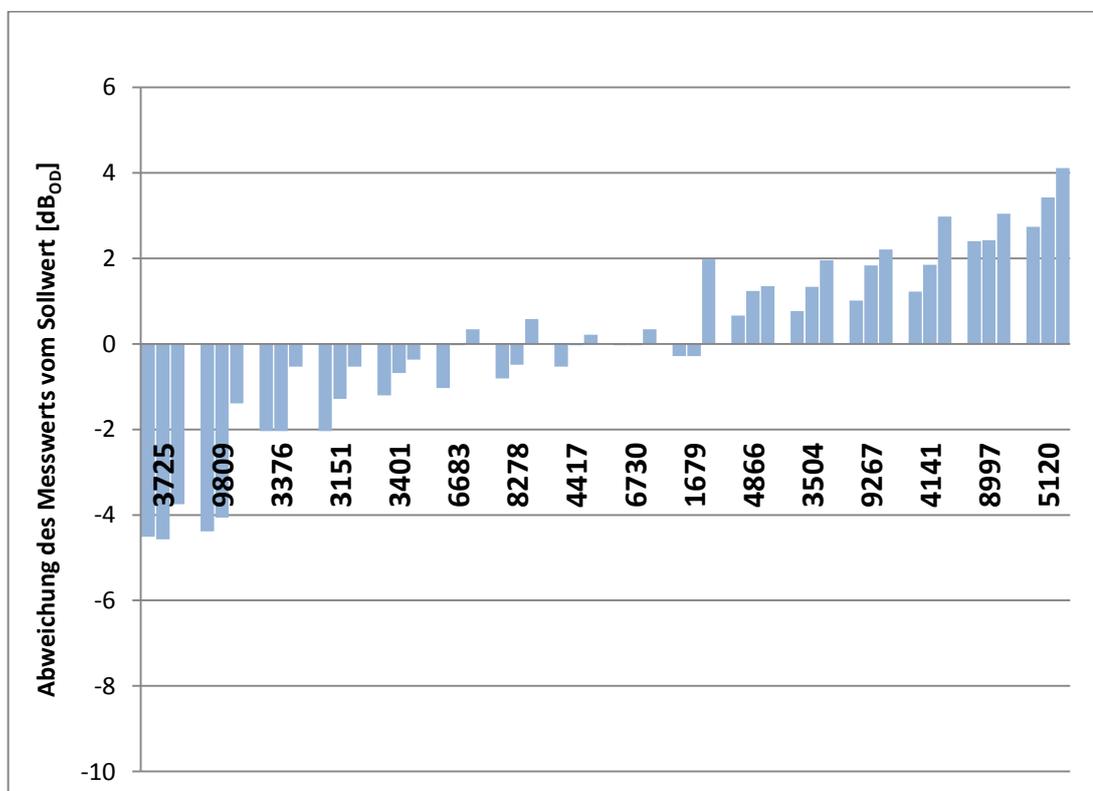


Abbildung 13 Abweichungen vom Sollwert (in dB<sub>Op</sub>) für die Komponente Tetrahydrothiophen

## 5.2 Komponentenergebnisse

In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerte der absoluten z-Scores der Teilnehmer sowie die daraus resultierende Bewertung nach dem im „Merkblatt für Ringversuchsteilnehmer – Ablauf des Ringversuchs zur Ermittlung von Geruchsemissionen an der Emissionssimulationsanlage (ESA)“ vom 19.05.2015 definierten Schema aufgelistet. In der Tabelle wurden z-Score-Werte zwischen 2 und 3 gelb hervorgehoben, z-Scores von 3 oder mehr wurden rot markiert.

**Tabelle 13: Mittelwerte der Absoluten z-Scores für die vier Komponenten**

ID-Code	Mittelwert der absoluten z-Scores				Gesamtergebnis: „bestanden“
	(R)-(+)-Limonen	n-Butanol	n-Amylacetat	Tetrahydrothiophen	
1679	2,22	1,99	1,13	0,61	ja
3151	0,24	2,91	0,12	0,92	ja
3376	0,83	0,48	3,19	1,10	nein
3401	0,77	0,37	1,96	0,54	ja
3504	2,66	1,46	0,54	0,97	ja
3725	1,03	1,96	1,04	3,05	nein
4141	0,90	1,53	0,36	1,44	ja
4417	1,05	4,33	0,40	0,19	nein
4866	0,29	0,42	1,08	0,77	ja
5120	2,29	4,04	1,39	2,45	nein
6683	0,20	3,16	1,95	0,34	nein
6730	2,99	0,32	1,86	0,10	ja
8278	0,58	2,22	0,84	0,45	ja
8997	0,65	2,87	1,79	1,87	ja
9267	0,48	2,13	1,12	1,20	ja
9809	2,26	2,94	0,47	2,34	ja

Die Bestimmung einer Komponente wurde als „bestanden“ bewertet, wenn der Mittelwert der Absolutwerte der z-Scores der drei Messwerte für diese Komponente kleiner als 3 ist. Für das Gesamtergebnis „bestanden“ mussten alle vier Komponenten mit „bestanden“ bewertet worden sein.

## 6. Interpretation

### 6.1 z-Score basierte Beurteilung der Messergebnisse

Auf Grundlage der für die Einzelergebnisse berechneten z-Scores ergibt sich folgende Verteilung der eingereichten Messergebnisse auf die Kategorien „akzeptabel“, „fragwürdig“ und „unzureichend“:

Tabelle 14: Beurteilung der Einzelmesswerte der Geruchsringversuche im Jahr 2015

Komponente	akzeptabel ( $z \leq 2$ )		fragwürdig ( $2 < z < 3$ )		unzureichend ( $z \geq 3$ )	
	Anzahl	%	Anzahl	%	Anzahl	%
(R)-(+)-Limonen	36	75,0	11	22,9	1	2,1
<i>n</i> -Butanol	24	50,0	11	22,9	13	27,1
<i>n</i> -Amylacetat	41	85,4	5	10,4	2	4,2
Tetrahydrothiophen	39	81,3	6	12,5	3	6,3

Es fällt auf, dass für die Komponente *n*-Butanol deutlich mehr unzureichende Ergebnisse eingereicht wurden als für die übrigen drei Komponenten. Dieser Unterschied ist maßgeblich darauf zurückzuführen, dass mit Ausnahme von *n*-Butanol für alle Komponenten effektiv der Konsenswert der Teilnehmer als wahrer Wert festgelegt wurde und das Bewertungskriterium abhängig von der Streuung der Teilnehmerwerte teilweise drastisch angehoben werden musste. Vor allem letzteres führt zu einer Absenkung der z-Scores für die meisten Teilnehmer, wodurch sich rechnerisch die Bewertungen der Ergebnisse verbessern. Tatsächlich bedeuten die Werte nicht, dass die Teilnehmer die übrigen drei Komponenten besser bestimmt hätten als *n*-Butanol. Dieser scheinbare Effekt entsteht nur durch die aus der breiten Streuung der Teilnehmerergebnisse resultierende hohe Unsicherheit der ermittelten Geruchsschwellenwerte. Die Folge ist, dass auf Grundlage der vorhandenen Daten nicht ermittelt werden konnte, welche Geruchskonzentration in der ESA genau herrschte. Beim *n*-Amylacetat ergibt sich aus dem Konsenswert der Teilnehmer z. B. für die Dosierungen im Mittel eine Geruchskonzentration von ca. 1900 GE<sub>E</sub>/m<sup>3</sup>, der Unsicherheitsbereich dieses Wertes erstreckt sich allerdings von ca. 1620 GE<sub>E</sub>/m<sup>3</sup> bis 2230 GE<sub>E</sub>/m<sup>3</sup>. Da die Sollwerte für diese Komponente über eine Spanne von ca. 610 GE<sub>E</sub>/m<sup>3</sup> bzw. 1,39 dB<sub>OD</sub> nicht genau festgelegt werden konnten, erhalten die meisten Teilnehmer deutlich niedrigere z-Scores, als dies bei genauer Kenntnis des wahren Wertes der Fall gewesen wäre. Die in Gleichung 3 dargestellte Forderung der DIN ISO 13528 bedeutet für *n*-Amylacetat konkret, dass ein Teilnehmer für einen Messwert von ca. 1620 GE<sub>E</sub>/m<sup>3</sup> oder 2230 GE<sub>E</sub>/m<sup>3</sup> maximal einen z-Score von 0,3 erhalten darf. Diese Anforderung wirkt sich über die erhöhte Präzisionsvorgabe auf alle Messwerte aus.

Die Auswertung der Mittelwerte der absoluten z-Scores (gleichbedeutend mit der Beurteilung der Komponentenergebnisse insgesamt) ist in der folgenden Tabelle zu finden.

**Tabelle 15: Beurteilung der Komponentenergebnisse der Geruchsringversuche im Jahr 2015**

Komponente	akzeptabel ( $z \leq 2$ )		fragwürdig ( $2 < z < 3$ )		unzureichend ( $z \geq 3$ )	
	Anzahl	%	Anzahl	%	Anzahl	%
(R)-(+)-Limonen	11	68,8	5	31,3	0	0,0
<i>n</i> -Butanol	8	50,0	5	31,3	3	18,8
<i>n</i> -Amylacetat	15	93,8	0	0,0	1	6,3
Tetrahydrothiophen	13	81,3	2	12,5	1	6,3

Definitionsgemäß sind die als „unzureichend“ bewerteten Komponentenergebnisse zugleich auch die als „nicht bestanden“ beurteilten Ringversuchsteilnahmen. Wie in Tabelle 13 zu sehen ist, hat keiner der Teilnehmer für mehr als eine Komponente die Bewertung „nicht bestanden“ erhalten. Eine solche Beurteilung haben insgesamt 5 Teilnehmer (31,3%) erhalten. Davon sind 3 Teilnehmer (18,8%) an der Referenzsubstanz *n*-Butanol gescheitert und jeweils ein Teilnehmer (6,3%) an *n*-Amylacetat und an Tetrahydrothiophen.

Ein Teilnehmer hat in drei der vier Komponenten ein „fragwürdiges“ Ergebnis erzielt. Immerhin 10 der 16 Teilnehmer (62,5%) haben für mindestens drei der vier Komponenten ein „akzeptables“ Ergebnis und in höchstens einer Komponente ein „fragwürdiges“ Ergebnis erzielt.

## 6.2 Korrelation der Ergebnisse verschiedener Komponenten

Eine teilnehmerspezifische Auftragung der geometrischen Mittelwerte der Messergebnisse für die Komponenten (R)-(+)-Limonen, *n*-Amylacetat und Tetrahydrothiophen (vgl. Tabelle 13) gegen den geometrischen Mittelwert der Messergebnisse für *n*-Butanol zeigt Abbildung 14.

Es ist kein klarer Zusammenhang zwischen den Ergebnissen für *n*-Butanol und den Ergebnissen für eine andere Komponente erkennbar. Ein vergleichbares Bild ergibt sich, wenn eine beliebige andere Komponente als Ordinate gewählt wird und die übrigen Komponenten gegen diese Werte aufgetragen werden.

Wenn die beobachteten Abweichungen zwischen den Teilnehmerergebnissen allein auf systematische, komponentenunabhängige Fehler bei der Probenahme oder bei der Olfaktometrie zurückzuführen wären, müssten die meisten Werte nahe an der in Blau eingezeichneten Diagonalen liegen. Tatsächlich streuen die Werte aber komponentenunabhängig über einen weiten Bereich.

Die starke Streuung der Teilnehmerergebnisse beruht somit zumindest nicht maßgeblich auf systematischen Fehlern. Die Abweichungen scheinen vielmehr Komponenten-abhängig zu sein, wobei diese je nach Teilnehmer für die verschiedenen Komponenten unterschiedlich groß ausfallen.



Abbildung 14 Korrelation der geometrischen Mittelwerte verschiedener Komponenten

### 6.3 Einfluss des Riechraums

Eine Riechraum-bezogene Darstellung der Messergebnisse für die Komponente *n*-Butanol, aufsteigend gereiht und getrennt nach den Kategorien „Messwagen“, „HLUG-Raum“ und „anderer Raum“ ist in der folgenden Abbildung zu sehen.

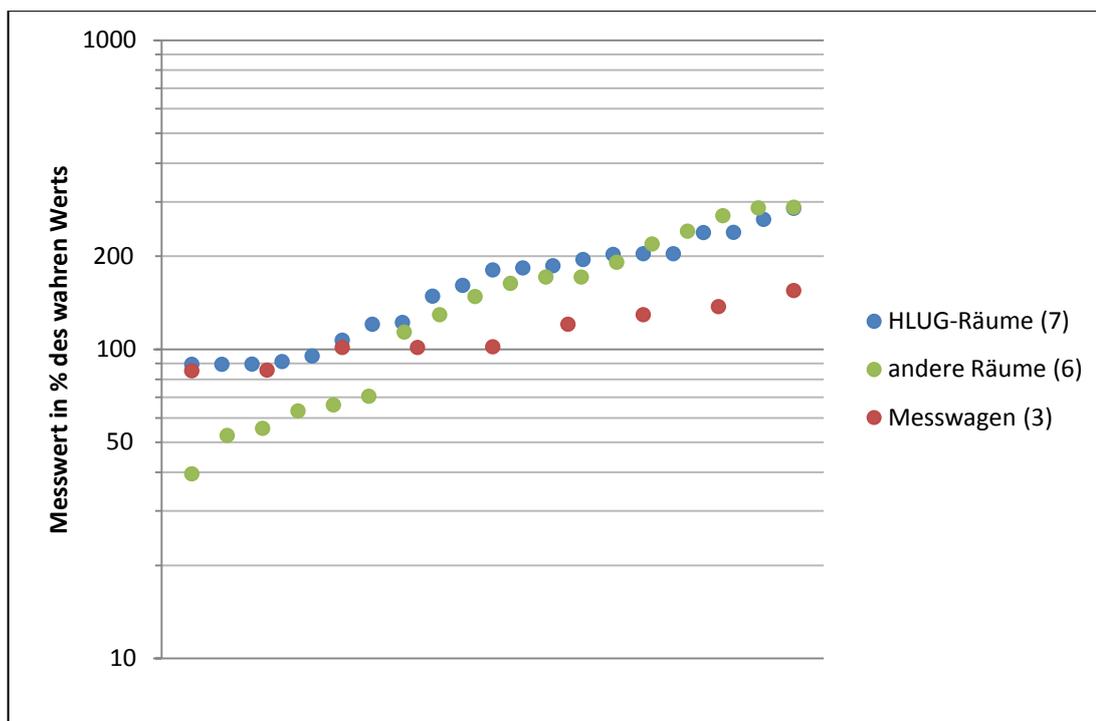


Abbildung 15 Einzelmesswerte für *n*-Butanol, getrennt nach Riechräumen

Insgesamt 3 Teilnehmer hatten die olfaktometrische Auswertung der Proben in einem eigenen Messwagen durchgeführt, 7 Teilnehmer nutzten dafür einen vom HLUG zur Verfügung gestellten Raum, während die übrigen 6 Teilnehmer einen anderen Raum (z. B. einen eigenen Standort oder einen in der Nähe gemieteten Seminarraum) nutzten. Wie zu erkennen ist, zeigen für die Komponente *n*-Butanol die in Messwagen bestimmten Geruchskonzentrationen eine deutlich geringere Streuung sowie nur geringe Abweichungen vom Sollwert. Die Ergebnisse aus Räumen des HLUG sowie anderen Räumen, die die Teilnehmer eigenständig organisiert haben, streuen über einen deutlich größeren Bereich und zeigen größere Abweichungen vom Sollwert.

Eine Auftragung der Messergebnisse der übrigen drei Komponenten ergibt allerdings ein anders Bild, wie die folgende Abbildung zeigt.

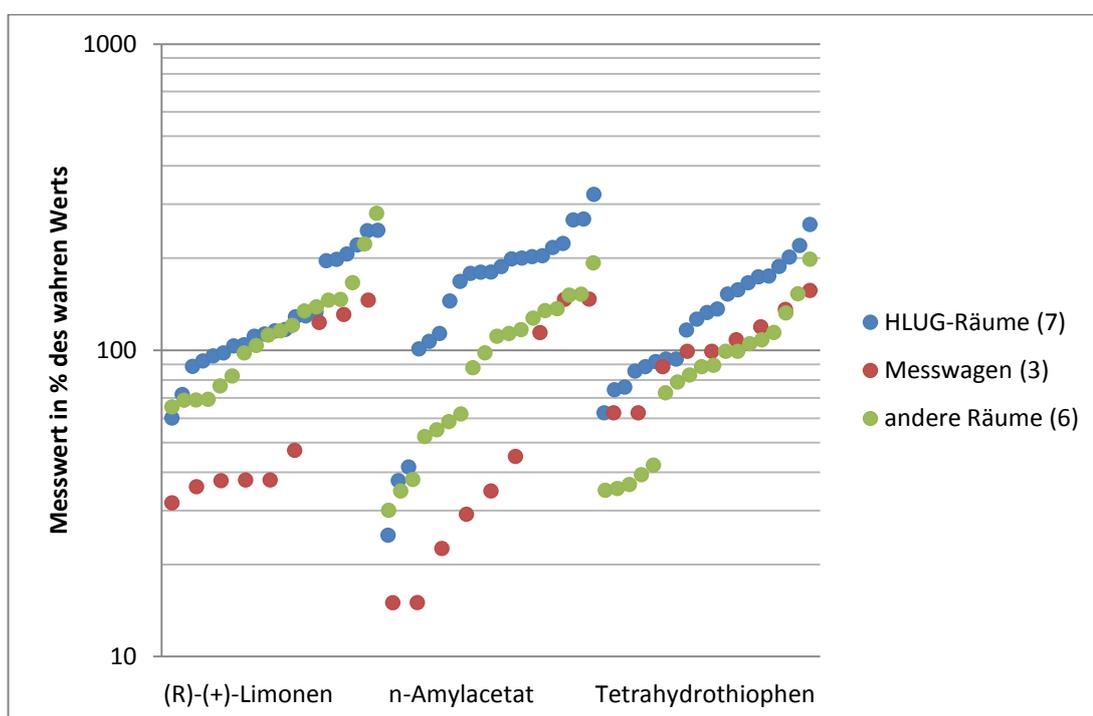


Abbildung 16 Einzelmesswerte für übrige Komponenten, getrennt nach Riechräumen

Bei den übrigen drei Komponenten scheint die Verwendung eines eigenen Messwagens keinen eindeutigen Vorteil zu bieten, die Streuung der Messergebnisse unterscheidet sich hier nicht signifikant von den anderen Riechraumgruppen. Einzige Ausnahme ist vielleicht die Komponente Tetrahydrothiophen, hier ist der Effekt aber bei weitem nicht so ausgeprägt wie beim *n*-Butanol.

Bei diesen Betrachtungen sollte allerdings beachtet werden, dass die ausgewerteten Gruppen mit 3 bis 7 Teilnehmern außerordentlich klein und damit statistisch kaum belastbar sind. In diesen Daten möglicherweise erkennbare Zusammenhänge zwischen Riechraumart und Messergebnissen können daher allenfalls als Tendenz gesehen werden, nicht aber als bewiesene Tatsache.

## 6.4 Stabilität der Proben

Die Teilnehmer wurden aufgefordert, bei der Einreichung ihrer Ergebnisse auch den Zeitpunkt der olfaktometrischen Bestimmung für jeden Messwert einzeln anzugeben. Eine Auftragung der Messwerte gegen diesen Zeitpunkt stellt die folgende Abbildung dar.

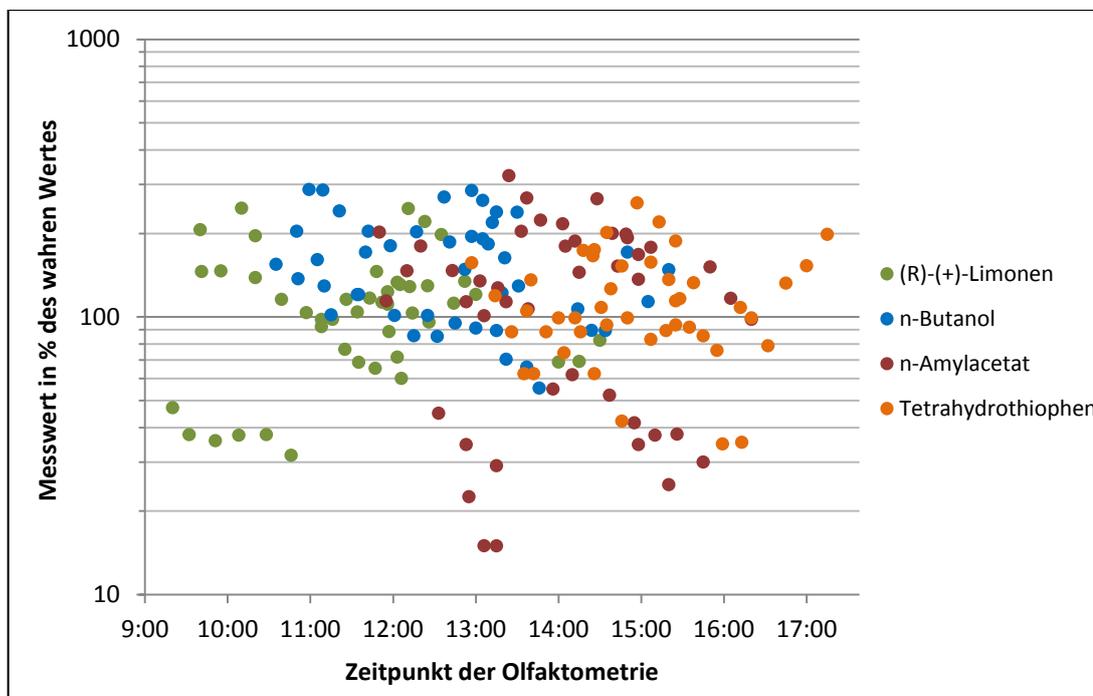


Abbildung 17 Auftragung der Einzelmesswerte gegen den Zeitpunkt der olfaktometrischen Bestimmung

Die Probenahmen zu einer Komponente wurden jeweils mit einem Abstand von 15-20 Minuten durchgeführt und liegen für die beiden ausgewerteten Ringversuche um bis zu 30 Minuten versetzt. Diese zeitlichen Unterschiede wurden in der Abbildung nicht kompensiert, dennoch kann man den Werten entnehmen, dass der Zeitpunkt der olfaktometrischen Bestimmung der Proben im betrachteten Zeitraum von bis zu 6 Stunden keinen eindeutigen Einfluss auf das Messergebnis hat. Eine zeitabhängige Drift der Messergebnisse in eine Richtung ist jedenfalls bei keiner Komponente zu erkennen.

## 6.5 Geruchsschwellenwerte für *n*-Butanol

Im Rahmen ihrer Ergebnisabgabe haben die Teilnehmer auch Informationen über die von ihnen verwendeten *n*-Butanol Prüfgase sowie die daran gemessenen Geruchskonzentrationen eingereicht. Die folgende Abbildung enthält diese Messergebnisse, ausgedrückt als Geruchsschwellenwert in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , sowie die entsprechenden Ergebnisse aus den drei *n*-Butanol Messungen des Ringversuchs, jeweils aufgeschlüsselt nach Teilnehmer und nach den Geruchsschwellenwerten für die Prüfgase aufsteigend gereiht. Zusätzlich ist der geometrische Mittelwert der verschiedenen Wertegruppen dargestellt.

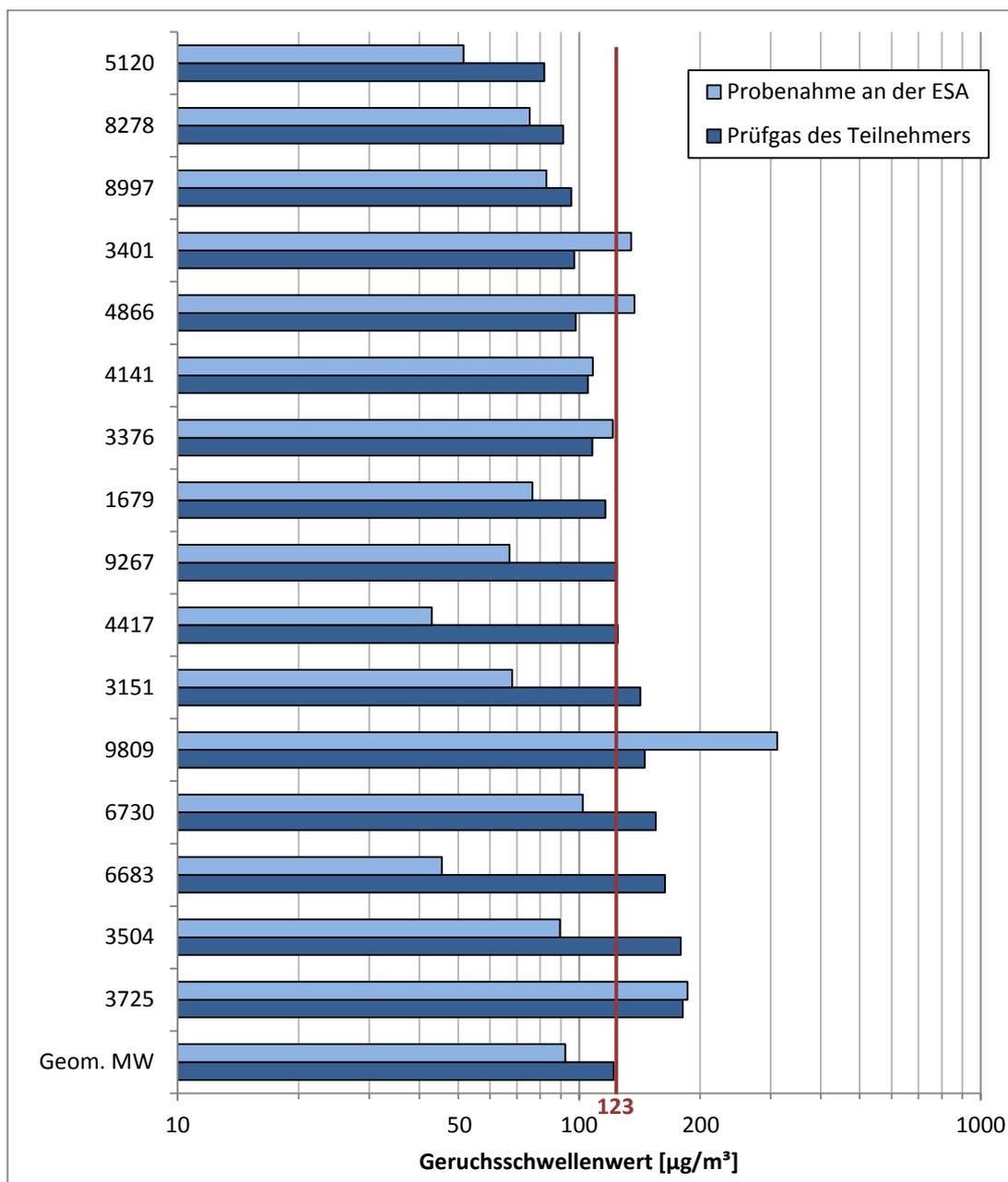


Abbildung 18 Geruchsschwellenwerte der Teilnehmer für *n*-Butanol

Diese Darstellung der Messwerte zeigt, dass es keinen eindeutigen Zusammenhang gibt zwischen den an der ESA ermittelten Geruchskonzentrationen und den am eigenen Prüfgas der Teilnehmer bestimmten Wert. Auffällig ist die deutlich geringere Streuung und die Zentrierung um den Referenzwert von  $123 \mu\text{g}/\text{m}^3$  bei den Ergebnissen für die teilnehmereigenen Prüfgase. Da es sich bei diesen Werten allerdings um den Teilnehmern bekannte Konzentrationen handelt und Probanden mit stark abweichenden Ergebnissen nicht berücksichtigt werden, sind diese Werte nur bedingt mit den durch Probenahme im Ringversuch bestimmten Werten vergleichbar. Offensichtlich ist jedenfalls, dass die von den Teilnehmern anhand von *n*-Butanol Prüfgasen durchgeführten qualitätssichernden Maßnahmen nicht zwingend akzeptable Werte für *n*-Butanol Messungen unbekannter Konzentrationen garantieren.

## 7. Schlussbemerkung

Die Qualitätssicherung im Bereich der Emissionsmessungen leistet einen wichtigen Beitrag zum Schutz von Gesundheit und Umwelt. Vor allem die Teilnahme an Ringversuchen, bei denen Messinstitute ihre Kompetenz in der Bestimmung der Konzentrationen luftfremder Stoffe in Abgasen testen können, gewährleistet einen hohen Standard bei der Quantifizierung von schädlichen oder störenden Emissionen in die Umwelt.

Im Bereich der Geruchsmessungen gab es bislang nur Ringversuche, die lediglich den analytischen Teil der Olfaktometrie abdecken. Für die Verlässlichkeit der Messergebnisse ist aber das Gesamtverfahren inklusive der Probenahme entscheidend. Das in Zusammenarbeit mit der Firma Odournet GmbH und dem LANUV NRW neu entwickelte Ringversuchsprogramm an der ESA des HLUG schließt diese Lücke. Der Geruchs-Ringversuch des HLUG simuliert die Probenahme und olfaktometrische Auswertung an einer Industrieanlage, wobei die strömungstechnischen Randbedingungen der Emissionsquelle und die Massenkonzentration der Geruchsstoffe reproduzierbar sind und äußerst konstant mit genau definierten Werten angeboten werden können. Dadurch werden die Messergebnisse der Teilnehmer über verschiedene Runden des Ringversuchs vergleichbar, was eine deutlich aussagekräftigere Leistungsbewertung der Teilnehmer ermöglicht als z. B. Vergleichsmessungen an realen Anlagen. Diese klar definierten Bedingungen erlauben außerdem eine strukturierte Suche nach für das Ergebnis von Geruchsmessungen wichtigen Einflussfaktoren. Dies ist eine Aufgabe, die angesichts der erheblich streuenden Ergebnisse bei den nächsten Ringversuchen im Vordergrund stehen wird.

Sobald der Geruchsringversuch des HLUG anerkannt und gemäß DIN EN ISO/IEC 17043 akkreditiert ist, stellt er für die gemäß §29b BImSchG bekanntgegebenen Messinstitute in Deutschland eine Möglichkeit dar, den Anforderungen der 41. BImSchV effektiv nachzukommen. Für das Bekanntgabeverfahren bedeutet dies, dass die Qualitätssicherung im Modul O (Geruch) auf den bei den Modulen G (Gase) und P (Staub) üblichen Standard angehoben wird.

Kassel, den 09.12.2015

gez. J. Cordes

---

Dr. Jens Cordes  
Labor- und Ringversuchsleiter,  
stellv. Dezernatsleiter

gez. B. Stoffels

---

Benno Stoffels  
Stellvertretender Fachlich  
Verantwortlicher

gez. D. Wildanger

---

Dr. Dominik Wildanger  
Dezernatsleiter und Fachlich  
Verantwortlicher

## 8. Literaturverzeichnis

- [1] DIN EN 13725:2003-07: Luftbeschaffenheit - Bestimmung der Geruchsstoffkonzentration mit dynamischer Olfaktometrie; Deutsche Fassung EN 13725:2003
- [2] Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge (Bundes-Immissionsschutzgesetz – BImSchG) in der Fassung der Bekanntmachung vom 17. Mai 2013 (BGBl I, 2013, S. 1274)
- [3] Einundvierzigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Bekanntgabeverordnung – 41. BImSchV) vom 2. Mai 2013 (BGBl. I, 2013, S. 973)
- [4] DIN EN ISO/IEC 17043:2010-05: Konformitätsbewertung - Allgemeine Anforderungen an Eignungsprüfungen (ISO/IEC 17043:2010); Deutsche und Englische Fassung EN ISO/IEC 17043:2010
- [5] DIN EN ISO/IEC 17025:2005-08: Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:2005); Deutsche und Englische Fassung EN ISO/IEC 17025:2005
- [6] DIN ISO 13528:2009-01: Statistische Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche (ISO 13528:2005); Text Deutsch und Englisch
- [7] DIN EN 15259:2008-01: Luftbeschaffenheit - Messung von Emissionen aus stationären Quellen - Anforderungen an Messstrecken und Messplätze und an die Messaufgabe, den Messplan und den Messbericht; Deutsche Fassung EN 15259:2007
- [8] J. Cordes, B. Stoffels, D. Wildanger *Accred. Qual. Assur.* **2015**, 20, 287-295.
- [9] J. H. Ruth, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1986**, 47, 142-151.
- [10] DIN EN 13649:2011-05: Emissionen aus stationären Quellen - Bestimmung der Massenkonzentration von einzelnen gasförmigen organischen Verbindungen - Aktivkohleadsorptions- und Lösemitteldesorptionsverfahren; Deutsche Fassung prEN 13649:2011
- [11] VDI 3884 Blatt 1:2015-02: Olfaktometrie - Bestimmung der Geruchsstoffkonzentration mit dynamischer Olfaktometrie - Ausführungshinweise zur Norm DIN EN 13725

HESSEN



**Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie**

Dezernat I3 – Luftreinhaltung, Emissionen

Ludwig-Mond-Straße 33  
34121 Kassel