

Jahresbericht 2020

Ergebnisse der Emissionsringversuche der Stoffbereiche P, G
und O an der Emissionssimulationsanlage im Jahr 2020

Das Dezernat I3 – Luftreinhaltung: Emissionen
ist akkreditiert nach DIN EN ISO/IEC 17043.
Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren.



Jede Veröffentlichung oder Vervielfältigung (im Ganzen oder in Auszügen)
bedarf der vorherigen schriftlichen Genehmigung durch das
Hessische Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie.

Inhalt

1.	Zusammenfassung	4
2.	Einleitung	4
2.1	Rechtlicher Hintergrund.....	4
2.2	Die Emissionssimulationsanlage.....	4
3.	Organisatorische Informationen	6
4.	Durchführung der Ringversuche	7
4.1	Beschreibung der Prüfgegenstände.....	7
4.2	Herstellung der Prüfgegenstände.....	8
4.3	Metrologische Rückführung.....	8
4.4	Ablauf der Messungen.....	9
4.5	Auswertung der Ringversuche.....	9
4.5.1	Berechnung von z-Scores.....	9
4.5.2	Kriterien zur Leistungsbewertung der Teilnehmer.....	11
4.5.3	Bewertungsschema.....	12
4.5.4	Ergebnismitteilung.....	13
5.	Ergebnisse	13
5.1	z-Scores.....	13
5.1.1	Stoffbereich P.....	14
5.1.2	Stoffbereich G.....	18
5.1.3	Stoffbereich O.....	22
5.2	Klassensummen.....	23
5.2.1	Stoffbereich P.....	24
5.2.2	Stoffbereich G.....	27
5.2.3	Stoffbereich O.....	30
6.	Interpretation der Ergebnisse	32
6.1	§29b-Messstellen.....	35
6.2	Freiwillige Teilnehmer.....	35
6.3	Randbedingungen.....	36
7.	Freiwillige Angaben der Teilnehmer	37
7.1	Messunsicherheiten.....	38
7.2	Sonde und Spülen bei Staubmessungen.....	39
7.3	Durchmesser der Sondenöffnung bei Staubmessungen.....	41

7.4	Analysegeräte für Schwermetalle	42
7.5	Formaldehyd	43
7.6	Schwefeldioxid.....	43
7.7	Lösungsmittel zur Desorption von ETX.....	44
7.8	Gaschromatographie Detektoren	45
7.9	Feedback der Teilnehmer	46
8.	Schlussbemerkung	47
9.	Literaturverzeichnis	48

1. Zusammenfassung

Durch die Ausbreitung des SARS-CoV-2-Virus in Europa wurde das Ringversuchsprogramm des HLNUG im Jahr 2020 massiv beeinträchtigt, es konnten lediglich jeweils zwei Staub- und Gasringversuche im Februar und März, sowie vier Geruchsringversuche im September und Oktober durchgeführt werden. Die Datengrundlage für diesen Jahresbericht ist entsprechend deutlich kleiner als üblich.

An den zwei Staub-Emissionsringversuchen (Stoffbereich P) des HLNUG nahmen im Jahr 2020 insgesamt 13 §29b-Messstellen teil. Die Erfolgsquote lag hier bei 92%.

An den zwei Gas-Emissionsringversuchen (Stoffbereich G) nahmen 2020 insgesamt 14 §29b-Messstellen teil. Die Erfolgsquote lag hier bei 86%.

Im Jahr 2020 gab es keine freiwilligen Teilnehmer bei den Staub- und Gas-Ringversuchen.

An den vier Geruchs-Emissionsringversuchen (Stoffbereich O) nahmen 2020 insgesamt 18 Messstellen teil, von denen 16 aufgrund einer Bekanntgabe nach §29b BImSchG und 2 freiwillig teilnahmen. Hier waren 63% der bekanntgegebenen und keiner der freiwilligen Teilnehmer erfolgreich.

2. Einleitung

2.1 Rechtlicher Hintergrund

Die Ringversuche an der Emissionssimulationsanlage (ESA) des Hessischen Landesamts für Naturschutz, Umwelt und Geologie (HLNUG) in Kassel wurden für die Qualitätskontrolle von gemäß §29b BImSchG (Bundes-Immissionsschutzgesetz (1)) bekanntgegebenen Messstellen entwickelt. Die in diesem Jahresbericht vorgestellten Ringversuche sind nach DIN EN ISO/IEC 17043 (2) akkreditiert und werden von allen Bekanntgabebehörden in Deutschland im Sinne des §16 IV 7a der 41. BImSchV (3) anerkannt. Die regelmäßige erfolgreiche Teilnahme an diesen Ringversuchen ist somit Voraussetzung für die Aufrechterhaltung einer Bekanntgabe nach §29b BImSchG.

Neben den bereits bekanntgegebenen Messstellen können aber auch andere Labore an den Emissionsringversuchen des HLNUG teilnehmen, z.B. solche, die eine Bekanntgabe anstreben oder auch Labore, die zwar keine Messungen im gesetzlich geregelten Bereich durchführen, aber dennoch die Qualität ihrer Emissionsmessungen überprüfen möchten.

2.2 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 HLNUG die Emissionssimulationsanlage (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 HLNUG-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.

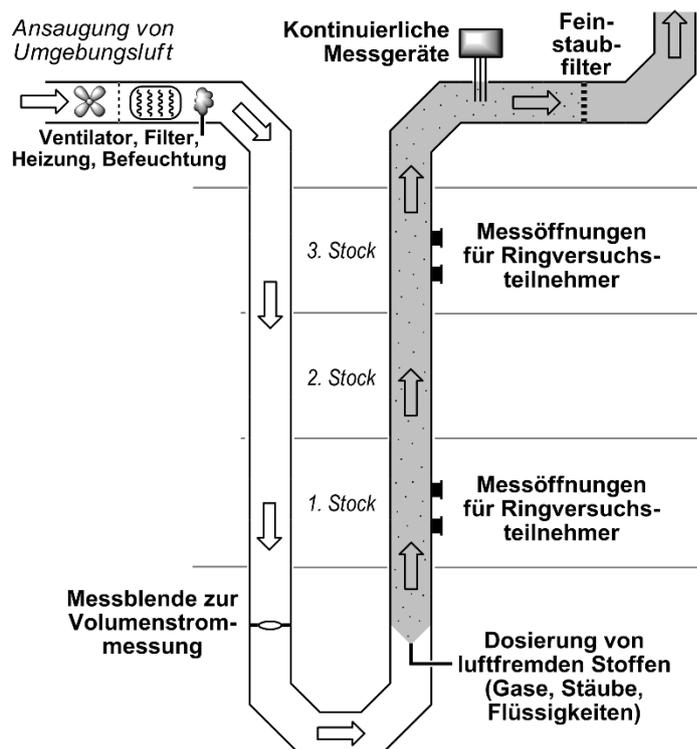


Abbildung 1: Schematische Darstellung der ESA des HLNUG in Kassel

Die Prüfatmosphäre in Form von simuliertem Abgas wird erzeugt, indem Umgebungsluft angesaugt, durch die Anlage gepumpt, erwärmt, und mit genau dosierten Mengen an Fremdstoffen versetzt wird. Das Abgas strömt dabei typischerweise mit ca. 4 – 15 m/s durch die ESA, dadurch wird ein Volumen von ca. 2000 – 6000 m³/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 Massendstromreglern und Coriolissensoren für die Dosierung verschiedener Gase, einem Kalibriergasgenerator für die Dosierung von Flüssigkeiten, sowie einem Bürstendosierer für die Dosierung von Stäuben. Die im Dosierlabor erzeugten Konzentrationen luftfremder Stoffe werden durch kontinuierliche Messung durchgehend überwacht.

3. Organisatorische Informationen

Im Jahr 2020 wurden folgende Ringversuche der Stoffbereiche P, G und O durchgeführt:

Tabelle 1: Emissionsringversuche des HLNUG

Ringversuch	Art	Start	Ende	Teilnehmer
20P1	Staub (Stoffbereich P)	03.02.2020	04.02.2020	7
20G1	Gas (Stoffbereich G)	05.02.2020	07.02.2020	8
20P2	Staub (Stoffbereich P)	17.02.2020	18.02.2020	6
20G2	Gas (Stoffbereich G)	19.02.2020	21.02.2020	6
2001	Geruch (Stoffbereich O)	24.09.2020	24.09.2020	6
2002	Geruch (Stoffbereich O)	29.09.2020	29.09.2020	6
2003	Geruch (Stoffbereich O)	01.10.2020	01.10.2020	5
2004	Geruch (Stoffbereich O)	06.10.2020	06.10.2020	1

Diese Ringversuche wurden unter folgenden Randbedingungen geplant und durchgeführt (siehe dazu auch Durchführungsbestimmungen zu Stoffbereich P von Juni 2007, zu Stoffbereich G von Oktober 2014 und zu Stoffbereich O von April 2016):

Tabelle 2: Rahmendaten zu den Emissionsringversuchen des HLNUG

	Stoffbereich P	Stoffbereich G
Probenahmedauer	30 min	30 min (disk. Komponenten und Gesamt-C), 15 min (Propan, NO _x , SO ₂ kont.)
Anzahl Proben	je Komponente 10 inkl. Einführungsmessung	
Probenahme	Für alle Teilnehmer gleichzeitig (1. OG und 3. OG)	
Randbedingungen	keine Festlegung in Durchführungsbestimmungen	2000 ... 3500 m ³ /h 20 ... 40 °C
Konzentrationen	1 ... 12 mg/m ³ in folgenden Stufen: 1: 1 ... 4 mg/m ³ 2: 4 ... 7 mg/m ³ 3: 7 ... 12 mg/m ³	SO ₂ : 20 ... 150 mg/m ³ NO _x als NO ₂ : 60 ... 450 mg/m ³ CO: 10 ... 100 mg/m ³ Summe ETX: 4 ... 100 mg/m ³ Formaldehyd: 4 ... 40 mg/m ³ Gesamt-C: 4 ... 100 mg/m ³ (ETX/Propan) Gesamt-C: 5 ... 100 mg/m ³ (Propan)
Abgabe	sechs Wochen nach Abschluss des Ringversuchs; mit einer Nachkommastelle in mg/m ³ Normzustand, trocken (Gesamtstaub), bzw. µg/m ³ Normzustand, trocken (Schwermetallgehalte)	vier Wochen nach Abschluss des Ringversuchs; mit einer Nachkommastelle (KomponentenG1, G2, G3, G8 und G9, s. Tabelle 5), bzw. zwei Nachkommastellen (G4 bis G7 und G10, s. Tabelle 5), in mg/m ³ im Normzustand, trocken
Art der Abgabe	Über eine vom HLNUG zur Verfügung gestellte Excel-Datei, in die die jeweiligen Ergebnisse einzutragen sind	

Stoffbereich 0	
Probenahmedauer	10 min
Anzahl Proben	3 pro Komponente
Randbedingungen	2000 ... 6000 m ³ /h, Abgasgeschwindigkeit > 4 m/s, Wasserdampfgehalt bis 50 g/m ³
Konzentrationen	Richtwert: 50 ... 50000 GE _E /m ³
Abgabe	Am Ringversuchstag bis 19:00 Uhr, auf ganze Zahlen gerundet in GE _E /m ³
Art der Abgabe	Über eine vom HLNUG zur Verfügung gestellte Excel-Datei, persönlich am Ringversuchstag abgegeben. Messwerte als ganze Zahlen.

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

Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie
Ludwig-Mond-Str. 33
34121 Kassel
Tel.: 0561 – 2000 137
Fax: 0561 – 2000 225
E-Mail: pt@hlnug.hessen.de

Derzeit fachlich verantwortlich für die Durchführung der Ringversuche sind:
Dr. Jens Cordes, Benno Stoffels und Dr. Dominik Wildanger.

4. Durchführung der Ringversuche

4.1 Beschreibung der Prüfgegenstände

Im Gegensatz zu Ringversuchen anderer Anbieter finden die Emissionsringversuche des HLNUG an einer Emissionssimulationsanlage statt und beinhalten die Probenahme. Der Prüfgegenstand in unseren Ringversuchen ist daher bei jeder Messung der während des Messzeitraums im Kanal befindliche Abgasstrom (siehe Abschnitt 2.2). Die Prüfgegenstände existieren somit nur während der Durchführung der Messung, die üblichen Festlegungen für Homogenität und Stabilität sind für die Emissionsringversuche an der ESA folglich interpretationsbedürftig (4). Umfangreiche Untersuchungen ergaben, dass die Standardabweichungen zwischen den Proben für die den Teilnehmern zugewiesenen Probenahmepunkte bzw. Messquerschnitte maximal folgende Werte erreichen:

Tabelle 3: Maximalwerte der Standardabweichungen zwischen den Proben

Messgröße	Messpunkte für die Bestimmung	relative Standardabweichung zwischen den Proben [%]
Massenkonzentration Gesamtstaub und Schwermetalle	alle verfügbaren Messquerschnitte (Netzmessungen)	1,58
Massenkonzentration Gase	unterster verfügbarer Messquerschnitt (Punktmessungen)	0,15
Massenkonzentration verdampfte Flüssigkeiten	unterster verfügbarer Messquerschnitt (Punktmessungen)	0,16

Alle ermittelten Standardabweichungen zwischen den Proben liegen deutlich unter den Kriterien zur Leistungsbewertung der Teilnehmer. Damit ist gewährleistet, dass alle Teilnehmer im Ringversuch vergleichbare Probenahmebedingungen vorfinden. Die Position der Probenahme, also der vom Veranstalter zugewiesene Messquerschnitt, hat keinen signifikanten Einfluss auf die vom Teilnehmer gemessenen Massenkonzentrationen. Ein Äquivalent zum Stabilitätstest in konventionellen Ringversuchen existiert an der ESA nicht, da die Prüfgegenstände nicht nach der Ermittlung der zugewiesenen Werte gelagert werden. Die zugewiesenen Werte werden stattdessen für jeden Prüfgegenstand während dessen Erzeugung, und somit während der zeitgleichen Messung der Teilnehmer, einzeln bestimmt.

4.2 Herstellung der Prüfgegenstände

Der von den Teilnehmern beprobte Abgasstrom in der ESA wird durch die Zugabe der zu messenden Prüfstoffe in den von der Anlage generierten Luftstrom erzeugt. Gase werden als Reinstoffe zugegeben, verdampfte Flüssigkeiten entweder ebenfalls als Reinstoffe oder als Lösungen in anderen verdampfenden Flüssigkeiten. Teilweise erfolgt die Dosierung dieser Flüssigkeiten auch als homogenes Gemisch verschiedener Reinstoffe (5).

Im Gegensatz zu den Reinsubstanzen bei Gas- und Geruchs-Ringversuchen sind für partikelförmige Stoffe keine Referenzmaterialien in ausreichender Menge am Markt verfügbar. Daher werden für Ringversuche des Bereichs P die im HLNUG gemäß DIN EN ISO 17034 (6) hergestellten zertifizierten Referenzmaterialien eingesetzt. Die Matrix ist hier ein industrieller Staub, der durch gezielte Schwermetall-dotierung, Mahl-, Sieb- und Trocknungsschritte optimiert wird. Durch intensives Mischen der Charge wird abschließend eine vollständige Homogenisierung des Staubstandards erreicht.

Die Ermittlung des konventionell richtigen Wertes („zugewiesener Wert“) der Schwermetallkonzentration einer dotierten Staubprobe erfolgt auf Basis der Daten aus Ringanalysen, die von Laboratorien verschiedener Landesanstalten durchgeführt wurden. Der robuste Mittelwert aus den Einzelwerten der Ringanalysen wird als zugewiesener Schwermetallgehaltswert des Staubstandards betrachtet. Der Staub unterliegt einer Homogenitäts- und Stabilitätsprüfung und Verifizierung, die in bestimmten Abständen wiederholt wird. Homogenität und Stabilität der Prüfstäube werden nach DIN ISO 13528 (7) überprüft.

4.3 Metrologische Rückführung

Die gasförmigen Stoffe CO, NO und Propan werden unter Verwendung von Coriolisdurchflusssensoren dosiert. Dabei werden die Massenströme messtechnisch erfasst, diese sind gravimetrisch über geeignete Prüfgewichte und Waagen rückgeführt. Flüssigkeiten werden bei der Dosierung aus einem auf einer Waage befindlichen Behälter entnommen. Über die Erfassung der Wägewerte wird auch hier der Massenstrom aufgezeichnet, die verwendete Waage ist über geeignete Prüfgewichte messtechnisch rückgeführt. Die Massenströme für SO₂ und Stäube werden durch Differenzwägung der verwendeten Behälter ermittelt, auch hier sind die verwendeten Waagen

über geeignete Prüfgewichte messtechnisch rückgeführt. Die zugewiesenen Werte der Schwermetallkonzentrationen im Staub werden im Rahmen von Ringanalysen von kompetenten Laboratorien unter Verwendung verschiedener Analysengeräte ermittelt. Im Rahmen dieser Ringanalysen erfolgt ein Totalaufschluss des Staubes gemäß DIN EN 14385 (8), sowie eine Analyse unter Verwendung kalibrierter Messeinrichtungen. Diese Kalibrierung erfolgt mittels Elementlösungen bekannter rückgeführter Zusammensetzung. Die Schwermetallkonzentrationen in den verwendeten Prüfstäuben sind darüber metrologisch rückgeführt. Der Volumenstrom wird über eine Messblende ermittelt, welche regelmäßig mittels metrologisch rückgeführter Messgeräte überprüft wird. Durch die Berechnung aus metrologisch rückgeführten Massenströmen und metrologisch rückgeführten Volumenströmen sind alle angegebenen Massenkonzentrationen ebenfalls metrologisch rückgeführt. Die Maximalwerte der relativen Standardunsicherheit der zugewiesenen Werte sind in Tabelle 5 zu finden. Genaue Angaben sind in den Ergebnismitteilungen zu den einzelnen Ringversuchsteilnahmen zu finden.

4.4 Ablauf der Messungen

Jeder Teilnehmer hat die Massenkonzentration der Emissionskomponenten unter Berücksichtigung von DIN EN 15259 (9) zu bestimmen. Zusätzlich sind vor Beginn der eigentlichen Probenahme die messtechnischen Randbedingungen zu erfassen. Dazu gehören Abgasgeschwindigkeit, Volumenstrom, Abgastemperatur, Wasserdampfkonzentration sowie der statische Druck in der Anlage.

Tabelle 4: Ablauf der Emissionsringversuche der Stoffbereiche P, G und O

Stoffbereich	Tag	Komponente	Verfahren
P	Tag 1 und 2	Staub	DIN EN 13284-1 (10) / VDI 2066 Blatt 1 (11)
		Staubinhaltsstoffe	keine Festlegung in Durchführungsbestimmungen
G	Tag 1	Formaldehyd	VDI 3862 Blatt 2 (12), Blatt 3 (13) oder Blatt 4 (14)
	Tag 2	SO ₂	DIN EN 14791 (15)
		Gesamt-C	DIN EN 12619 (16)
		ETX	DIN CEN/TS 13649 (17)
	Tag 3	Gesamt-C	DIN EN 12619 (16)
		NO _x als NO ₂	DIN EN 14792 (18)
CO		DIN EN 15058 (19)	
O	Tag 1	Vier Geruchsstoffe	DIN EN 13725 (20)

4.5 Auswertung der Ringversuche

4.5.1 Berechnung von z-Scores

Stoffbereich P und G

Die Auswertung der Ringversuchsergebnisse erfolgt gemäß den jeweiligen Durchführungsbestimmungen (Stoffbereich P und G) nach dem z-Score-Verfahren. Dazu wird für den i -ten Messwert der j -ten Konzentrationsstufe der k -ten Komponente x_{ijk} ein z-Score-Wert z_{ijk} ermittelt:

$$z_{ijk} = \frac{x_{ijk} - X_{ijk}}{\sigma_k \cdot X_{ijk}}$$

Dabei ist X_{ijk} der Schätzwert für den wahren Wert der entsprechenden Dosierung und σ_k die Präzisionsvorgabe. Der Schätzwert für den wahren Wert wird aus den Messdaten der Dosieranlage sowie dem Volumenstrom hergeleitet.

Stoffbereich O

Für Geruchsringversuche erfolgt die Berechnung der z-Scores auf Basis der logarithmierten Werte:

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

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

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

Die dosierte Massenkonzentration c_{ik} wird 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 werden Werte aus den Ergebnissen der Ringversuchsteilnehmer nach folgendem Schema hergeleitet:

- a) Es wird ein Konsenswert aus Messungen von mindestens 20 Teilnehmern aus mindestens zwei verschiedenen vorherigen Ringversuchen des HLNUG ermittelt. Dabei werden nur Ergebnisse von Teilnehmern verwendet, die im selben Ringversuch für die Komponente *n*-Butanol die Bewertung „bestanden“ erhalten haben. Die Berechnung wird als robuster Mittelwert der logarithmierten Werte gemäß DIN ISO 13528 (7) durchgeführt und regelmäßig durch Einbeziehung neuer Ergebnisse aktualisiert. Die Berechnung ist auf Ergebnisse der letzten 5 Jahre beschränkt, sofern die oben genannten Mindestanforderungen erfüllt sind.
- b) Liegen nicht genügend Messergebnisse aus vorherigen Ringversuchen für eine Ermittlung des Konsenswertes der Teilnehmer gemäß Punkt a) vor, wird der Wert für die Geruchsschwelle einer im Ringversuch angebotenen Komponente nachträglich aus den Messergebnissen der Teilnehmer des Ringversuchs berechnet. Dabei können die Ergebnisse von mehreren Ringversuchen zusammengefasst werden, sofern die Probenahmen innerhalb eines Zeitraums von 14 Tagen stattgefunden haben. Dabei werden nur Ergebnisse von Teilnehmern verwendet, die im selben Ringversuch für die Komponente *n*-Butanol die Bewertung „bestanden“ erhalten haben. Die Berechnung wird als robuster Mittelwert der logarithmierten Werte gemäß DIN ISO 13528 (7) durchgeführt. Liegen für eine Komponente weniger als neun Messergebnisse vor, die die oben genannten Kriterien erfüllen, kann für diese Komponente weder eine Auswertung in Form von z-Scores, noch eine Leistungsbewertung vorgenommen werden.

Sofern die gemäß DIN ISO 13528 (7) berechnete relative Unsicherheit des wahren Wertes u_k für eine Komponente einen Wert ergibt, mit dem bei $\sigma_k = 0,10$ die Bedingung

$$\sigma_k \geq \frac{1}{0,3} \cdot \log_{10}(1 + u_k)$$

nicht erfüllt ist, so wird die Präzisionsvorgabe für die betroffene Komponente entsprechend DIN ISO 13528 (7) angepasst. Dazu wird σ_k auf den nächsten Wert mit zwei Nachkommastellen angehoben, der die obige Bedingung erfüllt. Die Teilnehmer werden spätestens mit der Ergebnismitteilung durch das HLNUG über die Anhebung der Präzisionsvorgabe informiert.

4.5.2 Kriterien zur Leistungsbewertung der Teilnehmer

Die Kriterien zur Leistungsbewertung der Teilnehmer (Präzisionsvorgaben) σ_k wurden als Werte aus Erkenntnissen gemäß Abschnitt 6.3 der DIN ISO 13528 (7) durch die Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Immissionsschutz (LAI) festgelegt und im Rahmen der Durchführungsbestimmungen für Emissionsringversuche veröffentlicht. Für Komponenten, die nicht Teil dieser Durchführungsbestimmungen sind, wurden durch das HLNUG Kriterien nach einem vergleichbaren Verfahren festgelegt. Die Werte betragen für die einzelnen Komponenten:

Tabelle 5: Präzisionsvorgaben

Nr.	Komponente	Art der Bestimmung	Kurzbezeichnung	Präzisionsvorgabe σ_k in % vom Sollwert	Max. Standardunsicherheit der Sollwerte [%]
Stoffbereich P					
P1	Staubkonzentration	diskontinuierlich	St	7,0	1,55
P2	Cadmium	diskontinuierlich	Cd	8,0	1,71
P3	Cobalt	diskontinuierlich	Co	8,0	1,80
P4	Chrom	diskontinuierlich	Cr	12,0	1,76
P5	Kupfer	diskontinuierlich	Cu	8,0	1,90
P6	Mangan	diskontinuierlich	Mn	10,0	1,85
P7	Nickel	diskontinuierlich	Ni	8,0	1,81
P8	Blei	diskontinuierlich	Pb	8,0	1,81
P9	Vanadium	diskontinuierlich	V	10,0	2,11
Stoffbereich G					
G1	SO ₂	diskontinuierlich	Sd	3,1	1,01
G2	SO ₂	kontinuierlich	Sk	3,9	1,01
G3	NO _x als NO ₂	kontinuierlich	Nk	3,1	1,01
G4	Toluol	diskontinuierlich	Td	5,6	1,01
G5	Ethylbenzol	diskontinuierlich	Ed	5,8	1,01
G6	Summe <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -Xylol	diskontinuierlich	Xd	5,3	1,01
G7	Formaldehyd	diskontinuierlich	Fd	3,5	1,17
G8	Gesamt-C (Propan, ETX)	kontinuierlich	Ck	3,3	1,08
G9	Gesamt-C (Propan)	kontinuierlich	Pk	3,3	1,08
G10	Kohlenstoffmonoxid	kontinuierlich	Kk	3,6	1,07
Stoffbereich O					
O1	<i>n</i> -Butanol	diskontinuierlich	NBU	0,10 †	1,01
O2	Lösungsmittelgemisch	diskontinuierlich	ETX	0,10 †	6,86
O3	Tetrahydrothiophen	diskontinuierlich	THT	0,14 †	9,50
O4	Künstlicher Schweinestallgeruch	diskontinuierlich	PIG	0,17 †	12,2

† Beim Ringversuch O ist die Präzisionsvorgabe nicht in % des Sollwerts definiert (s. Abschnitt 4.5.1)

4.5.3 Bewertungsschema

Interpretation der z-Scores

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

$z_{ijk} \leq 2$	Ergebnis zufriedenstellend
$2 < z_{ijk} < 3$	Ergebnis fraglich
$z_{ijk} \geq 3$	Ergebnis unzureichend

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

Die Bewertung der einzelnen Komponenten wird je nach Stoffbereich unterschiedlich durchgeführt.

Stoffbereich P und G

Für die Komponenten im Staub- und Gasringversuch werden die Beträge der n z-Scores der Ergebnisse einer Konzentrationsstufe (in der Regel $n = 3$) einer Komponente gemittelt:

$$z_{jk} = \sum_{i=1}^n \frac{|z_{ijk}|}{n}$$

und jeder Konzentrationsstufe in Abhängigkeit von diesem mittleren z-Score eine Klassenzahl nach folgendem Schema zugeordnet:

$z_{jk} \leq 2$	ergibt $K_{jk} = 1$
$2 < z_{jk} < 3$	ergibt $K_{jk} = 2$
$z_{jk} \geq 3$	ergibt $K_{jk} = 3$

Für jede Komponente müssen mindestens sechs Messwerte eingereicht worden sein, andernfalls gilt die Komponente als nicht erfolgreich bestimmt („nicht bestanden“).

Die Bewertung der Klassensummen der einzelnen Komponenten, sowie der Ringversuchsteilnahme insgesamt ist für den Staub- und den Gasringversuch unterschiedlich.

Staubringversuch

Eine Komponente wurde dann erfolgreich bestimmt, wenn die zugehörige Summe der Klassenzahlen ≤ 5 ist. Stehen in begründeten Einzelfällen nur die Ergebnisse für zwei Konzentrationsstufen für eine Auswertung zur Verfügung, so wird die Bestimmung dann als erfolgreich bewertet, wenn die Summe der Klassenzahlen ≤ 4 ist und die Summe der z-Scores maximal 5,2 beträgt.

Der Ringversuch gilt im Gesamtergebnis als erfolgreich bestanden, wenn die Komponente Gesamtstaub (Nr. P1) und zusätzlich mindestens 5 der 6 Schwermetall-Pflichtkomponenten (Nr. P2 bis P5 sowie P7 und P8) erfolgreich bestimmt wurden.

Gasringversuch

Eine Komponente wurde dann erfolgreich bestimmt, wenn die zugehörige Summe der Klassenzahlen ≤ 6 ist. Stehen in begründeten Einzelfällen nur die Ergebnisse für zwei Konzentrationsstufen für eine Auswertung zur Verfügung, so wird die Bestimmung dann als erfolgreich bewertet, wenn die Summe der Klassenzahlen ≤ 4 ist.

Mit Erscheinen der neuen Version der Richtlinie VDI 4220 (21) wurde die Komponente G2 (SO₂ kontinuierlich) im November 2018 zu einer freiwilligen Komponente. Ab diesem Zeitpunkt wurde der Ringversuch erfolgreich bestanden, wenn die Komponenten Nr. G1 sowie G3 bis G8 erfolgreich bestimmt wurden. Im Jahr 2020 wurde die Komponente G2 nicht mehr angeboten.

Der analytische Teil des Ringversuchs, die Analyse einer Lösung von Ethylbenzol, Toluol und Xylol in Schwefelkohlenstoff, konnte aufgrund von Qualitätsproblemen beim Lieferanten für die verwendeten Standards seit Anfang 2019 nicht mehr durchgeführt werden. Ein alternativer Lieferant, der die Qualitätsansprüche des HLNUG erfüllt, stand nicht zur Verfügung.

Olfaktometrieringversuch

Für die Auswertung werden die Beträge der z-Scores der Ergebnisse der n Messungen einer Komponente gemittelt

$$z_k = \sum_{i=1}^n \frac{|z_{ik}|}{n}$$

Eine Komponente wurde dann erfolgreich bestimmt, wenn das Kriterium

$$z_k < 3$$

erfüllt ist. In diesem Fall wird die Komponente als „bestanden“ bewertet. Ist $z_k \geq 3$, oder wurden die Messergebnisse nicht fristgemäß abgegeben, wird die Komponente als „nicht bestanden“ bewertet. Der Ringversuch wird insgesamt als „bestanden“ gewertet, wenn alle Komponenten erfolgreich bestimmt wurden.

4.5.4 Ergebnismitteilung

Die Versendung der Ergebnisse als Kurzbericht in tabellarischer und in Diagrammform an die Ringversuchsteilnehmer erfolgte unter Angabe der jeweiligen Teilnehmernummer (ID-Code) spätestens sechs Wochen nach Ablauf der Abgabefrist.

5. Ergebnisse

5.1 z-Scores

Eine kompakte Übersicht der von den Teilnehmern erreichten z-Scores findet sich in den folgenden Box-Whisker-Plots. Das Rechteck kennzeichnet dabei jeweils Werte zwischen dem 25. und dem 75. Perzentil (Interquartilsabstand), der durchgehende Strich im Rechteck den Median der Werte. Die „Antennen“ reichen vom oberen Rand der Box zum höchsten bzw. vom unteren Rand zum niedrigsten Wert, der noch im 1,5-fachen des Interquartilsabstands liegt. Werte außerhalb dieses Bereichs werden separat im Diagramm eingetragen.

Um einerseits die Leistungsfähigkeit einzelner Teilnehmer über alle Komponenten beurteilen zu können und andererseits einen Eindruck über die Qualität von Messungen für einzelne Komponenten zu erhalten, liegen die Diagramme in zwei verschiedenen Sortierungen vor; zum einen als Übersicht auf einer Seite, zum anderen sortiert nach dem jeweiligen Median der erreichten z-Scores. Eine Auflistung der einzelnen z-Score-Werte ist im Anhang zu diesem Bericht zu finden.

5.1.1 Stoffbereich P

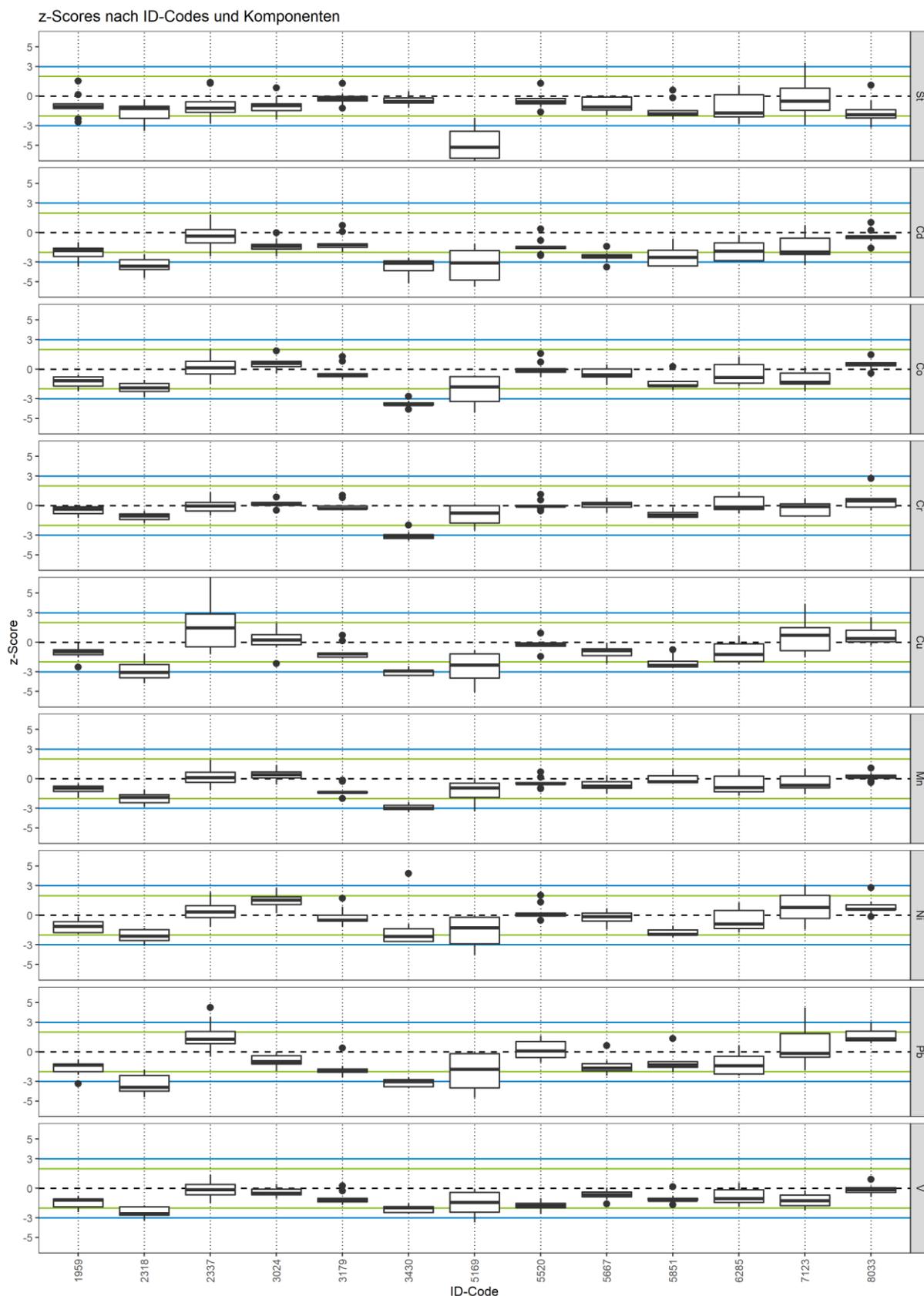
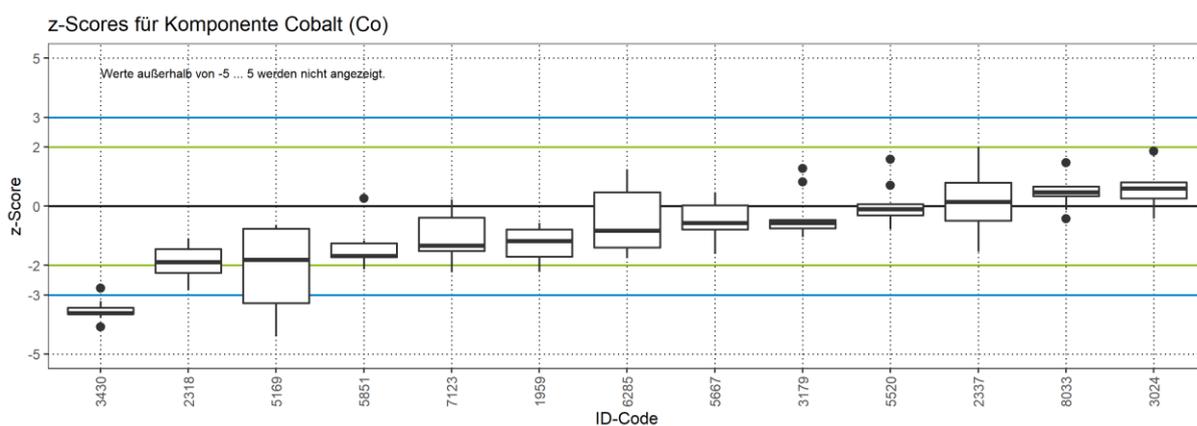
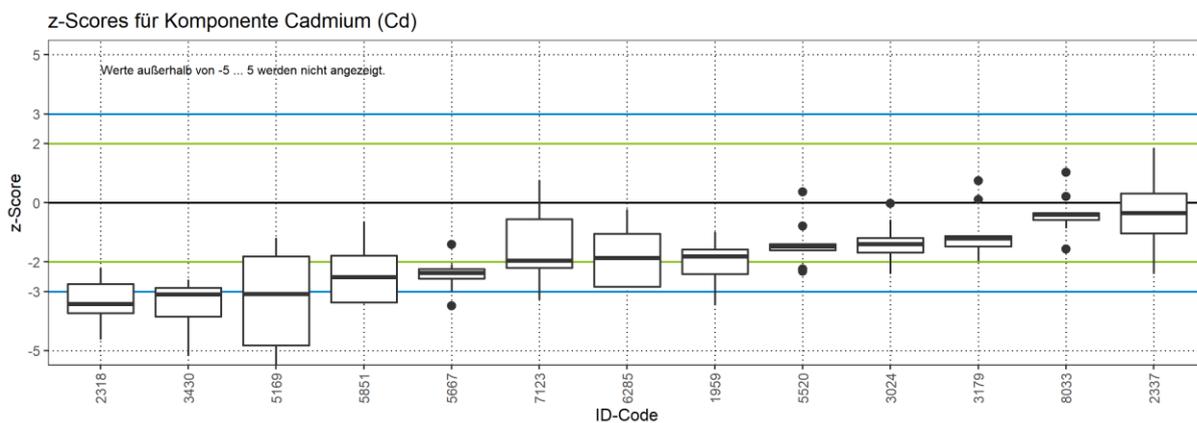
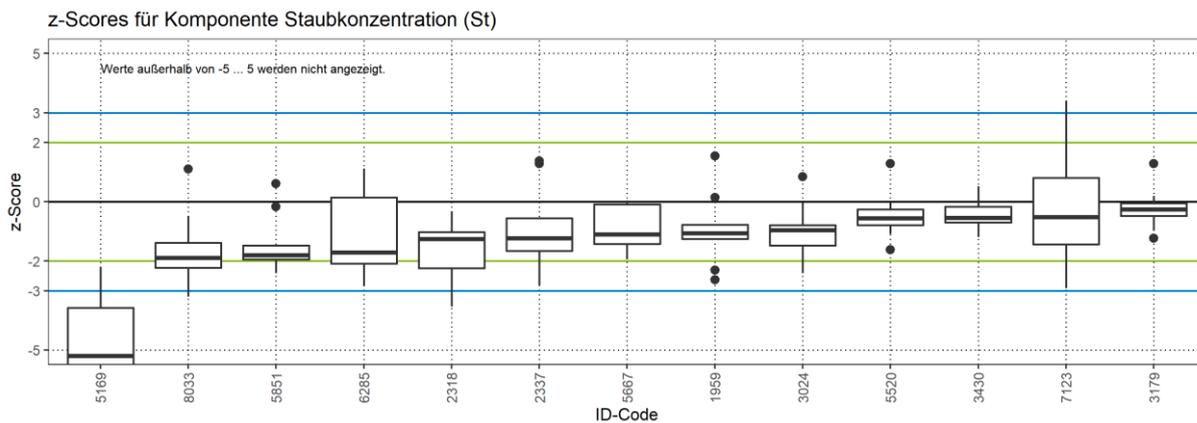
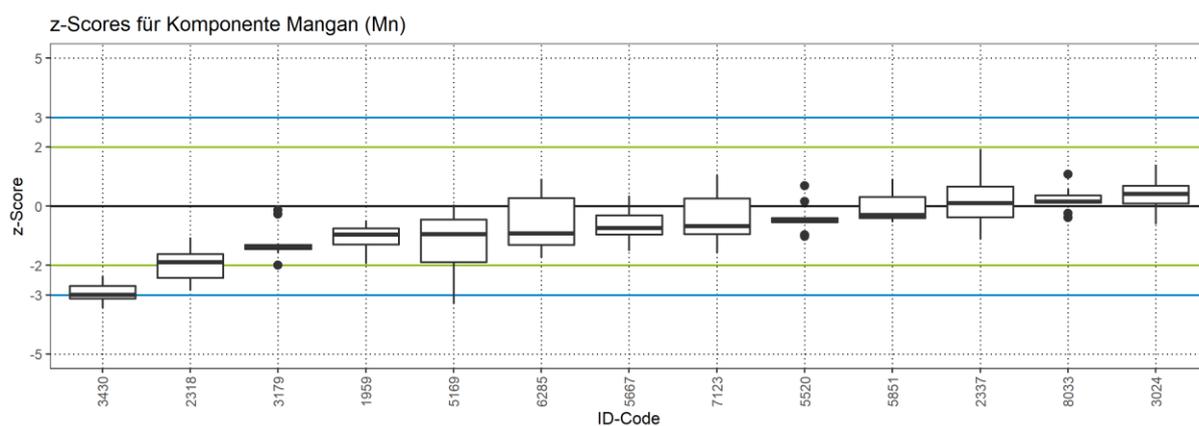
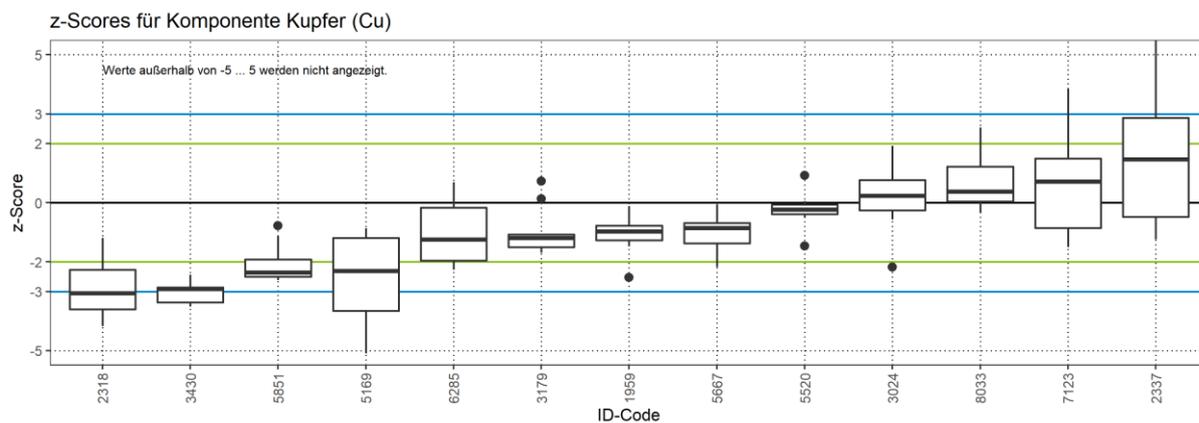
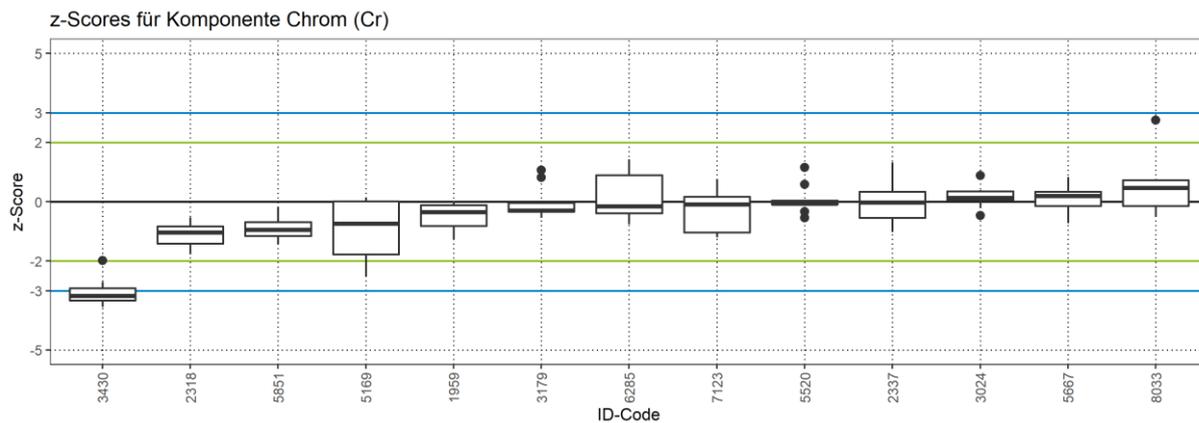
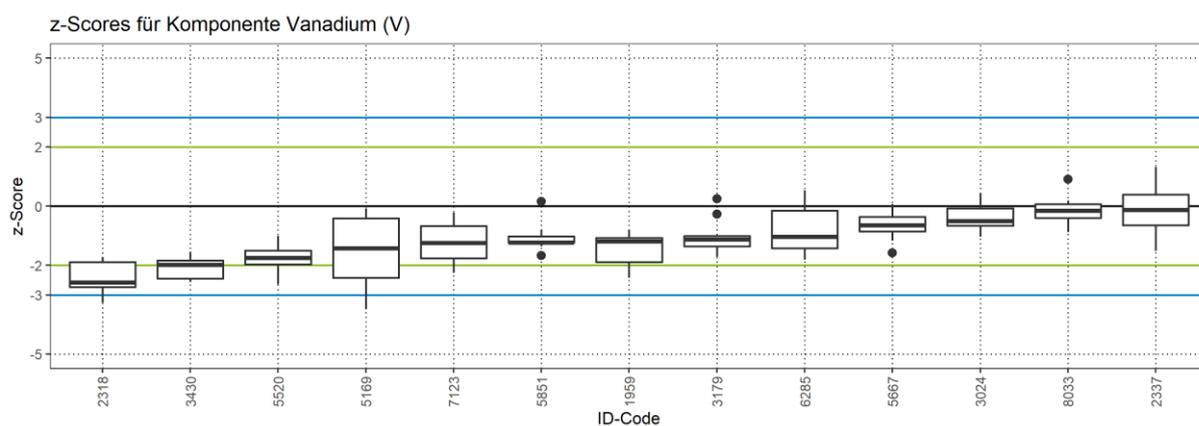
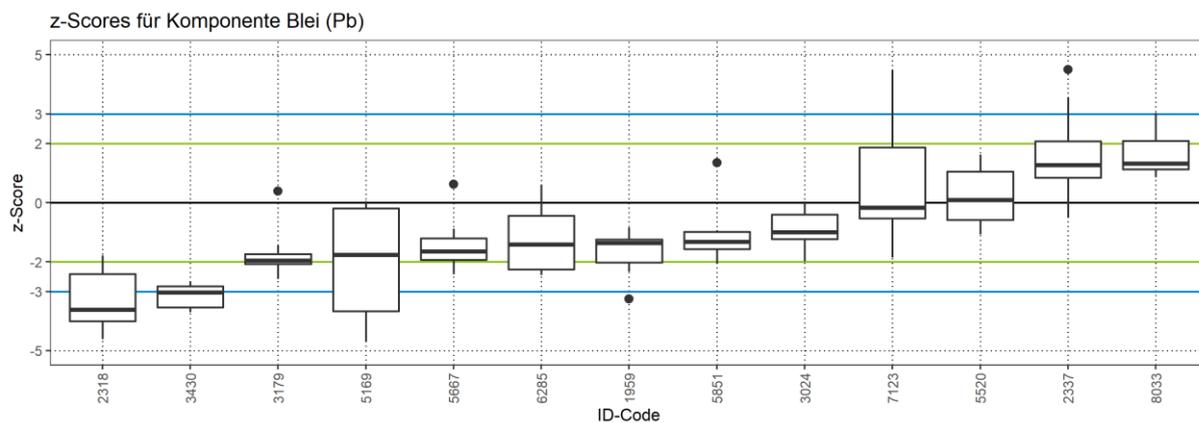
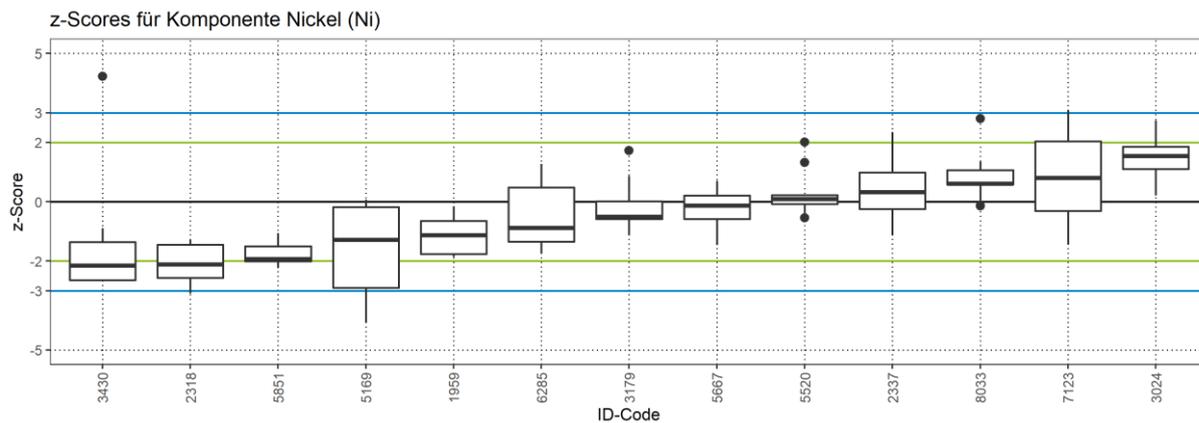


Abbildung 2: z-Scores für den Stoffbereich P (Es werden nur z-Scores im Bereich -5 ... 5 dargestellt)







5.1.2 Stoffbereich G

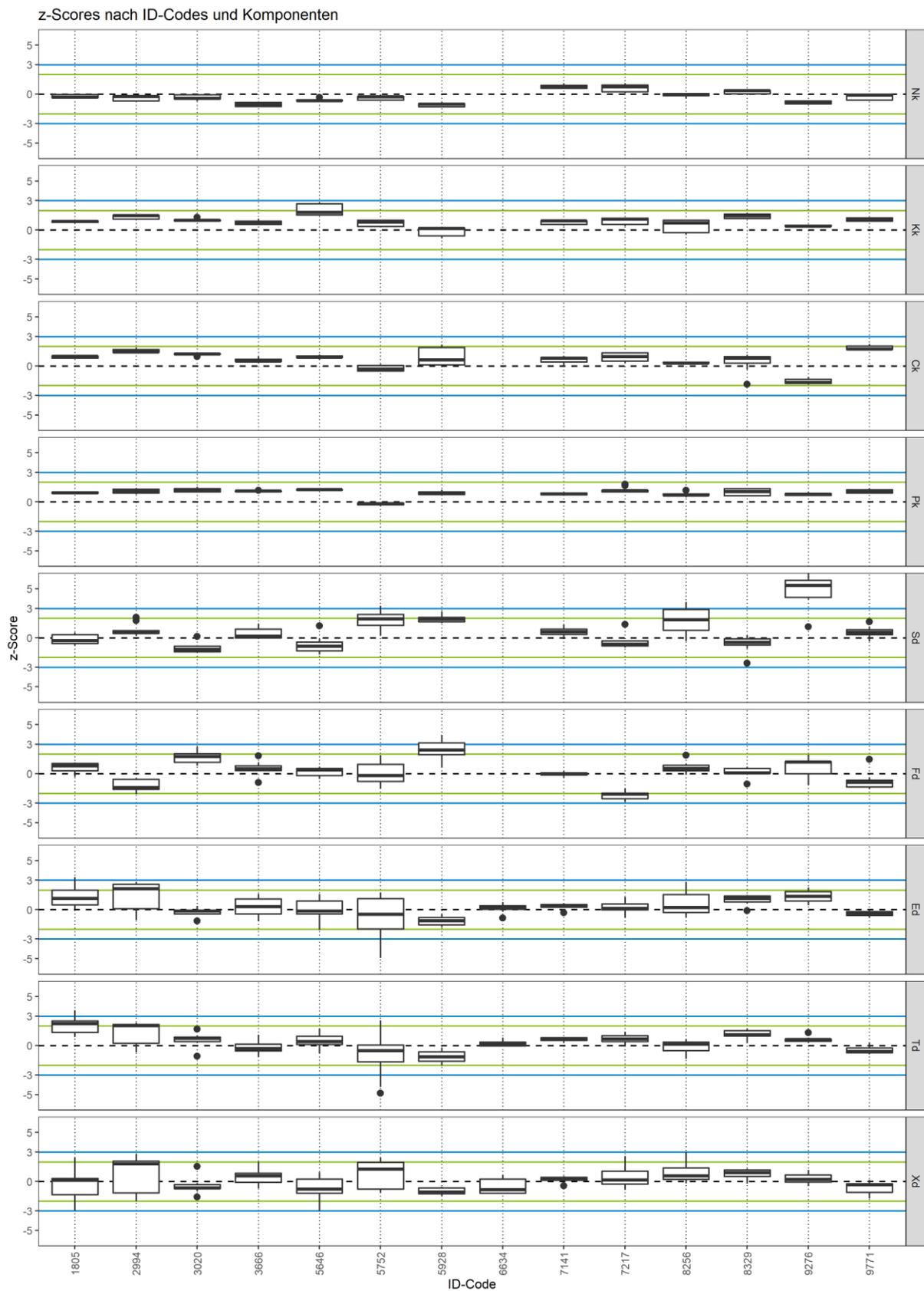
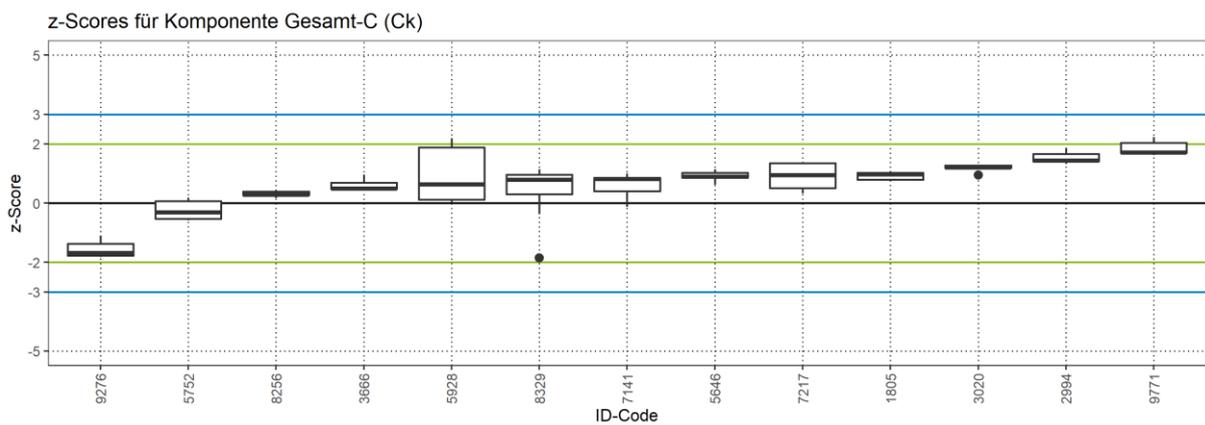
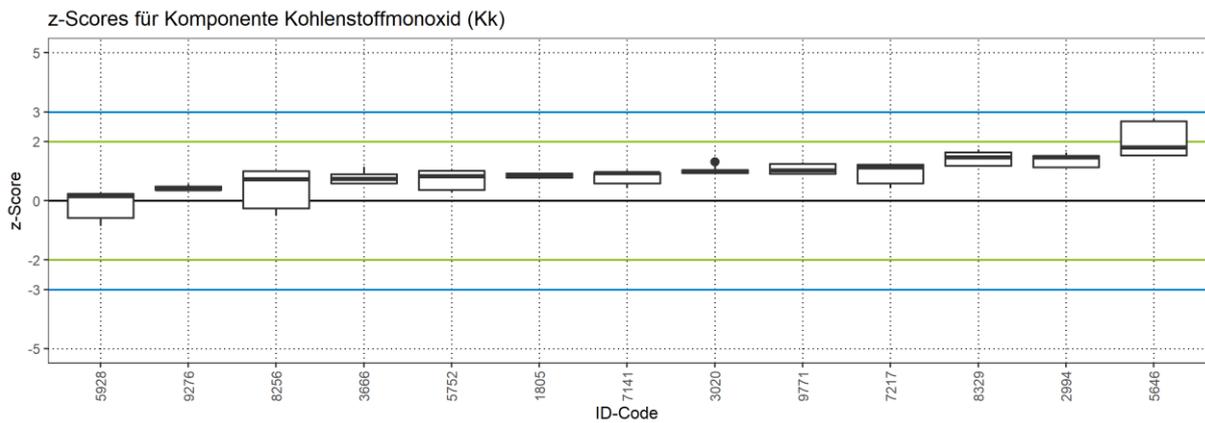
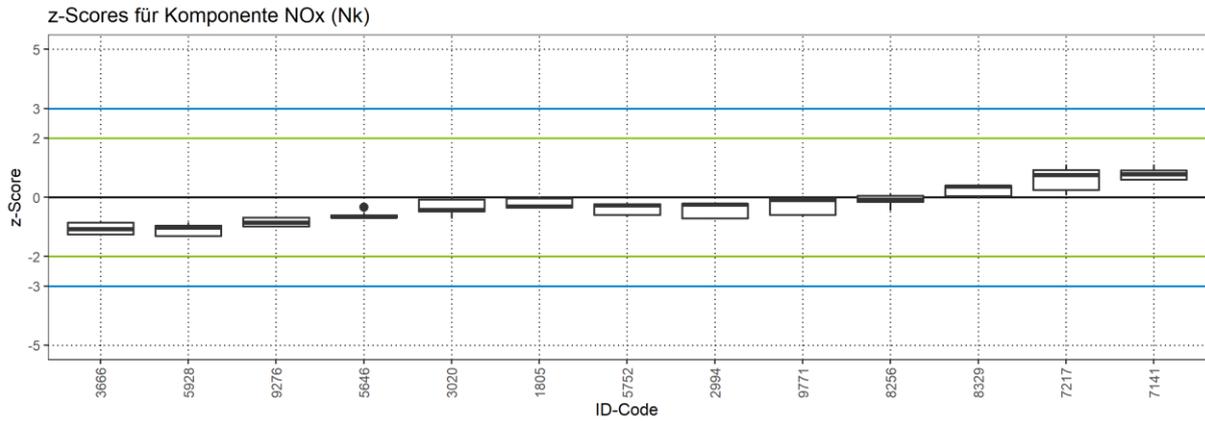
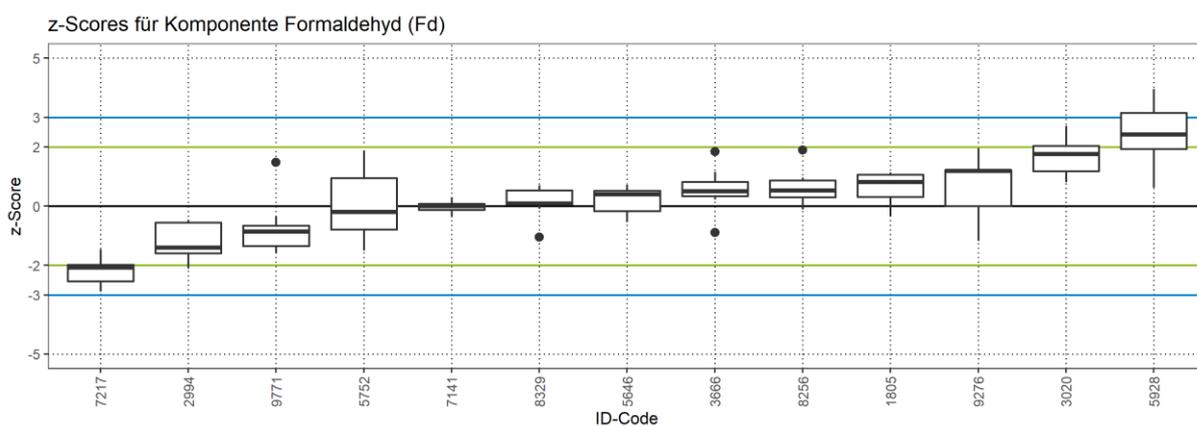
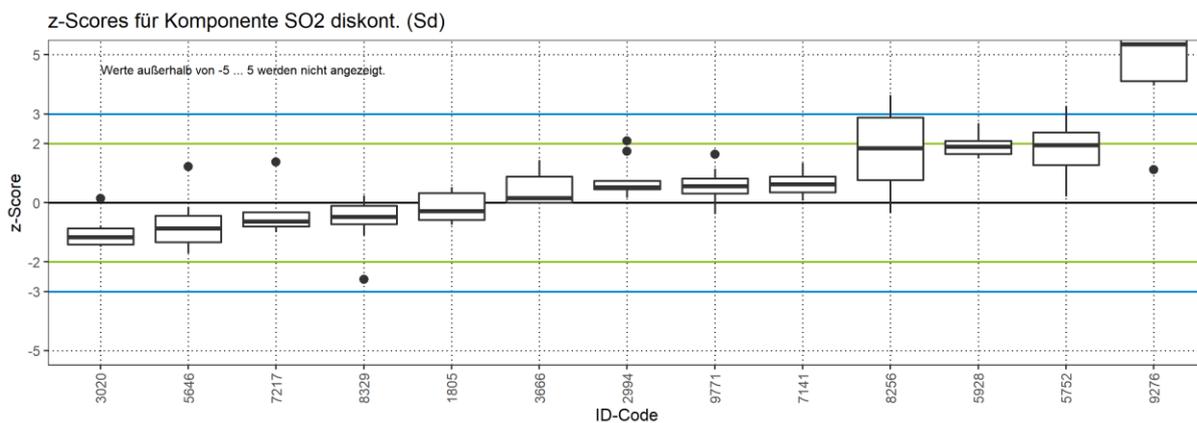
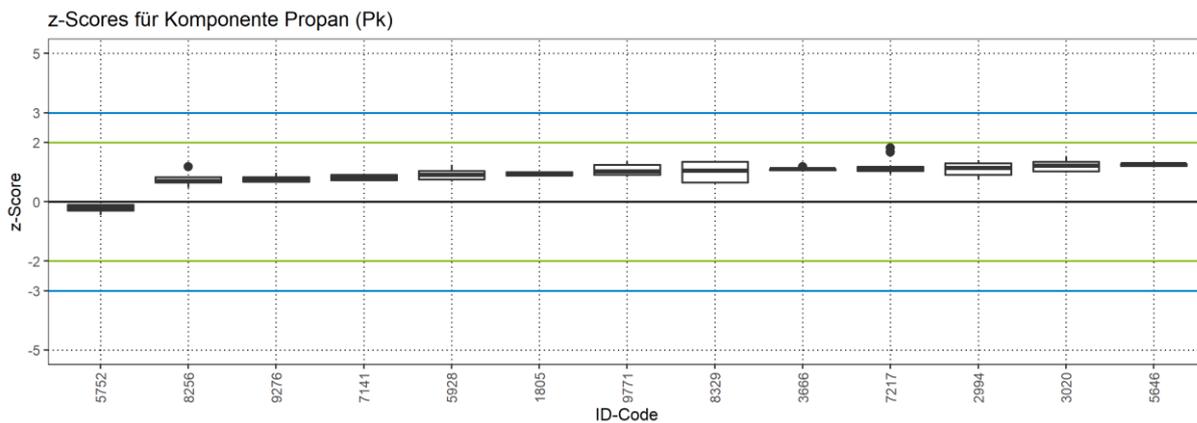
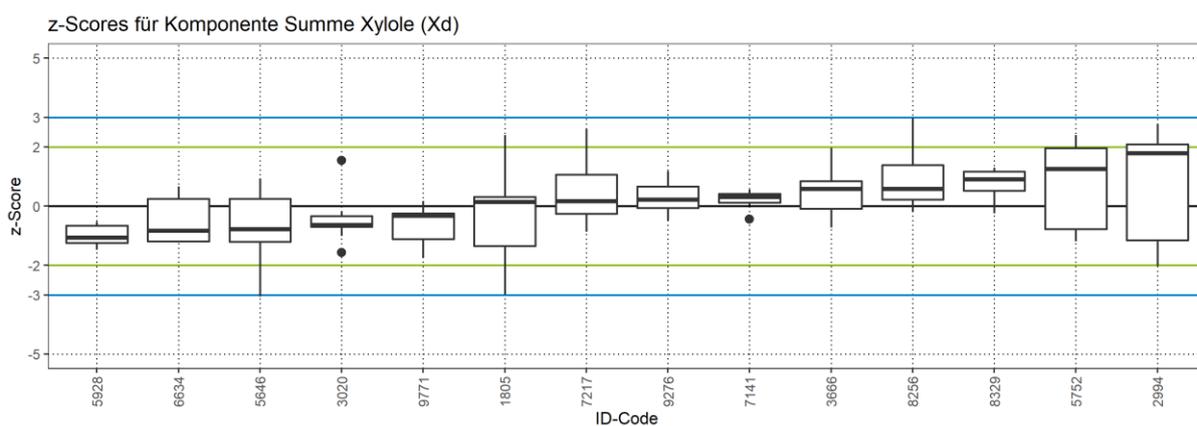
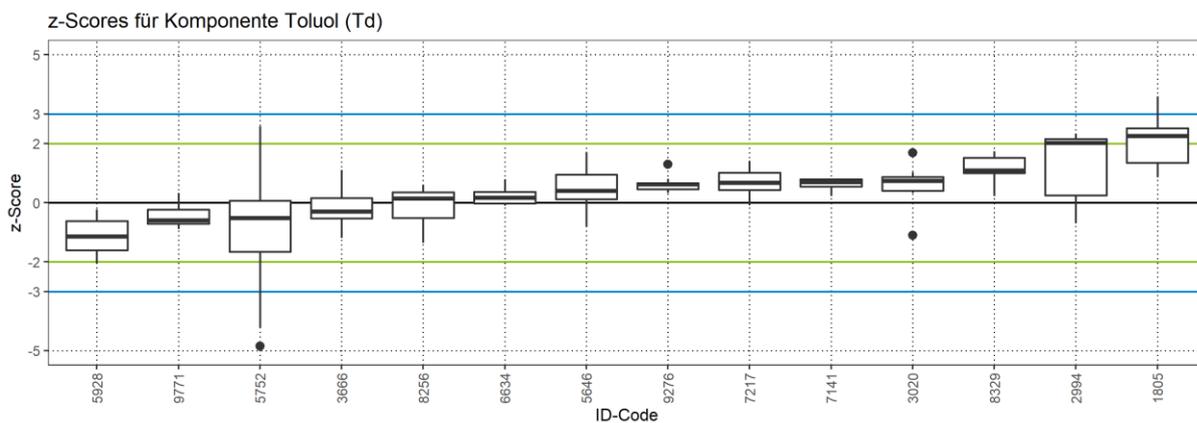
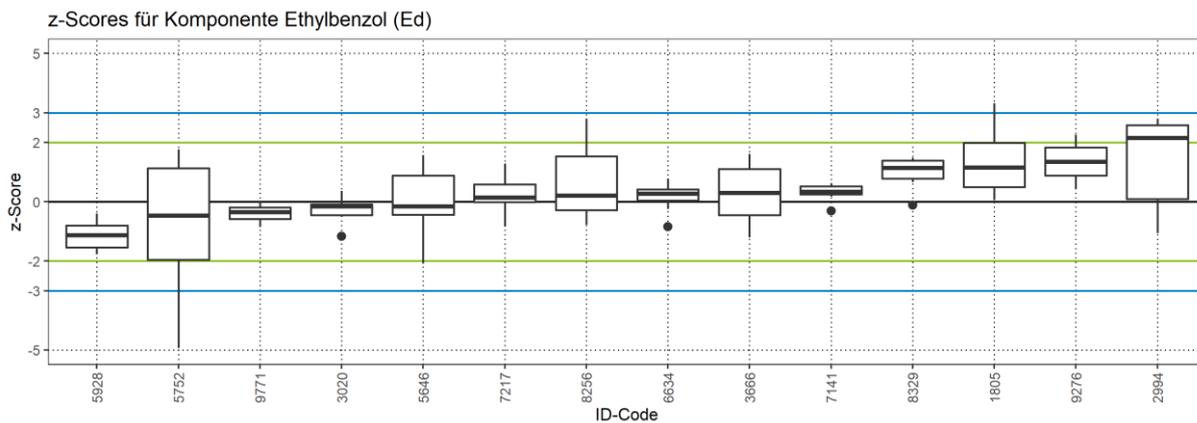


Abbildung 3: z-Scores für den Stoffbereich G (Es werden nur z-Scores im Bereich -5 ... 5 dargestellt)







5.1.3 Stoffbereich 0

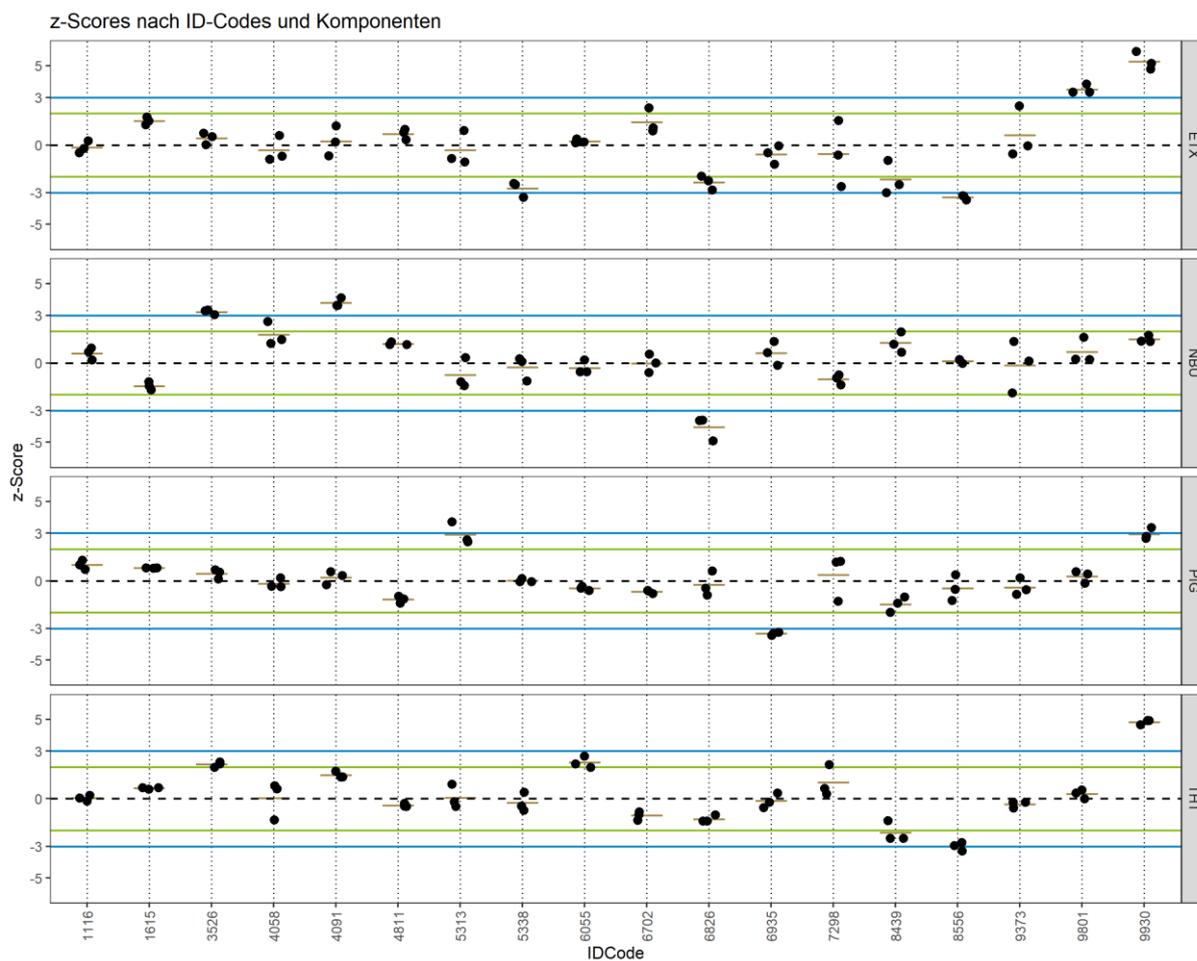
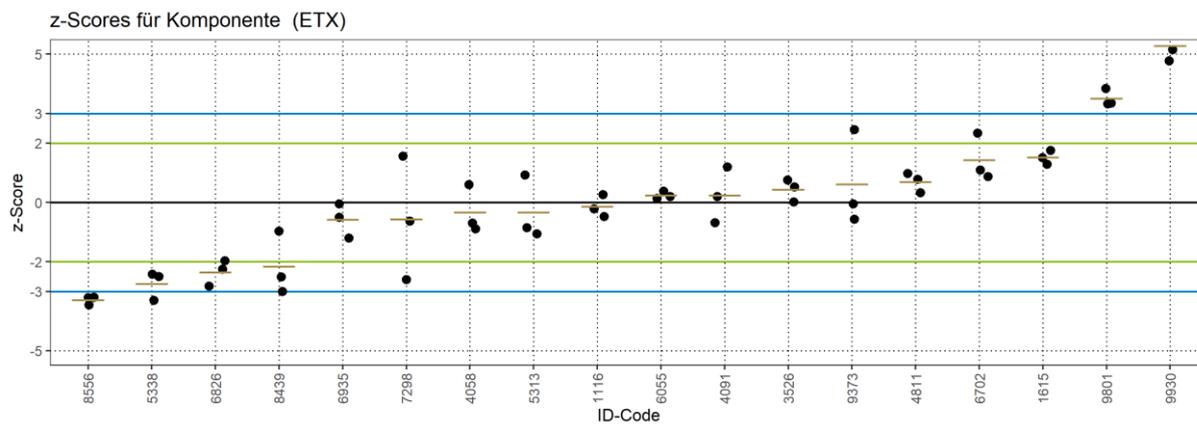
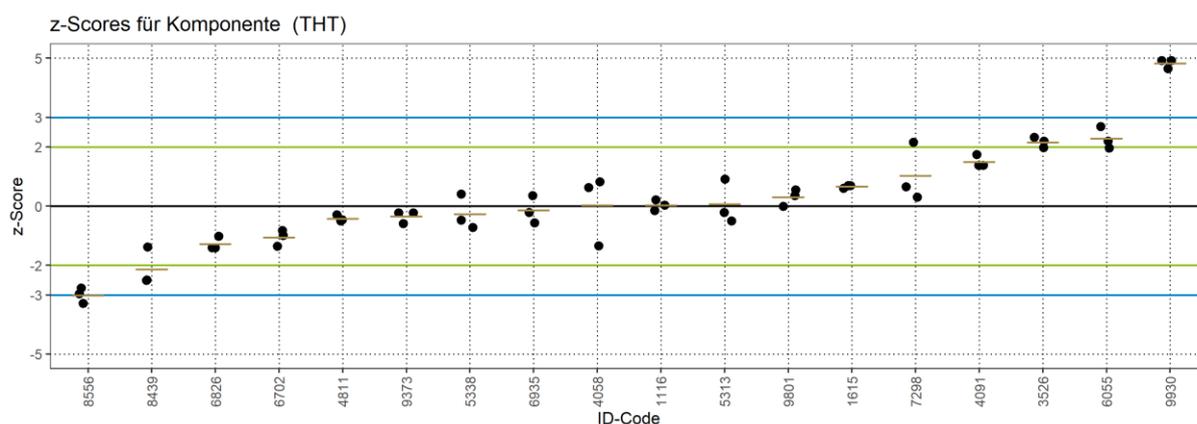
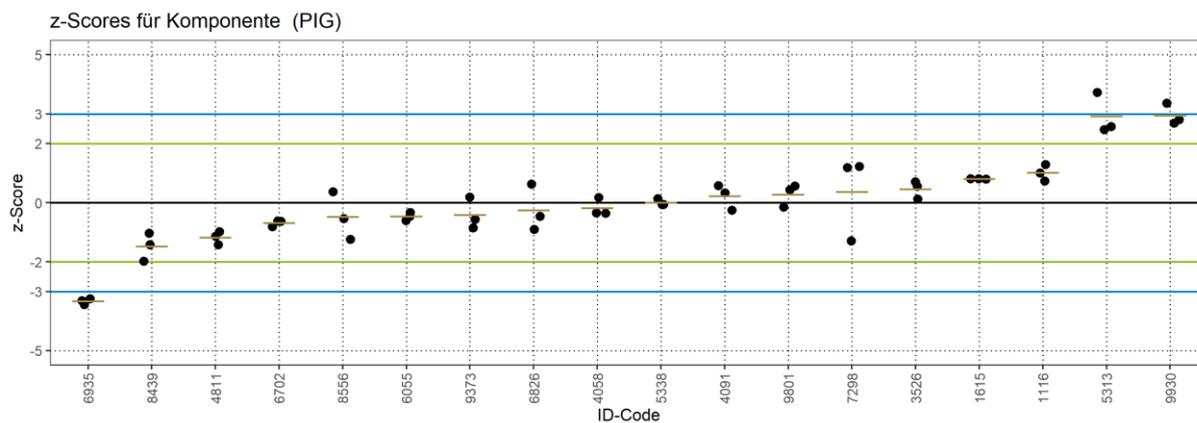
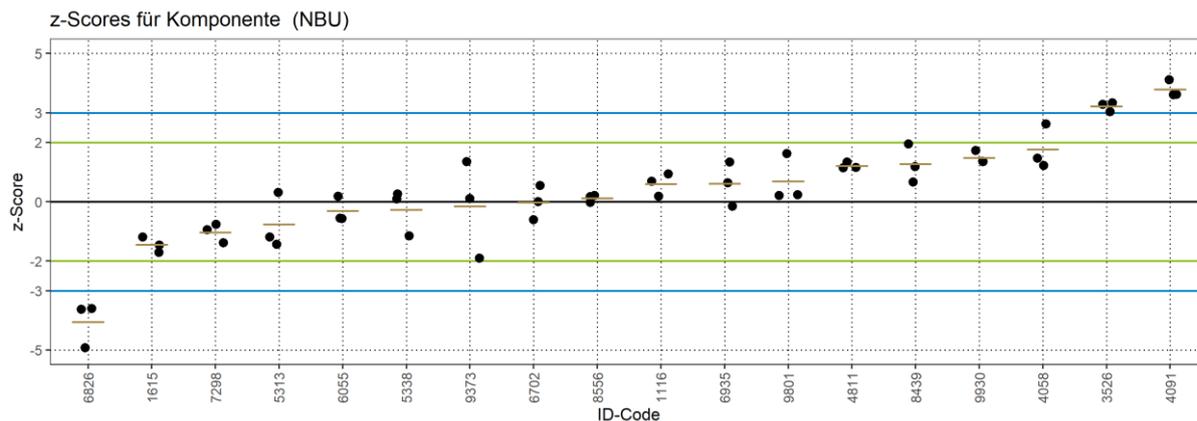


Abbildung 4: z-Scores für den Stoffbereich 0 (Es werden nur z-Scores im Bereich -5 ... 5 dargestellt)

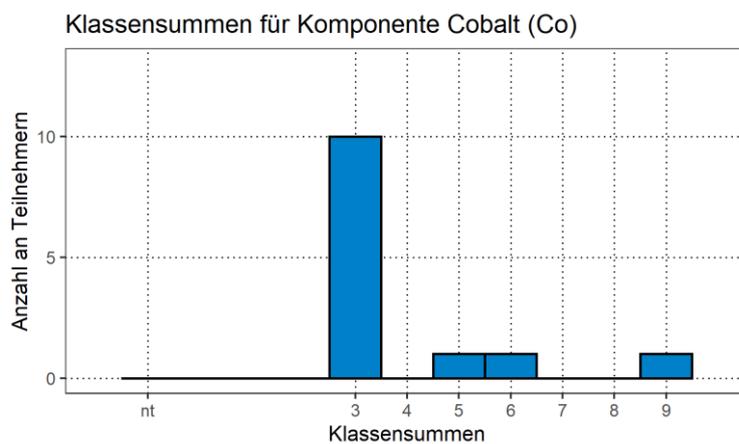
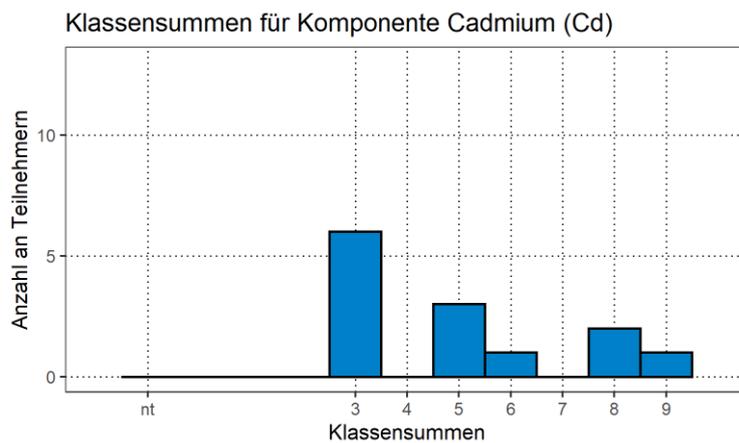
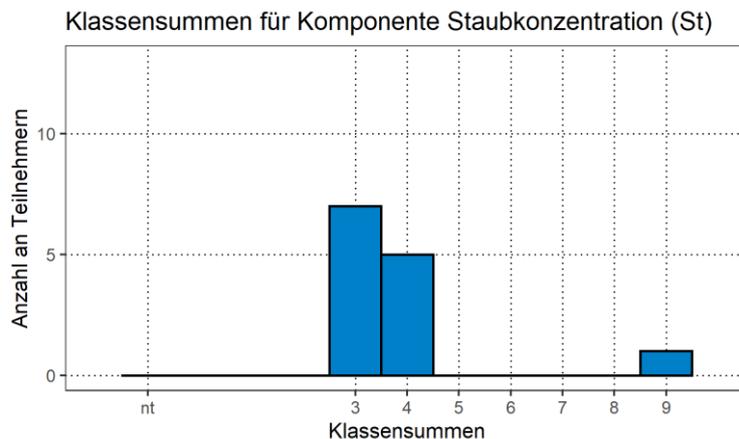


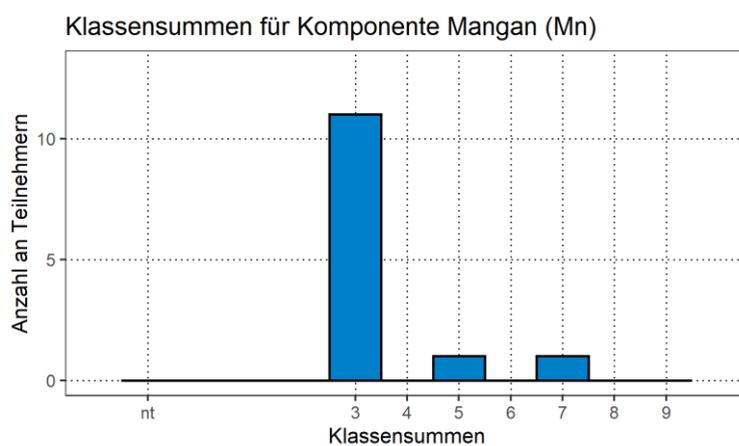
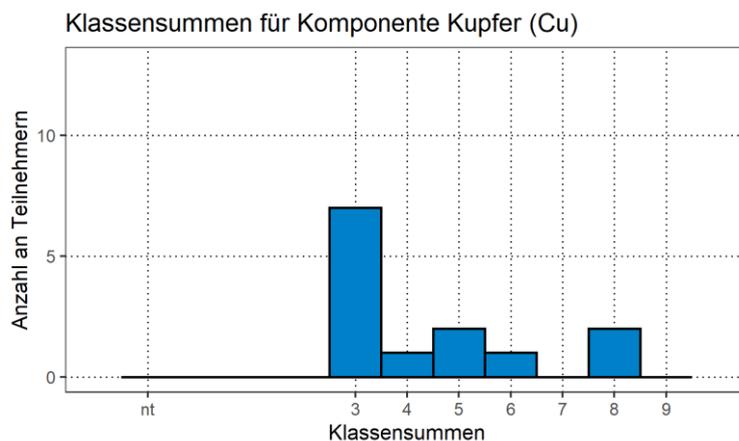
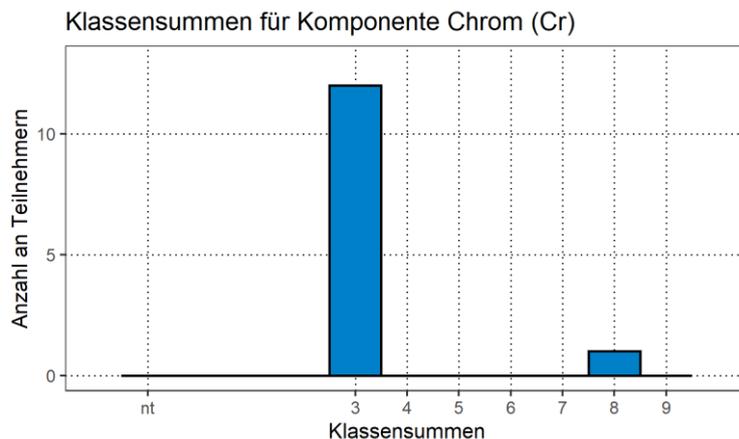


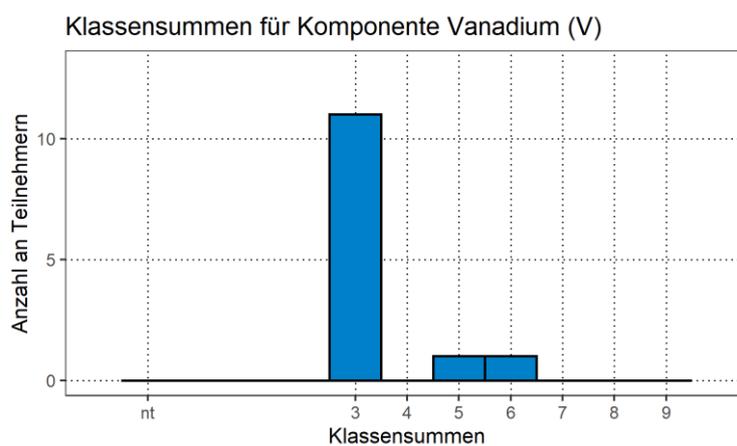
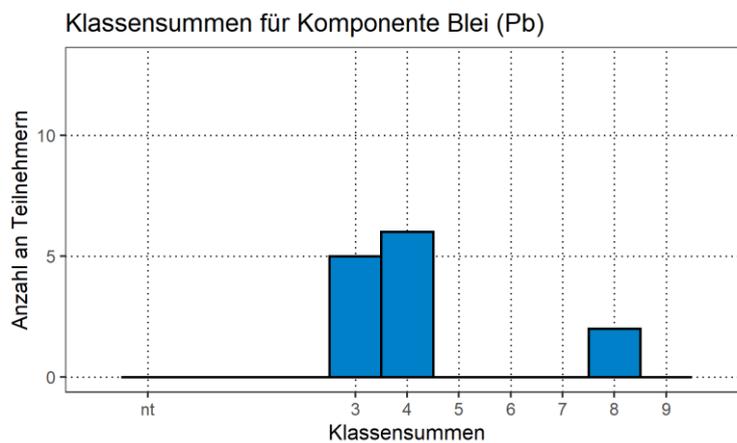
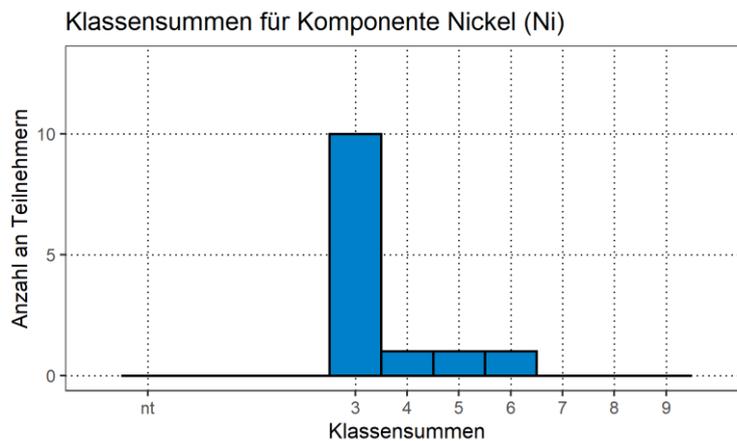
5.2 Klassensummen

Im Folgenden werden die vom jeweiligen Teilnehmer erreichten Klassensummen aufgelistet. Hat ein Teilnehmer bei einer Komponente nicht teilgenommen, so ist dies durch den Eintrag „nT“ gekennzeichnet. Für die Interpretation der Klassensummen sei auf Abschnitt 4.5.3 verwiesen.

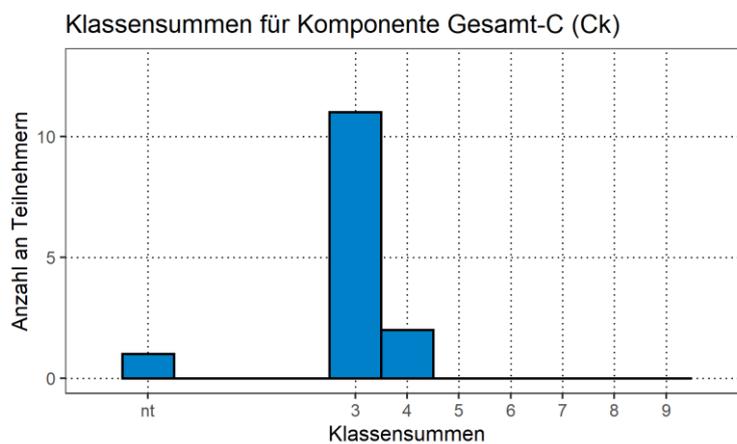
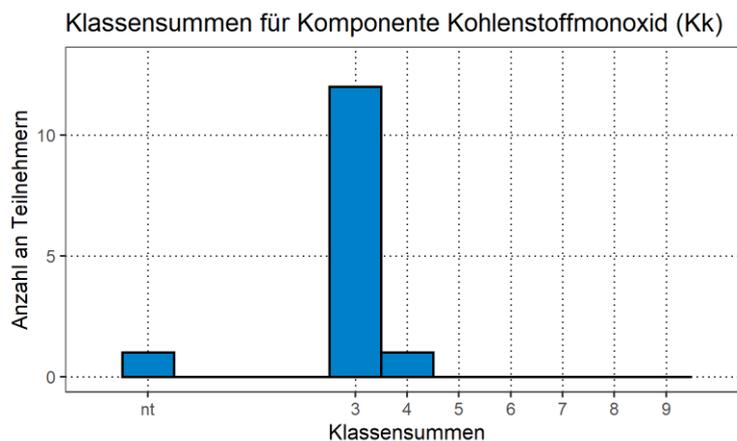
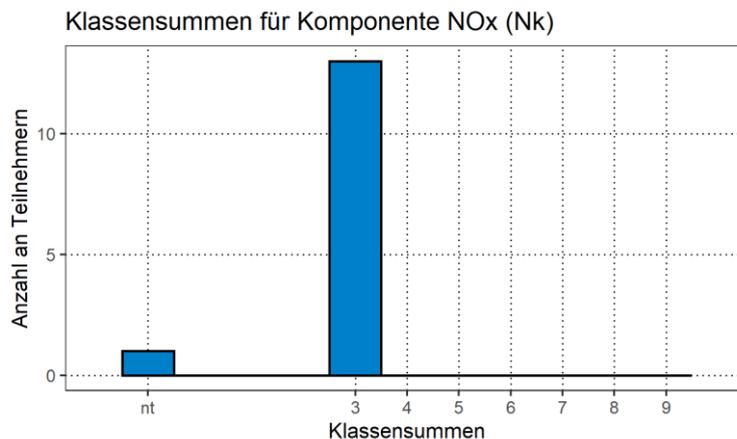
5.2.1 Stoffbereich P



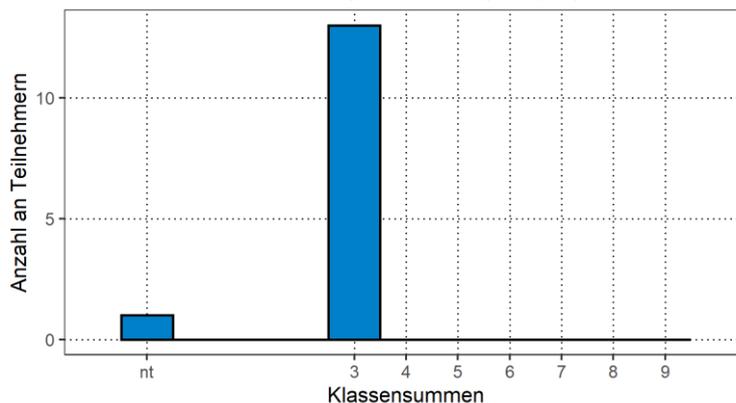




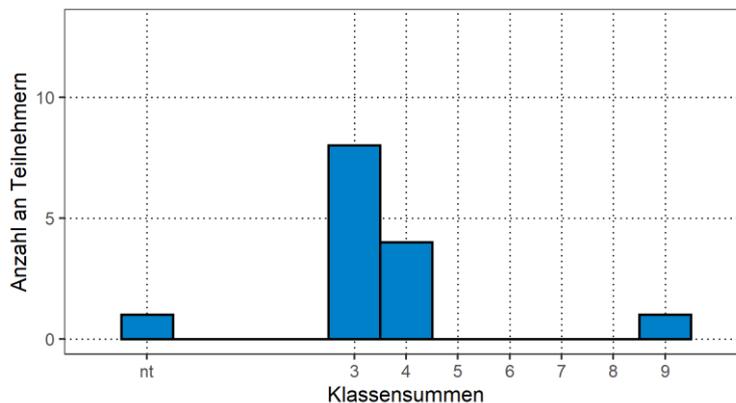
5.2.2 Stoffbereich G



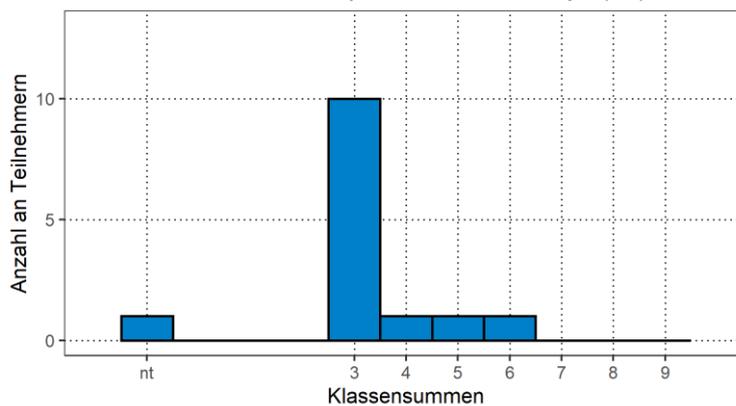
Klassensummen für Komponente Propan (Pk)



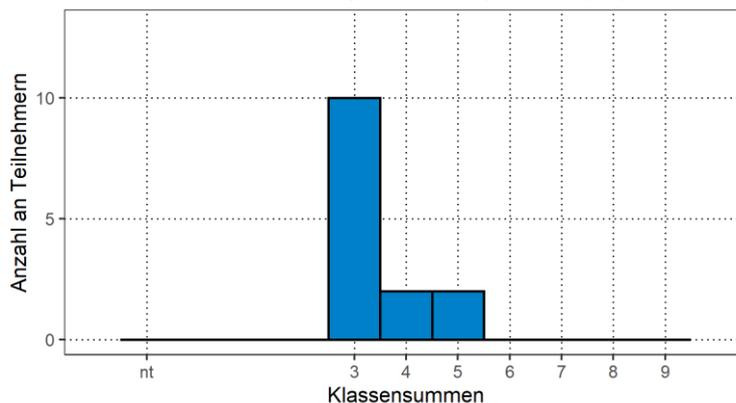
Klassensummen für Komponente SO2 diskont. (Sd)



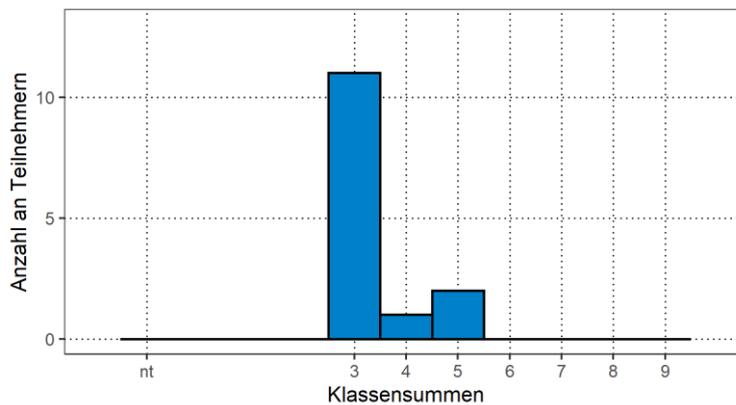
Klassensummen für Komponente Formaldehyd (Fd)



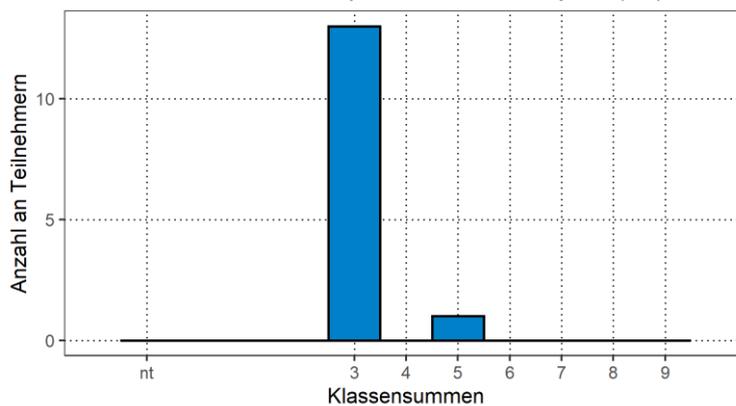
Klassensummen für Komponente Ethylbenzol (Ed)



Klassensummen für Komponente Toluol (Td)



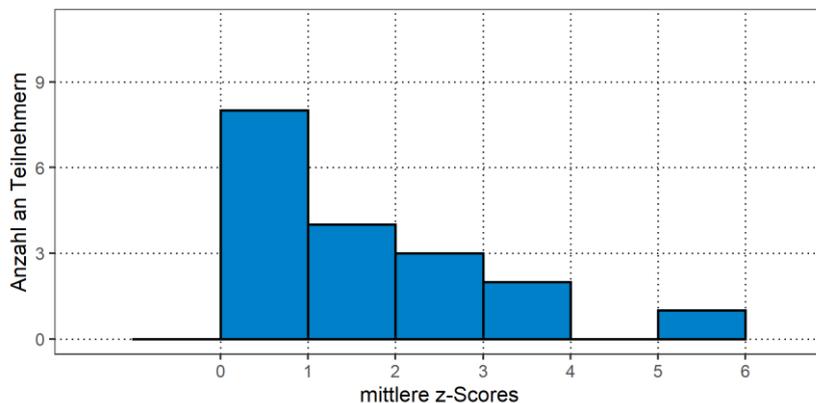
Klassensummen für Komponente Summe Xylole (Xd)



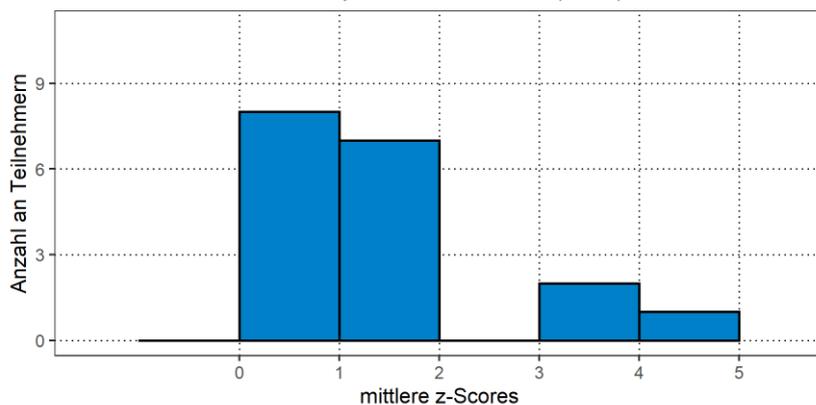
5.2.3 Stoffbereich 0

Bei Olfaktometrie-Ringversuchen wird nicht die Klassensumme berechnet, sondern der Mittelwert der Beträge der z-Scores. In den folgenden Abbildungen sind die mittleren z-Scores in Form von Histogrammen dargestellt.

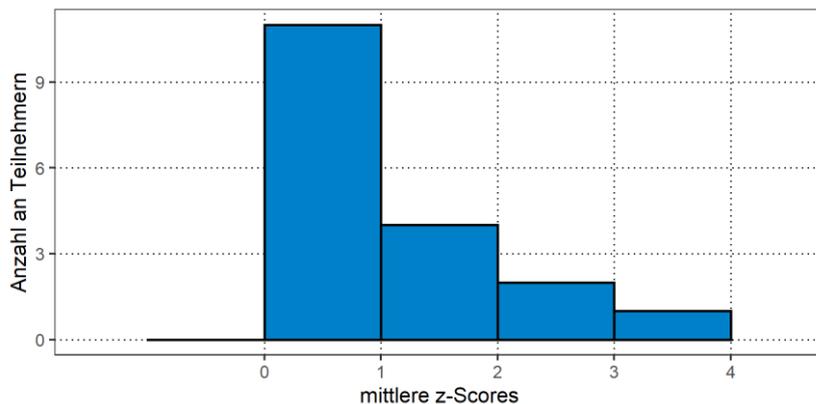
Mittlere z-Scores für Komponente Lösungsmittelgemisch (ETX) (ETX)

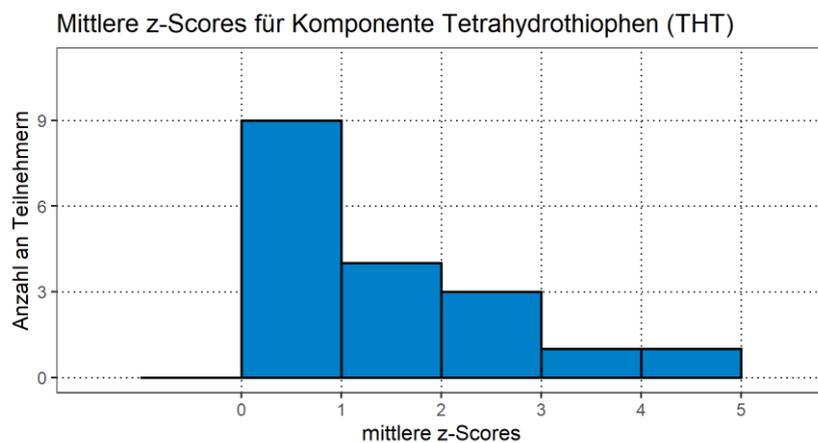


Mittlere z-Scores für Komponente n-Butanol (NBU)



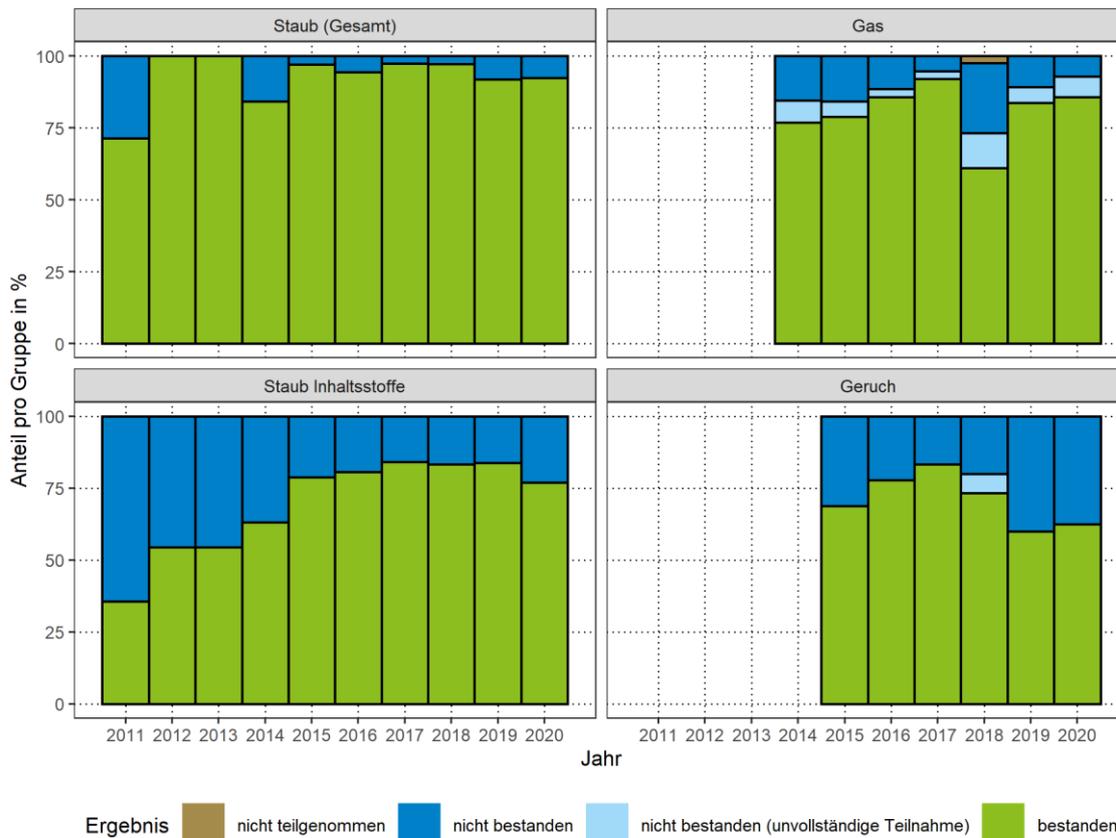
Mittlere z-Scores für Komponente Künstlicher Schweinestall (PIG)



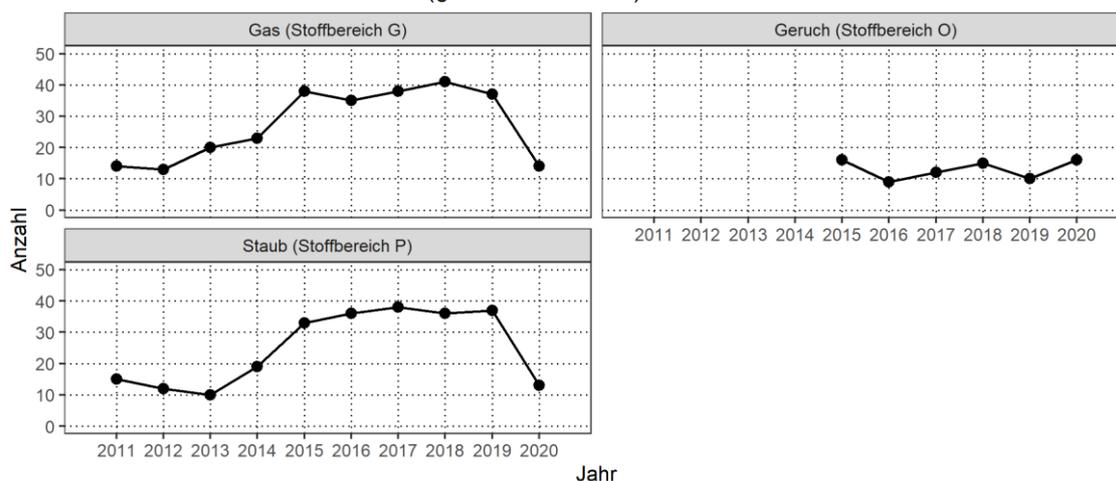


6. Interpretation der Ergebnisse

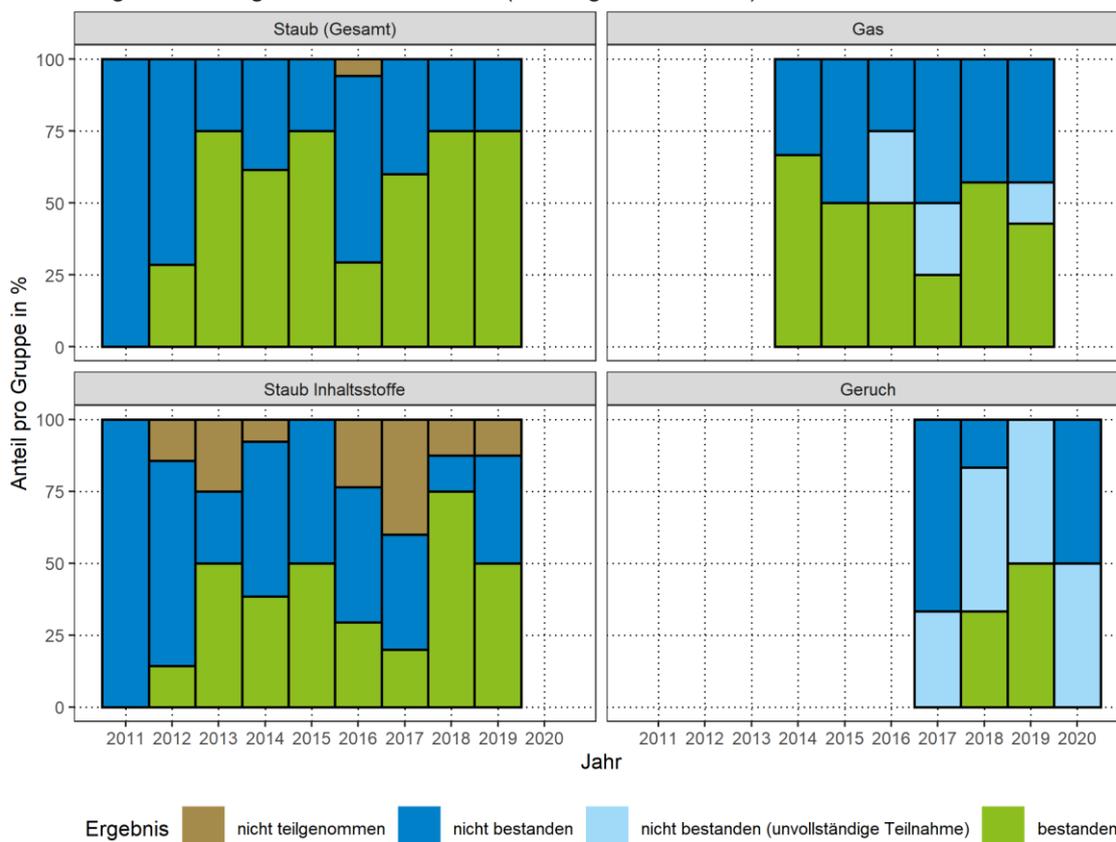
Ringversuchsergebnisse nach Jahren (§29b-Messstellen)



Anzahl Teilnehmer nach Jahren (§29b-Messstellen)



Ringversuchsergebnisse nach Jahren (freiwillige Teilnehmer)



Anzahl Teilnehmer nach Jahren (freiwillige Teilnehmer)

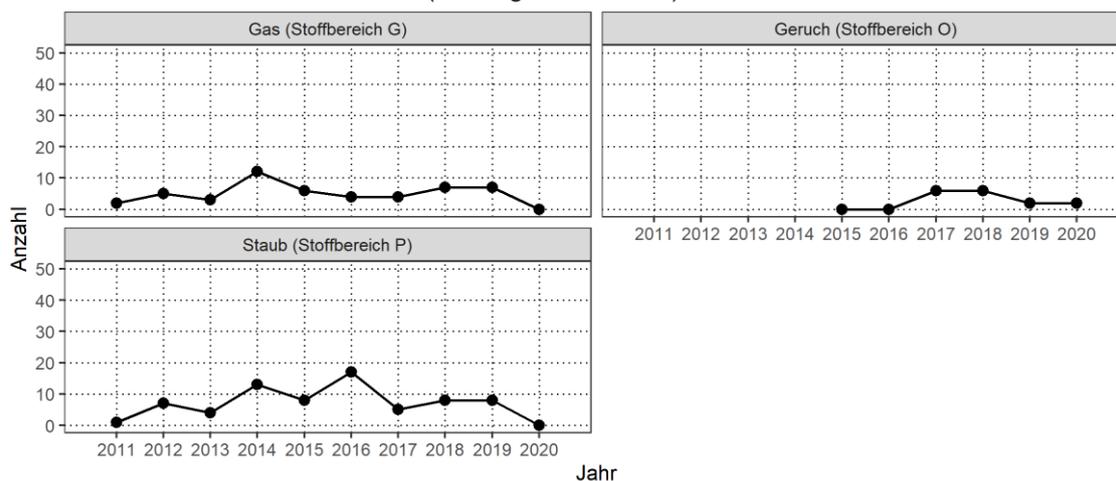


Tabelle 6: Tabellarische Übersicht seit 2016 (§29b-Messstellen)

Jahr	Gruppe	bestanden	nicht bestanden	nicht bestanden (unvollst. TN)	nicht teilgenom- men
2016	Gas	30	4	1	-
	Geruch	7	2	-	-
	Staub (Gesamt)	34	2	-	-
	Staub Inhaltsstoffe	29	7	-	-
	Staub Inhaltsstoffe Nachanalyse	4	1	-	-
2017	Gas	35	2	1	-
	Geruch	10	2	-	-
	Staub (Gesamt)	37	1	-	-
	Staub Inhaltsstoffe	32	6	-	-
	Staub Inhaltsstoffe Nachanalyse	3	2	-	-
2018	Gas	25	10	5	1*
	Geruch	11	3	1	-
	Staub (Gesamt)	35	1	-	-
	Staub Inhaltsstoffe	30	6	-	-
	Staub Inhaltsstoffe Nachanalyse	4	1	-	-
2019	Gas	31	4	2	-
	Geruch	6	4	-	-
	Staub (Gesamt)	34	3	-	-
	Staub Inhaltsstoffe	31	6	-	-
	Staub Inhaltsstoffe Nachanalyse	3	-	-	-
2020	Gas	12	1	1	-
	Geruch	10	6	-	-
	Staub (Gesamt)	12	1	-	-
	Staub Inhaltsstoffe	10	3	-	-
	Staub Inhaltsstoffe Nachanalyse	2	-	-	-

* Ein Teilnehmer ist zu seinem Ringversuchstermin unentschuldigt nicht erschienen.

Tabelle 7: Tabellarische Übersicht seit 2016 (freiwillige Teilnehmer)

Jahr	Gruppe	bestanden	nicht bestanden	nicht bestanden (unvollst. TN)	nicht teilgenom- men
2016	Gas	2	1	1	-
	Staub (Gesamt)	5	11	-	1
	Staub Inhaltsstoffe	5	8	-	4
	Staub Inhaltsstoffe Nachanalyse	2	-	-	-
2017	Gas	1	2	1	-
	Geruch	-	4	2	-
	Staub (Gesamt)	3	2	-	-
	Staub Inhaltsstoffe	1	2	-	2
	Staub Inhaltsstoffe Nachanalyse	-	1	-	-

Jahr	Gruppe	bestanden	nicht bestanden	nicht bestanden (unvollst. TN)	nicht teilgenom- men
2018	Gas	4	3	-	-
	Geruch	2	1	3	-
	Staub (Gesamt)	6	2	-	-
	Staub Inhaltsstoffe	6	1	-	1
2019	Gas	3	3	1	-
	Geruch	1	-	1	-
	Staub (Gesamt)	6	2	-	-
	Staub Inhaltsstoffe	4	3	-	-
	Staub Inhaltsstoffe Nachanalyse	1	-	-	-
2020	Gas	-	-	-	-
	Geruch	-	1	1	-
	Staub (Gesamt)	-	-	-	-
	Staub Inhaltsstoffe	-	-	-	-
	Staub Inhaltsstoffe Nachanalyse	-	-	-	-

6.1 §29b-Messstellen

Die Anzahl der Ringversuchsteilnahmen von §29b-Messstellen liegt aufgrund der Anzahl bekannt-gegebener Messstellen bzw. Standorte und der Anforderungen der 41. BImSchV üblicherweise bei ca. 30-40 Teilnahmen für Gas und Staub pro Jahr. Aufgrund der Einschränkungen durch die SARS-CoV-2-Pandemie konnten im Jahr 2020 allerdings nur Teile des geplanten Ringversuchsprogramms durchgeführt werden. Dadurch konnten in diesem Jahr auch nur etwa ein Dutzend Messstellen an den Staub- und Gasringversuchen teilnehmen.

Beim Staubringversuch befinden sich die Ergebnisse der §29b-Messstellen weiterhin auf einem hohen Niveau, 12 von 13 Teilnahmen (92%) waren beim Ringversuchsteil Staub (Gesamt) erfolgreich. Bei den Staubinhaltsstoffen scheinen sich die Ergebnisse weiterhin auf hohem Niveau zu stabilisieren, diesen Ringversuchsteil haben 10 von 13 Teilnehmern (77%) regulär bestanden, weitere 2 Teilnehmer (15%) haben diesen Ringversuchsteil nur über die Nachanalyse bestanden. Insgesamt waren damit 92% der Teilnahmen am Staubringversuch erfolgreich.

Im Gasringversuch haben 12 von 14 (86%) der §29b-Messstellen bestanden. Die Bestehensquote hat sich damit nach der ungewöhnlich niedrigen Quote 2018 wieder auf dem vorher beobachteten Niveau stabilisiert.

Den Geruchringversuch haben 10 von 16 Teilnehmern (63%) bestanden. Die Bestehensquote entsprach damit der des letzten Jahres, allerdings ist hier die Gesamtzahl der Teilnehmer auch jeweils vergleichsweise gering. Auffällig ist, dass 4 der 6 im Jahr 2020 nicht erfolgreichen Teilnehmer bereits in vorherigen Ringversuchen unzureichende Ergebnisse erzielt haben. Die Ursache für das schlechte Abschneiden der nicht erfolgreichen Teilnehmer kann letztlich nicht abschließend geklärt werden. Die Vermutung liegt allerdings nahe, dass die in Anbetracht der Unsicherheit einzelner Probandenergebnisse aus statistischer Sicht zu geringe Anzahl von üblicherweise 4 eingesetzten Probanden bei Geruchsmessungen hier eine entscheidende Rolle spielt.

6.2 Freiwillige Teilnehmer

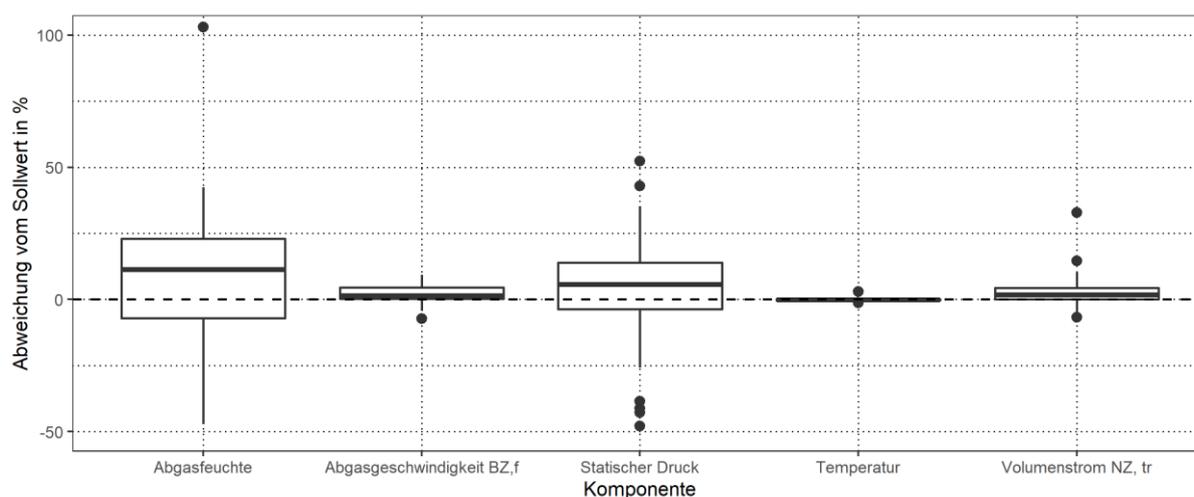
Die Anzahl der freiwilligen Ringversuchsteilnahmen schwankt von Jahr zu Jahr, in der Regel gibt es ca. 4 Teilnahmen am Gasringversuch und ca. 8 Teilnahmen am Staubringversuch. Im Jahr 2020

gab es durch den Ausfall diverser Ringversuchsrunden aufgrund der SARS-CoV-2-Pandemie gar keine freiwilligen Teilnehmer in den Staub- und Gasringversuchen.

Bei den Geruchsringversuchen hat keiner der zwei freiwilligen Teilnehmer bestanden. Ein Teilnehmer (50%) hat zwar korrekte Messwerte abgeliefert, diese wurden aber nicht gemäß VDI 3880 innerhalb von 6 h ermittelt. Die Ergebnisse wurden daher als „nicht bestanden (unvollständige Teilnahme)“ eingestuft.

6.3 Randbedingungen

Bei jedem Ringversuch sind von den Teilnehmern auch die strömungstechnischen Randbedingungen zu ermitteln und anzugeben. Die Messwerte der Teilnehmer werden in den Ergebnismittellungen mit den vom HLNUG ermittelten Sollwerten verglichen. Datenbasis für die Auswertung in diesem Bericht sind die eingegangenen Messwerte von Ringversuchsteilnehmern aus dem Jahr 2020. Auf eine Auflistung der Einzelwerte wird an dieser Stelle verzichtet, im Folgenden sind lediglich die Ergebnisse aller Teilnehmer gesammelt dargestellt. Die Darstellung beschränkt sich auf relative Abweichungen der Teilnehmermesswerte vom jeweiligen Sollwert, um verschiedene Ringversuche mit unterschiedlichen Strömungsbedingungen vergleichen zu können. Offensichtlich falsche Messwerte, die um Größenordnungen vom Sollwert abweichen, wurden aus dem Wertekollektiv entfernt. Davon betroffen sind vor allem die Angaben zum statischen Druck. Hier wurden oft Zahlenwerte angegeben, die z.B. in der Einheit Pa oder als Gesamtdruck einigermaßen korrekt wären, nicht jedoch als statischer Druck in der Einheit hPa.



Wie zu erkennen ist, liegen die Messwerte für die Abgastemperatur stets sehr nahe am Sollwert. Die Messwerte für die Strömungsgeschwindigkeit und den Volumenstrom zeigen im Vergleich dazu eine deutlich höhere Streuung und viele Einzelwerte, die weit vom Sollwert entfernt liegen. Noch extremer streuen die Messwerte der Teilnehmer zum Statischen Druck und der Wasserdampfkonzentration.

Eine Auswertung der Absolutwerte der relativen Abweichungen (positive und negative Abweichungen heben sich hier nicht gegenseitig auf) ist in der folgenden Tabelle zu finden. Dort sind der Median der Absolutwerte der jeweiligen Abweichungen sowie das 25. und das 75. Perzentil aufgelistet. Diese Angaben sind wie folgt zu verstehen: Nur ein Viertel der Messwerte zeigte eine Abweichung, die unter dem 25. Perzentil liegt. Jeweils die Hälfte der Messwerte zeigte eine Abweichung unter bzw. über dem Median. Ein Viertel der Messwerte hatte eine Abweichung vom Sollwert (positiv oder negativ), die größer ist als das 75. Perzentil.

Tabelle 8: Absolutwerte der relativen Abweichungen vom Sollwert für Randbedingungen

	Abgasfeuchte [%]	Abgasgeschwindigkeit [%]	Statischer Druck [%]	Temperatur [%]	Volumenstrom [%]
75. Perzentil	28,5	5,43	23,4	0,32	4,73
Median	17,5	3,24	13,2	0,17	2,76
25. Perzentil	4,0	1,13	5,6	0,05	1,06
Anzahl der Werte	84	84	82	84	84

Die Abweichungen von den zugewiesenen Werten lagen damit relativ nahe an den Ergebnissen aus den Vorjahren.

7. Freiwillige Angaben der Teilnehmer

Alle Teilnehmer wurden aufgefordert, zusammen mit den Messergebnissen zusätzliche Angaben zu ihren Messungen auf freiwilliger Basis zu machen. Auch hier wird auf eine Auflistung der Angaben verzichtet, die erhaltenen Daten werden im Folgenden in Tabellen zusammengefasst und graphisch dargestellt. Datenbasis sind hier die Rückmeldungen von Teilnehmern aus den Jahren 2016 bis 2020, sofern nicht anders angegeben.

Für einige Komponenten haben die Teilnehmer am Ringversuch eine gewisse Freiheit bei der Wahl verschiedener Verfahrensparameter. Auf Grundlage der freiwilligen Angaben der Teilnehmer wurde versucht, Korrelationen zwischen den verwendeten Methoden, Geräten etc. und den damit erzielten Ergebnissen zu ermitteln. Da für jede Komponente immer 9 Messungen bei unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt werden, ist eine eindeutige Aussage über die Qualität eines Verfahrens schwierig. Für eine einfache und übersichtliche Darstellung wurden daher Korrelationen zu den mittleren z-Scores der Teilnehmer hergestellt, wobei auch negative Werte in den Mittelwert einfließen. Ferner wurden gegebenenfalls ähnliche Komponenten wie z.B. Schwermetalle oder organische Lösungsmittel zu einem gemeinsamen Mittelwert zusammengefasst. Diese Art der Auswertung stellt sicherlich eine Vereinfachung des Problems dar und kann nicht alle Details abbilden. So bleiben z.B. unterschiedliche Einflüsse bei verschiedenen Konzentrationsbereichen oder hohe Schwankungen zwischen den Einzelergebnissen eines Teilnehmers bei dieser Auswertung vollkommen unbetrachtet. Die Beschränkung auf die Mittelwerte der z-Scores der Teilnehmer erlaubt dafür aber eine einfache Abschätzung der Auswirkungen verschiedener Verfahren auf die mittlere Abweichung der Messwerte vom zugewiesenen Wert.

Für die meisten Auswertungen ist wie schon in den Jahren zuvor eine Verstetigung der Werte zu beobachten. Dies ist letztlich darauf zurückzuführen, dass sich die Datengrundlage für den Jahresbericht 2020 nur geringfügig vergrößert hat, während sich die Werte für die meisten Auswertungen kaum von den Werten der Vorjahre unterscheiden. In der Folge werden die meisten Feststellungen mit der Zeit immer belastbarer und aussagekräftiger.

Bei allen in diesem Bericht dargestellten Korrelationen gilt, dass eine Korrelation lediglich ein Indiz für einen Zusammenhang darstellt, aber keineswegs eine Kausalität nachweist. So wäre es z.B. durchaus denkbar, dass die Teilnehmer, die ein bestimmtes Gerät oder ein bestimmtes Verfahren verwenden, zufällig noch andere Gemeinsamkeiten haben, die sich tatsächlich auf die Messergebnisse auswirken, während die identifizierte Gemeinsamkeit eigentlich gar keine Rolle spielt.

7.1 Messunsicherheiten

Die Angaben der Teilnehmer zu den absoluten erweiterten Messunsicherheiten ihrer beim Staubringversuch eingesetzten Verfahren sind in der folgenden Abbildung dargestellt. Der Median der jeweiligen Angaben sowie das 25. Und das 75. Perzentil sind in der folgenden Tabelle aufgelistet. Diese Angaben sind wie folgt zu verstehen: Nur ein Viertel der Teilnehmer hat eine Messunsicherheit angegeben, die unter dem 25. Perzentil liegt. Jeweils die Hälfte der Teilnehmer hat eine Messunsicherheit unter bzw. über dem Median angegeben. Ein Viertel der Teilnehmer hat eine Messunsicherheit angegeben, die größer ist als das 75. Perzentil.

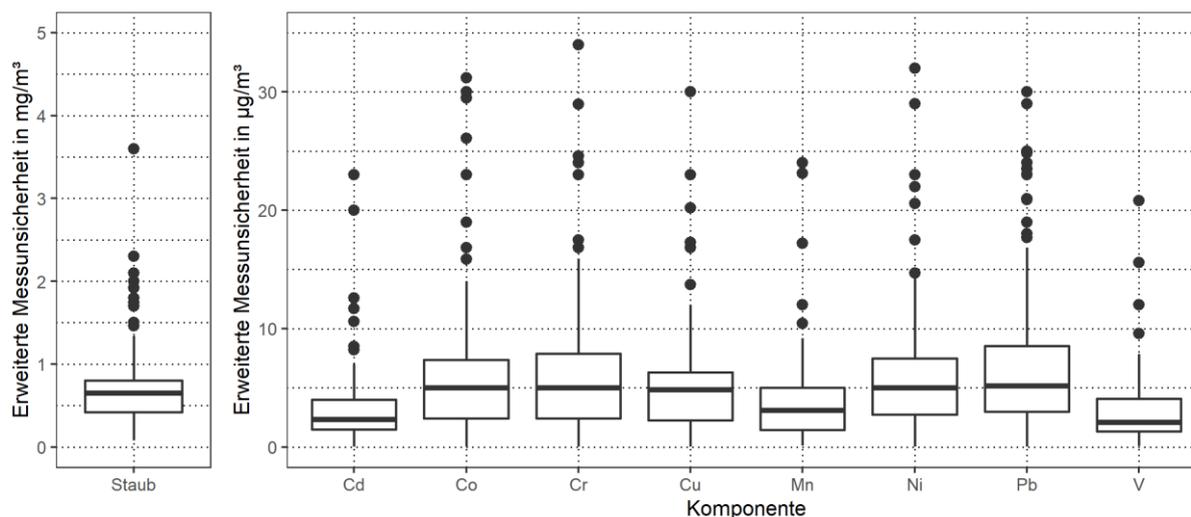


Tabelle 9: Angaben der Teilnehmer zu ihren erweiterten Messunsicherheiten im Staubringversuch

	Staub [mg/m ³]	Cd [µg/m ³]	Co [µg/m ³]	Cr [µg/m ³]	Cu [µg/m ³]	Mn [µg/m ³]	Ni [µg/m ³]	Pb [µg/m ³]	V [µg/m ³]
75. Perzentil	0,90	4,03	7,50	8,00	6,30	5,15	7,50	8,61	4,35
Median	0,66	2,32	5,00	5,00	4,84	3,10	5,00	5,21	2,12
25. Perzentil	0,42	1,46	2,40	2,40	2,20	1,42	2,70	2,86	1,32
Anzahl der Werte	139	122	123	123	123	85	123	122	82

Bei allen Angaben zu absoluten erweiterten Messunsicherheiten ist zu beachten, dass die Teilnehmer aus Gründen der Vergleichbarkeit aufgefordert wurden, für jedes Verfahren nur einen Wert anzugeben. Die Angabe bezieht sich daher gegebenenfalls auf die höchste im Ringversuch gemessene Konzentration und würde für kleinere Konzentrationen geringer ausfallen. Trotzdem sollten diese Werte allen beteiligten eine ungefähre Einschätzung ermöglichen, wie sich die eigene Messunsicherheit relativ zu den Messunsicherheiten anderer Laboratorien verhält.

Für den Gasringversuch wurden die folgend dargestellten Werte angegeben.

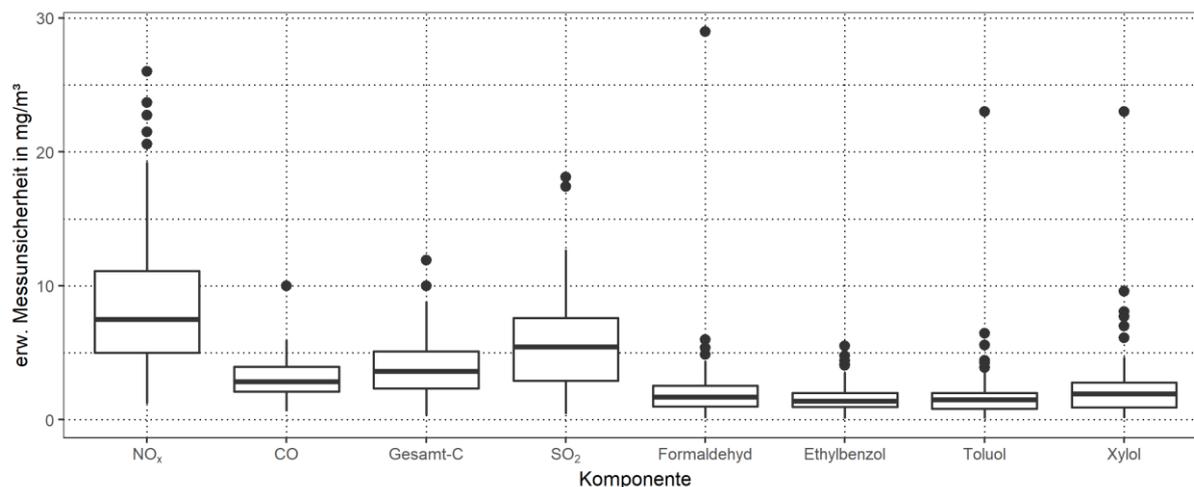


Tabelle 10: Angaben der Teilnehmer zu ihren erweiterten Messunsicherheiten im Gasringversuch

	NO _x ang. als NO ₂ [mg/m ³]	CO [mg/m ³]	Ges.-C [mg/m ³]	SO ₂ [mg/m ³]	Formal- dehyd [mg/m ³]	Ethyl- benzol [mg/m ³]	Toluol [mg/m ³]	Summe Xylole [mg/m ³]
75. Perzentil	11,1	3,95	5,10	7,60	2,52	2,00	2,00	2,78
Median	7,50	2,85	3,63	5,42	1,69	1,40	1,50	1,94
25. Perzentil	5,00	2,10	2,33	2,90	0,97	0,96	0,80	0,90
Anzahl der Werte	129	52	124	128	125	125	126	126

7.2 Sonde und Spülen bei Staubbmessungen

Bei der Korrelation von Sondensystemen und Spülprozeduren teilt sich das Teilnehmerfeld der Staubbbringversuche in 6 Gruppen auf, je nachdem ob eine in-stack-Sonde mit oder ohne Schwannenhals verwendet wird, und ob diese Sonde nach jeder Probenahme gespült wird, arbeitstäglich, oder nie. Vier Teilnehmer, die angaben, einmal am Ende des Ringversuchs zu spülen, wurden bei der arbeitstäglichen Spülung berücksichtigt.

Die Datenbasis erstreckt sich in diesem Bericht über die Ergebnisse von Herbst 2018 bis Sommer 2020. Im Sommer 2018 wurde die Abfrage nach der Spülprozedur bezüglich der Frequenz konkretisiert, insgesamt 50 Teilnehmer haben seitdem entsprechende Angaben zu ihrem Spülverfahren gemacht. In früheren Jahren wurde nur grundsätzlich die Durchführung einer Spülung (ja/nein) abgefragt, die Daten sind deshalb leider nicht vergleichbar.

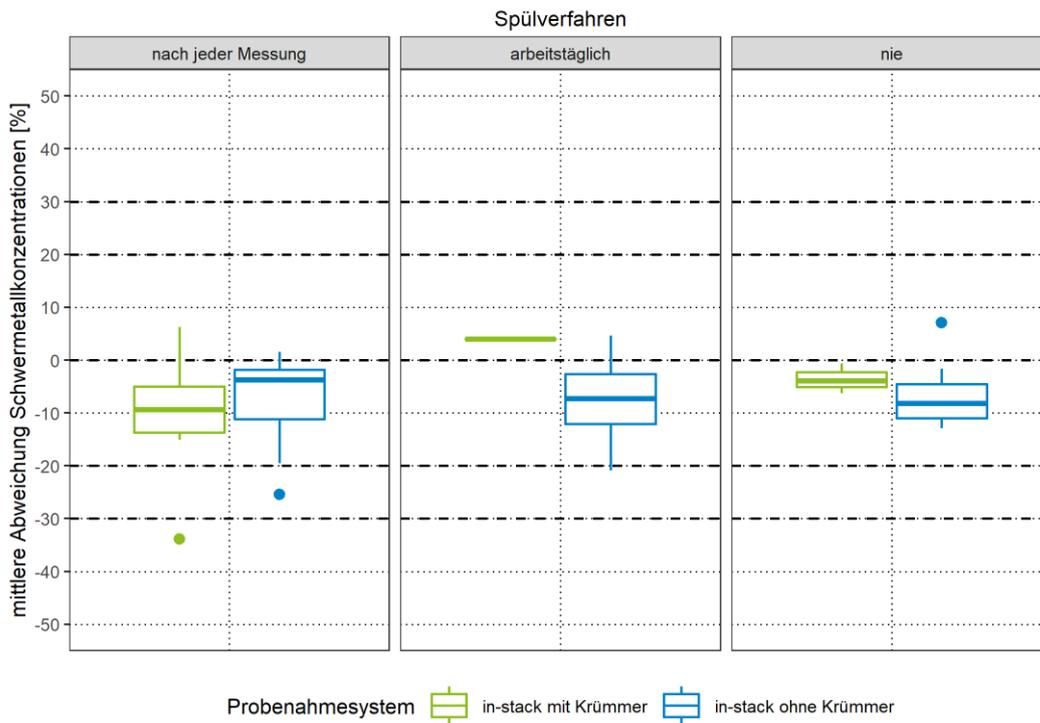
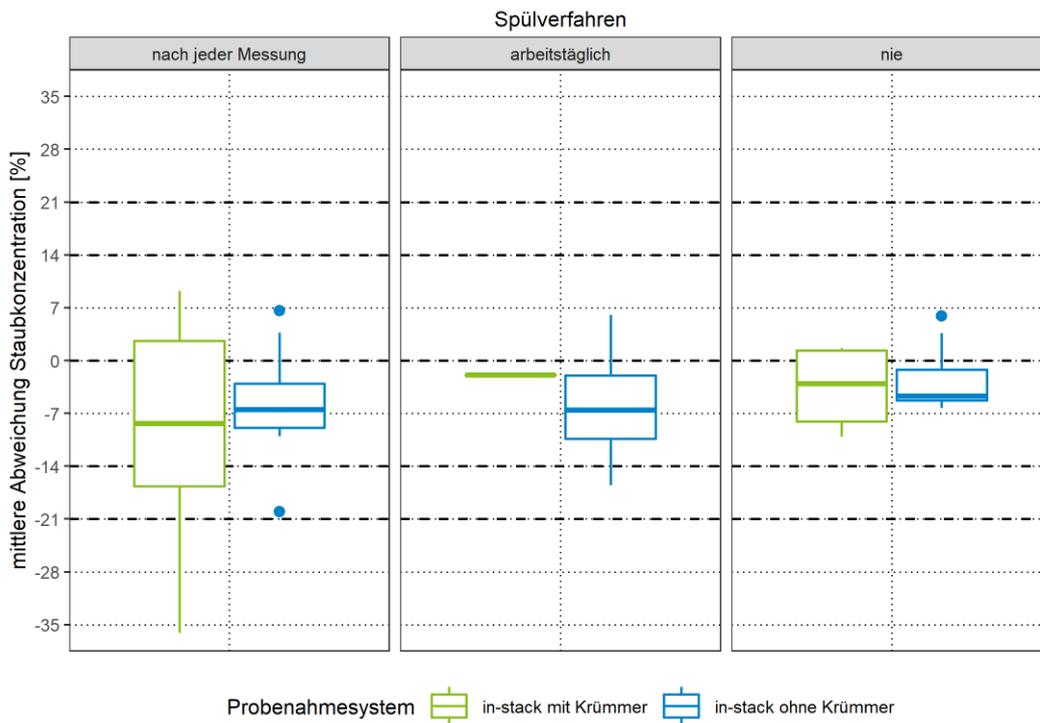


Tabelle 11: Korrelation von Messergebnissen mit Sondensystemen und Spülprozedur (2018-2020)

Kombi- nation Nr.	Sondensystem	Spül-proze- dur	Median mittl. Abweichung Gesamtstaub- Ergebnisse	Anzahl der Teilnehmer	Median mittl. Abweichung Schwermetall- Ergebnisse	Anzahl der Teilnehmer
1 (links)	in-stack mit Krümmer	nach jeder Messung	-8,3%	9	-9,3%	9
2 (mitte)		arbeitstäg- lich	-1,9%	1	+4,0%	1
3 (rechts)		kein Spülen	-3,1%	4	-3,9%	3
4 (links)	in-stack ohne Krümmer	nach jeder Messung	-6,5%	13	-3,7%	13
5 (mitte)		arbeitstäg- lich	-6,7%	15	-7,1%	15
6 (rechts)		kein Spülen	-4,7%	8	-8,2%	8

Aufgrund der sehr geringen Fallzahlen sind die dargestellten Ergebnisse erheblich von verschiedenen Einflüssen der jeweiligen Laboratorien beeinflusst. Die überdurchschnittlich guten Ergebnisse für Kombination 3 (Sonde mit Krümmer, die nicht gespült wird: Rechte Abbildungen, grün) dürften z.B. kaum repräsentativ sein für diese Art der Probenahme. Kombination 3 ist explizit nicht normkonform, da bei dieser Sondengeometrie in jedem Fall mit Staubanhaftungen an der Sondeninnenoberfläche zu rechnen ist, welche beim Verzicht auf das Spülen der Sonde zu signifikanten Minderbefunden führen können.

7.3 Durchmesser der Sondenöffnung bei Staubmessungen

Die Angaben der Teilnehmer zum verwendeten Durchmesser der Sondenöffnung lassen keinen eindeutigen Trend erkennen. Unabhängig vom Durchmesser scheinen die Messwerte stets über einen weiten Bereich zu streuen. Insgesamt scheint die Größe der Sondenöffnung nicht bestimmend für die Messergebnisse zu sein. Sondendurchmesser, die von weniger als 5% aller Teilnehmer genannt wurden, sind hier nicht aufgeführt.

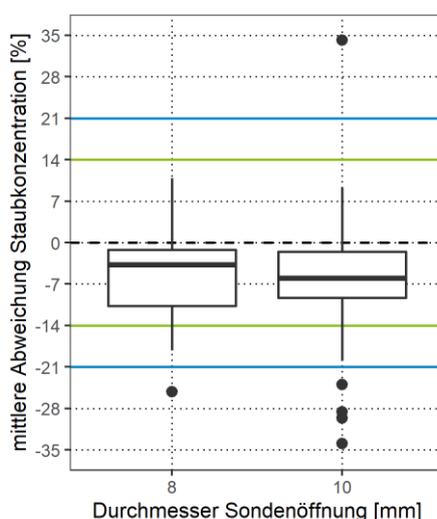


Tabelle 12: Korrelation der mittleren Abweichung vom Sollwert mit dem Sondendurchmesser

Durchmesser der Sondenöffnung	8 mm	10 mm
75. Perzentil	-1,22%	-1,52%
Median	-3,70%	-6,03%
25. Perzentil	-10,7%	-9,32%
Anzahl der Werte	32	124

7.4 Analysegeräte für Schwermetalle

Die Angaben der Teilnehmer zum verwendeten Analysegerät für die Schwermetallanalytik lassen kaum Unterschiede zwischen AAS- und ICP-Nutzern erkennen. Insgesamt 22 Teilnehmer gaben an, die Schwermetallanalytik mittels AAS-Geräten durchzuführen, während 145 Teilnehmer angaben, ein ICP-Gerät zu verwenden. Alle Teilnehmer erzielten im Mittel für die Schwermetalle vergleichbare z-Scores, unabhängig vom verwendeten Analysegerät. Allerdings streuen die Messwerte der ICP-Nutzer deutlich stärker als die der AAS-Nutzer. Außerdem scheinen die ICP-Nutzer anfälliger für massive Minderbefunde zu sein.

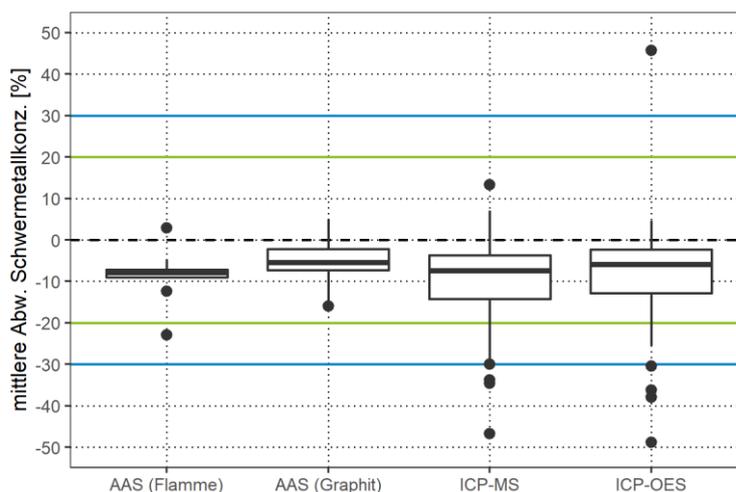


Tabelle 13: Korrelation von Schwermetall-Messergebnissen mit den verwendeten Analysegeräten

Messgerät	Flammen-AAS	Graphitrohr-AAS	ICP-MS	ICP-OES
75. Perzentil	-7,17%	-2,20%	-3,67%	-2,34%
Median	-7,91%	-5,42%	-7,44%	-5,89%
25. Perzentil	-9,08%	-7,34%	-14,2%	-12,8%
Anzahl der Werte	9	13	87	58

7.5 Formaldehyd

Für die Messung von Formaldehyd-Konzentrationen stehen den Teilnehmern die Richtlinien VDI 3862 Blatt 2 (12), 3 (13) und 4 (14) zur Auswahl. Lediglich die Verfahren nach Blatt 2 und Blatt 4 wurden von mehr als 5% der Teilnehmer genannt und sind deshalb im folgenden Diagramm dargestellt. Aus den Angaben der Teilnehmer ergibt sich somit folgendes Bild:

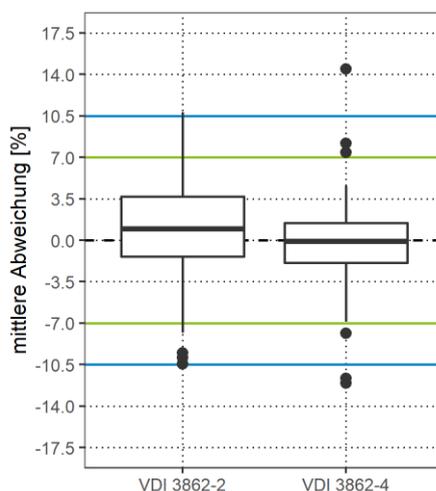


Tabelle 14: Korrelation der mittleren Abweichung der Formaldehyd-Messergebnisse vom Sollwert mit den verwendeten Richtlinien

Richtlinie (Bestimmungsmethode)	VDI 3862 Blatt 2 (DNPH Waschflaschen)	VDI 3862 Blatt 4 (AHMT-Verfahren)
75. Perzentil	+3,70%	+1,47%
Median	+0,95%	-0,07%
25. Perzentil	-1,39%	-1,91%
Anzahl der Werte	92	56

Das DNPH-Waschflaschen-Verfahren liefert offenbar im Mittel vergleichbar gute Werte wie das AHMT-Verfahren, streut dafür aber über einen größeren Bereich.

7.6 Schwefeldioxid

Für die diskontinuierliche Ermittlung von Schwefeldioxid-Konzentrationen steht den Teilnehmern im Rahmen des Standard-Referenzverfahrens die Analyse der Proben mittels Ionenchromatographie oder per Thorin-Verfahren zur Auswahl. Aus den Angaben der Teilnehmer ergibt sich folgendes Bild:

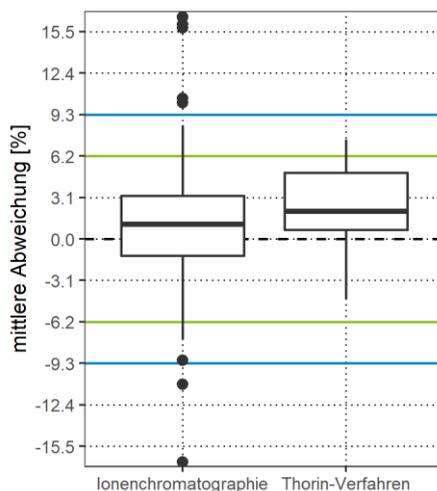


Tabelle 15: Korrelation der mittleren Abweichung der Schwefeldioxid-Messergebnisse vom Sollwert mit dem verwendeten Analyseverfahren

Bestimmungsmethode	Ionenchromatographie	Thorin-Verfahren
75. Perzentil	+3,23%	+4,94%
Median	+1,12%	+2,09%
25. Perzentil	-1,26%	+0,67%
Anzahl der Werte	149	14

Die vorliegenden Ergebnisse lassen eine tendenziell bessere mittlere Richtigkeit beim IC-Verfahren erkennen, allerdings ist die Anzahl der Teilnehmer, die das Thorin-Verfahren anwenden, vergleichsweise klein. Die höhere Streuung des IC-Verfahrens mit diversen „Ausreißern“ ist möglicherweise allein auf die 10-mal höhere Anzahl von Teilnehmern zurückzuführen.

7.7 Lösungsmittel zur Desorption von ETX

Für die Desorption der Lösungsmittel Ethylbenzol, Toluol und Xylol (ETX) stehen den Teilnehmern neben dem üblichen Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff (CS₂) auch noch andere Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische zur Auswahl. Die überwiegende Anzahl der Teilnehmer gab an, mit CS₂ gearbeitet zu haben. Die Ergebnisse aller Teilnehmer liegen im Mittel nahe beim Sollwert.

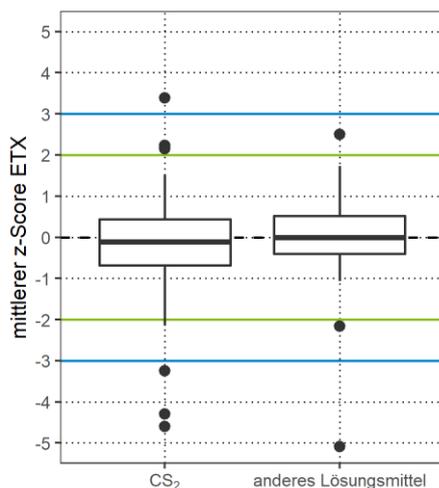


Tabelle 16: Korrelation von ETX-Messergebnissen mit dem Desorptions-Lösungsmittel

Desorptionsmittel	CS ₂	Anderes Lösungsmittel
75. Perzentil (z-Score)	+0,43	+0,52
Median (z-Score)	-0,11	-0,01
25. Perzentil (z-Score)	-0,68	-0,40
Anzahl der Werte	138	19

7.8 Gaschromatographie Detektoren

Für die Analyse der ETX-Proben kommen in der Regel Gaschromatographen mit entweder einem FID-Detektor oder einem Massenspektrometer zum Einsatz. Die Angaben der Teilnehmer ergeben hier das folgende Bild:

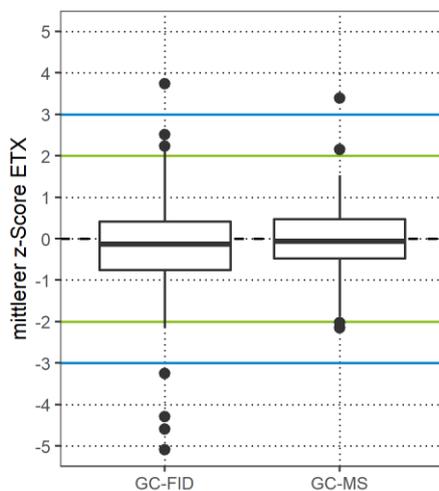


Tabelle 17: Korrelation von ETX-Messergebnissen mit Analysengeräten

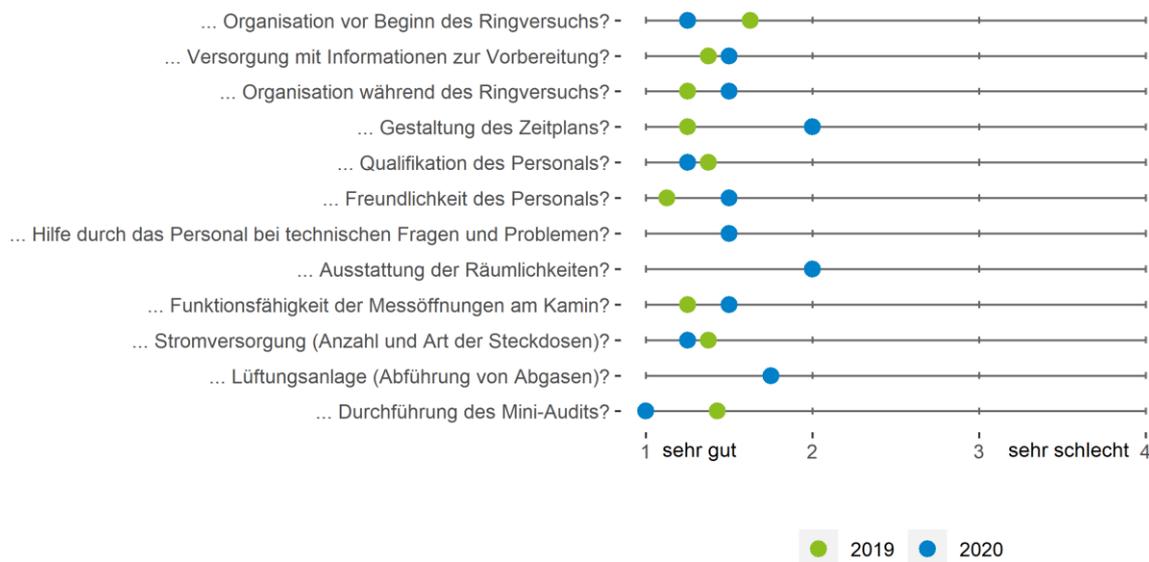
Analysegerät	GC-FID	GC-MS
75. Perzentil (z-Score)	+0,42	+0,48
Median (z-Score)	-0,12	-0,06
25. Perzentil (z-Score)	-0,75	-0,48
Anzahl der Werte	67	91

Für das Gesamtverfahren von Probenahme und Analytik erzielten die Teilnehmer mit beiden Detektor-Varianten vergleichbare Ergebnisse nahe am Sollwert.

7.9 Feedback der Teilnehmer

Seit Anfang 2019 steht den Teilnehmern für die Bewertung der Ringversuche des HLNUG ein Online-Feedback-Fragebogen zur Verfügung. Die Antwortmöglichkeiten zu den einzelnen Fragen reichen von 1 (sehr gut) über 2 (eher gut) und 3 (eher schlecht) bis 4 (sehr schlecht). Der Mittelwert der Antworten zu den jeweiligen Fragen ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

Wie bewerten Sie die ...



Insgesamt zeigte sich in den eingegangenen Feedbacks eine hohe Zufriedenheit der Teilnehmer mit der aktuellen Ringversuchsdurchführung. Aufgrund der geringen Teilnehmerzahl war allerdings auch die Anzahl der Rückmeldungen im Jahr 2020 sehr gering.

8. Schlussbemerkung

Durch die Ausbreitung des SARS-CoV-2-Virus in Europa wurde das Ringversuchsprogramm des HLNUG im Jahr 2020 massiv beeinträchtigt. Große Teile des für dieses Jahr geplanten Ringversuchsprogramms für die Stoffbereiche P und G konnten nicht wie geplant durchgeführt werden. Die Datengrundlage für diesen Jahresbericht ist entsprechend für Staub und Gas deutlich kleiner als üblich. Lediglich die Geruchs-Emissionsringversuche konnten im gewohnten Umfang stattfinden.

Die vorliegenden Ergebnisse liegen auf dem Niveau der vergangenen Jahre. Die Ergebnisse zeigen auch in diesem Jahr, dass die Mehrzahl der bekanntgegebenen Messstellen in der Lage ist, zuverlässig richtige Messwerte zu erzielen. Gleichzeitig zeigt sich aber auch nach wie vor, dass einzelne Teilnehmer nicht die für Messungen im gesetzlich geregelten Bereich erforderliche Zuverlässigkeit erkennen lassen.

Zum 01.07.2020 sind neue Durchführungsbestimmungen für die Stoffbereiche P und G in Kraft getreten. Sowohl das Komponentenspektrum, als auch die Kriterien zur Leistungsbewertung der Teilnehmer haben sich dadurch geändert. Durch den Ausfall der Ringversuche ab März 2020 ist dieses neue Regelwerk, anders als geplant, bislang noch nicht zum Einsatz gekommen. Im Jahresbericht 2021 sollten dann aber die ersten Erfahrungen zu den neuen Staub- und Gasringversuchen vorliegen.

Kassel, 3. Dezember 2020

gez. J. Cordes

Dr. Jens Cordes

Fachlich Verantwortlicher
Ringversuche

gez. B. Stoffels

Benno Stoffels

Stellvertretender Fachlich Verantwortlicher
Ringversuche

gez. D. Wildanger

Dr. Dominik Wildanger

Dezernatsleiter

9. Literaturverzeichnis

1. 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, Nr. 25, S. 1274–1311)
2. 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. (*Conformity assessment - General requirements for proficiency testing (ISO/IEC 17043:2010); German and English version EN ISO/IEC 17043:2010*). Berlin : Beuth-Verlag.
3. Einundvierzigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Bekanntgabeverordnung – 41. BImSchV) vom 2. Mai 2013 (BGBl I, 2013, Nr. 21, S. 1001–1010).
4. J. Cordes, B. Stoffels, D. Wildanger. *The question of homogeneity inside a chimney: application of ISO 13528 to stack emission proficiency tests. Accred Qual Assur. 20, 2015, 287.*
5. S. Stöckel, J. Cordes, B. Stoffels, D. Wildanger. *Scents in the stack: olfactometric proficiency testing with an emission simulation apparatus. Environ. Sci. Pollut. Res. 25, 2018, 24787.*
6. DIN EN ISO 17034:2017-04 - Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Referenzmaterialherstellern (ISO 17034:2016); Deutsche und Englische Fassung EN ISO 17034:2016. (*General requirements for the competence of reference material producers (ISO 17034:2016); German and English version EN ISO 17034:2016*). Berlin : Beuth-Verlag.
7. DIN ISO 13528:2009-01 - Statistische Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche (ISO 13528:2005); Text Deutsch und Englisch. (*Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons (ISO 13528:2005); Text in German and English*). Berlin : Beuth-Verlag.
8. DIN EN 14385:2004-05 - Emissionen aus stationären Quellen - Bestimmung der Gesamtemission von As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl und V; Deutsche Fassung EN 14385:2004. (*Stationary source emissions - Determination of the total emission of As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl and V; German version EN 14385:2004*). Berlin : Beuth-Verlag.
9. 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. (*Air quality - Measurement of stationary source emissions - Requirements for measurement sections and sites and for the measurement objective, plan and report; German version EN 15259:2007*). Berlin : Beuth-Verlag.
10. DIN EN 13284-1:2002-04: Emissionen aus stationären Quellen - Ermittlung der Staubmasenkonzentration bei geringen Staubkonzentrationen - Teil 1: Manuelles gravimetrisches Verfahren; Deutsche Fassung EN 13284-1:2001. (*Stationary source emissions. Determination of low range mass concentration of dust. Manual gravimetric method; German version EN 13284-1:2001*). Berlin : Beuth-Verlag.
11. VDI 2066 Blatt 1:2006-11 - Messen von Partikeln - Staubmessungen in strömenden Gasen - Gravimetrische Bestimmung der Staubbelastung. (*Particulate matter measurement - Dust measurement in flowing gases - Gravimetric determination of dust load*). Berlin : Beuth-Verlag.
12. VDI 3862 Blatt 2:2000-12 - Messen gasförmiger Emissionen - Messen aliphatischer und aromatischer Aldehyde und Ketone nach dem DNPH-Verfahren - Gaswaschflaschen-Methode. (*Gaseous emission measurement - Measurement of aliphatic and aromatic aldehydes and ketones by DNPH method - Impinger method*). Berlin : Beuth-Verlag.
13. VDI 3862 Blatt 3:2000-12 - Messen gasförmiger Emissionen - Messen aliphatischer und aromatischer Aldehyde und Ketone nach dem DNPH-Verfahren - Kartuschen-Methode. (*Gaseous*

- emission measurement - Measurement of aliphatic and aromatic aldehydes and ketones by DNPH method - Cartridges method*). Berlin : Beuth-Verlag.
14. VDI 3862 Blatt 4:2001-05 - Messen gasförmiger Emissionen - Messen von Formaldehyd nach dem AHMT-Verfahren. (*Gaseous emission measurement - Measurement of formaldehyde by the AHMT method*). Berlin : Beuth-Verlag.
 15. DIN EN 14791:2017-05 - Emissionen aus stationären Quellen - Bestimmung der Massenkonzentration von Schwefeloxiden - Standardreferenzverfahren; Deutsche Fassung EN 14791:2017. (*Stationary source emissions. Determination of mass concentration of sulphur oxides. Standard reference method; German version EN 14791:2017.*). Berlin : Beuth-Verlag.
 16. DIN EN 12619:2013-04: Emissionen aus stationären Quellen - Bestimmung der Massenkonzentration des gesamten gasförmigen organisch gebundenen Kohlenstoffs - Kontinuierliches Verfahren mit dem Flammenionisationsdetektor; Deutsche Fassung EN 12619:2013. (*Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon. Continuous flame ionisation detector method; German version EN 12619:2013.*). Berlin : Beuth-Verlag.
 17. DIN CEN/TS 13649:2015-03 - DIN SPEC 33969:2015-03 - Emissionen aus stationären Quellen - Bestimmung der Massenkonzentration von gasförmigen organischen Einzelverbindungen - Sorptive Probenahme und Lösemittelextraktion oder thermische Desorption; Deutsche Fassung CEN/TS 13649:2014. (*Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of individual gaseous organic compounds. Sorptive sampling method followed by solvent extraction or thermal desorption; German Version CEN/TS 13649:2014*). Berlin : Beuth-Verlag.
 18. DIN EN 14792:2017-05 - Emissionen aus stationären Quellen - Bestimmung der Massenkonzentration von Stickstoffoxiden - Standardreferenzverfahren: Chemilumineszenz; Deutsche Fassung EN 14792:2017. (*Stationary source emissions. Determination of mass concentration of nitrogen oxides. Standard reference method. Chemiluminescence; German version EN 14792:2017.*). Berlin : Beuth-Verlag.
 19. DIN EN 15058:2017-05 - Emissionen aus stationären Quellen - Bestimmung der Massenkonzentration von Kohlenmonoxid - Standardreferenzverfahren: Nicht-dispersive Infrarotspektrometrie; Deutsche Fassung EN 15058:2017. (*Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of carbon monoxide. Standard reference method: non-dispersive infrared spectrometry; German version EN 15058:2017.*). Berlin : Beuth-Verlag.
 20. DIN EN 13725:2003-07 Luftbeschaffenheit - Bestimmung der Geruchsstoffkonzentration mit dynamischer Olfaktometrie; Deutsche Fassung EN 13725:2003. (*Air quality - Determination of odour concentration by dynamic olfactometry; German version EN 13725:2003*). Berlin : Beuth-Verlag.
 21. VDI 4220 Blatt 1:2018-11 - Qualitätssicherung - Anforderungen an Stellen für die Ermittlung luftverunreinigender Stoffe an stationären Quellen und in der Außenluft - Allgemeine Anforderungen. (*Quality assurance - Requirements on bodies for the determination of air pollutants at stationary sources and in ambient air - General requirements*). Berlin : Beuth-Verlag.

HESSSEN



Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie

Dezernat I3 – Luftreinhaltung: Emissionen

Ludwig-Mond-Straße 33
34121 Kassel