

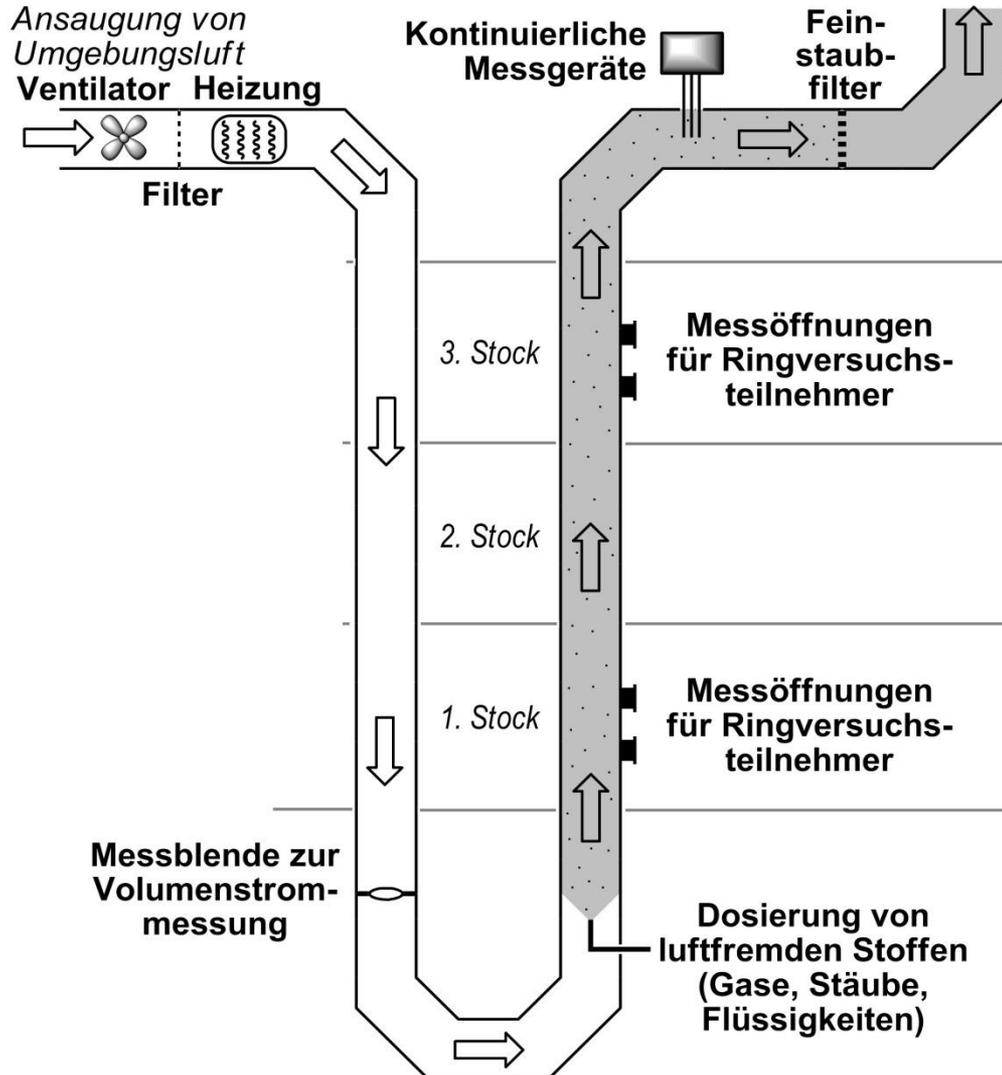
Dr. Jens Cordes

Geruchs-Emissionsringversuche an der Emissions-Simulations-Anlage (ESA) des HLUG

6. VDI-Tagung Gerüche in der Umwelt 2015



Die Emissions-Simulations-Anlage des HLUG



Technische Daten:

- 40 cm Innendurchmesser
- 110 m Gesamtlänge
- 7 Stockwerke

Einstellbare Randbedingungen:

- 2000 – 5000 m³/h
- 5 – 11 m/s
- 20 – 40 °C

Dosierung von Flüssigkeiten mit:

- 10 – 300 mg/m³
- < 1,5 % Unsicherheit der Massenkonzentration

Entwicklung des Geruchsringsversuchs



Wichtige Fragen bei der Planung:

- Mögliche Teilnehmerzahl
- Zeitbedarf für Probenahmen
- Umfang der Messungen (Anzahl Geruchsstoffe und Probenahmen)
- Einsetzbare Geruchsstoffe
- Konzentrationsbereich
- Kriterien für die Leistungsbewertung

Dazu wurden durchgeführt:

- Pilotringversuch 2014
- Validierungsmessungen an der ESA
- Abstimmung mit Experten

Pilotringversuch 2014



Ziele des Pilotringversuchs:

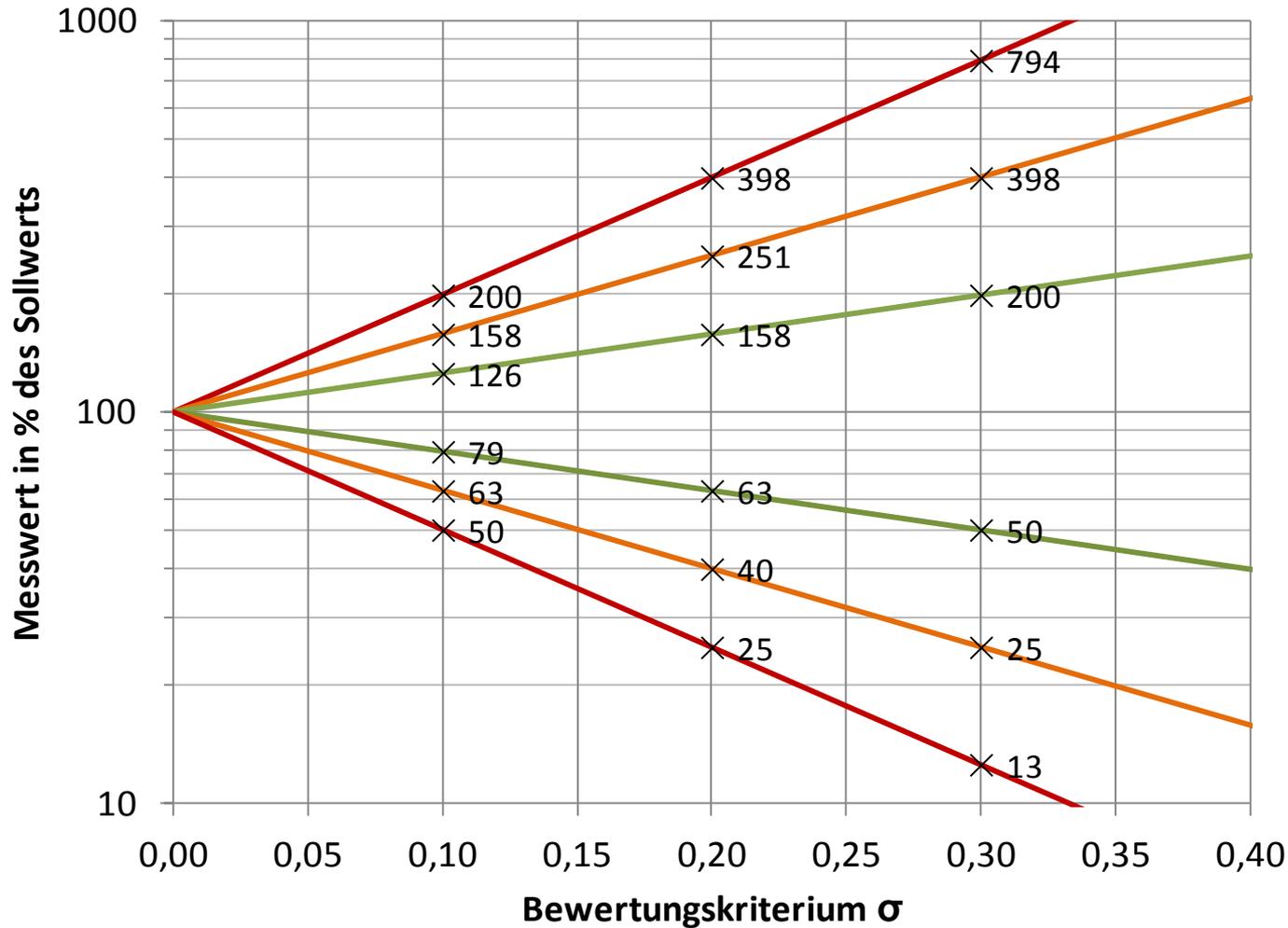
- Test der generellen Durchführbarkeit
- Abschätzung des Zeitbedarfs
- Abschätzung eines möglichen Bewertungskriteriums

Ergebnisse:

- Probenahme an der ESA und Auswertung vor Ort sind durchführbar
- $\sigma = 0,10$ wahrscheinlich ein angemessenes Bewertungskriterium zur Berechnung von z-Scores gemäß:

$$z = \frac{1}{\sigma} \cdot \log_{10} \frac{\text{Messwert}}{\text{Sollwert}}$$

z-Scores und Bewertungskriterium σ



$$z = \frac{1}{\sigma} \cdot \log_{10} \frac{\text{Messwert}}{\text{Sollwert}}$$

- 3 (unzureichend)
- 2 (fragwürdig)
- 1 (optimal)

Validierung der Dosierung von Geruchsstoffen

DIN ISO 13528 definiert:

- Anforderungen an Homogenität und Stabilität von Prüfgegenständen
- Zulässige Unsicherheiten
- Zulässige Bewertungskriterien

$$u \leq 0,3 \cdot \sigma$$

Für Staub- und Gasringversuche sind folgende Dosierungen bereits validiert:

- Staub und Staubinhaltsstoffe (Schwermetalle)
 - Gase (z. B. Propan, SO₂, NO_x)
 - Organische Flüssigkeiten (z. B. Formaldehyd, organische Lösungsmittel)
- Ausreichend homogene Verteilung von verdampfbaaren Flüssigkeiten ist gegeben.
- Für Geruchringversuche sind zusätzliche Untersuchungen zur Stabilität der Substanzen angebracht.

Validierung der Dosierung von Geruchsstoffen

Zweifache Validierung:

- Analyse mittels GC (DIN 13649)
- Geruchsmessungen (DIN 13725)

Ergebnisse der GC-Analysen (zeitgleiche Probenahmen im 1. und 3. OG):

Geruchsstoff	Massen- konzentration 1. OG [mg/m ³]	Massen- konzentration 3. OG [mg/m ³]	Differenz der Logarithmen (max. 0,03)
(R)-(+)-Limonen	122	120	0,005
<i>n</i> -Butanol	132	131	0,003
<i>n</i> -Amylacetat	72,2	71,6	0,004
Tetrahydrothiophen	0,868	0,866	0,001

→ Zusammensetzung der Abgasmatrix bei allen Stoffen unverändert.

Validierung der Dosierung von Geruchsstoffen

Ergebnisse der Geruchsmessungen durch Odournet GmbH
(geometrische Mittelwerte aus Doppelbestimmungen):

Geruchsstoff	Geruchskonzentration 1. OG [GE_E/m^3]	Geruchskonzentration 3. OG [GE_E/m^3]	Differenz der Logarithmen (max. 0,10)
(<i>R</i>)-(+)-Limonen	592	664	0,05
<i>n</i> -Butanol	627	627	0,00
<i>n</i> -Amylacetat	2896	2981	0,01
Tetrahydrothiophen	1407	1625	0,06

→ Geruchsmessungen und GC-Analysen liefern (im Rahmen der jeweiligen Messunsicherheit) gleiche Werte auf beiden Messebenen.

Einschätzung der Experten

Einbezogen wurden:

- Kooperationspartner Odournet GmbH und LANUV NRW
- VDI-Arbeitsgruppe „Anforderungen an Stellen zur Ermittlung luftverunreinigender Stoffe“
- Bekanntgabebehörden der Länder

Ergebnisse:

- *n*-Butanol plus drei weitere Stoffe, jeweils 3x gleiche Konzentration
- Verkürzung der Probenahmezeit im Ringversuch auf 10 min, um mehr Messungen und Geruchsstoffe zu ermöglichen
- Konzentrationen zwischen 500 und 5000 GE_E/m³
- Messwerte von weniger als der Hälfte bzw. mehr als dem Doppelten des Sollwertes sind nicht akzeptabel (entspricht $\sigma = 0,10$)
- „bestanden“, wenn die z-Scores bei allen Komponenten im Mittel < 3 sind

Einschätzung der Experten

Sollwertermittlung:

$$\text{wahrer Wert} = \frac{\text{Massenkonzentration}}{\text{Geruchsschwellenkonzentration}} \text{ GE}_E/\text{m}^3$$

Geruchsschwellenkonzentration:

- Für *n*-Butanol mit 123 µg/m³ normativ definiert
- Für alle anderen Stoffe: Ermittlung aus Teilnehmerergebnissen (als robuster Median gem. DIN ISO 13528)
- Einschränkung: Nur Ergebnisse von Teilnehmern, die *n*-Butanol erfolgreich bestimmt haben, werden berücksichtigt
- Minimales Bewertungskriterium σ :

$$\sigma \geq \frac{1}{0,3} \log_{10}(1 + u_{\text{wahrer Wert}})$$

Geruchs-Ringversuch 2015

Zwei Termine (27. und 29.10.2015)
unter gleichen Bedingungen, dabei:

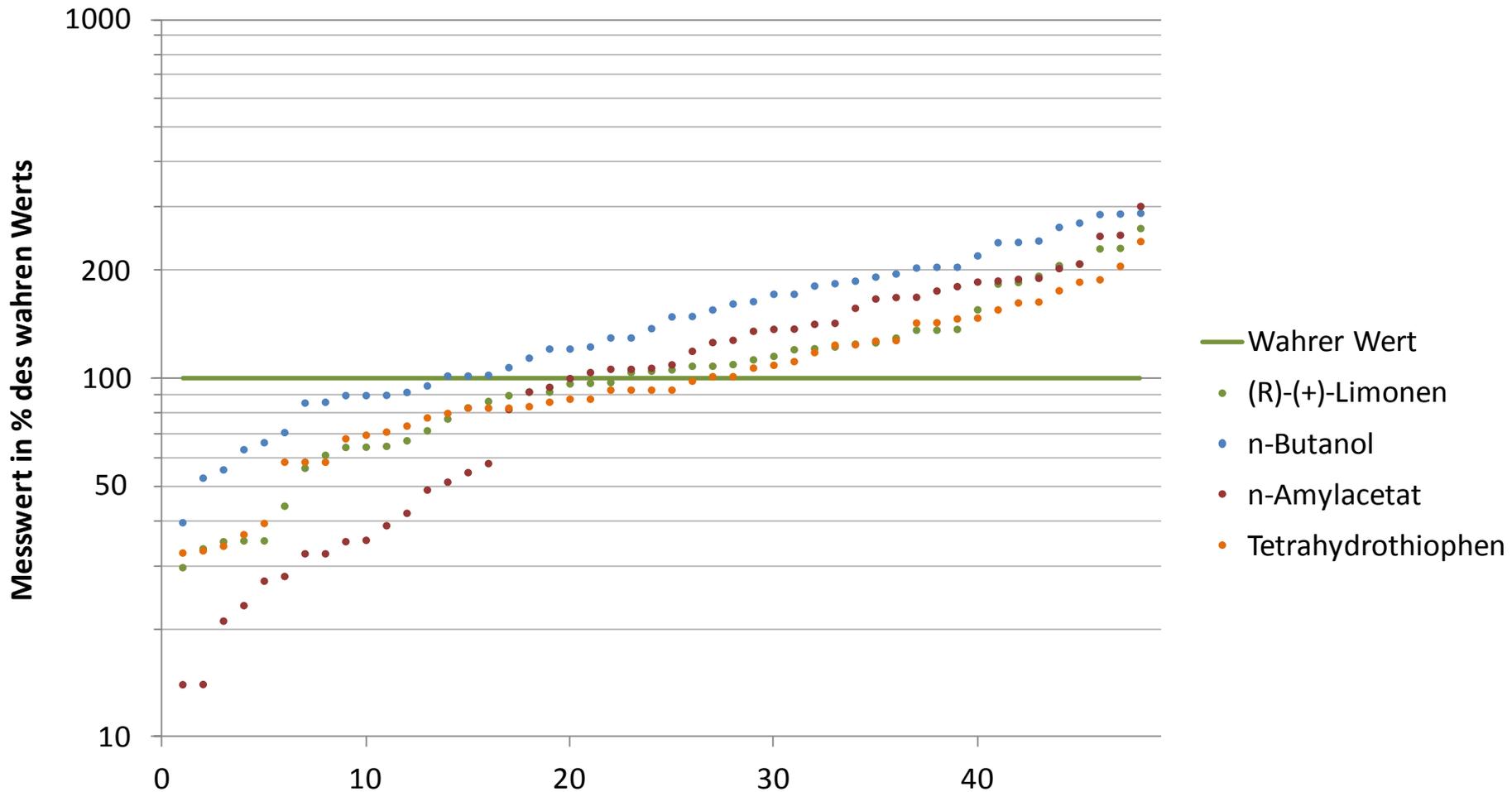
- Insgesamt 16 Teilnehmer
- 3 mit eigenem Messwagen
- 7 in Räumen des HLUG
- 6 in anderen Räumen
- 4 x 3 Messungen:
 - (*R*)-(+)-Limonen,
 - *n*-Butanol
 - *n*-Amylacetat
 - Tetrahydrothiophen



Geruchs-Ringversuch 2015



Ergebnisse Geruchs-Ringversuch 2015

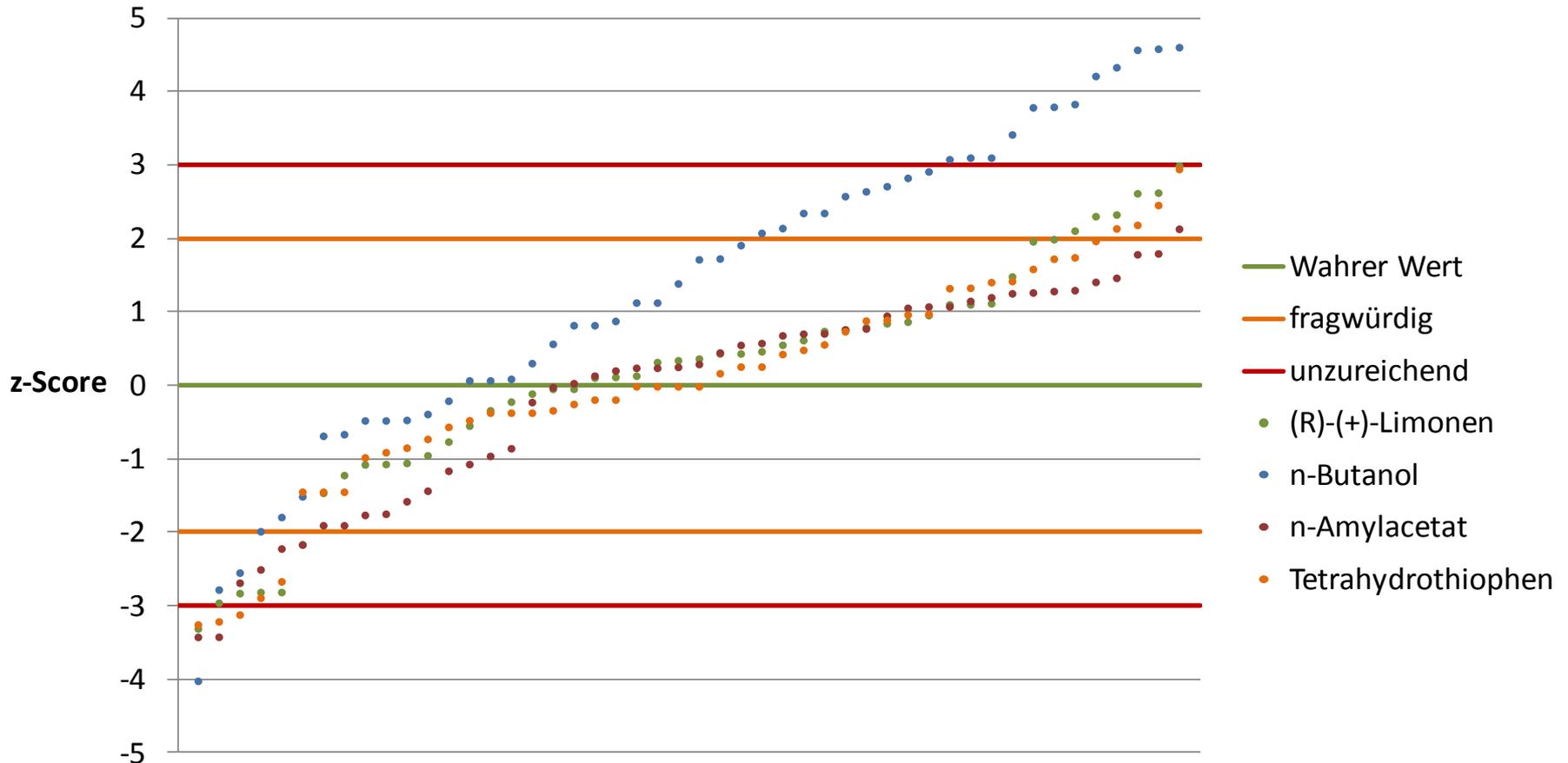


Ergebnisse Geruchs-Ringversuch 2015

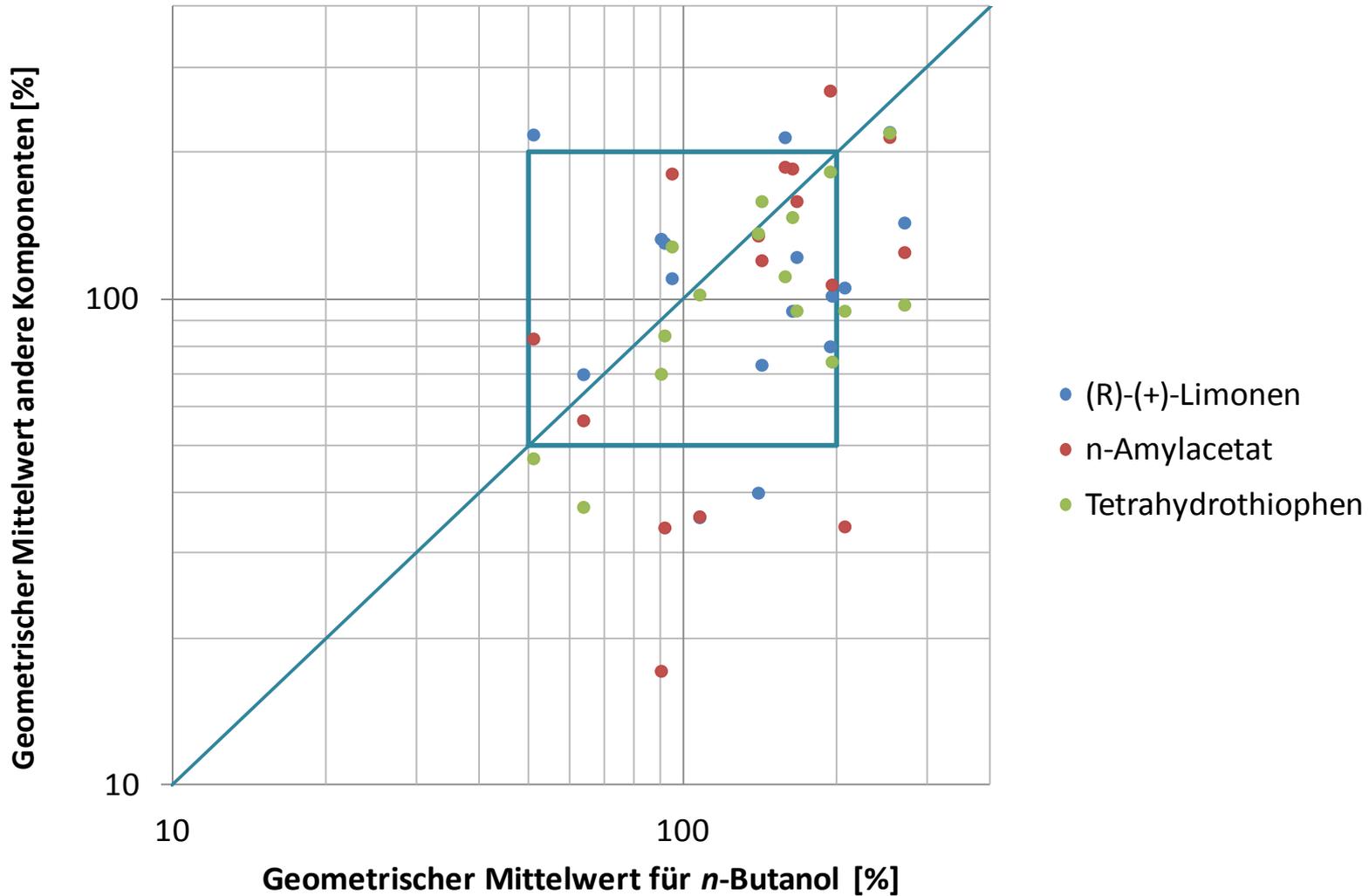
Geruchsstoff	Geruchskonzentration [GE _E /m ³]	Geruchsschwelle [µg/m ³]	Unsicherheitsbereich [µg/m ³]	Bewertungskriterium σ
(<i>R</i>)-(+)-Limonen	1700	106	96 – 117	0,15
<i>n</i> -Butanol	600	123	–	0,10
<i>n</i> -Amylacetat	1900	44	38 – 52	0,24
Tetrahydrothiophen	1300	0,47	0,43 – 0,52	0,14

Geruchsschwellenwerte und ihre Unsicherheiten, sowie Bewertungskriterien wurden berechnet auf Grundlage von 39 Einzelwerten gem. DIN ISO 13528.

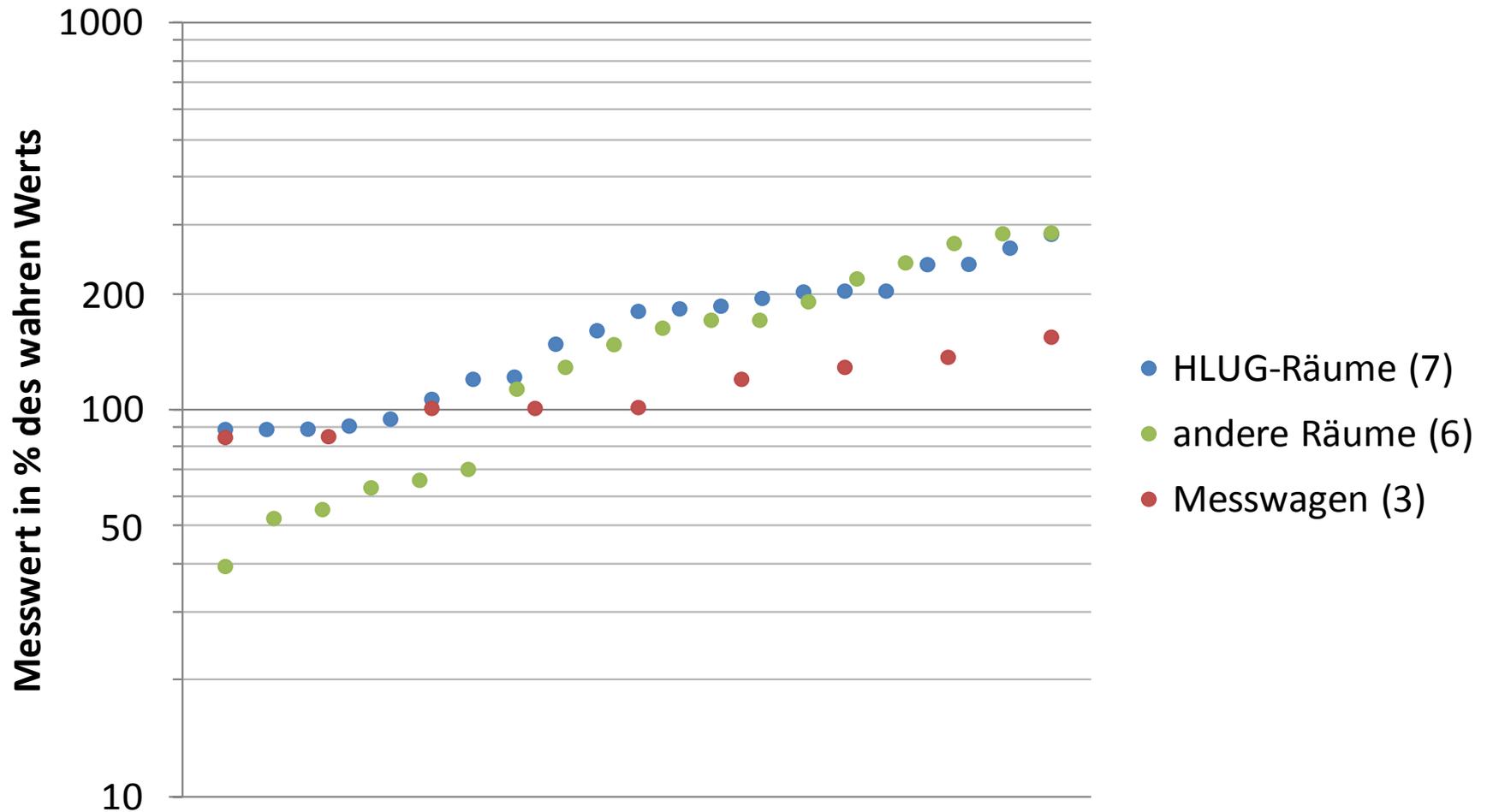
Ergebnisse Geruchs-Ringversuch 2015



Korrelation *n*-Butanol und übrige Komponenten



Ergebnisse nach Riechräumen



Zusammenfassung und Ausblick



- Das HLUG hat in Zusammenarbeit mit Odournet GmbH und dem LANUV NRW einen Geruchs-Emissionsringversuch an der Emissions-Simulations-Anlage entwickelt.
- Der Ringversuch simuliert Messungen an geführten Quellen und schließt die Probenahme mit ein.
- Die Ergebnisse der ersten 16 Teilnehmer zeigen eine unerwartet hohe Streuung.

Ausblick:

- Akkreditierung des Ringversuchs nach DIN ISO 17043
- Nach Ringversuch im Jahr 2016: Konkretere Aussagen zu möglichen Fehlerquellen anhand neuer Daten