

Validierungs- untersuchungen zur Mess- unsicherheit von olfaktometrischen Messungen

Frank Müller, Boris Zimmermann

MÜLLER-BBM

Müller-BBM Industry Solutions GmbH

AGENDA

1. Historie und Veranlassung
2. Verfahren zur Bestimmung der Messunsicherheit in der Olfaktometrie
3. Weitere Erkenntnisse
4. VDI-Validierungsuntersuchung

HISTORIE UND VERANLASSUNG

MÜLLER-BBM

HISTORIE UND VERANLASSUNG

In der EN 13725:2003 wurden keine konkreten Vorgaben zur Messunsicherheitsbestimmung gemacht, ebenso in der VDI 3880 (2011). Messunsicherheiten wurden in der Regel durch indirekte Ansätze (angewandte Expertenschätzungen) abgeschätzt. Bestimmungen über einen direkten Ansatz (Doppelbestimmungen) blieben i. d. R. wissenschaftlichen Untersuchungen vorbehalten.

Mit Einführung der VDI 3884 (2015) wurde ein Verfahren zur Bestimmung der Messunsicherheiten auf Basis der tagesaktuellen Standardabweichung des Labors für n-Butanol etabliert.

Die EN 13725:2022 enthält konkretes Verfahren zur Bestimmung der Messunsicherheit (paarweisen Messungen mit primärem Geruchsstoff und Umweltproben).

HISTORIE UND VERANLASSUNG

Projektziel (Validierungsuntersuchungen): auf der Basis von Vergleichsmessungen an realen Umweltproben

- das neue, in der DIN EN 13725:2022 vorgegebene Verfahren zur Bestimmung der Messunsicherheit zu validieren,
- weitergehende Vorgaben und konkrete Anwendungshinweise für eine einheitliche Bestimmung der Messunsicherheit zu erarbeiten,
- die Ergebnisse für die Umsetzung in Normen und in Genehmigungsbescheiden aufzubereiten.

VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER
MESSUNSICHERHEIT IN DER
OLFAKTOMETRIE

MÜLLER-BBM

VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER MESSUNSICHERHEIT IN DER OLFAKTOMETRIE

Messunsicherheit auf der Basis von Doppelbestimmungen mit Umweltproben
(ISO 20988, Methode A6)

- großer Aufwand (zwei Probenahmeeinrichtungen, zwei Prüferkollektive, zwei Olfaktometer)
- Rahmenbedingungen (z. B. Lagerzeiten) für Prüferkollektive möglichst gleich halten
- in der Regel für einzelnes Labor nicht möglich
- bleibt im wesentlichen wissenschaftlichen Untersuchungen vorbehalten
- erweiterte Messunsicherheiten liegen in einer Größenordnung von **$\pm 2,0 - \pm 2,8 \text{ dB}_{\text{od}}$** (siehe z. B.: Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft, 75 (2015) Nr. 10, S. 412-415).

VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER MESSUNGSICHERHEIT IN DER OLFAKTOMETRIE

Messunsicherheit auf der Basis von Doppelbestimmungen mit Umweltproben
(ISO 20988, Methode A6)

Anlagentyp	Anzahl der Messwertepaare	Emissionsquelle	Probenahme	Olfaktometrie	Standardunsicherheit in dB _{od}	Erweiterte Messunsicherheit in dB _{od}
Schweinemast	100	k. A.	zeitgleiche Doppelbeprobung	zwei Olfaktometer/ Prüferkollektive	1,23	2,44
Hähnchenmast	25	k. A.	zeitgleiche Doppelbeprobung	ein Olfaktometer/ Prüferkollektiv	0,98	2,04
Schweinemast	44	k. A.	zeitgleiche Doppelbeprobung	zwei Olfaktometer/ Prüferkollektive	1,35	2,73
Jungschweine	20	k. A.	zeitgleiche Doppelbeprobung	zwei Olfaktometer/ Prüferkollektive	1,11	2,31
Gießerei	21	k. A.	hintereinander	k. A.	1,09	2,27
Kläranlage	21	k. A.	hintereinander	k. A.	1,33	2,77
Schweinemast	20	k. A.	hintereinander	k. A.	1,06	2,21
Olfaktometer/ Prüferkollektiv- Kombination	13	Biofilter	Doppelbeprobung	drei Olfaktometer/ Prüferkollektive	0,97	2,09

VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER MESSUNSICHERHEIT IN DER OLFAKTOMETRIE

Messunsicherheit auf Basis der Standardabweichung für n-Butanol
(VDI 3884)

- Annahme, dass Bestimmungen mit n-Butanol schwieriger sind und zu größeren Streubreiten führen, als dies mit tatsächlichen Geruchsstoffproben der Fall ist
- Ermittlung auf Basis der tagesaktuelle Standardabweichung des Labors für n-Butanol
- geringer Aufwand (n-Butanol-Prüfung des Prüferkollektivs)
- erweiterte Messunsicherheiten liegen (bei Probenanzahl = 3) in einer Größenordnung von **$\pm 0,7 - \pm 1,3 \text{ dB}_{\text{od}}$**

VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER MESSUNSICHERHEIT IN DER OLFAKTOMETRIE

Messunsicherheit auf der Basis von Doppelbestimmungen mit Umweltproben und primärem Geruchsstoff
(EN 13725:2022)

- Annahme, Korrelation zwischen n-Butanol und Umweltproben
- großer Aufwand (zwei Probenahmeeinrichtungen, zwei Prüferkollektive, ein Olfaktometer)
- Rahmenbedingungen (z. B. Lagerzeiten) für Prüferkollektive möglichst gleich halten
- mind. 10 Doppelbestimmungen, Messungen dürfen nicht älter als ein Jahr sein
- erweiterte Messunsicherheiten liegen in einer Größenordnung von **$\pm 2,5 - \pm 3,5 \text{ dB}_{\text{od}}$** (siehe z. B.: 9. Fachtagung Gerüche in der Umwelt, Wiesbaden, 24. und 25. November 2021, VDI-Berichte 2383, S. 101 – 124)

VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER MESSUNGSICHERHEIT IN DER OLFAKTOMETRIE

Messunsicherheit auf der Basis eines Ringversuchs
(ISO 20988, Methode A7)

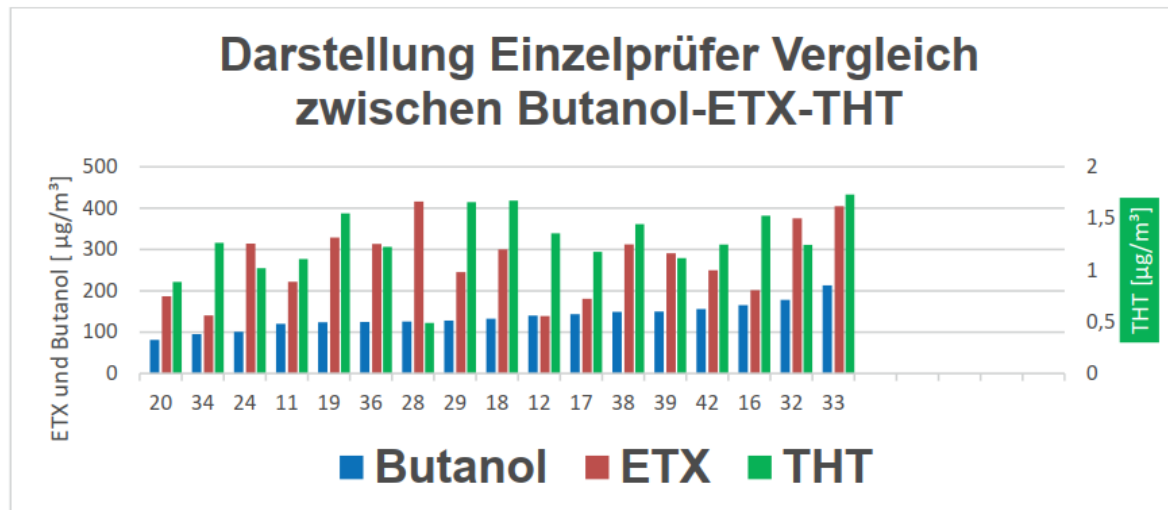
- großer Aufwand (Anzahl Teilnehmer, einheitliche Probenahmebedingungen)
- Übertragbarkeit auf Umweltproben fraglich sofern Einzelkomponenten oder Stoffgemische aus wenigen Einzelkomponenten dargeboten werden
- Bestimmung des Referenzwertes problematisch
(da i. d. R. keine Geruchsschwellenwerte für Proben vorliegen)
- Durchführung / Auswertung bleibt Ringversuchsanbietern vorbehalten
- erweiterte Messunsicherheiten für Einzelkomponenten / Stoffgemische aus wenigen Einzelkomponenten liegen in einer Größenordnung von **$\pm 4,0 - \pm 5,0 \text{ dB}_{\text{od}}$**
(siehe z. B.: Environmental Science and Pollution Research (2018) 25:24787–24797, 20.06.2018).

WEITERE ERKENNTNISSE

MÜLLER-BBM

WEITERE ERKENNTNISSE

Keine offensichtliche Korrelation zwischen der Empfindlichkeit eines Prüfers oder Prüferkollektivs auf *n*-Butanol und andere Geruchsstoffe.



9. Fachtagung Gerüche in der Umwelt, Wiesbaden, 24. und 25. November 2021, VDI-Berichte 2383, S. 205 – 208)

Environ Sci Pollut Res (2018) 25:24787–24797

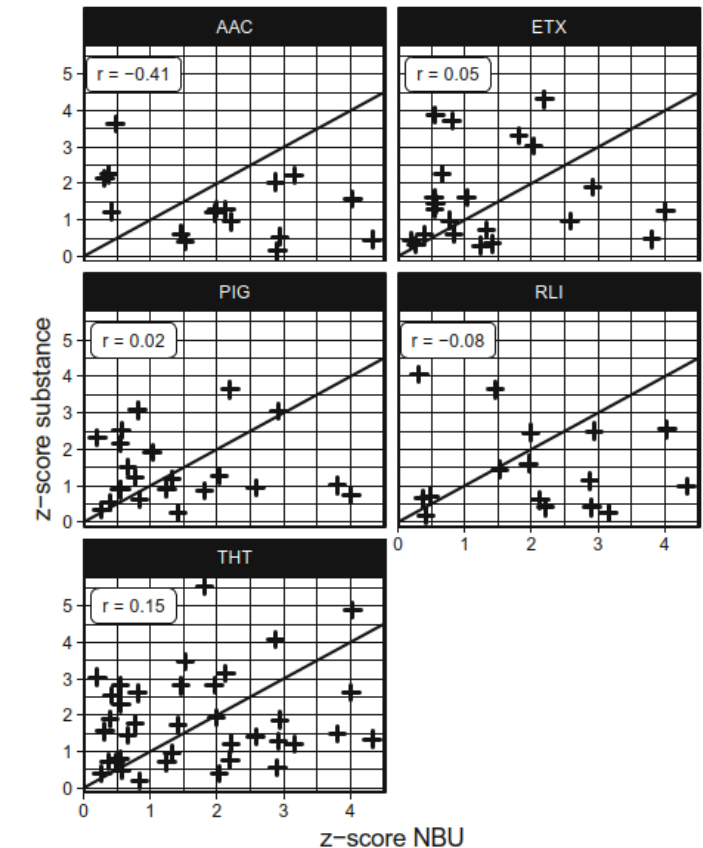


Fig. 4 Comparison of the z-scores of the other components with *n*-butanol together with angle bisector (black line), and correlation coefficient *r*

Environmental Science and Pollution Research (2018) 25:24787–24797, 20.06.2018

VDI-VALIDIERUNGSUNTERSUCHUNG

MÜLLER-BBM

VDI-VALIDIERUNGSUNTERSUCHUNG

Bestimmung der Messunsicherheit an Umweltproben mit unterschiedlichen Verfahren

- Initiative aus der VDI-Arbeitsgruppe „Bestimmung der Geruchsstoffkonzentration mit dynamischer Olfaktometrie“
- Ende 2022 kurzfristig Möglichkeit der Förderung durch die VDI/DIN Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) (FKZ: 372201I001)
- Durchführung der Messungen in der solaren Klärschlamm-trocknung der Kläranlage Bottrop der Emschergenossenschaft
- 12 akkreditierte und notifizierte Messstellen
- Beteiligung des LANUV NRW als beaufsichtigende Behörde

VDI-VALIDIERUNGSUNTERSUCHUNG

Voruntersuchungen zur Lagerfähigkeit der Proben (14.12.2022) unter Beteiligung von

- 2 akkreditierte und notifizierte Messstellen
- zeitlich parallele Probenahme (Messhöhe von ca. 1,2 m), Probenahmezeit 10 Min. je Probe
- jeweils drei Doppelbeprobungen
- Olfaktometrische Auswertung
 - Probensatz 1 nach ca. 2 h Lagerdauer
 - Probensatz 2 nach ca. 29 h Lagerdauer
- Ergebnis: Proben sind über eine Lagerdauer von bis zu 30 Stunden stabil

VDI-VALIDIERUNGSUNTERSUCHUNG

Validierungsuntersuchung

- 2 Trocknungshalle mit jeweils 5 Doppelbestimmungen je Messstelle (⇒ 240 Geruchsproben)
- Einheitlich für alle Messstellen
 - Probenahmestelle in jeder Halle
 - Länge der Probenahmeleitungen
 - Probenahmezeiten
 - Lagerzeiten
 - Startzeiten Olfaktometrie
 - Keine Überschneidung in den Prüferkollektiven bei Auswertung der Proben einer Doppelbestimmung



VDI-VALIDIERUNGSUNTERSUCHUNG

Validierungsuntersuchung

- Messstellenspezifisch
 - Probenahmeequipment
 - Transport zum Labor
 - Probenlagerung
 - Auswerteequipment
 - Prüfer(kollektive)
- Auswertung (Mindestumfang)
 - Messunsicherheiten nach
 - ISO 20988, Methode A6
 - ISO 20988, Methode A7
 - EN 13725:2022
 - VDI 3884
 - Auswertung läuft aktuell
 - Neben den Messwerten müssen auch Informationen zur Durchführung der Messungen berücksichtigt werden
 - Ergebnisse werden in die Aktualisierung der VDI 3884 Bl. 1 einfließen