Qualitätssichernde Maßnahmen für Geruchsuntersuchungen BUA-Workshop, 13.03.2024

Veranstaltung bei TÜV-Süd

Braunschweiger Umwelt-Biotechnologie GmbH

Dipl.-Ing. Beate Kyriazis

Braunschweiger Umwelt-Biotechnologie GmbH
Hamburger Str. 273a
38114 Braunschweig
Tel. 0531/22096-0
Fax: 0531/22096-19
www.bub-umwelt.de
kontakt@bub-umwelt.de

Übersicht

- **Kurzdarstellung Olfaktometrie**
- **Möglichkeiten der Qualitätssicherung**
  - **allgemeine QS-Maßnahmen**
  - **erforderliche Maßnahmen gem. DIN EN 13725**
  - **weitere mögliche Maßnahmen**
  - **Ringversuche als Qualitätssicherungsinstrument?**
  - **eigene Untersuchungen mit Geruchsstoffen aus Ringversuchen**
- **Umgang mit Ergebnissen aus Ringversuchen**

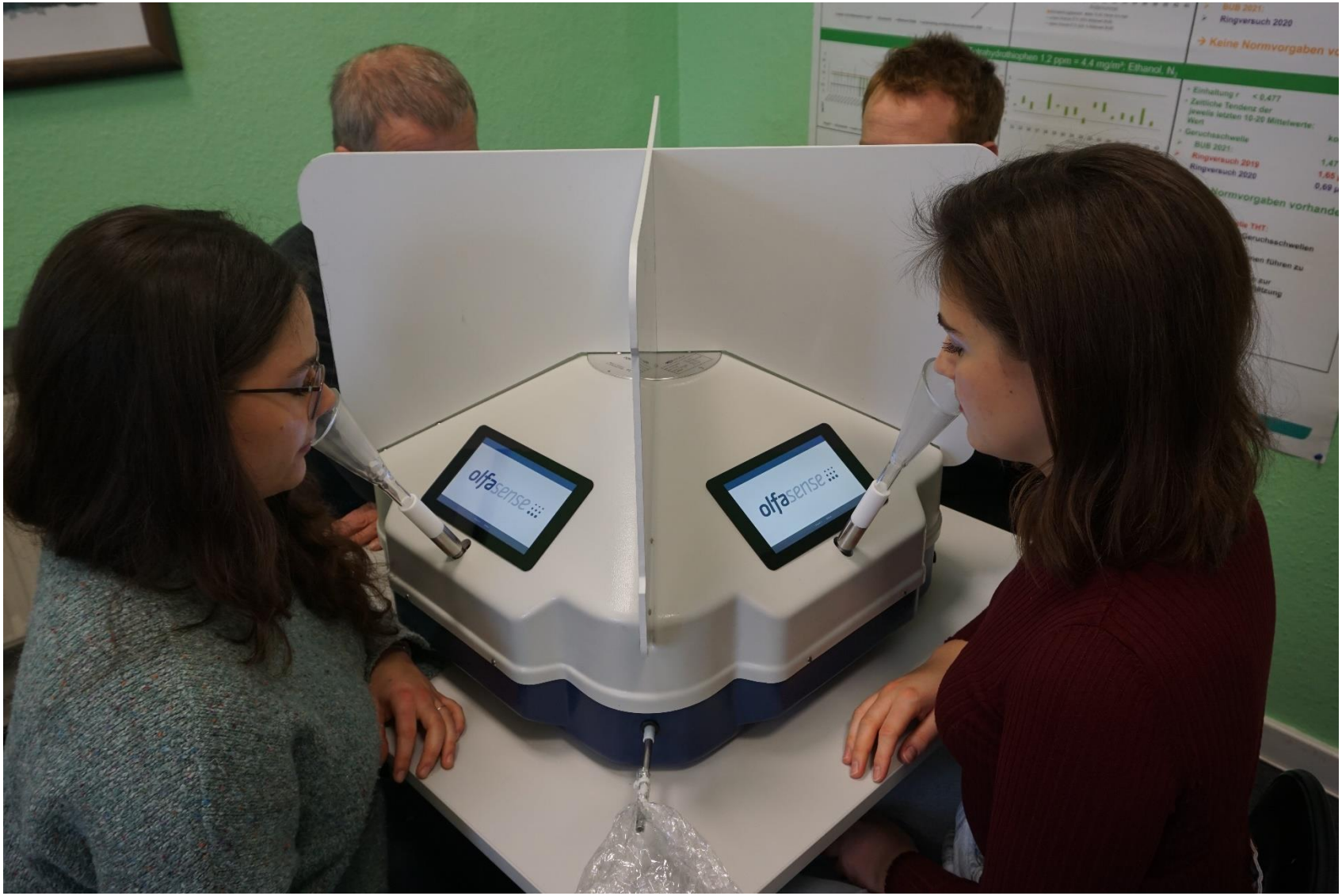
Darstellung Olfaktometrie

- **Probenahme an möglichen Quellen**
  - Punktquellen
  - aktive Flächenquellen
  - passive Flächenquellen

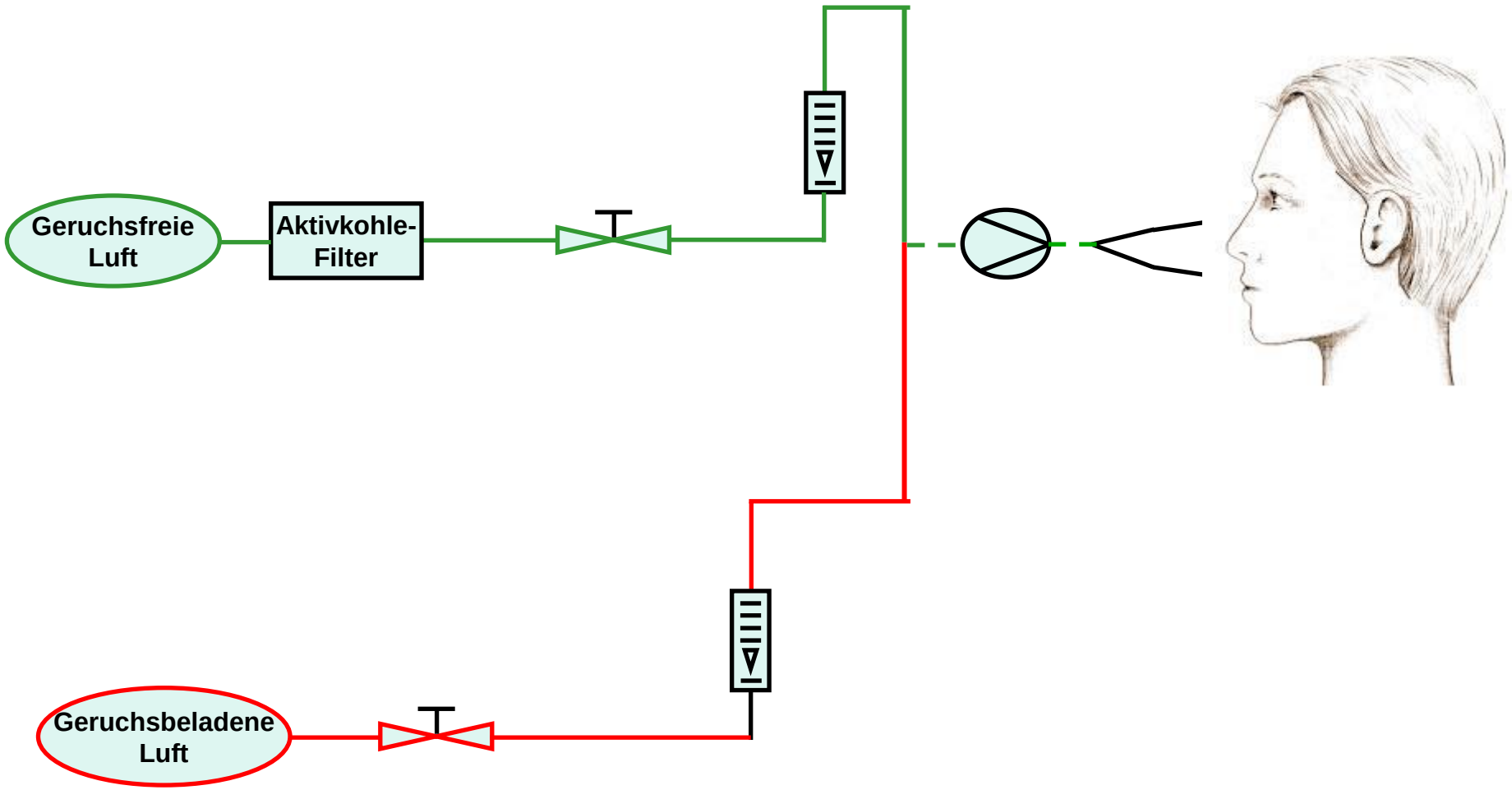
  Erfassung in z.B. geruchsneutralen 10-15 l Beuteln

- **Olfaktometrie**
  - Einsatz von mindestens 4 auf Butanol (und H_2S) geprüften Prüfern
  - Messung am Olfaktometer (Ermittlung Geruchsswahrnehmungsschwellen)

Olfaktometer Ansicht TO8$_{evo}$

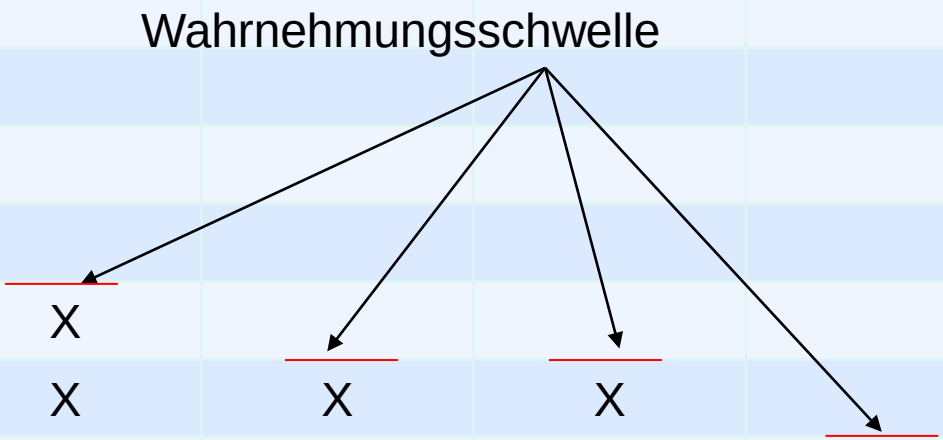


Prinzip Olfaktometrie



Olfaktometrie

1 :	Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4
0				
64288				
0				
29709				
0				
14973	X			
7121	X	X	X	
3475	X	X	X	X
1563		X	X	X
824				
378				
188				
…	21.091	10.326	10.326	4.974



Mittelwert = 10.284 GE

Geruch Olfaktometer Ausdruck

Messung

Messergebnis	454.03 GE_E/m^3 (450)
	26.6 dB_{od}
$Z_{ite,pan}$	454.03 (450)

Runde 1

Prüfer	ITE	ΔZ
0042	193.42	-2.35
0054	193.42	-2.35
0059	852.54	1.88
0077	852.54	1.88

Runde 2

Prüfer	ITE	ΔZ
0042	396.46	-1.15
0054	396.46	-1.15
0059	852.54	1.88
0077	852.54	1.88

Runde 3

Prüfer	ITE	ΔZ
0042	396.46	-1.15
0054	396.46	-1.15
0059	396.46	-1.15
0077	396.46	-1.15

Prüfer	Nullluft (Total)	Referenzluft
0042	0 (6)	2
0054	0 (6)	0
0059	0 (6)	0
0077	0 (6)	0

Geruch Olfaktometer Ausdruck

Runde 1

2022-08-09 15:43:50, Messleiter Voß

Stufe	0042	0054	0059	0077
0	—	—	—	—
0	—	—	—	—
1341	—	—	—	—
542	—	—	✓	✓
0	—	—	—	—
290	— ×	—	✓	✓
0	—	—	—	—
129	✓ ×	✓	✓	✓
65,2	✓	✓	✓	✓

Runde 2

2022-08-09 15:45:43, Messleiter Voß

Stufe	0042	0054	0059	0077
0	—	—	—	—
0	—	—	—	—
2417	—	—	—	—
0	—	—	—	—
1341	—	—	—	—
0	—	—	—	—
542	—	—	✓	✓
290	✓	✓	✓	✓
129	✓	✓	✓	✓

MP1_MOCOM_T1_20220809_11:20

Runde 3

2022-08-09 15:47:35, Messleiter Voß

Stufe	0042	0054	0059	0077
0	—	—	—	—
0	—	—	—	—
2417	—	—	—	—
1341	—	—	—	—
0	—	—	—	—
542	—	—	—	—
0	—	—	—	—
290	✓	✓	✓	✓
129	✓	✓	✓	✓

Qualitätssicherung

Allgemeine interne Maßnahmen

- **Vorhandenes Qualitätssicherungssystem**
- **Vollständige Methodenbeschreibung durch Arbeitsanweisungen**
- **Stetige Schulung der Mitarbeiter zum Erhalt der Methodenkompetenz**
- **Einsatz gewarteter und kalibrierter Ausrüstung**

Qualitätssicherung

Maßnahmen gem. DIN EN 13725 2022-06

- **Verwendung von passivierten Olfaktometern**
- **Auswahl von eignungs-geprüften Prüfern**
  - innerhalb des Bereichs für Butanol von 0,020 – 0,080 µmol/mol
  - Einhaltung der Standardabweichung für Butanol (und H_2S) von <2,3
- **Einsatz von zertifizierten Referenzmaterialien (n-Butanol)**
- **Stetige Überprüfung der Laboreignung**

Erforderliche Qualitätssicherung

Maßnahmen gem. DIN EN 13725 2022-06

- **Durchführung von Feldblindproben**
  - Bestimmung Nachweisgrenze durch Probenahme mit der vorhandenen Ausrüstung bei Verwendung von Neutralluft
- **Messunsicherheit innerhalb eines Labores**
  - Grundlage Referenzgeruchsstoff
  - Grundlage Doppelbestimmung Umweltproben

    Innerhalb eines Jahres werden mindestens 10 Proben mit jeweils 2 Prüferteams untersucht. Dabei wird zeitnah 2 Prüferteams nacheinander vorher der Referenzgeruchsstoff n-Butanol angeboten und anschließend die Umweltprobe

Auswertung Olfaktometrie

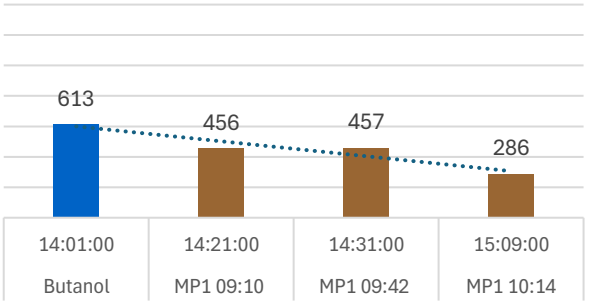
Messergebnis gleiche Probe (Lösemittel) / 2 Teams

Messung

Messergebnis	**286.21** GE_E/m^3 (290)
	24.6 dB_{od}
$Z_{ite,pan}$	286.21 (290)

Runde 1			Runde 2			Runde 3		
Prüfer	ITE	ΔZ	Prüfer	ITE	ΔZ	Prüfer	ITE	ΔZ
0100	384.29	1.34	0100	801.74	2.80	0100	186.15	-1.54
0059	801.74	2.80	0059	801.74	2.80	0059	384.29	1.34
0017	186.15	-1.54	0017	186.15	-1.54	0017	186.15	-1.54
0054	186.15	-1.54	0054	95.45	-3.00	0054	186.15	-1.54

Team 1
290 GE/m³

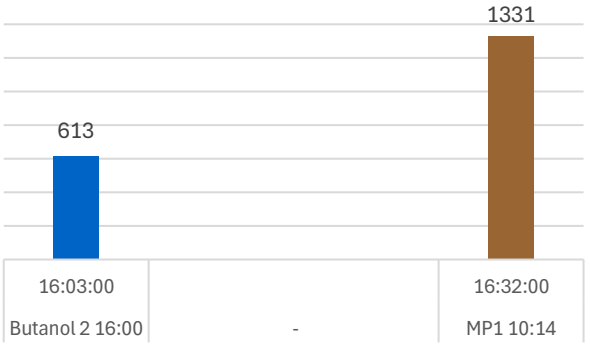


Messung

Messergebnis	**1331.22** GE_E/m^3 (1300)
	31.2 dB_{od}
$Z_{ite,pan}$	1331.22 (1300)

Runde 1			Runde 2			Runde 3		
Prüfer	ITE	ΔZ	Prüfer	ITE	ΔZ	Prüfer	ITE	ΔZ
0094	994.95	-1.34	0094	994.95	-1.34	0094	994.95	-1.34
0090	1375.23	1.03	0090	1869.48	1.40	0090	1869.48	1.40
0028	1869.48	1.40	0028	1375.23	1.03	0028	1375.23	1.03
0097	994.95	-1.34	0097	994.95	-1.34	0097	1869.48	1.40

Team 2
1.300 GE/m³



Weitere mögliche QS-Maßnahmen

- **Wiederkehrende Vergleichsmessungen**
  - mit unterschiedlichen Teams an
  - kontinuierlich arbeitenden Anlagen
- **Dauerhafte Untersuchung des Δz-Kriterium für Einzelprüfer**
- **Vergleichsmessungen mit anderen Laboren**

Vergleichsuntersuchungen Labore

Bezeichnung	Uhrzeit	BUB GmbH				Vergleichs-Institut (VI)				Prüfung					
		MW	Vertrauensintervall Laborwerte			MW	Vertrauensintervall Laborwerte			Einhaltung Vertrauensintervall Laborwerte		Einhaltung Vertrauensintervall zulässig DIN EN 13725		Einhaltung Kriterium QSH VFA 5.9-02 (Faktor 3 Schnittmenge = 0 Vertrauensintervall zulässig VI+BUB)	
			MU [Konz]	MW/MU [UG]	MW*MU [OG]		MU [Konz]	MW/MU [UG]	MW*MU [OG]	VI MW/ BUB-Intervall	BUB MW/ VI-Intervall	VI MW/ zulässiges BUB-Intervall	BUB MW/ zulässiges VI-Intervall	VI MW/ Faktor 3 BUB MW	BUB MW/ Faktor 3 VI-MW
DIN EN 13725 Tabelle G.1		*1000*	*1,375*	*727*	*1375*	*1000*	*1,375*	*727*	*1.375*	***ok***	*ok*	***ok***	*ok*	***ok***	*ok*
MP 1 Rohgas	13:25	**1466**	1,737	844	2546	**755**	1,535	492	1.159	**false**	false	**ok**	ok	**ok**	ok
MP 1 Rohgas	13:33	**1112**	1,737	640	1932	**905**	1,535	590	1.389	**ok**	ok	**ok**	ok	**ok**	ok
MP 1 Rohgas	13:59	**1229**	1,737	708	2135	**1230**	1,535	801	1.888	**ok**	ok	**ok**	ok	**ok**	ok
MP 1.1 Rohgas	11:05	**819**	1,8	455	1474	**350**	1,871	187	655	**false**	false	**false**	false	**ok**	ok
MP 2.1 Reingas	11:04	**75**	1,8	42	135	**15**	1,871	**8**	**28**	**false**	false	**false**	false	**false**	false
ETX	13:30	**529**	1,834	288	970	**713**	1,871	**381**	**1.334**	**ok**	ok	**ok**	ok	**ok**	ok
THT	13:30	**3319**	1,834	1810	6087	**2213**	1,871	1183	4.141	**ok**	ok	**ok**	ok	**ok**	ok
MP 1	09:52	**184**	1,532	120	282	**380**	1,606	237	610	**false**	false	**ok**	ok	**ok**	ok
MP 1	12:56	**62**	1,532	40	95	**197**	1,606	123	316	**false**	false	**false**	false	**false**	false
MP 1	10:21	**287**	1,532	187	440	**404**	1,606	**252**	**649**	**ok**	ok	**ok**	ok	**ok**	ok

Erforderliche Qualitätssicherung

Maßnahmen gem. 41. BImSchV §16 (4)

7. zweimal im Bekanntgabezeitraum…

a)Teilnahme an anerkannten Ringversuchen, deren Veranstalter hierfür eine Akkreditierung der Akkreditierungsstelle besitzt

QS Maßnahme Ringversuch

Akkreditierter Ringversuch: HLNUG, Kassel

- Verwendete Prüfgase *in wechselnden Konzentrationen*
  - **Butanol**
    mit Normvorgaben aus DIN EN 13725$_{2022\text{-}06}$
    von **0,04 µmol/mol/123 µg/m³** (z-Score von ±3)
    → Grenzen von 0,02 µmol/mol – 0,08 µmol/mol
    62 µg/m³ - 246 µg/m³
  - **ETX, THT, künstlicher Schweinestall**
    kein vorliegender gültiger Norm-Wert
    → gem. VDI 4221 Bl. 14$_{2020\text{-}08}$ festgelegte Konsenswerte (jährlich wechselnd) anhand der letzten Ringversuchsergebnisse
    jeder Einzelteilnehmer ist also abhängig von den Ergebnissen der anderen Teilnehmer

→ **alle Prüfgase sind bewertungsrelevant !**

Durchführung der Messreihen

- **Bestimmung der BUB-Labor-Geruchsschwellen**
  - THT (Tetrahydrothiophen)
  - ETX (Ethylbenzol, Toluol, o-, m-, p-Xylol)

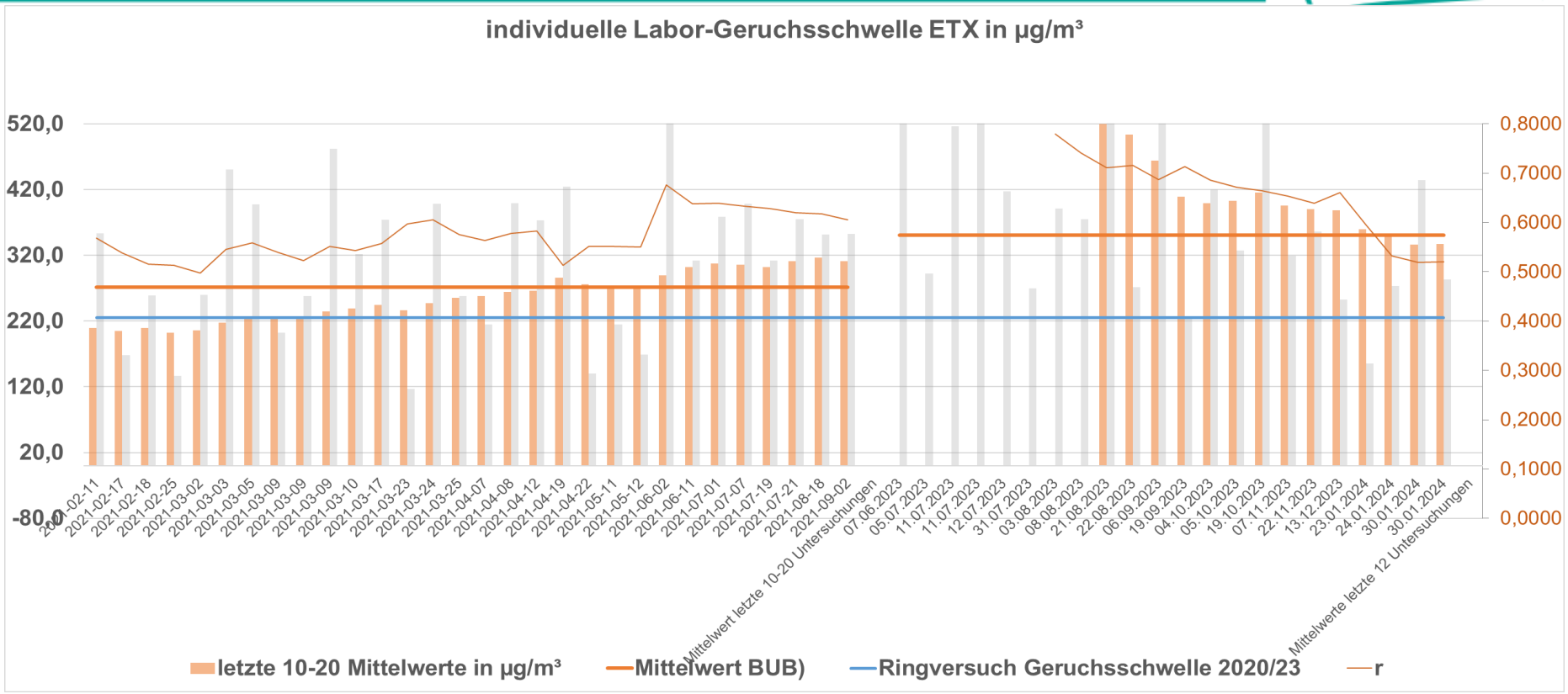
  → Vergleich mit Geruchsschwellen Ringversuch
- **Darstellung einzelner Prüfer-Geruchs-Schwellen**
- **Prüfervergleich für Butanol, ETX und THT**

Eigenuntersuchungen BUB (2021 u. 2023)

- **THT (Tetrahydrothiophen)**
  - THT — ***1,19 ppm = 4,41 mg/m³***
    1,25 ppm = 4,59 mg/m³
  - Ethanol

- **ETX (Ethylbenzol, Toluol, o-, m-, p-Xylol zu gleichen Anteilen)**
  - ETX — ***49,3 ppm = 210,9 mg/m³***
    49,5 ppm = 212,1 mg/m³

Labor-Geruchsschwellen (ETX)



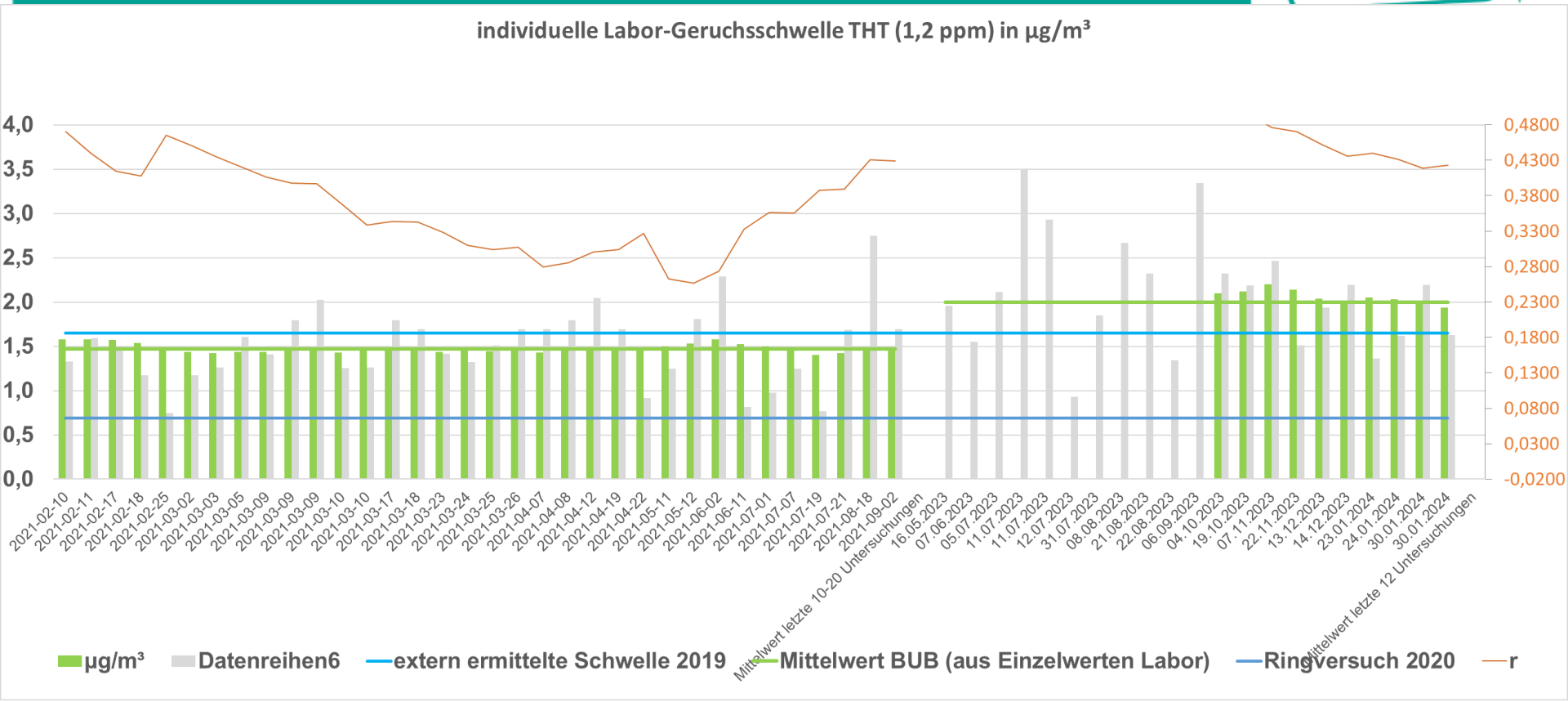
- **<u>Keine</u> Einhaltung r** **r > 0,477**
- **Geruchsschwelle**
  - **BUB 2021/2023** **272 µg/m³ / 350 µg/m³**
  - **Ringversuch 2020 /23** **225 / 224 µg/m³**

Labor-Geruchsschwelle ETX

ETX:

- **Keine Einhaltung r** **r > 0,477**
- **Zeitliche Tendenz 2021: Wert ansteigend**
- **Zeitliche Tendenz 2023: Wert absteigend**
- **Geruchsschwellen**
  - **BUB 2021/2023: 272 µg/m³ /350 µg/m³**
  - **Ringversuch 2019 235 µg/m³**
    2020 225 µg/m³
    2021 224 µg/m³
    2022 211 µg/m³
    2023 220 µg/m³

Labor-Geruchsschwellen (THT)



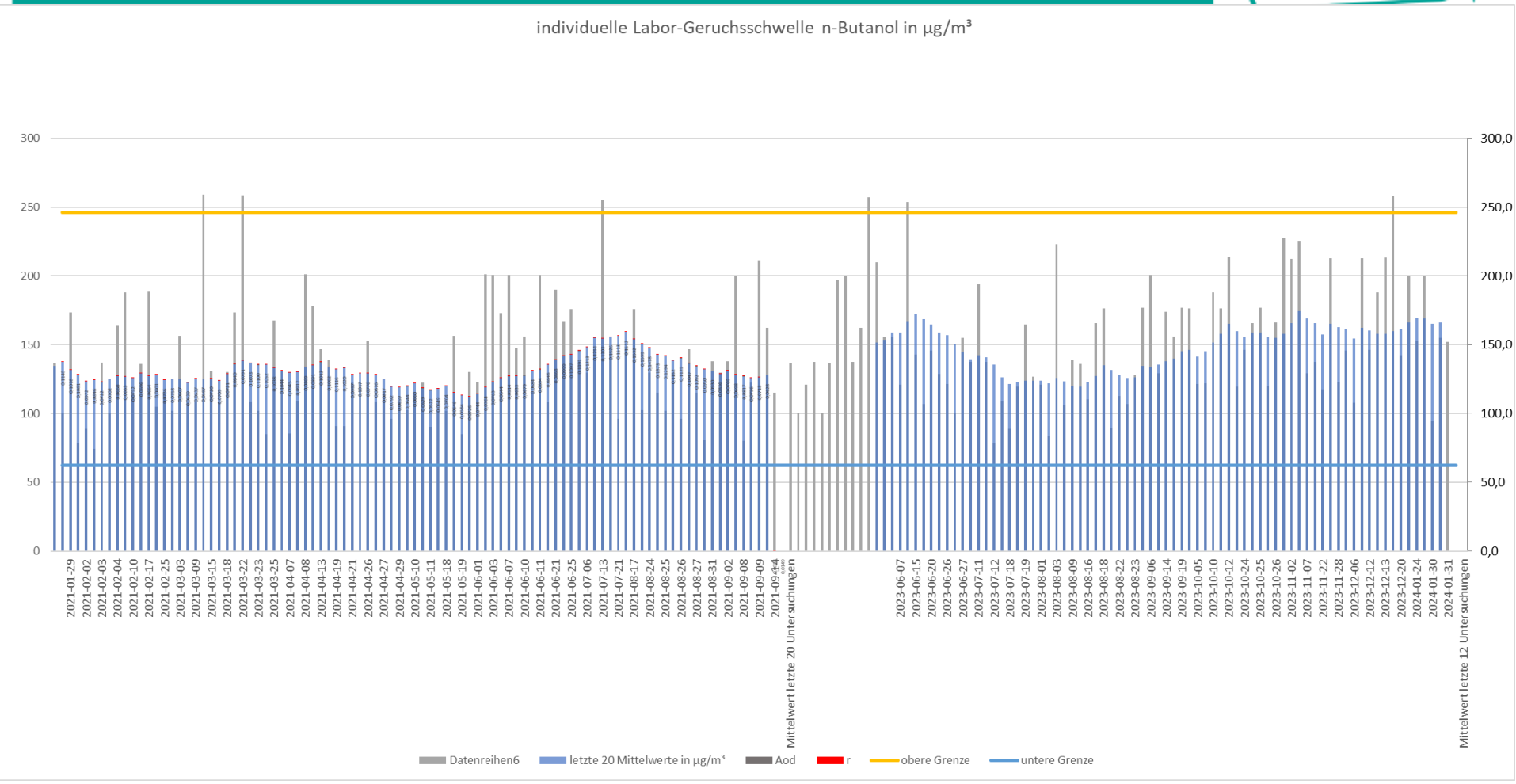
- **Einhaltung r vorhanden** **r < 0,477**
  - **BUB 2021/2023** **1,47/ 1,9 µg/m³**
  - **Ringversuch 2019** **1,65 µg/m³**
  - **Ringversuch 2020/ 2023** **0,69 µg/m³/ 0,486 µg/m³**

Labor-Geruchsschwelle THT

THT:

- **Einhaltung r meistens vorhanden r < 0,477**
- **Geruchsschwellen BUB relativ konstant**
- **Geruchsschwelle**
  - **BUB 2021/2023: 1,47 / 1,9 µg/m³**
  - **Ringversuch 2019 1,65 µg/m³**
    2020 0,69 µg/m³
    2021 0,50 µg/m³
    2022 0,45 µg/m³
    2023 0,49 µg/m³

Labor-Geruchsschwellen (Butanol)



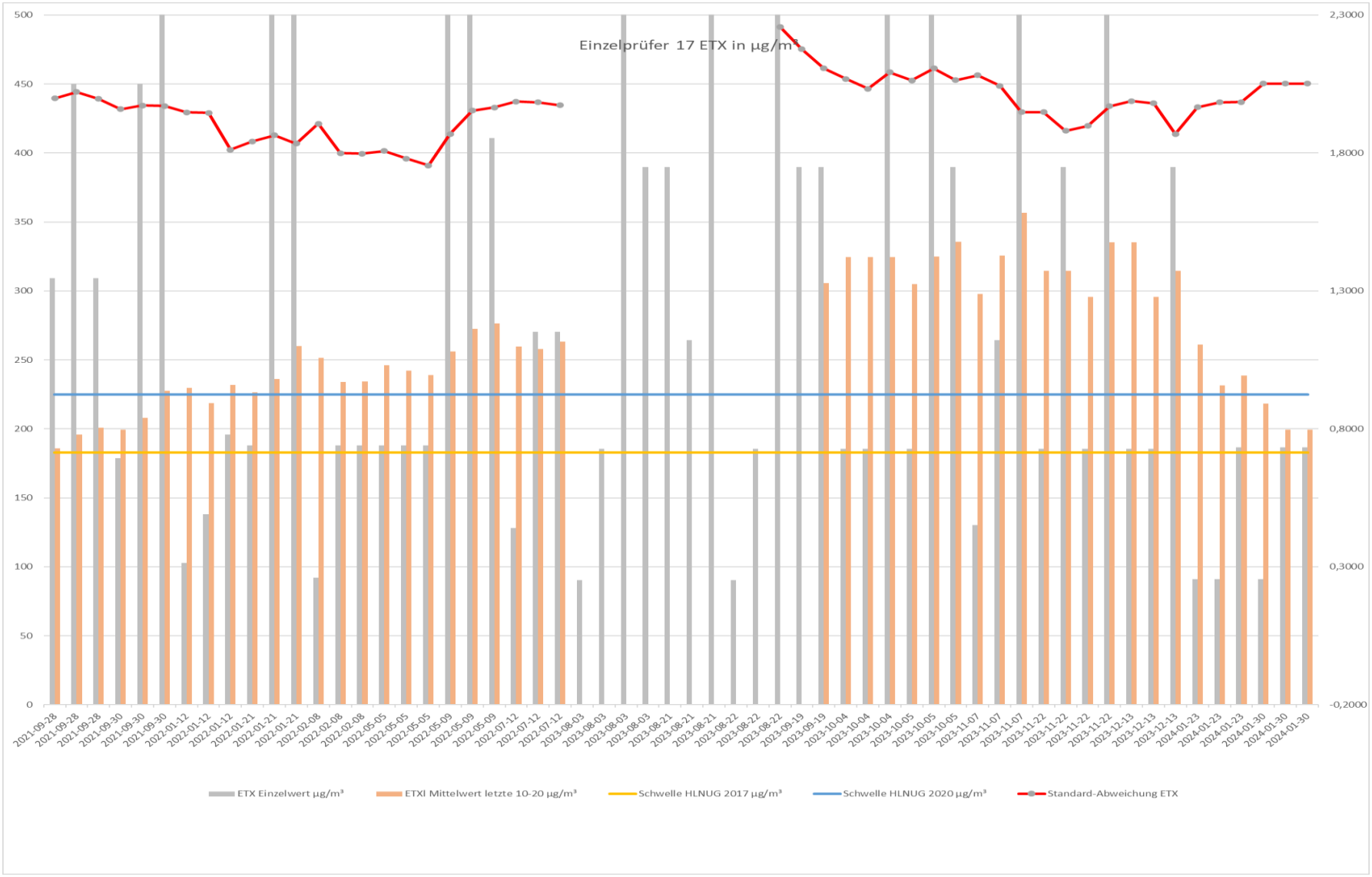
zum Vergleich n-Butanol

Labor-Geruchsschwellen Butanol

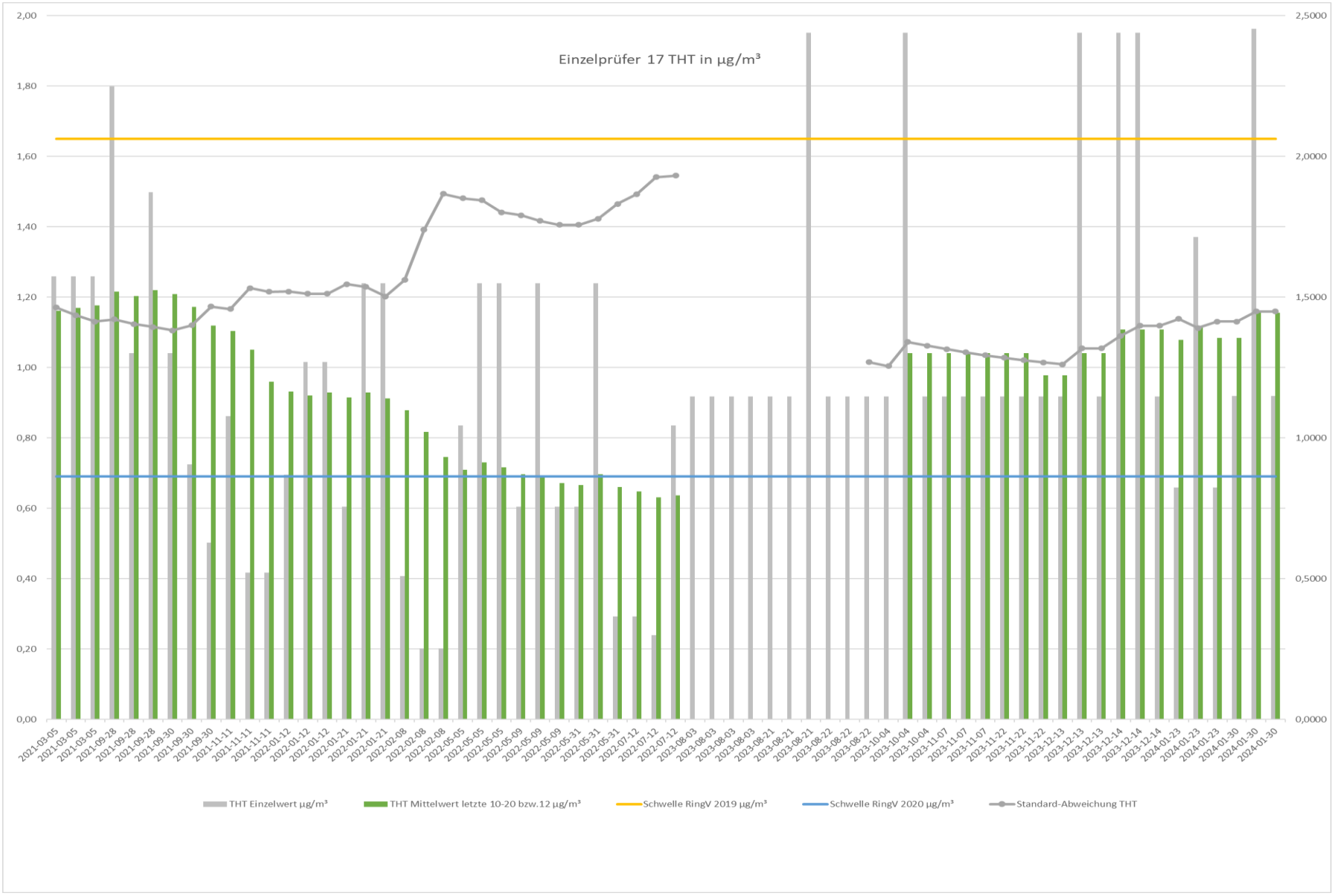
Butanol:

- **Einhaltung Aod < 0,217**
- **Einhaltung r < 0,477**
- **alle jeweils letzte 20 bzw. 12 Mittelwerte (Laborwerte) innerhalb der vorgegebenen Grenzen von 62 – 246 µg/m³**

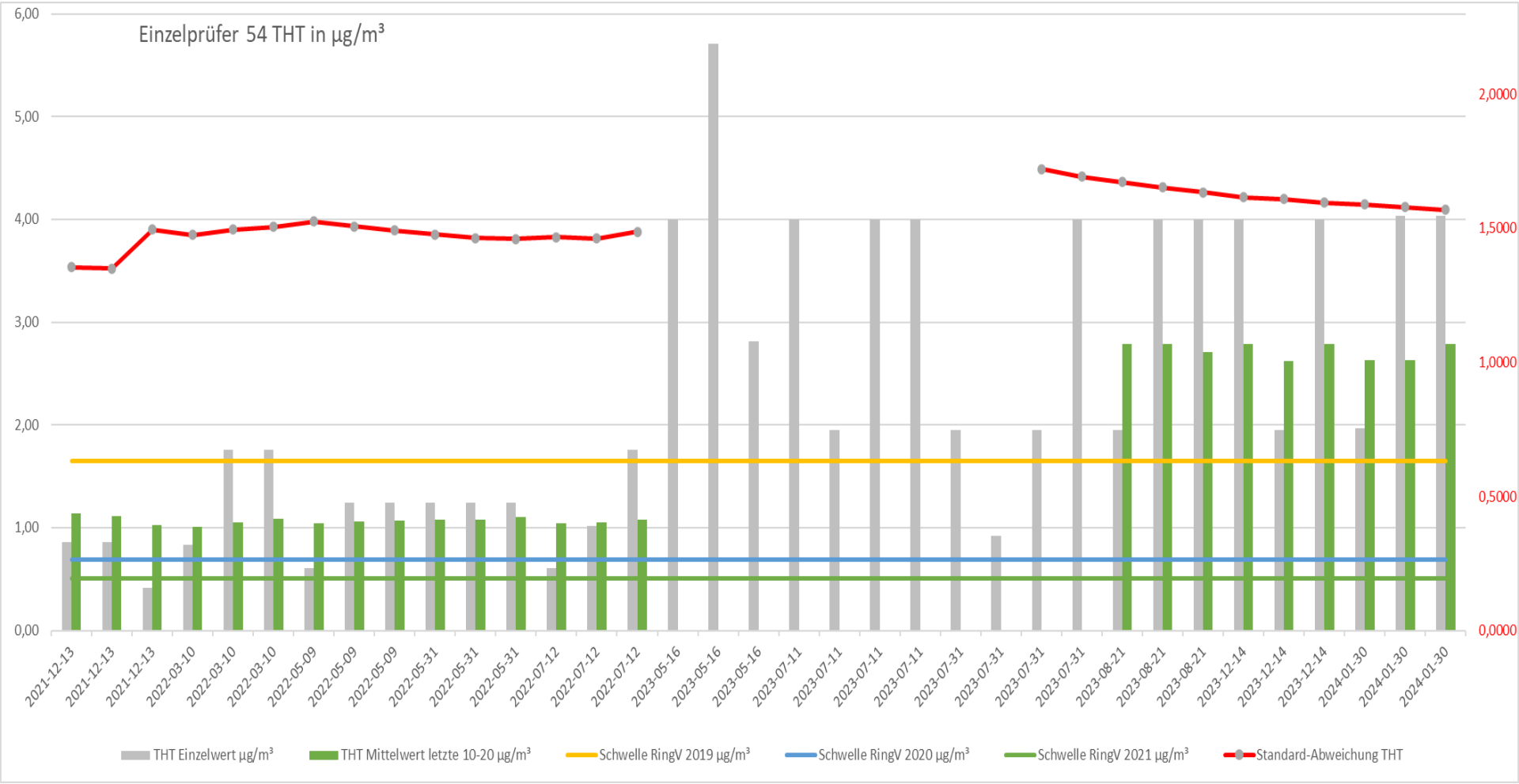
Einzelprüfer 2022/2024 ETX



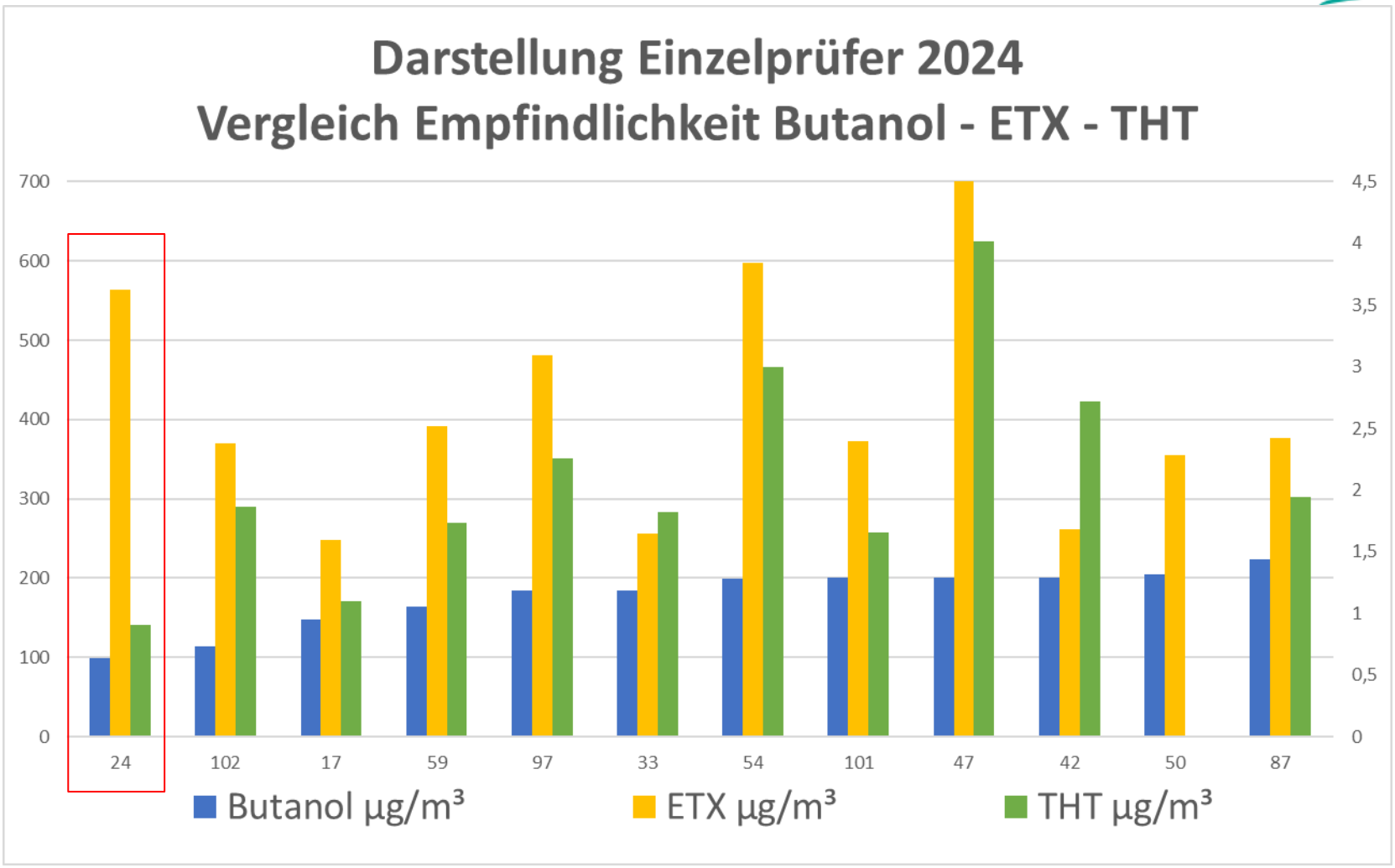
Einzelprüfer 2022/2024 THT



Einzelprüfer 2022/2024 THT



Prüferspezifischer Vergleich



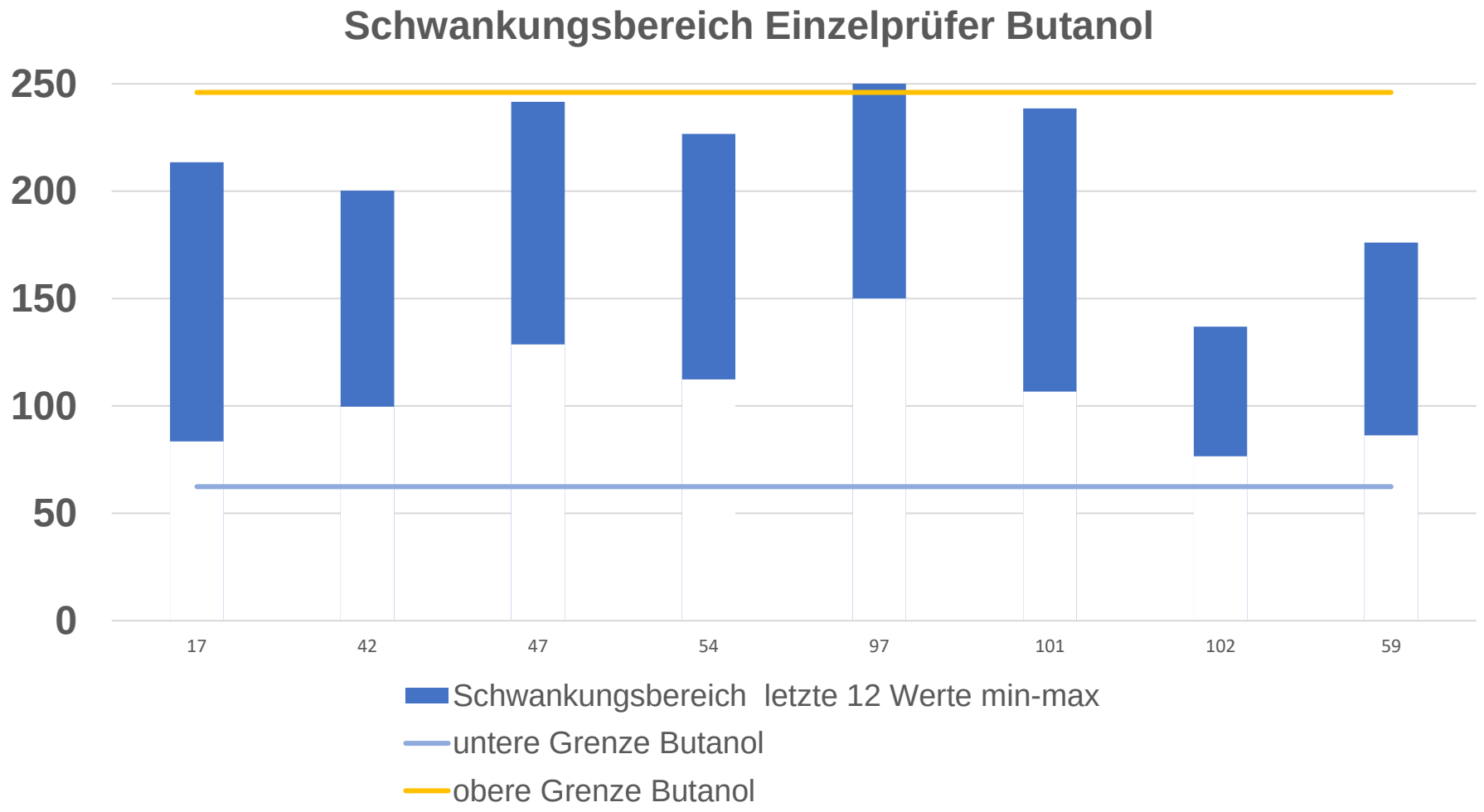
- **Kein Zusammenhang zwischen Butanol – ETX und Butanol - THT**

unterschiedlich ermittelte Schwellen vor allem bei THT

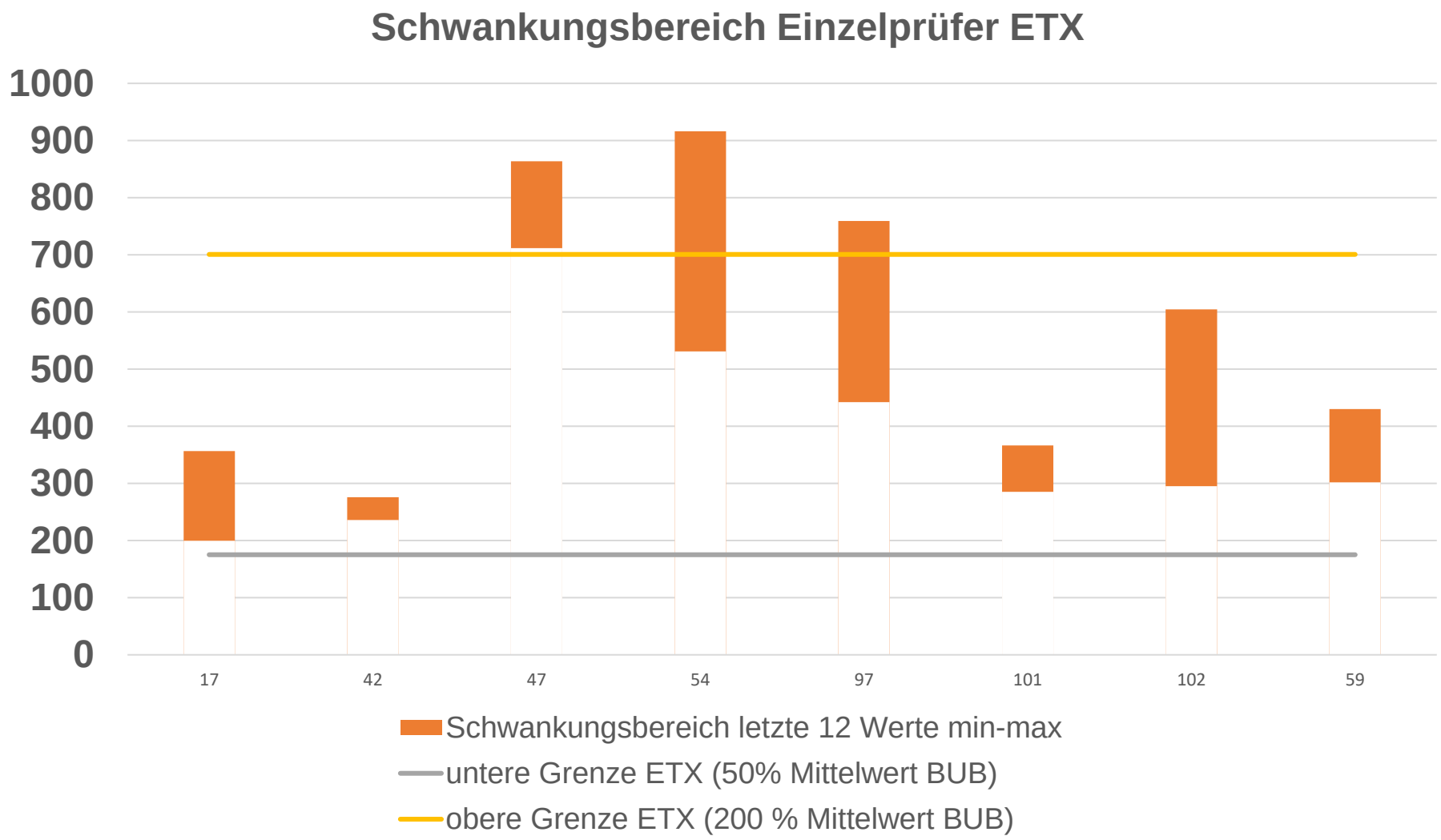
<u>Vermutung</u>
sehr geringe Konzentrationen führen zu erhöhten Unsicherheiten

→Mindestkonzentration zur Geruchsschwellenschätzung
<u>erst ab einer ausreichenden Konzentration sind sinnvolle Schwellenschätzungen möglich</u>

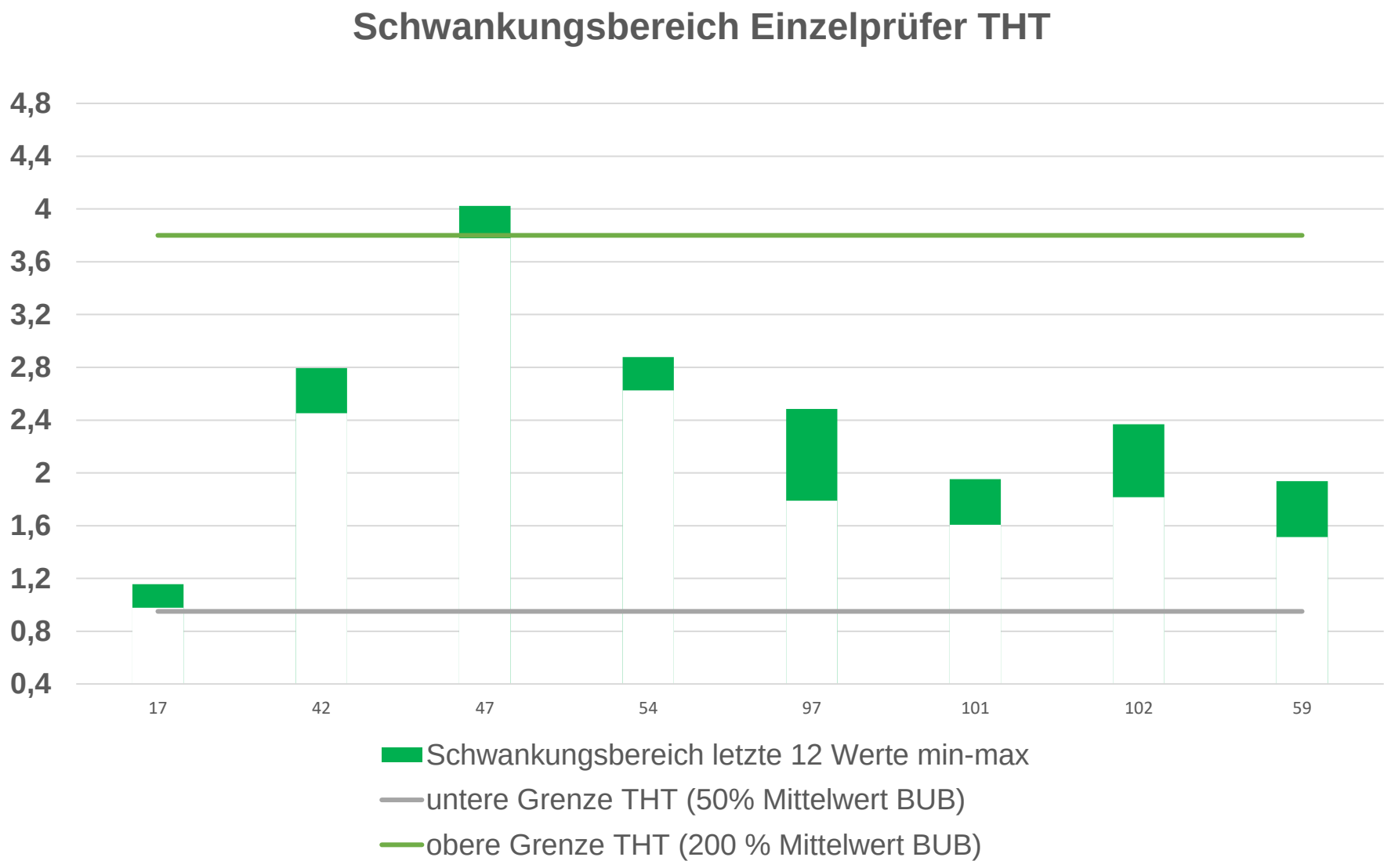
Schwankung Einzelprüfer Butanol



Schwankung Einzelprüfer(ETX)



Schwankung Einzelprüfer(THT)



Qualitätssicherungsinstrument ?

Ringversuche als Qualitätssicherungsinstrument?

Ja, aber nur für die untersuchten Einzelstoffe → nachträgliche Aussage darüber, ob die eingesetzten Prüfer für die Stoffe ETX, THT, PIG) dem Mittelwert entsprechen

→**Keine direkten Rückschlüsse auf Umweltproben möglich**

→**Z-score von +/- 3 entspricht beim RV für ETX und THT inzwischen Faktor 2**

→**Viel enger gefasst als die Messunsicherheit gem. DIN EN 13725** **2022-06**

Umgang mit negativen Ergebnissen

Von Seiten der Messstelle:

- Ursachenprüfung (fehlerhafte Prüfarbeit)
- Vergleich mit Laboreigener Messunsicherheit
- Prüfung bzw. Ausschluss von systematischen Fehlern
- Wiederholung Ringversuch

mögliche Folgen für Messstelle
(unterschiedlich gehandhabt je Bundesland)

- Ursachenermittlung an Notifizierungsbehörde
- häufigere Teilnahme an Ringversuchen
- Verlust der Notifizierung

Umgang mit negativen Ergebnissen

Meinung !

Bewertung der Richtigkeit der RV-Ergebnisse
nur für den in der DIN EN 13725$_{2022\text{-}06}$
festgelegten Stoff
n-Butanol möglich !

Schlusswort

unsere „Messgeräte“ sind Menschen !

Danke für Ihre Aufmerksamkeit