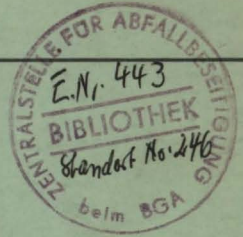


offl. gae. d. n. e.

Schriftenreihe des Vereins für
Wasser-, Boden- und Lufthygiene

35

Herausgegeben von Prof. Dr. F. Meinck



Kommission für Umweltgefahren
beim Bundesgesundheitsamt

Geruchsbelästigende Stoffe

LU 60
0006

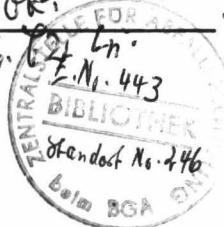
Gustav Fischer Verlag · Stuttgart · 1971

Schriftenreihe des Vereins für
Wasser-, Boden- und Lufthygiene

Herausgegeben von Prof. Dr. F. Meinck

35

*Seife St. dok. 9.6.72 Ba.
aufgen. B.G. 67 Ln.
Z.N. 443*



Kommission für Umweltgefahren
beim Bundesgesundheitsamt

Geruchsbelästigende Stoffe

**Kolloquium am 18. März 1971
in Düsseldorf
zusammengestellt von
Dr. Helmut Kettner**

Sonderdruck



Gustav Fischer Verlag · Stuttgart · 1971

Umweltbundesamt

DS 2034108

Alle Rechte der Übersetzung vorbehalten.
Copyright by Verein für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Berlin-Dahlem
Printed in Germany

Broco-Druck, Berlin-West

in bezugsnehmend

Inhaltsverzeichnis

Erster Dir. und Prof. Dr. med. <i>F. Höffken</i> Leiter des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Berlin - Dahlem	
Vorwort zum Kolloquium über „Geruchsbelästigende Stoffe“	5
Einleitung	
Dr. <i>H. Kettner</i> Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundes- gesundheitsamtes, Außenstelle Düsseldorf	
Problematik geruchsbelästigender Stoffe	7
1. Geruchswahrnehmung	
Dr. <i>G. Fodor</i> Med. Inst. für Lufthygiene und Silikoseforschung, Düsseldorf Zur Physiologie der Geruchswahrnehmung	9
2. Odorimetrie	
Dipl.-Psych. <i>G. Winneke</i> Med. Inst. für Lufthygiene und Silikoseforschung, Düsseldorf Methodisches Vorgehen bei der Erfassung von Geruchswahrnehmungen und Geruchsbelästigungen	15
Dr. <i>K.-H. Plattig</i> 1. Physiologisches Institut der Universität Erlangen-Nürnberg Objektivierung der Geruchsempfindung im EEG	25
Dipl.-Phys. <i>L. Grupinski</i> Landes-Inst. f. Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, Karlsruhe Gaschromatographische und reversionsgaschromatographische Bestimmung von Geruchsbestandteilen	33
Dipl.-Chem. <i>H. Burchard</i> Chemisches Laboratorium der Stadt Wuppertal Lokalisierung von Geruchsstoffen mittels Gaschromatographie	35
Diskussionen zu Themen der Gruppe 2	39
3. Auftreten und Bekämpfung von Geruchsemissionen	
Dr. <i>J. Bernert</i> Institut für gewerbliche Wasserwirtschaft und Luftreinhaltung, Köln Belästigende Geruchsquellen und Maßnahmen zu ihrer Bekämpfung	41
Dr. <i>R. Huch</i> Landesanstalt für Immissions- und Bodennutzungsschutz, Essen Erfahrungen bei der Bekämpfung belästigender Gerüche	53
Obering. Ing.(grad.) <i>H. Arsovic</i> Beratender Ingenieur, Baden-Baden Neutralisation belästigender Geruchsquellen	59
Dipl.-Ing. <i>F. Lachnit</i> Deutsche Babcock und Wilcox, Oberhausen Abbau geruchsintensiver Stoffe durch Biofilter	65

Dipl.-Chem. <i>H. Tiesler</i> Glasfaser Gesellschaft, Bergisch Gladbach Verminderung von Geruchsemissionen durch Aerosolbildung und elektrostatische Abscheidung	71
Dr. <i>R. Eichstedt</i> Erdöl-Raffinerie, Duisburg Beseitigung von Geruchs-Donatoren in einer Erdölraffinerie	79
Obering. <i>E. Albrecht</i> Rhein Stahl AG Anlagetechnik, Essen Geruchsprobleme bei der Verbrennung von Abwasserschlämmen	81
Dr. <i>K. Zenkner</i> Laboratorium für Strömungs- und Feuerungstechnik, Ettlingen Auslegung von thermischen Nachverbrennungsanlagen und Auswertung von Meßergebnissen	85
Dipl.-Chem. <i>P. Ehlenz</i> Collo-Rheincolloidium, Bornheim-Hersel Geruchsvernichtung mit Collo-sanilan ^R -Filter	93
Diskussion zu Themen der Gruppe 3	95
4. Geruchsprobleme der Industrie	
Dr. <i>K. Winkler</i> Farbenfabriken Bayer-Leverkusen Geruchsprobleme der chemischen Industrie	97
Dr. <i>W. Forweg</i> Farbwerke Hoechst, Ffm.-Hoechst Probleme der Beseitigung intermittierend anfallender Emissionen	101
Dipl.-Ing. <i>R. Kreisler</i> Lackfabriken und Chem. Werke Dr. K. Herberts, Wuppertal Geruchsprobleme der Lackindustrie	105
Diskussionen zu Themen der Gruppe 4	113
5. Geruchsträger im Wasser	
Dr. <i>F.J. Sprenger</i> Emschergerossenschaft, Essen Geruchsschwellenwert als Komponente der Wasser- und Abwasseranalytik	115
Dr. <i>B. de Jong</i> Hygiene-Institut des Ruhrgebietes, Gelsenkirchen Grundwasserverunreinigung durch geruchsintensive Stoffe	125
Dr. <i>E. Heymann</i> Niederrheinische Gas- und Wasserwerke, Duisburg-Beckerwerth Trinkwasseraufbereitung	131
Prof. Dr. <i>G. Giebler</i> Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundes- gesundheitsamtes, Außenstelle Düsseldorf Entfernung von Geruchsstoffen aus dem Wasser	135
6. Geruchswahrnehmung als Steuersystem	
Dr. <i>P. Mathé</i> Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundes- gesundheitsamtes, Außenstelle Düsseldorf Steuerung über Wechselwirkungen gasförmiger und riechbarer Substan- zen im Ökosystem	141

Vorwort zum Kolloquium über „Geruchsbelästigende Stoffe“ am 18. März 1971 in Düsseldorf

Dr. med. F. Höffken

Erster Direktor und Professor beim Bundesgesundheitsamt,
Leiter des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Berlin-Dahlem

Die Kommission für Umweltgefahren beim Bundesgesundheitsamt (BGA), deren Vorsitzender der Präsident des BGA, Prof. Dr. Dr. Georg Henneberg, ist, führt im Rahmen seiner Aufgaben auch Kolloquien über aktuelle Probleme des Umweltschutzes durch. Verfasser dieses Vorworts sprach im Auftrage des Präsidenten des Bundesgesundheitsamtes dessen besten Gruß und Dank an die Teilnehmer des Kolloquiums aus und überbrachte zugleich gute Wünsche des Vorsitzenden der Kommission für Umweltgefahren für einen erfolgreichen Verlauf der Veranstaltung.

Diese Kolloquien haben einen allgemein informativen Charakter und sollen sowohl Feststellungen über den Stand der Dinge in wissenschaftlicher, technischer, soziologischer und rechtlicher Hinsicht zum Zeitpunkt des Kolloquiums als auch vorhandene und in der Zukunft zu erwartende Probleme aufzeigen. Das erste Kolloquium dieser Art hat am 3. Dezember 1970 in Berlin über „Vorkommen und Wirkung von Blei“ stattgefunden, während auf diesem zweiten am 18. März 1971 in Düsseldorf „Geruchsbelästigende Stoffe“ behandelt werden sollen.

In beiden Fällen haben dankenswerterweise Sachverständige ihr Fachwissen zur Verfügung gestellt, mit dem wertvolle Aufbauarbeit geleistet werden kann, die ohne die Beiträge der Experten, wenn überhaupt, dann nur mit großen Verzögerungen möglich wäre. Gerade aber in bezug auf die Bekämpfung der Umweltgefahren gilt heute das alte Wort „Wer schnell gibt, gibt doppelt“.

Im 2. Kolloquium setzten sich die Referenten in 6 verschiedenen Themenkreisen mit Berichten aus sehr unterschiedlichen Arbeitsgebieten auseinander. Wie aus dem Inhaltsverzeichnis ersichtlich, erstreckte sich das Spektrum der Vorträge und der z.T. sehr lebhaften und anregenden Diskussionen von der Physiologie der Geruchswahrnehmung über die Odorimetrie, Auftreten und Bekämpfung der Geruchsemissionen, Geruchsprobleme der Industrie und Geruchsträger im Wasser bis zur „Geruchswahrnehmung als Steuersystem“, einem Beitrag aus biologischer Sicht.

Dieses Heft enthält Referate und die wesentlichsten Diskussionsbeiträge, letztere in gekürzter Form, des Düsseldorfer Kolloquiums. Die Zusammenstellung erlaubt eine besonders gute Einsichtnahme in die Problematik des Auftretens und der Bekämpfung der schon heute zahlenmäßig bedeutsamen und noch immer in der Zunahme begriffenen atmosphärischen und in Wässern befindlichen Geruchsstoffe. Einerseits tritt sehr deutlich die bereits geleistete umfangreiche Arbeit und intensive Beschäftigung mit den Problemen zutage,

andererseits haben die Vorträge und die Diskussionsbemerkungen auf noch viele ungelöste Fragen hingewiesen. Auf die Lösung dieser Probleme wird sich im Streben nach einer sauberen Umwelt unsere Aufmerksamkeit in den nächsten Jahren in möglichst noch verstärkter Form richten müssen.

Die starke Teilnahme und die lebhaften Diskussionen ließen erkennen, daß mit diesem Thema ein besonders aktuelles Problem angesprochen war. Der Kreis der Interessierten reicht von der Industrie über Gesundheits- und Verwaltungsbehörden bis zu Forschungsinstituten und Ministerien.

Organisation und Leitung des Kolloquiums hatte der Wissenschaftliche Direktor Dr. H. Kettner von der Außenstelle Düsseldorf des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene beim BGA. Er hat sich seiner Aufgabe mit viel Geschick und großem Erfolg entledigt. Ihm sowie allen Referenten und Diskussionsrednern, die zum Gelingen der Veranstaltung beigetragen haben, sei auch an dieser Stelle noch einmal herzlichst gedankt.

Schließlich möchte ich auch dem früheren Leiter der Abteilung Reinhaltung der Luft, Herrn Prof. Dr. A. Heller, für die redaktionelle Bearbeitung der Beiträge sowie für die Übernahme der Korrekturen danken.

Problematik geruchsbelästigender Stoffe

Dr. H. Kettner

Unangenehme und belästigende Gerüche treten sehr vielseitig auf; sie stammen von industriellen und gewerblichen Vorgängen, aus der Landwirtschaft und aus häuslichem Abfall. Gerüche sind meist ein „Blumenstrauß“ von Einzelkomponenten in minimalen, objektiv kaum meßbaren Konzentrationen, sensorisch, als Summe jedoch gut wahrnehmbar. Eine synergistische Wirkung einzelner Komponenten ist nicht auszuschließen.

Eine Definition des Begriffes „Geruchsbelästigende Stoffe“ sollte nicht allein auf unangenehm riechende Stoffe beschränkt bleiben, sondern auch solche Stoffe einschließen, die auf die Dauer als belästigend empfunden werden. Beispiele: Abluft von Schokoladenfabriken, Backwarenindustrie (Vanillin), Räumereien, Mälzereien u.a.

Eine Definition der Geruchsbelästigung sollte von bestimmten Wirkungskriterien ausgehen. Die Stärke der subjektiven Empfindung ist allgemein unterschiedlich und reicht von Unbehagen über Aversion zu Gereiztheit und Verärgerung; Übelkeit und Brechreiz, begleitet von Kopfschmerzen und Niedergeschlagenheit, die als Folge von Geruchsbelästigungen auftreten, stellen die schwerste Belästigungsform dar, auf der anderen Seite ist die Wahrnehmung allein noch keine Belästigung. Die Empfindung einer Belästigung ist individuell.

Messungen von Gerüchen können subjektiv-sensorisch und/oder objektiv-meßtechnisch (d.h. physikalisch-chemisch) vorgenommen werden. Die sensorische Analyse ist wegen der stark unterschiedlichen Geruchsempfindlichkeit, die objektive besonders dann, wenn der Geruch aus einer Reihe von flüchtigen Geruchsträgern besteht, problematisch. Im letzteren Falle ist man auf die Bestimmung einer „Leitkomponente“ angewiesen, die zu den anderen Komponenten in einem möglichst konstanten Verhältnis stehen soll. Als Leitkomponenten gelten: für die Tierkörperverwertung - Fettsäuren; für Fischverwertung - Amine; für Ölraffinerien - Merkaptane; weitere Leitkomponenten müßten noch gefunden werden. Messungen haben auch eine große Bedeutung bei der Beurteilung des Wirkungsgrades von Reinigungsanlagen.

Normierung. Die Frage, nach welchen Gesichtspunkten belästigende Gerüche genormt werden sollen, ist ganz besonders schwierig zu beantworten. Manche Stoffe, wie Merkaptane, werden sensorisch bereits in Konzentrationen wahrgenommen, die drei und mehr Zehnerpotenzen unter der Schadwirkungsgrenze liegen. Die Normierung sollte nach Möglichkeit in Anlehnung an bestehende Meßrichtlinien erfolgen. Die Normativvorschriften in der UdSSR gehen zwar davon aus, wahrnehmbare Gerüche in der atmosphärischen Luft nicht zuzulassen (d.h. die Außenluftkonzentrationen von Geruchsstoffen sollten unter dem Geruchsschwellenwert liegen), die festgelegten MIK-Werte werden aber

nicht als unbedingt bindend, sondern als anzustrebendes Ziel angesehen. Aus dieser Auffassung heraus scheint es auch verständlich, wenn Werke, die diese Bestimmungen aus technischen, oder wirtschaftlichen Gründen nicht einhalten können, Ausnahmegenehmigungen erhalten.

Die bundesdeutsche Gesetzgebung bedient sich zur Abgrenzung der Zumutbarkeit der Termini „erhebliche Belästigungen“ (§ 16 GewO, § 2 (1), ImSchG NWR u.a.) oder „erhebliche Beeinträchtigungen“ (§ 906 BGB). Das Auftreten von Gerüchen allein dürfte demnach selbst dann noch zulässig sein, wenn diese vorübergehend den Charakter einer Belästigung annehmen. Eine exakte Abgrenzung der Begriffe Belästigung und erhebliche Belästigung sowie die der Zumutbarkeit (z.B. nach Geruchseinheiten) erscheinen dringend erforderlich.

Auftreten und Beseitigung. Unangenehmen und belästigenden Gerüchen wird erst in neuerer Zeit gebührende Beachtung geschenkt. Möglichkeiten ihrer Verminderung oder Beseitigung sind bei Planung neuer Anlagen früher kaum genutzt worden, in vielen Fällen müssen daher heute Abhilfemaßnahmen getroffen werden. Hermetisierung von Anlagen, Lagerung von verderblichen Rohstoffen, Beseitigung und Zerstörung von Geruchsträgern aus Luft und Wasser müssen neu überdacht und spezifisch ausgelegt werden, die wirksamste Bekämpfung erfolgt an der Entstehungsstelle. Geruchsbelästigende Stoffe können durch chemisch-physikalische Umsetzung, z.B. in Abwässern, entstehen und aus diesen freigemacht werden. Zur Belüftung von Anlagen, in denen geruchsintensive Stoffe enthalten sind, sollte möglichst wenig Frischluft verwendet werden; dies setzt voraus, daß die Anlagen kompakt gebaut werden. Große Abluftmengen verursachen hohe Reinigungskosten. Maskierung von üblen Gerüchen beseitigt Geruchsprobleme nicht.

Katalog geruchsbelästigender Stoffe. Die Schwierigkeiten der Katalogherstellung fangen bei der Größenordnung an, Kleinemissionen werden häufig nicht einmal erkannt. Eine gesetzliche Pflicht, Geruchsquellen zu deklarieren, gibt es nicht. Verursacher haben keine Veranlassung, auf Geruchsquellen hinzuweisen, sie tun es von sich aus schon aus dem Grunde nicht, weil sie befürchten müssen, daß an sie kostspielige Beseitigungsforderungen gestellt werden. Mehr Vertrauen und engere Zusammenarbeit mit dem Ziel, die Probleme gemeinsam zu lösen, erscheinen dringend erforderlich. Kategorisierung nach Emittentenklassen (z.B. Landwirtschaft, Ölraffinerien, Lackindustrie u.a.) soll in einem von uns vorgesehenen Katalog Berücksichtigung finden.

Wirtschaftliche Probleme. Das Sofortprogramm der Bundesregierung (1970) hält an dem Verursacher-Prinzip fest, nach dem „grundsätzlich derjenige, der Umweltschäden verursacht, die Kosten für die Abhilfe tragen soll“. Hierunter dürften auch die Kosten für die Maßnahmen zu verstehen sein, die zur Vermeidung oder Verminderung von Geruchsemissionen notwendig sind. Ausnahmen von diesem Prinzip sollten jedoch auch hier nicht ausgeschlossen werden, z.B. bei notwendig gewordener Verlagerung oder übermäßig wirtschaftlicher Belastung aufgrund besonderer Ortsverhältnisse.

Literatur. Einige Literatur ist bereits vorhanden, eine systematische Zusammenstellung soll erarbeitet werden.

1. Geruchswahrnehmung

Zur Physiologie der Geruchswahrnehmung

Dr. G. Fodor

Geruchsintensive gas-, dampf- und partikelförmige Emissionen sind die unvermeidlichen Begleiterscheinungen unzähliger technischer Prozesse, deren negative Auswirkungen - bedingt durch die Verschmelzung der Wohngebiete mit der wachsenden Industrie sowie durch das starke Ansteigen der Verkehrsdichte - immer breitere Bevölkerungsschichten treffen. Obwohl diese Emissionen durch die ihnen eigene Geruchsintensität selbst keine unmittelbaren Erkrankungen bzw. keine direkten Gesundheitsschäden verursachen, können sie aber erheblich das Wohlbefinden stören und durch neurovegetative Reaktionen - wie Übelkeit, Appetitlosigkeit, Kopfschmerzen und Schlafstörungen - die Gesundheit des Menschen indirekt schädigen. Es ist daher jener Anteil der luftverunreinigenden Stoffe, der aufgrund seiner intensiven Geruchsentfaltung Anlaß zu Beschwerden gibt, ein wichtiges Problem der Umwelttoxikologie und der Umwelthygiene geworden.

Um chemische Reize - um solche handelt es sich bei den Gerüchen - wahrnehmen zu können, ist das Vorhandensein von Chemorezeptoren Voraussetzung. Diese sind nichts anderes als zur Aufnahme chemischer Reize adaptierte spezielle Nervenendkörper. Je eine größere Gruppe von Chemorezeptoren hat sich beim Menschen in der Mundhöhle zum Geschmacksempfindungsorgan und in der Nasenhöhle zum Geruchsorgan differenziert. Außer diesen sog. chemischen Sinnesorganen in der Mund- und Nasenhöhle gibt es auch vereinzelte freie Nervenendigungen in den Schleimhäuten des Verdauungstraktes und der Atmungsorgane, die auf den Reiz gelöster chemischer Substanzen reagieren.

Die zur Geruchswahrnehmung differenzierten Nervenendkörper sitzen beim Menschen im hinteren oberen Teil der Nasenhöhle zu beiden Seiten der Nasensecheidewand (s.Abb. 1).

Bei ruhiger, normaler Respiration atmen wir im allgemeinen mit geschlossenem Mund durch die Nase, so daß die eingeatmete Luft durch die Nasenhöhle in den Rachen gelangt. Die Oberfläche der Nasenhöhle wird durch die Nasenmuscheln wesentlich vergrößert, und die eingeatmete Luft kommt auf diese Weise mit verhältnismäßig großen Schleimhautbezirken in Kontakt. Die Schleimhaut ist mit Flimmerepithel besetzt, reich an Gefäßen, und wird vom Sekret zahlreicher Drüsen feucht gehalten. Die mit der Schleimhaut in Berührung kommende Luft wird erwärmt und mit Wasserdampf gesättigt. Gleichzeitig werden ihre Verunreinigungen, wie Staub, Ruß und Bakterien, zu einem

erheblichen Teil an der Schleimhaut abgelagert, d.h. ausgefiltert. Die Entfernung der an der Schleimhaut abgelagerten Partikel geschieht durch die Bewegung der Flimmerhaare.

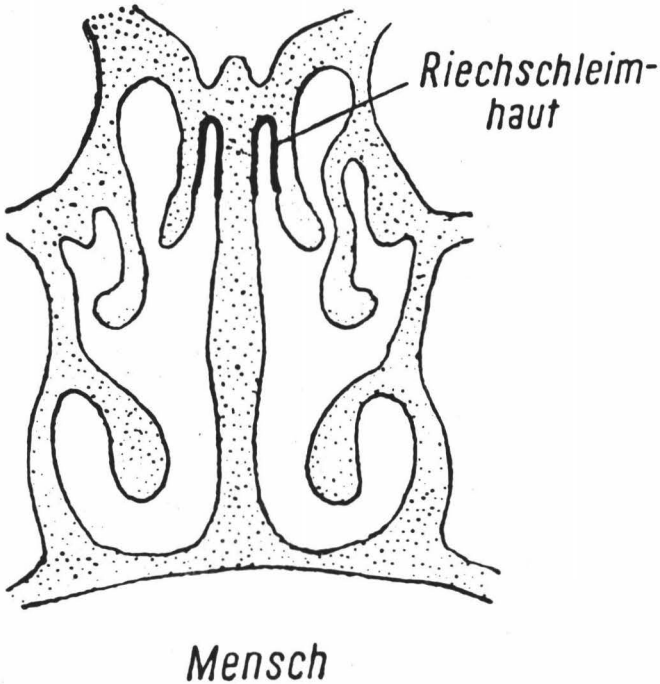


Abb. 1: Frontalschnitt der menschlichen Nase schematisch dargestellt. Aus Heidermanns 1957, 353

Im obersten Teil der Nasenhöhle, dicht unter dem Siebbein, liegt, seitlich von der oberen Nasenmuschel begrenzt, die sog. Riechspalte mit dem eigentlichen Riechorgan. Die Schleimhautauskleidung der Riechspalte unterscheidet sich durch ihre gelb-braune Färbung von der übrigen Schleimhaut der Nasenhöhle und enthält differenzierte Nervenendkörper, die sog. Geruchsrezeptoren. Die Gesamtoberfläche des Riechepithels hat eine Größe von 200 bis 500 mm².

Den adäquaten Reiz für die Geruchsrezeptoren bilden die Geruchsstoffe. Damit diese wahrgenommen werden können, müssen einige ihrer Moleküle mit dem Riechepithel in Berührung kommen. Hierfür ist der Bau der menschlichen Nase sehr ungeeignet.

Das Riechorgan ist so lokalisiert, daß, da die eingeatmete Luft bei ruhiger Atmung teils durch den unteren, teils durch den mittleren Nasengang eindringt, nur wenig Luft auf das Riechepithel gelangt. Hierbei erreichen die Geruchspartikel überwiegend durch Diffusion das Riechepithel, wo sie sich im Sekret der Schleimhäute auflösen.

Auch bei den am stärksten riechenden Geruchsstoffen ist zur Überschreitung des Schwellenwertes eine Molekülzahl erforderlich, die bei einem Luftvolumen von 50 cm³ in die Billionen und Trillionen geht. Die Bedeutung der

durch das Schnüffeln entstandenen Luftwirbel geht daraus hervor, daß wir keinen Geruch empfinden, sobald wir den Atem anhalten, die Nasengänge dagegen aber mit duftender Luft gefüllt sind.

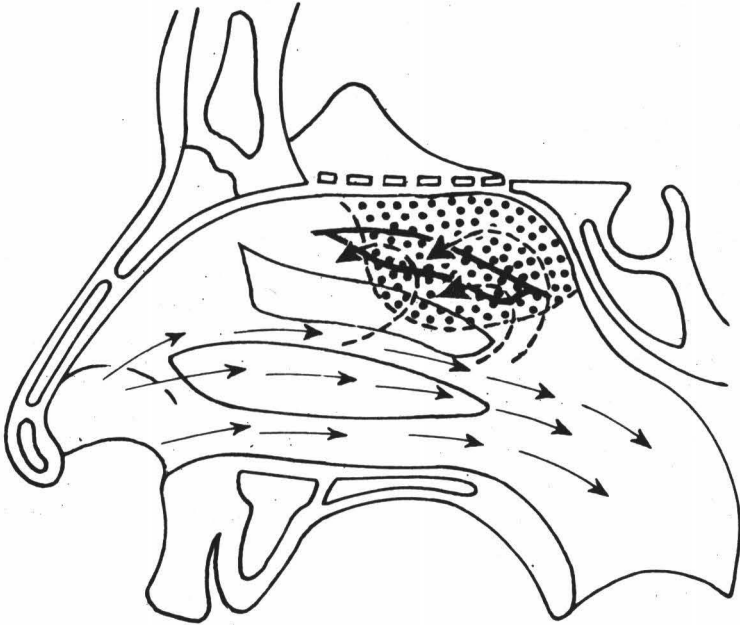


Abb. 2: Längsschnitt der Nase. Nur die durch eine besondere Form der Atmung, nämlich des Schnüffeln, entstehenden Luftwirbel - in der Abb. 2 durch gestrichelte Pfeile angedeutet - bringen die Geruchsmoleküle direkt auf das Riechepithel. Aus Lehrbuch der Physiologie 1963, 927

Im Riechepithel sitzen die bereits erwähnten Geruchsrezeptoren, die primären sensorischen Zellen. Dies sind stäbchenförmige bipolare Sinneshaarzellen, deren Zahl beim Menschen etwa 150 000 beträgt und beim Hund auf etwa 1,5 Millionen geschätzt wird.

Nach elektronenmikroskopischen Untersuchungen sind die Zellen mit 1-2 Mikron langen Haaren, die einen Durchmesser von 0,1 Mikron haben, besetzt. Ihre Zahl je Zelle macht ungefähr 1000 aus, wodurch die Riechfläche außerordentlich vergrößert wird. Die Haarzellen enden in Fasern, den sog. Fila olfactoria, die durch die Öffnungen des Siebbeins in den Bulbus olfactorius führen.

Die Mitralzellenfortsätze ziehen im Tractus olfactorius zum sekundären und tertiären Riechzentrum ins Gehirn, deren Lokalisationen noch nicht ganz geklärt sind.

Die Geruchsstoffe, die den Reiz für die Geruchssinneszellen darstellen, sind schwer zu charakterisieren. Von Grundgerüchen im Sinne der Grundgeschmacksqualitäten können wir nicht sprechen, weil die Geruchsreize durch außerordentliche Variabilität gekennzeichnet sind. Man kann sie weder nach ihrer chemi-

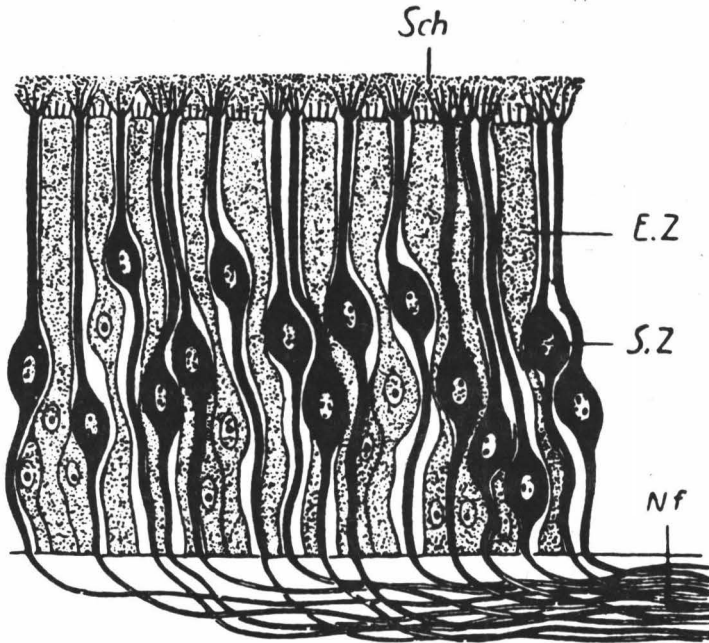


Abb. 3: Schematischer histologischer Schnitt durch die Riechschleimhaut der menschlichen Nase in starker Vergrößerung. Aus Heidermanns 1957, 352

schen Konstitution noch aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften gruppieren. So pflegt man den Geruchscharakter mit einem Vergleich zu kennzeichnen und unterteilt nach einer Charakterisierung mit Hilfe der subjektiven Beurteilung durch die Schnüffelmethode in Haupt- und Untergruppen.

Zwardemaker (1895) teilt beispielsweise aufgrund subjektiver Beurteilung die Geruchsempfindungen in 3 Hauptgruppen wie folgt ein:

- I. Rein olfaktorisch wahrnehmbare Gerüche
- II. Scharfe Gerüche, d.h. solche, die vom Trigemini beiempfindungen auslösen
- III. Geruchs- mit Geschmacksempfindungen kombiniert
 1. Süß (Chloroform, Cumarin)
 2. Sauer (Fettsäure)

Eine objektive Klassifizierung ist allerdings insofern möglich, als die Einwirkung der Geruchsmoleküle auf die Geruchsrezeptoren mit elektrophysiologischen Phänomenen verbunden ist. So konnte Adrian (1954) durch Vergleich der vom Bulbus olfactorius abgeleiteten Potentiale 4 Geruchsgruppen aufstellen.

Diese objektiven elektrophysiologischen Meßmethoden ermöglichen die Registrierung der Geruchsrezeptorimpulse mit Hilfe der vom Bulbus und anderen Teilen der Riechbahn abgeleiteten Aktionspotentiale.

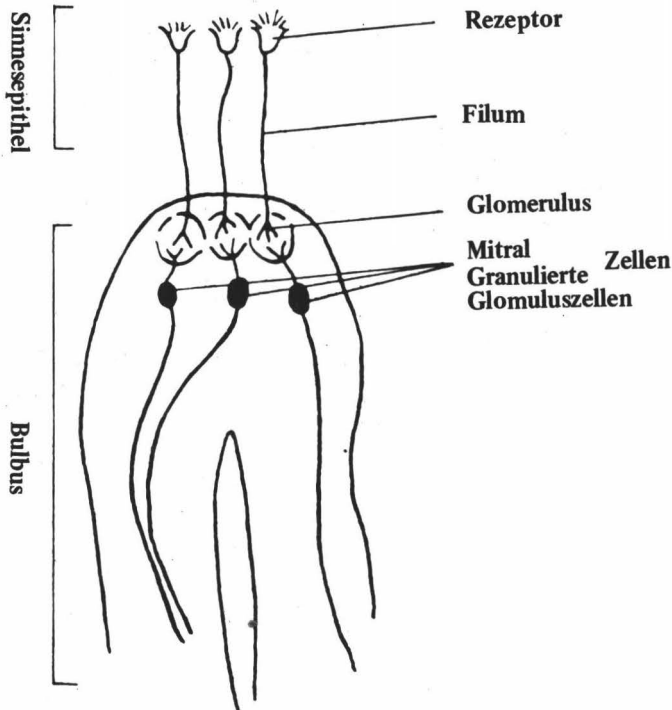


Abb. 4: Strukturschema des Bulbus olfactorius. Von den Sinneszellen ziehen marklose, mit Schwann'schen Scheiden versehene Nervenfasern, die Fila olfactoria, zum Bulbus olfactorius, der das primäre Riechzentrum darstellt. Die Fila olfactoria treffen in der Regio glomerulosa bulbiofactoria auf die Dendriten der 2. Neurone, der Mitralzellen, wobei bei Tieren mit empfindlichem Geruchssinn mehrere Mitralzellen ein einzelnes Glomerulum erreichen, bei Menschen mit zurückgebildetem Geruchsempfinden dagegen eine Mitralzelle auf mehreren Glomerula trifft.

Aus Lehrbuch der Physiologie 1963, 929

Bei der elektrophysiologischen Ableitung zeigt der Bulbus ohne Anwendung eines Geruchsreizes kleinwellige Potentialschwankungen mit einer Frequenz von 70 - 100 Hertz. Unter Applizierung eines Geruchsstoffes hört der spontane Grundrhythmus auf, und es entstehen breite sinusförmige Oszillationen. Mit zunehmender Geruchsintensität wird dieses Muster immer frequenter.

Der Verlauf eines Potentials wird durch die physikochemischen Eigenschaften des Geruchsstoffes beeinflusst. Wasserlösliche Substanzen haben eine kurze, fettlösliche eine lange Latenzzeit.

Ebenso scheint der vordere Bulbusabschnitt besonders empfindlich für wasserlösliche, der hintere dagegen für fettlösliche Substanzen zu sein.

Es ließ sich mit Hilfe der Elektrophysiologie auch die sog. elektrophysiologische Geruchsschwelle objektiv bestimmen. Hierbei steht die Potentialamplitude im Verhältnis zum Logarithmus der Reizintensität. Die Latenzzeit der Aktion beträgt etwa 0,3 Sekunden.

Nach einer - nicht bewiesenen - Vorstellung gibt es auf verschiedene Grundgerüche abgestimmte **Rezeptoren**. Dafür spricht die Tatsache einer isolierten Ermüdbarkeit für einzelne Gerüche und die Möglichkeit einer gesonderten Ausschaltung durch Gifte. Nach einer anderen Vorstellung entsteht durch Verschmelzung der Erregungen der Rezeptoren eine jeweils nach der Kombination verschiedene Gesamtempfindung. Dafür spricht die Entstehung einer neuen Geruchsqualität bei gleichzeitigem Riechen mehrerer reiner Gerüche (z.B. Vanillin und Ammoniumsulfid).

Zum Schluß müssen wir feststellen, daß eine befriedigende Theorie der Geruchswahrnehmung bis heute noch nicht entwickelt werden konnte. Damit bleibt nur zu hoffen, daß die Physiologie mit Hilfe der elektromedizinischen Methoden die Klärung der Vorgänge der Geruchswahrnehmung herbeiführen wird.

2. Odorimetrie

Methodisches Vorgehen bei der Erfassung von Geruchswahrnehmungen und Geruchsbelästigungen

Dipl.-Psych. G. Winneke

1. Einführung

Mit fortschreitender Industrialisierung und dem Zusammenrücken von Industrie- und Wohngebieten wird die Belästigung durch geruchsintensive Immissionen zu einem Problem der Lufthygiene, dessen methodische Bearbeitung sich noch in den Anfängen befindet und trotz wachsenden Interesses an umwelt-hygienischen Problemen nur langsam Fortschritte macht.

Die geruchsintensive Immission als Umwelttoxine stellt die Wissenschaft vor erheblich größere Probleme als z.B. der Lärm. Während wir es im letzten Fall mit einer Störgröße zu tun haben, deren physikalisches Korrelat - der Schalldruck - eindeutig definiert und bequem meßbar ist, bereitet die chemisch-analytische Erfassung geruchsintensiver Immissionen erhebliche Schwierigkeiten. Im allgemeinen liegen geruchsintensive Immissionen, die zu Beschwerden Anlaß geben, in Konzentrationen vor, die - bei vertretbarer Probenahmezeit - erheblich unter der Nachweisgrenze physikochemischer Meßmethoden liegen. Damit ist der Einsatz chemischer Nachweisverfahren - beim heutigen Stand der Meßtechnik - zunächst auf Emissionsmessungen beschränkt. Aber auch hier stellen sich beträchtliche meßtechnische Probleme, da die Geruchsintensität einer komplexen Emission sich oft erst aus dem Zusammenwirken der Komponenten ergibt, so daß deren isolierte Erfassung nur selten Rückschlüsse auf die Geruchswirkung der Gesamtemission zuläßt.

Somit erscheint die sensorische Analyse geruchsintensiver Emissionen und Immissionen z.Z. als der einzig gangbare Weg, um bei der Vielzahl chemisch heterogener Geruchsstoffe zu Aussagen über die Intensität geruchsintensiver Immissionen im Rahmen der Umwelthygiene zu kommen. Tatsächlich sind einige dieser Meßverfahren, die den Geruchssinn des Menschen als Detektor und Analysator benutzen, heute schon soweit standardisiert, daß sie reproduzierbare Meßergebnisse mit angebbarem Meßfehler zu liefern in der Lage sind. Mein Referat soll sich ausschließlich mit der Darstellung solcher sog. organoleptischer Meßverfahren beschäftigen und abschließend die Frage prüfen, wie man nach heutigem Wissen methodisch den Zusammenhang zwischen der wahrgenommenen Geruchsintensität und dem ihr korrespondierenden Belästigungserlebnis herstellen kann.

2. Sensorische Methoden der Geruchsbewertung

Eine Geruchsempfindung läßt sich unter folgenden vier Aspekten beschreiben: Dem Aspekt der Penetranz oder Auffälligkeit, dem der Intensität im über-

schwelligem Bereich, dem der Lästigkeit, d.h. seiner Position auf der Dimension angenehm - unangenehm, und schließlich dem der Qualität, d.h. den spezifischen Merkmalen eines Geruchsstoffes, durch die er sich, unabhängig von seiner Intensität oder Lästigkeit, von anderen Geruchsstoffen unterscheidet.

Die wissenschaftlichen Anstrengungen auf diesem Gebiet der Lufthygiene haben sich bis jetzt fast ausschließlich auf den Aspekt der Geruchspenetranz gerichtet, weil hier am ehesten eine Quantifizierung der Geruchswahrnehmung zu erwarten war. Die hierbei entwickelten Verfahren bestimmen im allgemeinen die Geruchseinheiten einer geruchsintensiven Emission oder Immission, d.h. die Anzahl gleicher Volumina geruchsfreier Luft, die erforderlich sind, um eine riechstoffhaltige Probe zur Schwellenkonzentration zu verdünnen. Ein einfaches, weitgehend standardisiertes Verdünnungsverfahren zur Ermittlung der Geruchseinheiten wird mit Anwendungsbeispielen noch ausführlich dargestellt werden. Zunächst jedoch seien einige methodische Bemerkungen zu Geruchsmessungen unter Immissionsbedingungen gemacht.

2.1 Geruchsmessungen unter Immissionsbedingungen

Solche Messungen spielen bei uns eine nur untergeordnete Rolle, haben aber z.B. in den U.S.A. zur oberflächlichen Verifizierung von Beschwerden oder Einkreisung unbekannter Emittenten eine erhebliche Bedeutung erlangt. Die hierbei verwendeten Verdünnungsgeräte - das Osmoskop von *Fair* und *Wells* sowie das Scentometer von *Huey* et al. (1960) - sind robust und einfach zu handhaben. Beide basieren auf demselben Verdünnungsprinzip: Der Riecher saugt über ein Aktivkohlefilter vorgereinigte Luft an und läßt gleichzeitig durch sukzessive Freigabe verschieden großer Eintrittsöffnungen Riechstoffverunreinigte Außenluft zuströmen. Auf diese Weise sind Verdünnungen bis maximal 1/64 möglich, was für Immissionskonzentrationen ausreichen und eine grobe Abschätzung der im Immissionsgebiet vorliegenden Geruchskonzentrationen ermöglichen dürfte.

Unseres Erachtens sind aber Geruchsmessungen im Immissionsbereich kaum geeignet, die empirische Grundlage für Maßnahmen gegen einen Emittenten geruchsintensiver Emissionen abzugeben. Der Hauptgrund hierfür ist darin zu sehen, daß es durch die meteorologisch bedingte rasche Fluktuation der Immissionskonzentration den zuständigen Behörden schwer fallen dürfte, die der eingegangenen Beschwerde zugrunde liegende Immissionssituation erneut anzutreffen. Ganz abgesehen davon, daß die Präzision solcher im Feld zum Einsatz kommender Verdünnungsverfahren nicht ausreicht, um als juristisch tragfähiges Beweismaterial dienen zu können. Hierfür sind Geruchsmessungen unter Laborbedingungen - möglichst in speziellen geruchsfreien Räumen - unerlässlich. Ein solches Verfahren, das speziell zur olfaktometrischen Bewertung geruchsintensiver Emissionen entwickelt wurde, soll mit Anwendungsbeispielen jetzt beschrieben werden.

2.2 Geruchsmessungen an Emissionsproben

Das von *Fox* und *Gex* (1957) entwickelte und von *Mills* et al. (1963) modifi-

zierte sog. ASTM-Verfahren ist ein Verdünnungsverfahren, bei dem Probenahme und Probevorgabe an trainierte Riecher soweit standardisiert sind, daß ausreichend reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden können. Es wurde speziell für die Bewertung geruchsintensiver Emissionen entwickelt und liegt in 2 Versionen vor, als statisches und als dynamisches Verdünnungsverfahren.

2.21 Statisches Verfahren

Hierbei wird mit einer Batterie von 100 ml Ganzglasspritzen eine Verdünnungsreihe hergestellt, und die einzelnen Verdünnungsstufen, beginnend mit hohen Verdünnungen - um einer raschen Adaption des Geruchssinnes vorzubeugen -, werden trainierten Riechern zur Beurteilung angeboten. Der Riecher antwortet nur mit „ja“ oder „nein“, je nachdem, ob er den Geruch wahrgenommen hat oder nicht. Ermittelt wird der Verdünnungsgrad, bei dem 50 % aller Riecher ein positives Urteil abgeben; zur Sicherheit werden zweckmäßigerweise Nullproben eingestreut, um unzuverlässige Riecher identifizieren und ausscheiden zu können. Die Vorgabe der Geruchsproben sollte in einem absolut geruchsfreiem Labor stattfinden, um jede zusätzliche Belastung des Geruchssinnes auszuschneiden. Die Mindestgröße der Riecherstichproben wird mit 6 bis 8 Personen angegeben. Die Auswahl der Riecher ist ein besonderes Problem; darauf wird noch eingegangen.

Die Probenahme erfolgt am Emissionsort über eine Sonde in 250 ml Glasmäusen. Bei Kondensationsgefahr durch feuchte und/oder heiße Emissionen ist eine Vorverdünnung in den Glasmäusen mit trockener geruchsfreier Luft unerlässlich. Das Austreiben der Geruchsproben aus den Glasmäusen zur Herstellung der Verdünnungsreihe erfolgt im Riechlabor mittels Quecksilber.

Eigene Erfahrungen mit dieser Methode zeigen, daß sie praktikabel ist und brauchbare Resultate liefert. Die uns gestellte Aufgabe lautete, 2 Trockenöfen in ihrer Fähigkeit zur Beseitigung geruchsintensiver Emissionen miteinander zu vergleichen.

Die eine Anlage (A) war auf dem neuesten Stand der Technik, die andere (B) nicht. Abb. 1 zeigt die Ergebnisse der ersten Messung im Wahrscheinlichkeitsnetz, bei geometrisch geteilter Abszisse. Die Prozentzahlen beziehen sich auf die Geruchsurteile von 5 geübten Riechern; jede Verdünnungsstufe wurde insgesamt 6 mal angeboten.

Die Abszisse zeigt die Verdünnungsstufen, und zwar oben die tatsächlich vorgegebenen Reize und unten die „reine“ geometrische Reihe. Überraschenderweise zeigte sich, daß die Abgase der moderneren Anlage A mit 360 Geruchseinheiten etwa 8mal intensiver rochen, als die der Anlage B. Dieser Befund wurde durch gleichzeitig vorgenommene Messungen des Gesamtkohlenstoffgehalts der Abgase gestützt. Es stellte sich aber heraus, daß die Anlagen zum Zeitpunkt der Messungen bei zu niedrigen Betriebstemperaturen gefahren worden waren. Deshalb wurden die Messungen bei korrekten Betriebsbedingungen wiederholt (Abb.2).

Diesmal emittierte die modernere Anlage A tatsächlich mit 120 Geruchseinheiten weniger geruchsintensive Abgase in die Außenluft als die Anlage B, deren Geruchskonzentration bei 320 Geruchseinheiten lag. Auch in diesem Fall

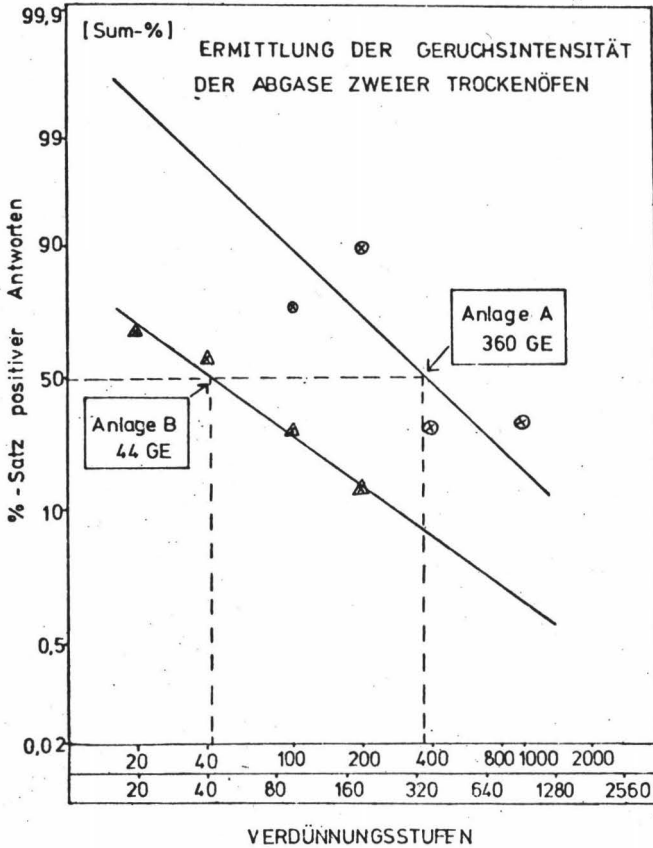


Abb. 1: Psychophysische Reiz-Reaktionsbeziehungen für zwei geruchsintensive Emissionen (unvorschriftsmäßige Betriebsbedingungen der Trockenöfen).

stimmte die simultan gemessene Gesamtkohlenstoffmenge qualitativ mit unseren Geruchsmessungen überein.

Diese empfindliche Reaktion auf unterschiedliche Betriebsbedingungen sowie die qualitative Übereinstimmung von subjektiv gemessenen Geruchseinheiten einerseits und analytisch gemessenen Kohlenstoffmengen andererseits hat unser Vertrauen in das statische Verdünnungsverfahren erhöht.

2.22 Dynamisches Verfahren

Mills et al. (1963) haben eine dynamische Variante des beschriebenen Verdünnungsverfahrens entwickelt, die es gestattet, in kürzerer Zeit mehr Geruchsproben den Riechern anzubieten. Außerdem kann bei diesem Verfahren dem Riecher mehr Riechstoff je Beurteilungsvorgang angeboten werden, was die Urteilssicherheit erhöht.

Bei diesem dynamischen Verfahren wird einem Strom geruchsfreier Luft eine genau dosierte Menge der riechstoffhaltigen Proben zugemischt. Das Aus-

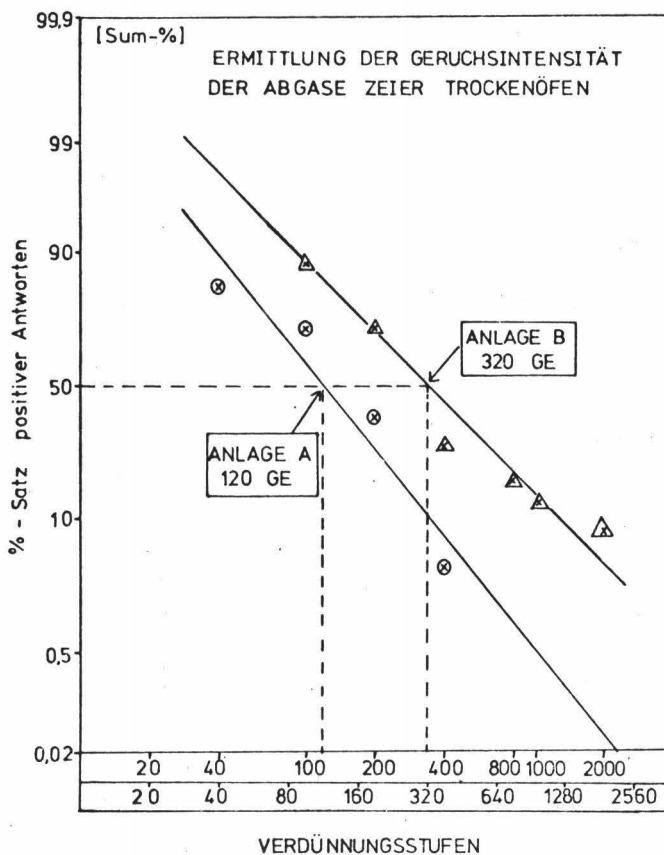


Abb. 2: Psychophysische Reiz-Reaktionsbeziehungen für zwei geruchsintensive Emissionen (korrekte Betriebsbedingungen)

treiben der Geruchsproben aus dem Sammelgefäß erfolgt durch Aufblasen eines Mylar-beschichteten Polyäthylenbeutels. Da insgesamt größere Riechstoffmengen benötigt werden als bei der statischen Verdünnungsreihe, sind Sammelgefäße von 20 Litern Rauminhalt erforderlich. Bei einer Vorverdünnung mit geruchsfreier trockener Luft im Verhältnis 10 : 1 werden nach den Erfahrungen von *Mills et al.* im allgemeinen keine Kondensationserscheinungen an den Wänden gesehen.

Ein direkter Vergleich von statischer und dynamischer Verdünnungsmethode an derselben Probe hat gezeigt, daß das statische Verfahren offenbar empfindlicher ist, d.h. höhere Geruchseinheiten liefert als das dynamische Verfahren. Der Grund hierfür ist nach *Mills et al.* wahrscheinlich darin zu sehen, daß bei dem dynamischen Verfahren die Geruchsproben mit erheblich größeren Glasflächen in Kontakt kommen, wodurch die Adsorptionswahrscheinlichkeit zunimmt.

2.23 Kritische Bewertung von Verdünnungsverfahren zur Ermittlung der Geruchseinheiten geruchsintensiver Emissionen

Trotz ihrer weitgehenden Standardisierung sind die geschilderten Verdünnungsverfahren in mindestens 2 Richtungen verbesserungsbedürftig, und zwar 1. hinsichtlich der Auswahl geeigneter Riecher und 2. hinsichtlich der Verkürzung des Zeitintervalls zwischen Probenahme und Probenbeurteilung.

Zu 1: Die Zusammensetzung der Riecherstichprobe ist natürlich das Kardinalproblem jeder Geruchsschwellenbestimmung. Wir wissen, daß die Geruchsempfindlichkeit interindividuell außerordentlich stark variiert.

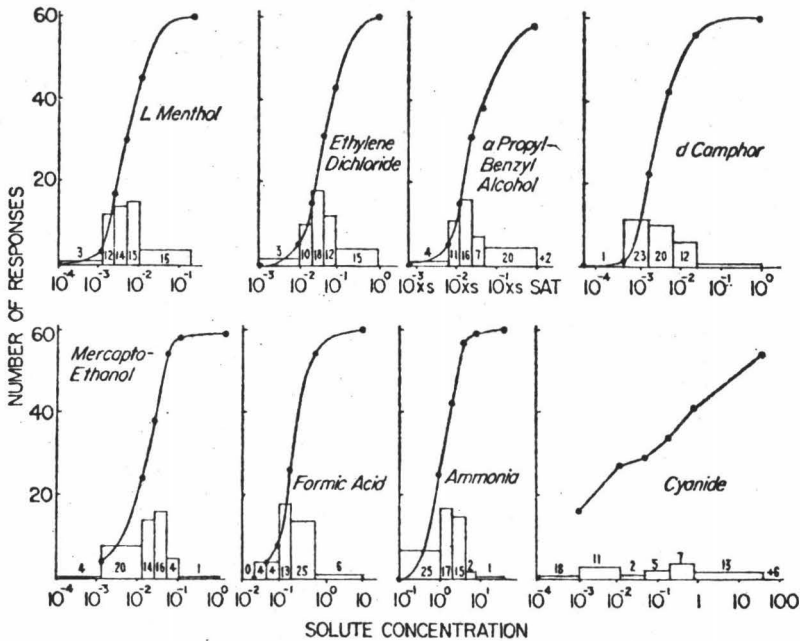


Abb. 3: Interindividuelle Streuung der Geruchsempfindlichkeit für acht Riechstoffe (aus: Brown et al., 1968)

Die Abb. 3 zeigt die Geruchsschwellenverteilung bei 8 Riechstoffen aus einer Arbeit von Brown, Macklean und Robinette (1968). Man sieht zunächst, daß die individuellen Schwellenwerte der insgesamt 60 Versuchspersonen - mit der Ausnahme des aus Kaliumcyanid freigesetzten Cyanwasserstoffs - logarithmisch normal verteilt sind. Man sieht aber auch - und das ist für unser Problem wichtig -, daß sich die individuellen Geruchsschwellenwerte im günstigsten Fall (beim Ammoniak) über 2 Zehnerpotenzen, im ungünstigsten Fall jedoch (Kampfer, Äthylmerkaptan) über 4 Zehnerpotenzen erstrecken. Dieser Befund hat dann enorme Konsequenzen für die Zusammensetzung einer Riecherstichprobe, wenn wir die an dieser Stichprobe gewonnenen Schwellenwerte auf eine Population generalisieren wollen. Dann muß nämlich dafür gesorgt werden,

daß die Zusammensetzung der Riecherstichprobe hinsichtlich der Geruchsempfindlichkeit für die Population, auf die generalisiert werden soll, repräsentativ ist. Hierfür existieren noch keine adäquaten Ausleseverfahren.

Zu 2: Ein methodisches, bislang ebenfalls ungelöstes Problem ergibt sich aus der Tatsache, daß zwischen der Probenahme am Emissionsort und der Geruchsmessung im Labor zwangsläufig mehrere Stunden verstreichen, in denen sich die Proben verändern oder - im ungünstigsten Fall - sogar ihre Geruchswirkungen gänzlich verlieren können; das scheint nach den Erfahrungen des TÜV in Essen z.B. bei Kokereiemissionen der Fall zu sein. Diese Schwierigkeit läßt sich überwinden, indem man durch fahrbare Riechlabors das Zeitintervall zwischen Probenahme und Geruchsbewertung drastisch verkürzt. *Lindvall* (1970) hat vor kurzem in Washington über schwedische Erfahrungen mit solchen mobilen Meßstellen berichtet.

Der Wert der beschriebenen Verdünnungsverfahren ist zunächst darin zu sehen, daß sie gestatten, durch Emissionsmessungen quantitative Aussagen über die Wirksamkeit von Luftreinhaltungsmaßnahmen zu machen. Darüber hinaus ist es aber - wie schwedische Untersuchungen zeigen (*Lindvall*, 1970) - möglich, durch die Bestimmung der Geruchseinheiten der Emissionen einer punktförmigen Quelle die Häufigkeit von Geruchswahrnehmungen in verschiedener Entfernung vom Emittenten recht genau vorherzusagen, wenn man die lokal-meteorologischen Verhältnisse, die Emissionsmenge und die Schornsteinhöhe berücksichtigt und außerdem geschulte Riecher als Detektoren im Immissionsbereich einsetzt.

3. Zur Erfassung von Geruchsbelästigungen

Hier stellt sich nun die entscheidende Frage nach dem Verhältnis von Geruchswahrnehmung und Geruchsbelästigung. Unter welchen Bedingungen beinhaltet die Wahrnehmung eines Geruchs bereits eine Belästigungsreaktion?

Von einer Antwort auf diese Frage sind wir zur Zeit noch weit entfernt. Dennoch lassen sich arbeitshypothetisch einige, das Belästigungserlebnis mit bestimmende Faktoren benennen. Betrachten wir zunächst die Reizseite:

- Da ist 1. die Position des Geruchsreizes auf der Dimension angenehm - unangenehm. Ein widerwärtiger Geruch wirkt unter allen Umständen belästigend, ein an sich angenehmer nur unter bestimmten Bedingungen.
- Da ist 2. die Zeitdimension, ein an sich angenehmer Geruchsreiz wirkt sicher belästigend, wenn er als Dauerexposition vorliegt.
- 3. dürfte auch der Expositionszyklus eine Rolle spielen. Eine intermittierend erfolgende Exposition wirkt vermutlich belästigender als eine gleichförmig vorliegende, da sich der Geruchssinn in den expositionsfreien Intervallen erholt und somit bei erneuter Exposition im Zustand höchster Empfindlichkeit angetroffen wird.
- 4. schließlich dürfte auch der Expositionszeitpunkt eine wichtige Rolle spielen. Geruchswahrnehmungen nach Feierabend oder am Wochenende wirken störender als solche zu anderen Zeiten (Abb. 4).

Huey et al. (1960) haben die im Zeitraum von 24 Monaten aus der Nachbarschaft einer Fleischfabrik einlaufenden Geruchsbeschwerden nach Tages-

zeit, Wochentag und Jahreszeit unterschieden. Es zeigte sich, daß die Beschwerden sich nach Feierabend und an den Wochenenden häufen und daß die Geruchsbelästigung in den heißen und trockenen Sommermonaten ein besonders schwerwiegendes Problem darstellt.

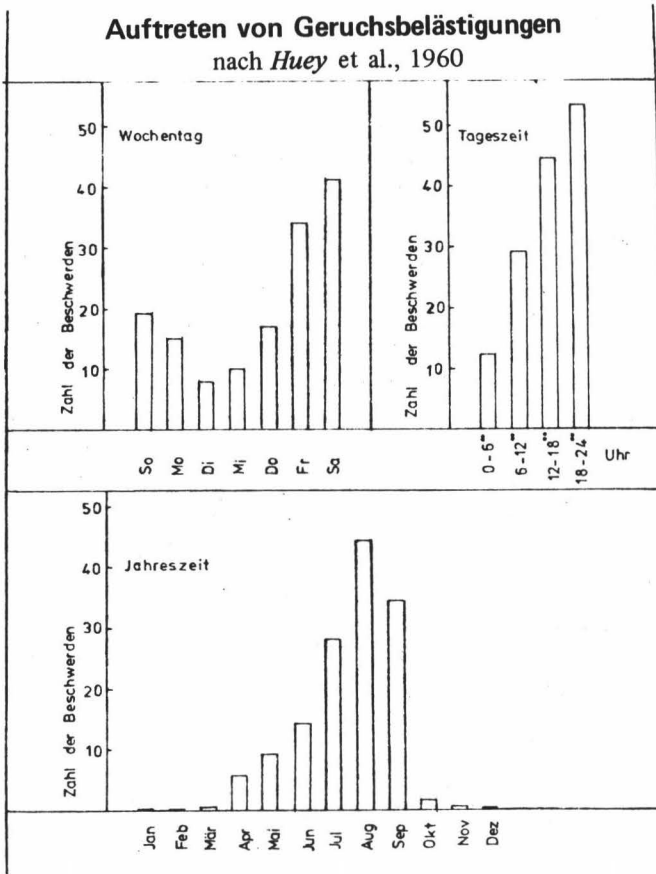


Abb. 4: Häufigkeit von Beschwerden über Geruchsbelästigung in Abhängigkeit vom Wochentag, von der Tageszeit und von der Jahreszeit.

Nun hat aber die Geruchsbelästigung außer einer Reizseite auch eine Empfängerseite, eine Person, die sich belästigt fühlt. Wir haben bislang keinerlei Vorstellungen darüber, wieviele Geruchseinheiten in einer industriellen Emission einen wie großen Belästigungsgrad hervorrufen, welche Personenkreise es sind, die sich besonders belästigt fühlen, wie relevant die Geruchsbelästigung ist im Vergleich mit anderen störenden Umweltfaktoren und schließlich, welche situativen Randbedingungen das Ausmaß einer Belästigungsreaktion mitbestimmen.

Zur Beantwortung dieses Fragenkomplexes haben wir am Institut für Lufthygiene und Silikoseforschung ein Untersuchungskonzept erarbeitet, in dessen

Mittelpunkt ein Fragebogen zur Erfassung des Belästigungsgrades durch geruchsintensive Immission steht. Das Untersuchungsschema ist in Abb. 5 dargestellt.

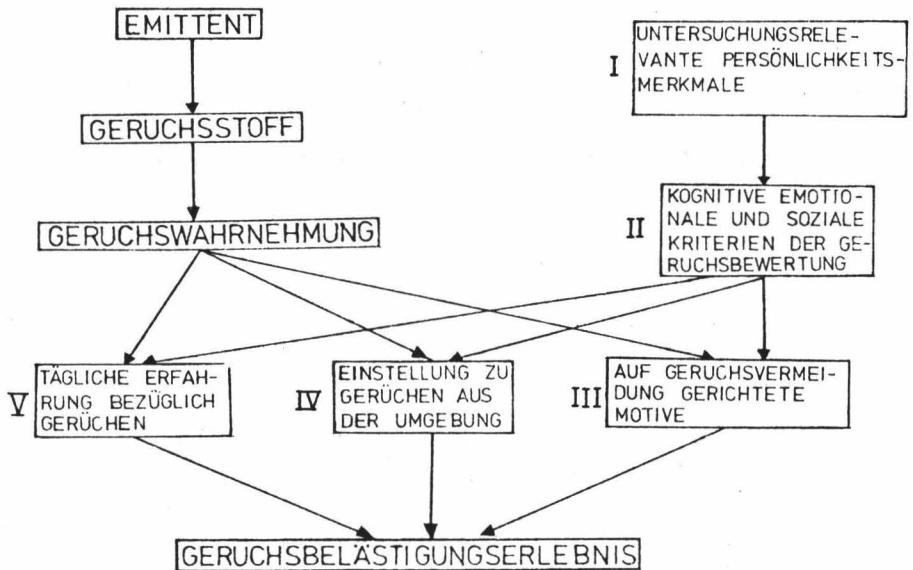


Abb. 5: Schematische Darstellung eines Versuchsplans zur Erfassung von Geruchsbelästigungen mittels eines Fragebogens

Wir haben zunächst einen Emittenten, der eine bestimmte geruchsintensive Emission auswirft. Diese Emission wird laborexperimentell möglichst exakt beschrieben, und zwar hinsichtlich physikalisch-chemischer Merkmale, hinsichtlich ihrer Penetranz (als Geruchseinheiten definiert), hinsichtlich ihrer Position auf der Dimension angenehm-unangenehm sowie hinsichtlich ihrer Geruchsqualität.

Im Fragebogen wird dann in der Nachbarschaft nach dem Auftreten von Geruchswahrnehmungen gefragt und aus den Angaben über tägliche Erfahrungen mit den Gerüchen (V), aus der Einstellung zu den Gerüchen im Verhältnis zu anderen Störquellen der Umgebung (IV) sowie aus den Maßnahmen zur Geruchsvermeidung (III) die Intensität des Geruchsbelästigungserlebnisses abgeschätzt. Zugleich wird geprüft, ob und in welchem Maße z.B. Alter, Geschlecht, allgemeine Kritikbereitschaft sowie die sozioökonomische Situation der Befragten mit dem Ausprägungsgrad der Belästigungsreaktion zu tun haben. Bis zum Beweis des Gegenteils sind wir so optimistisch anzunehmen, daß wir auf diesem Wege Beziehungen zwischen quantifizierbaren Emissionsparametern einerseits und der im Fragebogen erfaßten Geruchsbelästigungsreaktion andererseits aufdecken können.

4. Zusammenfassung

1. Organoleptische Methoden zur Geruchsmessung benutzen die menschliche Nase als Detektor und Analysator.
2. Geruchskonzentrationen lassen sich durch Standardverdünnungsverfahren quantitativ erfassen und als Geruchseinheiten ausdrücken.
3. Die Geruchseinheiten einer Geruchsintensität sind gleich der Anzahl gleicher Volumina geruchsfreier Luft, die erforderlich sind, um die riechstoffhaltige Probe zur Schwellenkonzentration zu verdünnen.
4. Diese Schwellenkonzentration wird mittels einer Verdünnungsreihe in einem möglichst geruchsfreien Labor an einer Riechstichprobe als 50 %-Wert ermittelt.
5. Schwierigkeiten bereitet unter Umständen das zwischen Probenahme und sensorischer Probebeurteilung verstreichende Zeitintervall. Hier könnten fahrbare Riechlabors eine Hilfe sein.
6. Die statische Variante der Verdünnungsmethode ermöglicht - wie auch eigene Untersuchungen zeigen - quantitative Angaben über die Effekte von Luftreinhaltungsmaßnahmen auf dem Geruchssektor.
7. Nach schwedischen Erfahrungen ist es außerdem möglich, aus den Geruchseinheiten einer Emission sowie einer Reihe anderer Randbedingungen die Häufigkeit von Geruchswahrnehmungen in der Nachbarschaft einer punktförmigen Emissionsquelle abzuschätzen.
8. In einem solchen Falle ist es - angesichts der erheblichen interindividuellen Sensibilitätsunterschiede - erforderlich, darauf zu achten, daß die Zusammensetzung der Riecherstichprobe für die Population, auf die generalisiert werden soll, repräsentativ ist. Hierfür gibt es noch keine standardisierten Ausleseverfahren.
9. Bislang haben wir noch keine genaue Vorstellung über den Zusammenhang zwischen den Geruchseinheiten einer Emission und dem Ausmaß der Geruchsbelästigung im Einzugsgebiet.
10. Abschließend wurde deshalb ein Untersuchungskonzept skizziert, das mit Hilfe eines Fragebogens Beziehungen zwischen quantitativen Emissionsparametern einerseits und der Intensität des Geruchserlebnisses andererseits aufdecken soll, falls es eine solche Beziehung überhaupt gibt.

Objektivierung der Geruchsempfindung im EEG

Dr. K.-H. Plattig

Ein Hauptanliegen unserer sinnesphysiologischen Untersuchungen am I. Physiologischen Institut in Erlangen unter Professor *Keidel* ist seit rund 9 Jahren gewesen, eine objektive Sinnesphysiologie zu entwickeln. Die Mittelung sensorisch evozierter Potentiale aus dem Elektroencephalogramm des wachen Menschen bot sich dabei als gut reproduzierbares Empfindungskorrelat an, dessen Amplituden und Amplitudenflächen letztlich auch objektive Aussagen über die Empfindungsseite ermöglichen. So haben *Keidel* und *Spreng* (1965) in zahlreichen Versuchen gezeigt, daß eine Potentialwelle etwa 100 bis 200 msec. nach einem akustischen Reiz in ihrer Amplitude in gleicher Weise von der Reizintensität abhängig ist, wie dies von *S.S. Stevens* psychophysisch für die subjektiven menschlichen Empfindungsgrößen gezeigt werden konnte. In der Zwischenzeit gibt es eine große Fülle von Literatur über diese evozierten Potentiale, die aber meist an den sogenannten höheren Sinnen, Gesicht und Gehör und am Hautsinn ausgelöst worden sind.

Während bei diesen Sinnesmodalitäten die für eine präzise Triggerung der Mittelungskomputer notwendige exakte Festlegung des Reizzeitpunktes unschwer möglich ist, bieten die chemischen Sinne Geschmack und Geruch in dieser Hinsicht ungleich schwierigere Bedingungen. Bei ihnen kann der Reizzeitpunkt nur schwer präzise festgelegt werden, da die riechenden oder schmeckenden Reizstoffe bis zum Kontakt mit der Sinneszelle eine längere oder kürzere Strecke durch Diffusion durch die Luft der Nasengänge oder durch Flüssigkeits- und Schleimfilme auf den Rezeptorzellen zurücklegen müssen. Beim Geschmack haben wir aus diesem Grunde den Umweg der inadäquaten elektrischen Reizung der Zungenoberfläche gewählt, mit der man bei der Anwendung von Rechteckimpulsen unterschiedlicher Einzelimpulsdauer und Frequenz je nach Kombination dieser Reizparameter die vier Qualitäten süß, sauer, bitter und salzig auslösen kann. Ähnlich wie bei den auditorisch oder optisch evozierten Potentialen zeigen auch diese gustatorischen Hirnpotentiale eine hochsignifikante Abhängigkeit bestimmter ihrer Amplituden von der einwirkenden elektrischen Reizintensität (Bild 1 bis 4). Natürlich darf dabei nicht außer acht gelassen werden, daß bei einer derartigen inadäquaten Reizung nicht nur Geschmacksrezeptoren der Zunge erregt werden, so daß auch in den registrierten Hirnpotentialen die Erregungskorrelate anderer Sinneskanäle, vor allem des somästhetischen, mit enthalten sein müssen.

Für den olfaktorischen Sinneskanal hat *Finkenzeller* (1966) an unserem Institut analoge Überlegungen und Untersuchungen angestellt, die kurze Zeit nach und unabhängig von ihm auch von *Allison* und *Goff* (1967) an der Yale University bestätigt wurden. Sowohl unsere Erlanger Methode als auch die von *Allison* und *Goff* arbeiten mit adäquater Geruchsreizung. Die Duftstoffe

Hirnpotentiale nach elektrischer Reizung der Zunge

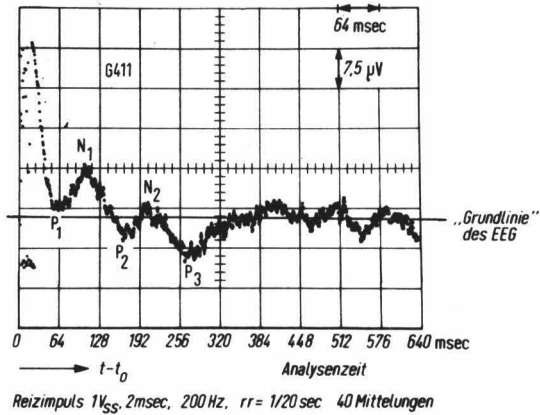


Abb. 1: Mit Geschmacksempfindung verbundenes Hirnpotential nach elektrischer Reizung der Zunge, negative Auslenkung mit N_1 , N_2 usw., positive Auslenkung mit P_1 , P_2 usw. bezeichnet (aus Plattig)

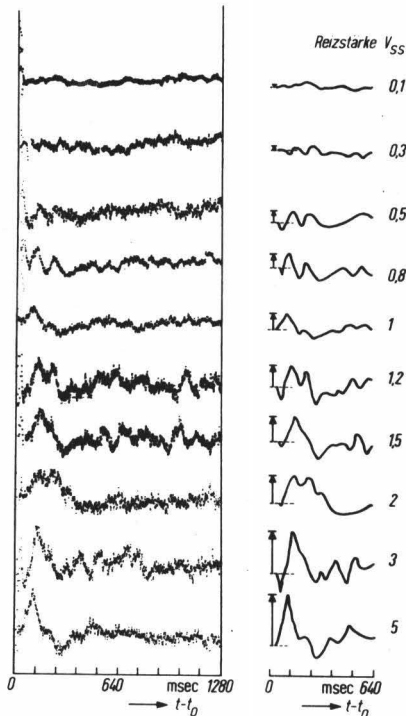
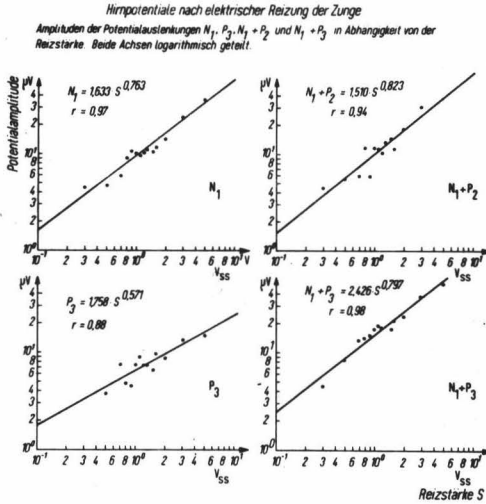


Abb. 2: Amplitudenzunahme der Hirnpotentiale nach elektrischer Zungenreizung bei zunehmender Reizstärke (aus Plattig)



Hirnpotentiale nach elektrischer Reizung der Zunge
Amplituden der Potentialauslenkungen N_2 , P_1 , P_2 , $N_2 + P_2$, $N_2 + P_3$ in Abhängigkeit von der Reizstärke. Beide Achsen logarithmisch geteilt.

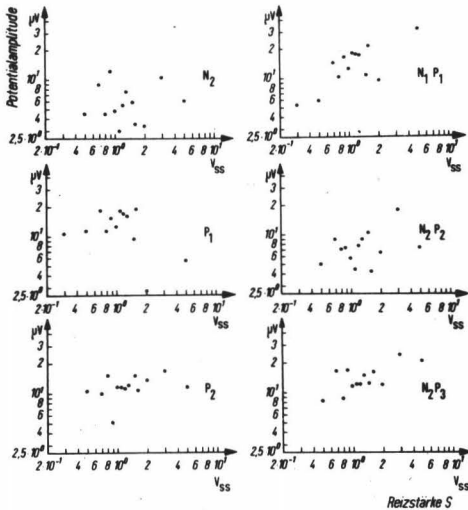


Abbildung 3 und 4

Bestimmte Potentialamplituden stellen mit hoher Korrelation Potenzfunktionen dar (Abb. 3); andere Amplituden zeigen praktisch keine Reizabhängigkeit (Abb. 4) (aus Plattig).

werden über Ventile intermittierend an die Nase der Versuchsperson herangebracht, wobei die Betätigung des Ventils zur Freigabe des Duftstoffstromes gleichzeitig das Triggersignal für den Computer markiert. Die Bilder 5 und 6 zeigen die Prinzipien der beiden Apparate: Beim *Allison - Goff*'schen Apparat wird Druckluft, mit destilliertem Wasser angefeuchtet, kontinuierlich der Nase zugeführt, eine Magnetklappe leitet für einstellbare Zeiten den Luftstrom statt durch die Wasserflasche durch eine Flasche mit der Geruchslösung.

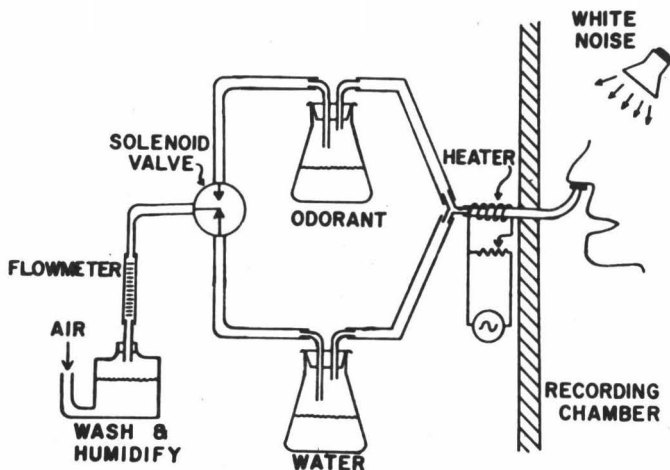


Abb. 5: Injektionsgerät für olfaktorische Reizstoffe mit Triggerungsmöglichkeit (aus *Allison und Goff*)

Die *Finkenzeller*'sche Apparatur saugt aus der Geruchsflasche ein definiertes Quantum Luftgemisch an und drückt es dann in die Nase der Versuchsperson, wobei größere Variationsmöglichkeiten hinsichtlich der Intensität und Zeitdauer

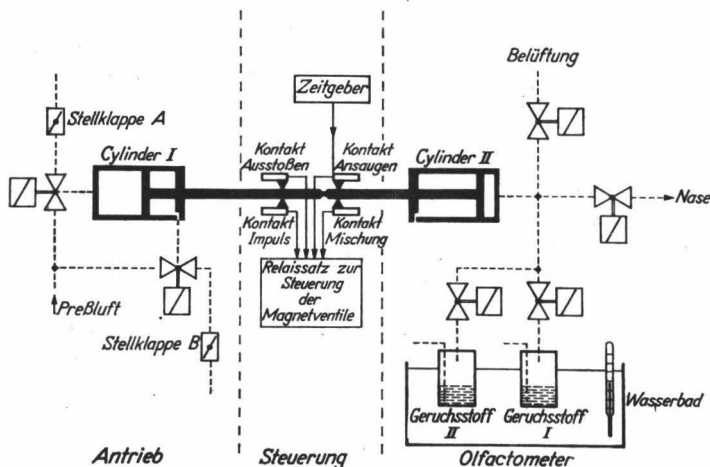


Abb. 6: Injektionsgerät für olfaktorische Reizstoffe mit Triggerungs- und Dosierungsmöglichkeit. Einzelheiten im Text (aus *Finkenzeller*)

er der Reizung bestehen. So können Stellklappen im Luftweg der ansaugenden Pressluft die Dauer des Ansaugens und Ausstoßens und damit die Geruchsstoffmenge ebenso modifizieren wie zusätzliche elektrische Kontakte (Ansaugen und Ausstoßen), mit denen die Länge des vom Kolben zurückgelegten Weges variiert werden kann. Durch elektronische Mittelung der auf die Geruchsreize folgenden EEG-Abschnitte konnte *Finkenzeller* innerhalb von 500 bis 1000 ms nach dem Reiz evozierte Potentiale nachweisen, wenn eine sonst störende Synchronisation der Atmung mit der Geruchsstoffinhalation vermieden wurde. Im oberen Teil des Bildes 7 ist zu sehen, daß es bei sich selbst überlassener Atmung im Anschluß an den Geruchsreiz zum Auftreten periodischer, mit der Atemfrequenz synchronisierter Potentiale kommt, in deren frühesten Anteilen die geruchsspezifischen Komponenten fast verschwinden. Wurde die Versuchsperson dagegen trainiert, mit einer festen Frequenz zu atmen, die kein ganzzahliges Vielfaches der benutzten Reizfolgefrequenz darstellt, dann blieb diese Synchronisation aus, und die durch Atmung bewirkten EEG-Ausschläge wurden als in der Zeit statistisch streuend bei der Mittelung zu Null nivelliert.

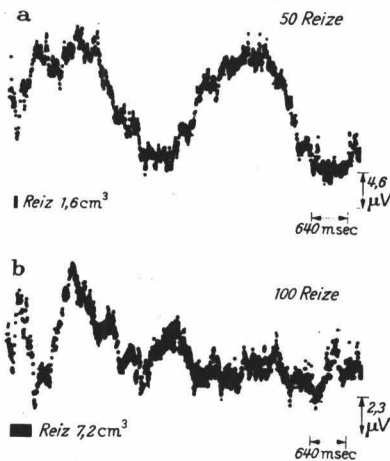


Abb. 7: Mit der Atemfrequenz synchronisierte olfaktorische Hirnpotentiale oben; Wegfall der Synchronisation unten (aus *Finkenzeller*)

Der untere Teil des Bildes 7 zeigt, daß unter diesen Umständen ein gut erkennbares Potential ebenso zur Darstellung kommt wie in Bild 8 mit dem Reizstoff Eucalyptusöl in unterschiedlicher Konzentration. Die Ergebnisse von *Allison und Goff* stehen mit unseren Erlanger Befunden in guter Übereinstimmung. Bild 9 zeigt zunächst einen Vergleich des Potentialverlaufes für eine Periode nach dem Reiz, bei dem lediglich Wasserdampf angeboten wurde, mit einer zweiten, in der Propanol und Amylacetat den Versuchspersonen verabreicht wurden. Da die Betätigung der Magnetventile stets mit nicht ganz vermeidbaren Geräuschen verbunden ist, waren besondere Vorkehrungen zur Geräuschdämpfung einerseits und zur Maskierung die Versuchsperson trotzdem erreichender Geräusche andererseits notwendig. Zu dieser Maskierung wurden die Versuchspersonen mit weißem Rauschen beschallt.

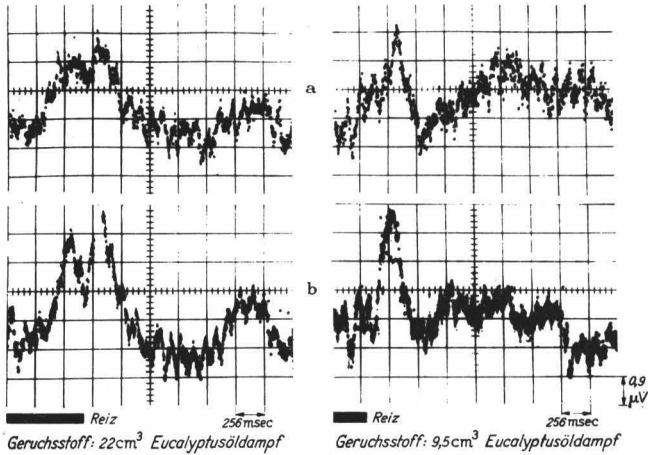


Abb. 8: Durch Fukalyptusöl in unterschiedlicher Konzentration ausgelöste olfaktorische Hirnpotentiale, ipsi- und kontralateral zur gereizten Nasenseite abgeleitet (aus *Finkenzeller*)

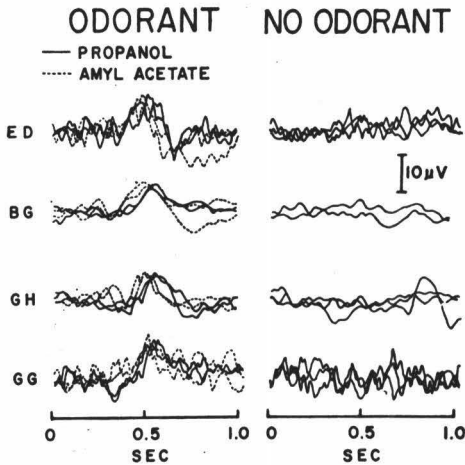


Abb. 9: Olfaktorische Hirnpotentiale durch Propanol und Amylacetat, bei vier verschiedenen Versuchspersonen ausgelöst und verglichen mit EEG-Mittelungserfolgen nach Verabreichung von reinem Wasserdampf (aus *Allison und Goff*)

In Abb. 10 haben *Allison* und *Goff* olfaktorisch evozierte Potentiale mit auditorischen, durch Clicks ausgelösten verglichen. Dabei zeigte sich, daß für die olfaktorischen Potentiale die effektive Latenzzeit von der Betätigung der Magnetventile, die natürlich die tatsächliche Latenzzeit des Geruchs bei weitem übersteigen kann, mindestens doppelt oder gar dreimal so lang ist wie bei den durch Click evozierten auditorischen Potentialen. Tatsächlich hat *Finkenzeller* bei Versuchen ohne Geräuschdämpfung oder Maskierung zeigen können, daß vor dem olfaktorischen Potential auditorische Komponenten mit in Erscheinung treten. *Allison und Goff* haben dann außerdem mit unterschiedlichen Geruchsstoffen

vergleichende Untersuchungen angestellt (Bild 11). Hierbei ergab sich, daß durch unterschiedliche Substanzen Hirnpotentiale ausgelöst werden, die im Aussehen, in den Amplituden und in den Latenzen weitgehend übereinstimmen.

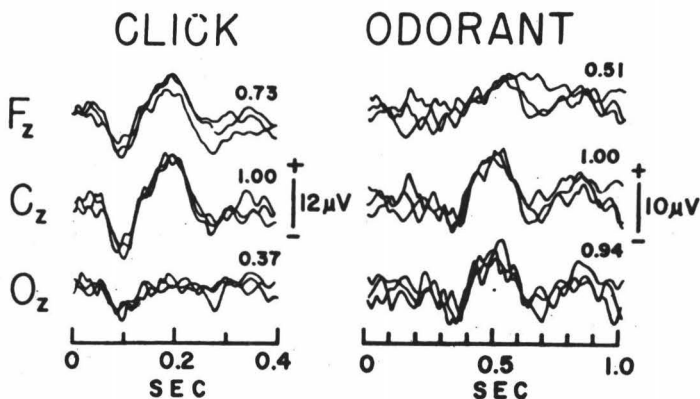


Abb. 10: Vergleich akustisch und olfaktorisch evozierter Hirnpotentiale; erstere zeigen nach 0,2 sec. eine Negativierung unter der differentiellen Ableitelektrode, die letzteren erst nach 0,5 sec. (aus Allison und Goff)

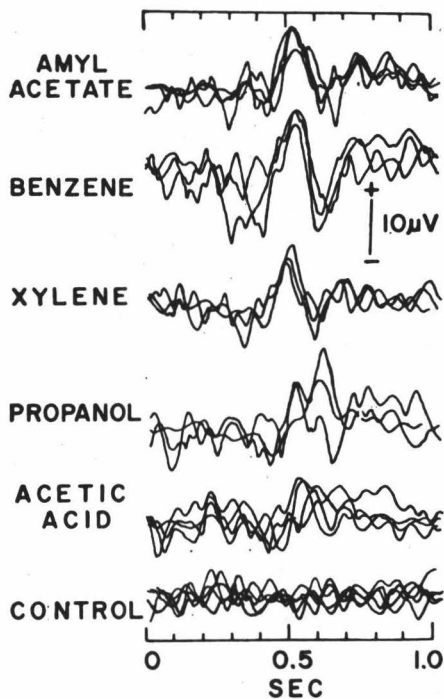


Abb. 11: Hirnpotentiale nach verschiedenen Reizstoffen (aus Allison und Goff)

Da für die Feststellung von Luftverunreinigungen durch geruchsintensive Stoffe die menschliche Nase immer noch der wichtigste Indikator ist, erscheinen die beschriebenen Möglichkeiten, die durch solche Geruchsstoffe ausgelösten Empfindungen anhand evozierter Potentiale einer gewissen Objektivierung zuzuführen, vielversprechend, wenn berücksichtigt wird, daß mit diesen Potentialen eine Aussage über die wahrgenommene Geruchsintensität ebenso wie eine Schwellenermittlung möglich gemacht werden. Ob auch qualitative Aspekte durch Einbeziehung und Beurteilung weiterer Parameter einer Objektivierung zugänglich gemacht werden können, muß zukünftigen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Gaschromatographische und reversionsgaschromatographische Bestimmung von Geruchskomponenten

Dipl.-Phys. L. Grupinski

Die Gaschromatographie (GC) ist in den letzten Jahren ein weitverbreitetes Analysenverfahren, insbesondere zur Trennung von Gasen und verdampfbaren Substanzen, geworden. Für die Detektion steht eine Reihe von - teilweise auch spezifischen - Anordnungen zur Verfügung. Die Nachweisempfindlichkeit erreicht mit Anreicherung den ppb-Bereich; für Immissionsmessungen ist sie zwar nicht für alle, immerhin aber für einige Geruchskomponenten, z.B. Fettsäuren, geeignet.

Die Problematik der Feldmessungen besteht darin, daß ihnen eine Probenahme dann vorausgehen muß, wenn das Gerät am Meßort direkt nicht eingesetzt werden kann. Unübersichtliche Ad- und Absorptionsvorgänge - insbesondere bei polaren Verbindungen, wie Aminen - vermindern die Reproduzierbarkeit und mithin auch die Aussagekraft der analytischen Bestimmung.

Zuverlässige GC-Bestimmungen dagegen können in strömenden Systemen vorgenommen werden, die Prozeß-GC, die bei solchen Systemen Anwendung findet, ist ein wichtiges Steuerglied geworden. Mit Flammen-Ionisations-Detektor (FID) sind zeitliche Schwankungen von Kohlenwasserstoffkonzentrationen in der atmosphärischen Luft durch Anwendung kontinuierlich-registrierender Geräte möglich; hierbei können allerdings die einzelnen Geruchskomponenten nicht identifiziert werden, es ist aber mit hinreichender Genauigkeit möglich, die summarische Größenordnung zu bestimmen, wenn Emittenten - und mithin auch Emissionen - bekannt sind. So konnten gezielte Messungen in der näheren Umgebung von Raffinerien, Kläranlagen und Tierkörper-Verwertungs-Anstalten (TKV) mit Erfolg durchgeführt werden. In einem ausgedehnten Meßprogramm wurden im mobilen Einsatz in der näheren Umgebung von Raffinerien mit FID Kohlenwasserstoff-Konzentrationen von 10 bis 20 ppm gefunden.

Die neuerdings entwickelte Reversions-Gaschromatographie (RGC) bietet durch eine von der üblichen kontinuierlichen GC abweichende Arbeitsweise zwar nur die Möglichkeit einer Quasikontinuität, sie arbeitet jedoch mit erheblich größerer qualitativer wie quantitativer Empfindlichkeit. Im Gegensatz zur isothermen und temperaturprogrammierten GC wird das Trennsäulensystem bei einer örtlich und zeitlich veränderlichen Temperatur betrieben; ein Verdünnungseffekt, wie er beim GC auftritt, wird vermieden, da ein Trägergas entbehrlich ist.

Die RGC ist eine Weiterentwicklung der 1957 von *Schuchowitzkij* und *Turkeltaub* veröffentlichten Thermo-Gaschromatographie. Das Grundprinzip dieses Verfahrens beruht darauf, daß ein mobiler Trennofen über eine kreisförmige oder gestreckte Trennsäule geleitet wird; der Trennofen hat ein line-

ares Temperaturgefälle mit dem kälteren Ende in Richtung der Substanzwanderung. Nach Aufgabe der zu analysierenden Probe und Einstellung des den jeweiligen Ofentemperaturen und sonstigen Anordnungen, wie Art der Trennsäule u.a., entsprechenden Adsorptionsgleichgewichts wandern alle Komponenten mit dem Ofen synchron bis zum Ausgang der Trennsäule, aus der sie nacheinander, jedoch sehr dicht gedrängt, dem Detektor (FID o.a.) zugeführt werden. Die Besonderheit des RGC liegt nun darin, daß die bei der GC erforderliche Dosierung wegfällt; das Trägergas ist überflüssig, da die Substanzen aufgrund des Temperaturgefälles wandern, also Träger selbst sind. Letzteres hat insofern eine Bedeutung, als der Verdünnungseffekt, der durch ein Trägergas zustande kommt, beim RGC wegfällt.

Die Trennleistung und die Nachweisempfindlichkeit konnten gegenüber der GC wesentlich gesteigert werden, die Bandenschärfe ist sehr groß. Zur Kondensation, d.h. zur Verhinderung des Durchbruchs von Substanzen, deren Durchbruchgeschwindigkeit größer als die Wanderungsgeschwindigkeit des Trennofens ist, werden nach *Kaiser* Kältefelder installiert.

Das Gerät arbeitet quasikontinuierlich; während der Trennofen die Substanzen zum Detektor führt, speichert die Säule bereits eine neue Probe; auf diese Weise ist eine zeitlich lückenlose Analyse möglich. Das Meßzeitintervall, das der Probenahmezeit entspricht, kann maximal der Zeit des Analysenzyklus entsprechen.

Wenn die Bedingungen dem Analysenproblem entsprechend ausgelegt sind und die nachzuweisenden Verbindungen sich bei den Versuchstemperaturen unzersetzt eluieren lassen, sind mit einem Detektor gut auswertbare Signale zu erhalten.

Das RGC-Verfahren ist z.Z. das einzige Verfahren, nach dem Geruchskomponenten, deren sensorische Wahrnehmung zu Belästigungen schon bei wenigen ppb führt, direkt meßbar sind. Die Anwendung in der Praxis bringt noch Probleme.

Lokalisierung von Geruchsstoffen mittels Gaschromatographie

Dipl.-Chem. H. Burchard

In einem Stadtgebiet Wuppertals traten seit einiger Zeit kurzfristige, aber starke Geruchsbelästigungen auf, die besonders intensiv bei Süd-Ost-Winden waren.

Eine Befragung der betroffenen Anlieger ergab keinen Anhalt für die Herkunft der Gerüche. Die Angaben über die Art des Geruches waren kaum zu verwerten, z.B. nach Säure, Pferdestall, Essig, Knoblauch, oder einfach nach „Chemie“.

Im Süd-Osten der Stadt liegt das städtische Klärwerk. Es lag nahe, hier die Ursache für die auftretenden Geruchsbelästigungen um so mehr zu suchen, als in dieses Klärwerk der Direkt-Abwasserkanal eines größeren Chemiewerkes einmündet.

Zur Klärung der Angelegenheit wurden bei auftretender Geruchsbelästigung sowohl Luftproben gezogen als auch verschiedene Abwasserproben entnommen und mit Hilfe der Gaschromatographie (GC) untersucht.

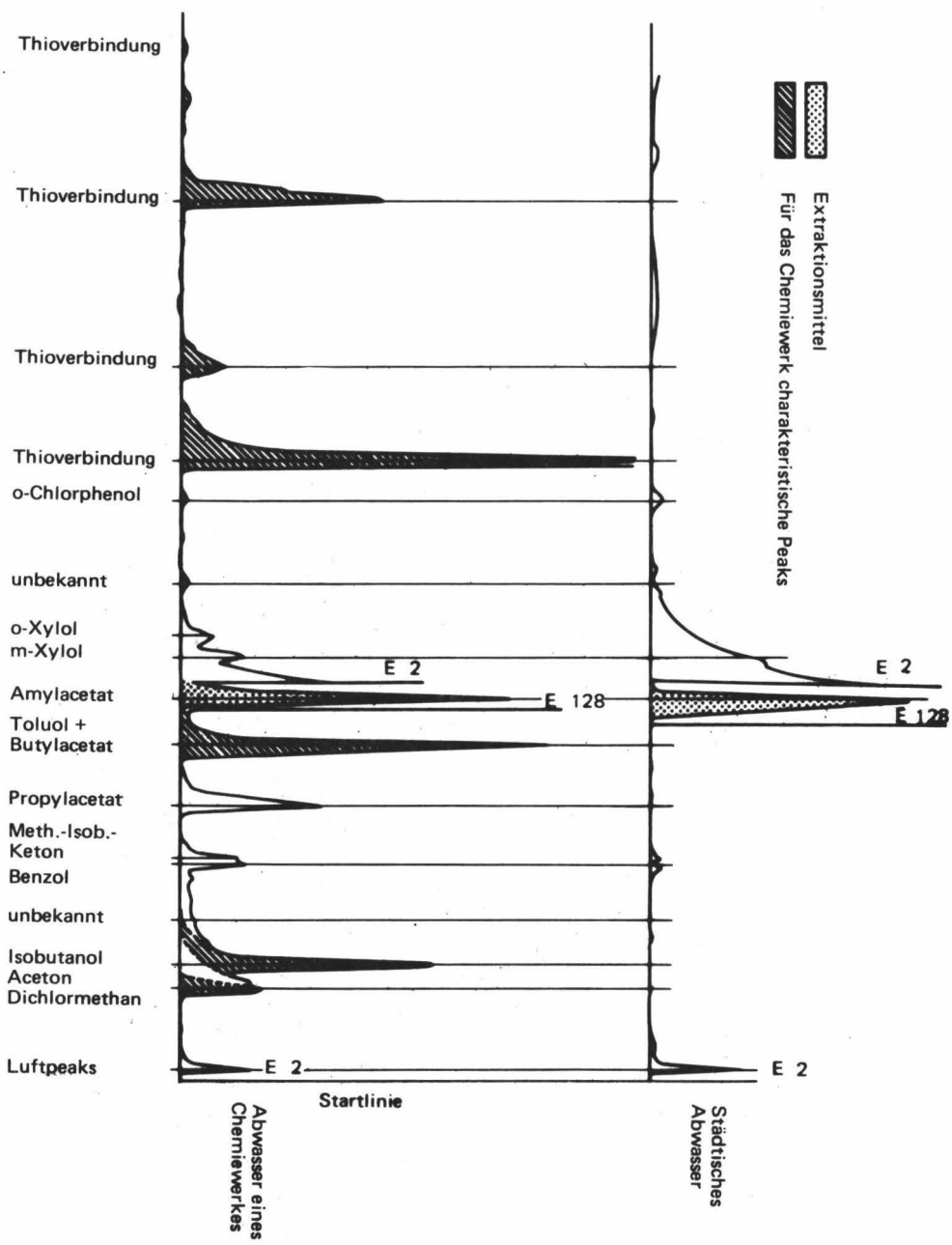
Für die Luftproben wurden 100 l Luft durch ein mit Silikagel von *Macherey und Nagel* beschicktes Adsorptionsröhrchen gesogen. Dieses wurde anschließend im Labor bei 250 °C desorbiert. Der Gasstrom - es handelte sich hier um Stickstoff - wurde in 2 Kältefallen im Kohlensäureschnee-Acetonbad ausgefroren und das Kondensat nach Auftauen des von der Luftfeuchtigkeit herrührenden Wassers mit etwas Amylacetat extrahiert. Zur besseren Extraktion der ausgefrorenen Kohlenwasserstoffe wurden einige Kristalle Natriumsulfat zugesetzt.

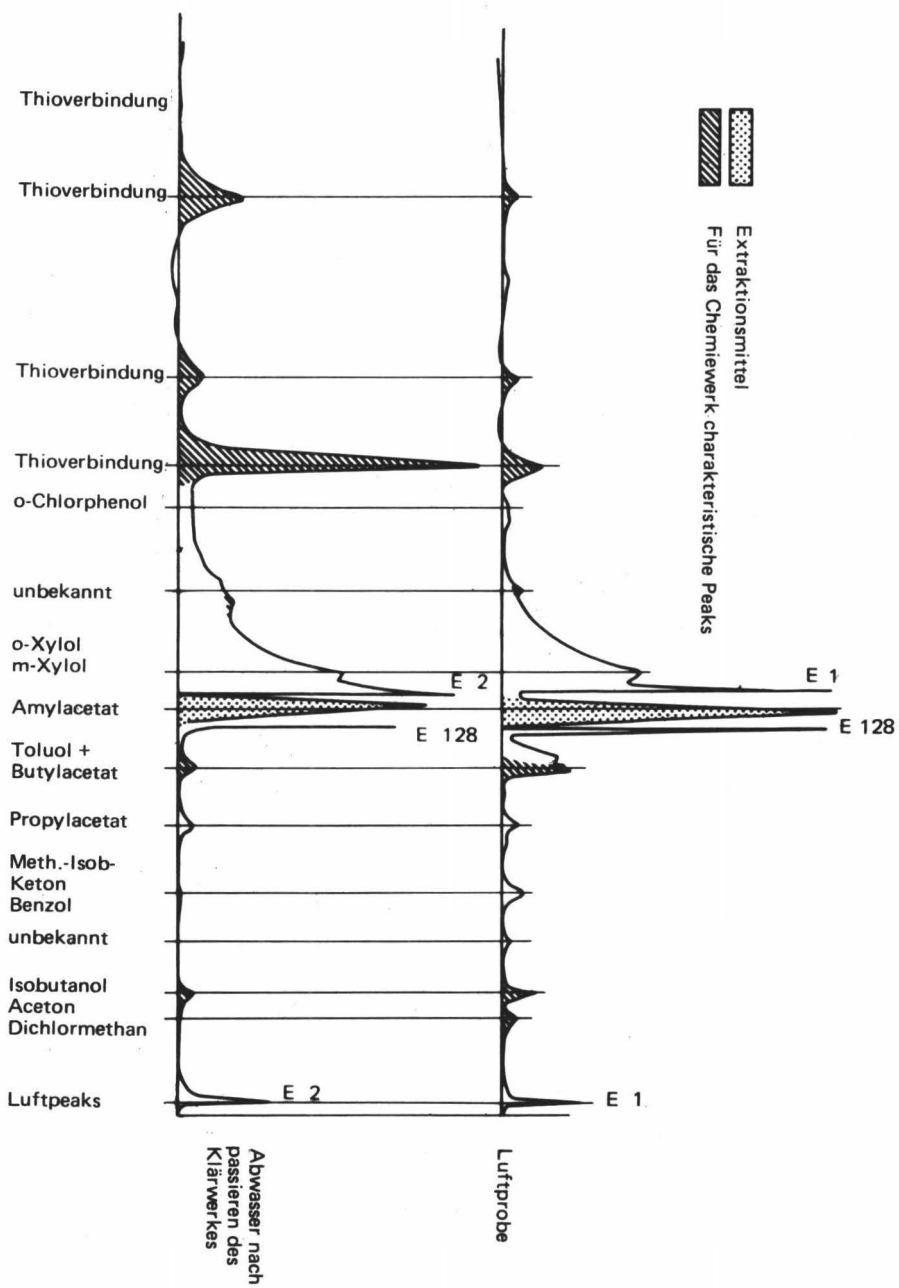
Von den Abwasserproben wurden nach Sättigung mit Natrium-Sulfat 10 % abdestilliert. Das Destillat wurde erneut mit Natrium-Sulfat gesättigt und mit Amylacetat extrahiert. Die Menge Amylacetat entsprach 1/1000 der Abwassermenge. Als Extraktionsmittel wurde Amylacetat gewählt, weil in den zu untersuchenden Proben dieser Stoff nicht vorhanden war.

Es wurden entnommen: Luftproben im betreffenden Gebiet bei Auftreten der Geruchsbelästigung, Abwasserproben vom Einlauf des städtischen Abwassers in die Kläranlage, vom Einlauf des werkseigenen Kanals des Chemiewerkes in die Kläranlage sowie vom Auslauf des Klärwerkes in den Vorfluter, die Wupper.

Bei der gas-chromatischen Aufarbeitung der Extrakte fielen die einzelnen Komponenten so reichlich an, daß mit dem Wärme-Leitfähigkeits-Detektor gearbeitet werden konnte. Die Mehrzahl der erhaltenen Peaks konnte durch Übereinstimmung mit Testsubstanzen, zum Teil auf verschiedenen Säulen, identifiziert werden. Stark riechende Substanzen konnten am Auspuff des GC erkannt werden.

Für die Auswertung wurden 2 m lange Säulen mit Apiezonfett als flüssige Phase benutzt, als Trägergas diente Helium. Es wurde mit Programm gearbei-





tet, und zwar mit einem Temperaturanstieg von 50 bis 220 °C und einer Anstiegsrate von 7,5 °C/min.

Die Mengen der Kohlenwasserstoffe wurden durch Ausmessen der Flächen und Multiplikation derselben mit Eichfaktoren ermittelt.

Es wurden folgende Konzentrationen von flüchtigen Kohlenwasserstoffen gefunden:

im Abwasser des städt. Kanalnetzes	1,6	mg/l	flüchtige Kohlenwasserstoffe		
im Abwasser des Chemiewerkes	160	mg/l	"	"	"
im Ablauf der Kläranlage	14	mg/l	"	"	"
in der Luft	bis zu	15	mg/m ³	"	"

Die Gaschromatogramme der Luft- und Wasserproben sind auf Transparent übertragen worden. Gleichartige Peaks wurden durch Linien verbunden, die für das Abwasser des Chemiewerkes charakteristischen Peaks schraffiert. Hierzu gehören 4 Substanzen, die sowohl in den Luftproben als auch im Abwasser des Chemiewerkes und im Auslauf des Klärwerkes vorkommen und sich durch einen starken, an Thioverbindungen erinnernden Geruch auszeichnen. Besonders die dem Peak des Amylacetates naheliegende Substanz ist intensiv und charakteristisch riechend (Bild).

Alle vier Stoffe kommen im städtischen Abwasser nicht vor.

Auch andere Peak-Übereinstimmungen konnten festgestellt werden, die entsprechenden Stoffe sind aber als Geruchskomponenten bedeutungslos.

Die Untersuchung zeigte ferner, daß ein großer Teil der Substanzen unabgebaut in den Vorfluter - die Wupper - gelangt und auch dort Geruchsbelästigungen hervorrufen kann.

Die Feststellung der Quelle der Geruchsbelästigungen sowie die Identifizierung der Substanzen ermöglichte es, geeignete Maßnahmen zur Abhilfe zu treffen.

Diskussion zu Themen der Gruppe 2 (Odorimetrie)

Wir sind uns der begrenzten Aussagekraft der Kohlenwasserstoff-Summenbestimmung mit Flammenionisationsdetektor (FID) sehr wohl bewußt. Aber wenn man schon eine Summenbestimmung durchführt, sollte man dem FID vor der Gesamt-C-Bestimmung mittels Silikagelprobenahme den Vorzug geben. Und das aus folgenden Gründen:

- a) Mit den sog. Hydrocarbonanalyzern werden alle Substanzen mit C-C- und C-H-Bindung erfaßt, mit dem Silikagelverfahren nur Substanzen oberhalb C₄. Gerade Äthylen und Propylen z.B. sind aber bei Immissionsmessungen oft von erheblichem Interesse (photochemische Smogbildung oder Äthylen als Pflanzengift).
- b) Der FID weist praktisch keine Querempfindlichkeiten gegen die in der atmosphärischen Luft vorkommenden Substanzen auf.
- c) Mit dem FID wird echt kontinuierlich gemessen. Alle komplizierenden und verfälschenden Einflüsse von Probenahme und Aufarbeitung entfallen (*Häntzsch*).

Es ist bekannt, daß die Silikagel-Röhrchenmethode gewisse Unzulänglichkeiten aufweist und einen Kompromiß darstellt. Ungeachtet dessen ist sie aus Mangel einer geeigneteren anderen Bestimmungsmethode im Lande NRW für Emissionsmessungen an Anlagen rechtsverbindlich vorgeschrieben, die in den Geltungsbereich der 7. Verordnung zur Durchführung des ImSchG (Auswurfbegrenzung bei Trockenöfen) fallen.

Allerdings ist sie in diesen Fällen (7.DV.) gar nicht so ungeeignet, wie es aufgrund des vorausgegangenen Diskussionsbeitrages erscheinen mag. In den meisten Fällen sind die Hauptkomponenten der Lösungsmittel-Phase der Lacke bekannt, denen dann der größte Teil des Gesamt-C-Meßwertes zugeschrieben werden kann. Für Immissionsmessungen ist die Methode in der Tat aus mehreren Gründen ungeeignet (*Bernert*).

Wenn auch in der 7. Durchführungs-Verordnung zum ImSchG des Landes NRW, die sich mit den Auswurfbegrenzungen bei Trockenöfen befaßt, die Silikagel-Methode genannt ist, so ist damit nichts über die Unzulänglichkeit dieser Methode gesagt, die keine Summenbestimmung, sondern nur eine Teilsommenbestimmung erlaubt. Gesetze, Verordnungen und Verfügungen sind Angelegenheit der Legislative und der Administration. Keinesfalls kann man aber wider bessere Überzeugung der meisten Fachleute per Verordnung eine solche Methode verbindlich machen. Wir halten aus den o.a. Gründen fest, daß bei der Bestimmung gesamtorganischer Substanzen die FID-Methodik dem Silikagel-Verfahren klar überlegen ist (*Häntzsch*).

Die analytische Bestimmung von Geruchsträgern ist z.Z. meßtechnisch, d.h. physikalisch-chemisch, nur zu einem geringen Bruchteil möglich; relativ gut sind Aromaten und ätherische Öle, schlecht dagegen Ammoniak, Amide, Amine und Mercaptane bestimmbar (*Burchard*).

Die Dünnschichtchromatographie bietet Aussichten für Geruchsimmissionsmessungen. Eine Objektivierung der Geruchswahrnehmung scheint möglich zu sein; Dr. Plattig und Dr. Winneke arbeiten gemeinsam an einer Methode, von subjektiven zu objektiven Aussagen zu kommen. Jedoch ist die Ansprechempfindlichkeit der sog. objektiven Sinnesphysiologie z.Z. noch geringer als die der subjektiven (*Plattig*).

Normierung von Geruchsimmissionen.

Der Geruchsschwellenwert als Basis für die Normierung erscheint *Winneke* vernünftig; er bezweifelt aber, ob die MIK-Werte in absehbarer Zeit in Höhe dieser Werte festgelegt werden können. Zwei Punkte muß nämlich der Gesetzgeber bei einem so rigorosen Vorgehen berücksichtigen: 1. die entstehenden volkswirtschaftlichen Kosten und 2. die Tatsache, daß die Geruchsschwelle als statistisch definierter Kennwert nur 50 % der Bevölkerung vor Geruchswahrnehmungen schützt. Es muß also normativ entschieden werden, einen wie großen Prozentsatz der Bevölkerung man als potentiell exponiert in Kauf zu nehmen bereit ist (*Winneke*).

Winkler ist der Meinung, daß der Geruchsschwellenwert wegen der großen Variabilität der Geruchsempfindung sowie der großen Unsicherheit der objektiven Bestimmung als Normbasis nicht geeignet ist. Sollte der Geruchsschwellenwert als maximal zulässig genormt werden, würde die Industrie nicht unerheblichen Schwierigkeiten ausgesetzt sein; die derzeit geltenden gesetzlichen Bestimmungen (erhebliche Belästigungen) sind von der Geruchsschwelle noch weit entfernt.

Das Ausmaß der Geruchsbelästigung ist wahrscheinlich temperaturabhängig; eine Zunahme der Beschwerdefälle mit steigender Außentemperatur konnte in einem bestimmten Fall festgestellt werden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß Geruchspsychosen auftreten, aus der Sozialpsychologie gibt es dafür experimentelle Hinweise. Allerdings ist es sicher möglich, eine „Geruchspsychose“ durch eine geeignete Befragung als solche zu entlarven (*Winneke*).

3. Auftreten und Bekämpfung von Geruchsemissionen

Belästigende Geruchsquellen und Maßnahmen zu ihrer Bekämpfung

Dr. J. Bernert

Gerüche können das Wohlbefinden des Menschen erheblich beeinträchtigen. Dies trifft keineswegs nur für solche Gerüche zu, die im allgemeinen als übel bezeichnet werden, sondern es sind Fälle bekanntgeworden, wo auch sogenannte Wohlgerüche oder z.B. ein bisher beliebter Genuß von Schokolade durch die ständigen Geruchs-Emissionen einer benachbarten Kakao-Rösterei in Ekel umgeschlagen sind. Eine Anzahl derartiger Fälle, die teilweise zu Beschwerden führten, hat den Arbeits- und Sozialminister des Landes NRW veranlaßt, ein Entwicklungsprogramm in Auftrag zu geben, im Rahmen dessen dem Stand der Technik entsprechende Möglichkeiten zur Beseitigung von Geruchs-Emissionen in folgenden Betriebszweigen der Lebensmittelindustrie untersucht werden sollten:

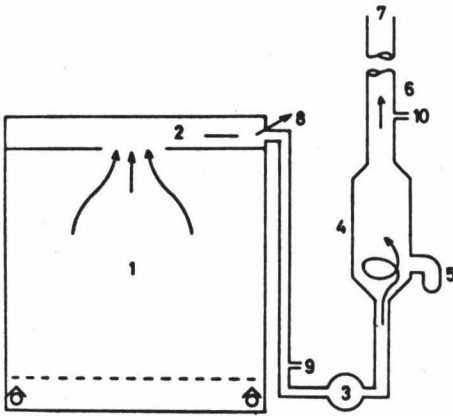
- 1 - Fleisch-Räuchereien
- 2 - Herstellung von Braumalz
- 3 - Bierbrauereien
- 4 - Herstellung von Speisewürze
- 5 - Fleischkonservenfabriken
- 6 - Hühnerintensivhaltungen
- 7 - Schweinemastbetriebe
- 8 - Pommes-Frites-Kochereien

Meßmethoden

Eine meßtechnische Erfassung der Intensität von Geruchsstoffen ist z.Z. praktisch noch nicht möglich. Darüber hinaus handelt es sich bei den Emissionen der für die Untersuchungen ausgewählten Betriebe um Gemische, deren Komponenten überwiegend chemisch nicht definiert und deshalb im einzelnen nicht quantitativ nachzuweisen sind. Aus diesen Gründen wurde im allgemeinen als Meßverfahren zur Ermittlung der Wirkungsgrade der jeweiligen installierten Abluftreinigungsanlage die Silicagel-Röhrchenmethode zur Bestimmung der Gesamtmenge verbrennbarer organischer Substanzen in Abgasen angewandt. In bestimmten Fällen, z.B. bei der Hühnerintensivhaltung und dem Schweinemastbetrieb, wurde zusätzlich auf besonders charakteristische Geruchskomponenten, wie Ammoniak, Amine, Gesamtstickstoff- und Schwefelverbindungen, geprüft.

Fleisch-Räuchereien

Untersuchungsobjekt war eine im Bild 1 schematisch dargestellte Fleischräucher- kammer mit einer thermischen Abgas-Nachverbrennungs-Einrichtung Bau- art Probat-Werke, Typ M 350 (Bild 2).



- 1 Räucherammer:
 Grundfläche 1,20 x 1,65 m
 Höhe 2,70 m
 Nutzraum 5,3 m³
- 2 Zwischendecke mit Rauchabzug
- 3 Ventilator
- 4 Nachverbrennungskammer mit tangen-
 tialem Eintritt
- 5 Leichtöl-Brenner System Körting,
 Hannover, Baujahr 1966 Nr. 066/
 3297 für 1,8 - 4,0 kg Öl/h
- 6 Dach-Durchbruch
- 7 Stutzenmündung ca 5 m über Grund
- 8 Temperaturmeßstelle Räucherammer
- 9 Rohgas-Meßstelle
- 10 Reingas-Meßstelle

Bild 1: Schematische Darstellung einer Fleisch-Räucherammer mit thermischer Abgas-Nachverbrennung

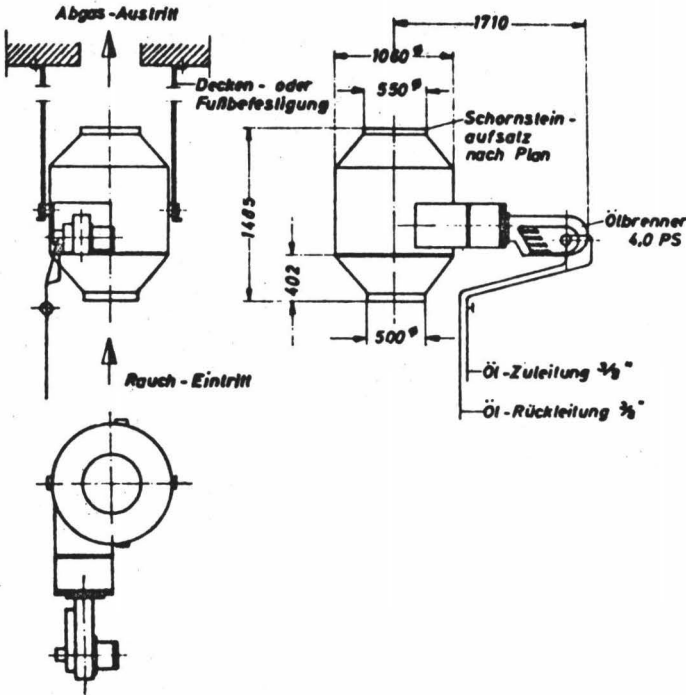


Bild 2: Thermische Abgas-Nachverbrennungs-Einrichtung, Bauart: Probat-Werke

Die Herstellung von Fleisch-Räucherwaren erfolgt im allgemeinen nach zwei verschiedenen Methoden, und zwar

- nach dem Heißrauch-Verfahren (meist Wurstwaren),
- nach dem Kaltrauch-Verfahren (im vorliegenden Fall Fleisch, Speck und Schinken etc.),

wobei man in der Räucherammer Holzmehl abschwelen läßt.

Beim Heißrauch-Verfahren wird die Räucherammer zuvor erhitzt, während das Kalträuchern bei Zimmertemperatur ohne Zusatzheizung durchgeführt wird.

Beim Abschwelen des Holzmehles entstehen Produkte unvollständiger Verbrennung, die teilweise aus der Räucherammer entweichen.

Bei einer Abgasmenge von $350 \text{ Nm}^3/\text{h}$ (Mittelwert) und Temperaturen an der Reingasmeßstelle (vgl. Bild 1) um 300° C konnte der in den Bildern 3 und 4 graphisch aufgetragene Konzentrationsverlauf erhalten werden.

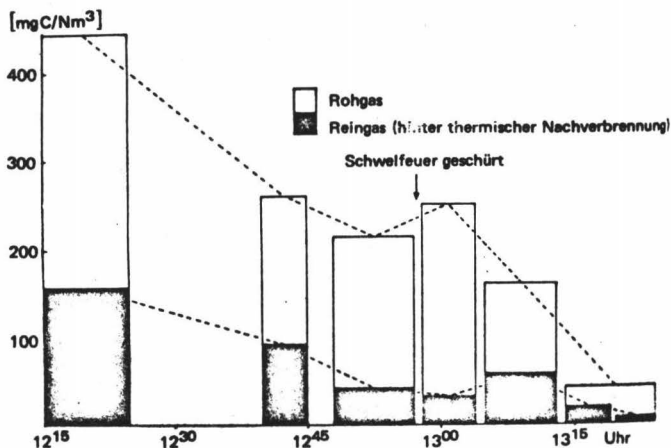


Bild 3: Konzentrations-Verlauf (Gesamt-C) beim Heiß-Räuchern von Fleischwaren

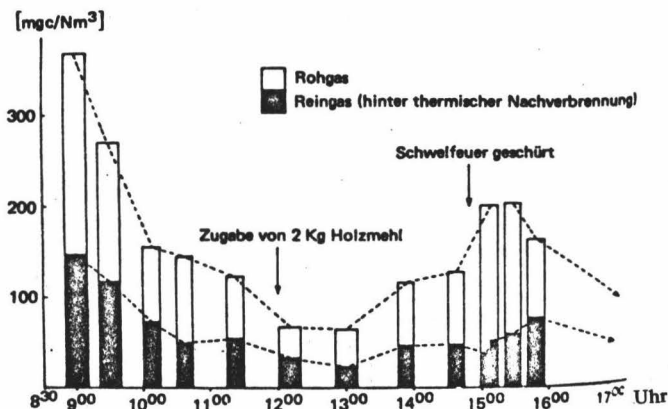


Bild 4: Konzentrations-Verlauf (Gesamt-C) beim Kalt-Räuchern von Fleischwaren

Die Strömungsgeschwindigkeit des Abgases (Rohgasmeßstelle) betrug etwa 5 m/s . Die Aufgabe an Fleischware lag bei $70 - 90 \text{ kg}$ beim Heißräuchern und 60 kg beim Kalträuchern.

An Sägemehl wurden 4 kg beim Heißräuchern und 8 kg beim Kalträuchern pro Räucher-Charge verbraucht.

Zu den erhaltenen Ergebnissen (Bild 3 und 4) kann noch folgendes angeführt werden:

Heißräuchern

Wie zu erwarten war, erreicht die Rauchkonzentration unmittelbar nach dem Anzünden des Holzmehles ein Maximum, was sowohl im Roh- als auch im Reingas in Erscheinung tritt. Parallel mit dem sich fortschreitend verringern den Brenn- bzw. Schwelmaterial fällt auch die Rauchkonzentration fortlaufend ab. Der bei der vierten Rohgasmessung zu verzeichnende leichte Anstieg wurde durch ein vorausgegangenes Schüren des Schwelfeuers bewirkt. Interessant ist in diesem Zusammenhang die Phasenverschiebung zwischen Roh- und Reingas. Der durch das Schüren verursachte Konzentrationsanstieg tritt auf der Reingasseite erst bei der fünften Messung in Erscheinung.

Kalträuchern

Während der erheblich längeren Kalträucherzeit war es möglich, eine größere Anzahl von Messungen durchzuführen. Der Kurvenverlauf, der in gleicher Weise wie beim Heißräuchern nach einem Anfangs-Maximum (Anzünden des Holzmehles) stark abfällt, ist absolut eindeutig.

Insbesondere die Reingaskonzentrationen liegen relativ niedrig (überwiegend $< 100 \text{ mg C/Nm}^3$) und erfahren lediglich eine teilweise phasenverschobene Erhöhung beim Eingriff in das System (Zugabe von Holzmehl und Schüren des Schwelfeuers).

Bei beiden Räucher-Vorgängen (heiß und kalt) waren die aus der Nachverbrennungsanlage in die Atmosphäre austretenden Rauchgase nicht sichtbar. Direkt an der Stutzenmündung war nur der leichte Geruch einer gut eingestellten Ölheizung wahrnehmbar.

Herstellung von Braumalz

Malz ist die Bezeichnung für gekeimte Gerste mit einer durchschnittlichen Keimblattlänge von 70 % der Kornlänge.

Ein spezielles diesbezügliches Produkt ist das Farbmalz, welches aus Grün- oder schwach angefeuchtetem Darrmalz ohne vorherige Verzuckerung durch Röstung bei 190 bis 220° C gewonnen wird. Die dabei gebildeten Farbstoffe sind hauptsächlich geruchsintensive Karamelstoffe.

Einer ölbeheizten Rösttrommel mit einer Kapazität von 1000 kg Malz/Charge war, unter Zwischenschaltung eines Zyklons zur Abscheidung von Feststoffteilchen wie Keime, Schalen und Spelzen etc., eine thermische Nachverbrennung vom gleichen Typ, wie im Bild 2 dargestellt, nachgeschaltet, mit der in Abhängigkeit von den einzelnen Betriebsituationen die in der Tafel 1 aufgeführten Resultate erhalten werden konnten.

Separat zu diesen Ergebnissen konnten in der Emission noch Schwefeldioxidgehalte bis zu 300 mg/Nm³ und Formaldehydkonzentrationen bis zu 28 mg/Nm³ nachgewiesen werden.

Die in Spalte 5 der Tab. 1 ausgewiesenen, relativ guten Wirkungsgrade set-

zen sich zusammen aus der Umsetzung durch die Nachverbrennung und der durch das Nachverbrennungs-Abgasvolumen entstehenden Verdünnung.

Mit Hilfe des Verdünnungsgrades α , der nach der Gleichung (1) erhalten wird,

$$\frac{V_g}{V_g - V_v} = \alpha \quad (1)$$

V_g = gesamtes Abgasvolumen (Nm³/h)
 V_v = durch die Verbrennung entstehendes Verdünnungs-Gasvolumen (Nm³/h)
 α = Verdünnungsgrad

kann mittels der Formel (2) der tatsächliche Verbrennungswirkungsgrad W_v für die einzelnen Meßwerte der Tab. 1 errechnet werden,

$$\frac{\text{Rohgas (mg/Nm}^3) - [\alpha \cdot \text{Reingas (mg/Nm}^3)] \cdot 100}{\text{Rohgas (mg/Nm}^3)} = W_v (\%). \quad (2)$$

Tab. 1: Ermittlung des Wirkungsgrades einer thermischen Abgas-Nachverbrennungsanlage hinter einer Rösttrommel zur Herstellung von Braumalz

Messung Nr.	Meßzeit Uhr	Meßwerte		Wirkungsgrad (%)	Betriebsituation
		Rohgas (mgC/Nm ³)	Reingas (mgC/Nm ³)		
1	2	3	4	5	6
1	10.30	153,0	91,2	40,4	Bis 10.50 Uhr aufheizen mit Brenner 1.
2	11.00	588,7	67,4	88,5	
3	11.20	1.078,3	62,1	94,2	10.50 - 11.58 Uhr Brenner außer Betrieb.
4	11.40	1.567,6	61,5	95,9	
5	12.00	1.305,6	70,5	94,4	11.58 - 12.13 Uhr Brenner 2 in Betrieb.
6	12.20	2.384,2	102,6	95,5	
7	12.45	74,2	37,9	48,9	Chargenwechsel, Trommelheizung außer Betrieb, Abgas-Nachverbrennung in Betrieb.
8	12.55	68,8	26,5	61,5	
9	13.05	168,8	68,7	59,3	12.58 - 13.43 Uhr Brenner 1 in Betrieb.
10	13.25	291,6	68,4	77,1	
11	13.45	1.475,9	65,1	95,4	13.43 - 14.18 Uhr Brenner außer Betrieb.
12	14.00	3.052,4	133,9	95,4	
13	14.20	287,0	33,9	88,2	14.15 - 14.17 Uhr Kühlung durch Wassereindüsung (Trommel zu heiß). 14.18 - 14.32 Uhr Brenner 1 in Betrieb.
14	14.40	1.387,7	38,5	97,0	
15	15.10	32,1	22,5	30,0	Chargenwechsel (Trommel entleert), Trommelheizung außer Betrieb, Abgas-Nachverbrennung in Betrieb (= Blindwert)
16	15.17	30,7	22,5	26,8	

Bier-Brauerei

Zur Verminderung des aus den Sud-Pfannen einer Brauerei in die Atmosphäre entweichenden, insbesondere mit den Geruchs-Inhaltsstoffen des Hopfens beladenen Wasserdampfes wurde durch Teilstromentnahme eine Versuchsanlage errichtet, wie sie in Bild 5 wiedergegeben ist.

Wie zu erwarten war, ergab sich bei den Untersuchungen, daß das Silicagel in den Adsorptionsröhrchen infolge des hohen Wasserdampfgehaltes zu feucht wurde, um eine zuverlässige Adsorption und Desorption zu gewährleisten. Es wurde deshalb den Adsorptionsröhrchen eine Kondensat-Abscheidungs-Einrich-

tung vorgelegt, wie sie aus Bild 6 ersichtlich ist.

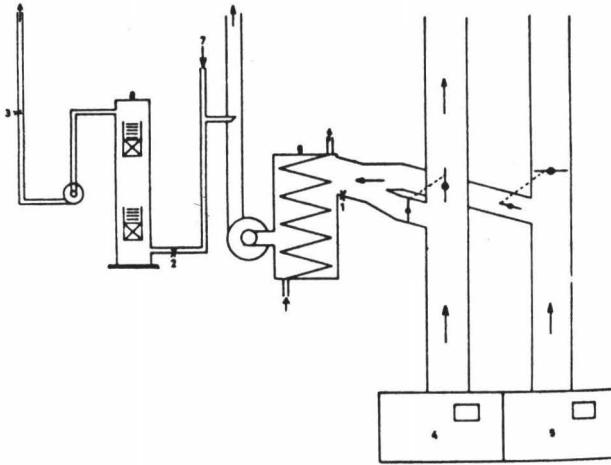


Bild 5: Anlage zur Reinigung der Abluft von Würze-Pfannen zur Herstellung von Bier

- | | |
|--|--|
| 1 Meßstelle Hauptgasstrom (Rohgas vor Kondensator) | 4 Würzpfanne 2 |
| 2 Meßstelle Teilgasstrom (Rohgas vor Drucksprung-Abscheider) | 5 Würzpfanne 1 |
| 3 Meßstelle Teilgasstrom (Reingas hinter Drucksprung-Abscheider) | 6 Wärmeaustauscher (Kondensator) |
| | 7 Falschlufztudosierung über Meßblende |
| | 8 Versuchs-Drucksprung-Abscheider Petersen, 2-stufig |

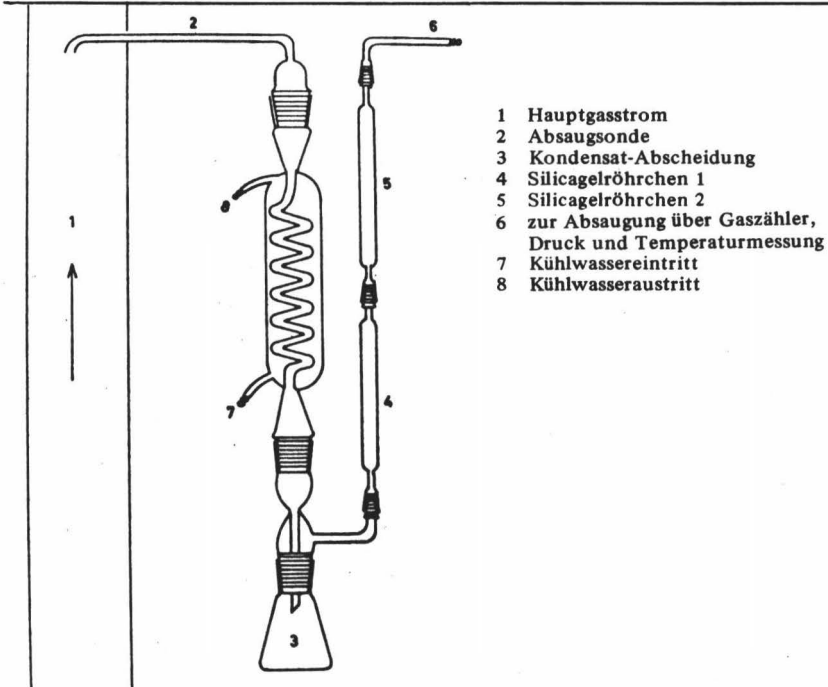


Bild 6: Schlick-Apparatur zur Bestimmung organischer Substanzen in Abgasen mit hohen Wasserdampfgehalten

Nach Überprüfung verschiedener Methoden konnte festgestellt werden, daß zur Bestimmung der Gesamtmenge des im Kondensat gelösten, organisch gebundenen Kohlenstoffs das Verfahren nach *Egli-Schär* am besten geeignet ist.

Die danach aus einer größeren Anzahl von Einzelmessungen erhaltenen Mittelwerte sind in der Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2: Ermittlung der Wirkungsgrade eines Kondensat- und Versuchs-Drucksprungsabscheiders hinter einer Würzpfanne zur Herstellung von Bier

Art der Untersuchung	Meßstellen Nr.				Wirkungsgrad	
	1 Haupt-Gasstrom vor dem Kondens.	1 - +) hinter dem Kondensator	2 Teil - Gasstrom Druckspr.- vor	3 Abscheider hinter	Konden- sator (%)	Drucksprungs- Abscheider (%)
1	2	3	4	5	6	7
1. Kondensat (cm ³ /Nm ³)	1.081,4	729,1	374,3	136,4	32,5	63,6
2. C-Gehalt im Kondensat (mg C/Nm ³)	46,9	29,8	15,3	4,5	36,5	70,6
3. C-Gehalt im Silicagel- Röhrchen (mg C/Nm ³)	60,4	56,0	28,7	24,4	7,3	15,0
4. Gesamt-C- Gehalt (Summe Ziff. 2.+ 3.) (mg C/Nm ³)	107,3	85,8	44,0	28,9	19,9	34,3

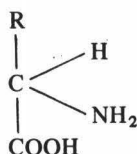
+) rechnerisch aus Spalte 4 ermittelt

Wie aus der Tab. 2 hervorgeht, bewirkt ein Temperatur-Gefälle von 3,8^o C (88,8^o C im Mittel vor und 85,0^o C hinter dem Kondensator) eine Abscheidung in bezug auf Kondensat von 32,5 % und in bezug auf C-Gehalt von 36,5 %.

Obwohl die Dampfdruckkurve des Wassers in diesem Bereich sehr steil verläuft, kann angenommen werden, daß sich bei entsprechend größerem Temperatur-Gefälle wesentlich höhere Abscheide-Wirkungsgrade allein durch Kondensation der Brüden erzielen lassen, so daß möglicherweise auf eine zusätzliche Auswaschung verzichtet werden könnte.

Herstellung von Speisewürze

Alle Eiweißstoffe (Proteine) können mit Hilfe von Säuren, Laugen oder Fermenten nahezu restlos in Aminosäuren umgewandelt werden, wobei die Polypeptidketten unter Aufnahme von Wasser (Hydrolyse) zu einfachen Aminosäuren von der allgemeinen Formel



sowie dunklen Zersetzungsprodukten aufgespalten werden.

Physiologisch betrachtet, haben die Aminosäuren einen erheblichen Nähr-

wert und bilden aufgrund ihres Fleischbrühgeschmackes im allgemeinen die Grundlage bei der Herstellung von Speisewürzen und daraus erzeugter Produkte.

Zur Verminderung des geschilderten, bei der Protein-Aufspaltung entstehenden Geruches wurde einer diesbezüglichen kombinierten offenen Aufschluß- und Neutralisationsanlage ein BIO-Filter der Bauart *Babcock* nachgeschaltet. Das Bio-Filter-Verfahren hat zum Ziel, schädigende und/oder belästigende gasförmige Bestandteile niedriger Konzentration in Abgasen mit Hilfe von Mikroorganismen durch biologischen Abbau in unbedenkliche Stoffe überzuführen.

Die biologische Substanz befand sich in einem, in glasfaserverstärkter Kunststoffausführung erstellten Behälter von 3,5 m Länge, 1,5 m Breite und 0,12 m Höhe (der wirksamen Filterschicht), d.h. einer effektiven Filterfläche von $\sim 5,0 \text{ m}^2$. Da selbst bei einem gut gewartetem Filter dieser Art keine absolute Homogenität in der Filtersubstanz erwartet werden kann, wurde für die meßtechnische Überprüfung die gesamte Filter-Austrittsfläche mit einer Plastikfolie luftdicht verschlossen und in die Mitte der sich aufblähenden Abdeckung ein Kunststoffrohr ebenfalls luftdicht eingefügt. Die an dieser Stelle erfolgte Reingas-Probenahme garantierte somit einen guten Mittelwert über die gesamte Filterabluft.

Bei etwa 30-stündigen Kochungen, während denen folgende Substanzmengen in bestimmten Zeitabständen aufgegeben wurden: 2500 kg Maiskleber, 700 - 1000 kg Weizenkleber, 1500 kg Erdnußschrot, 4600 - 4800 l Salzsäure konz., konnten in Abhängigkeit von den einzelnen Substanz-Aufgaben die nachstehenden Meßergebnisse gewonnen werden:

	minimal (mgC/Nm ³)	maximal (mgC/Nm ³)
Rohgas-Konzentration	20	1445
Reingas-Konzentration (ohne Falschlufft)	16	445
überwiegend jedoch		< 100
Wirkungsgrad bis	75,7 %	
Die gesamte Abgasmenge betrug etwa	1000 Nm ³ /h.	

Fleischkonservenfabrik

Aus diesem Betriebszweig wurde eine Anlage gewählt, wo Schaschlik (= auf Holzspießchen aufgereichte Fleischstückchen, vorwiegend Nieren sowie Leber und Zwiebelscheiben) durch kurzzeitiges Eintauchen in heißes Fett „angebräunt“ wird.

Durch diesen Vorgang werden die Poren des Fleisches weitgehend geschlossen, wodurch bei der nachfolgenden Sterilisation ein die Qualität beeinträchtigender Saft-Verlust verhindert wird.

Die Gar-Kochung des bereits in Konservendosen enthaltenen Produktes erfolgt in einem dampfbeheizten Autoklav.

Da insbesondere beim Eintauchen des in Metallkörben befindlichen Fleisches in die Fritüren fett- und wasserdampfhaltige Emissionen entstehen, ist

an der Rückseite der Fritüren eine Randabsaugung angebracht, welche die Emissionen über ein CEAG-Luftfilter durch ein Blechrohr über Dach des eingeschossigen Gebäudes in die Atmosphäre abführt.

Die bei gleichzeitiger Probenahme vor und hinter dem Filter aus längeren Meßreihen erhaltenen Mittelwerte sind in der Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3: Ermittlung des Wirkungsgrades eines CEAG-Luftfilters hinter Fritüren zur Herstellung von Schaschlik

Betriebssituation	Rohgas (mgC/Nm ³)	Reingas (mgC/Nm ³)	Wirkungsgrad +)
1	2	3	4
1. Fritüre mit altem Fett			
a) beim Frittieren (Tauchen)	30,8	28,1	9,0
b) während des Aufheizens	32,8	22,7	31,0
2. Fritüre mit frischem Fett			
a) beim Frittieren (Tauchen)	32,6	25,6	21,5
b) während des Aufheizens	21,1	19,3	8,8

+) Für eine Beurteilung der Filterwirkungsgrade sind die im Text enthaltenen Ausführungen zu beachten.

Darüber hinaus wurde über eine Frittierperiode die Menge des im Filter abgeschiedenen Fettes durch Differenz-Wägung zu 99,4 g/h ermittelt.

Danach würde sich bei entsprechender Umrechnung folgender Filterwirkungsgrad W ergeben: mittlere Reingas-Konzentration (Mittelwert aus allen Messungen) 24,0 mg C x 714,5 Nm³ Abluft/h = 17,1 g C/h. (3)

Der C-Gehalt des verwendeten Fettes wurde zu 70,9 % ermittelt, somit im Filter abgeschrieben: = 70,5 g/h (was einer Rohgas-Konzentration von 123 mg C/Nm³ entspricht).

$$W = \frac{87,6 - 17,1}{87,6} = \frac{70,5}{87,6} \cdot 100 = 80,4\% \quad (4)$$

Zu dieser erheblichen Differenz ergehen folgende Erläuterungen:

Wie bei den Messungen beobachtet werden konnte, bewirkt das Eintauchen des Fleisches etc. ein starkes Aufschäumen und die zwischenzeitlichen Aufheizperioden ein Aufwallen bis Brodeln des Fettes in den Fritüren, wobei sich eine gewisse Menge kleinerer und größerer Fett-Tröpfchen über der Badoberfläche befindet, die mit der abgesaugten Luft weggetragen werden. Von diesen Fett-Tröpfchen dürfte tatsächlich der größte Teil in dem CEAG-Luftfilter abgeschrieben werden.

Die erhebliche Differenz bei der Wirkungsgrad-Ermittlung des Filters hat ihre Ursache darin, daß diese Fett-Tröpfchen mit der Gesamt-C-Meßmethode nicht erfaßt werden, was deutlich an den Entnahmesonden feststellbar war.

Während die Sonde auf der Reingasseite völlig sauber blieb, belegte sich die Rohgassonde im vorderen Teil mit einer starken Festtschicht, woraus hervorging, daß in gleicher Weise wie auf der Reingasseite auch im Rohgas nur die Gas- bzw. Öldampf-Phase auf das Silicagel gelangte.

Der tatsächliche Gesamt-Wirkungsgrad des Filters dürfte deshalb näher bei 80 % als bei 8,8 bis 31,0 % liegen (Tab. 3).

Es kann allerdings angenommen werden, daß sich in dem Falle, in dem kein derartiges Filter vorhanden wäre, die Emission trotzdem nicht wesentlich vergrößern würde, da die Mehrzahl der mitgerissenen Fett-Tröpfchen zu schwer ist, um von dem Ventilator-Luftstrom bis zur Mündung des Abluftstutzens transportiert und aus diesem ausgeworfen zu werden.

Da jedoch durch das Filter die Fettablagerung auf ein Minimum herabgesetzt wird, ist dieses zumindest geeignet, das Abluftleitungssystem vor übermäßiger Verschmutzung zu schützen.

Hühnerintensivhaltung und Schweinemastbetrieb

Im vorliegenden Falle wurde die Möglichkeit der Stalluftreinigung einer mit 3500 Tieren bestückten Hühnerintensivhaltung untersucht.

Zu diesem Zweck wurde an einem von 7 vorhandenen Stallentlüftungs-Ventilatoren eine Versuchs-Abluftreinigungsanlage angeschlossen, wie sie im Bild 7 wiedergegeben ist.

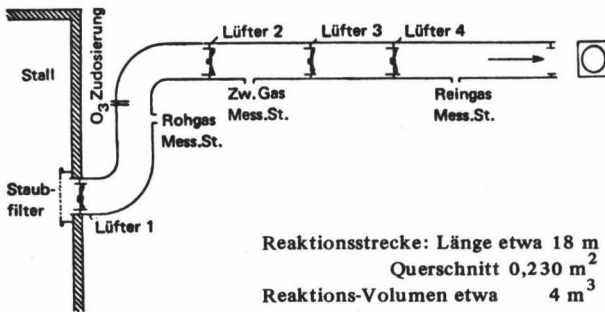


Bild 7: Anlage zur Reinigung der Abluft einer Intensivhühnerhaltung mittels Ozon

Lüfter 1 = Stall-Absaugung	Rohgasmeßstelle = etwa 1,5 m hinter dem Krümmer, etwa 0,5 m vor der Ozon-Zugabe
Lüfter 2 = Misch-Ventilator etwa 3 m hinter Lüfter 1	Zwischenmeßstelle = etwa 0,5 m hinter Lüfter 2
Lüfter 3 = Misch-Ventilator etwa 6 m hinter Lüfter 1	Reingasmessstelle = etwa 1,0 m vor der Mündung der Reaktionsstrecke
Lüfter 4 = Misch-Ventilator etwa 9 m hinter Lüfter 1	

Als Ozon-Erzeuger diente ein DEMAG-Ozonisator P 14 Kwn mit einer Leistung von etwa 10 g O₃/h in 50 Nm³ Luft/h. Die Stallabluftmenge wurde während der Messungen zwischen 200 und 2000 Nm³/h variiert, wodurch sich Kontaktzeiten von 0,1 bis 1,0 min ergaben.

Da sich bei der Zersetzung des als Geruchsquelle hauptsächlich in Betracht kommenden stark eiweißhaltigen Kotes der Tiere im wesentlichen Ammoniak und Amine, ferner in geringerem Ausmaß schwefelhaltige Verbindungen, Thio- und Fettsäuren, einschließlich ihrer Derivate, sowie andere nicht näher zu definierende Abbauprodukte bilden, wurde hier außer auf die Gesamtmenge organischer Verbindungen (Gesamt-C) noch spezifisch auf die genannten Haupt-Geruchskomponenten geprüft.

Auf die Wiedergabe der sehr zahlreichen, aus umfangreichen Messungen er-

haltenen Werte kann deshalb verzichtet werden, da bei allen Versuchen ein Oxydations-Wirkungsgrad praktisch nicht feststellbar war.

Dieselben negativen Resultate wurden auch mit einer analogen Versuchsanlage bei einem mit etwa 500 Tieren besetzten Schweinemastbetrieb erzielt. Am Ende der relativ langen Reaktionsstrecke waren noch 70 - 90 % des eingebrachten Ozons vorhanden. Die nicht mehr nachweisbaren 10 - 30 % O₃ dürften dabei auf natürlichem Zerfall beruhen. Eine Reaktion mit den Geruchskomponenten kann aufgrund der weitgehend übereinstimmenden Roh- und Reingas-Konzentrationen nicht angenommen werden.

Pommes-Frites-Kocherei

Zur Reinigung der aus den Fritüren entweichenden Abluft, die neben Wasserdampf und Fett geruchsintensive Protein-Abbauprodukte enthält, ist einer derartigen Anlage eine ähnliche Abluftreinigungs-Vorrichtung nachgeschaltet, wie sie im Bild 5 dargestellt ist (Kondensator und Drucksprungabscheider).

Die Untersuchungen zur Ermittlung des Wirkungsgrades sind noch nicht abgeschlossen, weshalb eine Aussage darüber zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht möglich ist.

Erfahrungen bei der Bekämpfung belästigender Gerüche

Dr. R. Huch

Abluftreinigung bei Trockenanlagen für Nebenprodukte der Stärkeindustrie.

Die Rückstände der Reis-, Mais- und Kartoffelstärke werden als Futtermittel oder zur Herstellung von Speisewürze verwendet. Um den Transport zu erleichtern und um sie haltbar zu machen, werden sie getrocknet. Hierzu können dampfbeheizte Röhrenbündeltrockner oder mit Rauchgasen beheizte Stromtrockner dienen. Neben dem Wasserdampf enthalten die Abgase Stäube, Aerosole und gasförmige Verunreinigungen, so daß die Umgebung solcher Anlagen stark durch Gerüche belästigt werden kann. Nachgewiesen wurden im Abgas z.B. Olefine, Nitrile, Isonitrile, Fettsäuren, Ester, Aromaten und sehr wenig Amine.

Die ausgeführte Versuchsanlage wurde für eine Abgasmenge von 14 000 Nm³/h projektiert. Sie besteht aus:

1. zwei Röhrenbündeltrockner für Futtermittel;
2. einem Düsenwaschturm zur Staubabscheidung mit Hilfe des Kondensations-effektes, verbunden mit einer Tropfenabscheidung über Matten aus Edelstahl; je Stunde werden bis zu 10 m³ Betriebs- oder Frischwasser benötigt;
3. der Brennkammer mit Erdgasheizung zur Vorwärmung des Abgases mit Teilverbrennung und Aerosolverdampfung;
4. dem Kontaktofen mit „Wabenkatalysatoren“ aus Al₂O₃ und 0,1 % Pt-Auf-lage; die Betriebstemperatur liegt bei mehr als 420° C und wird je nach Wärmebedarf des nachgeschalteten Trockners nach oben hin reguliert.
5. Dieser Trockner ist ein Stromtrockner und wird mit Maiskleber beschickt, dessen Wasser durch die Wärmeenergie des nachverbrannten Abgases verdampft wird. Bei dieser Trocknung entsteht ein Abgas, das noch Staub und ein Aerosol enthält, welches offensichtlich die hier auch emittierten Geruchsstoffe trägt und in den Zyklonentstaubern für die Produktabscheidung nicht mit abgeschieden wird.
6. Der anschließende Venturiwascher wird mit 30 m³/h Wasser betrieben; der Taupunkt von 72° C wird dabei nur unwesentlich erniedrigt, so daß die Gaswäsche kaum eine Rolle spielt, die Aerosole aber gut abgeschieden werden. Als Tropfenabscheider dient ein Zyklon.

Am Eingang des Abluftwäschers wurden 115 bis 177 mg/Nm³ Kohlenstoff gemessen, hinter der Gas-Brennkammer 49 bis 79 und hinter dem Kontaktofen nur noch 5 bis 10 mg C/Nm³. Der Wirkungsgrad der Gesamtanlage lag trotz der niedrigen Eingangskonzentration also zwischen 92 und 95 %. Kontakttemperaturen unter 400° C führten leicht zu Störungen, so daß ein Reaktivieren über 500° C nötig war. Es konnte abgeschätzt werden, daß in der dem Kontaktofen vorgeschalteten Brennkammer schon etwa 40 % des Kohlenstoffs

oxydiert und durch die Waschanlage 20 % abgeschieden werden.

Verfahren zur Verminderung des Geruchsstoffauswurfes bei einer Großanlage zur Vorbratung von Pommes-Frites.

Gegen eine Vorbraterei von Pommes-frites wurden Beschwerden über Geruchsbelästigungen vorgebracht. Ihre Ursache war der Auswurf von Fetten und die bei der Badtemperatur von 140 bis 150° C flüchtigen Bestandteile der Kartoffeln sowie der Zersetzungsprodukte. Die LIB plante und untersuchte eine kombinierte Anlage zur Kondensation der Brüden und der organisch-chemischen Substanzen bzw. deren physikalische Auswaschung mit Hilfe des Kondensates. Die Kondensationswärme wird für die Aufheizung des Betriebs-, Bade- und Heizungswasser genutzt.

Im Kondensator, einem liegenden Röhrenwärmeaustauscher, wird der größte Teil der Brüden niedergeschlagen, und zwar gemeinsam mit Fett und sonstigen organischen Bestandteilen. Wasser und Abgas werden im Gegenstrom geführt, so daß die Eingangs- und Ausgangstemperaturen für das Wasser bei 10 bis 15° C bzw. 70 bis 80° C und für die Brüden bei 102° C bzw. < 60° C liegen. Stündlich fallen 1 800 m³ Brüden mit einem Taupunkt von 89° C an, so daß bis zu 8 m³/h Wasser aufgeheizt werden können.

Die abgekühlten, aber noch Nebel enthaltenden Brüden werden in einen Drucksprungsabscheider geführt und hier mit Kondensat besprüht und gewaschen. Das hier aus dem Nebel gebildete Kondensat gelangt in den Sumpf des Wäschers und ersetzt hier laufend eine entsprechend abfließende Wassermenge, so daß die organische Substanz, die zum Teil obenauf schwimmt, laufend abgezogen wird.

Analytisch wurden im Rohgas etwa 360 mg C/Nm³, im Gas zwischen Kondensator und Abscheider etwa 70 mg C/Nm³ und im Reingas etwa 50 mg C/Nm³ gemessen.

Ozonisierung der Abluft aus Tierintensivhaltungen.

Die Haltung von Tieren, wie Schweinen, Hühnern und Rindern, in relativ großen Ställen und die immer engere Vermischung von Wohn- und landwirtschaftlich genutzten Betriebsflächen führt zu häufigen Beschwerden über die Geruchsstoffemissionen aus Stallungen. Deshalb sind Reinigungsverfahren sehr gesucht, die auf niedrige Schadstoffkonzentrationen gut wirken. Ozon wird in Analogie zur Wasseraufbereitung wegen seiner großen Reaktionsfreudigkeit oft empfohlen.

Ozon ist aber sehr giftig und wird bekanntlich in niedrigen Konzentrationen trotz seiner in der Atmosphäre geringen Stabilität nur sehr langsam abgebaut. Wegen der relativ geringen Stoßwahrscheinlichkeit mit den ebenfalls in niedriger Konzentration vorliegenden Schadstoffmolekülen dürfen aus kinetischen Gründen nur langsame Reaktionsgeschwindigkeiten erwartet werden. Das gilt selbst für sehr instabile, also reaktionsfreudige Partner. Trotzdem berichten Laien und manchmal sogar Fachleute über günstige Effekte, so daß gerade bei sehr verdünnten Gasen und großen Abluftmengen besondere wirtschaftliche Vorteile gegeben sein sollten, wenn tatsächlich diese günstigen Wir-

kungen objektiv nachgewiesen werden können.

Deshalb sollte an praktischen Beispielen nachgewiesen werden, wie hoch die analytisch bestimmbaren Umsetzungsgrade sind, um endlich objektive Ergebnisse vorweisen zu können. Behandelt wurde die Abluft je eines Hühner- und Schweinestalles. Als charakteristische Größen wurden u.a. Ozon mit Gasprüföhrchen der Firma Dräger, Lübeck, organisch gebundener Kohlenstoff und basische Stickstoffverbindungen gemessen. Das Ozon wurde im scharf getrockneten Luftstrom durch stille elektrische Entladung zwischen Platten erzeugt.

Beim Hühnerstall schwankte die Eingangskonzentration an organischen Kohlenstoffverbindungen entsprechend einem Kohlenstoffgehalt von 3 bis 7 mg C/Nm³. Für die basischen Stickstoffverbindungen lagen die Werte bei einem Stickstoffgehalt von 7 bis 11 mg N/Nm³. Bei Behandlungszeiten von 0,1 bis 1 min wurden im Reingas keine signifikant anderen Werte gefunden, obgleich die Ozonkonzentrationen relativ hoch lagen und 5 bis 33 mg/Nm³ betragen. Sie verringerten sich ebenfalls nicht signifikant.

Diese Versuchsbedingungen sind für die Reinigung einer Stallabluft wirtschaftlich sicher nicht tragbar. Da auch kein Erfolg erzielt wurde, dürfte bewiesen sein, daß das Verfahren unbrauchbar ist. Um aber ausreichende praktische Beweise zu erhalten, wurde der Versuch bei einem Schweinestall unter modifizierten Bedingungen wiederholt.

Hier wurde die Abluft 0,24 min lang mit 40 mg O₃/Nm³ behandelt. Als charakteristische Leitsubstanz wurden wiederum die Gehalte an Aminen und Ammoniak zu 4,3 bis 5,8 mg N/Nm³ gemessen. Zwischen Rein- und Rohgas bestanden hier auch keine signifikanten Unterschiede. Gelegentliche Abweichungen konnten durch Kondensationseffekte an der Reaktorwand gedeutet werden. Bei der Kombination der Ozonisierung z.B. mit einer Wasserwäsche kann selbstverständlich mit allen Reaktionen gerechnet werden, die aus der Wasserchemie und -aufbereitung bekannt sind.

X Geruchsbekämpfung mittels aktivem Sauerstoff durch Bestrahlung mit UV-Licht

Die Bestrahlung von Abgasen mit UV-Licht kann als Variante einer Ozonbehandlung betrachtet werden. Hier soll das durch Strahlung angeregte Sauerstoffatom oder -molekül bevorzugt direkt mit den Geruchsstoffen reagieren, weil es in „*statu nascendi*“ sehr aktiv ist. Trotzdem ist dieser Reaktionsweg sehr unwahrscheinlich. Die Stoßzahl der Geruchsstoffe in niedriger Konzentration mit den wenigen in der Zeiteinheit gleichzeitig vorhandenen angeregten Sauerstoffpartikeln ist nämlich sehr gering. Diese können viel eher mit Sauerstoff- oder Stickstoffmolekülen unter Ozon- oder Stickoxidbildung reagieren. Soweit die Geruchsstoffe durch die UV-Bestrahlung also nicht direkt selbst angeregt werden und dann mit dem Sauerstoff der Luft reagieren können, ist dieses Verfahren als Variation einer Ozonbehandlung der Abluft zu betrachten. Trotzdem wurde es zusätzlich geprüft, um auch zunächst unwahrscheinliche Reaktionswege durch die praktische Erfahrung zu testen. Um vergleichbare Verhältnisse mit der Ozonbehandlung zu erzielen, wurden die Versuche in demselben Hühner- und Schweinestall durchgeführt.

Die Bestrahlungskammer maß $1,25 \times 2,40 \times 2,0 \text{ m}^3$ und enthielt 32 Strahler von je 50 W Leistung. Beim Hühnerstall lag die größte Verweilzeit des Abgases in der Strahlkammer bei 100 sec. Das Abgas enthielt etwa 2 bis 3 mg C/Nm^3 an organisch gebundenem Kohlenstoff und etwa 5 bis 6 mgN/Nm^3 in Form basischer Stickstoffverbindungen.

Bei diesen Versuchen zeigte zwar die gesamte Anlage eine mehr oder weniger große Wirkung, jedoch war diese bei Blindversuchen, also ohne Betrieb der Bestrahlungsröhren, nicht signifikant anders. Die große Verweilzeit, die Unterschreitung des Taupunktes in der im Freien stehenden Anlage bei kaltem Wetter und das ungünstige Verhältnis von Kammervolumen und -fläche hatten nachweislich zur Kondensation von Wasserdampf geführt. In diesem Kondensat wurden die Schadstoffe zum Teil abgeschieden, wie sich analytisch feststellen ließ. In der kondensierten Phase ist natürlich auch ein gewisser Abbau durch Ozon nicht ausgeschlossen.

Um diese Nebenwirkung der Bestrahlungskammer zu eliminieren, wurden die Versuche beim Schweinestall etwas modifiziert. Die Bestrahlungskammer wurde abgedeckt und so vor direktem Einfluß der Witterung geschützt. Die Analysen zur Feststellung der Bestrahlungswirkung wurden nur am Ende der Kammer durchgeführt. Die Vergleichswerte für die Errechnung des Wirkungsgrades wurden dabei dadurch erhalten, daß die Kammer abwechselnd mit und ohne Bestrahlung betrieben wurde. Die Eingangskonzentrationen wurden nur zur Kontrolle des gleichmäßigen Betriebes, nicht zur Ermittlung von Wirkungsgraden herangezogen. Bei Konzentrationen für den Kohlenstoff von 4 bis 6 mgC/Nm^3 und für den basischen Stickstoff von 3 bis 5 mgN/Nm^3 fanden sich keine signifikanten Unterschiede für beide Betriebsarten. Damit dürfte endgültig feststehen, daß weder durch die direkte Ozonbehandlung noch durch die UV-Bestrahlung die Stallabluft mit wirtschaftlich tragbaren Mitteln zu reinigen ist. Wenn allerdings die biologische Fäkalienzersetzung durch diese Verfahren unterdrückt werden soll, ist unbedingt dafür zu sorgen, daß weder Mensch noch Tier durch Ozon gefährdet werden.

Abluftreinigung beim Kochen und Eindampfen von Bierwürze.

In einer dampfbeheizten Sudpfanne von 35 m^3 Inhalt wird die mit Hopfen versetzte Bierwürze gekocht, so daß in etwa 100 min $3,5 \text{ m}^3$ Wasser verdampfen. Um diese Brüden abzuführen, werden etwa $2\,000 \text{ m}^3$ Luft während des Prozesses durch die Pfanne geleitet. Luft und Wasserdampf schleppen verflüchtigte organische Substanzen mit, die durch ihren Geruch die Nachbarschaft stark belastigen können.

Zur Abscheidung dieser Geruchsstoffe regte die LIB Waschversuche an, die an einem Zweigstrom von $100 \text{ m}^3/\text{h}$ des Abgases durchgeführt werden. Zur Kondensation und nebelförmigen Abscheidung des Wasserdampfes wurden zunächst $30 \text{ m}^3/\text{h}$ kalte Raumluft hinzugesetzt. Anschließend geschah eine weitere Abkühlung in einer Füllkörpersäule von 1 000 mm Höhe und $200 \text{ mm } \phi$, in der Raschigringe von 25 mm mit Wasser berieselt wurden. In einem 2-stufigen Abscheider der Firma Petersen, Wiesbaden, wurden dann die Nebel und damit auch die Geruchsstoffe niedergeschlagen. Die Kondensation in der Füll-

körperschicht verminderte den Gehalt an organischen Kohlenstoffverbindungen um etwa 30 % bei einer Erniedrigung des Taupunktes von $88,8^{\circ}\text{C}$ auf 85°C . In der 1. Stufe des Drucksprungsabscheiders wurden von dem Rest etwa 50 % abgeschieden. Der durchschnittliche Gesamtwirkungsgrad lag bei etwa 75 %. Die Eingangskonzentrationen für Kohlenstoff lagen bei 100 bis 150 mg/Nm^3 . Die Kondensation, verbunden mit einer sehr guten Nebelabscheidung, ist für die Wirkung verantwortlich, die durch Einsatz von Bleichlauge nicht verbessert werden konnte.

Chemikalienbehandlung von Fäkalien.

Fäkalien zur Unterdrückung von geruchsintensiven Zersetzungsreaktionen mit Oxydationsmitteln zu behandeln, ist nicht neu. Erinnert sei an die Verwendung von Chlorkalk oder auch an eine gute Durchlüftung, z.B. in Oxydationsgräben oder anderen Kläreinrichtungen.

Um den Beschwerden über eine Nerzfarm zu begegnen, wurden die Anwendungsmöglichkeiten u.a. von Kaliumpermanganat untersucht. Diese Substanz ist auch von einem Laien gut zu handhaben und stört weder Mensch noch Tier durch einen Eigengeruch.

Zunächst wurde gefunden, daß für eine wirtschaftlich interessante Anwendung die Fäkalienablage aus grobem Sand bestehen muß. Mutterboden, Stroh, Sägemehl und ähnliche Unterlagen sind wegen der notwendigen relativ großen Menge an Chemikalien unzweckmäßig. Durch die Sandstreu allein konnte die Emission an Stickstoff in Form basischer Verbindungen von etwa 80 mg N/h und Tier auf etwa 22 mg N/h und Tier gesenkt werden. Das Begießen der Lagerflächen unter den Ställen alle 2 Tage mit einer 1 %igen Lösung von Kaliumpermanganat verringerte diese Emission weiter bis auf etwa 12 mg N/h und Tier. Dabei entfielen etwa 5 g Permanganat jeweils auf 1 m^2 . Die Sandschicht war etwa 3 cm hoch. Die gesamte Emission der entsprechenden Substanzen sank damit um etwa 85 %.

Der untersuchte Stall war mit etwa 3 000 Tieren belegt, die in hängenden, nur überdachten Drahtkäfigen gehalten wurden. Ohne Behandlung mit Kaliumpermanganat wurden hier stündlich etwa 3 g Trimethylamin emittiert, während der Behandlung nur noch $0,4\text{ g}$. Die Wirkung war in der Umgebung des Stalles durch Geruchsproben deutlich wahrnehmbar. Wenn auch Trimethylamin, wie sich aus der Geruchsqualität feststellen ließ, nicht die einzige geruchsintensive Verbindung der Stallabluft ist, so ist doch die Bestimmung der basischen Substanzen in der Abluft offensichtlich für die Beurteilung besser geeignet und objektiver als organoleptische Untersuchungen.

Neutralisation belästigender Geruchsquellen

Obering. Ing. (grad.) H. Arsovic

Im Jahre 1967 sind mit Bundesmitteln umfangreiche Versuche über den Einsatz von Ozon zur Geruchsneutralisation von Abgasen einer Papier-Beschichtungsanlage durchgeführt worden.

Es handelte sich um Versuche, die an der Maschine durchgeführt wurden. Der Luftstrom wurde im Beipañ entnommen, der stündliche Durchsatz der Anlage betrug 1000 m³.

Die vom IWL Köln festgestellten mittleren Wirkungsgrade betragen bei einer Hartpapier-Einlage mit einem Rohgas von 3,68 g/m³ Phenol, 2,82 g/m³ Methanol und Spuren von Formaldehyd: Gesamt C = 85,3 %, Gesamt-Phenol = 88,0 %, Formaldehyd = 87 %, Lösungsmittel 85 %. Bei zwei anderen Papieren, einer Vorlackierung und einer Nachlackierung, lagen die organischen Rohgas-Belastungen zwischen 2 und 6,5 g C/m³, die Gesamt-Wirkungsgrade der Versuchsanlage sind in Tab. 1 enthalten.

Tabelle 1: Stufen- und Gesamt-Wirkungsgrade der Versuchs-Ozonisierungsanlage in bezug auf Gesamt-Kohlenstoffzahl und organische Lösungsmittel

Art des Beschichtungsmaterials	Abluft-Komponente	Rohgas	im Kühlwasser ab- geschieden	Reingas	Kühlwasser %	Wirkungsgrad	Gesamt %
		(g/Nm ³)	(g/Nm ³)	(g/Nm ³)		Ozo- nisie- rung %	
1	2	3	4	5	6	7	8
Hartpapier 214/2063 Vorlackie- rung	a) Gesamt- Kohlen- stoffzahl	6,510	2,010	1,394	30,4	69,0	78,6
	b) Äthanol + Aceton	4,335	2,665	0,498	61,4	70,0	81,5
Hartpapier 214/2063 Nachlackie- rung	a) Gesamt- Kohlen- stoffzahl	2,017	0,681	0,804	33,9	39,8	60,1
	b) Methanol + iso-Pro- panol	1,990	1,305	0,363	65,6	47,0	81,8
	c) Toluol	2,385	0,474	0,470	19,9	75,4	80,3

Die Wirkungsgrade lagen in Größenordnungen, wie sie nicht zu erwarten waren. Insbesondere die Umsetzungen von Äthanol-Aceton mit über 80 %, Methanol und iso-Propanol bei 82 % und Toluol bei 80 % waren relativ gut.

Bei diesen Versuchen hat es sich aber auch gezeigt, daß für bestimmte Kohlenwasserstoffe der Einsatz von Ozon (O₃) allein keinen Erfolg verspricht, sondern daß Ozon immer nur eine von mehreren Verfahrensstufen sein kann.

Ozon hat sich für eine ganze Reihe von organischen Geruchsstoffen als das Mittel der Wahl erwiesen, wenn folgende Voraussetzungen erfüllt sind:

1. Der organische Geruchsträger muß mit Ozon reagieren.
2. Es muß sich um geringe organische Belastungen im Abgas handeln.
3. Es sind große Abgasvolumina zu reinigen.

Von diesen Erkenntnissen ausgehend, wurde eine Abluft-Geruchsneutralisierung in einer Margarinefabrik an einer Anlage versucht, in der Kokosflocken, Lein- und Ölsaaten bei leicht erhöhter Temperatur in Unterdruck-Kolonnen extrahiert werden.

Der Unterdruck wird mit sog. Fallwasser erzeugt. Die anfallenden Fallwasser-Mengen liegen im Bereich von 3stelligen Kubikmeterzahlen je Stunde. Dieses Fallwasser wird im Kreislauf geführt, wobei es eine Absetz-Stufe und eine zwangsbelüftete Kühl-Stufe passiert.

Die Geruchsbelästigung aus der Absetz-Stufe und aus der Kühlanlage ist erheblich. Die Geruchsträger lassen sich gaschromatographisch in einem Xylolextrakt des Fallwassers quantitativ nachweisen, als Geruchskomponenten treten verschiedene Stoffe (Peaks) - in Bild 1 als a, b, c, d, e und f gekennzeichnet auf.

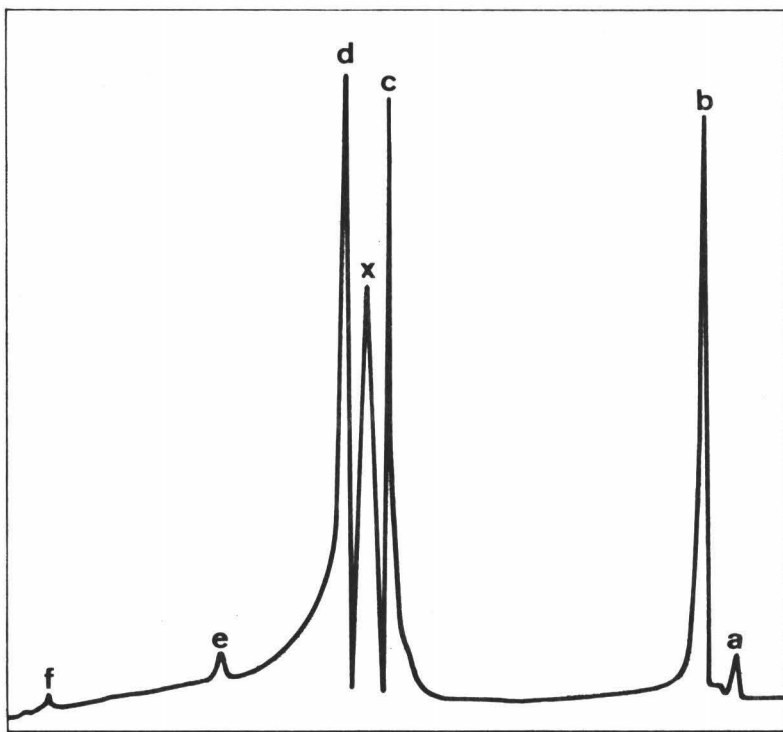


Bild 1: Gaschromatogramm eines unbehandelten Xylolextraktes von Fallwasser aus Margarinefabrik

a, b, c, d, e und f Geruchsträgerpeaks; x - Xylol

Bei Behandlung der Fallwässer mit 30 mg O₃/l sind die Peaks a) und b) völlig verschwunden, c) ist wenig verändert, d) ist auf die Hälfte reduziert, e) und f) sind um 3/4 reduziert; eine Begasung mit 60 mg O₃/l reduziert die Geruchsträger noch weiter, hier bleibt merklich nur noch d) zurück und e) in Ansätzen, während a), b), c) und f) nicht mehr zu identifizieren sind.

Bei Fortsetzung der Oxydation nach erfolgter Geruchsneutralisation, d.h. über 60 mg O₃/l hinaus, werden auch die 2 noch verbliebenen Peaks restlos abgebaut, gaschromatographisch läßt sich aber die Entstehung einer neuen Verbindung deutlich nachweisen. Selbst bei stärkster Oxydation (240 mg O₃/l) tritt CO₂- und H₂O-Bildung nur in geringem Umfang ein, die geruchlosmachende Wirkung des Ozons ist überwiegend in der Spaltwirkung von Kohlenstoffmehrfachbindungen zu suchen.

In einer Margarinefabrik im Staate New Jersey bot sich Gelegenheit, den Abbau von Geruchsträgern aus einer Heiß-Extraktion zu studieren.

Bei den hier anfallenden Wässern, den sogen. *Hotwell*-Wässern, beginnt die Geruchsschwelle bei 1 : 8, nach Behandlung mit Ozon fällt sie aber relativ schnell auf 1 : 0,5; ähnlich verhält sich *Odors-Hotwell*-Wasser, bei dem die Geruchsschwelle mit 1 : 10 beginnt und rasch auf 0,5 fällt. Tab. 2 gibt die einzelnen Geruchsschwellenwerte in Abhängigkeit vom Ozonverbrauch an.

Tabelle 2: Einsatz: 300 ml Wasser = 350 mm Füllhöhe
Ozonmenge: 7,9 mg/Liter Luft bei 120 l/h
Temperatur: 20° C.

„Typical-Hot-Well-Water“			„Odoros-Hot-Well-Water“		
Ozonverbrauch %	mg/l	Geruchsschwelle	Ozonverbrauch %	mg/l	Geruchsschwelle
unbehandelt		1 : 8	unbehandelt		1 : 10
81,0	10,0	1 : 5	83,5	11,2	1 : 6
78,5	20,7	1 : 3	82,0	21,6	1 : 3,5
69,6	39,0	1 : 1	78,5	42,6	1 : 1,5
57,0	54,0		57,0	60,3	1 : 1
26,5	61,0	1 : 0,5	52,0	70,8	
21,5	66,6		43,0	82,3	1 : 0,5
17,7	71,3		39,2	92,6	
17,7	76,0		30,3	101,1	
16,4	80,3		26,6	108,2	
16,4	84,7		24,0	114,5	

Im Wasser wurden bestimmt: Oxydierbarkeit—

- „Typical“ — 17 200 mg/l KMnO₄-Verbrauch
- „Odoros“ — 12 600 mg/l KMnO₄-Verbrauch

Während der Behandlung mit Ozon konnte festgestellt werden:

1. Deutliche Aufhellung,
2. Nachlassen der Trübung,
3. Verschwinden des typischen Geruches.

Ein gleichstarker Abfall des Geruchsschwellenwertes konnte auch bei sehr stark organisch belasteten Abwässern mit Anfall-Temperaturen um 85 bis 93° C beobachtet werden.

Abwässer von Talg- und Fettschmelzen wurden mit Ozon und Chlor behandelt. In Deutschland gibt es ungefähr 50 derartige Betriebe. Die Geruchsbelästigung kommt insbesondere aus den Fabrikationsrückständen, die in Form von Brüden und Schlamm aus den Separatoren und Kondensatoren anfallen; die Geruchsschwelle dieser Abwässer liegt bei 1 : 6000. Eine direkte Behandlung mit Chlor allein läßt den Geruchsschwellenwert maximal auf 1 : 1200 sinken, die Chlor-Behandlung allein genügt demnach nicht. Durch Ozon-Behandlung allein (allerdings mit äußerst hohem Verbrauch) sinkt der Geruchsschwellenwert auf 1 : 250. Die beste Wirkung hat die Kombination von Chlor und Ozon. Sie läßt die Geruchsschwelle auf einen Wert von 1 : 50 fallen. Die graphische Darstellung dieser Versuchsreihe ist in Bild 2 wiedergegeben.

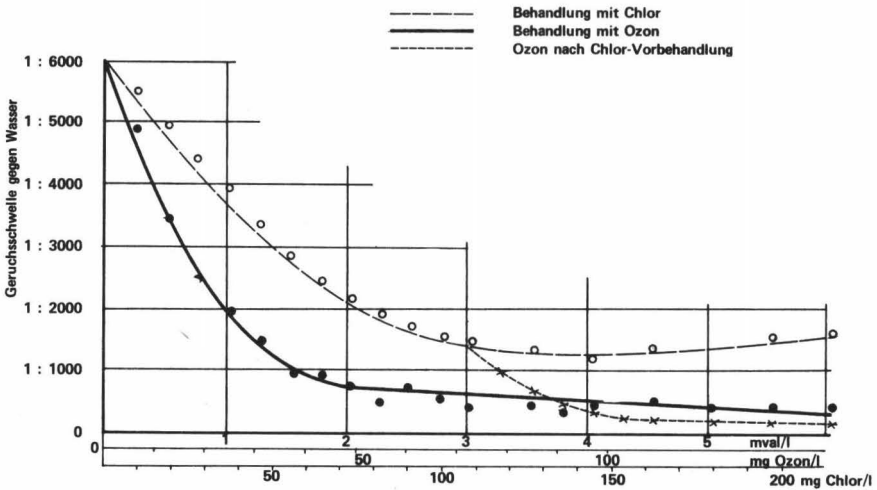


Bild 2: Beeinflussung der Geruchsintensität von Schmelzwasser aus Separator

Die gleichen typischen Kurven erhält man bei der Behandlung von Schlammwässern aus dem Fettabscheider einer Fettschmelze. Auch hier beginnt die Geruchsschwelle bei über 1 : 7000 sehr schnell zusammenzubrechen, bei einer Chlor-Behandlung steigt der Geruch nach einem Minimum wieder um mindestens 1 : 500, d.h. letztendlich bricht Chlor aus, wohingegen die Misch-Behandlung von Chlor und Ozon den gewünschten Erfolg bringt. Nach dem gleichen Verfahren ist man auch bei den außerordentlich ekelerregenden Gerüchen von Abdeckereien vorgegangen. Auch hier erwies sich die Kombination von Chlor und Ozon als Mittel der Wahl.

Als außerordentlich belästigend und ungelöstes Problem gelten bis heute die Abluft-Fahnen von Elektrophorese-Anlagen.

Bei der Elektrophorese wird wasserlöslicher Lack auf Metallteile gesprüht. Diese besprühten Teile kommen in Einbrennöfen, die durchschnittlich 20 bis 50 m Kettenlänge haben. In diesen Brennkammern wird das Wasser mit den flüchtigen Anteilen verdampft, und die Farbpigmente werden auf der Oberfläche eingebrannt. Die Abluftmenge derartiger Anlagen liegt je Brenn-Einheit zwischen 5000 bis 7000 Nm³, die Abgastemperatur bei 110 bis 120 °C.

Die Ofen-Rohgase enthalten eine größere Menge von außerordentlich schwierig zu identifizierenden Kohlenwasserstoff-Verbindungen, das Gaschromatogramm dieses Abgases weist eine Vielzahl von Peaks auf.

Der Ozon-Behandlung wurden 2 aufeinander abgestimmte Waschstufen vorgeschaltet. Besondere Sorgfalt wurde dem pH-Wert gewidmet; entsprechend dem zum Einsatz kommenden EPV-Lack wurde im nassen Bereich voroxydiert.

Bei einer Abluftmenge von 6300 Nm^3 , einem Einsatz von 70 g O_3 und einer Reaktionszeit von ungefähr $3,5 \text{ sec}$, war nach Feststellung des Landesinstituts für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, Karlsruhe, am Ausgang der Reaktionsstrecke auf dem Dach, in der Abluft-Fahne der typische Geruch kaum mehr festzustellen.

Im Gaschromatogramm des Reingases traten die für den Geruch verantwortlichen Peaks nicht mehr auf.

In einer großen Schweineborsten-Trocknerei, in der mit Frischluft bei Temperaturen von nicht mehr als 25°C über Außenlufttemperatur getrocknet wird, werden sehr große Luftmengen durchgesetzt, die Belästigung in der Umgebung ist erheblich.

Bisherige Versuche haben ergeben, daß durch Anreicherung der Trockenluft mit Spuren von Ozon dieser Geruch praktisch nicht mehr wahrnehmbar ist.

In einer süddeutschen Tierkörperbeseitigungs-Anstalt laufen z.Z. Versuche mit dem Ziel festzustellen, welche Abgasreinigungsverfahren für TKV geeignet sind. Zum Einsatz kommen Neutralwäsche, saure Wäsche, basische Wäsche, Chlor in flüssiger und Gas-Phase, Bio-Filter, Ozon in der Abluft und im Abwasser.

Nach dem Vergleich der Systeme wird eine Optimierung der Verfahren angestrebt.

Abbau geruchsintensiver Stoffe durch Biofilter

Dipl.-Ing. F. Lachnit

Herkunft von Tier- und Pflanzenkörpern

- a) Ausscheidungen lebender Organismen: Exkremete, Tierkörperausdünstungen, Kottrocknungsanlagen, Absauganlagen in der Klärtechnik z.B. an Tropfkörpern.
- b) Tierkörperverarbeitung: Fleisch- und Knochenkocherei (Wrasen) und -Trocknung, Fischmehlfabrikation, Felle- und Tierhäutebehandlung, Borstendarren.
- c) Pflanzliche Stoffe: Nahrungsmittelaufbereitung, Gewürzkuchen, Konservierungsprozesse, Wrasenbeseitigung von Großküchen bis zur Haushaltsküche.
- d) Organische Stoffe der Petrochemie: Ausdünstungen von wasserlöslichen Komponenten, wie z.B. Benzole, Phenole, Nichtaromaten, C₇ bis C₁₀.

Der Abbau von organischem Material

Bakterien und Bodenpilze und zum Teil Amöben bauen die organischen Verbindungen als energiespendende Nahrung ab. Als Endprodukt entstehen Salze und einfachste energiearme Moleküle, die nicht mehr geruchsaktiv sind.

Die Struktur der Geruchsstoffe erstreckt sich vom Grobmaterial (Wrasen) über Aerosole und Gasmoleküle aller Größen.

Grobstoffe, die einfacher durch waschbare Plattenfilter erfaßt werden können, sollten vorabgeschieden werden.

Dem Biofilter sind im Interesse einer rationellen Auslegung die schwer greifbaren Geruchsstoffe vorzubehalten. Derart erfaßt man das größte Geruchsstoffvolumen, welches gleichzeitig ein geringes Feststoffquantum darstellt. Die Filterkapazität bleibt lange erhalten, da die Anreicherung mit Zerfallsprodukten nur langsam eintritt; in TKV-Anstalten kann z.B. mit 1 Jahr Gebrauchsdauer des Filterguts gerechnet werden.

Der Abbau vollzieht sich im wesentlichen an Feststoffgrenzflächen, jedoch innerhalb des Wasseranteils der Filtererde. Der Wasseranteil kann in einen aktiven und in einen passiven Teil getrennt gedacht werden. Letzterer liegt als Reserve weit im Inneren der Strukturkörper des Filterguts, nimmt nicht an Oxydationsvorgängen teil, dient jedoch als Salzspeicher.

Die Definition eines aktiven Wasseranteils ist zweckmäßig, damit auf dieser Grundlage die Stoffumsätze gemäß den bekannten Abwasserklärprozessen bemessen werden können, die bekanntermaßen bis zu den mineralisierten Endprodukten führen (z.B. „Vollreinigung“ 25 mg/l - 3 Std.).

Filtermasse

Verschiedene Erdarten werden zusammen mit Strukturverbesserern und Mikro-kulturen vermischt, um optimale Leistungsfähigkeit zu erreichen. Die Mischung geschieht in einer bestimmten Reihenfolge, damit die Komponenten, in der richtigen Weise strukturiert, aneinander gelagert werden (einfaches wahlloses Mischen führt zum Verklumpen und zur Aussonderung von Komponenten).

Die Zusammensetzung bewirkt folgende Eigenschaften:

1. Hohes Wasserspeichervermögen, adsorptiv 60 - 70 %.
2. Rieselfähigkeit bei höchstem Wassergehalt (kein Verkleben, auch nach langer ger Bettlagerzeit, kein Selbstverdichten durch nachgiebige pflanzliche Anteile).
3. Große innere Oberfläche.
4. Gute Luftdurchlässigkeit für dicke Schichten.
5. Richtiges hygroskopisches Verhalten für Befeuchtungseignung durch nicht voll gesättigte Luft.
6. Ausreichend, aber knapp bemessener Mineralstoffgehalt für günstige osmotische Verhältnisse und weiteres Aufnahmevermögen (Salzeintrag über Befeuchtungswasser).
7. Milieugünstiger p_H -Wert.

Feuchterege lung

Neben der Zusammensetzung der Filtermasse ist die Feuchtehaltung ganz entscheidend. Die Feuchte muß äußerst konstant gehalten werden, damit die osmotischen Verhältnisse für die spezifische Mikroflora konstant erhalten bleiben. Bei obiger Filtermasse wird über Zufuhr von fast gesättigter Luft (90 - 95 % rel.) befeuchtet. Ungleichmäßig gesättigte Luft ist nicht geeignet, ebenso wie eine direkte Besprühung durch Düsen. Jahrelange Fehlschläge gehen auf dieses Konto. Die Regelung zwischen 90 - 95 % rel. Feuchte geschieht vor dem Filter durch Regelhygrostat (± 1 %) selbsttätig. Die Auslegung der Luftführung, der Luftbefeuchtung und der Hygrostateauswahl und -anbringung erfordern gründliche Erfahrung. Hygrostate auf Lithiumchloridbasis werden chemisch beeinflußt (Leitfähigkeitsänderung durch Aerosole, Ammoniak etc.), waschbare Harfengeräte sind vorzuziehen, jedoch auf Schimmelbefall o.ä. zu prüfen. Die Feuchterege lung über die Filterabluft versagt, da voll- und teilbefeuchtete Schichtdicken keine Meßdifferenz ergeben, daher pulsierende Austrocknung von der Zuluftseite her möglich (Hygrostattäuschung). Feuchtemesung im Innern der Filterschicht ist ebenfalls zu vermeiden.

Weitere Maßnahmen zur Sicherung des Befeuchtungsvorgangs

Das selbsttätige Gleichgewicht der Wasserzu- und-abfuhr bei der gewählten Regelluftfeuchte kann durch äußeren Einfluß gestört werden. Die Austrittsgeschwindigkeit der Abluft direkt über dem Filter ist zu gering, als daß eine Abkühlung durch den Wind im Freien verhindert werden könnte. Eine Taupunktunterschreitung an und sogar dicht unter der Filteroberfläche ist dann die Folge und eine Rückfeuchtung vom Austritt her, die bis zum „Absaufen“ der Filtermasse führt. Druckanstieg, Luftmengenverlust und Auswaschgefahr sind

unnötige Folgen. Der Filteraustritt ist demgemäß gegen den Wind und andere Witterungseinflüsse sicher abzuschirmen, d.h. auf kleinere Querschnitte reduziert zu bauen (Mehraufwand).

Die Befeuchtungseinrichtung

Die Anforderungen stehen weit höher, als sie von der Klimatechnik her bekannt sind. Befeuchtungsmatten (z.B. Porenschaumwände) müssen zu reinigen sein, zugleich als druckbelasteter Zustromgleichrichter dienen, in einem Dünnschichtdurchgang 95 % rel. Feuchte erbringen (ausgehend von z.B. 40 % rel.), Schmutz- und Schimmelbefall und Kalkablagerungen ertragen und geringen Druckverlust besitzen. Das Befeuchtungsmittel darf nicht als Waschanlage wirken, d.h. die Wasserzufuhr soll etwa dem tatsächlichen Verbrauch entsprechen, damit keine Gerüche in das Abwasser gelangen, von wo aus sie etwa über die Kanalisation einen ganzen Ort verpesten könnten (z.B. TKV).

Die Befeuchtungsmatten sind in den Regelkreislauf mit einzubeziehen, da sie ein die Feuchtezufuhr dämpfendes, verzögerndes, aber auch regelndes Verhalten zeigen.

Als Einrichtung zur Befeuchtung der übertragenden Matte werden je nach Anlagentyp (ein- oder mehrstöckige Filterbetten) verschiedene Geräte benutzt. Für hohe Leistungen auf engem Raum steht eine Zentralbefeuchtung zur Verfügung, die eine Auffeuchtung mit hoher Regelgenauigkeit bereits vor der Gleichrichtermatte bewirkt.

Für die kostengünstige Auslegung mit kurzen Leitungen vom Gebläse zum Filter wird diese schnelle Befeuchtung mit einer kurzzeitigen Nebeltröpfchengröße in der Größenordnung von μm erreicht.

Gesamtaufbau

Allgemein haben Biofilteranlagen den folgenden Aufbau:

1. Plattenfilter zur Vorreinigung von groben Schwebestoffen, z.B. Fetttröpfchen, Staub, Fasern. Filtereinsätze waschbar.
2. Radialgebläse für 100 - 200 mm WS Normalbetriebsdruck.
3. a) Befeuchtungseinrichtung, zentral im Zuluftkanal für Nebelerzeugung bei Viletagenfiltern in Kombination mit Gleichrichtermatte, die zugleich als Befeuchtungsregulator dient (keine Übersättigung nach Regulator und vor Biofiltern), oder
b) Befeuchtung der Luft bei Durchtritt durch beregnete Matte, die zugleich als Strömungsgleichrichter dient.
4. Biofilterbett aus Spezialerden mit Strukturverbessernern und Mikroklulturen auf Siebgewebe und Tragrosten.
5. Wetterabdeckung mit Querschnittsreduktion bei Aufstellung im Freien.

Sonderprobleme

Mit obiger Einrichtung sind die meisten Anwendungsfälle ausreichend zu bedienen. Zahlreiche Sonderfälle stellen jedoch höhere Anforderungen, z.B. Anlagen für Hühnerkottrocknung, Borstendarren oder die Absaugung von gesättigten Dämpfen, erfordern eine weitergehende Vorbereitung der Abluft. Die

Temperaturen sollen 35 °C nicht überschreiten. Mit der Vorreinigung muß unter Umständen eine Schlammverarbeitung nach den konventionellen Methoden der Abwassertechnik vorgesehen werden. Eine Gaskühlung erfolgt dann zweckmäßig durch Wassereinspritzung. Anschließend leichte Temperaturerhöhung dient zur Einstellung des Sättigungsabstandes. Wärmetauscher sind notwendig.

Noch aufwendiger wird eine diskontinuierlich arbeitende Anlage, wie etwa eine Borstendarre. Ein stoßartiger Wasseranfall und nachträglicher Wasserbedarf müssen je Charge verarbeitet werden, wobei die Regeltechnik besonders anspruchsvoll wird.

Während obige Aufgabenstellungen lösbar sind und damit die Geruchsbeseitigung im biologischen Filterbett in den Fällen a) b) und c) (S.65) funktioniert, sind die Probleme unter d) noch nicht gelöst.

Es ist bekannt, daß verschiedenste Kohlenwasserstoffe von speziellen Bodenbakterien verarbeitet werden; dazu gehören auch Benzole und Phenole. Die Verarbeitungsraten in Kläranlagen sind erstaunlich hoch. Es steht fest, daß im Biofilter dieselben Vorgänge stattfinden können. Ein Filter von 3 m² Querschnitt für 500 m³/h wurde gemäß folgender Analyse beaufschlagt:

Nichtaromaten	100 bis	1680 ppm
Benzol	40 bis	860 ppm
Toluol	4 bis	290 ppm
Äthylbenzol	5 bis	30 ppm
C ₇ bis C ₁₀	10 bis	120 ppm

Obwohl die biologischen Voraussetzungen gegeben waren, arbeitete das Filter nicht. Es wird vermutet, daß der Umsatz eines Bakterientyps am einzelnen Stoff nicht übertragbar ist auf das gleichzeitige Vorhandensein eines ganzen Stoffspektrums.

Kenndaten ausgeführter Anlagen

TKV Fa. Löbber, Mai 1970, DM 45.000.- (ohne Fundament und Leitungsmontage), 7800 m³/h, 12,5 m² - Filterfläche, 12 kW- Gebläse, 200 mm WS Betr.-Druck (420 mm WS installiert), Zuluft: etwa 60 % rel. Feuchte, 25 °C, höchste Geruchskonzentrationen.

TKV-Süssen und TKV-Biberach (gleiche Anlagen), Juni - Juli 1970, DM 30.000.- (ohne Fundament und Leitungsmontage), 5200 m³/h, 8 m²-Filterfläche, 8 kW Gebläse, 200 mm WS Betr.-Druck (420 mm WS installiert), Zuluft: etwa 25 °C.

Anmerkungen betr. TKV-Löbber, TKV-Süssen, TKV-Biberach:

Befeuchtung mit Düsen ersetzt durch Matten. Wetterschutzabdeckung zusätzlich. Befeuchtungsregelung abhängig von Schaltmanometer ersetzt durch Hygrostat vor Filter.

Nahrungsmittelfabrik B. Zamek, Gewürkocherei, Januar 1968, DM 40.000.- (ohne Montage), (Herstellung in Vollkunststoff und Edelstahl) 5000 m³/h, 6 m² Filterfläche, höchste Geruchskonzentrationen.

Schweinemast Gut Marienhof Hersel, März 1965 (1 Jahr Betrieb bis Einstellung der Schweinezucht), 10.000 m³/h, Richtwert 35 - 80 m³/h und Schwein, Filtergrube und wesentliche Anlagenteile im Eigenbau, Befeuchtung mit Dü-

sen, Funktion prinzipiell gut. (Auf Dauer hätten Düsen durch andere Befeuchtung ersetzt werden müssen).

Hühnerkottrocknung Fa. E. Klössmann, 45 000 Hühner, nach der Auslegung 3-fach überlastet mit $676 \text{ m}^3/\text{h}$ und m^2 , (160 g Kot/Huhn u. Tag), $133\text{g}/\text{m}^3$ Wassergehalt, 6 m^2 Filter, bei Abkühlung etwa 100 g Wasserausfall, Hauptaufwand: Staubschlammabeseitigung. Bei Überlastung setzt der Reststaub das Filter zu. Ohne diese Störungen Geruchsabeseitigung einwandfrei.

Verminderung von Geruchsemissionen durch Aerosolbildung und elektrostatische Abscheidung

Dipl.-Chem. H. Tiesler

Die Wahrnehmung von Gerüchen und noch mehr deren Beurteilung sind bekanntlich sehr subjektive Angelegenheiten. Leider ist aber bei vielen Emissionen der chemischen Industrie die Nase als Sinnesorgan viel eher angesprochen als jedes Meßinstrument, zumal die Nase bzw. der Geruchssinn das ganze komplexe Spektrum eines Geruches erfassen kann im Gegensatz zu den gewöhnlich sehr selektiv arbeitenden Meßinstrumenten, bei denen sich der Chemiker schon freut, wenn er eine gewisse Gruppe von Geruchsstoffen mittels Gruppenreaktion erfassen kann statt nur einer einzelnen Verbindung.

Ich will Ihnen nun von einem speziellen Geruchsproblem und einem Weg zu einer Lösung berichten. Es handelt sich um die Emissionen bei der Härtung von Phenolformaldehydharzen, wie sie z.B. zur Herstellung von Glasfaser-Dämmstoffplatten verwendet werden. Prinzipiell gleich geartet sind die Emissionen bei der Herstellung von anderen Mineralfaserplatten und -Filzen, bei der Herstellung von Schleifscheiben, Bremsbelägen, Hartpapier und gewissen Schicht-Preßstoffen. Alle diese Fabrikationen zeichnen sich aus durch einen charakteristischen aromatischen Geruch, der als mehr oder weniger unangenehm beschrieben wird, aber auf Dauer immer lästig wirkt und an einen „blauen Dunst“ als seinen Träger gebunden ist. Es ist äußerst schwierig, bestimmte chemische Substanzen in diesem Dunst nachzuweisen, denn in der Hauptsache besteht er aus Vorkondensaten von Phenol und Formaldehyd, die bei der Verarbeitung verdampfen oder in Tröpfchenform fortgerissen werden. Man sollte vielleicht auch den Teil erwähnen, der durch Cracking bzw. oxydativen Abbau beim Härten entsteht.

Fängt man die Emission in einer Kältefalle auf, so sind zunächst einmal die Monomeren Phenol und Formaldehyd chemisch identifizierbar. Ihr Anteil richtet sich nach der Harztype und nimmt mit steigendem Kondensationsgrad des verarbeiteten Resols ab - wie überhaupt stärker kondensierte Resole weniger intensive Emissionen ergeben.

Über emissionstechnische Daten der Monomeren ist folgendes zu sagen: Phenol ist bei den Betriebstemperaturen der Abgasrohre von 30 bis 35 °C eine feste Substanz mit charakteristischem Geruch und auch deutlich meßbarem Dampfdruck. Der Dampfdruck beträgt bei 25 °C 0,35 Torr, bei 20 °C 0,20 Torr. Diese Zahlen erscheinen sehr niedrig. Wenn man sie aber in ppm umrechnet, sind das erschreckend hohe Konzentrationen, nämlich 460 ppm bzw. 260 ppm oder 1,8 bzw. 1,0 g/m³. Bild 1 gibt einen Überblick über die emissionstechnischen Daten dieses Stoffes.

Das andere Monomere, Formaldehyd, ist unter Normalbedingungen ein Gas. Der Siedepunkt liegt bei -19 °C. Da der Sättigungsdampfdruck über 760 Torr liegt, muß sämtlicher Formaldehyd der Emission gasförmig vorliegen. Das Mo-

lekulargewicht entspricht mit 30 genau dem mittleren Molekulargewicht der Luft. Dementsprechend vermischt bzw. verdünnt sich Formaldehyd gut mit Luft.

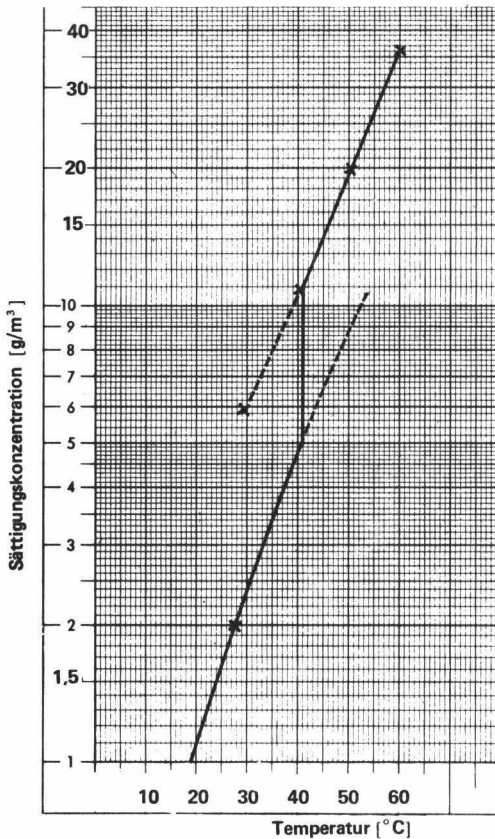


Bild 1: Emissionstechnische Daten von Phenol

Sättigungskonzentration von Phenoldampf in Luft, abgeleitet aus der Dampfdruck-Kurve

$$\log p = \frac{-0,05223}{T} \cdot 49644 + 8,587$$

Geruchsschwelle:

$$0,5 \text{ ppm} \cong 2 \text{ mg/m}^3$$

Maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK-Wert):

$$5 \text{ ppm} \cong 19 \text{ mg/m}^3$$

Maximale Immissionskonzentration (MIK-Wert):

MIK_{Dauer}:

$$0,05 \text{ ppm} \cong 0,2 \text{ mg/m}^3$$

MIK_{Kurzzeit}:

$$0,15 \text{ ppm} \cong 0,6 \text{ mg/m}^3$$

Rein physikalische Methoden, wie Gewebefilter, Zyklone, Prallabscheider u.ä., versprechen nur einen Effekt, wenn die Konzentrationen an Formaldehyd, Phenol, Vorkondensaten, Polykondensaten und Ölen so hoch sind, daß sie die Sättigungsdampfdruck-Kurve überschreiten. Dann wird der Teil abgeschieden, der die Sättigungskonzentration überschreitet. Zweifellos erreicht z.B. Phenol diese Menge nicht, denn eine Emission von 100 000 Nm³/h Abgasen mit Phenolsättigung bei 35 °C würde rund 350 kg/h Phenol bedeuten.

Messungen in den letzten Jahren ergaben Konzentrationen, die um ganze Zehnerpotenzen niedriger lagen. Tab. 1 gibt einen Überblick über Emissionswerte in Abhängigkeit von der Harztype.

Bei den Härteöfen findet man im allgemeinen höhere Konzentrationen. Als „normal“ können gelten:

500 bis 800 mg/Nm³ organische Substanzen („Staub“)

250 bis 500 mg/Nm³ Gesamt-C

30 bis 50 mg/Nm³ Phenol

≤ 10 mg/Nm³ Formaldehyd

Es sind aber auch Meßwerte an älteren Härteöfen (aus dem Ausland) bekannt, die bis $3,5 \text{ g/Nm}^3$ organische Substanzen betragen.

Somit kann man feststellen, daß die einfachen physikalischen Methoden keine Erfolgsaussicht bieten.

Tabelle 1: Abhängigkeit der Emissionswerte von der Harztype

Harztype	Gesamt C		Phenole		Formaldehyd	
	A	B	A	B	A	B
Produkt	mg/Nm ³	mg/Nm ³	mg/Nm ³	mg/Nm ³	mg/Nm ³	mg/Nm ³
Filze	246,4	167,6	240,2	90,5	10,2	13,7
Platten, 1000 g/m ²	241,4	85,0	231,9	65,7	8,6	7,2
Platten, Typ 912	174,9	175,8	158,0	95,4	8,0	22,1
Durchschnitt für 3 typische Produkte	220,9	142,8	210,1	83,9	8,9	14,3
Komponenten berechnet als Gesamt-C	—	—	160	64	3,6	5,8
Anteil der Komponenten am Gesamt-C	100 %	100 %	73 %	45 %	1,5 %	4,0 %

Gleichfalls nicht gangbar erwies sich der Weg der Anwendung von Wäschern. Die Abgase sind - vermutlich durch den Anteil von Öldämpfen, den sie enthalten - äußerst hydrophob und passieren die üblichen Wäscherkonstruktionen ohne Effekt. Auch ist die Partikelgröße im Abgas viel zu klein, denn es handelt sich ja gewissermaßen um ein gerade durch Abkühlung entstehendes Aerosol, ein Aerosol in statu nascendi. Lediglich eine amerikanische Turbulenzwäscherkonstruktion scheidet nennenswerte Abgas-Anteile ab. Katalytische (KNV) und thermische (TNV) Nachverbrennung verbieten sich aus Kostengründen.

Wir entschlossen uns deshalb, einen neuen Weg einzuschlagen. Zunächst einmal war unser Ziel, die Temperatur unter den Taupunkt der feuchten Abgase zu senken. Für den Wasser-Nebel, der sich dabei bildet, stellen die Kunstharz- und Öl-Aerosole die Kondensationskeime. Es bilden sich größere Tröpfchen, die stärker sedimentieren und leichter niederzuschlagen sind. Schließlich bewirkt der Übergang vom Zweistoff-System Luft-Kunstharz bzw. Phenol zum Dreistoff-System Luft-Wasser-Kunstharz bzw. Phenol eine Herabsetzung der Sättigungskonzentrationen, was besonders bei Formaldehyd über Wasser eine Rolle spielt. Zusätzliche Befeuchtung des Abgases verstärkt den Effekt. Das so entstehende Aerosol ist im Elektrofilter abscheidbar, wie mit einem einfachen Laborversuch nachweisbar ist und inzwischen auch technisch bewiesen wurde.

Vorversuche ergaben als Grundsätze für die Konstruktion:

1. Es ist notwendig, die Abscheideflächen durch einen Wasserfilm ständig feucht zu halten, um die Viskosität des Harzes herabzusetzen und das Festsetzen von Öl an der Wand zu vermeiden.
2. Isolatoren müssen außerhalb des Rohgasraumes angebracht sein und sollten zweckmäßigerweise mit trockener Luft fremdbelüftet werden.
3. Die eigentliche Problematik besteht nicht in der elektrostatischen Abscheidung, sondern in der Reinhaltung des Filters.

Zur Wahl standen hinsichtlich der Bauart Plattenfilter und Röhrenfilter. Wir entschieden uns nach entsprechenden Technikumsversuchen für die teurere Röhrenbauart, da diese ein homogenes elektrisches Feld aufweist, Leckströme (etwa an den Abscheideplatten vorbei) ausschließt und insgesamt für „feindisperse Stäube“ den besseren Wirkungsgrad ergibt.

Bei der von uns verwendeten Konstruktion strömt das Gas von unten ein und gelangt durch die 144 Abscheideröhre nach oben. Dabei rieselt von oben ein Wasserfilm entgegen, durch den die Verunreinigungen kontinuierlich abgetragen werden. Das Verfahrensschema ist in Bild 2 wiedergegeben.

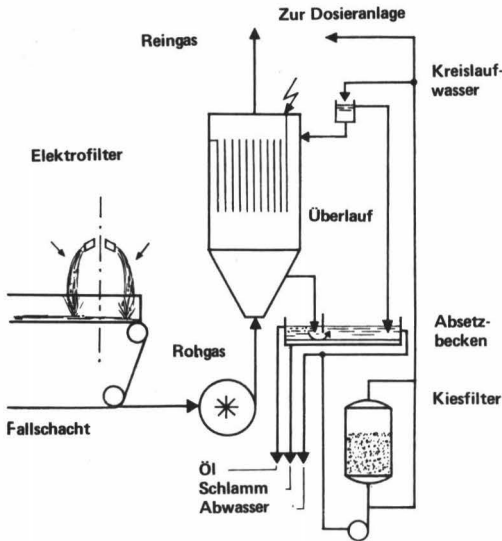


Bild 2: Verfahrensschema: Abluftreinigung mit Naß-Elektrofilter

In gewissem Sinne ist natürlich hierbei das Abgasproblem in ein Abwasserproblem umgewandelt worden. Immerhin ist ein Fortschritt festzustellen, da die Verunreinigungen durch Kreislaufführung des Wassers stärker angereichert sind als in der Luft.

Die Wirkung des Elektrofilters ist mit bloßem Auge klar erkennbar. Statt der üblichen dichten Rauchwolke, die im Gegenlicht etwas rotbraun getönt ist, sind über dem Kamin leichte Dampfwölkchen reinweißer Farbe sichtbar, die sich sehr schnell auflösen, ohne einen blauen Dunst zurückzulassen. Geruchlich ist einzig und allein Ozon feststellbar. Die Meßwerte des IWL (Tab.2) zeigen Restkonzentrationen von rund 40 mg/Nm^3 Phenol, rund 10 mg/Nm^3 Formaldehyd und Gesamt-C-Werte von 45 bis 50 mg/Nm^3 .

Die Meßwerte lassen übrigens deutlich erkennen, daß das Elektrofilter bevorzugt die schweren Anteile, die Polykondensate und Vorkondensate, abscheidet. Ihr Anteil am Gesamt-C ist im Rohgas höher als im Reingas.

Dieser Effekt könnte nun darauf hinweisen, daß die Verunreinigungen sich zusammensetzen aus einem gasförmigen Anteil, der Konzentration unterhalb der Dampfdruck-Kurve entsprechend, und einem aerosolförmigen Anteil, entsprechend der Konzentration, die die Sättigungskurve überschreitet.

Tabelle 2: Verminderung der Emissionswerte durch Naß-Elektrofilter

Emissionswert	Produkt	Rohgas	Reingas	Wirkungsgrad
		mg/Nm ³	mg/Nm ³	%
Phenol	Filze	90,5	41,1	55
	Platten 1000g/m ²	65,7	41,2	37
	Platten Typ 912	95,4	45,6	52
Formaldehyd	Filze	13,7	9,3	32
	Platten 1000g/m ²	7,2	5,8	20
	Platten Typ 912	22,1	12,6	43
Gesamt-C	Filze	167,6	49,7	70
	Platten 1000g/m ²	85,0	45,7	54
	Platten Typ 912	175,8	52,7	70

Theoretisch wäre dies naheliegend und könnte sowohl die optisch ungünstigen Wirkungsgrade als auch die günstigen Restkonzentrationen erklären.

Ich habe das Problem einmal anhand der Formel von *Deutsch* untersucht. Nach *Deutsch* gilt zur Errechnung des Wirkungsgrades von Elektrofiltern:

$$\eta = 1 - e^{-f \cdot w} \quad (1)$$

Darin bedeuten: f einen Faktor, der sich aus dem Quotienten von Gesamtabscheidefläche F (m²) und Volumenstrom V (m³/s) errechnet, und w die Wanderungsgeschwindigkeit der Partikel im elektrischen Feld (m/s).

Die Wanderungsgeschwindigkeit ihrerseits - nicht zu verwechseln mit der Strömungsgeschwindigkeit des Gases im Filter - ist definiert für feine Partikeln mit Radien $\leq 1 \mu\text{m}$ durch

$$w = \frac{10^6 E}{3 \pi \eta} \quad (\text{cm/s}) \quad (2)$$

Hierin bedeuten: E die elektrische Feldstärke (in elektrostatischen Einheiten), während η für die dynamische Zähigkeit des Gases (g/cm·s) steht.

Im vorliegenden Fall sind mit Ausnahme der Abscheidefläche und des Volumenstromes alle in den Gleichungen vorkommenden Größen Unbekannte.

Trotzdem läßt sich die Gleichung lösen, denn es gilt: $f = \text{const.}$, $E = \text{const.}$ bei unveränderter Einstellung des Hochspannungsaggregates (U , $J = \text{const.}$), $\eta = \text{const.}$ bei konstanter Temperatur, Feuchtigkeit und Gaszusammensetzung.

Mithin ist $w = \text{const.}$, und Gleichung (1) reduziert sich auf die einfache Tatsache, daß der Wirkungsgrad nur noch Durchsatzabhängig ist:

$$\eta = 1 - e^{-\frac{\text{const}}{V}} \quad (3)$$

Wird der Wirkungsgrad 70 % der letzten Zeile aus Tab.2 in diese Gleichung eingesetzt, ergeben sich für steigenden Durchsatz bei gleicher Konstante folgende Wirkungsgrade:

Volumenstrom V (%)	Wirkungsgrad η (%)
100	69
116	63
133	58
150	54
166	50
183	47
200	44

Wird dagegen unterstellt, daß entsprechend dem optischen Eindruck (kein TYNDALL-Kegel) eine 99 %ige Abscheidung des Aerosols erfolgt und der Rest der Verunreinigungen gasförmig vorliegt, errechnet sich folgende Tabelle:

Volumenstrom V (%)	Wirkungsgrad	
	bezogen auf Aerosol η (%)	bezogen auf Gesamtmenge η (%)
100	99,0	69,0
116	98,1	68,4
133	96,8	67,5
150	95,3	66,5
166	93,7	65,3
183	91,8	64,0
200	90,0	62,7

Demnach müßte also bei einer Verdopplung des Volumenstroms (der durchgesetzten Gasmenge) im einen Fall der Wirkungsgrad auf 44 % abnehmen, im anderen Fall aber nur auf rund 63 %.

Die Entscheidung kann nur das Experiment bringen. Bild 3 zeigt die beiden errechneten Kurven sowie die Meßpunkte einer Meßreihe des IWL. Frappierend ist die Übereinstimmung mit den zunächst aus Gleichung (3) errechneten Werten.

Diese scheinbar theoretischen und abstrakten Überlegungen zeigen zweierlei: 1. Das Aerosol verhält sich wie ein normaler Staub. Es ist sachlich unbegründet, zwischen einem gasförmigen Anteil und einem aerosolförmigen Anteil zu unterscheiden. - 2. Röhrenfilter für die Behandlung von Aerosolen können nach der bekannten Formel von *Deutsch* berechnet werden.

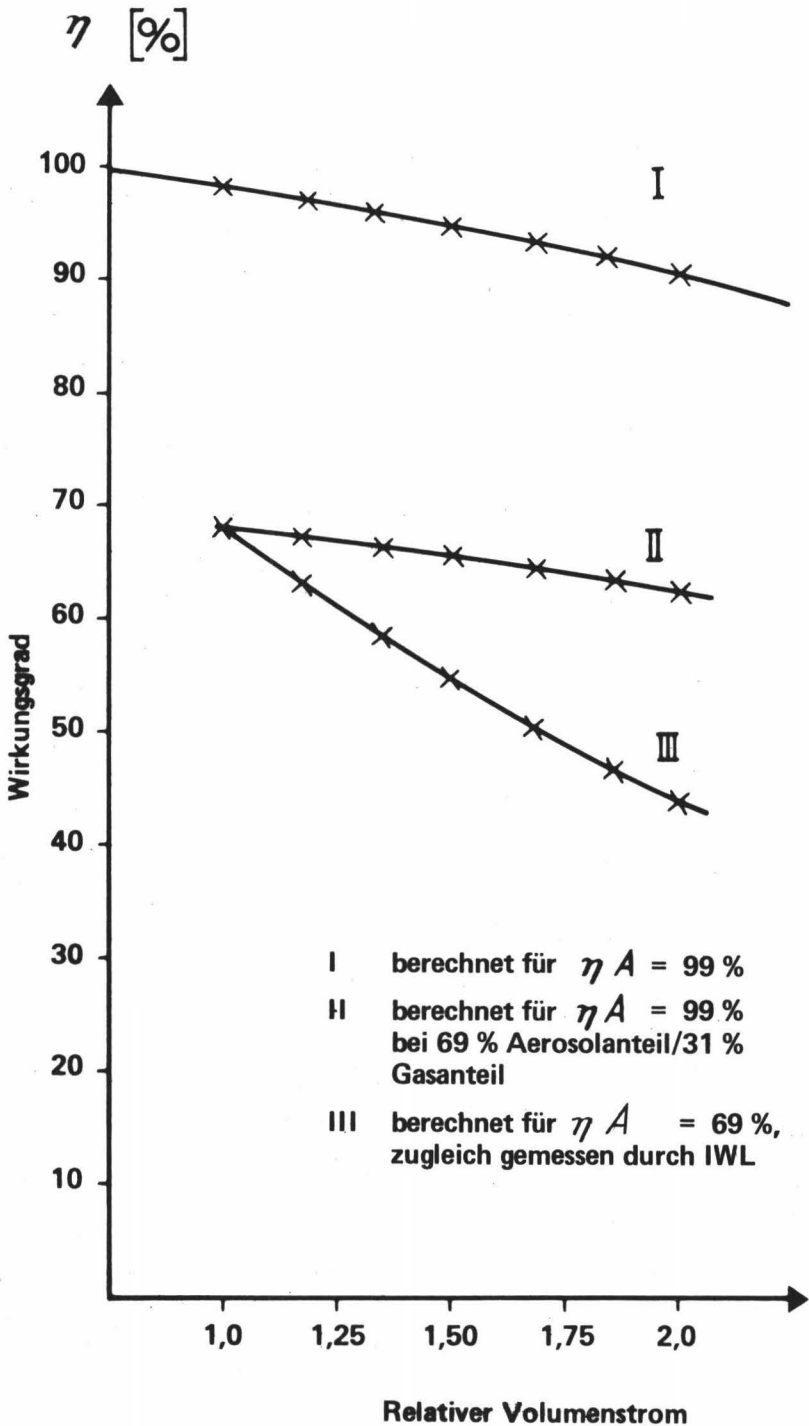


Bild 3: Wirkungsgrad eines Naßelektrofilters

Beseitigung von Geruchs-Donatoren in einer Erdölraffinerie

Dr. R. Eichstedt

Die Besonderheit der geographischen Lage der Erdölraffinerie Duisburg (ERD) in der Nähe von Wohngebieten führte zu verstärkten Bemühungen für den Umweltschutz.

Die in einigen Fraktionen der Erdöldestillation vorhandenen Merkaptane können durch Waschen mit Natronlauge extrahiert werden. Bei diesem Waschprozeß bindet die Lauge die Merkaptane zu Merkaptiden.

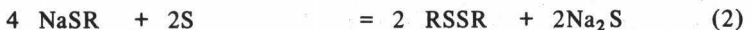
Es sind mehrere Methoden möglich, diese als Geruchs-Donatoren wirkenden Inhaltsstoffe aus den Ablaugen zu entfernen, z.B. durch:

- a) Austreiben von Merkaptan und Schwefelwasserstoff durch Einleiten von CO_2 aus Rauchgasen, Verbrennung von freigesetzten RSH und H_2S ,
- b) Neutralisation mit Säure, Verbrennung wie unter a),
- c) Oxydation der Merkaptane zu wasserlöslichen Disulfiden.

Die bei der ERD anfallenden Ablaugen sollten ursprünglich nach einem Verfahren gemäß a) aufgearbeitet werden, die Anlage erwies sich jedoch als zu klein, Emissionen konnten nicht verhindert werden. Ein Verfahren gemäß b) mußte nach einigen Monaten wegen der nicht mehr zu beherrschenden Korrosionsprobleme aufgegeben werden.

Inzwischen wurde labormäßig an der Entwicklung eines neuen Verfahrens gemäß c) gearbeitet. Dieses Verfahren wurde 1962 zum Patent angemeldet und unter DB-Pat.-Nr. 1 172 790 registriert.

Es basiert auf der Oxydation der Merkaptane zu Disulfiden mit Hilfe von elementarem Schwefel, der als Suspension in möglichst konzentrierter Form in die Lauge eingebracht wird. Die chemische Reaktion verläuft in Analogie zur bekannten Oxydation mit Sauerstoff, bietet jedoch technologische Vorteile:



Die Oxydation mit Luftsauerstoff erfolgt quantitativ vorzugsweise bei Temperaturen von etwa 100°C und 3 bis 8 atü Druck oder bei milderem Bedingungen mit Hilfe von Katalysatoren.

Die Oxydation mit elementarem Schwefel verläuft quantitativ schon bei Temperaturen von 40 bis 50°C unter normalem Druck. Die Reaktionszeit ist in gewissen Grenzen abhängig von der Konzentration an freiem Alkali. Das Verfahren erlaubt die Abtrennung der gebildeten Disulfide und deren gesonderte Weiterverarbeitung. Die verbleibende Lauge enthält nur noch Sulfid-Schwefel, welcher mit Dampf und Luft zu Sulfat-Schwefel umgesetzt wird. Danach kann die Lauge entweder in den Waschprozeß zurückgeführt oder ohne weitere Behandlung unter starker Verdünnung in den Vorfluter abgelassen werden.

Der gesamte Prozeß verläuft in Behältern, die gegen die Atmosphäre mit wirksamen Geruchsverschlüssen abgeriegelt sind. Dabei wird das beim Füllen oder Entleeren eines Behälters ein- bzw. ausströmende Gas-/Luftgemisch einer Zwangswäsche mit konzentrierter Natronlauge unterworfen.

Tropfleckagen an den stopfbuchsenlosen Laugepumpen werden sofort aufgefangen und in geschlossene Behälter geleitet. Die aus Auffangbehältern oder Geruchsverschlüssen stammenden Laugemengen werden dem Aufarbeitungsprozeß zugeführt.

Auf den Boden gelangte Leckagen - bei Reparaturen oder unvorsichtiger Probenahme - werden sofort mit Oxydationsmitteln behandelt. Mit Einführung dieses Verfahrens Ende 1961 wurde die Emission von Merkaptanen völlig verhindert.

Einsatz automatischer Gasspürgeräte

Flüssiggaspumpen, bei denen Verschleiß der Schleifringdichtung zu plötzlichem Gasausbruch führen kann, werden seit etwa 1 Jahr mit automatischen Gasspürgeräten überwacht. Da solche Pumpen ebenso für ungereinigtes, H_2S -haltiges Flüssiggas benutzt werden, dienen die Gasspürgeräte auch zur Früherkennung von internen Emittenten geruchsbelästigender Stoffe.

Ein gleiches Gerät ist auch zur Erkennung von brennbaren Stoffen über dem Abwassersystem angebracht. Hier sorgt ein Prallblech dicht unterhalb des Meßkopfes für starke Turbulenz im Wasser, um ggf. vorhandene Gase der Messung zuzuführen.

Bei Auftreten eines Alarms, der in einer der ständig besetzten Meßwarten ausgelöst wird, können Emissionsursachen sofort erkannt und beseitigt werden.

*Abk 9/16/72
aufgen. 13.16.72*

Geruchsprobleme bei der Verbrennung von Abwasserschlämmen

Obering. E. Albrecht

Problem

Frische Abwasserschlämme aus Kommunal- und Industriekläranlagen enthalten pathogene Keime, Parasiten und Schadstoffe und verbreiten üble Gerüche. Sie müssen daher vor jeglicher Ablagerung oder Verwertung zumindest aerob oder anaerob stabilisiert oder thermisch behandelt werden. Meist ist darüber hinaus ein mechanischer Wasserentzug notwendig. Insbesondere für dichtbesiedelte Gebiete und chemische Großbetriebe erweist sich immer häufiger die Verbrennung als zweckmäßigste und auch wirtschaftlichste Lösung der Schlammbe-seitigung. Als Restprodukte bleiben hier außer der sterilen Asche auch die Verbrennungsgase, die die Umwelt nicht durch Staub, schädliche Gase und üble Gerüche schädigen oder belästigen dürfen.

Abwasserschlämme haben i.a. einen Wassergehalt von 90 bis 98 %, der durch mechanische Vorentwässerung auf 55 bis 80 % verringert werden kann. Jede Schlammverbrennung ist daher zwangsläufig mit einer thermischen Trocknung verbunden, weil der Schlamm zunächst bis zum Sieden erwärmt und erst nach der Verdampfung des Wasseranteils weiter bis zur Zündtemperatur erhitzt wird.

Gleichzeitig mit dem Wasser verdampft jedoch ein Teil der brennbaren Schlammsubstanz, bestehend vorwiegend aus niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen und Schwefelverbindungen. Eine Verbrennung dieser Stoffe in der Wasserdampf-atmosphäre erfordert ideale Oxydationsbedingungen, wobei aber auch der Wasserdampf die Verbrennungstemperatur erreichen muß. Anderenfalls werden die brennbaren flüchtigen Bestandteile mit dem Wasserdampf abgeführt, ohne daß ihr Heizwert genutzt wird. Außerdem können sie zu erheblichen Geruchsbelästigungen führen, die, je nach Wetterlage, meist erst in der weiteren Umgebung der Anlage voll zur Auswirkung kommen. Daher wird eine Nachbehandlung der übelriechenden Brüden notwendig. Aus Kostengründen scheiden hier meist die wirksameren Verfahren der thermischen oder katalytischen Nachverbrennung sowie der Chemikalienbehandlung aus. Die Naßwäsche allein kann aber leider bestenfalls nur einen Teil der Geruchsstoffe entfernen.

Übliche Verbrennungsverfahren

Um den Aufwand an teuren Zusatzbrennstoffen möglichst gering zu halten, wurde bisher zur Schlammverbrennung bevorzugt das Gegenstromprinzip angewandt, dessen typischer Vertreter der Etagenofen ist. Schlamm und heiße Rauchgase bewegen sich gegenläufig zueinander unter direktem Wärmeaustausch (Bild 1). Das Schlammwasser verdampft dabei bereits in den oberen Etagen und wird mit den Rauchgasen abgeführt, ohne die Brennetagen zu be-

lasten. Diesem scheinbaren Vorteil stehen aber die vorhin beschriebenen Nachteile gegenüber. Eine Nachbehandlung der Rauchgase zur Beseitigung oder Minderung der Geruchsbelästigung ist daher zwingend notwendig.

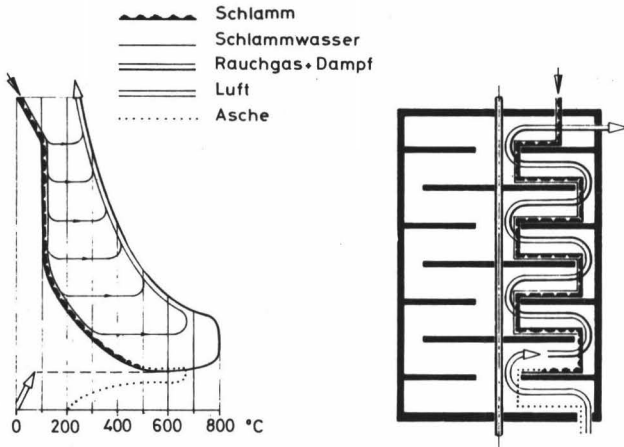


Bild 1 Etagenofen

Verbrennung im Wirbelschichtofen

Neue Möglichkeiten zur geruchsfreien Verbrennung auch unstabilisierter Schlämme eröffnet das Wirbelschichtverfahren. Hier gelangt der noch kalte Schlamm unmittelbar in die eigentliche Brennkammer (Bild 2). Der mit Luft-

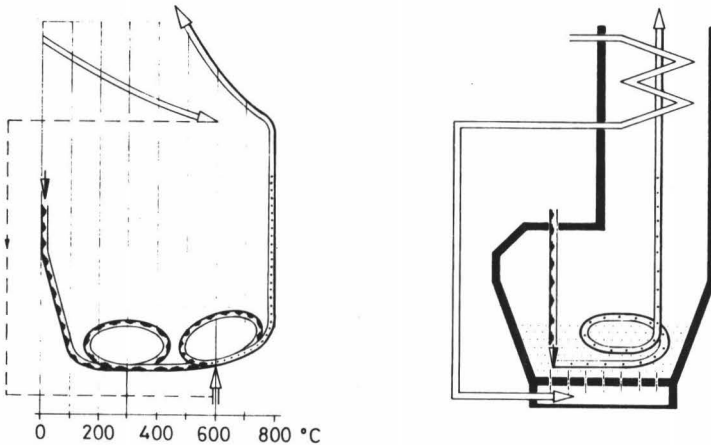
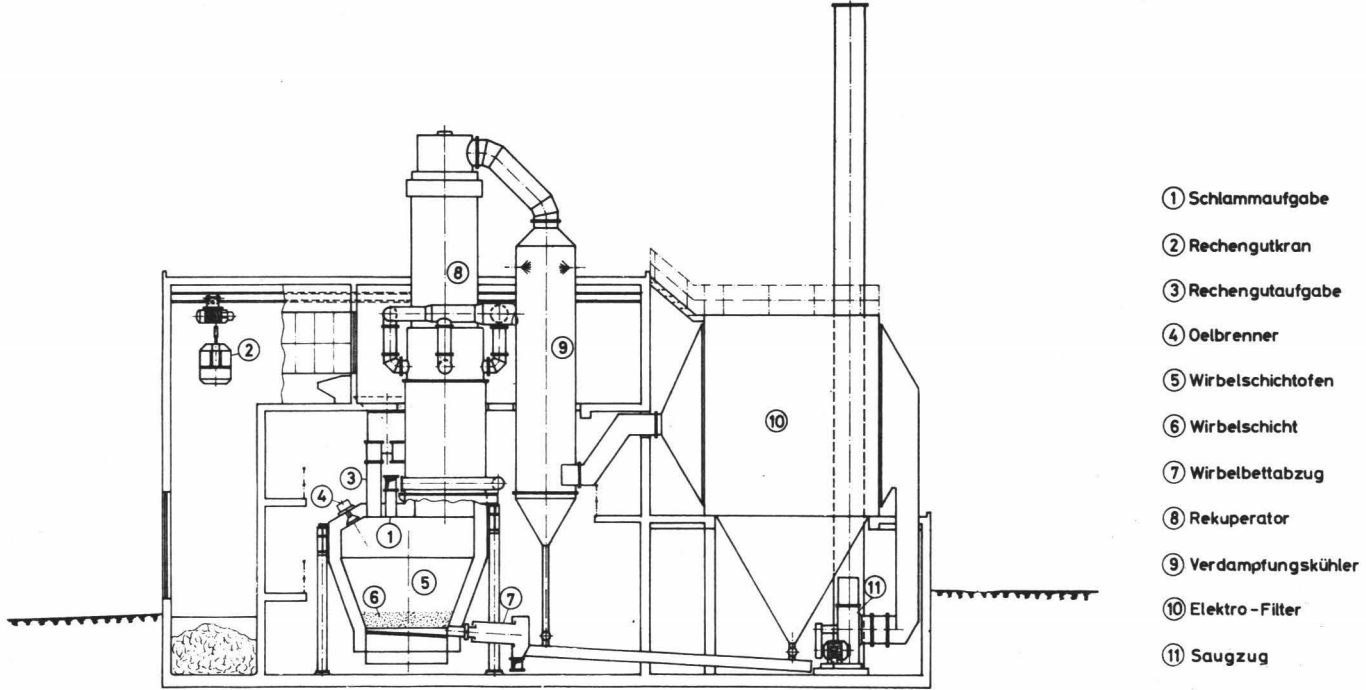


Bild 2 Wirbelschichtofen

düsen bestückte Brennkammerboden trägt eine Sandschüttung, die von unten her von der heißen Verbrennungsluft durchströmt wird. In der wirbelnden Sandschicht wird der Schlamm getrocknet, zerrieben, entgast und gezündet. Die Größe der Schlammbrocken nimmt mit fortschreitendem Ausbrand stetig



- ① Schlammaufgabe
- ② Rechengutkran
- ③ Rechengutaufgabe
- ④ Oelbrenner
- ⑤ Wirbelschichtofen
- ⑥ Wirbelschicht
- ⑦ Wirbelbettabzug
- ⑧ Rekuperator
- ⑨ Verdampfungskühler
- ⑩ Elektro - Filter
- ⑪ Saugzug

Bild 3: Schlammverbrennungsanlage

ab, bis die verbleibenden Aschenteilchen vom aufsteigenden Gasstrom erfaßt und mitgenommen werden. Die mechanische Wirkung der wirbelnden Sandkörner, die hohe Temperatur und gleichmäßige Verteilung der Verbrennungsluft und der ideale Wärme- und Stoffaustausch in der Wirbelschicht begünstigen die vollständige Verbrennung bei Temperaturen um 800 °C mit niedrigerem Luftbedarf.

Im Gegensatz zu anderen Verbrennungssystemen laufen also hier Trocknungs-, Entgasungs- und Verbrennungsvorgänge unter ständiger Wechselwirkung unmittelbar nebeneinander ab. Der gesamte thermische Prozeß ist auf die Wirbelkammer konzentriert, die von allen festen, flüssigen und gasförmigen Schlammbestandteilen passiert werden muß und erst nach vollständigem Ausbrand verlassen werden kann. Die Verbrennungsprodukte treten mit Brennkammertemperatur aus und sind daher frei von üblen Gerüchen. Eine Nachbehandlung der Abgase erübrigt sich.

Zwangsläufig wird hierbei auch das verdampfte Schlammwasser auf etwa 800 °C überhitzt und belastet damit die Wärmebilanz der Brennkammer. Ein großer Teil der Überhitzungs- und Rauchgaswärme wird jedoch in einem Wärmeaustauscher an die Verbrennungsluft übertragen und damit wieder in den Prozeß zurückgeführt. Da außerdem die Verbrennung praktisch vollkommen und die Abgasmenge wegen des geringen Luftüberschusses kleiner als bei anderen Verfahren ist, ist der thermische Wirkungsgrad der Wirbelschichtverbrennung sehr gut. Hinzu kommt noch die hohe Betriebssicherheit durch das Fehlen beweglicher Teile im Hochtemperaturbereich sowie die Möglichkeit eines intermittierenden Betriebes ohne Warmhaltefeuer und ähnliche Sicherheitsvorkehrungen.

Die Asche wird mit den Rauchgasen aus dem Ofen getragen und in einem Naß- oder Elektro-Entstauber abgeschieden. Beide Verfahren erreichen die gesetzlich vorgeschriebene Gasreinheit, doch entfällt bei der Trockenentstauung die lästige Dampfahne über dem Kamin und die Behandlung des Aschenschlammes.

Eine Anlage der beschriebenen Art verbrennt seit 1965 den Frischschlamm der Stadt Lausanne in unmittelbarer Nähe der Strandpromenade am Genfer See. Eine Besonderheit dieser Anlage ist die zusätzliche Ausnutzung der Abgaswärme zur Dampf- und Stromerzeugung. Eine ähnliche Anlage, jedoch ohne Wärmenutzung, wird z.Z. in Ulm durch die Fa. Rheinstahl Anlagentechnik erstellt (Bild 3). Hier werden bis 30 m³/h Frischschlamm in Zentrifugen vor-entwässert und im Wirbelschichtofen verbrannt. Gleichzeitig können Rechengut und minderwertige Altöle vernichtet werden.

Das beschriebene Wirbelschichtverfahren beweist, daß es einfacher und wirksamer ist, Geruchsbelästigungen durch Schaffung günstiger Verbrennungsbedingungen von vornherein zu vermeiden, als sie nachträglich durch aufwendige Abgasbehandlung zu beseitigen.

Auslegung von thermischen Nachverbrennungsanlagen und Auswertung von Meßergebnissen

Dr. K. Zenkner

Bei der thermischen Nachverbrennung (TNV) geht es darum, die in der Abluft einer Industrieanlage enthaltenen giftigen oder stark riechenden Bestandteile durch eine Verbrennung zu beseitigen.

Voraussetzen muß man dabei, daß diese Bestandteile brennbar und im verbrannten Zustand nicht mehr giftig und geruchsfrei sind. Diese Voraussetzung ist bei einem sehr großen Teil der Industrieanlagen gegeben.

Die Aufgabe der TNV besteht darin, allen aufzubereitenden Abluftteilchen einerseits den Reaktionspartner Sauerstoff und andererseits die notwendige Zündenergie und die Verbrennungszeit für eine vollständige Verbrennung zur Verfügung zu stellen.

Eine Lösung dieser Aufgabe muß aber immer im Zusammenhang mit dem apparativen und energetischen Aufwand beurteilt werden.

In diesem Beitrag wird eine TNV behandelt, bei deren Auslegung die wirtschaftlichen Gesichtspunkte sorgfältig beachtet und die Güte des Ausbrandes durch konstruktive Maßnahmen äußerst hoch gehalten wurde.

In der Hauptsache besteht die Anlage aus 3 Elementen, dem Wärmeaustauscher, dem Brennersystem und der Brennkammer. Im Wärmeaustauscher wird die zu behandelnde Abluft mit der Energie der aus der Brennkammer austretenden Abgase vorgeheizt. Das Brennersystem sorgt für eine gleichmäßige Zündung aller zündfähigen Teile und eine Rezirkulationsbrennkammer für einen optimalen Aufenthalt der brennenden Turbulenzballen.

In Bild 1 wird der funktionelle Zusammenhang zwischen einer Abluft erzeugenden Industrieanlage und einer TNV dargestellt.

Bild 2 verdeutlicht, wie stark die im Brenner aufzuwendende Hilfsenergie durch die Größe der Wärmeaustauscher herabgesetzt werden kann. Wenn man durch diese thermische Rückführung die Abluft z.B. auf 650 °C vorheizt, braucht man danach nur noch etwa 20 % der ohne Wärmeaustauscher erforderlichen Energie, um die Abluft im Brenner mit etwa 800 °C zu verbrennen. Durch die Eigenenergie der brennbaren Verunreinigung sinkt die notwendige Hilfsenergie weiter.

Aus Bild 3 ist ersichtlich, daß eine weitere Vorheizung z.B. auf 700 °C mit unverhältnismäßig viel mehr Wärmeaustauschfläche verbunden ist. Diese Reduzierung der Spanne zwischen Vorheizung und mittlerer Brennkammertemperatur auf 100 °C ist nur mit einem Mehraufwand von 60 % Wärmeaustauschfläche zu ermöglichen. Die gesamte Anlage würde dadurch etwa 18 % teurer (Bild.4). Auch aus verbrennungstechnischen Gründen scheint der optimale Auslegungspunkt bei einer Differenz von 150 °C zwischen Vorheizung und mittlerer Brennkammertemperatur zu liegen.

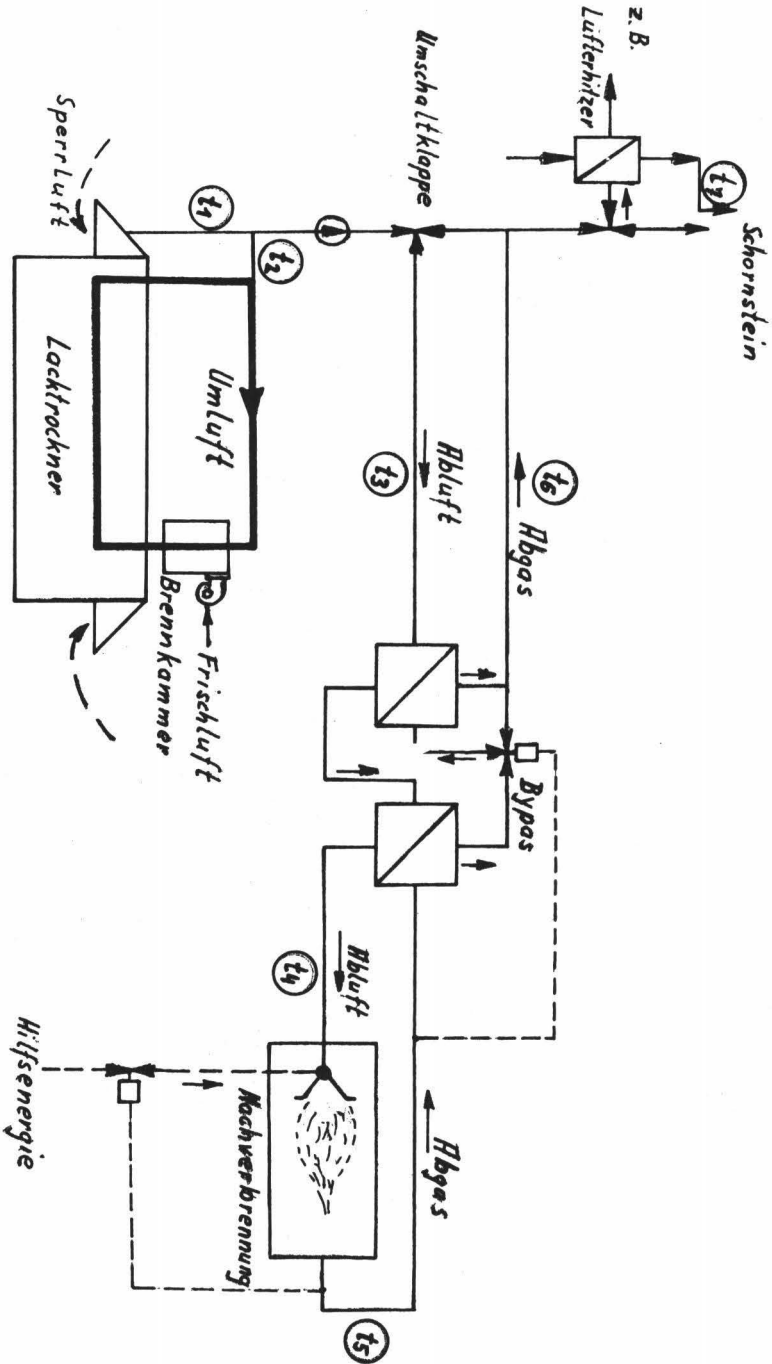


Bild 1: Thermische Nachverbrennung bei einem Lackrockenofen

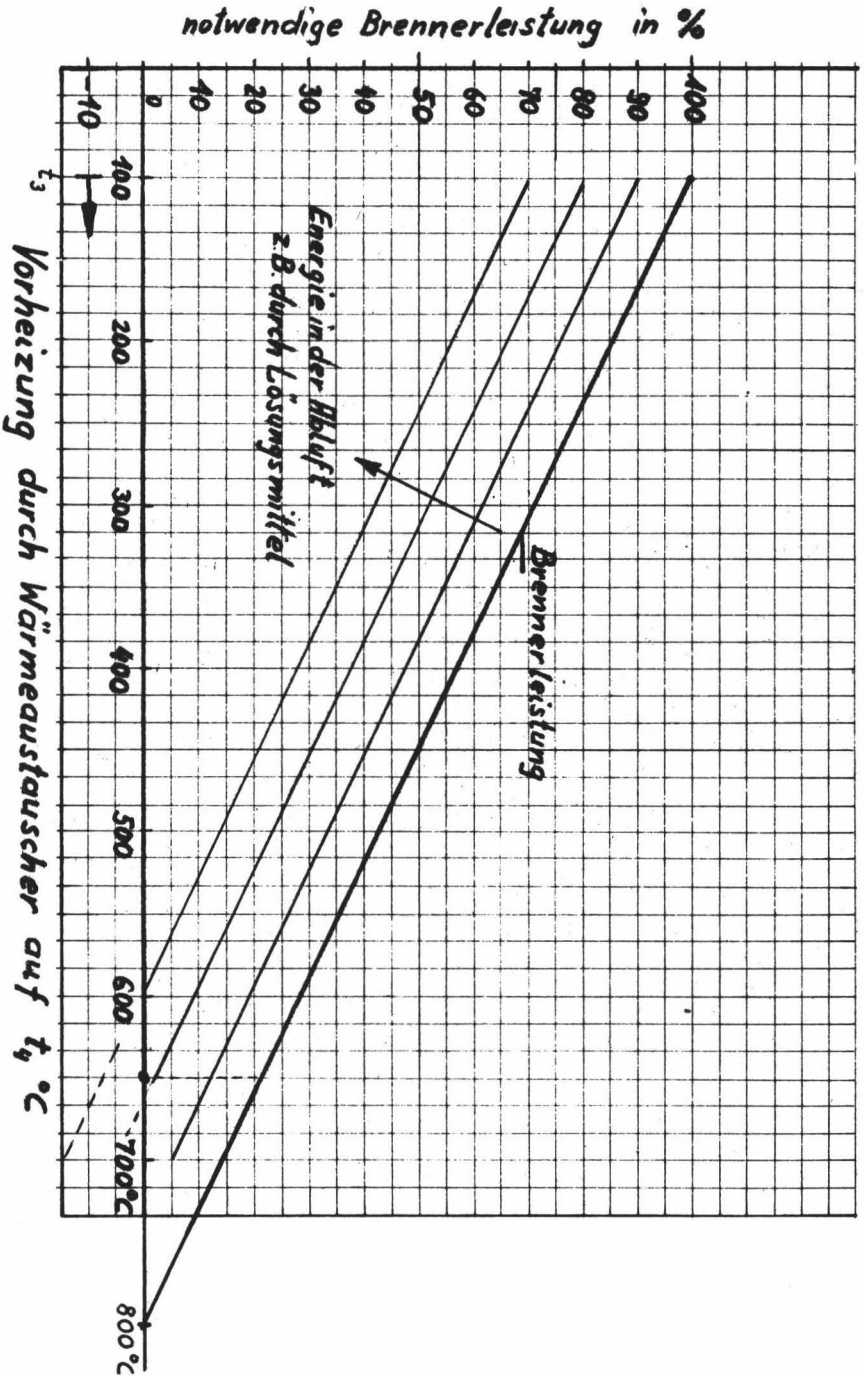


Bild 2: Thermische Nachverbrennung - Energiebedarfsbetrachtung

$$F_{\text{Aust.}} = C \cdot \frac{t_4}{t_5 - t_4}$$

Temperaturerhöhung
durch Lösungsmittel

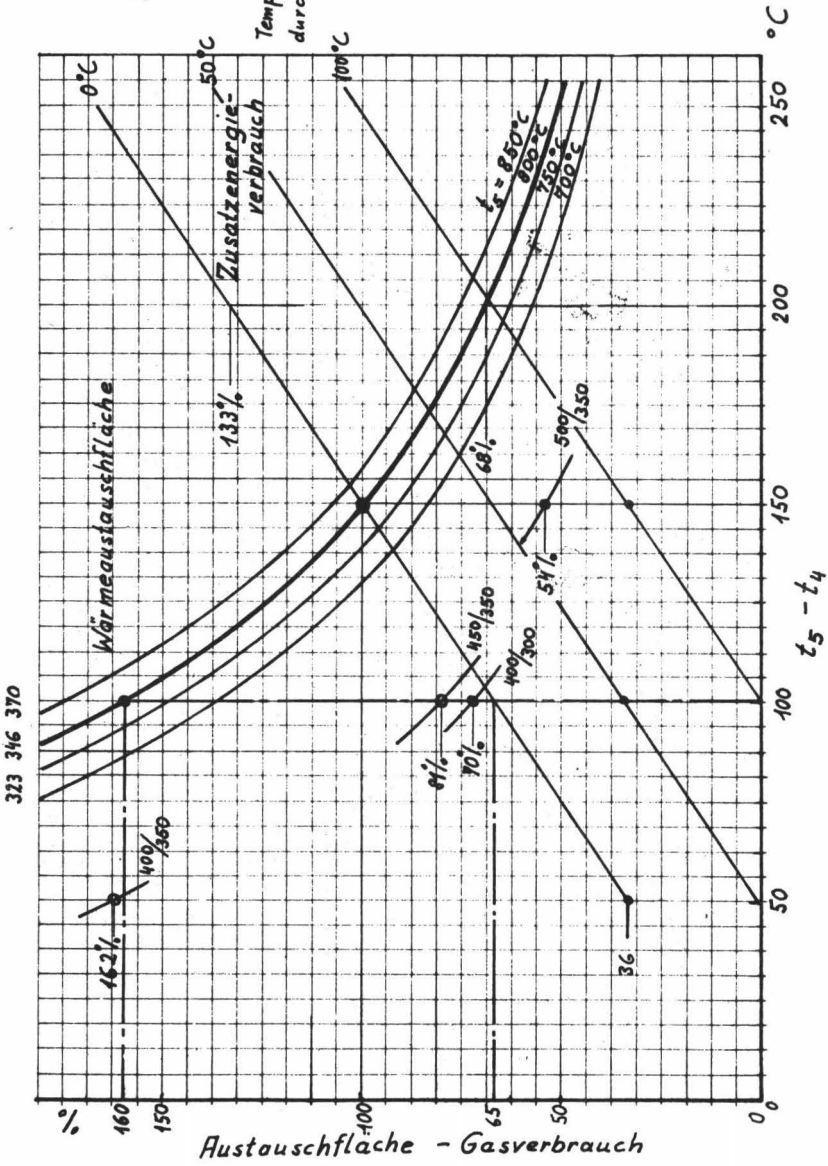
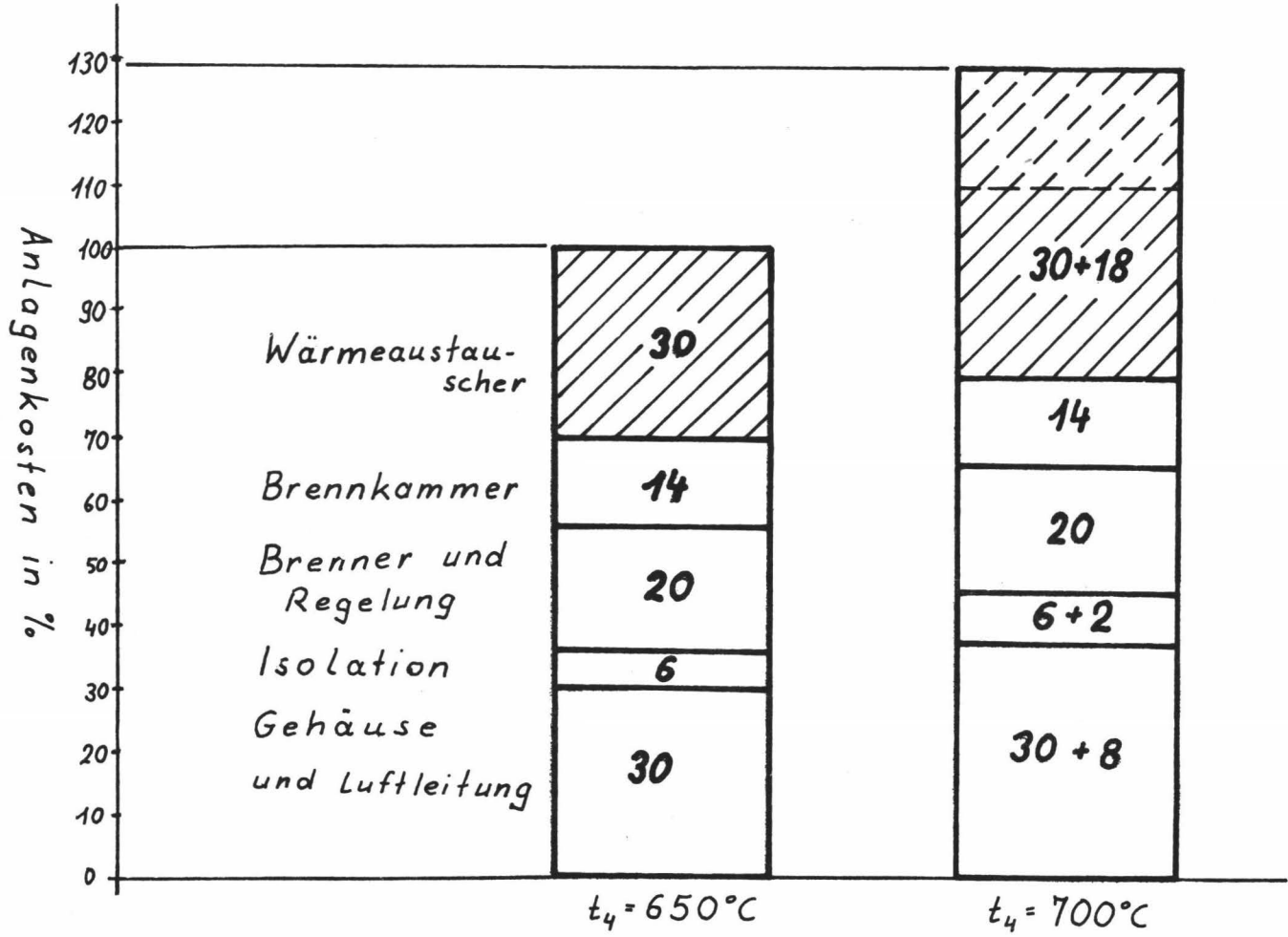


Bild 3: Thermische Nachverbrennung - Austauschfläche - Gasverbrauch .

Bild 4: Thermische Nachverbrennung - Kostenschlüssel (800 °C)



unverbrannter Kohlenstoffanteil C

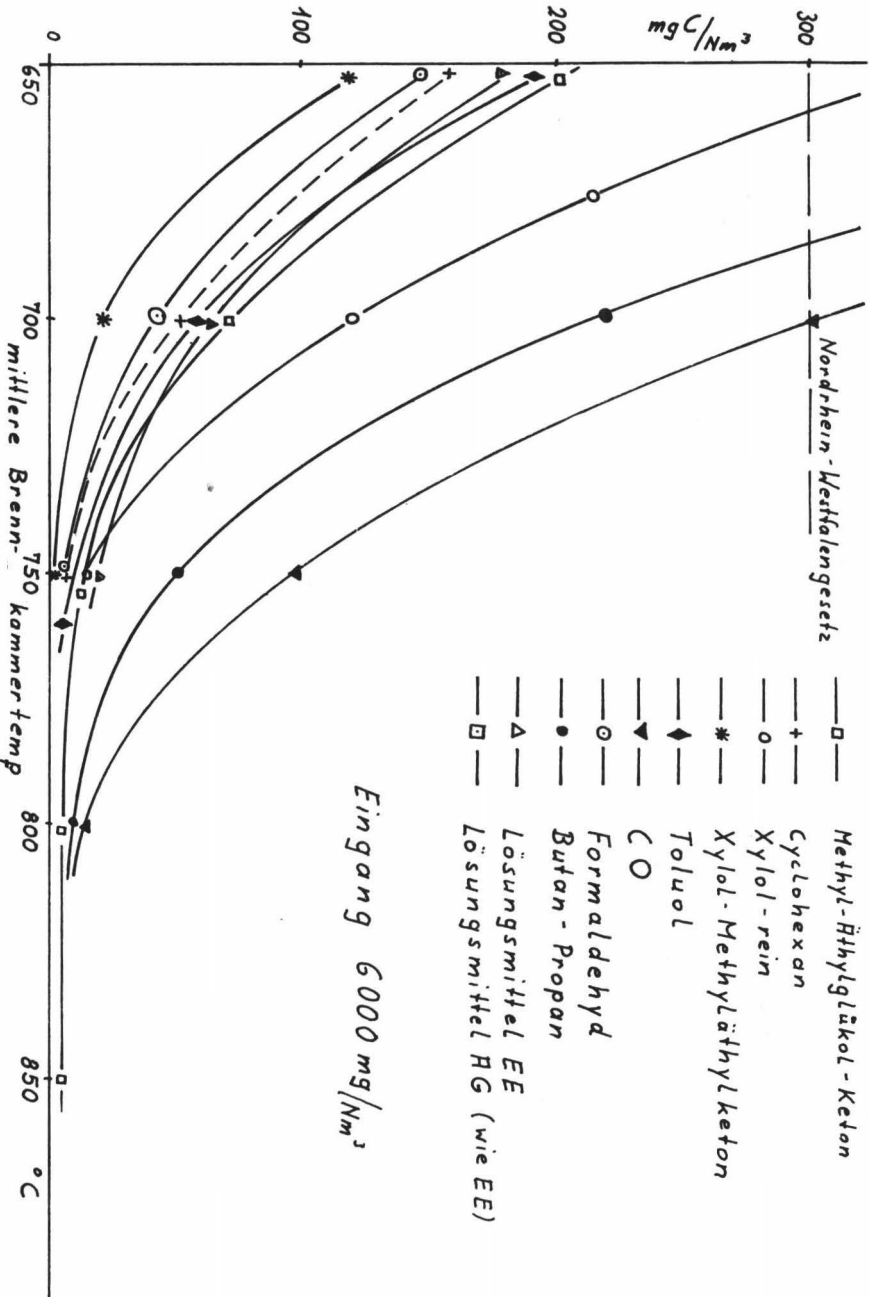


Bild 5: Thermische Nachverbrennung - Ausbrandverlauf

Für diesen Temperatursprung von $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ benötigt 1 Nm^3 Abluft etwa 50 kcal zusätzliche Hilfsenergie zur Verbrennung bei $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Wenn man davon ausgeht, daß 1 Nm^3 Erdgas mit 8400 kcal Energieinhalt 0,10 DM kostet, dann wird die Reinigung eines Nm^3 Abluft mit 0,0006 DM Energiekosten belastet.

Die Anlagekosten einer kompletten TNV der beschriebenen Art liegen je nach Größe zwischen 15.- DM/ Nm^3 bei großen und 18.- DM/ Nm^3 bei kleinen Anlagen.

Geht man von einem Mittelwert von 16.50 DM/ Nm^3 , einer Amortisationszeit von 10 Jahren und einer jährlichen Betriebszeit von 2000 Stunden aus, dann belasten die Anlagekosten den stündlich gereinigten Nm^3 Abluft mit 0,0008 DM.

Die stündliche Gesamtbelastung für 1 Nm^3 Abluft durch Energie und Anlage beträgt somit: 0,0014 DM/h.

Eine mittlere Anlage hat etwa einen Abluftausstoß von 10 000 Nm^3/h . Die Reinigung der Abluft durch eine TNV der oben beschriebenen Art kostet dann 14.- DM/h.

Bild 5 zeigt den Ausbrandverlauf verschiedener Abluftverunreinigungen in Abhängigkeit von der mittleren Brennkammertemperatur einer TNV für 8000 Nm^3/h mit Rezirkulationsbrennkammer.

Eine Modellanlage der beschriebenen Art wurde mit Unterstützung des Landes Nordrhein-Westfalen für die Firma Gruß, Hilden bei Düsseldorf, entwickelt, sie dient zur Verbrennung von Abgasen eines Lackofens.

Bei der Betrachtung des Ausbrandergebnisses fällt auf, daß schon bei 700°C mittlerer Brennkammertemperatur die von der 7. Verordnung des Immissionschutzgesetzes geforderten Ausbrandwerte für alle Verunreinigungen erreicht werden.

Bei einer Brennkammertemperatur von $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ sind 99,8 % aller schädlichen Stoffe umgewandelt worden.

Geruchsvernichtung mit COLLO-sanilan^R-Filtern

Dipl.-Chem. P. Ehlenz

Sanilan^R-Filter bestehen aus einem Redox-Katalysatoren-System, das unter gleichzeitigem Einbau adsorbierender Stoffe in einem offenzelligen, kappilar-aktiven und hydrophilen Polyurethan-Schaumstoff in sehr feiner Verteilung eingebettet ist. Sie sind für die Entfernung von geruchsintensiven Stoffen in chemischen und pharmazeutischen Betrieben, Lederfabriken, Brauereien, Ölmühlen, Lagerhäusern u.a. gedacht, aber auch für die Ausfilterung von üblen Gerüchen aus Frischluft, die Aufenthaltsräumen zugeführt wird. Sanilan^R kann praktisch in jeder Form hergestellt werden, es hat ein Raumgewicht von 30 bis 40 kg/m³.

Erfolgreiche Versuche zur Vernichtung von geruchsintensiven Stoffen sind mit Acetaldehyd, Acrolein, Allylisothiocyanat, Ameisensäure, Ammoniak, Blausäure, Buttersäure, Dicyan, Essigsäure, Formaldehyd, Ozon, Skatol, Schwefeldioxid und Schwefelwasserstoff durchgeführt worden, in einem längeren Küchentest blieb das mit sanilan^R ausgerüstete Filter noch nach 500 Stunden voll wirksam.

Zur Entfernung von Geruchsträgern aus der Außenluft, die als Frischluft einer Klimaanlage mit 32.000 m³/h zugeführt wird, wurde eine sanilan^R-Anlage hinter ein Grob- und Feinfilter geschaltet (Ausschnitt: Abb.) Die Anlage dient zur Vernichtung von Gerüchen, die im Bereich der Fa. Thomae in Biberach/Riss aus Tierzuchtgebäuden, chemischen Fabriken sowie der städtischen Kläranlage auftreten. Nach 1 Jahr-Einsatz ist die Anlage noch voll wirksam, Geruchsbelästigungen treten im Innern des Gebäudes nicht auf.

Bild-Ausschnitt: Sanilan^R-Anlage, siehe nächste Seite.

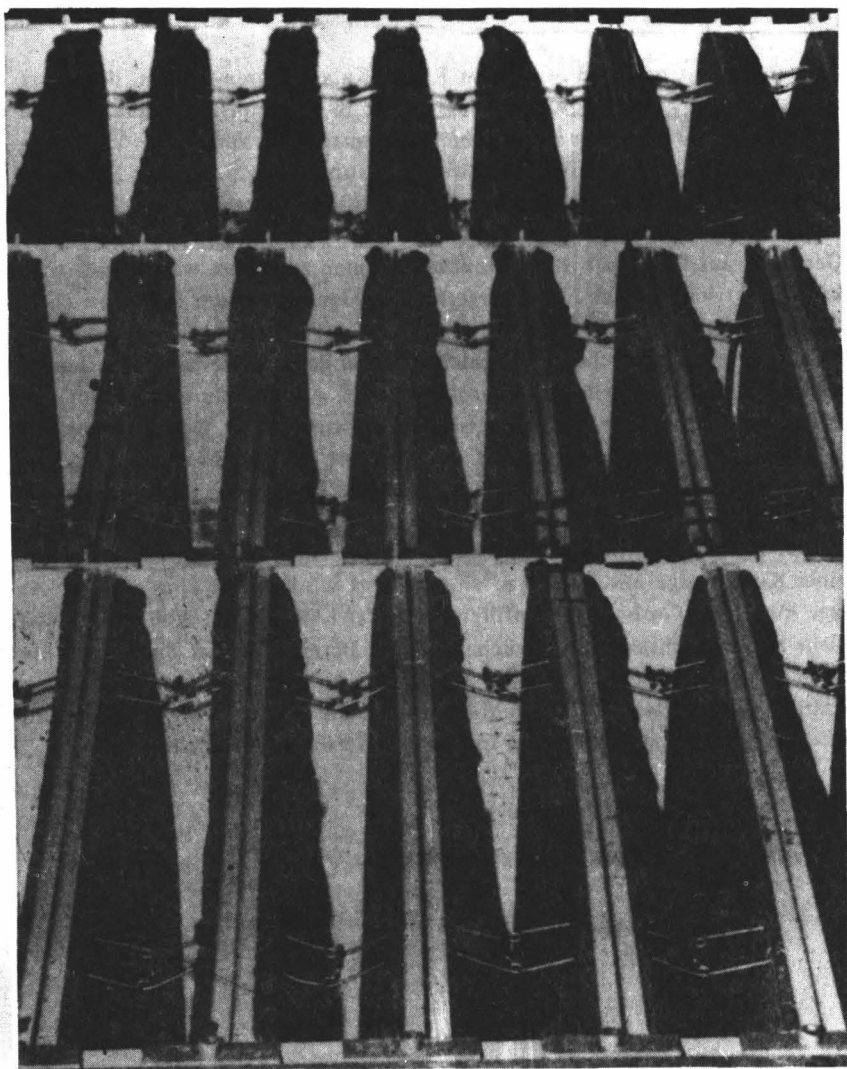


Bild-Ausschnitt: Sanilan^R-Anlage

Diskussion zu den Themen der Gruppe 3 (Auftreten und Bekämpfung von Geruchsemissionen).

In Betrieben, die größere Mengen an Lösungsmitteln emittieren, scheint sich nach und nach die thermische Nachverbrennung (TNV) durchzusetzen. Die Funktionsfähigkeit einer INV-Anlage hängt maßgeblich von der Temperatur ab, sie funktioniert praktisch immer, wenn die Temperatur genügend hoch ist. Es ist möglich, jeden Kohlenwasserstoff thermisch zu vernichten. Das Verfahren ist relativ teuer, wenn die Wärme nicht genutzt wird. In vielen Betrieben ist eine Nutzung (z.B. Heizung, Warmwasseraufbereitung) jedoch nicht möglich. In einigen Fällen ist es aber bereits gelungen, die Abwärme zur Vorheizung des ankommenden Gasgemisches auszunutzen, wodurch Brennstoff für die eigentliche Nachverbrennung eingespart wird (*Bernert*).

4. Geruchsprobleme der Industrie

Geruchsprobleme der chemischen Industrie

Dr. K. Winkler

Zur Vermeidung von Mißverständnissen zunächst eine Definition: Geruchsprobleme, wie ich sie verstehe, lassen sich nicht durch Reinigungsanlagen mit 80 oder 90 % Wirkungsgrad lösen. Zur Lösung meiner Geruchsprobleme brauche ich Wirkungsgrade über 99,9 %. Im allgemeinen liegt dabei die Konzentration des Geruchsträgers in der Abluft unter 10 mg/m^3 . Das Silicagelverfahren, das die Summe des organisch gebundenen Kohlenstoffs liefert, ist dann zu unspezifisch, um das Problem zu beschreiben.

Ich möchte das Problem in 3 Schritten behandeln, so wie es auch in der Praxis gelöst wird: Identifizieren, Sammeln, Vernichten.

Identifizieren

Die Identifizierung ist kein Problem, wenn eine Anlage in der Lüneburger Heide steht. In einem Werk, in dem 10 000 verschiedene Produkte hergestellt werden, ist es aber nicht einfach, von der Immission auf die Emissionsquelle zu schließen. Wir haben vorhin gehört, daß es um das Messen von Gerüchen im Immissionsbereich schlecht bestellt ist. Hier ist die Nase nach wie vor das empfindlichste Instrument. Zur Beantwortung der Frage, welche Emissionsquelle für eine aufgetretene Immission verantwortlich ist, haben wir in Leverkusen 3 hauptamtliche Riecher eingesetzt, die im Werk und seiner Umgebung unterwegs sind und Gerüche aufspüren. Die Ortung kontinuierlich emittierender Quellen ist einfach. Schwierig wird es aber bei nur sporadisch auftretenden Emissionen. Hat man die Quelle gefunden, dann ist die Suche immer noch nicht beendet, wenn es sich um einen Sammelauslaß handelt, an denen mehrere Dutzend Anlagen angeschlossen sind. In einem solchen Fall ermittelten wir mit einem mercaptanspezifischen, kontinuierlich registrierenden Meßgerät, Bauart *Breuer*, die Emissionszeiten und daraus die verantwortlichen Verfahrensschritte.

Die Identifizierung der einen Geruch verursachenden Substanz erfordert meist viel Aufwand und Zeit. In einem Fall haben wir zunächst Gaschromatographen mit verschiedenen Detektoren eingesetzt. Ein Teil des Gasstromes hinter der Trennsäule wurde in eine menschliche Nase geleitet, der andere Teil in verschiedene andere Detektoren. Damit wurde der von der riechenden Substanz verursachte Peak identifiziert. Die Verwendung mehrerer Detektoren ermöglichte eine Vorausscheidung gewisser Stoffgruppen. Die kombinierte Anwendung von Gaschromatograph und Massenspektrometer engte die Zahl der in Frage kommenden Substanzen weiter ein. Aus den so selektierten Stoffen wurde ein Diketon, das in der Abluft mit 4 mg/m^3 vorhanden war, als Ursache der Geruchsbelästigung ermittelt. Die analytischen Arbeiten, an denen

mehrere Laboratorien beteiligt waren, dauerten über 1 Jahr.

Sammeln

Ist die geruchsintensive Abluft erst einmal in einer Rohrleitung gesammelt und erfaßt, ist ihre Vernichtung, sofern die Luftmengen nicht groß sind, nicht mehr schwierig. Deshalb ist unser eigentliches Problem nicht die Abluft aus Reaktoren, die wir relativ einfach einer Geruchsvernichtungsanlage zuleiten können. Unsere Geruchsprobleme stammen auch nicht aus undichten Flanschen, denen neuerdings einige Behörden ihre ganze Aufmerksamkeit schenken. Unsere Probleme kommen aus ganz anderen Quellen. Bei einem früher verarbeiteten Stoff führte bereits das Öffnen eines Kessels zum Zwecke der Probenahme zu Geruchsbelästigungen in einer Entfernung bis zu 100 m. Unsere Geruchsprobleme treten in Störungsfällen auf, wenn Apparaturen und Leitungen gereinigt werden müssen, wenn durch Korrosionen Leitungen undicht werden. In einem Fall haben wir tagelang gesucht, bis wir ein erbsengroßes Loch in einer Rohrleitung fanden, durch das Schwefelwasserstoff entwich. Der Geruch in der Anlage war gleichmäßig verteilt, er führte uns nicht zur Leckstelle.

Bei der Herstellung einer Acrylthioverbindung hatten wir die Reinigung der Apparateabluft sehr schön gelöst, Sorgen bereiteten uns aber die aufgezählten anderen Quellen. Wir fanden keinen wirtschaftlich gangbaren Weg, diese Emissionen zu vermeiden. Die Produktion wurde eingestellt, die Verbindung heute aus dem Ausland bezogen. Dort hat man zwar auch kein besseres Verfahren, aber offensichtlich noch eine weniger empfindliche Umwelt.

Die vorhin erwähnten Emissionen bei einer Schwefelwasserstoff verarbeitenden Anlage konnten wir nur durch einen Neubau in völlig gekapselter Ausführung beseitigen. Das ganze Gebäude steht unter Unterdruck, es kann nur durch Schleusen betreten werden. Die abgesaugte Raumluft wird gereinigt.

Glück hatten wir in einem Fall, in dem eine sehr geruchsintensive organische Phosphorverbindung verarbeitet wird. Nach Inbetriebnahme der nicht von vornherein in einem hermetisch geschlossenen Gebäude untergebrachten Anlage ergab sich die Notwendigkeit, 60 000 m³/hr Raumluft abzusaugen und zu reinigen. Eine spezielle Aktivkohle löst heute bei einer Verweilzeit der Abluft in der Kohleschicht von 0,5 s das Geruchsproblem. Die Kohle wirkt in erster Linie katalytisch und erreicht dadurch Standzeiten von vielen Monaten.

Vernichten

Damit sind wir beim Vernichten der Gerüche. Ein weiterer Fall, der mit Aktivkohle gelöst wurde, sei erwähnt. Es handelt sich um einen Thioäther in Apparateabluft. Hinter eine 2stufige Natronlauge-Wäsche wird ein Aktivkohlefilter geschaltet. Gerüche traten nur noch bei dem in 2monatlichem Rhythmus erforderlichen Wechsel der Aktivkohle auf. In Zukunft wird die Aktivkohle aus dem transportablen Adsorptionsturm direkt in eine Rückstandsverbrennungsanlage entleert und dort verbrannt.

In den erwähnten 2 Fällen brachte Aktivkohle sehr gute Ergebnisse. Häufiger wird in unseren Werken die oxydierende Wäsche mit Chlorbleichlauge als Oxydationsmittel verwendet. Die sicherste Geruchsvernichtung, die thermische

Verbrennung bei Temperaturen um $1\ 000\ ^\circ\text{C}$, ist zu teuer, um sie bei großen Luftmengen anwenden zu können. Weniger gute Erfahrungen haben wir mit der katalytischen Verbrennung gemacht. Das ist wohl in erster Linie darauf zurückzuführen, daß die z.Z. verfügbaren Katalysatoren noch zu empfindlich gegenüber einigen in unserer Abluft enthaltenen Substanzen sind. Ozon als Oxydationsmittel haben wir in halbtechnischen Versuchen mit gutem Erfolg bei einigen Substanzen ausprobiert. In einer ausgeführten Anlage waren die Ergebnisse nicht sehr ermutigend.

Probleme bei der Beseitigung intermittierend anfallender Emissionen

Dr. W. Forwerg

Im Werk Hoechst befinden sich gegenwärtig rd. 600 Anlagen zur Abgasreinigung; sie dienen vorwiegend zur Abscheidung von anorganischen Gasen, zur Abscheidung von Nebeln und von Stäuben. Ausschließlich zur Entfernung von organischen Verbindungen setzen wir knapp 10 % dieser 600 Abgasreinigungsanlagen ein, und zwar 18 Fackeln, 10 Waschtürme und 12 Adsorptions- und Kondensationstürme.

Wir haben im Werk 2 katalytische Verbrennungsanlagen, die aber nicht mehr im Betrieb sind, weil sie nicht zufriedenstellend arbeiten. In die im Werk vorhandenen 93 Waschtürme gehen auch Gasgemische, die organische Bestandteile enthalten. In allen Fällen werden die Grenzwerte der VDI-Richtlinie 2280, Auswurfbegrenzung für organische Stoffe, beachtet. Allerdings sind wir mit dem gegenwärtigen Zustand noch nicht zufrieden, denn der Platzgeruch läßt noch zu wünschen übrig.

Dieser Geruch ist unser eigentliches Problem, denn alle Emissionen mit toxischen Eigenschaften, die wir ganz allgemein auch meßtechnisch erfassen können, genügen den behördlichen Anforderungen.

Zur Beseitigung von Gerüchen ist es wegen der oft extrem niedrigen Geruchsschwellenwerte notwendig, Verfahren einzusetzen, die einen außerordentlich hohen Wirkungsgrad haben. Zur wirksamen Bekämpfung von Emissionen geruchsintensiver Stoffe muß man wissen, mit welchem Emittententyp man es in dem speziellen Fall zu tun hat.

Relativ leicht beherrschbar sind alle Emittenten, bei denen Abgasmengen und Abgaskonzentrationen weitgehend konstant sind. Die eigentlichen Schwierigkeiten treten auf, wenn diskontinuierlich große Abgasmengen mit hohen Konzentrationsspitzen anfallen; diese Betriebe sind häufig noch insofern schwierig zu handhaben, als verschiedene Produkte in Chargen hergestellt werden. In einem unserer Werksgebäude werden in 70 Kesseln im Verlauf eines Jahres etwa 350 verschiedene Produkte hergestellt.

Eine Zusammenfassung aller dieser Abgase ist nicht möglich, z.T. schon aus Sicherheitsgründen. Explosionen sind unvermeidbar, wenn in hinreichender Konzentration Äthylenimin mit einer Säure, Diketon mit Ammoniak oder Äthylenoxid mit Ammoniak zusammenkämen; alles dies sind Substanzen, die in diesem Betrieb eingesetzt werden.

Auch aus anderen Gründen verbietet sich bisweilen die Zusammenführung von Abgasströmen, und trotz Spülung mit Stickstoff kann z.B. nicht immer mit Sicherheit ausgeschlossen werden, daß durch irgendein Mannloch plötzlich Luft angesaugt wird und somit Explosionen entstehen können.

Jede Art von Staub birgt durch elektrostatische Aufladung und Zündmöglichkeit besondere Gefahren in sich. Die Sammelleitungen bedingen wiederum Gefahren besonderer Art infolge der Möglichkeit einer Fortpflanzung von Zündungen. Es können also Verpuffungen von einer Apparatur in die andere überführt werden. Schließlich ist es auch nicht möglich, ein Material zu finden, das bei wirtschaftlich einigermaßen vertretbarem Aufwand für alle Stoffe eingesetzt werden kann. Man kann VA-Stahl nicht überall einsetzen, weil wir fast stets mit Lösemitteln arbeiten müssen. Wir können also nur einen Teil der Kesselanlagen an zentrale Abgasreinigungsanlagen anschließen.

Es wäre nun folgerichtig, daß man individuelle Reinigungsanlagen einbaut. Das ist aber in diesem Produktionsbereich der Zwischenproduktbetriebe mit einem stark wechselnden Programm auch nicht möglich. In der etwas älteren Anlage stehen die Kessel so dicht beieinander, daß für eine zusätzliche Anbringung von Reinigungsanlagen kein Platz ist. Der Platzbedarf ist i. a. sehr groß. Für eine Reinigungsanlage in einem Pharmabetrieb, in dem bei der Penicillin-Herstellung in einem Sprühtrockner je Stunde 10 kg Methylenchloriddämpfe anfallen und an Aktivkohle adsorbiert und zurückgewonnen werden, ist der Platzbedarf für die Abgasreinigungsanlage erheblich größer als für den eigentlichen Sprühtrockner. Auch die Investitionskosten der Reinigungsanlage sind übrigens erheblich größer gewesen als für den Trockner.

Nach einer Literaturangabe wird bei Gasen angenommen, daß an Flanschen, die noch als „dicht“ toleriert werden, Leckagen in der Größenordnung von 10 bis 100 $\mu\text{g}/\text{s}$ u. m. Dichtungslänge auftreten. Unterstellt man, daß dieser Wert richtig ist, so wäre nach der gleichen Literaturstelle bei einer Äthylenanlage mittlerer Größe, die im Jahr 250 000 t Äthylen herstellt, mit einem Leckverlust allein an Dichtungen von etwa 1,5 t/T zu rechnen; zu dieser Menge kämen noch die Verdampfungsverluste aus Vorratsbehältern, die mit 1,2 t/T veranschlagt werden. Der Autor errechnet eine Gesamtemission aus einer solchen petrochemischen Anlage von nahezu 7 t/T und meint, dieser Wert wäre eher zu niedrig als zu hoch. Falls diese Werte tatsächlich stimmen, dürften bereits durch diese recht erheblichen Mengen Belästigungen in der Anwohnerschaft unvermeidlich sein. Eine Patentlösung, Leckverluste und Verdampfungsverluste zu vermeiden, gibt es nicht.

Bei Druckreaktionen treten Verluste beim Entspannen der Reaktorkessel auf. Dabei werden Lösungsmittel und andere Substanzen von u. U. mehreren kg Charge ausgehtreten. Welche Möglichkeiten bestehen zur Beseitigung von organischen Substanzen aus dem Abgas? Wir müssen, wie schon angedeutet, bedenken, daß diese Emissionen häufig kurzzeitig mit hohen Momentkonzentrationen auftreten. Die Emissionsspitzen mit großen Abgasmengen und hohen Konzentrationen müssen aber ebenso wie auch die unter normalem Betrieb anfallenden luftfremden Stoffe hinreichend beseitigt werden. Um auch in den Zwischenzeiten eine zufriedenstellende Reinigung der Abgase sicherzustellen, müssen die Abgasreinigungsanlagen demnach außerordentlich elastisch gehalten werden.

Wir haben häufig mit Herstellern verschiedener Abgasreinigungsanlagen gesprochen, z. B. für die Adsorption an Aktivkohle. Die uns angebotenen Abgas-

reinigungsanlagen sind oft so groß gewesen, daß wir sie unter den derzeitigen räumlichen Verhältnissen zumindest in alten Betrieben nicht hätten aufstellen können. In einem Fall, in dem z.B. 70 kg Schwefeldioxid/h beseitigt werden sollten, sind wir auf eine alkalische Wäsche ausgewichen; das SO_2 wird zurückgewonnen. Dieser Fall muß aber als Ausnahme angesehen werden. Hätte es sich um einen organischen Stoff gehandelt, wäre eine vergleichbar elegante Lösung wohl nicht möglich gewesen.

Ganz erhebliche Schwierigkeiten treten beim Einsatz von katalytischen Verbrennungsanlagen auf. Eine Anlage des Werkes Hoechst mußte stillgelegt werden, nachdem eine Verfahrensänderung eine relativ geringfügige Veränderung der Abgaskonzentration, und zwar Erniedrigung, gebracht hat. Auch mit Stützfeuerung kann diese Anlage nicht mehr vernünftig betrieben werden. Man fährt heute billiger, wenn man statt einer katalytischen Verbrennungsanlage die organische Substanz in eine biologische Abwasserreinigungsanlage gibt. Als Folge dieser Entwicklung liegt eine Anlage still, die 1,2 Mio DM gekostet hat; sie wird demnächst abgerissen, wobei zusätzliche Kosten anfallen.

Man könnte daran denken, zur Beseitigung von organischen Stoffen Fackeln einzusetzen. Aus Mangel an Unterlagen ist eine Prüfung des Wirkungsgrades im Laborversuch mit einem Laborgebläse vorgenommen worden, dem man definierte Mengen von verschiedenen Substanzen zugesetzt hat. Das Gebläse wurde mit Erdgas gespeist. Die zugegebenen Substanzen verhielten sich sehr unterschiedlich, beim Methyläthylketon erhielten wir einen so guten Ausbrand, daß im Reingas dieser Stoff nicht mehr nachzuweisen war. Das außergewöhnlich geruchsintensive Methyläthylketon könnte also auf diesem Wege vernichtet werden. Nicht möglich wäre dagegen der Einsatz einer Fackel für die Vernichtung von Pyridin, das in Hoechst in einem Abgasstrom vorkommt. Im Versuch verblieben nach einer Zugabe von 50 - 3000 mg Pyridin/ m^3 im Restgas immer noch 50 - 100 mg Pyridin/ m^3 .

Die Fackeln sind häufig auf Abgasmengen von einigen 1000 m^3/h ausgelegt. Es ist zu erwarten, daß der Ausbrand der Fackeln im Einsatz geringer ist, als wir im Laborversuch mit dem Gebläse feststellten. Ähnlich wie die Fackeln verhalten sich Muffeln. Von einer Herstellerfirma wurde angegeben, daß die Restkonzentration bei wenigstens einigen 100 mg Kohlenstoff/ m^3 liegen würde. Fackeln und Muffeln sind somit keine idealen Abgasbeseitigungsanlagen. Bei Muffeln kommt noch wegen der höheren Betriebstemperatur die Gefahr der Bildung nitroser Gase, d.h. ein neues Immissionsproblem, hinzu.

Geruchsprobleme der Lackindustrie

Dipl.-Ing. R. Kreisler

1. Auftreten von Geruchsproblemen in der Lackindustrie

Geruchsprobleme treten in der Lackindustrie bei der Herstellung der Lackharze, bei der Fertigung der Lacke selbst, bei ihrer Applikation und bei der Filmbildung auf den frisch lackierten Werkstücken und Gegenständen, besonders in Trocken- bzw. Einbrennöfen, auf.

2. Einzelne Geruchsprobleme und ihre Beseitigung

2.1 Geruchsprobleme bei der Herstellung der Lackharze

a) Beim Betrieb von Produktionsanlagen zur Herstellung von Lackharzen entstehen während des Ablaufes der bei relativ hohen Temperaturen (z.B. 180 bis 220 °C) geführten chemischen Reaktionen neben dampfförmigen Reaktionsprodukten die verschiedensten Spaltprodukte einzelner Reaktionspartner. Beide eben genannten Stoffarten können sehr geruchsbelästigend sein. Mögliche dampfförmige Reaktions- und Spaltprodukte einiger wichtiger Lackharzgruppen:

- Kondensationsharze - zu ihnen gehören Alkydharze, Melaminharze, Phenolharze, gesättigte und ungesättigte Polyesterharze und Epoxidharze.
Entstehende geruchsbelästigende Stoffe: Formaldehyd, Crotonaldehyd (Acrolein), kurzkettige Fettsäuren u.a.

- Polymerisationsharze - Polyacrylate und andere Mischpolymerisate.
Entstehende geruchsbelästigende Stoffe: Monomere, wie z.B. Acrylester und Styrol.

- Polyadditionsharze - z.B. Maleinatöle.
Entstehende geruchsbelästigende Stoffe: Fettsäure-Spaltprodukte.

b) Eine weitere Quelle für Geruchsbelästigungen sind die verschiedensten abzuführenden Reaktionswässer.

c) Um Lackharze in eine weiterverarbeitbare Form zu überführen, müssen Lösungen von ihnen hergestellt werden.

2.11 Beseitigung

a) Das direkte Entweichen von dampfförmigen Reaktions- und Spaltprodukten wird dadurch verhindert, daß die Prozeßführung in völlig geschlossenen Anlagen vollzogen wird.

b) Die Beseitigung der dampfförmigen Reaktions- und Spaltprodukte geschieht durch eine Kombination verfahrenstechnischer Elemente des Herstellungsprozesses mit nachgeschalteten Verfahrensweisen der Abwasserreinigung auf mechanischem oder biologischem Wege. Dazu werden die nicht gewinnbaren Reaktions- und Spaltprodukte über Kondensate aufgefangen.

Diese Reaktionswässer werden zunächst über Abscheider geleitet, wobei die spezifisch schweren Stoffe abgeschieden bzw. die leichteren Stoffe durch Aufschwimmen getrennt werden. In alternativer Arbeitsweise kann man dann diese Wässer einer biologischen Kläranlage zuführen, oder z.B. über nachgeschaltete Entgasungen alle abscheidbaren Komponenten entfernen und als Sekundärluft verbrennen.

Bei dieser Arbeitsweise wird mit Sicherheit ausgeschlossen, daß aus der Herstellung der Lackkunstharze Emissionen frei werden. Sie werden damit im Sinne der Nachbarschaftsbelästigung vermieden.

c) Lösungsvorgänge und Filtrationen werden ebenfalls in geschlossenen Apparaturen durchgeführt.

2.2 Geruchsprobleme bei der Fertigung der Lacke selbst

Bei der Anreibung der Pigmente mit gelösten Bindemitteln (Harzlösungen) auf den dafür erforderlichen Aggregaten können gewisse Lösungsmittelverluste auftreten. Ein solcher kann beispielsweise während einer Dreiwalzenanreibung etwa 5 % betragen.

2.21 Beseitigung

Das Manipulieren der Bindemittel- oder Lacklösungen ist schon zur Vermeidung von Verlusten aus wirtschaftlichen Gründen so zu führen, daß keine flüchtigen Stoffe in die Umgebung freigesetzt werden.

Hier hat die Verfahrenstechnik in den letzten 20 Jahren erhebliche und wesentliche Verbesserungen gebracht, die diese allgemeinen Ziele in der Praxis zu erreichen gestatten.

So ist die Dreiwalzenfertigung, bei der, wie eben erwähnt, Lösungsmittel frei werden können, aufgegeben worden zugunsten von Verfahren, die die Dispergierung in völlig geschlossenen Anreibbehältern gestatten. Die Technik geht so weit, daß Sandmühlen entwickelt worden sind, die jede Anreibung luftdicht abgeschlossen ermöglichen und letztlich auch die Verwendung von Trichloräthylen als Lösungsmittel gestatten.

Die Alternative dazu ist der klassische Verfahrensweg der Anwendung von Kugelmühlen, die ein gleichfalls lösungsmittelverlustfreies Anreiben gestatten. Bei Lackfiltrationsvorgängen bedient man sich gleichfalls geschlossener Systeme.

2.3 Applikation der Lacke

Während der Verarbeitung der Lacke unter Zuhilfenahme der verschiedensten Applikationstechniken werden Lösungsmittel frei, die zum Teil geruchsbelästigend sein können.

2.31 Beseitigung

Sämtliche Anlagen zur Aufbringung der Lacke sind mit solchen luftführenden Einrichtungen ausgerüstet, die besonders die in diesen Anlagen arbeitenden Personen vor Geruchsbelästigungen schützen.

2.4 Filmbildung

Bei der Filmbildung müssen die Lösungsmittel aus dem nassen Lackfilm nor-

mal verdunsten oder vertrieben werden. Letzteres geschieht in sog. Einbrennöfen, in deren Abluft sie gemeinsam mit außerdem entstehenden Spaltprodukten abgeführt werden.

2.41 Beseitigung

Die Beseitigung der Geruchsprobleme bei der Filmbildung wird ausführlich im Abschnitt 4 behandelt.

3. Spezielle Angaben über geruchsbelästigende Stoffe in der Lackindustrie

Aus Gründen der Einführung in dieses Gebiet waren die bisherigen Abhandlungen recht allgemein gehalten. Es folgen deshalb spezielle Angaben über die geruchsbelästigenden Stoffe der Lackindustrie.

3.1 Lösungsmittel

3.11 Eine tabellarische Zusammenstellung über Lösungsmittel und andere gebräuchliche organische Stoffe bringt Tabelle 1:

Tabelle 1:

Stoff	MIK _D		MIK _K		MAK		Geruchsschwelle	
	ppm	mg/Nm ³	ppm	mg/Nm ³	ppm	mg/Nm ³	ppm	mg/Nm ³
Äthanol	50	100	150	300	1000	1900	50	93
Propanol	20	50	60	150	400	980	40	90
Äthylacetat	20	75	60	225	400	1400		
Diäthyläther	20	65	60	195	400	1200		
i-Propyläther					500	2100		
Äthylglykol (Cellosolve)					200	740		
Aceton	50	120	150	360	1000	2400		
Methylglykol								
n-Heptan					500	2000		
n-Hexan					500	1800		
n-Pentan					1000	2950		
Lösemittel-Benzin (Aromaten < 10 %)	20	80	60	240	500	2000	30	150
Cyclohexan					300	1050		
Methylcyclohexan					500	2000		
Methanol	10	15	30	40	200	260	5900	7800
Benzin (Aromaten < 10 %)								
Methylenchlorid	5	20	15	55	500	1750		
Methyläthylketon MEK	10	30	30	90	200	590	25	80
Methylisobutylketon							8	32
MBK	5	20	15	65	100	410		
Methylacetat	5	15	15	45	200	610	200	550
n-Butylacetat	5	25	15	75	200	950	7	35
Amylacetat	5	30	15	90	100	525	1	5,4
Vinylacetat	5	20	15	60	(Rußl.=10)			
Tetrahydrofuran THF	10	30	30	90	200	590	30	90
Amylalkohol u. Isomere	5	20	15	60	100	360	35	100
Dioxan	5	20	15	60	100	360	170	620
i-Butanol	5	15	15	45	100	300	40	120
n-Butanol	5	15	15	45	100	300	11	33
Diacetone-Alkohol					50	240		
Methylcyclohexanon					100	460		

noch Tabelle 1:

Stoff	MIK _D		MIK _K		MAK		Geruchsschwelle	
	ppm	mg/Nm ³	ppm	mg/Nm ³	ppm	mg/Nm ³	ppm	mg/Nm ³
Toluol	5	20	15	60	200	750	40	140
Xylol	5	20	15	60	200	870	20	100
Styrol (Vinylbenzol)	5	20	15	65	100	420		
Dichloräthan (Äthylchlorid)	2	8	6	25	100	400	110	450
Trichloräthan (1, 1, 1)	5	30	15	90	200	1080	400	2100
Trichloräthylen	5	30	15	90	100	520	80	440
Essigsäure	2	5	6	15	25	65		
Perchloräthylen (Tetrachlor)	5	35	15	110	100	670	50	320
Cyclohexanon	2	10	6	30	50	200		
Dichloräthylen					200	790		
Schwefelkohlenstoff					20	60	0,77	2,41
Naphthalin	0,5	2,5	1,5	7,5	10	50		
Tetrahydronaphthalin								
Äthylbenzol					100	435		
Chloroform	2	10	6	30	50	240		
Acetaldehyd	2	4	6	12	200	360		
Benzol	1	3	3	10	25	80	60	180
Nitrobenzol	0,05	0,3	0,15	0,85	1	5		
Dinitrobenzol	0,005	0,035	0,015	0,1		1		
Chloroform	2	10	6	30	50	240		
Tetrachlorkohlenstoff	0,5	3	1,5	10	10	65	72	460
0-Dichlorbenzol					50	300		
Monochlorbenzol	1	5	3	15	75	350		
Formaldehyd	0,02	0,03	0,06	0,07	5	6		
Acrolein	0,005	0,01	0,01	0,025	0,1	0,25	1,8	4,2
Furfurol	0,02	0,08	0,06	0,25	5	20		
Phenol	0,05	0,2	0,15	0,6	5	19	0,28	1,1
Kresol u. Isomere	0,05	0,2	0,15	0,6	5	22	0,06	2,6
Dimethylformamid DMF					20	60		
Monomethylamin	0,01	0,02	0,03	0,06	25	31		
Dimethylamin	0,01	0,02	0,03	0,06	10	18		
Trimethylamin	0,01	0,02	0,03	0,06				
Monoäthylamin	0,01	0,02	0,03	0,06	25	45		
Diäthylamin	0,01	0,02	0,03	0,09	25	75		
Triäthylamin	0,01	0,04	0,03	0,12	25	100		
Anilin	0,2	0,8	0,6	0,24	5	19	0,0024	0,0082
Pyridin	0,2	0,7	0,6	2,1	5	15		

Erklärung der darin vorkommenden Begriffe und Dimensionen:

MIK-Wert = Maximale Immissionskonzentration in bodennahen Schichten der Atmosphäre, die nach derzeitigen Erfahrungen im allgemeinen für Mensch, Tier oder Pflanze bei bestimmter Dauer und Häufigkeit der Einwirkung als unbedenklich gilt. - Man unterscheidet den Dauerwert (MIK_D), Halbstunden-Mittelwert (kommt in der Tabelle nicht vor) und den Kurzzeitwert = (MIK_K). - Zulässige Überschreitungen des Dauerwertes: 3 x täglich ein Halbstunden-Mittelwert.

MAK-Wert = Maximale Arbeitsplatzkonzentration

Die Geruchsschwelle kann entweder unter oder über den MIK-Werten liegen. Die Stoffe sind in 6 Gruppen eingeteilt:

0 :	Grenzkonzentration	2.000 mg/Nm ³
1 :	Grenzkonzentration	1.000 mg/Nm ³
2 :	Grenzkonzentration	500 mg/Nm ³
3 :	Grenzkonzentration	215 mg/Nm ³
4 :	Grenzkonzentration	150 mg/Nm ³
5 :	Grenzkonzentration	20 mg/Nm ³

Besonders bei Stoffen der Gruppe 5 kann der Fall eintreten, daß der § 6 DVO zum Im-

missionsschutzgesetz NRW in Kraft tritt. In dieser Gruppe sind bisher vor allem die Amine aufgeführt.

Die Konzentrationswerte werden angegeben in ppm (parts per million = Teile pro Million) und in mg/Nm^3 (Milligramm pro Normalkubikmeter), $10.000 \text{ ppm} = 1 \text{ Vol. } \%$.

3.12 Spaltprodukte aus Harzen und Lösungsmitteln von Emballagenlacken

Hierbei handelt es sich um Untersuchungsergebnisse, die bei der Ofentrocknung an Goldlack auf Basis Phenol-Formaldehydharz und Epoxiphenolharz, Silberlack auf Basis Epoxiester, Stanzemaille auf Basis Epoxiester und Alkydharz gefunden wurden. Die Art der Spaltprodukte ist aus der folgenden Tabelle 2 zu entnehmen:

Tabelle 2:

Ausgangsprodukte bzw. Lösungsmittel	Spaltprodukte
Phenolharz	NH_3 , CH_3OH , CH_3NH_2 , $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, Phenole, Diphenyl, H_2O
Äthylglykol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3CHO
Diacetonalkohol	CH_3COCH_3 , Mesityloxid
Epoxi-Phenolharz	CH_3OH , Phenol, Diphenyl, CH_3COCH_3 , Bisphenol A, H_2O
Epoxiester	CH_3OH , Kresol, H_2O , Aceton, Bisphenol A
Äthylglykolacetat	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3CHO
Alkydharz	Phthalsäure, H_2O , Acrolein

4. Die Beseitigung der Geruchsprobleme bei der Filmbildung

Der Anteil der bei der Filmbildung freiwerdenden organischen Substanzen, also Lösungsmittel und gegebenenfalls Reaktionsnebenprodukte, geht in letzter Zeit relativ zurück. Schon aus wirtschaftlichen Gründen ist man bemüht, Lösungsmittelverluste so klein wie möglich zu halten.

In den letzten 20 Jahren sind mit Erfolg, auch unter Anpassung vorhandener Verfahrenstechniken und Rezepturen, Wege beschritten worden, die Verhältnisse von Grund auf zu ändern. Über weitere Aussichten wird unter Punkt 5 berichtet.

Zum Stand der Technik gehört von den neuen Wegen der Einsatz wässriger Lacklösungen, die entweder im Tauch- oder im Elektrotauchverfahren (EC) in großem Umfang eingesetzt werden. In der Praxis sind Schwierigkeiten bei im Zusammenhang mit EC-Anlagen betriebenen Lacktrockenöfen - in bezug auf das Immissionsschutzgesetz - nicht aufgetreten. Bekanntlich wird in diesem gefordert, daß die Abgase aus Anlagen, in denen mehr als 10 kg/h verbrennbare organische Stoffe verdunstet (vertrieben) werden können, nicht mehr als $300 \text{ mg C}/\text{Nm}^3$ im unverdünnten Zustand (berechnet auf das Abgas selbst) enthalten dürfen (zugelassener Meßfehler + 20 %).

a) Nach Messung des TÜV an einer mit EC-Lack betriebenen Anlage im Siegener Raum liegt der Gehalt an organischen Substanzen in den Abgasen - auf C berechnet - maximal bei $1,8 \text{ mg}/\text{Nm}^3$.

Im Bericht kommt ferner zum Ausdruck, daß „die geringe Konzentration der geruchsintensiven organisch-chemischen Substanzen die Auswahl geeigneter technologischer Verfahren zur Abluftreinigung erschwert, so daß Auswaschungs- und Nachverbrennungsverfahren nicht in Betracht kommen werden“

b) Eine große Automobilfabrik hat in eigener Regie mit großem Aufwand und großer Genauigkeit folgende Werte für zwei verschiedene EC-Anlagen bestimmt:

Anlage Nr. 1	32 mg/Nm ³
Anlage Nr. 2	9,5 mg/Nm ³

Diese Werte aus der Praxis liegen also um Zehnerpotenzen unter dem zugelassenen Auswurflimit, obwohl sie nicht nur die wenigen, im EC-Lack vorhandenen Lösungsmittel enthalten, sondern auch die ebenfalls anzurechnenden Crack-Produkte des Bindemittels.

Weitere Verfahrenstechniken, die der Erreichung der Verminderung des Lösungsmittleinsatzes dienen, sind die Einführungen des Warm- bzw. Heißspritzens. Dies wird dann verständlich, wenn man weiß, daß die Lösungsmittel im wesentlichen die Aufgabe haben, den Lack in die verspritzbare Form zu bringen. Beim Warm- bzw. Heißspritzen bewerkstelligt die Temperaturerhöhung die zum Zerstäuben erforderliche niedrige Viskosität. Die Lösungsmittelsparung kann, bezogen auf das Gesamtgewicht des Lackes, hierbei 20 % betragen.

In diesem Zusammenhang muß auch auf die Lacke hingewiesen werden, die in steigendem Umfang große Bedeutung gewinnen, bei denen die Filmbildung und der Einbau des Lösungsmittels durch entsprechende Partner (zum Beispiel Styrol) erfolgen.

Es gibt ferner die speziellen Fälle, in denen die Lackzusammensetzung an verschiedene Verarbeitungs- und Umweltbedingungen angepaßt wird (Malerlacke).

Weiterhin gibt es für die Beseitigung und Zurückhaltung der Geruchskomponenten bei den einzelnen lackverarbeitenden Industrien Beseitigungsverfahren, die in ihrer Wirksamkeit nach den Voraussetzungen arbeiten, die aufgrund der jeweiligen örtlichen Situationen bestehen.

So sind, zum allgemeinen Stand der Technik gehörend, im Zusammenhang mit Lackbrennöfen thermische und katalytische Nachverbrennungsanlagen installiert (z.B. bei der Elektroisolier-Drahtlack-Herstellung, Xylenol und bestimmte Kresolfractionen als Lack-Lösungsmittel).

Die thermische Nachverbrennung benötigt Reaktionstemperaturen von 800 °C. Da die Lösungsmittelkonzentration in der Abluft wegen der Einhaltung der unteren Explosionsgrenze (0,8 Vol.%) relativ gering ist, d.h. die Temperaturvorleistung liegt meist unter 300 °C, braucht man bei der thermischen Nachverbrennung Hilfsbrenner und zusätzlichen Brennstoff. In einer katalytischen Nachverbrennungsanlage erfolgt die Verbrennung am Katalysator flammenlos bei niedriger Temperatur (350 bis 400 °C). Ein Hilfsbrenner ist nur dann erforderlich, wenn die Temperaturvorleistung des zu reinigenden Gases unter der Zündtemperatur der katalytischen Verbrennung liegt. Bei diesem Verfahren können allerdings durch Stäube und Kontaktgifte Störungen auftreten.

In anderen Zusammenhängen sind zur Geruchsbeseitigung in großem Umfang bereits Naßwasch-Anlagen installiert. Weiterhin werden dafür auch Adsorber-Anlagen eingesetzt.

4.1 Kosten und Betriebskosten für Nachverbrennungsanlagen

4.11 Thermische Nachverbrennung

Für eine thermische Nachverbrennungsanlage mit einer Kapazität von 20.000 Nm³/h betragen die Anlagekosten etwa DM 15.-/Nm³ u. h.

Die Betriebskosten bei einem Betrieb mit 600 bis 800 °C in der Nachverbrennungsanlage (NV) und 200 °C im Lacktrockenofen (Wärmeaustauscher hinter der NV) haben eine Steigerungsrate gegenüber dem Betrieb ohne NV um 30 bis 85 %.

Bei einer Anlagenkapazität von 20.000 Nm³/h macht die Steigerungsrate maximal DM 15.-/h aus.

4.12 Katalytische Nachverbrennung

Anlagekapazität	Anlagekosten	Betriebskosten
5.000 Nm ³ /h	DM 18,-/Nm ³ u.h	DM 6,- bis 7,- je h
15.000 Nm ³ /h	DM 13,- bis 15,-/Nm ³ u.h	DM 15,- bis 17,- je h

5. Weitere Aussichten

Die lackherstellende und die lackverarbeitende Industrie sind sich der Bedeutung der Probleme des Umweltschutzes und der auf ihnen lastenden Verpflichtungen zu dessen weiterer Verbesserung voll bewußt.

Beide Industrien sind natürlich dauernd daran interessiert, ihre Verlustquellen schon aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten zu erniedrigen; sie arbeiten damit gleichzeitig an der Verminderung ihrer Emissionen. Außerdem werden eigens für diesen Zweck fortlaufend Neuentwicklungen erarbeitet. Hier sind vor allem solche Lacksysteme zu nennen, bei denen lösungsmittelfrei gearbeitet wird, oder Verfahren, bei denen lackfilmähnliche Folien in speziellen Arbeitsgängen auf die zu beschichtenden oder zu veredelnden Oberflächen aufgebracht werden. Hierher gehört auch die Verwendung von Pulverlacken.

Auch durch die heute allerdings seltene Methode der Verfilmung mittels Elektronenstrahlung, bei der die Expositionszeit auf ein Minimum beschränkt ist und der Gehalt an Lösungsmitteln außergewöhnlich niedrig gehalten werden kann, deutet sich für manche Anwendungsbereiche eine Verbesserung im Sinne des Umweltschutzes an.

Diskussion zu Themen der Gruppe 4 (Geruchsprobleme der Industrie)

Zur Geruchsbelästigung tragen wesentlich die sogenannten „Knopflöcher“ der Verfahransanlagen bei, aus denen unkontrolliert Gase emittiert werden. Z.B. ist in Erdölraffinerien eine größere Anzahl von Ventilen und Sicherheitsventilen vorhanden, die oft leck werden. Auch blasen Sicherheitsventile ab, was praktisch nicht zu beobachten ist; sie sind oft nur teilweise in Sammelleitungen erfaßt.

Ventile sind nur dicht, wenn die Faltenbalg-Ausführung verwendet wird; da diese teuer sind, werden sie nur zögernd eingebaut. Ihr Einbau sollte bei bestimmten Anlagen zur Auflage gemacht werden.

Aus einer Probenahmestelle in der Raffinerie von Lyon, die nicht mehr zu schließen war, strömten größere Mengen von niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen aus. Durch Anzünden einer Zigarette eines in einigen Hundert Metern entfernt haltenden Pkw-Fahrers auf der Autobahn Lyon-Marseille ist die Gaswolke in Brand geraten und rief eine heftige Explosion in der Raffinerie hervor (*Grupinski*).

Giebler fragt: Läßt sich die Verbrennungsausbeute beim Einsatz von Fackeln nicht wesentlich verbessern, wenn man der Fackel Sauerstoff zuführt?

Forweg antwortet: Wahrscheinlich nicht; der Ausbrand hängt maßgeblich mit der Verweilzeit zusammen, eine Zugabe von Sauerstoff würde den Wirkungsgrad einer Fackel wohl nicht immer erhöhen.

Könnte man nicht Fackeln für die Vernichtung halogenhaltiger Stoffe einsetzen? (*Giebler*).

Halogenhaltige Stoffe bilden beim Verbrennen die stark korrosiven Halogenwasserstoffsäuren, eine nachträgliche Wäsche wäre erforderlich (*Forweg*).

5. Geruchsträger im Wasser

Geruchsschwellenwert als Komponente der Wasser- und Abwasser-Analytik

Dr. F.J. Sprenger

Geruchsschwellenwert

Die Frage nach einer genauen Analytik und Definition der geruchsaktiven Stoffe als Voraussetzung für entsprechende Maßnahmen bei der Trinkwasseraufbereitung aus Oberflächenwasser, der Brauchwassergewinnung, der Vorfluterüberwachung und der Abwasserbehandlung wird von Jahr zu Jahr aktueller; man denke an den immer größer werdenden Anteil des Trinkwassers, der zur Deckung des zunehmenden Bedarfes aus z.T. belastetem Flußwasser aufbereitet werden muß, aber auch an die zunehmende Produktion organisch-chemischer Verbindungen mit zum Teil schwierig zu behandelnden Prozeßabwässern. Nicht zu übersehen ist die veränderte psychologische und soziologische Situation des Menschen in der modernen Industriezivilisation.

Geruchsbildende Stoffe gelangen aus verschiedenen natürlichen und künstlichen Quellen in das zur Trinkwassergewinnung genutzte Wasser. Zu den natürlichen Quellen sind z.B. Algen, faulende Vegetation, biochemische Umsetzungsprodukte bei der Bodenfiltration oder die Geologie des Untergrundes zu rechnen. Als künstliche Quellen wären dann die häuslichen, landwirtschaftlichen und industriellen Abwässer bzw. deren Abbauprodukte bei den biochemischen Umsetzungen in Kläranlagen, Vorflutern oder bei der Bodenfiltration anzusprechen. Ohne Zweifel können bei den als natürlich bezeichneten Quellen entsprechende Stoffe aus Abwässern in einer Sekundärreaktion zur Wirkung kommen, z.B. bei der Stimulierung des Algenwachses auf Grund der Zufuhr von nicht geruchsaktiven Nährstoffkomponenten mit den landwirtschaftlichen und häuslichen Abwässern.

Industrielle Abwässer haben je nach Produktion und Produktionsverfahren einen arteigenen Geruch, wobei der Gesamtablauf eines Werkes im Geruch und im Geruchsschwellenwert deutlich verschieden von dem Befund der einzelnen innerbetrieblichen Teilströme sein kann. Im Vergleich zu den industriellen Abwässern hat frisches häusliches Abwasser einen nur geringen Geruch. Häusliches Abwasser und auch das Gemisch aus bestimmten industriellen Abwässern mit häuslichem Abwasser muß also keineswegs bei der Ableitung bis zur Kläranlage zu einer Geruchsbelästigung führen. Dieses Thema ist nicht Gegenstand des Referates; es sei aber soviel gesagt, daß die Voraussetzung für die geruchsfreie Ableitung eine gute Schleppkraft und Durchlüftung des Abwassers in den Sammlern ist; am besten wird dies in offenen Sammlern erreicht.

Von der chemischen Struktur her lassen sich die geruchsaktiven Stoffe in anorganische und organische Geruchsbildner differenzieren. Zu den ersteren zählen z.B. Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff. Mengenmäßig

überwiegen die organischen Geruchsbildner; auf Grund des vorwiegend lipophilen Charakters bezeichnet *Koppe* sie auch als Geruchsöle. Schon *Baker* wies auf den Zusammenhang zwischen Geruchsaktivität und Fettlöslichkeit hin, während man früher allgemein der Auffassung war, daß die Flüchtigkeit das charakteristische physikochemische Merkmal eines geruchsaktiven Stoffes sein müßte. Die lipophile Eigenschaft wird aber leichter verständlich, wenn man an die Anreicherung geruchs- und geschmacksaktiver Stoffe im Fett der Fische denkt.

Neben dem lipophilen Charakter ist die Adsorptionstendenz ein besonderes Merkmal der Geruchsbildner. Auch die komplizierten Vorgänge im Nasen-Rachenraum haben als primäre Voraussetzung für den physiologischen Effekt einer Geruchsempfindung einen dynamischen Adsorptionsprozeß. Es steht fest, daß zunächst eine Diffusion in den Flüssigkeitsfilm an den 6-8 Härchen stattfindet, die auf den 10-20 Millionen Geruchszellen sitzen. Man weiß heute noch nicht genau, wie es zur Auslösung des nervlichen Reizes kommt, doch dürften medizinische Forschungen auch für unser Problem wichtige Ergebnisse bringen, die es u.U. ermöglichen, schon in den Produktionsprozessen bestimmte Stoffe oder Stoffkombinationen in Konzentraten zu erfassen und klärtechnisch zu beseitigen, ehe sie in den Gesamtablauf eines chemischen Betriebes gelangen. Für die nächste Zeit sind wir noch auf die Empirie angewiesen.

Wenn man vom Geruch spricht, muß im analytischen Sinn differenziert werden in die Geruchsempfindung an sich, d.h. ob ein Geruch angenehm ist oder nicht - hier gehen die individuellen Begriffe sehr weit auseinander - und in die Geruchsintensität, die einer Messung nach standardisierten Methoden mit ausreichender Genauigkeit zugänglich ist. Zur Beurteilung der geruchsaktiven Stoffe in einem Wasser, und zwar im Sinne einer quantitativen Analytik, kennen wir zur Zeit drei Techniken, die sich in der Aussage gegenseitig unterstützen. Es sind dies:

1. die Bestimmung der Geruchsschwellenkonzentration
2. die Bestimmung des Geruchsschwellenwertes GSW
3. die Dampfraum-Gaschromatographie

Die Geruchsschwellenkonzentration ist diejenige Konzentration eines Geruchsbildners in Wasser, bei der der Geruch noch eben wahrnehmbar ist; der GSW wird in mg/l oder mg/m³ angegeben. In der Tabelle 1 sind die Schwellenkonzentrationen einiger Verbindungen zusammengestellt.

Tabelle 1: Geruchsschwellenkonzentration wichtiger Verbindungen

Benzin	0,05 mg/m ³
Dieselmotortreibstoff	0,5 "
Thiophenol	1 "
Bilgenöl	10 "
Buttersäure	50 "
Pyridin	100 "
Indol	300 "
Phenol	1000 "

noch Tabelle 1:

Benzol	2000	mg/m ³
Aceton	3000	"
Putreszein	20000	"

Daraus ist zu erkennen, daß z.B. die Abwässer aus einer Petrochemie intensiv riechen werden. Thiokörper und niedrige Fettsäuren haben ebenfalls einen intensiven Geruch. Phenol riecht nur wenig intensiv. Diese Reihe ließe sich noch beliebig verlängern.

Die Bestimmung der Schwellenkonzentration wird man vor allem bei Substanzen oder Substanzgemischen vornehmen, die in unverdünnter Form vorliegen bzw. die in bestimmten Aufbereitungsschritten aus dem zu untersuchenden Wasser gewonnen werden. Im letzteren Fall besteht aber immer die Möglichkeit, daß bei den Aufbereitungsschritten die Komposition der Geruchsbildner verändert wird.

Der Bestimmung der Schwellenkonzentration steht die Messung der Geruchsintensität gegenüber, die durch den Geruchsschwellenwert erfaßt wird. Es ist der Verdünnungsgrad der Original-Probe mit geruchsfreiem Wasser, bei dem gerade noch der Geruch wahrnehmbar ist.

In den Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung ist unter B - 1/2 ein Verfahren beschrieben, das bei der nächsten Lieferung durch einen erweiterten und verbesserten Text ersetzt wird.

Bei dieser Untersuchung wird nur die Intensität des Geruches beurteilt, nicht, ob er angenehm ist oder nicht. Die Wahrnehmung eines Geruches ist subjektiv und somit individuell verschieden. Daher sollte die Untersuchung einer Probe stets von mehreren Personen durchgeführt werden. Als Testsubstanz zur Überprüfung der Geruchsempfindlichkeit eignet sich n-Butanol.

Anwendungsbereich

Das Verfahren ist auf alle Wässer anwendbar, soweit sie einen Geruch haben.

Störungen

Die meisten Leitungswässer und einige Abwässer sind gechlort. Sollte es erforderlich sein, die Geruchsintensität der gechlorten und der vom überschüssigen Chlor befreiten Probe zu bestimmen, so wird eine Entchloring mit stöchiometrischen Mengen Arsenit oder Thiosulfat vorgenommen. Solche Proben dürfen nicht mehr zur Geschmacksprüfung verwendet werden.

Geräte und Chemikalien

Probenahmeflaschen	Glas mit Glasstopfen oder teflonüberzogenen Verschlüssen.
Untersuchungskolben	Erlenmeyerkolben mit NS 29 Glasstopfen oder teflonüberzogenen Verschlüssen, Inhalt 300 ml
Meßzylinder	200 ml
Meßpipetten	2 ml, 20 ml für GSW ≥ 10
Meßzylinder	50 ml, 100 ml für GSW < 10
Verdünnungswasser	Leitungswasser, wenn notwendig über Ak-

tivkohle vom Eigengeruch befreit. Wo Leitungswasser nicht geeignet ist, z.B. bei hohem Salzgehalt, verwende man destilliertes Wasser.

Ausführung

Die Entnahme der Proben erfolgt in geruchsfreien mit Glasstopfen oder teflonüberzogenen Verschlüssen verschließbaren Glasflaschen. Plastikbehälter sind nicht geeignet. Muß die Probe transportiert werden, so ist die Flasche vollständig zu füllen. Wird die Probe gekühlt, ist sicherzustellen, daß kein „äußerer“ Geruch in die Flasche hineinzieht.

Die Untersuchungskolben dürfen nur für die Bestimmung des Geruchsschwellenwertes benutzt werden. Zur Reinigung verwende man Methanol und spüle gründlich mit geruchsfreiem Wasser nach. Detergentien und andere parfümierte Reinigungsmittel sind nicht geeignet.

Die Bestimmung des Geruchsschwellenwertes wird bei Zimmertemperatur (um 20 °C) ausgeführt. Der Geruchsschwellenwert ist temperaturabhängig. Ist er bei Zimmertemperatur nicht eindeutig bestimmbar, so wird der Test bei 60 °C wiederholt.

Zur Untersuchung wird die Probe im Erlenmeyerkolben mit Verdünnungswasser auf ein Gesamtvolumen von 200 ml verdünnt. Bei unbekanntem Wässern bestimmt man in einem Vorversuch den annähernden Bereich des Geruchsschwellenwertes, indem man 200 ml, 20 ml, 2 ml und 0,2 ml der Proben in die Testkolben füllt und mit geruchsfreiem Wasser auf 200 ml Gesamtvolumen auffüllt. Ein Kolben mit geruchsfreiem Wasser dient zum Vergleich. Alle Verdünnungen und die Vergleichsprobe werden auf die gewählte Temperatur, z.B. Zimmertemperatur um 20 °C oder 60 °C, gebracht.

Als erstes wird die Vergleichsprobe geprüft. Man schüttelt den Kolben kräftig, löst den Stopfen und „schnüffelt“. Der Kolben wird gleich wieder verschlossen. In der gleichen Weise werden, von der größten Verdünnung ausgehend, alle angesetzten Verdünnungen geprüft.

Wenn bei der größten Verdünnung bereits ein Geruch wahrnehmbar ist, wird die Probe auf 1/100 verdünnt. Mit dieser neuen Probe wird die Untersuchung in gleicher Weise wiederholt.

Im Hauptversuch werden, ausgehend von der Verdünnung, bei der im Vorversuch der Geruch noch wahrnehmbar war, entsprechend geringere Verdünnungen hergestellt. Jetzt wird aber zuerst das auf 200 ml zu ergänzende Volumen an geruchsfreiem Wasser in den Kolben gegeben und das entsprechende Volumen der Probe zugesetzt. Die nachstehende Tabelle gibt die verschiedenen Verdünnungsstufen aus ml Probe und den sich daraus resultierenden Geruchsschwellenwerten an.

Die Kolben werden, von der größten Verdünnung ausgehend, geprüft, bis der Geruch mit Sicherheit wahrgenommen wird. Vor dem Riechen einer jeden Verdünnung ist jeweils die Vergleichsprobe zu riechen.

Tabelle 2: Verdünnungsreihen zur Ermittlung des Geruchsschwellenwertes

Untersuchungs- wasser (a) ml	Geruchs- schwellenwert (GSW)	Untersuchungs- wasser (a) ml	Geruchs- schwellenwert (GSW)
200	1	5	40
130	1,5	4	50
100	2	3	70
70	3	2	100
50	4	1,3	150
40	5	1,0	200
30	7	0,7	300
20	10	0,5	400
13	15	0,4	500
10	20	0,3	700
7	30	0,2	1000

Berechnung

Der Geruchsschwellenwert ist der Verdünnungsgrad der Probe mit geruchsfreiem Wasser, bei dem gerade noch der Geruch wahrgenommen wird. Die Berechnung erfolgt nach der Formel:

$$\text{GSW} = \frac{a + b}{a}$$

Es sind:

- a) = Volumen der Probe in ml
- b) = Volumen des Verdünnungswassers in ml
- a) + b) = 200 ml
- GSW = Geruchsschwellenwert

Bei einer Vorverdünnung auf 1/100 ist der abgelesene GSW mit 100 zu multiplizieren.

Angabe der Ergebnisse

Der Geruchsschwellenwert wird in den der Tabelle entsprechenden Verdünnungsstufen angegeben. Es gilt die Stufe, bei der die Mehrheit der Testpersonen noch einen Geruch wahrnimmt. Beispiel: Geruchsschwellenwert 70 bei 20 °C.

Die Temperatur, bei der die Prüfung erfolgt, ist bei der Angabe des Schwellenwertes stets mit zu vermerken; ebenso, wenn die Prüfung an Ort und Stelle oder bei der Originaltemperatur der Probe vorgenommen wurde.

Die Berechnung erfolgt in dieser neuen Fassung nach der Formel:

$$\text{GSW} = \frac{U + V}{U}$$

im Gegensatz zu $\text{GSW} = \frac{V}{U}$, wie es in der alten Fassung niedergelegt ist.

Der Unterschied ist in praxi gering. In der neuen Berechnung wird davon ausgegangen, daß ein geruchsfreies Wasser den Wert 1 hat. Mit dieser Formel steht man auch den ASTM-Vorschriften gleich.

Die Angaben der Geruchsintensitäten erfolgen in der amerikanischen Literatur nach zwei Aussageformen:

1. Odor intensity index (OII)

2. Threshold odor number (TON)

Der OII gibt an, wie oft die Konzentration der Originalprobe durch die Zugabe von geruchsfreiem Wasser halbiert werden muß, um die geringste Geruchswahrnehmung zu erfahren. Die Auswertung erfolgt nach der Formel:

$$\text{OII} = 3,3 \log \left(\frac{200}{A} \right) + 3 D$$

A ist das Volumen der Probe oder ein aliquoter Anteil der Verdünnung in ml und D die Anzahl der Vorverdünnungen im Verhältnis 25 : 175, die notwendig sind, um noch eine bestimmbare Geruchsintensität zu erhalten.

Die TON ist die größte Verdünnung der Originalprobe mit geruchsfreiem Wasser, bei der noch die geringste Geruchswahrnehmung auftritt. Die Berechnung erfolgt nach der Formel:

$$\text{TON} = \frac{200}{A} \times 8 D$$

Die TON entspricht unserem GSW und der Berechnung nach der neuesten Fassung der Deutschen Einheitsverfahren.

Ohne näher auf die mathematische Ableitung der Berechnungsformeln einzugehen, sollen die Zahlen der Tabelle 3 die Unterschiede aufzeigen.

Tabelle 3: Geruchsschwellenwert; Angabeformen (bei 200 ml Ansätzen)

ml U	ml V	DEV		ASTM	
		alt	neu	TON	OII
200	0	0	1	1	0
100	100	1	2	2	1
50	150	3	4	4	2
25	175	7	8	8	3
12,5	187,5	17	18	18	4
7	193	29	30	30	5
0,2	199,8	999	1000	1000	10

In Zukunft sollte man in der Angabe der Geruchsschwellenwerte nach der neuen Fassung der DEV und der TON der ASTM vorgehen. Der OII scheint mir zu wenig eindrucksvoll und den Nichtfachleuten nur schwer interpretierbar.

Man hat des öfteren die Staffelung der GSW, so wie sie in der Tabelle 2 aufgeführt sind, kritisiert und bei den höheren Werten über 100 die Spannweiten als zu groß bemängelt. Man beachte aber das Dosierproblem. Nach unseren bisherigen Erfahrungen reicht diese Differenzierung völlig, denn mit der Bestimmung des GSW wird ja nicht der Anspruch an eine absolute Messung erhoben, sondern nur eine Ermittlung der Größenordnung angestrebt. Unter Beachtung dieser Festlegung ist der GSW eine sehr brauchbare Komponente in der Wasseranalytik.

Dies sei im folgenden an einigen Beispielen dargestellt. Wie schon eingangs erwähnt, hat ein frisches und gut durchlüftetes häusliches Abwasser einen niedrigen GSW, der im Bereich zwischen 20 bis 70 liegt. Sobald gewerbliche Be-

triebe beteiligt sind, kann sich der GSW erhöhen. Sehr deutlich nehmen die Werte zu, wenn z.B. ein Öleinbruch erfolgt, z.B. durch schlecht funktionierende Benzin- und Ölabscheider in Tankstellen und Reparaturwerkstätten.

In einer gut funktionierenden Kläranlage mit biologischer Reinigung von gemeindlichen Abwässern können die geruchsbildenden Stoffe weitestgehend entfernt werden, wie dies Tabelle 4 zeigt.

Tabelle 4: Geruchsschwellenwerte von gemeindlichem Abwasser im Zu- und Ablauf einer biologischen Kläranlage

Kläranlage	Geruch	G S W	
		Zulauf	Ablauf
1	häuslich	20	3
2	häuslich	30	4
3	häuslich	70	7
4	häuslich	100	4
5	nach Öl	400	50
6	nach Öl	2000	15

Die GSW industrieller Abläufe können je nach Produktion zwischen 1 und mehreren 1000 liegen. Es ist nicht ohne weiteres möglich, gleiche Produktionen in bestimmte Intensitätsbereiche einzuordnen, da der GSW des Gesamtablaufes eines Betriebes stark von den innerbetrieblichen wasserwirtschaftlichen Maßnahmen bestimmt ist.

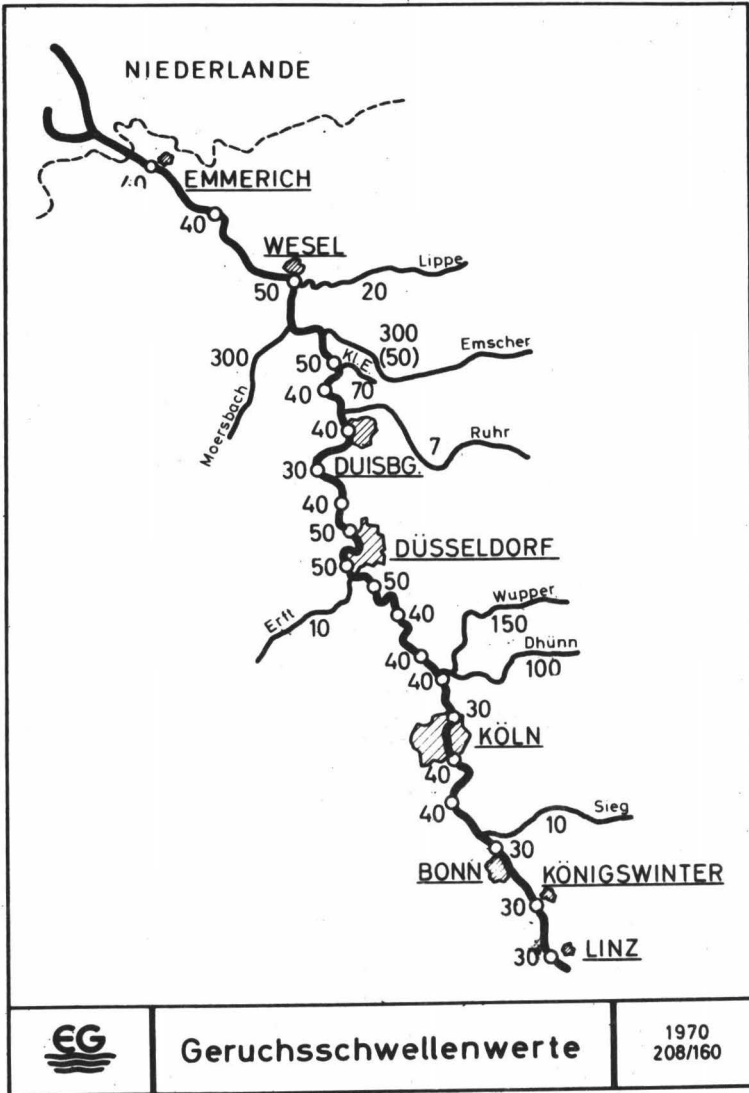
Im Rahmen der Voruntersuchungen für den Bau des Klärwerkes Emschermündung haben wir die Frage nach dem Abbau geruchsaktiver Stoffe bei der biologischen Reinigung des heterogenen Gemisches aus häuslichem und industriellem Abwasser, gemeinhin als Emscherwasser bekannt, eingehend geprüft. Der GSW der Emscher liegt im Mittel um 400 mit einer Schwankungsbreite von 100 bis 700. Es werden rd. 90 % der geruchsaktiven Stoffe abgebaut; im Ablauf unserer Versuchsanlage findet man GSW im Mittel um 40. Der Abbau der geruchsaktiven Stoffe in der Emschermündungs-Kläranlage ist im besonderen für die spätere Nutzung des Rheins von Bedeutung. Die Abbildung zeigt die GSW des Rheins und der wichtigsten Zuflüsse aus Untersuchungen des Jahres 1970. Die GSW im Rhein sind besonders von der Wasserführung abhängig (Abb. s. nächste Seite).

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die Bestimmung der geruchsaktiven Stoffe zu verfeinern. Es sei hier auf die Arbeiten von *Koppe* und von *Axt* hingewiesen.

Eine Methode, die entwicklungsfähig erscheint und mit der neben die organoleptische Näherungsmethode des GSW eine physikalisch-chemische Messung gestellt werden kann, ist die Dampfraum-Gaschromatographie.

Als Gerät kann hierfür z.B. der Multifrakt F 40 der Firma *Perkin-Elmer* verwendet werden. Es besteht aus einem Gaschromatographen mit FID und einem elektr.-pneumatischen Dosiersystem. Dem Gerät ist ein thermostatisierbarer Probenwechsler für 30 Probenflaschen beigelegt. Die Temperierung erfolgt über einen Flüssigkeitsumlauf-Thermostaten. Das Gerät ist weiterhin

ausgestattet mit einem Programm zur Steuerung des automatischen Ablaufes, automatischem Nullabgleich usw.



Von der Wasserprobe wird soviel in eine genormte Flasche gegeben, daß diese etwa zu 1/3 gefüllt ist. Die Flasche wird mit einer elastischen Serumkappe verschlossen, zur Sicherung wird die Kappe mit einem aufgepreßten Metallring festgehalten. Die Flaschen werden in den Probenwechsler eingesetzt, und nach der entsprechenden Temperierung kann der automatische Programmablauf starten.

Wichtigstes apparatives Element ist das Dosiersystem. Nach einer bestimm-

ten Verweilzeit der Probe im Thermostaten stellt sich in dem Dampfraum über Flüssigkeit ein Gleichgewicht der Komponenten der Flüssigkeit, entsprechend ihrem Dampfdruck, ein. Eine Probe dieses Dampfrauminhaltendes Trennsäule aufgegeben werden. Das Dosiersystem arbeitet wie folgt: Die Hohl-Nadel des Dosiersystems durchsticht die elastische Verschlusskappe der Flasche. Durch die Nadel strömt vorgewärmtes Trägergas in den Dampfraum der Flasche. Es wird ein bestimmter Druck aufgebaut. Bei entsprechender Stellung der Magnetventile entspannt sich dieser Druck in die Trennsäule, wodurch eine bestimmte Menge des über der Flüssigkeit befindlichen Dampfes dem Gaschromatographen aufgegeben wird. Nach der Aufgabe der Dampfdozis strömt das Trägergas durch die Trennsäule, und die Trennung läuft nach den bekannten Formen ab. Ein Teilstrom des Trägergases wird durch die Hohl-nadel geleitet, die wieder aus der Verschlusskappe gezogen ist, um die Dosiereinheit für den nächsten Dosiervorgang zu spülen. Gerade durch diese automatisierte Dosierung wird ein hohes Maß an Reproduzierbarkeit erreicht. Andererseits ist dadurch ein unbeaufsichtigter Betrieb des Gerätes, auch über Nacht, möglich.

Das Gerät wird z.B. in der klinischen Chemie bei der Blutalkoholbestimmung oder in der Lebensmittelchemie angewendet.

Die Anwendung auf dem Gebiet der Fluß- und Abwasseruntersuchung ist noch zu neu, um schon umfassende Ergebnisse vorweisen zu können. Die ersten Versuche sind jedoch außerordentlich ermutigend.

Es wird noch viel Arbeit zu leisten sein, z.B. die Identifizierung der Peaks in den charakteristischen Chromatogrammen der einzelnen Abwässer oder die Aufstellung von Relationen zwischen den Peakhöhen einzelner Komponente zum Geruchsschwellenwert. Mit diesem Verfahren ist es jedenfalls erstmalig möglich, den summarisch empfundenen Geruch in einzelne Komponenten aufzugliedern und die Konzentrationsverhältnisse der einzelnen Komponenten zueinander deutlich zu machen. Dies dürfte für die Aufklärung von Geruchsbelästigungen von besonderem Wert sein.

Zusammenfassend kann gesagt werden: Der Geruchsschwellenwert als Beurteilungsmerkmal von Wässern gewinnt an Bedeutung. Es muß neben der Verbesserung der Methodik nach weiteren Verfahren gesucht werden, die die subjektiv-abhängige Messung des Geruchsschwellenwertes unterstützen. Die Head-Space-Technik scheint hier ein Weg zu sein. Völlig wird sich die organoleptische Prüfung nicht ersetzen lassen, weil sie die unmittelbare Verbindung des Menschen mit der Umweltbeeinflussung herstellt.

Grundwasserverunreinigung durch geruchsintensive Stoffe

Dr. B. de Jong

Des öfteren stellt sich uns die Aufgabe, durch Fremdeinflüsse verunreinigtes Grundwasser zu untersuchen, um auf analytischem Wege sowohl Art als auch Herkunft und Ausbreitung der die Wasserbeschaffenheit beeinträchtigenden Stoffe zu ermitteln.

Ist ein Grundwasser mit riechenden Substanzen belastet, so fällt die Störung leicht und gegebenenfalls auch dem Nichtfachmann auf. Geruchs- und damit zumeist ebenfalls geschmacksintensive Stoffe gefährden das Grundwasser nicht allein in seiner Nutzung als Trink- oder Brauchwasser, sondern können auch im Tiefbau bautechnische Probleme auslösen. Von Grundwasserverunreinigungen, die Beeinträchtigungen des Oberflächenwassers verursachen, soll hier abgesehen werden.

Im folgenden sind Beispiele aus Vorkommnissen angeführt, bei denen wir als Untersucher gutachtlich beteiligt waren. Dabei handelt es sich ausschließlich um Verunreinigungen durch organische Stoffe.

Bei Wasserwerken, die wegen ihrer Lage in besiedelten Räumen über keine oder nur unzureichende Schutzzonen verfügen, läßt sich das Grundwasser durch turnusmäßige Probenahmen aus den Förderbrunnen vorgeschalteten Beobachtungsbrunnen chemisch und bakteriologisch überwachen. Derartige Kontrollen haben sich schon wiederholt als nützlich erwiesen und dazu beigetragen, daß dem Verbraucher kein verunreinigtes Trinkwasser angeboten wurde.

In Einzelfällen werden vorsorglich Sonderuntersuchungen des auch weiter vom Werk entfernt liegenden Einzugsgebietes vorgenommen, wenn aufgrund eines bestimmten Schadensfalles die Güte des zu fördernden Grundwassers gefährdet erscheint.

So veranlaßte eine Stadt im Regierungsbezirk Münster 1963 eingehende Überprüfungen in einem etwa 3 km vom Wasserwerk grundwasserstromaufwärts gelegenen Waldgelände. Hier war der Untergrund 1945 stark mit Benzin verseucht worden. Es war zu klären, ob eine Beeinträchtigung des Trinkwassers für die Stadt durch das 18 Jahre zuvor versickerte Benzin oder durch zwischenzeitlich eventuell daraus entstandene Umwandlungsprodukte zu befürchten sei. Die Vorsorge war insofern begründet, als das 1 km² große Waldgebiet sechs Monate lang als Umschlagplatz für das von der Nordsee über eine Pipeline kommende Benzin diente. Täglich wurden drei Güterzugladungen des in Kanister umgefüllten Benzins abtransportiert. Bei der von Hand vorgenommenen Abfüllung ist nach Augenzeugenberichten soviel Benzin verschüttet worden, daß der Boden an den einzelnen Abfüllstationen mit Benzin übersättigt gewesen sein soll. Die Brunnen der anliegenden Einzelversorger sind seit dieser Zeit unbrauchbar. Unsere sich über drei Jahre erstreckenden Wasseruntersuchungen mit Hilfe zahlreicher dafür niedergebrachter Beobachtungs-

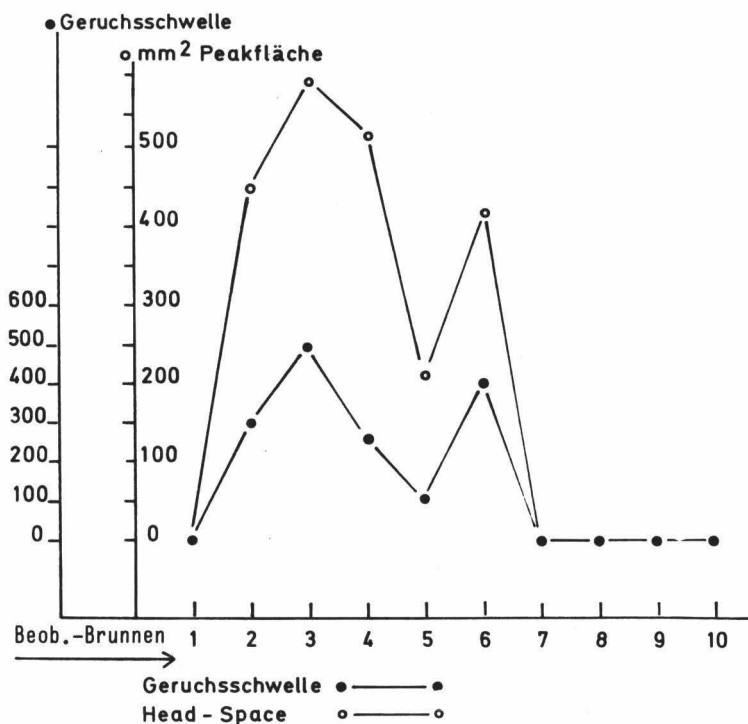
rohre und die von anderer Seite ausgeführten hydrogeologischen Kontrollen hatten ergeben, daß eine unmittelbare Gefahr für die Trinkwassergewinnungsanlage der Stadt nicht besteht. Jedoch ist der ehemalige Umschlagplatz weiterhin als Schadensgebiet anzusehen. Es wurden sowohl im Erdreich wie im Grundwasser außer stark harzig riechenden Abbauprodukten noch Verschmutzungen angetroffen, die allein schon vom Geruch her auf Benzin deuteten. Ferner waren Wachstumshemmungen an Bäumen und Sträuchern selbst an den Stellen noch zu bemerken, an denen die benzinverseuchte Bodenoberfläche abgetragen und erneuert worden war. Im Falle einer Nutzung des Gebietes als Baugelände wird man dieser Untergrundverschmutzung hinsichtlich der Wassergewinnung Rechnung tragen müssen. Eine Trinkwassergewinnung, auch für Einzelversorgung, wird nicht möglich sein. Bei Anschluß an eine zentrale Versorgung ist von einer Verlegung von Kunststoffleitungen abzuraten, da das in ihnen transportierte Trinkwasser durch die Geruchsstoffe des verseuchten Untergrundes beeinträchtigt werden könnte.

Ende 1969 ereignete sich im Regierungsbezirk Düsseldorf eine massive Grundwasserverschmutzung durch einen neuzeitlichen bituminösen Baustoff. Das mit Splitt vermischte Material wurde zur Abdichtung eines Kanals, der ein Wassergewinnungsgelände auf einer Strecke von etwa 800 m durchquert, versuchsweise eingesetzt. Die 600 m lange Versuchsstrecke lag innerhalb dieses Kanalabschnittes und somit im Einzugsgebiet des etwa 300 m entfernten Förderbrunnens und 100 bis 150 m von den zugehörigen Beobachtungsbrunnen entfernt. Äußerst geruchsintensive Bestandteile des Baustoffes, insbesondere das in seinem Viskositätsregler enthaltene Naphthalin, belasteten das Grundwasser mit Geruchsschwellen bis zu 1000. - Die bis dahin bestehende Trinkwassergewinnung von jährlich ≤ 2 Mio m³ mußte eingestellt werden.

Näheres über den Schadensfall und die auf analytischem Wege dabei erzielte Beweisführung ist der im Jahrbuch vom Wasser 1971 erscheinenden Arbeit „Kontamination des Grundwassers durch organische Stoffe im Einzugsgebiet zweier Wasserwerke“ zu entnehmen.

Ergänzend dazu sei hier zu dem Problem einer quantitativen Geruchsbestimmung darauf hingewiesen, daß sich mit Hilfe von Head-Space-Gaschromatogrammen ein Weg zur objektiven Geruchserfassung anbietet. Mit dem für Dampfraumanalysen geeigneten GC-Automaten MULTIFRACT F 40 der Fa. *Perkin-Elmer* testeten wir im genannten Schadensfall den Geruch des verunreinigten Grundwassers, der hauptsächlich von einer Mischung aus dem genannten Naphthalin und außerdem noch von methyliertem Naphthalin und phenolischen Stoffen (Kresole, Xylenole) sowie flüchtigen Basen (Pyridine, Chinoline) verursacht wird. Dabei zeichnete sich zwischen dem aus den GC-Chromatogrammen erhaltenen, dem Naphthalin zuzuordnenden Peak und der organoleptisch bestimmten Geruchsschwelle unverkennbar eine Beziehung ab. Die Abbildung, in der diese Peaks (Höhe x Halbwertsbreite) sowie die Geruchsschwellen der in Reihenfolge der Beobachtungsbrunnen entnommenen Proben eingetragen sind, zeigt, daß mit ansteigenden Schwellenwerten auch die gaschromatographischen Signale deutlich zunehmen. Nach vorangegangener Eichung ist unter Einhaltung konstanter Bedingungen eine exakte Bestimmung von in den

Dampfraum überführbaren organischen Verbindungen - also eine Geruchsanalyse - mit der gleichen Genauigkeit möglich wie bei Bestimmung des Alkohols aus Blutproben, für die das Gerät ursprünglich entwickelt wurde.



Von dem Baustoff selbst ist zu sagen, daß er vor seiner Anwendung als Unterwasserdichtungsmaterial von einem namhaften Institut auf eventuelle toxische Eigenschaften ausschließlich im Hinblick auf die Güte des Kanalwassers geprüft war. Die Geruchsträger wurden bei der Eignungsbeurteilung offensichtlich nicht gewertet. Der hohe Anteil an migrationsfähigen Verbindungen, deren Sättigungskonzentration nach Berührung des bituminösen Bindemittels mit Wasser wir zu 35 mg/l bei einer Geruchsschwelle von etwa 3000 bestimmten, blieb ebenso unberücksichtigt. Das geruchsbelastete Grundwasser enthielt bis zu 6 mg/l mit Chloroform extrahierbare Stoffe. Davon darf gemäß der von uns festgestellten Geruchsschwellenkonzentration des Naphthalins von 5×10^{-6} g/l ein nennenswerter Prozentsatz diesem Geruchsträger - solubiliert durch die oben angeführten organischen sauren und basischen Substanzen - zugeschrieben werden.

In zwei weiteren Fällen wirkte der Geruch von Teerstoffen alarmierend, der bei Anschneiden des Grundwassers während Ausschachtungsarbeiten bemerkt wurde. In einem Bitumen verarbeitenden Werk in Oberhausen, das das Grundwasser für Kühlzwecke nutzt, war aufgrund des Fundes eine Störung des Kühlsystems zu befürchten, bzw. waren Maßnahmen zur Beseitigung der

Verunreinigung zu veranlassen. Daher suchte man nach dem Verursacher. Es war festzustellen, ob die Verschmutzung durch ein werkseigenes Versehen auf Bitumen beruhte oder ob es sich dabei um Abfälle von Steinkohlenteererzeugnissen handelte, die Jahrzehnte vorher vom Vorgänger eingebracht sein konnten. Obwohl uns zum Zeitpunkt dieses Schadensfalles Gaschromatographen noch nicht zur Verfügung standen, konnte die Frage anhand von UV-Spektren beantwortet werden. Nach diesen mußten Teerabfallstoffe das Wasser belastet haben, da aromatische Kohlenwasserstoffe nachweisbar waren. Die weniger empfindliche Infrarot-Methodik erwies sich für diesen Fall wegen des ungünstigen Verhältnisses der Extinktionskoeffizienten von Aromaten zu Aliphaten von rd. 1 : 9 als weniger signifikant, weil der Aromatenanteil in dem verunreinigten Grundwasser recht gering war.

Die zweite auf Teer beruhende Verschmutzung erforderte für den Bau eines Abwasserrohr隧nells unter einer Schnellstraße in unserem Stadtgebiet besondere bauliche Maßnahmen. Während der Bauarbeiten wurde in Nähe der Straße ein unter Flur liegendes etwa 30 Jahre altes, mit Teerölen gefülltes Absetzbecken bemerkt, das gerissen ist. Über die seinerzeit eingelagerte Teermenge ist nichts Näheres bekannt. Das dort seit drei Jahren von uns in Zeitabständen untersuchte Grundwasser, das zur Wasserhaltung in die Kanalisation abfließt, weist jedoch unverändert extrem hohe Teergehalte (> 5 g/l) auf. Der aus technischen Gründen aus Stahlwellblech gebaute Tunnel ist wegen der Kohlensäureaggressivität des Grundwassers, in dem er bis zur Hälfte seiner Höhe liegt, mit einer Kunststoffbeschichtung zum Schutz vor Korrosion belegt. Diese Beschichtung erwies sich trotz geleisteter Garantie der verantwortlichen Firma dem Teer gegenüber nicht genügend beständig. Dabei überraschte die in einem Dauerversuch im Laboratorium gemachte Beobachtung, daß der Angriff nicht allein vom Teer in viskoser Phase aus erfolgte, sondern auch durch die an den Luftraum abgegebenen Teerinhaltstoffe gefördert wird. Die dem teerhaltigen Luftraum ausgesetzte, auf Prüfblechen aufgebraachte Kunststoffbeschichtung war nach einigen Wochen Kontaktzeit in gleicher Weise durch Blasenbildung zerstört, wie die von dem teerverschmutzten Wasser berührten Flächen. Da der Rohrtunnel im Innern nicht trocken ist, dringt mit dem verschmutzten Grundwasser ständig auch Teer ein. Die mit seinen Geruchsstoffen im Tunnel angereicherte Luft genügte, um bereits nach 1jähriger Einwirkungszeit auch hier Blasen in der Beschichtung hervorzurufen. Der beabsichtigte Korrosionsschutz, der zur Sicherung der Haltbarkeit des Straßenunterbaues und der Fahrbahndecke erforderlich ist, wird somit durch die Teerberührung mit dem Grundwasser sowie auch durch eine solche über die Bodenluft (außen) bzw. über die Tunnelraumluft (innen) in Frage gestellt. Der Tunnel bedarf infolgedessen einer erhöhten Wartung.

Die angeführten Beispiele lassen erkennen, welche Folgen in ein Grundwasser gelangte Geruchsstoffe haben können. Die mit den Beeinträchtigungen verbundenen wasserwirtschaftlichen sowie auch bautechnischen Probleme und nicht zuletzt die finanziellen Belastungen werden aus den aufgezählten Schadensfällen deutlich. - Das neuzeitliche gaschromatographische Head-Space-Verfahren, das ein „Abschnüffeln“ von Proben ohne Anreicherung der Geruchs-

stoffe gestattet, ist gegebenenfalls in Kombination mit der IR-Spektrophotometrie geeignet, Geruchsstoffe zu identifizieren und auch quantitativ zu bestimmen. Die analytisch erbrachten Beweise über die chemische Beschaffenheit und Herkunft einer Verunreinigung ermöglichen es, unter Einbeziehung der jeweiligen Ortsgegebenheiten einen zunächst unbekanntem Verursacher eines Schadensfalles zu ermitteln.

Trinkwasseraufbereitung

Dr. E. Heymann

Die Methoden zur Beseitigung von Geruchs- und Geschmacksstoffen in der Trinkwasseraufbereitung lassen sich in physikalische und chemische unterteilen, wobei zu den physikalischen prinzipiell wieder der Phasenaustausch und die Adsorption gehören. Beim Phasenaustausch ist das Austreiben der Geruchsstoffe mit Luft oder anderen Gasen beispielsweise durch Verdüsung oder mittels einer Rieselkolonne zu nennen. Zum Phasenaustausch gehört weiter auch die Extraktion mit Lösungsmitteln, die in der Trinkwasseraufbereitung allerdings nur theoretische Bedeutung hat.

Bei der Adsorption kann unterschieden werden zwischen dynamischen Verfahren, bei denen die Reaktionspartner entweder im Gegenstrom aneinander vorbeigeführt oder gleichsinnig im Gleichstrom bewegt werden, und statischen Verfahren.

Von den dynamischen Verfahren ist die Flockung zu nennen, die dadurch zustande kommt, daß dem Wasser Eisen- oder Aluminiumsalze beigelegt werden, die der Hydrolyse unterliegen und dabei zusammen mit Wasserinhaltsstoffen und Flockungshilfsmitteln die Phasen der Koagulation und Flocculation durchlaufen, während der sie neue aktive Zentren bilden, die befähigt sind, die geruchs- und geschmacksbildenden Stoffe zu binden. Bei der Trinkwasseraufbereitung sollen beide, nicht nur die Geruchs-, sondern auch die Geschmacksstoffe eliminiert werden.

In die Rubrik der Dosierung von pulverförmigen Adsorbentien fällt die Zugabe von Aktivkohle und von Mineralien mit großer Oberfläche, wie Tonen, Kieselgur usw.

Von den statischen Verfahren, bei denen das Wasser an einer festen Phase vorbeigeführt wird, ist die Filtration anzuführen, z.B. die Filtration durch Aktivkohle, makroporöse Ionenaustauscher und, als Sonderfall, die Filtration durch Molekularsiebe.

Die chemischen Verfahren umfassen u.a. die Veränderung der Geruchseigenschaften durch pH-Änderung sowie die sehr wichtige Oxydation, die häufig von einem zweiten Effekt, der Flockung, begleitet wird. Diese beiden Effekte sind mitunter nur schwierig auseinanderzuhalten.

Unter die Oxydationsverfahren fallen weiter die Zugabe von Chlor, Kaliumpermanganat, Chlordioxid, Jod, Ozon und Sauerstoff (auch in Form von Luft). An die Knickpunktchlorung sei erinnert. Eine Verstärkung der oxydativen Wirkung ist durch Zugabe von Katalysatoren oder zusätzlichen Energieeintrag möglich.

Hierunter gehören auch alle biologisch-chemischen Verfahren, die mit reinem Sauerstoff oder Luft als Oxydationsmittel arbeiten. Sie beruhen darauf, daß die Geruchsbildner im Metabolismus z.B. der Bakterien mehr oder weni-

ger vollständig durch die katalytische Oxydation zu CO_2 und H_2O , die beide geruchlos sind, veratmet werden. Bei Sauerstoffmangel oder bei sogenannten „harten“ Geruchsstoffen, die nur teilweise angegriffen werden, können auch besonders unangenehm riechende Sekundärprodukte auftreten. Biologisch-chemische Vorgänge sind im beachtlichen Umfange an der Verringerung der Konzentrationen von Geruchs- und Geschmacksstoffen in der Trinkwasseraufbereitung im Aktivkohlebett beteiligt. Es läßt sich rechnerisch nachweisen, daß die Aktivkohle ein Vielfaches der theoretischen Menge an organischen Wasserinhaltsstoffen aufnimmt, bedingt durch den Abbau der Stoffe am Bakterienrasen im Filterbett in Gegenwart von Sauerstoff. Das hat für die Trinkwasseraufbereitung ggf. nachteilige Folgen, weil hygienische Gesichtspunkte nicht immer beachtet werden können.

Ein wesentlicher Anteil der Wirkung der Oxydationsmittel auf organische Wasserinhaltsstoffe beruht - im Gegensatz zu einer weit verbreiteten Meinung - auf einem Sekundäreffekt, dagegen nur im beschränkten Umfang auf der unmittelbaren Oxydationswirkung. Theoretische Überlegungen, denen Temperatur, Reaktionsgeschwindigkeiten, Redoxpotential, Konzentrationen u.a. zugrunde liegen, weisen nach, daß die direkte Wirkung nur sehr gering sein kann. Durch die Oxydationsmittel werden anorganische Stoffe, wie Eisen- und Mangansalze, die in den meisten Rohwässern im gelösten Zustand vorkommen, in unlösliche anorganische Verbindungen überführt und ausgeflockt, diese binden dann adsorptiv die Geruchs- und Geschmacksstoffe.

Zur Praxis wäre zu sagen: großtechnisch werden von den physikalischen Verfahren die Flockung, die Dosierung pulverförmiger Adsorbentien, die Aktivkohlefiltration und die Verdüsung angewandt. Im Versuch befinden sich makroporöse Ionenaustauscher. - Von den chemischen Verfahren der Oxydation wären zu nennen: Zusatz von Chlor, Ozon, KMnO_4 und Sauerstoff, sie alle werden häufig benutzt. In vielen Fällen begnügt man sich nicht nur mit einem Schritt, sondern wendet mehrere, meist zwei Schritte, an. Z.B. wird einer Ozonung, die bereits von einer Flockung begleitet ist, eine Aktivkohlefiltration und eine Chlordioxidbehandlung nachgeschaltet. Zudem kann das Wasser vor der Ozonung verdüst werden.

Für spezielle Zwecke wird in der Abwassertechnik eine Bestrahlung der Geruchsträger mit UV bei gleichzeitiger Sauerstoffzufuhr vorgenommen, das Verfahren scheint allerdings nur einen beschränkten Anwendungsbereich zu haben, da die UV-Brenner mit Sicherheit schnell verschmutzen.

Bei allen Oxydationsverfahren besteht die Gefahr, daß Nebenprodukte, wie z.B. Chlorphenol, entstehen. Es können auch reversible Prozesse auftreten, die den Erfolg der Wasserbehandlung infrage stellen. Andererseits gelingt es auch durch Flockung nicht, alle in einem Gewässer (z.B. dem Rhein) befindlichen Verunreinigungen zu entfernen. Inwieweit Geruchsträger ausgeflockt werden, hängt nicht zuletzt von ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften ab, von denen in erster Linie die elektrische Ladung und die Hydrophylie bzw. -phobie erwähnt sein sollen. Es gelingt, etwa 50 bis 70 % der Geruchsstoffe zu eliminieren, oder umgekehrt, die Geruchsschwellenwerte um 50 bis 70 % zu erniedrigen.

Organische Wasserinhaltsstoffe werden an nachgeschalteten Aktivkohlefiltern umso leichter adsorbiert, je hydrophober sie sind. Die Behandlung der organischen Wasserinhaltsstoffe mit Oxydationsmitteln, z.B. Ozon, bewirkt dagegen, daß der Anteil der hydrophilen Stoffe - die von der Aktivkohle nicht oder nur sehr schwer adsorbiert werden - zunimmt. Sie können zu Störungen im Rohrnetz Anlaß geben, d.h. das Wasser beginnt nach einer gewissen Verweilzeit wieder unangenehm zu riechen und zu schmecken.

Auch bei Phasenaustausch können besondere Probleme auftreten, da die Geruchsstoffe durch Ausbläsen o.ä. wirtschaftlich nicht vollständig ausgetrieben werden können. Die Geruchspalette verschiebt sich zu den schwerer flüchtigen Stoffen hin, die keineswegs angenehmer riechen müssen.

Entfernung von Geruchsstoffen aus dem Wasser

Prof. Dr. G. Giebler

In diesem Referat soll über die Versuche der Außenstelle des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene berichtet werden, die Geruchsstoffe des Rheinufertilrats und des Rheins durch Belüftung aus dem Wasser zu entfernen.

In Oberflächengewässern - insbesondere in Flüssen - sind vielfach Abfallprodukte der Gemeinden und der Industrie enthalten. Das sind z.T. natürliche, z.T. künstliche Stoffe oder deren Abbauprodukte, die - wie hier im Rhein und in seinem Uferfiltrat - einen typischen Geruch verursachen.

Seine Qualität und seine Intensität schwanken. Der Geruch ist als süßlich, stechend, an chemische Produkte erinnernd, zeitweilig auch als fäkalartig zu bezeichnen. Seine Schwellenwerte bewegen sich zwischen 1 : 20 und 1 : 120. Im Rhein erreichen sie im allgemeinen den doppelten Wert.

Die Geruchsstoffe stellen ein Gemisch vieler chemischer Individuen dar. Eine Gruppe gehört nach Untersuchungen von *P.Koppe* zu den Sesquiterpenen. Als lipophile Stoffe sind sie in organischen Lösungsmitteln gut löslich und besitzen eine - wenn auch geringe - Wasserlöslichkeit.

Soll ein Wasser dieser Beschaffenheit als Ausgangsprodukt für die Trinkwasserversorgung dienen, so müssen die geruchs- und geschmacksbildenden Stoffe vollständig entfernt werden. Mit diesem Ziel bereiten einige am Rhein gelegene Wasserwerke das Uferfiltrat durch Oxydation mit Ozon und nachfolgender adsorbativer Filterung über A-Kohle auf.

Um das aufzubereitende Rheinufertilrat in seiner Beschaffenheit zu verbessern und um damit die derzeitige Aufbereitung möglichst gleichbleibend wirksam zu gestalten, um andererseits die Möglichkeit einer höheren Wirksamkeit der außerhalb des Wasserwerks liegenden ersten Aufbereitungsstufe - der Uferfiltration - zu untersuchen, werden die nachfolgend beschriebenen Versuche durchgeführt.

Die im Wasser enthaltenen Geruchsstoffe besitzen einen Dampfdruck, sind also in bestimmtem Maße flüchtig und können deshalb prinzipiell mit einem anderen Gas, z.B. mit Luft, ausgetrieben werden.

Das Ausblasen derartiger Stoffe ist umso eher möglich, je kleiner ihr Verteilungskoeffizient, ihre Konzentration in Wasser zu ihrer Konzentration in Luft ist; d.h. wenn sie leichter flüchtig als im Wasser löslich sind - und wenn diese Stoffe in der Luft einen geringen Partialdruck haben.

Im Gegensatz zu Gasen, wie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak, die bereits mit einer im Wasserwerksbetrieb gebräuchlichen Verdüsung durch Luft entfernt werden können, lassen sich die im Rheinufertilrat und im Rheinwasser enthaltenen Geruchsstoffe mit einer einfachen Belüftung praktisch nicht vermindern, weil diese Stoffe in Wasser leichter löslich als flüchtig sind.

Aus diesem Grunde kann man sie erst durch Hintereinanderschalten mehrerer Gleichgewichtsstufen bzw. mit einer großen Luftmenge aus dem Wasser austreiben.

Die vollständige Desodorierung eines Volumens des Rheinuferfiltrats vom Geruchsschwellenwert 1 : 60 wird nach unseren Versuchen mit einer Intensiv-Entgasung erst mit 200-bis 400fachem Luftvolumen erzielt.

Neben den Veränderungen der arteigenen Wasserinhaltsstoffe: Sauerstoff, Kohlensäure, pH, Kalziumkarbonat wird in dem entgasten Wasser ein widerlicher, „jodoformartiger“, stumpfer Geschmack wahrgenommen, der zu seiner Entfernung weitere Maßnahmen erforderlich macht.

Nach der durch Intensivbelüftung erzwungenen Geruchsbeseitigung wurde in anderen Versuchen die selbsttätige Einwirkung von Luftsauerstoff auf Uferfiltrat und Rheinwasser studiert. Von diesen Wässern wurden Proben einige Tage bei unterschiedlichen Bedingungen:

- in offenen, geschlossenen Gefäßen -
- im Licht, im Dunkeln -
- bei Zimmertemperatur (+20 °C) und bei
- niedriger Temperatur (+ 6 °C) stehen gelassen.

Diese Versuche verliefen im Prinzip ähnlich wie andere, die in einem 15 l fassenden Rechteckbecken bei minimaler Belüftung (20 l/h) und einer Versuchsdauer von 3 Tagen durchgeführt wurden. Hier waren die Untersuchungswässer - das Uferfiltrat und das Rheinwasser - vor Beginn der Versuche während einer 3-wöchigen Anlaufzeit in Intervallen von 1 bis 2 Tagen gegen frisches Wasser ausgewechselt worden.

In beiden Versuchsreihen änderte sich die Beschaffenheit der Wässer in ihren wesentlichen Kriterien in der gleichen Richtung. Die offenen, dem Licht ausgesetzten Standproben waren am stärksten, die verschlossen im Dunkeln und bei niedriger Temperatur gestandenen waren am wenigsten verändert.

Bereits bei den natürlich und schwach belüfteten Rheinwasser- und Uferfiltratproben findet ein Austausch der im Wasser gelösten Kohlensäure gegen Luft statt. Der pH-Wert steigt, Karbonate beginnen auszufallen, Ammoniumverbindungen und Nitrite werden ganz oder teilweise oxydiert, die Phosphate vermindert. Der Sauerstoffgehalt steigt z.T. über die Sättigungsgrenze, was auf die Assimilationstätigkeit der Grünalgen zurückzuführen ist, die sich in manchen im Licht gestandenen Proben entwickelt hatten. Wesentliche Veränderungen sind durch Geruch und Geschmack festzustellen.

Nach Beendigung der Standversuche, insbesondere aber nach Beendigung der Versuche, denen eine Anlaufzeit vorausging, ist im Uferfiltrat und im Rheinwasser nicht mehr der typische Rheinwassergeruch wahrzunehmen. Die Untersuchungswässer riechen, wie natürliches „gesundes“ Fluß- oder Teichwasser, schwach erdig.

Der in den Entgasungsversuchen aufgetretene „Jodoform“-Geschmack ist bemerkenswerterweise hier nicht mehr vorhanden.

Die in diesen Versuchen angewendeten, und den Umsatz bestimmter Wasserinhaltsstoffe fördernden Bedingungen: Licht, offenes System, während einer Anlaufperiode gebildeter Bodensatz sowie die einem Umsatz unterlege-

nen Wasserinhaltsstoffe: Stickstoffverbindungen, Phosphate, Sauerstoff, Kohlensäure, Geruchs- und Geschmacksstoffe weisen auf eine Mitwirkung von Mikroorganismen hin. Der mikroskopische Befund bestätigte diese Annahme. Nach Feststellung des Biologen *Dr. Siebert* finden sich in den belichteten Standversuchen sowie in dem gebildeten Bodensatz u.a. Bakterien (auch eisen- und manganspeichernde), Rotatorien, Grün- und Kieselalgen.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der vorbeschriebenen Versuchsreihen zeigen kurzzeitige Standversuche und solche, denen keine Anlaufperiode vorausgegangen war, in denen sich auch kein Bodensatz bilden konnte, nicht die gewünschten Veränderungen - besonders nicht die Behebung von Geruch und Geschmack. In Übereinstimmung hierzu wurde in diesen Proben nur eine spärliche Besiedlung an Mikroorganismen gefunden.

Nach diesen Versuchsergebnissen müssen für die Umwandlung spezieller Inhaltsstoffe des Rheinuferfiltrats und für den Abbau der Geruchs- und Geschmacksstoffe geeignete Versuchsbedingungen geschaffen werden. Diese wurden zunächst in Versuchen mit einem Scheibentropfkörper gesucht.

Ein derartiges Gerät stellt einen Tauchtropfkörper dar, dessen Scheiben zur Hälfte in das Untersuchungswasser eintauchen. Bei ihrer Rotation führen die Scheiben an ihrer Oberfläche einen dünnen Wasserfilm mit, der beim Durchtritt durch die Außenluft belüftet wird. Mit der ständigen Erneuerung des Oberflächenfilms wird allmählich in das gesamte Wasser Luft-Sauerstoff eingetragen. Obwohl Scheibentropfkörper für die Behandlung von Abwasser entwickelt sind und abbaubare Substanzen im Uferfiltrat und im Rheinwasser nur in geringen Konzentrationen vorliegen, wurde mit einem derartigen, im Labormaßstab gebauten Gerät der mögliche Abbau der Geruchs- und Geschmacksstoffe untersucht.

Nach einer 3- bis 5-stündigen Versuchsdauer waren 22 l Untersuchungswasser bei einem Einsatz von $3,25 \text{ m}^2$ Scheibenoberfläche von ihrem typischen Rheinwassergeruch und -geschmack befreit.

Die Scheiben weisen einen dünnen grünlich-braunen Bewuchs auf, im Becken setzt sich ein dunkel-brauner Bodensatz ab. Unter dem Mikroskop sind viel voluminöser Detritus und zahlreiche belebte Organismen zu erkennen.

Die Abbauleistung des Scheibentropfkörpers - hier seine Desodorierungsleistung - d.i. die stündlich von 1 m^2 Scheibenoberfläche desodorierte Wassermenge reicht trotz der keineswegs optimalen Versuchsbedingungen fast bis an die Größenordnung heran, die *Bringmann* für den Abbau von Mineralöl-Versuchswasser ermittelt hat ($9,6 \text{ l/h u. m}^2$ - hier $2 - 1,5 \text{ l/h u. m}^2$). Dieses Ergebnis zeigt, daß selbst die bei einer üblichen Wasseraufbereitung sich als resistent erweisenden Geruchs- und Geschmacksstoffe, obwohl sie im Uferfiltrat und im Rheinwasser nur in geringer Konzentration vorliegen, in einer biologisch wirksamen Anlage abgebaut werden.

Zur Erprobung weiterer Bedingungen, die den Abbau dieser Geruchs- und Geschmacksstoffe begünstigen und gleichzeitig die aus dem manganhaltigen Rohwasser entstehenden voluminösen Manganoxidhydrate zurückhalten, wurde das Rheinuferfiltrat intermittierend im freien Fall belüftet und über jeweils 4 einander folgende Filterschichten filtriert.

In derartigen Filterversuchen durchfließt das Rheinuferfiltrat nacheinander jeweils 4 Kunststoffbehälter, die jeder mit einer 35 cm hohen Schicht des gleichen Materials beschickt waren.

Aus der Reihe der Versuche sollen hier diejenigen besprochen werden, die mit 2 Feinsanden unterschiedlicher Körnung, mit Hydroanthrazit und mit gebräucherter, zur Adsorption der Geruchsstoffe nicht mehr fähiger A-Kohle durchgeführt wurden. Nach einer Einarbeitungsdauer von rd. 3 Wochen kann mit jedem dieser 4 Materialien - selbst bei Verwendung von Feinsanden - bei entsprechenden Versuchsbedingungen jeder Aufbereitungsgrad - auch die vollständige Entfernung der im Rheinuferfiltrat enthaltenen Geruchs- und Geschmacksstoffe - erreicht werden. Darüber hinaus sind die Filterabläufe praktisch frei von Ammoniumverbindungen und Nitriten, die Sauerstoffgehalte liegen nahe dem Sättigungswert, und das Manganoxidhydrat wird am Filtermaterial abgeschieden.

Ebenso wie bei den Stand- und Tropfkörperversuchen weisen mikroskopische Befunde die Besiedlung der Filtermaterialien durch Bakterien, Kiesel- und Grünalgen, Rotatorien u.a. nach.

Die vollständige Aufbereitung des Rheinuferfiltrats gelingt nach bisherigen Filterversuchen in 1,40 m hohen, 4fach unterteilten Schichten mit Feinsanden (ϕ 0,1 bis 0,2 mm und 0,2 bis 0,5 mm) bei Filtergeschwindigkeiten von 10 bis 20 cm/h. Bei Hydroanthrazit (ϕ 0,6 bis 1,4 mm) und A-Kohle (ϕ 0,5 bis 2,5 mm) kann die Durchflußgeschwindigkeit auf 1,5 m/h erhöht werden. Nach diesen Versuchsergebnissen kann man bei Filterung des Rheinuferfiltrats unter Mitwirkung von Mikroorganismen ein chemisch und allgemein hygienisch einwandfreies Trinkwasser gewinnen.

Voraussetzungen hierfür sind: ausreichender Sauerstoffgehalt, geeignete biologische Wachstums- und Stoffwechsel- und bestimmte mechanische Filterbedingungen. Die beim Einsatz der beiden letztgenannten Materialien errechneten Flächenbelastungen liegen schon im oberen Bereich einer Tropfkörperbelastung der Abwasserreinigung und grenzen bereits an die unteren Belastungswerte einer offenen Filterung der Trinkwasseraufbereitung.

Diese für die Entfernung der Geruchs- und Geschmacksstoffe bereits beachtenswerte Leistung läßt sich natürlich durch Erhöhung der Filterschicht noch steigern, wobei das Verhältnis der Durchflußleistung zum freien Querschnitt im Filtermaterial, also die mittlere Strömungsgeschwindigkeit im freien Querschnitt als ein begrenzender Faktor für die im Porenvolumen ablaufenden Diffusions- und Abscheidungsvorgänge sowie für die chemisch-biokatalytischen Reaktionen angesehen werden muß. Dieses Kriterium gilt streng nur für Materialien mit annähernd gleichlumigen Poren. Da diese Bedingung bei Materialien großer innerer Oberflächen nicht erfüllt ist, da andererseits während der Filterung sich abscheidende Schwebstoffe und sich ansiedelnde Organismen den freien Querschnitt verändern, können die optimalen filtertechnischen wie auch die optimalen biologischen Bedingungen für diese Art der Aufbereitung des Rheinuferfiltrats nur in Versuchen empirisch ermittelt und erprobt werden.

Zusammengefaßt zeigen die Ergebnisse dieser Versuche: Bei Anwendung ausreichenden Sauerstoffs, einer geeigneten Filterung und unter Mitwirkung von Mikroorganismen werden sämtliche dem Rheinuferfiltrat anhaftenden Mängel - auch sein Geruch und sein Geschmack - beseitigt.

Die Geschwindigkeit dieses Aufbereitungsvorgangs wird vom Abbau der Geruchs- und Geschmacksstoffe bestimmt. Sie liegt bislang in der für offene Filter der Trinkwasseraufbereitung geltenden Größenordnung.

Nach diesem außerhalb der Uferfilterstrecke erzielten Aufbereitungsergebnis erscheint die Verbesserung des Rheinuferfiltrats auch innerhalb der Uferfilterstrecke als der ersten Aufbereitungsstufe möglich.

In gleicher Weise wie das Rheinuferfiltrat wird auch das Rheinwasser durch Belüftung verbessert. Hiermit ist die Möglichkeit gegeben, den biologischen Abbau der restlichen, nach Durchführung einer ordnungsgemäßen Abwasserreinigung im Rhein noch verbliebenen Belastung zu unterstützen und die Beschaffenheit des Flußwasser zu verbessern, die die Ursache des schlechten Uferfiltrats und seiner aufwendigen Aufbereitung zu Trinkwasser ist.

Die hier wiedergegebene Entfernung der Geruchs- und Geschmacksstoffe aus dem Rohwasser vieler am Rhein gelegener Trinkwasserversorgungen ist als Indikator für seine allgemein-hygienische Verbesserung zu werten; denn durch die besprochenen Maßnahmen ist auch die Entfernung weiterer, physiologisch bedenklicher Substanzen aus dem Wasser zu erwarten.

6. Geruchswahrnehmung als Steuersystem

Steuerung über Wechselwirkungen gasförmiger und riechbarer Substanzen im Ökosystem

Dr. P. Mathé

Bei der wechselseitigen Beeinflussung aller Organismen in einem als Ökosystem funktionierenden Raumausschnitt unversehrter Biosphäre spielt die Konkurrenz um äußere Wachstumsfaktoren und Nährstoffe wohl die Hauptrolle. Zusätzlich steuern jedoch Allelopathica das Zusammenleben und die Abhängigkeitsverhältnisse der Pflanzen, Tiere und Mikroorganismen, wozu auch Gase und Geruchsstoffe zählen. Die aromatischen Pflanzenkomponenten, wie die Polyphenole, werden beim Abbau über Chinone, mit Einbau von Amininen und Aminosäuren, zu Huminsäuren polymerisiert, die in den Humus- und Bodentypen relativ schwer mineralisierbar sind. In Vorstufen können sie Wuchs- und Hemmstoffeigenschaften haben. Sie sind ökotaktisch vielseitig wirksam.

Das wichtigste Exkret der grünen Pflanze für das Leben der Menschen und Tiere ist zweifellos der Sauerstoff. Seine Nachlieferung steuert mit dem Verhältnis von Aerobiern zu Anaerobiern zugleich den größten Teil der belästigenden Gerüche. Die Relation zwischen expansiver Technosphäre mit sauerstoffziehendem Energiekonsum und der Biosphäre-Leistung läßt bedrohliche Sauerstoffdefizite der großen Ballungsräume erkennen. Die grüne Landschaft der BRD liefert gegenwärtig jährlich noch netto 160-200 Mio t Sauerstoff. Davon stehen etwa 69-72 Mio t für die Atmung der Menschen (12 %) und der Tiere (23 %) zur Verfügung. Allein die Kraftfahrzeuge verbrauchen aber mit 60 Mio t fast ebenso viel, die Primärenergie bei 290 Mio t SKE/J jedoch das 8- bis 9fache (etwa 600 Mio t). Dabei steigt die Energielieferung in den nächsten Jahren auf 330-400 Mio t SKE/J, und jährlich fallen der Technosphäre eine pflanzliche Produktion von 0,2 Mio t Sauerstoff auf 260 km² irreversibel zum Opfer. Durch möglichst umfassenden Schutz, durch Erweiterung und Leistungssteigerung der Grünräume und bei einer Nettoproduktion des gesunden Phytoplanktons im Küsten- und Schelfbereich der Weltmeere und der Tropen- und Taiga-Wälder lassen sich die Trends der weltweit ungünstigen Bilanzen gegebenenfalls abschwächen. Die Inhaltsstoffe und die mehr oder weniger volatilen Exkrete vieler Pflanzen und Vegetationsräume, vornehmlich aus ihren ätherischen Ölen, haben eine nicht unwesentliche Steuerfunktion in den Ökosystemen. Auf der gesamten Erde werden etwa 1 Mio t/J gasförmige organische Substanzen, insbesondere Terpene, von der Vegetation in die Atmosphäre emittiert, die Anteil an den Aitkenkernen haben und bei Alterung koagulieren.

Die Allelopathica und Geruchsstoffe der Pflanzen sollte man, soweit ihre ökochemische Funktion ausreichend untersucht ist, im Pflanzenbau und Le-

SKE = Steinkohlen-Einheiten

benschutz so einsetzen, daß Steuerungen mit Bioziden und Düngemitteln eingeschränkt werden können.

Unter den Phytohormonen ist das Äthylen in seinem Wirkungsspektrum, vor allem bezüglich der Verschiebung von Wuchsstoff-Hemmstoff-Gleichgewicht, zuerst und am eingehendsten untersucht worden. Die Kohlenwasserstoffe verkehrsreicher Großstadtstraßen können in ähnlicher Weise auf die wachstumsregulierenden Hormone der Alleebäume wirken, Knospenruhe stören, Laubverfärbung und Blattfall vorzeitig einleiten. Durch Isotopenmarkierung und neue Meßverfahren konnte in den letzten zwei Jahrzehnten die Aufnahme organischer Verbindungen an durchlässigen Stellen des Maschenwerks der Pflanzenoberflächen besser erkannt werden. Heil-, Gewürz- und Gemüsepflanzen, die sich durch charakteristischen Geruch auszeichnen, wurden in ihrer gegenseitigen Beeinflussung durch Exkrete aus ätherischen Ölen zunächst untersucht. Die vielseitigen bakteriziden, fungiziden und vermiziden Wirkungen der ätherischen Öle und ihrer flüchtigen Komponenten wurden schon seit langem beobachtet.

Die Sekundärstoffe und Stoffwechselprodukte der Pflanzen werden auch mit Erfolg als Geruchsverbesserungsmittel industrieller Erzeugnisse eingesetzt.

Die physiologische Wirksamkeit organischer Verbindungen ist oft auch an eine ausreichende Freisetzung, Konzentration und gewisse Stabilität oder schwere Abbaubarkeit gebunden. Allerdings können zeitweise schon sehr geringe Spuren Reaktionen auslösen, die sich summieren oder systemwirksam sind (z.B. Störung der Pollenkeimung auf Narbensekret usw.).

Da die Kommunikation und Orientierung der Tiere nach außerordentlich verdünnten Geruchsstoffen erfolgt, sind Pflanzenbau und Pflanzenschutz bemüht, ihre anti- und probiotischen Steuerfaktoren bei Biophylaxe und biologischer Bekämpfung von schädlichen Organismen zu nutzen. Mit Hilfe von Geruchsstoffen lassen sich Schädlinge zur selektiven biologischen Steuerung, z.B. durch Infektion; Züchtung sterilisierter Geschlechtspartner oder zur Vernichtung örtlich konzentrieren oder ködern. Mit abschreckenden Geruchsstoffen*) verwittert man Nutzflächen und Vorräte, auch gegen Warmblüter (Schalenwild, Kaninchen, Ratten). Spezialkomposte und Intercropping-Bestände hemmen den Schädlingsbefall. Die intakten Ökosysteme sind von Botenstoffen (Pheromonen), Futterdüften, Geschlechtsgerüchen, Lock- und Schreckstoffen (z.B. der Käfer, Warmblüter usw.) erfüllt, die an bestimmten Standorten zu bestimmten Zeiten wirken. Das ganze Arsenal dieser aktivierenden und inaktivierenden Gerüche und die als Orientierungshilfe mit Duftstoffen markierten Reviere der Arten und Assoziationen sind mitverantwortlich, daß kein Organismus mehr Macht hat, als durch die Widerstände der übrigen kompensiert werden kann.

In der Umwelt des Menschen gibt es nicht nur belästigende, sondern auch wohlthuende, Behagen verbreitende Gerucherlebnisse. Die biotropen Reize und die psychologisch-physiologischen Wirkungen der pflanzlichen Aromatica wurden schon in der Antike und in vorhygienischer Zeit geschätzt. Bei dem

*) (Cumarin-Derivate)

heutigen Großstadt-Streß und dem Mangel an sympathischen Wohlgerüchen wird ein Bedarf nach besonderen Geruchs- und Geschmackserlebnissen geweckt, der sich auch im wachsenden Konsum von Genußmitteln, Psychopharmaka Stimulantien, Desodorantien usw. äußert. Vorrangig sollte wohl die aufgezogene Dauerbelastung mit geruchsintensiven Stoffen durch die Verursacher und mit Hilfe der Aufsichtsorgane wirksam eingeschränkt werden. Sekundär sollten aber auch, durch entsprechende Grünraum-Ausstattungen, sinnlich bewußt oder unbewußt wahrnehmbare Resonanzsituationen und Geruchserlebnisse in bestimmten Erholungsbereichen geschaffen werden. Entmüdung und geweckte Aufmerksamkeit und Anteilnahme, tiefes Durchatmen sind im intakten Ökosystem willkommen.

Nach dem vergleichenden Verfahren zur Bestimmung von Wahrnehmungs- und Lästigkeitsschwellen der Geruchsstoffe mit Riecher-Teams ließen sich auch Euphorisierungsschwellen registrieren (50 % der Versuchspersonen ermittelt den Beginn angenehmer Geruchsempfindungen). Geruchsmaskierungen der Abluft, wie sie Viskosefabriken und Massentierhaltungen anwenden, sind gefährlich, weil sie die Gefahrenwarnung ausschalten.

Das Ziel lufthygienischer Bemühungen und das Objekt umwelthygienischer Gesetzgebung sollte eine gesunde, bekömmliche Luft sein, die auch aromatische und würzige Spuren ggf. phytogene Kondensationskerne, enthält und nicht chemisch absolut „reine Luft“.

Die Steuerung der Biotisierung, Aromatisierung und Fruchtbarkeit der Boden-, Gewässer- und Lufträume, die Nutzung ökochemischer Leistungen der Pflanzen und der allelopathischen Zusammenhänge stärkt auch das Durchsetzungsvermögen gegenüber pathogenen Einflüssen und vermindert den Düngemiteleinsatz. Die Anwendung synthetischer, breitenwirksamer Biozide oder Pestizide sollte im Pflanzen- und Vorratsschutz wegen des gefährlichen Rückstandsproblems stets ultima ratio sein, sofern andere Maßnahmen nicht ergriffen werden können.

Da die in der VDI-Richtlinie 2306 fixierten MIK- und MAK-Daten über die Wirkung organischer Verbindungen auf dem Luftweg nur auf den Menschen bezogen sind, erarbeitet eine Arbeitsgruppe der Kommission Reinhaltung der Luft mit *Dr. Guderian* als Obmann auch Kriterien und Grenzwerte ihrer Wirkung auf Pflanzen.

Vom Studium intakter Ökosysteme her gibt es zwar Anhaltspunkte für die vielfältige Steuerfunktion organischer und riechbarer Stoffe und ihrer komplizierten Komponentenmischungen in der Luft. Es liegen aber nur sehr wenige Beobachtungen über Dosis-Wirkungs-Beziehungen für bestimmte Verbindungen auf Pflanzenarten vor. Auch die ähnlichen oder fremden Immissionen aus der Technosphäre können in geringer Konzentration fördernd, in höherer hemmend auf Austreiben, Wachstum und andere Lebensäußerungen der Pflanzen wirken. Sie sind auch belichtungsempfindlich. Die Relation zwischen aromatischen und nichtaromatischen Anteilen und die Koinzidenz der Immission mit bestimmten Dispositionsphasen bestimmen die physiologischen Reaktionen mit.

Schönbeck (1963) berichtete z.B., wie die flüchtigen Anteile von Palanil-

Carrier A, der zum Aufziehen von Farben verwendet wird und mit Wasserdampf emittierte, im Umkreis des produzierenden Werkes in sehr geringer Konzentration bis zu 700 - 2000 m das Wuchsstoff-Hemmstoff-System der betroffenen Pflanzen - in ähnlicher Weise wie 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure - langfristig zum Entgleisen brachte. Es wurden einerseits luxurrierender Riesenwuchs der Blätter, Blattverwachsungen, unzeitgemäße und hexenbesenartige Austriebe, aber auch verbildete Nervaturen, Blattkräuselung, behinderte Spreitensegmentierung, Anisotropie, Fadenblättrigkeit und Heterophyllie beobachtet.

Ewert (1917) und *Halbwachs* (1969) ermittelten Anthracen, Acridin und Fluoranthen in Teerdämpfen als phytotoxische Komponenten. Unter dem Einfluß der Sonnenbestrahlung werden aus Kohlenwasserstoffen, die Blattkontakt haben und deren Absorptionsmaxima im Bereich des sichtbaren oder langwelligeren UV-Lichts liegen, schädigende Peroxide oder ihre Chinone gebildet, welche die Blattepidermis verspröden lassen. Je nach Gehalt an Gerbstoffen und an erweiterten, wasserhaltigen Interzellularen findet man silbrig glänzende oder braunmattierte Blätter von Kartoffel und Bohne. Hyponostische Krümmungen und Mumifizierung kamen vor.

Doman und Romanova (1961, 1962) verfolgten radiochromatographisch, wie leicht Bohnen- und Gerstenblätter Ameisensäure, mit Abstand auch Formaldehyd und Methanol, aufnehmen und verarbeiten. Anfängliche Förderungen des Stoffwechsels durch Formaldehyd schlagen mit Konzentrationsanstieg in Chloroplasten-Schädigungen um. Absorbiertes Benzpyren bewirkt nach *Blochinger* (1961) Zellvergrößerungen in Efeustengeln. Die Bohne ist gegen Benzoldämpfe sehr empfindlich. Äther und Cyanwasserstoff sind Atmungsgifte. Bei Dikotylen, wie der Sonnenblume, erhöht Äther die Atmung, Katalaseaktivität und Oxydationsprozesse, bei Monokotylen, wie dem Mais, schützen gegensteuernde Fermente. Viele Samenschalen enthalten Amygdalin, aus dem HCN mit Bittermandelgeruch frei wird. Er ruft Atmungsdepression hervor und verzögert im zeitigen Frühjahr zweckmäßig die Keimung. 50 ppm/24 h deprimierten die Atmung bei Eiche, Kirsche und Ahorn. HCN ist auch photochemisch wandelbar und wird z.B. bei der Schildlausbekämpfung im Obstbau und in Orangengärten eingesetzt, deren Früchte ihn leicht sorbieren. PAN (Peroxyacetylnitrat), PPN, PBN und Ozon sind geruchsbelästigende Oxydantien und zugleich phytotoxische Bestandteile des oxydierenden Smog (ohne wesentlichen SO₂-Einfluß). Je nach Blattalter und Belichtung werden z.B. Bohnen, Petunien, Aprikosen Schwarz- und Walnußbäume durch PAN ($\geq 0,5$ bis 1,5 ppm) einerseits und Ozon ($\geq 0,1$ ppm) andererseits bei geöffneten Stomata der Blätter geschädigt. Bei Beschattung vor, während und nach der Begasung wirkt PAN kaum noch, nur im Licht. Die Blattunterseiten werden glasig und bronzefarbig. Mit welchen Stoffwechselprodukten Smog reagiert, ist noch nicht sicher bekannt (PAN soll auf Inolylessigsäure, z.B. auch bei zu hoher N-Düngung ohne SO₂-Einfluß, wirken, ggf. wirkt auch Ameisensäure mit 0,37 - 0,41 ppm im Smog). Bespritzungen der Pflanzen mit Dithiocarbamaten, Gluthation und Ascorbinsäure auf Blattober- und -unterseiten schützen vor Smogschäden, die durch blau-weiße Fluoreszenz im UV-Licht oder mit Thioninfärbung im Frühstadium testbar sind.

Die Wirkung des Äthylens, eines wichtigen Ausgangsmaterials der Petrochemie und der Emissionskomponente des Koksofen- und Leuchtgases (5 %) und der Crackanlagen, wird im Verlauf und in der Intensität der Schädigung auch photochemisch variiert. Orchideen, wie Cymbidien und Dendrobien, reagieren besonders empfindlich ($> 0,01$ ppm, Riverside-Orchideen $> 0,1$; i.a. aber $> 0,2$ ppm). Man kennt sowohl Auxinblockaden, Transpirationshemmungen und narkotische Wirkungen als auch Epinastien, starken Schößlingswuchs, reiche Nebenknospenbildung, Neutriebe, Blattdeformationen und -fall. Einige geruchsintensive Stoffe, wie z.B. H_2S , der unsere Nase schon bei $0,03$ ppm beleidigt, wird von der Pflanze noch bei $10 - 100$ ppm verkraftet. Begleitende Merkaptane sind vermutlich phytotoxischer.

Aus diesen wenigen Beispielen ist schon zu ersehen, daß die Ermittlung von Luftqualitätskriterien für organische und riechbare Stoffe zur Beurteilung phytotoxischer Wirkungen in Ballungsräumen noch größere Schwierigkeiten macht als die für anorganische. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß sie im einen oder anderen Falle den natürlichen, eingangs skizzierten ökotaktischen Stoffaustauschen gegenzusteuern vermögen. Sie beeinträchtigen den in Ballungsgebieten unersetzlichen Grünraum durch Geruch, schädigenden Kontakt mit Assimilationsorganen, Blüten und Früchten, sowie über weitreichende Beeinflussungen der Wirkstoff-Hemmstoff-Systeme.

Verschiedene, wechselseitig abhängige Umwelteinflüsse lassen sich schon heute zum Schutze der umweltrelevanten Vegetation, des Ertrags und der Wohlfahrtswirkungen unserer Nutzpflanzen leichter beherrschbar machen. Aus der besseren Kenntnis relativ intakter Ökosysteme lassen sich in der mehr oder weniger belasteten Biosphäre „umweltfreundlichere“ Produktions- und Produktalternativen wählen, die ein Umweltproblem gar nicht erst entstehen lassen.

**Schriftenreihe des Vereins für
Wasser-, Boden- und Lufthygiene in Berlin - Dahlem
(Auszug)**

- | | | | |
|-----------|---|-------|-------|
| Nr. 14 b: | Müller, Gertrud, Einheitliche Anforderungen an die Beschaffenheit, Untersuchung und Beurteilung von Trinkwasser in Europa. 50 Seiten, 8°, 1971 | kart. | 8,60 |
| Nr. 17: | Aurand, K. u.a., Bestimmung der mit Niederschlag und Staub dem Boden zugeführten Radioaktivität (Topfsammelverfahren). 31 Seiten, 21 Abb., 8°, 1960 | kart. | 4,— |
| Nr. 19: | Abhandlungen aus dem Arbeitsgebiet des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Forschungsstätte für allgemeine Hygiene und Gesundheitstechnik des Bundesgesundheitsamtes zu Berlin-Dahlem. 175 Seiten. 8°, 1961 | Lein. | 17,60 |
| Nr. 20: | Sattelmacher, P.G., Methämoglobinämie durch Nitrate im Trinkwasser. 35 Seiten, 8°, 1962 | kart. | 4,80 |
| Nr. 23: | Lahmann, E., Luftverunreinigungen in den Vereinigten Staaten von Amerika. 35 Seiten, 8°, 1965 | kart. | 5,60 |
| Nr. 24: | Mauch, E., Bestimmungsliteratur für Wasserorganismen im mitteleuropäischen Gebiet. 22 Seiten, 8°, 1966 | kart. | 3,70 |
| Nr. 25: | Lahmann, E. u.a., Schwefeldioxid-Immissionen im Raum Mannheim/Ludwigshafen. 29 Seiten, 8°, 1967 | kart. | 6,80 |
| Nr. 26: | Kempf, Th. u.a., Verschmutzung der Gewässer durch motorischen Betrieb, insbesondere durch Außenbordmotoren. 47 Seiten, 8°, 1967 | kart. | 8,50 |
| Nr. 27: | Neuzeitliche Wasser-, Boden- und Lufthygiene im Spiegel der Vortragsveranstaltung des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene am 29. und 30. September 1967 in Berlin. 88 Seiten, 8°, 1968 | kart. | 10,80 |
| Nr. 28: | Lahmann, E., Untersuchungen über Luftverunreinigungen durch den Kraftverkehr. 80 Seiten, 8°, 1969 | kart. | 13,40 |
| Nr. 29: | Heller, A. und H. Kettner, Forschungsarbeiten über Blei in der Luft und in Staubbiederschlägen. 61 Seiten, 8°, 1969 | kart. | 11,60 |
| Nr. 30: | Meteorologie und Lufthygiene. 128 Seiten, 8°, 1970 | kart. | 19,80 |
| Nr. 31: | Die Desinfektion von Trinkwasser. Dritte Vortragsreihe mit Erfahrungsaustausch über spezielle Fragen der Wassertechnologie am 14. und 15. November 1968 im Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene. 188 Seiten, 8°, 1970 | kart. | 30,80 |
| Nr. 32: | Rattenbiologie und Rattenbekämpfung. Vortragsveranstaltung des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene am 28. und 29. November 1968 in der Kongreßhalle Berlin. 212 Seiten, 8°, 1969 | kart. | 29,40 |
| Nr. 33: | Beiträge aus dem Gebiet der Umwelthygiene. Wasser, Abwasser, Luft, Lärm, Abfallstoffe. 175 Seiten, 8°, 1970 (1 Anl. lose) | kart. | 30,80 |
| Nr. 34: | Gewässer und Pestizide. 149 Seiten, 8°, 1971 | kart. | 15,20 |



03LU600006