

Olfaktorische Untersuchungen zur Odorierung von Biogas

Kerstin Kröger und Frank Graf

Biogas, Odorierung, Olfaktometrie, Geruchswahrnehmung, Geruchsintensität, Geruchscharakteristik, Mindest-Odoriermittelkonzentration, Schwefelverbindungen

Die Einspeisung von aufbereiteten und konditionierten Biogas in Verteilernetze der öffentlichen Gasversorgung wurde in den letzten Jahren weiter ausgebaut. Inzwischen speisen ca. 180 Anlagen aufbereitetes Biogas in das Erdgasnetz ein. Gemäß DVGW-Arbeitsblatt G 280-1 „Gasodorierung“ muss eingespeistes Biogas durch geeignete Odorierung mit einem Warngeruch versehen werden [1]. Die Odorierung von Gasen der öffentlichen Gasversorgung stellt eine wesentliche Sicherheitsmaßnahme für die Bevölkerung dar. Im Rahmen eines DVGW-Forschungsvorhabens wurde die Beeinflussung der Geruchswahrnehmung für die in Deutschland verbreitetsten Odoriermittel durch aufbereitetes und konditioniertes Biogas untersucht. Die olfaktorischen Messungen wurden unter Berücksichtigung der relevanten Normen mit einem dynamischen Olfaktometer und einem vergleichenden Olfaktometer durchgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigten einen Einfluss auf die Geruchsintensität und Geruchscharakteristik der Erdgasodoriermittel durch Schwefelverbindungen aus dem Flüssiggas. Als wesentliche Handlungsempfehlung für die Netzbetreiber und die Betreiber von Biogaseinspeiseanlagen wurde die Substitution von handelsüblichem Flüssiggas durch unodoriertes Flüssiggas zur Konditionierung vorgeschlagen. Die Ergebnisse des Forschungsvorhabens werden in die Überarbeitung des DVGW-Arbeitsblattes G 280-1 einfließen.

Englische Head folgt mit der Korrektur

In recent years the supply of prepared and conditioned biogas has been expanded by the local public utilities. Injected Biogas must comply with the DVGW-worksheet G 280-1 "Gas odorization". Gases for the public distribution network must be provided with a warning smell. The odorization of gases for public gas supply is an essential security measure for the population. Within a DVGW research project the influence of biogas- and LPG-components on olfactory parameters was investigated for different odorants. The olfactory measurements were carried out taking into account the relevant standards with a dynamic olfactometer and a comparative olfactometer. The project results showed an effect on the odor intensity and odor characteristic of odorants by sulfur compounds coming from the LPG. The main recommendation for the local public utilities is the substitution of typically odorized LPG by unodorized LPG. The results of the research project will be considered in the upcoming revision of DVGW-worksheet G 280-1.

1. Einleitung

Die Odorierung von Erdgas stellt weltweit eine wichtige Sicherheitseinrichtung für die Endkunden dar. Durch die Zugabe von Odoriermitteln wird sichergestellt, dass Gasleckagen in Gebäuden von der Bevölkerung wahrgenommen werden und Gegenmaßnahmen eingeleitet werden können. In Deutschland werden zur Odorierung von Verteilernetzen der öffentlichen Gasversorgung überwiegend drei Typen von Erdgasodoriermitteln verwendet. Dabei handelt es sich um Thiophene, Acrylate und Merkaptane sowie um unterschiedliche Gemische

aus diesen Verbindungen. Im Einzelnen sind dies Tetrahydrothiophen (THT), ein Acrylatgemisch (Gasodor® S-Free®) ein THT/Acrylatgemisch (Spotleak® Z) sowie Merkaptangemische wie Scentinel® E oder Merkaptan/THT-Gemische (z.B. Spotleak® 1005).

In den letzten Jahren melden [verteilte](#) Verteilernetzbetreiber eine Veränderung des spezifischen Geruchs des verwendeten Erdgasodoriermittels beim eingespeisten Biogas. Diese Meldungen veranlassten den DVGW e.V. das Forschungsvorhaben G 1/02/13 „Bewertung des Sicherheitsniveaus bei der Odorierung von

eingespeisten Biogas“ durchzuführen. Das Forschungsvorhaben umfasste neben einer Bestandsaufnahme von Biogaseinspeiseanlagen in Deutschland ein Messprogramm an ausgewählten Biogaseinspeiseanlagen auch olfaktorische Untersuchungen im Laboratorium. In diesem Beitrag werden die Ergebnisse der olfaktorischen Untersuchungen vorgestellt.

Für die olfaktorischen Untersuchungen wurden verschiedene Prüfgase mit unterschiedlichen Biogaszusammensetzungen hergestellt. Die Odorierung dieser Gase erfolgte mit den Erdgasodoriermitteln THT, Gasodor® S-Free® und Scentinel® E. Die Geruchsschwelle und die Geruchsintensität der Prüfgase wurden mittels normkonformer olfaktorischer Untersuchungen bestimmt und mit Ergebnissen aus vorangegangenen Messprogrammen verglichen. Des Weiteren wurde die Geruchsintensität und Geruchscharakteristik mit Hilfe eines vergleichenden Olfaktometers mittels einer hohen Anzahl von Personen durchgeführt.

2. Anforderungen an die Odorierung von Erdgas in Deutschland

Maßgeblich für die Odorierung von Gasen für die öffentliche Gasversorgung in Deutschland sind die Ausführungen im DVGW-Arbeitsblatt G 280-1 „Gasodorierung“ [1]. In diesem sind sämtliche für die Odorierung von Erdgas und eingespeistes Biogas relevanten anlagen- und betriebstechnischen Anforderungen festgelegt.

Für die Odorierung von Erdgas und Biogas zugelassene Odoriermittel müssen schon in sehr geringen Konzentrationen in Luft wahrgenommen werden und dazu führen, dass der gastechnische Laie gewarnt wird und ausrei-

chend Zeit erhält, Gefahr für sich und die Umwelt abzuwenden. Um ein ausreichend hohes Sicherheitsniveau zu erreichen, ist für Gas-Luft-Gemische in Innenräumen festgelegt, dass austretendes Erdgas mit Erreichen von 20 % der unteren Explosionsgrenze (UEG) von Erdgas in Luft sicher wahrgenommen werden muss. Für odoriertes Erdgas mit einer unteren Zündgrenze von ca. 4 Vol.-% in Luft ergibt sich, dass die Warngeruchsstufe bei einer Erdgaskonzentration von 0,8 Vol.-% in Luft erreicht werden muss. Um die Warngeruchsstufe im Falle einer Gasleckage in Luft sicher zu erreichen, ist durch den Netzbetreiber sicherzustellen, dass die Mindest-Odoriermittelkonzentration c_n im Erdgas zu jedem Zeitpunkt und an allen Stellen im Netz vorliegt.

Die Geruchsintensität von Odoriermitteln in Erdgas bildet die Grundlage zur Bestimmung des odoriermittelspezifischen K-Wertes und der anschließenden Berechnung der Mindest-Odoriermittelkonzentration c_n . Je intensiver der Geruch des Odoriermittels vom Menschen wahrgenommen wird, desto kleiner ist diese Mindest-Odoriermittelkonzentration. Der K-Wert gibt wiederum diejenige Odoriermittelkonzentration in Luft an, die notwendig ist, um die Warngeruchsstufe zu erreichen [1]. In **Tabelle 1** ist die siebenteilige Geruchsstufenskalisierung (0 bis 6) nach dem DVGW-Arbeitsblatt G 280-1 aufgeführt. Die Grenze der Wahrnehmbarkeit (Geruchsschwelle) ist die geringste, von Menschen noch wahrnehmbare Geruchsintensität (Stufe 1). Bei einer weiteren Verringerung dieser Intensität kann ein Geruch nicht mehr festgestellt werden (Stufe 0). Die für die Erdgasodorierung wichtige Größe ist die Warngeruchsstufe (Stufe 3, deutlicher Geruch). Diese entspricht der mittleren Geruchsintensität, bei der jede Person mit durchschnittlichem Riechvermö-

Tabelle 1: Einteilung der Geruchsintensität gemäß G 280-1 (2012) [1]

| Geruchsstufen | Definition | Bemerkungen |
|---------------|-------------------|--|
| 0 | nicht wahrnehmbar | – |
| 1 | sehr schwach | Grenze der Wahrnehmbarkeit (Geruchsschwelle) |
| 2 | schwach | – |
| 3 | deutlich | Warngeruchsstufe, mittlere Geruchsintensität |
| 4 | stark | – |
| 5 | sehr stark | – |
| 6 | extrem stark | Obere Grenze der Intensitätssteigerung |

Tabelle 2: Mindest-Odoriermittelkonzentration gemäß G 280-1 (2012) [1]

| Odoriermittel | Mindest-Odoriermittelkonzentration in mg/m ³ |
|---|---|
| Tetrahydrothiophen | 10 |
| Schwefelfreie Odoriermittel auf Acrylatbasis | 8 |
| Schwefelarme Odoriermittel auf THT/Acrylatbasis | 6 |
| Merkaptane | 3 (Erdgas) / 8 (Flüssiggas) |

gen und bei durchschnittlicher physiologischer Kondition den Geruch mit Sicherheit wahrnimmt [1].

Das DVGW-Arbeitsblatt 280-1 unterscheidet in der Ausgabe 2012 erstmals zwischen Odoriermittel mit „langjähriger Praxiserfahrung“ und „neu eingeführten Odoriermitteln“. Für langjährig eingesetzte Odoriermittel werden Mindest-Odoriermittelkonzentrationen unabhängig von der Berechnung aus K-Werten vorgeben (**Tabelle 2**).

Für neu eingeführte Odoriermittel lässt sich die Mindest-Odoriermittelkonzentration mit Hilfe des K-Wertes berechnen [1]:

$$c_n = \frac{K \cdot 100}{0,2 \cdot UEG} \cdot S \quad S: \text{Sicherheitsbeiwert} \geq 4 \quad \text{Gl. 2-1}$$

Der Sicherheitsbeiwert muss individuell festgelegt werden und berücksichtigt neben der olfaktorischen Bewertung auch praxisrelevante Aspekte wie messtechnische Nachweisbarkeit im Netz und Wechselwirkungen mit der Gasinfrastruktur.

3. Grundlagen zur Olfaktometrie und Definitionen

Die Wahrnehmung eines Geruches erfolgt beim Einatmen bestimmter flüchtiger Substanzen durch das Riechorgan und ist ein organoleptisches Attribut (franz. erregend auf ein Sinnesorgan). Die Geruchswahrnehmung ist dann das Bewusstwerden einer Sinneswahrnehmung, die auf einen entsprechenden Reiz des Geruchssystems folgt [2]. Das Geruchsempfinden von Personen ist somit ein subjektiver Eindruck. Gleiche Geruchseindrücke werden von verschiedenen Personen unterschiedlich wahrgenommen und anschließend eventuell auch unterschiedlich bewertet. Außerdem ist die individuelle Beurteilung von Gerüchen u. a. von der jeweiligen „Tagesform“ der Person abhängig. Um einen Geruchsstoff (hier Odoriermittel) hinsichtlich seiner Geruchseigenschaften hinreichend beurteilen zu können, muss neben der Geruchsschwelle auch die Intensität und die Charakteristik des Stoffes bestimmt werden [2].

Die Beurteilung der geruchsspezifischen Parameter von Substanzen kann nur mit dem menschlichen Geruchssinn und unter definierten Bedingungen erfolgen. Damit handelt es sich bei der Durchführung der normkonformen Olfaktometrie um eine quantitative Erfassung der menschlichen Geruchsempfindung durch kontrollierte Darbietung von unterschiedlichen Geruchsstoffproben [3]. Die normkonforme Durchführung, Auswertung und Bewertung von olfaktorischen Untersuchungen in Deutschland nach DIN EN 13725 „Luftbeschaffenheit – Bestimmung der Geruchsstoffkonzentration mit dynamischer Olfaktometrie“, nach VDI-Richtlinie VDI 3882 Blatt 1 „Olfaktometrie – Bestimmung der Geruchsintensität“ und

nach VDI-Richtlinie VDI 3882 Blatt 2 „Olfaktometrie – Bestimmung der hedonischen Geruchswirkung“ durchgeführt [2, 4, 5].

Die normkonforme Beurteilung eines Geruchsstoffes erfolgt durch ein nach strengen Kriterien (DIN EN 13725) ausgewähltes Probandenkollektiv. Eine Standardisierung der Probanden findet statt, indem Personen ausgewählt werden, deren sensorische Empfindlichkeit gegenüber der Referenzsubstanz n-Butanol bekannt ist. Dabei wird angenommen, dass die Empfindlichkeit gegenüber der Referenzsubstanz ebenso groß ist, wie gegenüber anderen Substanzen [2]. Die Durchführung wird mit Hilfe einer ausreichend großen Anzahl von normkonformen Probanden und die anschließende Auswertung der Geruchsintensität (K-Wert) mit statistischen Mitteln nach VDI-Richtlinie VDI 3882 Blatt 1 durchgeführt [4]. Damit sollen insbesondere statistische Messunsicherheiten ausgeglichen werden. Das ausgewählte Probandenkollektiv gilt als repräsentativ für die gesamte Bevölkerung.

Die *Probandenauswahl* und die *Geruchsschwellenbestimmung* erfolgt nach DIN EN 13725 [2]. Bei der Geruchsschwellenbestimmung ordnet das normkonforme Probandenkollektiv den dargebotenen Geruch als gerade riechbar (Wahrnehmungsschwelle) ein. Die Geruchsschwelle ist die Konzentration, bei der die Probe mit einer Wahrscheinlichkeit von 0,5 unter Prüfbedingungen wahrgenommen wird, d. h. bei der von 50 % der Probanden gerade ein Geruch wahrgenommen wird [2]. Zur *Geruchsintensitätsbestimmung* (K-Wert) werden acht normkonforme Probanden benötigt, die insgesamt dreimal überschwellige Geruchsstoffproben in zufälliger Reihenfolge am Olfaktometer dargeboten bekommen und diese anhand der in **Tabelle 1** genannten Geruchsstufen einordnen müssen. Damit liegen pro untersuchtem Prüfgas 24 Probandennennungen vor, die nach VDI-Richtlinie 3882 Blatt 1 ausgewertet und aus denen anschließend der K-Wert berechnet wird [4]. Zur Beurteilung der *Geruchscharakteristik* wurden die Prüfgase am vergleichenden Olfaktometer beurteilt. Dabei konnte eine hohe Anzahl von Personen die Prüfgase anhand eines Fragebogens sowohl zur Geruchsintensität als auch zur Geruchscharakteristik beurteilen.

4. Rahmenbedingungen, eingesetzte Olfaktometer und Untersuchungsprogramm

In vorangegangenen Studien und Forschungsvorhaben wurden K-Wert-Bestimmungen von Odoriermitteln in unterschiedlichen Laboratorien durchgeführt und die Ergebnisse veröffentlicht [3,6-9]. In dem DVGW-Forschungsvorhaben G 1/03/07 wurde darauf hingewiesen, dass das Grundgas einen Einfluss auf die Geruchsintensität und -charakteristik der Odoriermittel haben kann [10]. Im

DVGW-Forschungsvorhaben G 1/04/10 „Bestimmung weiterer Charakteristika von ausgewählten Odoriermitteln in Erdgasen“ wurden olfaktorische Untersuchungen zu der Frage, ob die Erdgasbeschaffenheit einen signifikanten Einfluss auf die Geruchsintensität und Geruchscharakteristik der Odoriermittel hat, durchgeführt [11, 12]. Damals stellte sich heraus, dass der Einfluss des Grundgases auf die Geruchsintensität und -charakteristik der Odoriermittel nur einen geringen Einfluss hat.

Mit der Meldung, dass die Geruchswahrnehmung des spezifischen Odoriermittelgeruches bei der Biogasodorierung in einzelnen Netzen sich veränderte, wurden explizit olfaktorische Untersuchungen von aufbereiteten und konditionierten Biogas durchgeführt. Im Gegensatz zu Erdgas befinden sich im aufbereiteten Biogas neben Methan keine weiteren Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Ethan, Propan und Butan. Zur Brennwertanpassung wird das aufbereitete Biogas deshalb entweder mit Luft (Erdgas L) oder mit Flüssiggas (Erdgas H) konditioniert. Handelsübliches Flüssiggas wird mit der geruchsintensiven Schwefelverbindung Ethylmerkaptan odoriert. Aus der Bestandsaufnahme der Biogaseinspeiseanlagen ergab sich, dass nur zu Erdgas H konditionierte Biogase von den vereinzelt Geruchsveränderungen betroffen waren. Zur olfaktorischen Untersuchung wurden Prüfgase der drei Odoriermittel mit Biogasen verschiedener Zusammensetzung hergestellt. Die Zusammensetzung der Prüfgase und die Odoriermittelkonzentration sind in **Tabelle 3** dargestellt.

Die normkonformen Bestimmungen der Geruchsschwelle und der Geruchsintensität wurden am dynami-

schon Olfaktometer TO 8 entsprechend den Vorgaben der DIN EN 13725 und der VDI 3882 Blatt 1 durchgeführt. Die normkonforme Intensitätsbestimmung dient zunächst der Bestimmung des K-Wertes. Diese Durchführung nach Normvorgaben ermöglicht den Vergleich mit Ergebnissen von olfaktorischen Messungen, die ebenfalls normkonform durchgeführt wurden. Zusätzlich wurden die Geruchsintensität und auch die Geruchscharakteristik mittels eines direkten olfaktorischen Vergleichs der Odoriermittelprüfgase an einem vergleichenden Olfaktometer durchgeführt. Mittels dieses Olfaktometers ist es möglich, Personen mehrere Prüfgase in kurzen Abständen zur subjektiven Geruchsbeurteilung anzubieten. Dabei wurden die Beurteilung und die Auswertung der Antworten nicht anhand von Normvorgaben durchgeführt, sondern anhand eines selbstentwickelten Fragebogens. Die Beurteilung der Intensität erfolgte anhand der Geruchsstufen von „0 – kein Geruch“ bis „6 – extremer Geruch“ nach **Tabelle 1** durch 40 Personen. Die Beurteilung der Geruchscharakteristik erfolgte durch den Vergleich der Prüfgase mit der jeweiligen Nullprobe (vgl. **Tabelle 3**). Diese Art der Olfaktometrie ermöglicht aufgrund der hohen Anzahl der beurteilenden Personen und der subjektiven Beurteilungsebene eine praxisnähere Bewertung der Geruchswahrnehmung.

5. Ergebnisse der olfaktorischen Untersuchungen

Die *Geruchsschwellen* der neun Prüfgase wurden normkonform am Olfaktometer TO 8 bestimmt. In **Bild 1** sind

Tabelle 3: Zusammensetzung der verwendeten Grundgase/Odoriermittelkonzentration

| Komponente | Formelzeichen | Konzentration in Vol.-% | | | | | | | | |
|-----------------------------|-----------------------------------|--|-------|-------|--------|-------|-------|----------------|-------|-------|
| | | Nullprobe | | | Propen | | | Propen und LPG | | |
| | | S-Free | THT | ScE | S-Free | THT | ScE | S-Free | THT | ScE |
| Methan | CH ₄ | 92,66 | 92,18 | 92,55 | 92,86 | 93,49 | 93,38 | 92,85 | 92,86 | 92,99 |
| Ethan | C ₂ H ₆ | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,04 | 0,03 | 0,04 | 0,06 | 0,05 | 0,05 |
| Propan | C ₃ H ₈ | 4,908 | 5,718 | 5,083 | 2,778 | 2,866 | 3,109 | 4,000 | 3,893 | 4,271 |
| Propen | C ₃ H ₇ | – | – | – | 2,164 | 1,672 | 1,608 | 0,750 | 1,042 | 0,901 |
| i-Butan | C ₄ H ₁₀ | – | – | – | – | – | – | 0,044 | 0,041 | 0,045 |
| n-Butan | C ₄ H ₁₀ | – | – | – | – | – | – | 0,014 | 0,013 | 0,014 |
| i-Pentan | C ₅ H ₁₂ | – | – | – | – | – | – | 0,002 | 0,002 | 0,002 |
| Kohlenstoffdioxid | CO ₂ | 2,38 | 2,03 | 2,31 | 2,15 | 1,94 | 1,86 | 2,06 | 2,10 | 1,72 |
| Odoriermittel | | Konzentration in mg/m³ | | | | | | | | |
| | | 13,3 | 15,1 | 6,4 | 12,5 | 14,6 | 6,1 | 12,2 | 6,0 | 10,4 |
| Schwefelverbindungen | | Konzentration in mg/m³ | | | | | | | | |
| Methylmerkaptan | CH ₃ -SH | – | – | – | – | – | – | 0,16 | 0,21 | 0,19 |
| Ethylmerkaptan | C ₂ H ₅ -SH | – | – | – | – | – | – | 0,4 | 0,5 | 0,53 |

die Ergebnisse von Gasodor® S-Free® und THT dieser Messungen vormaligen, ebenfalls normkonform durchgeführten gegenübergestellt [10, 12]. Die Geruchsschwelle bei Gasodor® S-Free® wurde in allen drei untersuchten Prüfgasen sehr ähnlich bestimmt bzw. im Rahmen der Messgenauigkeit einer olfaktorischen Messung gleich. Beim schwefelfreien Odoriermittel hatte das Vorhandensein von Propen bzw. LPG-Odoriermitteln somit keinen nennenswerten Einfluss auf die Geruchsschwelle. Beim THT haben sich die Geruchsschwellen dieser Prüfgase gegenüber den vormaligen Messungen etwas verkleinert, d.h. die Wahrnehmbarkeit nahm zu. Insbesondere das Vorhandensein von Propen und LPG-Odoriermittel führte zu einer Senkung der Geruchsschwelle auf $0,46 \mu\text{g}/\text{m}^3$, was deutlich unterhalb des Mittelwertes von $1,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$

m^3 der vorherigen Messungen lag. In **Bild 2** sind die Ergebnisse der Geruchsschwellenbestimmung der drei Prüfgase mit Scentinel® E vormaligen Messergebnissen gegenübergestellt [10, 12]. Bei diesem Odoriermittel zeigte sich der Einfluss des LPG-Odoriermittels auch geringfügig. Die Geruchsschwelle stieg hier gegenüber den beiden anderen Biogasen etwas an, lag aber immer noch unterhalb der vormaligen Messungen.

Im nächsten Schritt wurden die K-Werte mittels einer normkonformen Messung der *Geruchsintensität* bestimmt. **Bild 3** zeigt die Ergebnisse der normkonformen Geruchsintensitätsbestimmungen (K-Werte) der sechs Prüfgase mit Gasodor® S-Free® und THT. Auch hier führen die weiterhin zugefügten Substanzen beim schwefelfreien Odoriermittel zu keiner wesentlichen Veränderung

Bild 1: Ergebnisse der Geruchsschwellenbestimmung von Gasodor S-Free und THT

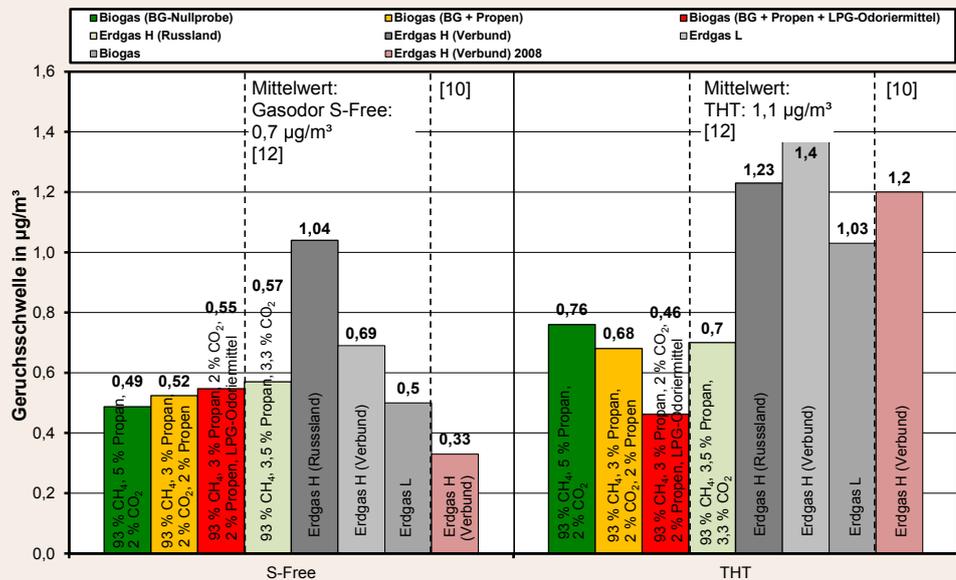
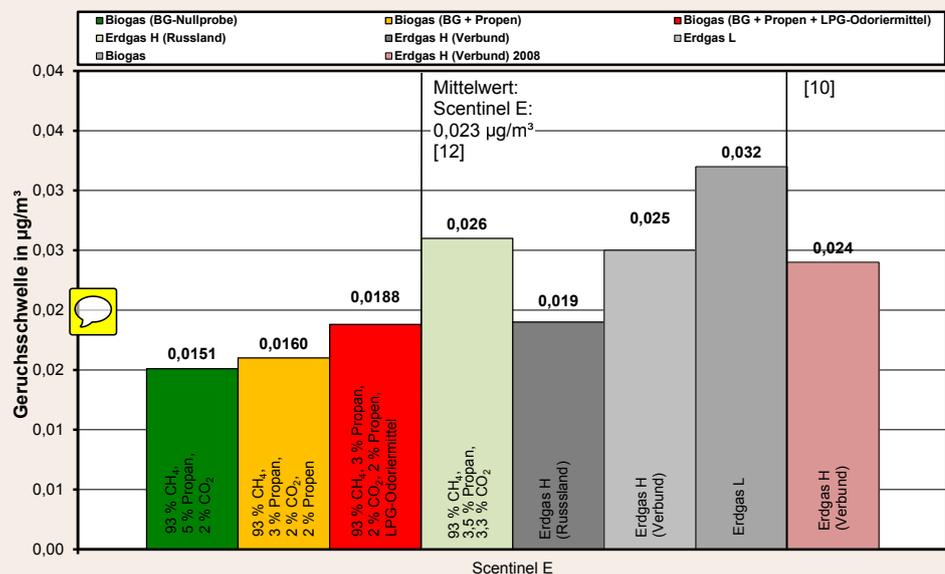


Bild 2: Ergebnisse der Geruchsschwellenbestimmung von Scentinel E



des K-Wertes. Dieser lag bei allen drei Prüfgasen in der gleichen Größenordnung wie die vormaligen Messungen [10, 12]. Beim THT nahm die Intensität insbesondere bei der Zugabe von Propen und Flüssiggasodoriern auf $15,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ zu, das heißt, das Odoriernmittel wurde intensiver und damit eher wahrgenommen. In **Bild 4** sind die Ergebnisse der drei Prüfgase mit dem Odoriernmittel Scentinel® E neben vormaligen Bestimmungen dargestellt [10, 12]. Bei Vorhandensein von Propen und LPG-Odoriern nahm der K-Wert auf $0,73 \mu\text{g}/\text{m}^3$ zu. Im Rahmen dieser Messungen wurde die Geruchsintensität dieses Prüfgases im Vergleich zu den beiden anderen also schwächer beurteilt. Dies bestätigt auch das Ergebnis aus den vormaligen Messungen, wo das Biogas mit einem K-Wert von $1,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bewertet wurde.

In **Bild 5** sind die Ergebnisse der Intensitätsbestimmungen der neun Prüfgase nach der Beurteilung von 40 Personen am vergleichenden Olfaktometer dargestellt. Die Personen beurteilten die dargebotenen Gerüche subjektiv entsprechend der siebenteiligen Geruchsstufenskalisierung (vgl. **Tabelle 1**). Die Auswertung entspricht den Vorgaben des DVGW-Arbeitsblattes G 280-1, wonach die Geruchsintensität beim Warngeruch mindestens der Geruchstufe 3 (deutlicher Geruch) entsprechen muss. Die Beurteilung „deutlich“ wurde dementsprechend den Beurteilungen „stark“ bis „extrem stark“ zugerechnet. Alle Odoriernmittel wurden mit größer 75 % als „deutlich“ und stärker beurteilt. Beim Odoriernmittel Gasodor® S-Free® verstärkte das Vorhandensein von Propen bzw. Propen und Flüssiggasodoriern die Geruchsintensität ge-

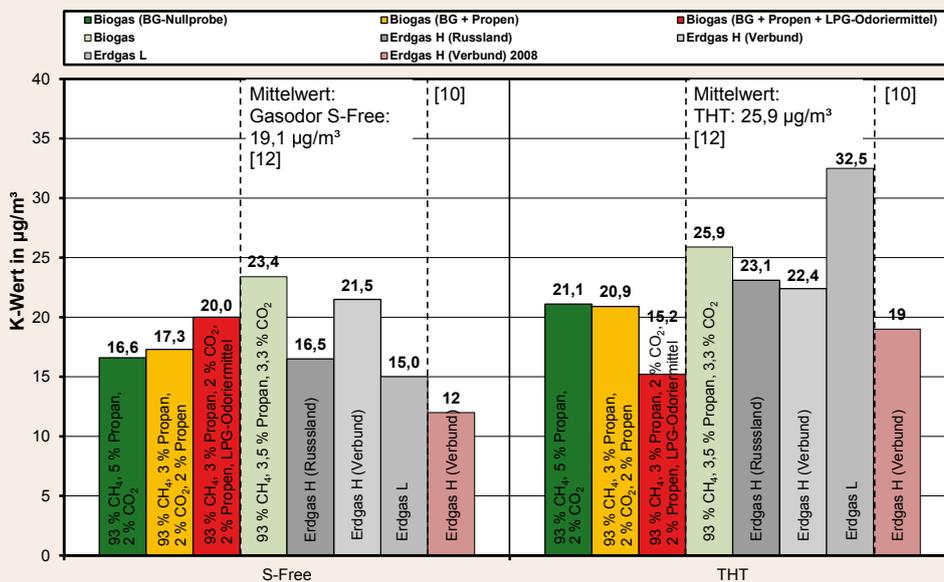


Bild 3: Ergebnisse der K-Wert-Bestimmung (Geruchsintensität) von Gasodor S-Free und THT

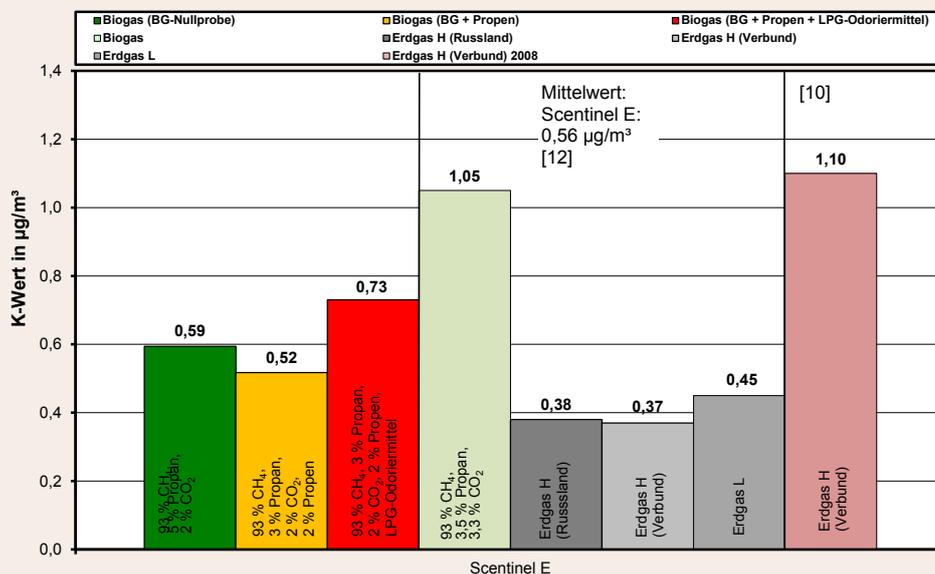


Bild 4: Ergebnisse der K-Wert-Bestimmung (Geruchsintensität) von Scentinel E

genüber der Nullprobe (Odoriermittel in Biogas). Hierbei sind die Personen mit der Beurteilung von „sehr schwach“ über „deutlich“ bis zur „extrem starken“ Geruchsbeurteilung gewandert. THT wurde in der Biogas-Nullprobe als am intensivsten beurteilt (95%). Die beiden Vergleichsproben mit Propen bzw. Propen und LPG-Odoriermittel wurden mit jeweils 87,5% insgesamt etwas weniger intensiv empfunden. Das Prüfgas mit Propen und LPG-Odoriermittel wurde allerdings etwas häufiger als die beiden anderen als „sehr stark“ und „extrem stark“ beschrieben. Das Odoriermittel Scentinel® E wurde in der

Biogas-Nullprobe und der Probe mit Propen zu 90% bzw. 95% als „deutlich“ und stärker beschrieben. Das Vorhandensein von Propen zeigte somit nur einen geringen Einfluss auf die Geruchsintensität. Das Vorhandensein von Propen und Flüssiggasodoriermittel verringerte die Geruchsintensität des Scentinel® E. 20% der Teilnehmer beurteilten dieses Prüfgas als „schwach“. Insgesamt zeigte das Ergebnis, dass das Vorhandensein von LPG-Odoriermittel bei allen drei untersuchten Odoriermitteln die Geruchsintensität verändert und dies bei den schwefelhaltigen deutlicher als beim schwefelfreien der Fall ist.

Bild 5: Ergebnisse der Geruchsintensität nach G 280-1

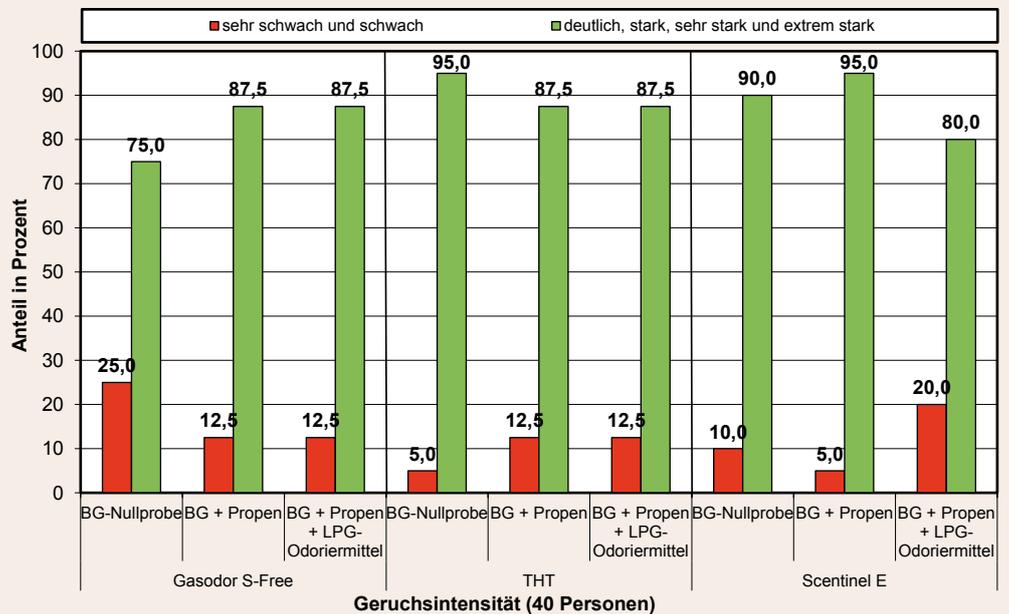
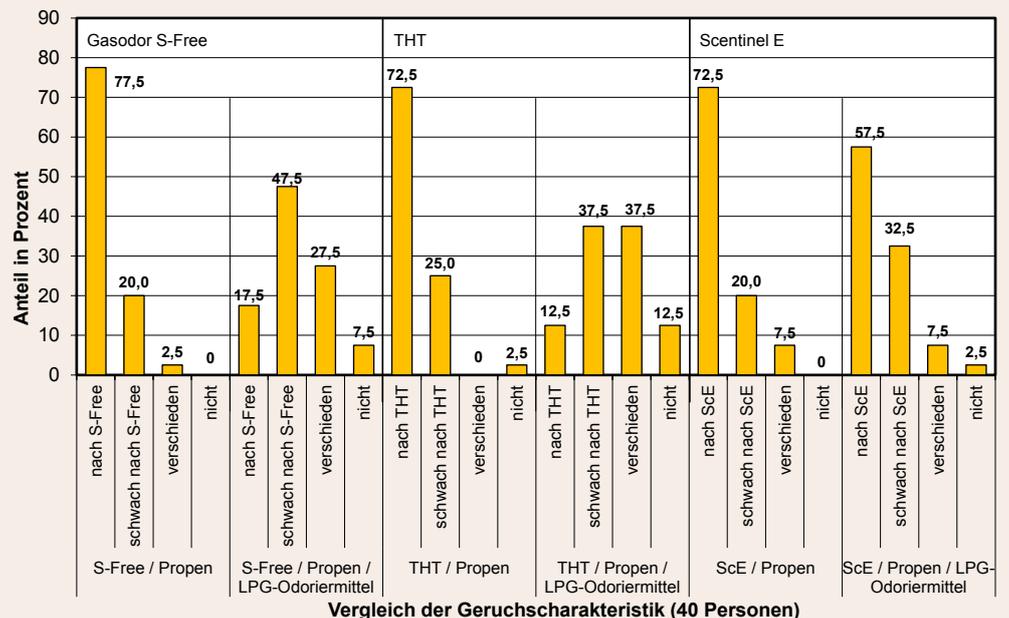


Bild 6: Ergebnisse der Geruchscharakteristik (Vergleich mit der Biogas-Nullprobe)



Die Beurteilung der *Geruchscharakteristik* der neun Prüfgase erfolgte mittels Vergleich des Prüfgases „Biogas + Propen“ und „Biogas + Propen + LPG-Odoriermittel“ mit der jeweiligen Biogas-Nullprobe des entsprechenden Odoriermittels. Bei allen drei Odoriermitteln wurde beim alleinigen Vorhandensein von Propen im jeweiligen Prüfgas das entsprechende Odoriermittel von mindestens 72,5% (S-Free von 77,5%) der Personen erkannt (**Bild 6**). Befanden sich außer dem Propen noch Flüssiggasodoriermittel im Prüfgas, wurde Gasodor® S-Free® noch von 17,5% der Personen erkannt und von 47,5% noch als „schwach“ zugeordnet. THT wurde von jeweils 37,5% der Personen als „schwach nach THT“ und „verschieden“, also eher unsicher wiedererkannt. Scentinel® E wurde weiterhin von 57,5% der Teilnehmer als dieses beschrieben. Als „schwach nach Scentinel® E“ beurteilten den Geruch 32,5%. Diese Ergebnisse zum Scentinel® E erscheinen zunächst etwas gegensätzlich gegenüber den Intensitätsbestimmungen. Allerdings beurteilten die 40 Personen die Gerüche rein subjektiv und die vergleichende Beurteilung des Geruchscharakters ist komplexer als die alleinige Zuordnung der Intensitätsstufen. Das Ergebnis zeigte aber trotzdem, dass das LPG-Odoriermittel bei allen drei untersuchten Odoriermitteln die Geruchscharakteristik verändern kann.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergebnisse der normkonformen olfaktorischen Bestimmung der Geruchsschwelle zeigten beim schwefelfreien und beim merkaptanhaltigen Odoriermittel nur einen sehr geringen Einfluss von Propen  von Propen und LPG-Odoriermitteln. Beim THT sinkt die Geruchsschwelle bei Anwesenheit der Flüssiggasodoriermittel. Bei der K-Wert-Bestimmung (Intensitätsbestimmung) zeigte sich der Einfluss der Flüssiggasodoriermittel stärker bei den beiden schwefelhaltigen Odoriermitteln als bei Gasodor® S-Free®. Beim THT sank der K-Wert gegenüber den Vergleichsprüfgasen, es wurde also intensiver wahrgenommen. Bei Anwesenheit von Propen und LPG-Odoriermitteln im Prüfgas stieg der K-Wert des Scentinel® E. Diese Ergebnisse lassen sich durch die subjektiveren Intensitätsbestimmungen am vergleichenden Olfaktometer bestätigen. Während beim schwefelfreien Odoriermittel und beim THT die Intensität durch die Zugabe der LPG-Odoriermittel geringfügig erhöht wurde, wurde diese beim Scentinel® E erniedrigt. Die Ergebnisse der Messungen zum Geruchscharakter der Prüfgase zeigten einen Einfluss der Flüssiggasodoriermittel bei allen drei Odoriermitteln. Beim merkaptanhaltigen Scentinel® E ist auch ein Einfluss von anderen Schwefelverbindungen aus dem Flüssiggas auf den Geruchscharakter zu beobachten.

Literatur

- [1] Arbeitsblatt G 280-1: Gasodorierung. Hrsg. DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. Bonn, August 2012.
- [2] DIN EN 13725: Luftbeschaffenheit – Bestimmung der Geruchsstoffkonzentration mit dynamischer Olfaktometrie. Deutsche Norm. Juli 2003.
- [3] Krauß, S.; Maxeiner, B. und Goschin, M.: Vergleichende Bestimmung der K-Werte für die Odoriermittel TBM und THT durch Olfaktometrie. *gwf Gas/Erdgas* 147 (2006) Nr. 9, S. 17 - 23.
- [4] VDI 3882 Blatt 1: Olfaktometrie – Bestimmung der Geruchssintensität. VDI-Richtlinien. Hrsg. Verein Deutscher Ingenieure. Oktober 1992.
- [5] VDI 3882 Blatt 2: Olfaktometrie – Bestimmung der hedonischen Geruchswirkung. VDI-Richtlinien. Hrsg. Verein Deutscher Ingenieure. September 1994.
- [6] Heimlich, F.; Niebaliak, S. und Schulz, C.: Odorierung mit Spotleak Z – Erfahrungsbericht der RWE WVE AG. *gwf Gas/Erdgas* 149 (2008) Nr. 3, S. 165 – 169.
- [7] Kuhrmann, H.; Michael, S.; Rawe, R. und Schulz, K.: Erfassung und Wahrnehmung von Leckgasmengen in der häuslichen Gasinstallation – Einsatz des dynamischen Olfaktometers TO 6. *gwf Gas/Erdgas* 142 (2001) Nr. 1, S. 29 – 37.
- [8] Goschin, M.; Kuhrmann, H. und Rawe, R.: Schwefelreduzierte Odorierung durch Odoriermittelgemische. *gwf Gas/Erdgas* 144 (2003) Nr. 10, 570 – 576.
- [9] Goschin, M.; Kuhrmann, H.; Pockrandt, T. und Rawe, R.: Erfahrungen im Umgang mit Odoriermittelgemischen. *gwf Gas/Erdgas* 144 (2003) Nr. 1, S. 44 – 51.
- [10] Graf, F. und Kröger, K.: Olfaktorische und analysetechnische Untersuchungen von Odoriermitteln und von Odoriermittelmischungen. *gwf Gas/Erdgas* 150 (2009) Nr. 1, S. 58 – 67.
- [11] DVGW-Forschungsvorhaben G 1/04/10: Bestimmung weiterer Charakteristika von ausgewählten Odoriermitteln in Erdgasen, 2011.
- [12] Kröger, K. und Graf, F.: Einfluss des Grundgases auf olfaktorische Charakteristika von Odoriermitteln. *gwf Gas/Erdgas* 154 (2013) Nr. 3, 172 – 178.

Autoren

Dipl.-Ing. (FH) **Kerstin Kröger**
 DVGW-Forschungsstelle am
 Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts
 für Technologie (KIT) |
 Gastechnologie |
 Karlsruhe |
 Tel.: +49 721 9640 22 |
 E-Mail: kroeger@dvgw-ebi.de

Dr.-Ing. Dipl.-Wirt.-Ing. **Frank Graf**
 DVGW-Forschungsstelle am
 Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts
 für Technologie (KIT) |
 Gastechnologie |
 Karlsruhe |
 Tel.: +49 721 96402 21 |
 E-Mail: graf@dvgw-ebi.de