

Methodik und Technik der Online-Geruchsmessung

P. Boeker, T. Hamacher, D. Mannebeck, P. Wimmer, G. Horner

1 Einleitung

Der Geruchssinn ist in evolutionärer Perspektive ein Informationskanal zum Empfang überlebensnotwendiger Signale, die durch flüchtige gasförmige Verbindungen über die Atemluft transportiert werden. Daraus ergibt sich zwangsläufig eine hochgradige Selektions- und Filterungsfunktion, damit unter allen Bedingungen die Umweltsignale entschlüsselt werden können. Diese Funktionen schlagen sich in verschiedenen Eigenheiten des Geruchssinns nieder, etwa der Differenzierung zwischen geruchsaktiven und geruchslosen Gasen, der extremen Variabilität der Empfindlichkeit für unterschiedliche Geruchsstoffe, der Adaptation bei längerer Einwirkung oder der hedonischen Unterscheidung zwischen angenehmen und unangenehmen Gerüchen. Die Geruchswahrnehmung zeigt eine irritierende „Nichtlinearität“. Ein Geruchsstoff kann von anderen Komponenten maskiert werden und nicht mehr wahrnehmbar sein. Stoffmischungen aus verschiedenen Geruchsstoffen verhalten sich nicht additiv, sondern führen zu unvorhersagbaren Geruchseindrücken.

Die Geruchswahrnehmung als potenziell zu messende Größe steht mit diesen Gegebenheiten in deutlichem Gegensatz zu den Anforderungen an technische Messsysteme, die etwa im Fall von Gasmessgeräten eine stets gleichförmige und von Störgrößen unbeeinflusste Signalantwort erzeugen sollen. Besonders die Universalität des Geruchssinns, der auf sehr unterschiedliche chemische Stoffe bei um Größenordnungen unterschiedlichen Konzentrationen anspricht, findet keine Entsprechung in herkömmlichen Messgeräten.

Das Jahr 1982 [1] wird als Beginn der Entwicklung von technisch-sensorischen Messsystemen angesehen, die mit dem Anspruch auftreten, den Geruchssinn technisch zu imitieren. Es handelt sich um Chemosensor-Arrays, die mit einer elektronischen Datenverarbeitung und Mustererkennung kombiniert werden. Aus dem physiologischen Studium der Geruchsrezeptoren in der Nase und der Nervenbahnen zum Riechkolben und zum Gehirn wurde ein Konzept abgeleitet, welches mit einer Anzahl von Gassensoren die Riechzellen ersetzt und mit einer nachgeschalteten datentechnischen Signalinterpretation die Funktion des Gehirns nachbildet. Dieses Konzept wurde mit dem Etikett „Elektronische Nase“ versehen.

Die vorgebliche Analogie von Chemosensor-Arrays mit der Funktion des Geruchssinns ist irreführend und hat viele methodische Irrtümer hervorgerufen. Größer als die Ähnlichkeiten zum Geruchssinn sind die Unterschiede. Die Signalentstehung bei den verfügbaren Gassensoren erfolgt nach völlig anderen Prinzipien als bei Riechzellen. Eine Anzahl von etwa 1 000 verschiedenen (in großer Redundanz vorhandenen),

Zusammenfassung Zur Überwachung und Regulierung von Geruchsemissionen ist eine kontinuierliche technische Geruchsmessung erforderlich. Eine Reihe von Schwierigkeiten stehen deren Realisierung im Wege. Zwischen den Möglichkeiten der chemischen Detektion von Gasen und der Auslösung des Geruchseindrucks durch Geruchsstoffe besteht ein prinzipiell begründeter Unterschied. Messsysteme mit der Marketingbezeichnung „Elektronische Nase“ scheinen eine funktional nachempfundene technische Analogie zum Geruchssinn darzustellen. Tatsächlich handelt es sich aber um bloße Gasmesssysteme, deren Signale von geruchslosen und geruchsaktiven Gasen gleichermaßen bestimmt sind. Um zu einer echten Geruchsmessung zu gelangen, ist eine abgestufte Systematik und Methodik erforderlich, die für jeden Anwendungsfall die Einsatzbedingungen klärt. Die Signale eines mehrdimensionalen chemosensorischen Messsystems können mit der Unterstützung von humansensorischer Geruchsmessung, der Olfaktometrie, in methodisch begründeter Form eine kontinuierliche Online-Geruchsmessung darstellen.

Methodology and technology of odour measurement

Abstract Monitoring and controlling of odour emissions can only be done continuously by technical odour measurement. However, there is a principle difference between the human reception of odours and the technical detection of gases. We therefore have to overcome a series of difficulties before being able to provide instruments for odour measurements. Although measuring systems known as “electronic noses” seem to work in technical analogy with the human sense of smell there is an important difference as in fact those measuring systems are merely gas measuring systems unable to distinguish between odours and odourless gases. A graded methodology and systematics needs to clarify the special conditions of each application before a true technical odour measurement is possible. A well-founded continuous on-line odour measurement needs to be supported by human sensory panels in order to interpret the multi-dimensional sensor signals.

genetisch kodierten Rezeptorproteinen in den Zellmembranen der Riechzellen hat sehr selektiv mit einem Teil der gasförmigen Verbindungen, den dadurch definierten Geruchsstoffen, eine Wechselwirkung [2]. Teilweise werden selbst Stereoisomere von Verbindungen deutlich differenziert wahrgenommen. Die technischen Gassensoren zeichnen sich dagegen durch eine Breitbandigkeit des Ansprechens auf gasförmige Komponenten aus. Chemisch Ähnliches wird mit ähnlicher Signalstärke detektiert. Eine Filterungsfunktion bezüglich der geruchstragenden Stoffe, wie bei den Riechzellen vorhanden, tritt bei Gassensoren daher nicht auf. Unterschiedlos werden durch geruchslose und geruchsaktive Stoffe Signale erzeugt. Erschwerend kommt hinzu, dass je nach dem verwendeten Sensortyp ganz unterschiedliche und sehr begrenzte Stoffgruppen gemessen werden können.

„Elektronische Nasen“ sind daher keine Geruchsmesssysteme, auch wenn die Bezeichnung das nahelegt, sondern die Plattform für eine Methodenentwicklung, die auf die Bedingungen der Messaufgabe eingehen muss. Nur durch ein methodisches und systematisches Vorgehen können die Fehler vermieden werden, die in weiten Bereichen der Anwendung solcher Messsysteme bisher vorliegen, und zu enttäuschten Erwartungen beim Einsatz führten.

Priv.-Doz. Dr. Peter Boeker, Dipl.-Phys. Tim Hamacher,
Institut für Landtechnik, Universität Bonn.
Dipl.-Ing. Dietmar Mannebeck
Ecoma, Honigsee.
Dr. Peter Wimmer,
Fibermark Gessner, Bruckmühl.
Dr.-Ing. Gerhard Horner,
HKR Sensorsysteme, München.

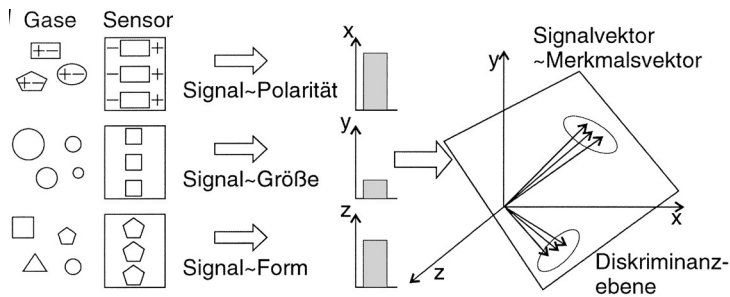


Bild 1 | Chemisches Abbilden mit Chemosensor-Arrays.

2 Chemisches Abbilden mit Chemosensor-Arrays

Die Bezeichnung „Elektronische Nase“ für chemosensorische Messsysteme und die postulierte Analogie zum Geruchssinn hat dazu geführt, dass den Messsystemen Fähigkeiten unterstellt wurden, die nicht erfüllt werden konnten. Das wörtlich Nehmen des Anspruchs führte zu methodisch unfundierten Einsätzen, bei denen die Enttäuschungen nicht ausbleiben konnten.

Die Funktionsweise der Messsysteme ist besser mit der Analogie zum Sehen zu verstehen. Mit drei Grundfarben und den zugehörigen Sehzellen im Auge kann das gesamte Farbspektrum erfasst werden. Auf die Ebene der Geruchsstoffe und deren Chemie übertragen, sind Sensoren erforderlich, die deren grundlegende Merkmale erfassen können [3]. Nicht die Erkennung von Einzelstoffen wird angestrebt, sondern die Messung von übergreifenden chemischen Parametern, die eine Einordnung besonders von Gasmischungen innerhalb eines chemischen Merkmalsraums ermöglichen. In **Bild 1** ist das Funktionsprinzip dargestellt. Drei verschiedene Sensoren reagieren auf jeweils unterschiedliche chemische Eigenschaften der Gase, wie die Polarität, die Molekülgröße oder die Molekülform. Die Signalstärke jedes Sensors wird vom Vorhandensein entsprechender Moleküle bestimmt. Jede Gasmischung wird daher ein charakteristisches und wiedererkennbares Signalmuster mit den Sensoren eines Sensor-Arrays erzeugen. Bei drei Sensoren lässt sich die weitere Signalverarbeitung im dreidimensionalen Raum noch verdeutlichen. Die Zusammensetzung einer Gasmischung resultiert im Merkmalsraum in einem Signalvektor, dessen Richtung für die Zusammensetzung und dessen Länge für die Gesamtkonzentration steht. Bei mehr Sensoren werden mathematische Auswertungsverfahren eingesetzt, die die Information auf eine zweidimensionale Ebene projizieren, die so genannte Diskriminanzebene.

Das hier dargestellte Messprinzip kann Gase und Gasmischungen unterscheiden und wiedererkennen. Eine Geruchsmessung ist damit allerdings noch nicht erreicht. Geruchsstoffe sind zwar auch Gase und werden damit ebenfalls gemessen, die geruchlichen Qualitäten, wie Geruchsart, -intensität oder hedonische Tönung, werden aber nicht erfasst.

3 Geruchsmessung mit chemosensorischen Messsystemen

Messsysteme mit der Bezeichnung „Elektronische Nase“ legen deren Einsatz zur Geruchsmessung nahe. Tatsächlich

wurden viele solche Versuche unternommen, aus deren Ergebnissen sich Schlussfolgerungen für einen methodisch fundierten Einsatz ziehen lassen.

Die ersten Versuche zum Einsatz von chemosensorischen „Elektronischen Nasen“ bezogen sich auf die Unterscheidung von Geruchsarten. Erst in zweiter Linie wurde versucht, die Geruchsstoffkonzentration mit den Systemen zu messen. Beide Aspekte sind in Bezug auf die kontinuierliche Geruchsüberwachung von Interesse. Die Unterscheidung von Geruchsarten lässt Rückschlüsse auf Verursacher zu oder gibt Hinweise zu ablaufenden Prozessen. Die Geruchsstoffkonzentration ist maßgeblich, um Prognosen zur Geruchsbelästigung zu machen.

In beiden Bereichen wurden jeweils charakteristische methodische Fehler gemacht, die im Folgenden näher betrachtet werden.

3.1 Unterscheidung von Geruchsarten

Die Unterscheidung von Geruchsarten ist das primäre Einsatzfeld der „Elektronischen Nasen“. In Bereichen der Qualitätskontrolle von Produkten wie Kosmetika, Gewürzen oder Lebensmitteln ist die Überwachung der Einhaltung von geruchlichen Standards erwünscht [4]. Die Ausgasungen von Proben werden mit Chemosensor-Arrays gemessen und die erhaltenen Muster mit abgelegten Standards verglichen. Solange die Proben unter genau definierten und immer gleichen Bedingungen gemessen werden, wie es den Methoden der chemischen Analytik entspricht, sind zuverlässige Ergebnisse möglich. Leider werden jedoch teilweise weit reichende Schlussfolgerungen aus solchen chemosensorischen Messungen gezogen, die auf einer Fehlinterpretation beruhen.

Dazu ein Beispiel: An einem Kanal sind zwei Einleiter angeschlossen (Anlage 1 und Anlage 2, siehe **Bild 2**). Das Abwasser von Anlage 1 weist faulige Gerüche auf, das von Anlage 2 stechende Gerüche. Mit Messungen werden beide Einleiter mit einem Chemosensor-Array (CSA) beprobt und die Ergebnisse in einer Diskriminanzebene dargestellt. Es ergeben sich zwei Messwertbereiche für die beiden geruchsbelasteten Abwässer der Anlagen. Ein solches Ergebnis wird in vielen Publikationen (bei denen es sich anstelle von Abwässern auch um Früchte oder Speiseöle handeln kann) als erfolgreiche Unterscheidung der Geruchsbelastung interpretiert. Was liegt näher, als das Messsystem zur autonomen Überwachung

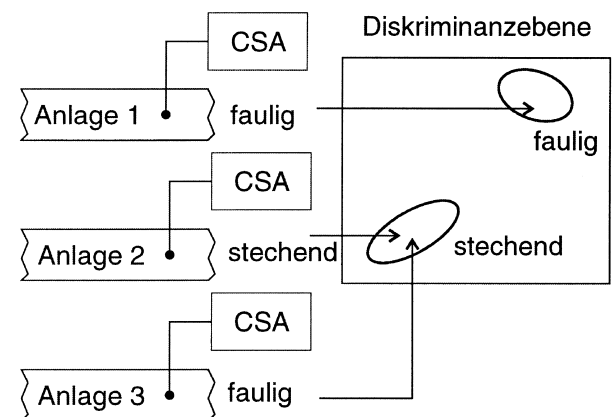


Bild 2 | Interpretation der Probenunterscheidungen.

gemäß der gefundenen Ergebnisse arbeiten zu lassen. Die Enttäuschung kann dabei nicht ausbleiben, da methodisch nicht sauber zwischen dem Geruchseindruck und der chemisch-gasanalytischen Unterscheidung der Proben differenziert wurde. Entgegen dem weit verbreiteten Vorurteil geht nicht die geruchliche Qualität in die Differenzierung der Abwasserproben ein, sondern die Gesamtheit der ausgasenden Stoffe, die vom Chemosensor-Array gemessen werden. So ist die Situation möglich, die in Bild 2 durch die Messungen an einer dritten Anlage dargestellt wird. Diese Anlage weist faulige Gerüche auf, die vermessenen Proben fallen jedoch in der Diskriminanzebene mit den Proben des stechend riechenden Abwassers zusammen.

Die Konstellation in Bild 2 ist für die Interpretation und die Fehlinterpretation von chemosensorischen Messungen charakteristisch. Der Untersucher geht im Glauben, ein Geruchsmesssystem zu betreiben, an die Messaufgabe heran. Die Probenunterscheidung der geruchlich verschiedenen Abwässer wird als eine Unterscheidung gemäß dem Geruchseindruck interpretiert. Tatsächlich kann ohne eine nähere Untersuchung nicht eingeschätzt werden, worauf die Unterscheidung der beiden Abwässer beruht. Es kann eine einzelne, vom Messsystem gut messbare und sogar geruchslose Komponente sein, die nur in einem der Abwässer, z. B. im stechenden Abwasser, vorhanden ist. Daher ist es nicht erstaunlich, wenn die dritte Probe, die etwa auch diese Komponente enthält, obwohl faulig riechend, für das Messsystem mit der stechenden Komponente zusammenfällt.

3.2 Systematik der Anforderungen an die Geruchsmessung

Um die verschiedenen Konstellationen bei solchen Situationen vom systematischen Standpunkt zu unterscheiden, ist in **Bild 3** ein Schema dargestellt. Die Gesamtheit der gasförmigen Komponenten teilt sich in die Geruchsstoffe und die geruchslosen Begleitgase. Vom messtechnischen Standpunkt müssen die Geruchsstoffe in geruchsintensive Spurenkomponenten und höher konzentrierte Geruchsstoffe unterteilt werden, mit einem gleitenden Übergang zwischen beiden Bereichen. Der Idealfall einer technisch-sensorischen Geruchsmessung liegt vor, wenn der Geruch maßgeblich von höher konzentrierten und gut messbaren Geruchsstoffen verursacht wird (Fall 1). Das chemosensorische Messsystem kann dann das Muster der Geruchsstoffe messen und eine Differenzierung gemäß der geruchlichen Qualitäten vornehmen. Voraussetzung für diesen Fall 1 ist, dass zusätzlich vorhandene geruchslose Begleitgase keinen Einfluss auf das Ergebnis haben. Werden diese Begleitgase vom Messsystem ebenfalls gemessen, so müssen systematisch drei Varianten unterschieden werden. Der ungünstigste Fall ist derjenige, bei dem diese Gase in keinem festen oder reproduzierbaren Verhältnis zu den Geruchsstoffen auftreten (Fall 2). Bei gleichem Geruchseindruck, aber anders konzentrierten Begleitgasen werden die Sensoren des Sensorarrays mit anderen Signalmustern reagieren. Ein Rückschluss von Signalen auf den Geruch ist in diesem Fall nicht möglich, eine Geruchsmessung ausgeschlossen.

Anders ist die Lage bei korrelierenden Konzentrationen zwischen Geruchsstoffen und Begleitgasen (Fall 3). Der Fall ist bei gemeinsamer Entstehung aus Abbauprozessen möglich, bei der nur ein Teil der gebildeten Gase geruchstragend ist. Zwischen dem Geruchseindruck und den Gaskonzentrationen

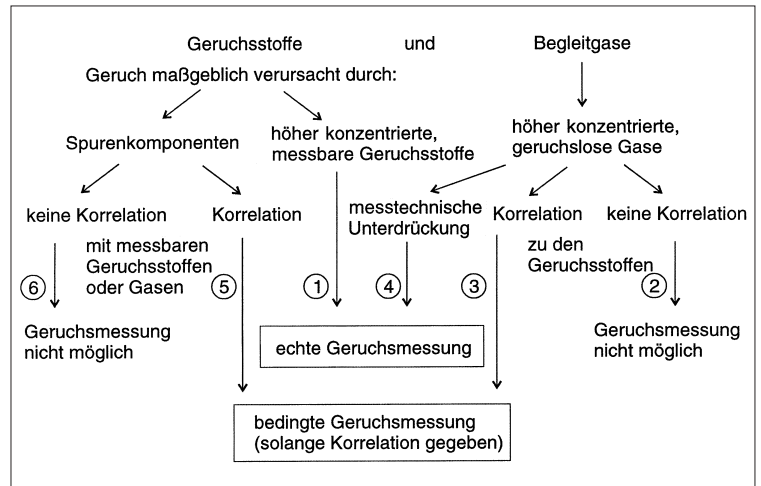


Bild 3 | Schema der Geruchsmessung.

nen bzw. den Signalmustern bestehen dann feste Relationen. Auch hier ist die Geruchsmessung möglich, allerdings immer unter der Bedingung der bestehenden Korrelationen.

In einigen Fällen kann trotz mangelnder Korrelation zwischen Geruchsstoffen und Begleitgasen eine echte Geruchsmessung durchgeführt werden. Durch messtechnische Maßnahmen können geruchslose Begleitgase unterdrückt werden (Fall 4). Bei der Thermodesorption wird beispielsweise auf vielen Adsorbentien das geruchslose Methan nicht angereichert. Auch methanempfindliche Sensoren können dann bevorzugt die geruchstragenden Gase messen, ohne dass der Hauptanteil durch das Methan hervorgerufen wird. Ebenfalls können mit der Thermodesorption unerwünschte Komponenten durch gestuftes Desorbieren abgetrennt und ausgeschleust werden. Durch Auswahl von Sensoren mit geringer Empfindlichkeit für geruchslose Komponenten der jeweiligen Messaufgabe ist Fall 4 auch ohne Änderung der Probenzusammensetzung vor dem Messsystem realisierbar.

Wird der Geruchseindruck durch Spurenkomponenten hervorgerufen, die mit den Mitteln der Sensorik nicht messbar sind, sollte im Ansatz keine Geruchsmessung möglich sein. Auch hier müssen zwei Fälle unterschieden werden. Bestehen wieder Korrelationen zu messbaren Gasen (Fall 5), seien es geruchslose Begleitgase oder weniger geruchsrelevante Geruchsstoffe, so ist, wie im Fall 3, eine bedingte Geruchsmessung möglich.

Im umgekehrten Fall 6 ist keine Geruchsmessung möglich, da keine Korrelation vorhanden und damit kein Rückschluss von den Sensorsignalen auf den Geruchseindruck möglich ist.

Um die Machbarkeit der Geruchsmessung einzuschätzen, muss geklärt werden, welcher der dargestellten Fälle vorliegt. Das kann aber nur mit Kenntnissen über die vorhandenen Gaskomponenten, die Geruchsaktivität einzelner Komponenten, die Verhältnisse oder Korrelationen von Komponenten zueinander und natürlich vertieften Kenntnissen über die Messbarkeit mit dem eingesetzten chemosensorischen Messsystem geschehen.

Es wurde eine Reihe von analytischen Techniken entwickelt, die teilweise über die Bestimmung von Gaskomponenten hinausgehen, und die geruchlichen Eigenschaften einzelner Komponenten bestimmen können. Gaschromato-

grafische und massenspektrometrische Techniken können mit dem Abriechen des aufgetrennten Probenstroms kombiniert werden, das so genannte „sniffing-GC“. Mit der Aroma-Extrakt-Verdünnungs-Analyse (aroma extract dilution analysis – AEDA) können die relativen Anteile von Geruchsstoffen am Gesamtgeruchseindruck untersucht werden.

Leider wurden bisher chemosensorische Messsysteme als leicht einsetzbare „black boxes“ betrachtet, deren Vorzug gerade darin besteht, dass chemisch-analytisches Know-how nicht erforderlich ist.

3.3 Die Messung der Geruchsstoffkonzentration

Neben der Unterscheidung von Geruchsarten ist in der Umweltüberwachung auch die Stärke eines Geruchs von Interesse. Die olfaktometrisch gemessene Einheit ist hier die Geruchseinheit pro Kubikmeter (GE/m^3). Wie in Bild 1 gezeigt, werden die Sensorsignale als Vektor im Sensorraum aufgefasst. Die Richtung im Raum bezeichnet die Art des Geruchs, die Länge des Vektors hängt mit den gemessenen Konzentrationen der Gase und Geruchsstoffe zusammen.

In der Literatur werden viele Versuche zur Messung der Geruchsstoffkonzentration mit „Elektronischen Nasen“ beschrieben [5, und die dort zitierte Literatur]. Interessanterweise haben alle Versuche eine Gemeinsamkeit: die Verwendung des Summensignals aller Sensoren zur Messung der Geruchsstoffkonzentration. Dies ist bemerkenswert, weil das Grundprinzip beim Einsatz von Chemosensor-Arrays im Zusammenspiel des Musters der einzelnen Sensorsignale liegt.

Da die einzelnen Sensoren eines Sensor-Arrays sich in der Messung unterschiedlicher chemischer Aspekte unterscheiden, ist es nicht ohne weiteres einsehbar, warum die bloße Addition von Signalen eine tragfähige Basis für den Zusammenhang mit der Geruchsstoffkonzentration darstellen soll.

Abgesehen von dieser systematisch begründeten Kritik könnte sich die Verwendung von Summensignalen aber durch einen Erfolg rechtfertigen, für dessen Eintreten andere Gründe vorliegen könnten. Die veröffentlichten Korrelationen in der zitierten Literatur legen dies zunächst nahe. Die Autoren finden lineare Beziehungen zwischen olfaktometrisch gemessenen Geruchsstoffkonzentration und den Summensignalen. Jenseits dieser Publikationswirklichkeit stellte sich aber heraus, dass die gemessenen Beziehungen über etwas längere Zeiten nicht gültig blieben und für jede veränderte Geruchs-atmosphäre ein anderer Zusammenhang zwischen den Signalen und der Geruchsstoffkonzentration vorlag.

Diese Gegebenheiten machen einen praktischen Einsatz dieser Geruchsmessmethode unmöglich. Trotzdem ist eine Analyse dieser untauglichen Methode interessant, weil damit die Erfordernisse einer Alternative deutlicher werden. Die Frage ist daher, warum überhaupt lineare Korrelationen auftreten.

Die Beprobung und Datenerhebung zur Bestimmung eines solchen Zusammenhangs bei Geruchsquellen erfolgt innerhalb kürzerer Zeiträume. Eine Geruchsquelle emittiert Gase, die über ein Abluftsystem oder durch natürliche Luftströmungen transportiert werden. Innerhalb des Beprobungszeitraums kann davon ausgegangen werden, dass sich die Gaszusammensetzung nicht wesentlich ändert. Der Grad der Verdünnung der emittierten Gase und Geruchsstoffe durch unterschiedliche Volumenströme des Abluftsystems oder der

Luftströmung ist jedoch Änderungen unterworfen. Die Verdünnung der emittierten Geruchsstoffe führt zu einer Änderung der Geruchsstoffkonzentration. Die Verdünnung der Gase insgesamt, egal ob geruchsneutral oder geruchsaktiv, wird sich in den Sensorsignalen niederschlagen. Durch die Summierung werden die unterschiedlichen Sensorcharakteristiken zu einem sehr breit ansprechenden „virtuellen“ Sensor vereint. Dieser „virtuelle“ Sensor folgt in seiner Reaktion den unterschiedlichen Verdünnungen der emittierten Gase und Geruchsstoffe. Der durch die Messungen gefundene Zusammenhang zwischen der Geruchsstoffkonzentration und den Sensorsignalen rührt daher von den wechselnden Verdünnungen her und stellt keinen unabhängig bestehenden Zusammenhang zwischen der Geruchsstoffkonzentration und den Sensorsignalen dar.

3.4 Methodik der technisch-sensorischen Geruchsmessung

Als wegweisend in Richtung auf das technisch-sensorische Monitoring von Geruchsemissionen können die Messungen und Untersuchungen gelten, die im Zusammenhang mit dem Geruchsproblem einer Papierverarbeitung durchgeführt wurden. Die Problemlage entspricht dem gängigen Schema: sporadische Geruchsimmissionen im Umfeld, Anwohnerbeschwerden, Behördeneinwirkung und Suche nach Abhilfe. Im speziellen Fall treten bei einem Beschichtungsprozess Geruchsemissionen auf, die mit den Einsatzstoffen und den Produktionsparametern zusammenhängen.

Um den Gründen und den Bedingungen des Auftretens näher zu kommen, wurde ein olfaktometrisches Untersuchungsprogramm konzipiert, mit dem zu den Einsatzstoffen und den Produktionsbedingungen die Geruchsemissionen erhoben wurden. Parallel wurde ein chemosensorisches Messsystem installiert, das kontinuierlich chemische Daten erhob.

Das Messsystem wurde speziell für die Online-Messung von Geruchsstoffen konzipiert. Die sensorische Basis ist ein massensensitives Schwingquarz-Sensor-Array der Fa. HKR Sensorsysteme. Die sechs Sensoren sind mit gaschromatografischen Trennphasen unterschiedlicher Polarität beschichtet. Im sensorischen Verhalten zeigt das Sensor-Array ein sehr gutes Ansprechen auf eine Reihe von typischen Geruchsstoffen, insbesondere solche von höherer Molekularmasse. Auf leichte anorganische Gase spricht das Sensorarray nicht an. Damit besteht keine Empfindlichkeit für das geruchslose Methan, aber auch keine für den geruchsaktiven Schwefelwasserstoff.

Zur Steigerung der Gesamtempfindlichkeit des Messsystems wurde eine neue Thermodesorptionseinheit entwickelt. Die in der Luft enthaltenen Gaskomponenten werden auf einem gekühlten Adsorbentmaterial gesammelt und durch rasches Aufheizen (ca. 20 s bis auf 200 °C) hoch konzentriert wieder freigesetzt. Zur Steigerung der Messabfolge wurde eine sehr schnelle Kühlung realisiert, die innerhalb von ca. 40 s die Temperatur von 200 °C auf 10 °C reduziert. Fast die gesamte Zeit ist daher für die Adsorptions- und die Messphase verfügbar.

In der Kopplung des Arrays mit der Thermodesorption konnte die Messempfindlichkeit bei einem Messzyklus von 5 min etwa um den Faktor 300 gesteigert werden. Damit können nun viele charakteristische Geruchsstoffe im Online-Betrieb bereits unterhalb der Geruchsschwelle gemessen werden.

Die Online-Fähigkeit des Systems wird durch eine vollständige Mikrocontroller-Steuerung sichergestellt. Alle Parameter lassen sich extern einstellen und überwachen, es sind keine manuell einstellbaren Parameter vorhanden.

Bild 4 zeigt die Sensordaten und die Ergebnisse der olfaktometrischen Messungen innerhalb des fünftägigen Messzeitraums. Die hohe Dynamik der Signale rührt von den verschiedenen untersuchten Kombinationen der Einsatzstoffe und Produktionsbedingungen her.

Auffällig ist zunächst, dass die erkennbaren Plateaus der Emissionen nicht gut mit den Probenahmezeiten der Olfaktometrie zusammenfallen. Die Olfaktometrie wurde nach einem festen Zeitschema vorgenommen, das sich nach den Änderungen im Produktionsprozess richtete. Erst der nachträgliche Abgleich der Daten erwies, dass nicht immer die repräsentativen Niveaus gemessen worden waren. Unabhängig von der weiteren Bewertung und Interpretation der Sensordaten wurde aus dieser Erkenntnis der Schluss gezogen, bei den folgenden Messkampagnen immer vor Ort nach Einstellung stabiler Emissionsbedingungen gemäß den Sensorsignalen die Geruchspuren zu ziehen.

Dieses Verfahren kann die Aussagekraft der Olfaktometrie steigern und vermeidet die Gefahr nicht repräsentativer Über- oder Unterschätzungen der Geruchsemissionen.

Bei Betrachtung von Bild 4 zeigen sich schon visuell Veränderungen in den Sensorsignalen. In den ersten zweieinhalb Tagen ist die Reihung der Signalstärken S1, S2, S4, S3, S5 und S6. Danach ändert sich die Reihenfolge zeitgleich mit dem Einsatz eines Einsatzstoffs von einem anderen Hersteller in die Sequenz S1, S4, S2, S3, S6 und S5. Die Linie des Sensors 6 zeigt erst ab dem Einsatzwechsel eine deutliche Reaktion, ein Emissionsgas mit Wechselwirkung zu diesem Sensor muss ab diesem Zeitpunkt aufgetreten sein. Diese Musterveränderungen in den Verhältnissen der Sensorsignale zeigen Änderungen in der chemischen Zusammensetzung der gemessenen Emissionen an. Genau solche Änderungen sollten auch auftreten, da sowohl Einsatzstoffe, als auch Produktionsbedingungen geändert wurden.

Mit der mathematischen Methode der Hauptkomponentenanalyse (principal component analysis – PCA) können die Musterunterschiede in den Sensorsignalen in anschaulicher Form auf einer zweidimensionalen Diskriminanzebene dargestellt werden. In **Bild 5** sind die Messsignale zu den olfaktometrischen Probezeiten dargestellt. Die Ellipsen umgrenzen die Anhäufungen der Messpunkte. Tatsächlich zeigt sich, dass für zusammengehörende Prozessbedingungen die Sensorsignale in zusammengehörende Bereiche der Hauptkomponentenebene fallen.

Die Klassifikation der Emissionszustände durch eine Hauptkomponentenanalyse ist die Basis für eine weitergehende Ausschöpfung des Informationspotenzials in den Sensorsignalen. Die Hauptkomponentenanalyse verwertet nur die Musterinformation, das Verhältnis der Sensorsignale zueinander. In den absoluten Signalhöhen liegt zusätzlich eine Information zur Emissionsstärke und damit auch zum Zusammenhang mit der Geruchsstoffkonzentration einer geruchsbelasteten Abluft.

In **Bild 6** sind die olfaktometrisch gemessenen Werte der Geruchsstoffkonzentration über den Sensorsignalen eines ausgewählten Sensors aufgetragen. In die Darstellung wurden die Geruchsmessungen der Produktionsbedingung A und B aus

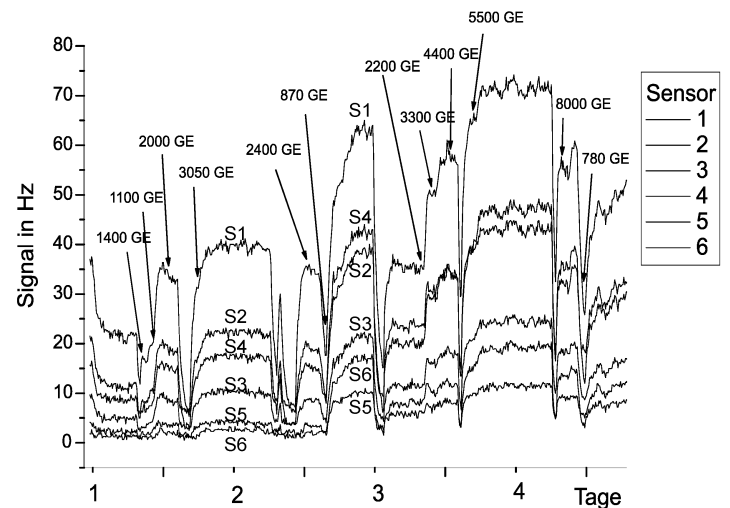


Bild 4 Online-Messung mit dem Chemosensor-Array.

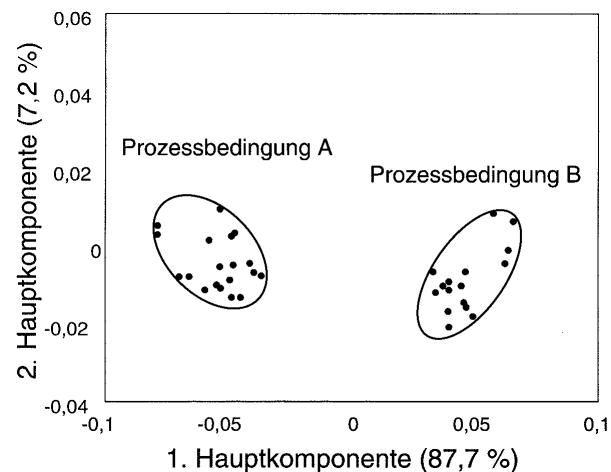


Bild 5 Klassifizierung der verschiedenen Prozessbedingungen.

Bild 5 eingetragen. Es zeigt sich ein proportionaler Zusammenhang zwischen den Sensorsignalen und der Geruchsstoffkonzentration innerhalb der einzelnen Klassen. Die großen Fehlerbalken resultieren aus der Unsicherheit in der Bestimmung der Geruchseinheiten, die mit olfaktometrischen Messungen verbunden ist.

Eine Kalibration wie in Bild 6 muss für jeden durch die Hauptkomponentenanalyse identifizierten Emissionsbereich durchgeführt werden. Wenn die Bedingungen für die Geruchsmessung gemäß des Schemas in Bild 3 gegeben sind, bestehen Zusammenhänge zwischen den von den Sensoren gemessenen Gasen und Geruchsstoffen und dem Geruchseindruck. Welcher Zusammenhang im Einzelnen aussagekräftig ist, hängt sehr von den Einzelheiten des Geruchsproblems ab. Es können ein einzelner oder mehrere Sensoren die Hauptkomponenten des Geruchsproblems bevorzugt messen. Diese Sensoren werden dann auch die Hauptinformation zum Geruchseindruck beitragen. Die Zusammenhänge können verschiedene mathematische Form haben, lineare Beziehungen

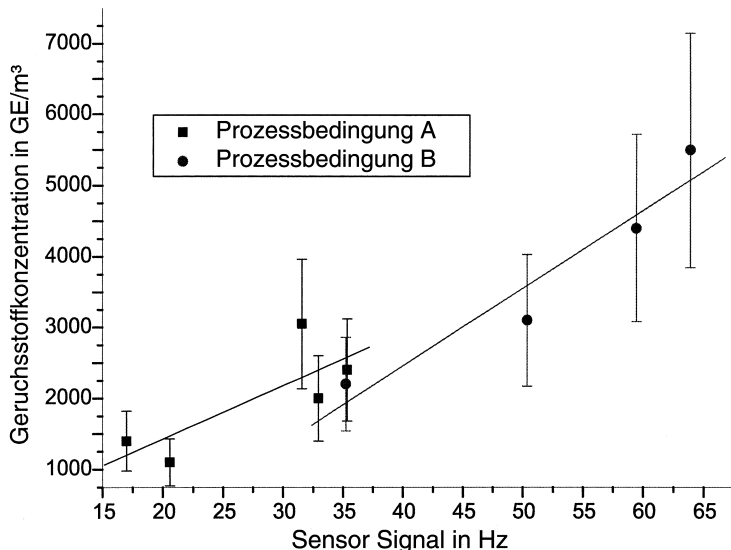


Bild 6 Kalibration der Sensorsignale mit der Geruchsstoffkonzentration.

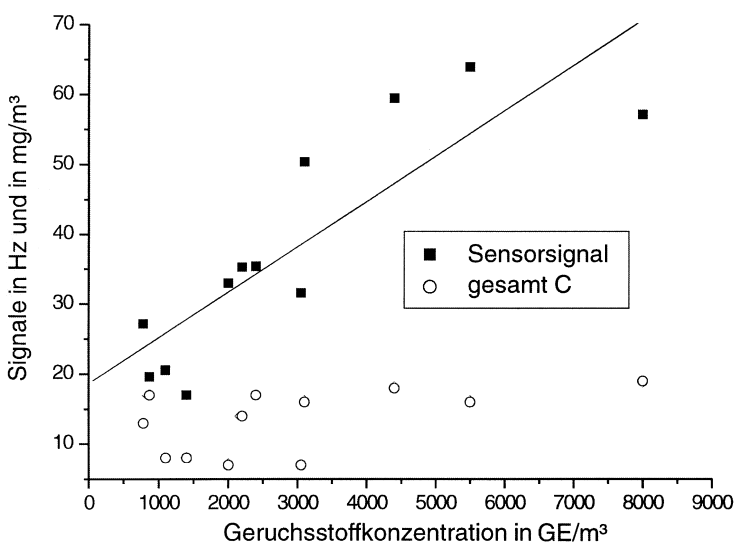


Bild 7 Vergleich der Zusammenhänge von FID-Signalen und Sensorsignalen mit der Geruchsstoffkonzentration.

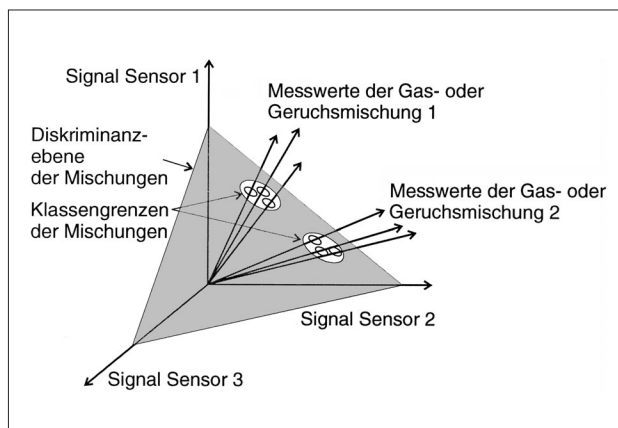


Bild 8 Klassifikation von Gas- oder Geruchsstoffmischungen.

zwischen den Geruchseinheiten und den Sensorsignalen sind in der Praxis am häufigsten, da begrenzte Datenbereiche und die inhärente Unsicherheit der olfaktometrischen Geruchsmessung komplexere Korrelationsbeziehungen in seltenen Fällen rechtfertigen können.

Die Messungen konnten noch einen weiteren Aspekt der Geruchsmessung mit technisch-sensorischen Verfahren erhehlen. Parallel zu den Beprobungen wurden Gesamtkohlenstoffmessungen mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) durchgeführt. Das Signal ist der organischen Fracht in der Abluft proportional. In **Bild 7** ist das Ergebnis der Gegenüberstellung von FID-Signal, ausgewähltem Sensorsignal und der Geruchsstoffkonzentration dargestellt. Zwischen dem Sensorsignal und der Geruchsstoffkonzentration besteht ein befriedigender Zusammenhang, obwohl in die Darstellung die Werte aller Beprobungen, nicht getrennt nach den Emissionsklassen, eingehen. Dagegen fehlt ein Zusammenhang bei den FID-Werten.

Das Ergebnis zeigt deutlich die Überlegenheit eines chemisch differenzierenden Ansatzes vor einem Summenparameter. Bei Geruchsproblemen ist die gezielte Auswahl von Sensoren erforderlich, die für die Geruchskomponenten (oder damit korrelierende Komponenten) abgestimmt sind. Sinngemäß gilt auch für die häufig verwendeten und in diesem Beitrag kritisierten Summensignale, dass sinnvolle Information damit verdeckt wird. Da zudem bisher vorwiegend Metalloxid-Sensoren verwendet wurden, kommt erschwerend dazu, dass deren Empfindlichkeit sich gerade auch auf niedermolekulare und geruchslose Komponenten wie Methan erstreckt.

4 Zusammenfassung

Um in Zukunft im Dauerbetrieb Geruchsemissionen erfolgreich zu überwachen, müssen methodische und technische Bedingungen eingehalten werden.

Zunächst muss durch vorbereitende Untersuchungen geklärt werden, ob die Grundbedingungen für eine Geruchsmessung vorliegen. Im Schema in **Bild 3** sind die Kriterien aufgeführt. In zwei Fällen ist keine Geruchsmessung möglich: 1) Wenn geruchsaktive Spurenkomponenten ohne eine messtechnisch verwertbare Korrelation für den Geruchseindruck verantwortlich sind.

2) Wenn geruchslose Begleitgase die Sensorsignale dominieren, ohne dass eine Korrelation mit Geruchsstoffen besteht.

In den anderen Fällen ist eine Geruchsmessung prinzipiell möglich, wenn die formulierten Bedingungen eingehalten werden.

Um im Online-Betrieb die Geruchsemissionen zu überwachen, wird ein zweistufiges Vorgehen vorgeschlagen, das den Informationsgehalt der Sensorsignale vollständig ausnutzt.

Zunächst werden die geruchsbelasteten Abluftströme gemessen und mit einer klassifizierenden Auswertung in einzelne Emissionsklassen eingeteilt. **Bild 8** zeigt schematisch die Klassifikation von jeweils ähnlichen Geruchsmischungen durch mehrdimensionale Sensorsignale. Das mathematische Verfahren berechnet eine möglichst optimale Diskriminanzebene, die es ermöglicht, die Mischungen voneinander zu unterscheiden.

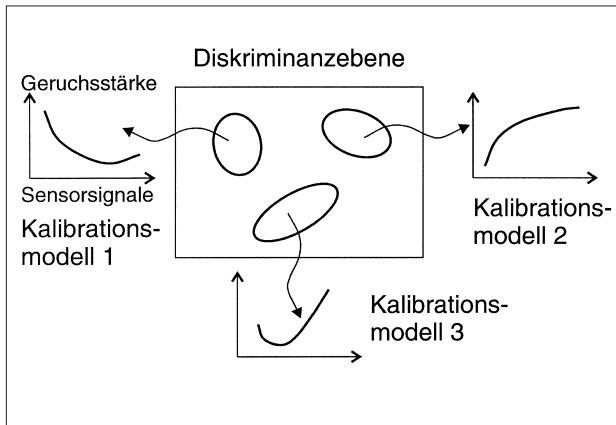


Bild 9 | Schema der Ermittlung von Geruchswerten mit Chemosensoren.

Für diese Klassen, die in der Regel mit Produktionsphasen, Produktionsparametern oder Einsatzstoffen zusammenhängen, wird in der zweiten Stufe des Verfahrens durch olfaktometrische Beprobung jeweils eine Korrelationsfunktion ermittelt, die den Zusammenhang zwischen den Sensorsignalen und der Geruchsstoffkonzentration herstellt. In **Bild 9** ist schematisch dargestellt, wie für jede der klassifizierten Mischungen eine separate Kalibrationsfunktion ermittelt wird, die für diese Mischung den Zusammenhang zwischen den Sensorsignalen und dem Geruchswert herstellt. Dabei können alle Sensoren oder auch nur ausgewählte Sensoren Berücksichtigung finden, je nachdem, welche Geruchsstoffe bevorzugt für den Geruchswert verantwortlich sind.

Die vorgestellten methodischen Vorgehensweisen können nur mit Messsystemen durchgeführt werden, die bestimmten Kriterien genügen. In der **Tabelle** sind einige zentrale Kriterien aufgelistet.

Sind diese methodischen und technischen Bedingungen erfüllt, so kann die technisch-sensorische Geruchsmessung durchgeführt werden. Der Ablauf der Implementierung eines Online-Monitorings in einen industriellen Prozess ist in **Bild 10** zusammengefasst. In einer ersten Einmessphase werden mit begleitender Olfaktometrie die Emissionsklassen und die Korrelationsbeziehungen ermittelt. Daran anschließend kann das Online-Monitoring der Geruchsemissionen über längere Zeiträume eingesetzt werden. Durch Änderungen in den Prozessen, aber auch schleichende Veränderungen in den Eigenschaften des Messsystems, ist es erforderlich, regelmäßige Phasen der Überprüfung und der Rekalibration vorzusehen. Teilweise wird der Betreiber bei Prozesswechseln diese

Kriterien für Online-Geruchsmesssysteme.

Stabilität	schnelles, driftarmes Ansprechen langzeitstabiles, reproduzierbares Messverhalten Eigenüberwachung durch interne Referenz
Empfindlichkeit	hohe Empfindlichkeit für die Geruchsstoffe und korrelierenden Gase geringe Empfindlichkeit für Begleitkomponenten
Variabilität	Anpassungsmöglichkeit an die Chemie des Geruchsproblems durch Sensorauswahl Möglichkeit der Abtrennung von messtechnischen störenden Komponenten durch Filterung, selektive Adsorption oder gezieltes Ausspülen

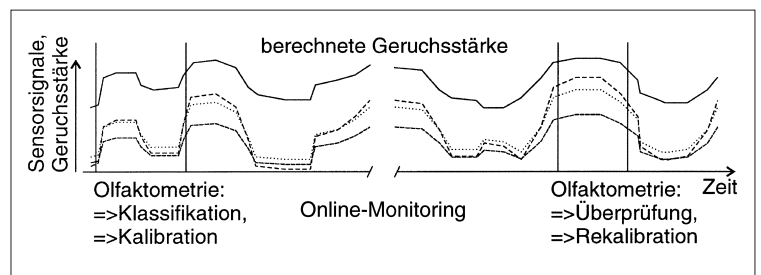


Bild 10 | Ablauf der Implementierung eines Online-Geruchsmonitorings.

Phasen selbst initiieren, um das System immer dem Stand der Prozessführung entsprechend mit aktuellen Daten zu versorgen.

Literatur

- [1] Dodd, G. H.; Persaud, K.: Analysis of the discrimination mechanisms of the mammalian olfactory system using a model nose. *Nature* 299 (1982), S. 352-355.
- [2] Buck, L. B.: Information coding in the vertebrate olfactory system. *Annu. Rev. Neurosci.* 19 (1996), S. 517-544.
- [3] Göpel, W.: Chemical imaging: I. Concepts and visions for electronic and bioelectronic noses. *Sens. Actuator B-Chem.* 52 (1998) Nr. 1-2, S. 125-142.
- [4] Dittmann, B.; Nitz, S.: Strategies for the development of reliable QA/QC methods when working with mass spectrometry-based chemosensory systems. *Sens. Actuator B-Chem.* 69 (2000) Nr. 3, S. 253-257.
- [5] Boeker, P.: Chemosensorik und Geruchsmessung – Stand der elektronischen Olfaktometrie. *Agrartechnische Forschung* 7 (2001) Nr. 4, S. 77-81.