

Optimierung der normgerechten Intensitätsbewertung und Untersuchung weiterer Referenzgerüche zur Qualitätssicherung

vorgelegt von
Dipl.-Ing.
Laura Brosig
geb. in Berlin

von der Fakultät III – Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktorin der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Martin Jekel
Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Rotard
Gutachterin: Prof. Dr.-Ing. habil. Birgit Müller

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 26. Januar 2018

Berlin 2018

Danksagung

Für die Möglichkeit, die vorliegende Arbeit an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung im Fachbereich 4.2 „Materialien und Luftschafstoffe“ unter Nutzung der hervorragenden Infrastruktur anfertigen zu können, möchte ich Herrn Dr. Oliver Jann danken. Er zögerte nie, kreative Vorschläge in Diskussionen einzubringen und damit die Möglichkeiten dieser Arbeit auszuloten.

Bei Herrn Prof. Dr. Wolfgang Rotard möchte ich mich für die Übernahme der gutachterlichen Tätigkeiten und die stete Bereitschaft zur Diskussion bedanken. Ebenso gilt mein Dank Frau Prof. Dr. Müller für die fachliche Begutachtung und Beurteilung dieser Arbeit und für die inspirierende Zusammenarbeit.

Meinem Betreuer an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Herrn Dr. Wolfgang Horn, danke ich für die fachlichen Ratschläge und seine unerschütterliche Zuversicht.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Dr. Matthias Richter und Herrn Michael Hofmann, mit denen ich nicht nur ein Büro, sondern auch eine Menge Obstsalat und viele gute Jahre teilte. Sie zögerten nie, mir bei Problemen (privater und fachlicher Natur) jederzeit zur Seite zu stehen und haben damit maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Herrn Michael Hofmann möchte ich weiterhin sehr für die Umsetzung der elektrotechnischen Bauteile meiner Darbietungssysteme danken.

Meiner Freundin Anna John möchte ich vielmals für ihren Zuspruch und ihre wunderbaren Zeichnungen danken, die diese Arbeit sehr bereichert haben.

Frau Dr. Birte Mull danke ich für ihre Unterstützung bei der Durchführung der gaschromatografischen Messungen und ausgleichende Stunden an der Boulderwand.

Herrn Dr. Carlo Tiebe und Herrn Jörg Schlichka danke ich für die Unterstützung bei den Vorversuchen zur Anwendung der Permeation, auch wenn sich diese letztendlich als ungeeignet für den vorgesehenen Zweck herausstellte.

Den Kolleginnen und Kollegen des Fachbereichs 4.2 gilt mein Dank für die angenehme Arbeitsatmosphäre, die Offenheit für fachliche Diskussionen und die moralische Unterstützung. Ebenso bedanke ich mich für das entgegengebrachte Vertrauen und die Möglichkeit die analytischen Messgeräte verwenden zu dürfen und vom fachlichen Wissen profitieren zu können.

Ganz besonders möchte ich mich bei den Prüfinstituten bedanken, an denen ich meine Messungen durchführen konnte und ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Sie stellten mir trotz knapper zeitlicher Ressourcen sowohl ihre Prüfausrüstung als auch ihre Prüfergruppen zur Bewertung meiner Referenzsubstanzen zur Verfügung. Ich wurde überall herzlich empfangen und habe mich in den Arbeitsgruppen stets willkommen gefühlt.

Mein Dank gilt ebenso Herrn Volker Gronau, der durch seine Diskussionsbereitschaft, einen kritischen Blick und die moralische Unterstützung, insbesondere zum Ende dieser Arbeit, zu deren Abschluss beigetragen hat.

Ein ganz besonderer Dank gilt natürlich meinen Eltern, die über das gesamte Studium hinweg nie den Glauben in mich verloren haben und mich nach allen Kräften unterstützt haben.

Veröffentlichungen

Ergebnisse dieser Arbeit wurden in den folgenden Beiträgen veröffentlicht:

Fachzeitschriften:

- [1] Brosig, L.; Horn, W.; Pyza, L.; Jann, O.; Plehn, W.: *Round robin test for the implementation of odour measurements according to DIN ISO 16000-28 into the assessment of emissions from building products*. In: Gefahrstoffe, Reinhaltung der Luft 73 (2013), S- 441-445
- [2] Brosig, L.; Horn, W.; Pyza, L.; Jann, O.: *Ringversuch zur Einführung von Geruchsmessungen in Anlehnung an ISO 16000-28*. In: Gebäudetechnik, Innenraumklima : GI 135 (2014), S. 84-90

Poster:

- [1] Brosig, L.; Horn, W.; Pyza, L.; Jann, O.: *Applicability: Odour Measurement based on ISO 16000-28 Enhanced determination of Indoor Air Quality*. 2014. – Indoor Air 2014 - 13th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Hong Kong, China
- [2] Brosig, L.; Horn, W.; Jann, O.: *Applicability: Odour Measurement based on ISO 16000-28 Enhanced Determination of Indoor Air Quality*. 2015. – BAM PhD Students Day 2015, Berlin, Deutschland

Vorträge:

- [1] Horn, W.; Brosig, L.: *Evaluation of the Odour of Construction Products According to ISO 16000-28 - a first Laboratory Comparison Test*. 2013. – 15th Workshop Odour and Emissions of Plastic Materials, Kassel, Deutschland
- [2] Brosig, L.: *Ringversuche zur Einführung von Geruchsmessungen in die Bewertung von Bauprodukten*. 2013. – 20. WaBoLu-Innenraumtage, Berlin, Deutschland
- [3] Brosig, L.; Horn, W.; Pyza, L.; Jann, O.: *Round Robin Test for the Implementation of Odour Measurements into the Assessment of Building Products*. 2013. – Environment and Health - Bridging South, North, East and West Conference of ISEE, ISES and ISIAQ, Basel, Switzerland
- [4] Brosig, L.: *Ringversuche zur Einführung von Geruchsmessungen in die Bewertung von Bauprodukten entsprechend DIN ISO 16000-28 und VDI 4302-1*. 2015. – 17th Workshop Odour and Emissions of Plastic Materials, Kassel, Deutschland
- [5] Brosig, L.; Horn, W.: *Ringversuche zu Geruchsprüfverfahren gemäß ISO 16000-28 / VDI 4302-1*. 2015. – 22. WaBoLu-Innenraumtage, Berlin, Deutschland
- [6] Brosig, L.; Horn, W.; Jann, O.: *Vorstellung der Ringversuche zur Geruchsmessung*. 2015. – Fachkonferenz zum Abschluss der Pilotphase des AgBB zur Geruchsprüfung von Bauprodukten, Dessau-Roßlau, Deutschland
- [7] Brosig, L.: *Method-verification and optimisation of the standardised assessment of odour intensity regarding ISO 16000-28*. 2016. - Indoor Air 2016 - 14th International Conference of Indoor Air Quality and Climate, Ghent. Belgium

Tagungsbände:

- [1] Brosig, L.; Horn, W.; Pyza, L.; Jann, O.: *Applicability: Odour measurement based on ISO 16000-28 - enhanced determination of indoor air quality*. 2014. – Indoor Air 2014 - 13th International Conference on Indoor Air Quality and Climate (Proceedings), Hong Kong, China
- [2] Brosig, L.; Horn, W.; Jann, O.: *Ringversuche zur Einführung von Geruchsmessungen in die Bewertung von Bauprodukten entsprechend der DIN ISO 16000-28 und VDI 4302-1*. 2015. – 17. Workshop - Geruch und Emissionen bei Kunststoffen; Kassel; Deutschland
- [3] Brosig, L.; Horn, W.; Jann, O.: *Method-verification and optimisation of the standardised assessment of odour intensity regarding ISO 16000-28*. 2016. – Indoor Air 2016 - 14th International Conference on Indoor Air Quality and Climate (Proceedings), Ghent, Belgium

Forschungsberichte:

- [1] Brosig, L.; Horn, W.; Pyza, L.; Jann, O.: *Ringversuch zur Einführung der Geruchsmessungen nach DIN ISO 16000-28 in die Bewertung von Bauprodukten*. 2015. – Umweltbundesamt, UBA-Texte 88/2014, Dessau-Roßlau, Deutschland
- [2] Brosig, L.; Horn, W.; Jann, O.: *Round Robin test for the implementation of odour measurements regarding ISO 16000-28 into the evaluation of buildings products - Part II (Specified by VDI 4302-1)*. 2015. – Umweltbundesamt, UBA-Texte 79/2015, Dessau-Roßlau, Deutschland

Abstract

For energy saving purposes buildings are constructed increasingly airtight. Due to insufficient ventilation emissions from building materials and products might accumulate indoors. Not only emissions of volatile organic compounds (VOC) may cause impact on health and well-being of occupants but odours as well. Therefore, their perceived intensity can be assessed based on acetone as reference substance and the measurement procedure described in ISO 16000-28. Acetone is perceived mainly by the trigeminal nerve while other odours might be perceived primarily by the olfactory nerve. Thus, the comparison of the samples' odour with acetone references poses a challenge for the odour assessors.

One objective of the doctoral thesis at hand was to evaluate the standardised method for the assessment of the perceived intensity with comparative scale regarding the applicability under routine conditions. Moreover, additional reference odours should be identified, generated and characterised especially for integration into the assessors training. Thereby the comparability of odours shall be improved and subjective impacts and risk of systematic errors regarding the practical implementation of odour assessments shall be reduced even more.

The applicability of standard ISO 16000-28 was checked in line with a pilot phase of the Committee for Health-related Evaluation of Building Products (AgBB) and the Federal Environmental Agency (UBA) by conduction of two interlaboratory comparisons. Based on measuring results and intensive collaboration with testing institutes potential for improvement of the measurement method could be determined and findings could be contributed to the revision of ISO 16000-28. They included the technical implementation of comparison scales and codes of conduct for trained assessors and their group leader as well. Those recommendations may contribute to the improvement of this odour measurement method.

To generate additional references with high accuracy and repeatability a robust system for their provision had to be developed. It was utilised to provide acetone, n-butanol, 2-butanone, ethyl acetate and 3-methyl-2-butanone. Successfully validated substance-air-mixtures were measured by trained assessors according to their perceived intensity in comparison to the standardised acetone references. For ethyl acetate and 3-methyl-2-butanone good correlations between concentration and perceived intensity were found up to 12 pi and beyond. Both substances do not irritate the trigeminal nerve in the chosen range of concentration and hence are particularly suitable as additional reference substances.

The developed system for the provision of substance-air-mixtures is not only suitable for the generation of reference odours but also usable for the calibration of measurement devices. It might be particularly used to check for the correct adjustment of comparative scales.

Kurzfassung

Aus Gründen der Energieeinsparung werden Gebäude zunehmend luftdicht gebaut, sodass sich Baumaterial- und Produktemissionen durch unzureichende Lüftung in Innenräumen akkumulieren können. Neben direkten gesundheitsschädlichen Folgen chemischer Emissionen, können auch Gerüche das Wohlbefinden von Raumnutzern beeinflussen. Daher werden, basierend auf der Norm ISO 16000-28, Bewertungen von Gerüchen und ihrer empfundenen Intensität im Vergleich mit der Referenzsubstanz Aceton durchgeführt. Aceton wird vornehmlich trigeminal wahrgenommen, während bei Produktproben aber auch olfaktorische Geruchseigenschaften bestimmend sein können. Der Abgleich von Produktproben mit Acetonreferenzen stellt damit eine Herausforderung für Prüfer dar.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die normierte Methode zur Bewertung der empfundenen Intensität mit Vergleichsmaßstab auf deren Eignung in der Praxis zu prüfen. Zudem sollten weitere Referenzsubstanzen neben Aceton identifiziert, generiert und charakterisiert werden, um diese insbesondere im Prüfertraining einsetzbar zu machen. Dadurch sollen Prüfer in die Lage versetzt werden, unterschiedliche Gerüche besser vergleichen zu können. Subjektive Einflüsse und die Gefahr systematischer Fehler bei der praktischen Umsetzung der Geruchsprüfung sollen somit weiter reduziert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit sowie einer Pilotphase des Umweltbundesamtes (UBA) und des Ausschusses zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten (AgBB) wurde die praktische Anwendbarkeit der ISO 16000-28 mithilfe zweier Ringversuche überprüft. Aus den Prüfergebnissen und dem fortwährenden Dialog mit teilnehmenden Instituten konnten Konkretisierungen und Optimierungspotentiale der Geruchsbewertungsmethode herausgearbeitet werden, die in die Revision dieser ISO-Norm einfließen. Es wurden Vorschläge zur Art der technischen Umsetzung von Vergleichsmaßstäben, ebenso wie zur Präzisierung von Verhaltensvorschriften für trainierte Prüfer und Prüfleiter erarbeitet. Diese Handlungsempfehlungen können zu einer Verbesserung der in ISO 16000-28 beschriebenen Geruchsbewertungsmethode beitragen.

Um neben Aceton weitere Referenzen zu erzeugen, wurde ein robustes Darbietungssystem entwickelt, mit dem Substanz-Luft-Gemische mit hoher Genauigkeit reproduzierbar generiert werden können. Mit diesem System wurden Aceton, n-Butanol, 2-Butanon, Ethylacetat und 3-Methyl-2-butanon als Substanz-Luft-Gemische hergestellt. Erfolgreich validierte Gemische wurden den Prüfern zur Bewertung der empfundenen Intensität im Abgleich mit den normativen Acetonreferenzen dargeboten. Dabei wiesen Ethylacetat und 3-Methyl-2-butanon im Bereich bis 12 pi und teilweise darüber hinaus gute Korrelationen zwischen Konzentration und empfundener Intensität auf. Beide Substanzen werden im betrachteten Bereich nicht trigeminal wahrgenommen und eignen sich daher besonders als ergänzende Referenzsubstanz zu Aceton.

Das entwickelte Darbietungssystem ist neben der Generierung von Referenzgerüchen auch als Kalibrierwerkzeug, um zum Beispiel die korrekte Einstellung von Acetonvergleichsmaßstäben sicherzustellen, einsetzbar.

Inhaltsverzeichnis

Abstract	I
Kurzfassung	III
Inhaltsverzeichnis	V
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Geruchssinn, -stoffe und –wahrnehmung	3
2.2 Olfaktorische Messverfahren	6
2.2.1 Überblick	6
2.2.2 Intensitätsbewertung mit Kategorienskala	8
2.2.3 Intensitätsbewertung mit Vergleichsmaßstab	8
2.2.3.1 Methodenentwicklung	8
2.2.3.2 Vergleichsmaßstäbe	9
2.2.3.3 Prüfablauf	11
2.2.3.4 Prüfleiter und Prüfer	12
2.2.3.5 Prüfertraining	12
2.3 Technische Messverfahren	13
2.3.1 Mobiler Flammenionisationsdetektor	13
2.3.2 Mobiler Photoionisationsdetektor	13
2.3.3 Photoakustischer Multigas-Monitor	14
2.3.4 Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor	14
2.3.5 Hitzdrahtanemometer	15
3 Ringversuche zur Bewertung der empfundenen Intensität	17
3.1 Zielstellung	17
3.2 Durchführung	17
3.3 Ergebnisse	19
3.3.1 Stand der Technik	19
3.3.2 Geruchsbewertungen	20
3.4 Schlussfolgerungen	23
3.4.1 Technische Konkretisierungen der Vergleichsmaßstäbe	24
3.4.2 Prüfung der Acetonkonzentrationen	25
3.4.3 Handlungsanweisungen für Prüfer	25
3.4.4 Handlungsanweisungen für Prüfleiter	27
4 Generierung und Prüfung von Referenzgerüchen	29
4.1 Überblick	29
4.2 Messung der Volumenströme	31
4.3 Messung der Substanzkonzentrationen	33

4.4	Substanzauswahl und Dosierung	37
4.5	Darbietungssysteme	41
4.5.1	Vorarbeiten	41
4.5.2	Flüssiginjektion mittels Kapillaren.....	41
4.5.3	Flüssiginjektion mittels Spritzen.....	46
4.6	Olfaktorische Bewertung der Aceton- und Modellsubstanz-Luft-Gemische ..	49
4.6.1	Überblick.....	49
4.6.2	Bewertung der empfundenen Intensität mit Kategorienskala.....	49
4.6.3	Bewertung der empfundenen Intensität mit Vergleichsmaßstab.....	51
4.6.4	Bewertung der empfundenen Intensität mit Vergleichsmaßstab unter eigener Leitung	54
5	Ergebnisse und Diskussion	55
5.1	Methodenentwicklung.....	55
5.1.1	Generierung definierter Modellsubstanz-Luft-Gemische mit Spritzen.....	55
5.1.2	Vorabanschätzung generierter Modellsubstanz-Luft-Gemische mit Kategorienskala und untrainierten Prüfern	60
5.1.3	Charakterisierung generierter Modellsubstanz-Luft-Gemische mit Vergleichsmaßstab und trainierten Prüfern	68
5.1.3.1	Überblick.....	68
5.1.3.2	Unter Praxisbedingungen.....	71
5.1.3.3	Unter eigener Leitung.....	87
5.1.3.4	Schlussfolgerungen.....	91
5.2	Methodenvalidierung	93
5.2.1	Überblick.....	93
5.2.2	Stabilität des Darbietungsverfahrens.....	93
5.2.3	Reproduzierbarkeit.....	94
5.2.4	Abschätzung der Unsicherheit bei der Generierung der Substanz-Luft-Gemische	96
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	102
7	Literatur	105
8	Anhang	115
Anhang A	Datensätze der Ringversuche 2012 und 2014.....	116
Anhang B	Generierung definierter Modellsubstanz-Luft-Gemische mit Kapillaren.....	118
Anhang C	Detailbetrachtung Spritzen und Spritzenpumpe	123
Anhang D	Charakterisierung mit Vergleichsmaßstab	127
Anhang D.1	Datensätze	128
Anhang D.2	Tabellen	169
Anhang D.3	Grafiken	171

Anhang E	Abkürzungsverzeichnis	178
Anhang F	Formelzeichen	179
Anhang G	Abbildungsverzeichnis	181
Anhang H	Tabellenverzeichnis	184

1 Einleitung und Zielsetzung

Die immer luftdichtere Bauweise von Gebäuden aufgrund von Energiesparmaßnahmen, gefordert u. a. in der Energieeinsparverordnung [EnEV 2013] ist ursächlich dafür, dass das Einbringen emittierender Baumaterialien in Innenräume zu einer Akkumulierung von Stoffen und zu einer deutlichen Belastung der Raumnutzer führt [BmG 2005]. Da sich der Mitteleuropäer durchschnittlich 80-90 % seiner Lebenszeit in Innenräumen aufhält [BmG 2005], wird davon ausgegangen, dass die Innenraumluftqualität einen entscheidenden Einfluss auf das Wohlbefinden und die Gesundheit des Menschen hat.

Erste Untersuchungen zur Luftqualität in Räumen wurden bereits Mitte des 19. Jahrhunderts von Max von Pettenkofer durchgeführt [Pettenkofer 1858]. Er zog für die Verunreinigung den CO₂-Gehalt der Luft als Indikator heran. Neben diesem objektiven Bewertungsansatz, der Emissionen aus Materialien vollständig vernachlässigt, bildeten sich bald subjektive Ansätze heraus, für die Personen durch Riechen die empfundene Luftqualität bewerteten [ECA 1999; Horn et al. 2007; Müller et al. 2011]. Da subjektive Bewertungen schlecht reproduzier- und vergleichbar sind, wurde eine Objektivierung dieser Ansätze angestrebt.

Mit den Arbeiten von Bluysen wurde Aceton als Referenzsubstanz eingeführt und darauf basierend ein Prüfertraining etabliert. Der Zusammenhang zwischen empfundener Luftqualität und Acetonkonzentration stellte sich dabei als annähernd linear dar [Bluysen 1990; Bluysen & Fanger 1991]. Anknüpfende Arbeiten kamen zu dem Schluss, dass sich der als strikt linear angenommene Zusammenhang [Bluysen 1990] kaum reproduzieren ließ [Spiess & Fitzner 1999; Wargocki & Fanger 1999]. Weitere Untersuchungen zeigten, dass Aceton vornehmlich trigeminal wahrgenommen wird [Savic et al. 2002] und dass olfaktorisch und trigeminal wahrgenommene Gerüche unterschiedliche Hirnareale ansprechen [Savic et al. 2002; Bluysen 2004].

Spätere Arbeiten zur Bewertung der empfundenen Luftqualität ergaben, dass der Vergleich mit einer Acetonreferenzskala einer Bewertung der empfundenen Intensität entspricht. Um diesen Ansatz weiter zu verfolgen, wurden verschiedene Projekte durchgeführt [Horn et al. 2006; Bitter & Müller, D. 2007; Horn et al. 2007; Kasche et al. 2007; Müller et al. 2011]. Die darin beschriebene Bewertungsmethode der empfundenen Geruchsintensität mit Vergleichsmaßstab fand letztendlich Eingang in die Normung [DIN ISO 16000-28 2012; VDI 4302-1 2015]. Der Bewertungsansatz setzt auf trainierte Prüfer und auf Referenzen aus verschiedenen Acetonkonzentrationen als Vergleichsbasis, um Gerüche im Innenraum in Hinblick auf die empfundene Intensität zu bewerten. Ergänzend zur internationalen ISO 16000-28 wurde die VDI 4302-1 entwickelt, die das Vorgehen auf nationaler Ebene bezüglich des Prüfequipments und des Prüfablaufes weiter konkretisiert [VDI 4302-1 2015].

In den vergangenen Jahren wurde durch den Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten (AgBB) [AgBB 2015] und das Umweltbundesamt (UBA) eine Pilotphase initiiert [UBA 2015], die neben zwei Ringversuchen [Brosig et al. 2013a; Brosig et al. 2013b; Brosig et al. 2014] von weiteren Projekten [Salthammer et al. 2016a] begleitet worden ist. Ziel dieser Pilotphase war es, die Anwendbarkeit der Bewertungsmethode zu überprüfen.

Aus den bisher vorliegenden Untersuchungen und den gesammelten Erfahrungen ergeben sich zwei grundlegende Ziele dieser Arbeit.

Zunächst wird untersucht, inwieweit die Geruchsbewertungsmethode mit Vergleichsmaßstab der ISO 16000-28 (Fassung 2012) einer Optimierung bedarf. Wird Optimierungspotential festgestellt, werden Änderungen der technischen Aufbauten oder auch der methodischen Vorgehensweise vorgeschlagen, die zum Teil Eingang in die Normüberarbeitung der ISO 16000-28 finden werden.

Darüber hinaus wird in diesem Zusammenhang auch die Eignung weiterer Substanzen neben Aceton für die Geruchsprüfung untersucht, um die Vergleichbarkeit von Prüfergebnissen zu verbessern und zu einer Vereinheitlichung der Methode beizutragen. Dafür müssen reproduzierbare, präzise Modellsubstanz-Luft-Gemische hergestellt und den Prüfern als zusätzliche Referenzen dargeboten werden. Zur Generierung dieser Modellsubstanz-Luft-Gemische wird ein robustes, leicht handhabbares und von äußeren Einflüssen möglichst unabhängiges System benötigt, welches unterschiedliche Substanzkonzentrationen darbieten kann. Die Anwendbarkeit der potenziellen Referenzgerüche wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch analytische und olfaktorische Verfahren überprüft.

2 Grundlagen

2.1 Geruchssinn, -stoffe und –wahrnehmung

Evolutionsbiologisch gehört das Riechen, als einem der fünf Sinne menschlicher Wahrnehmung, zu den überlebenswichtigen Sinnen und kann vor lebensbedrohlichen Situationen wie der Aufnahme von verdorbenem Essen, vor Bränden oder gefährlichen Tieren warnen. Durch die direkte Kopplung des Riechhirns an das limbische System wird eine umgehende Reaktion [Bonfiglio et al. 2015] und somit potenziell das Überleben sichergestellt.

Da es sich beim Riechen um eine subjektive, emotional verknüpfte Wahrnehmung handelt, unterliegt es starken intra- und interindividuellen Schwankungen und ist daher schwer zu quantifizieren. Eine Geruchsbewertung mithilfe analytischer Verfahren, wie z. B. der Gaschromatografie (GC), erweist sich in der Praxis oftmals als schwierig, da eine Vielzahl an Stoffen bereits in geringen Konzentrationen ein Geruchsempfinden auslöst. Die Bestimmungsgrenze gängiger analytischer Verfahren liegt mit etwa $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ oftmals höher als die olfaktorische [Baldinger et al. 2014]. Für Schwefelwasserstoff¹ werden Geruchsschwellenwerte um $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, für 1-Hexen-3-on² zwischen $0,01$ und $0,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, für Butyllactat³ mit $0,029 \text{ ng}/\text{m}^3$ [van Gemert 2011] und für Buttersäure⁴ mit $0,94 \mu\text{g}/\text{m}^3$ angegeben [Cometto–Muñiz et al. 2010a]. Auch kann mit analytischen Verfahren die emotionale und hedonische Wirkung eines Stoffes, die primär erlernt und kulturell geprägt ist, nicht erfasst werden. Die Geruchswahrnehmung über die Nase folgt dem in Abbildung 2.1 dargestellten Schema.

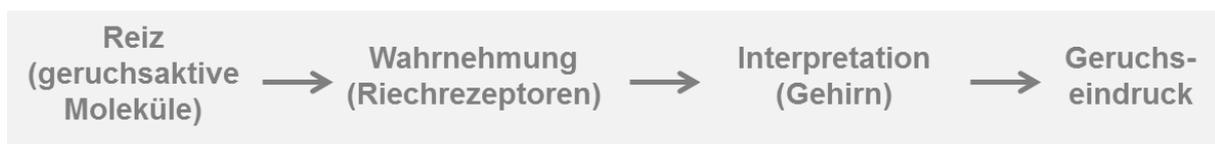


Abbildung 2.1 Geruchswahrnehmung schematisch nach [Schön & Hübner 1996].

Der Aufbau des Riechapparates ist in Abbildung 2.2 dargestellt. In der Nasenhöhle liegen drei Nasenmuscheln, die mit Schleimhaut bedeckt sind. Die untere und mittlere Nasenmuschel dienen der „Erwärmung, Anfeuchtung und Reinigung der Atemluft“ [Mücke & Lemmen 2010], während die obere Nasenmuschel das Riechepithel enthält, das auf einer Fläche von etwa $2 \times 2,5 \text{ cm}^2$ rund 30 Millionen Riechzellen enthält [Thews et al. 1999]. Neben den Riechzellen sind Stütz- und Basalzellen Bestandteil des Riechepithels. Basalzellen können zu Riechzellen ausdifferenziert werden, um abgestorbene Riechzellen zu ersetzen [Schmidt & Lang 2007].

Die Riechzellen nehmen über Riechhaare (Zilien) Reize aus der Außenluft auf und leiten diese über Riechsinneszellen und dünne Nervenfortsätze, die Axone, weiter. Diese vereinen sich zum Nervus olfactorius und leiten das Signal weiter an die Glomeruli und die Mitralzellen.

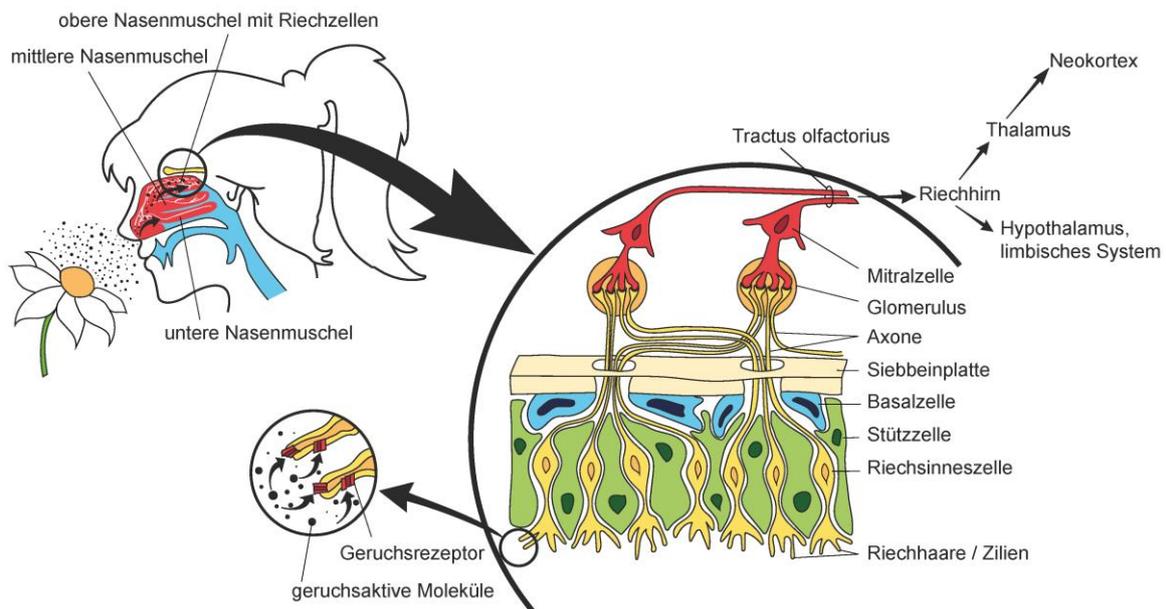
¹ CAS Nr. 7783-06-4

² CAS Nr. 1629-60-3

³ CAS Nr. 138-22-7

⁴ CAS Nr. 107-92-6

Von hier werden die Signale über das Riechhirn sowohl an den Thalamus und damit zum Neokortex, als auch zum Hypothalamus und zum limbischen System weitergeleitet [Schmidt & Lang 2007]. Die Verbindung zum limbischen System bedingt die emotionale Verknüpfung von Gerüchen [Thews et al. 1999].



© A. John

Abbildung 2.2 Schematischer Aufbau des Riechapparates nach [Mücke & Lemmen 2010].

Neben der olfaktorischen Wahrnehmung findet eine trigeminale Wahrnehmung über den Nervus trigeminus statt, dessen Fasern ebenfalls bis in die Riechschleimhaut reichen. Fällt das olfaktorische System aufgrund einer Durchtrennung des Nervus olfactorius aus, kann daher weiterhin ein gewisses Riechvermögen bei Betroffenen nachgewiesen werden. Die trigeminale Wahrnehmung spielt allerdings oft erst bei relativ hohen Konzentrationen und bei reizend wirkenden Stoffen eine Rolle [Schmidt & Lang 2007].

Als Voraussetzungen für die Geruchswahrnehmung gelten feuchte Nasenschleimhäute und das Vorhandensein flüchtiger Stoffe in ausreichender Quantität. Sie müssen sowohl lipophilen (Bindung an Rezeptoren) als auch hydrophilen (Durchdringen der wässrigen Schleimschicht) Charakter haben. Ebenfalls müssen die Moleküle eine bestimmte dreidimensionale Struktur aufweisen, um an die Rezeptoren der Riechsinneszellen binden zu können. Funktionelle Gruppen sind in der Lage die Art der Gerüche mit zu bedingen [Mücke & Lemmen 2010].

Es wurde bereits eine Vielzahl an Versuchen unternommen, Gerüche in Duftklassen zu unterteilen. Häufig werden nach Amoore die sieben Duftklassen blumig, minzartig, ätherisch, moschusartig, kampferartig, schweißig und faulig verwendet [Amoore 1952; Amoore 1970; Thews et al. 1999; Schmidt & Lang 2007].

Mücke und Lemmen begründeten den nach wie vor erheblichen Forschungsbedarf auf dem Gebiet der Geruchsstoffe 2010 folgendermaßen [Mücke & Lemmen 2010]:

„Im Gesamtbild ist festzustellen, dass auch heute Geruchsstoffe weder aufgrund physikalisch-chemischer Eigenschaften noch spezifischer Rezeptorbindungen streng zu klassifizieren sind. Die Affektivität der Wahrnehmung entspricht einer Überschneidung neuronaler geruchsverarbeitender und emotionsverarbeitender Systeme. Die hedonische Dimension – also die emotionale Wirkung eines Geruchs – ist indes durch Lernen beeinflussbar.“

Die Geruchswahrnehmung kann durch verschiedene Parameter beeinflusst werden. Tiefe Temperatur, niedrige Luftfeuchtigkeit und das Rauchen können das Riechvermögen verschlechtern. Auch hormonelle Schwankungen können sich auf die Geruchswahrnehmung auswirken [Schmidt & Lang 2007]. Hedonik und Emotionen nehmen Einfluss auf die Interpretation des wahrgenommenen Reizes, ebenso wie das Zusammenspiel mit anderen Sinneswahrnehmungen [Baldinger et al. 2014].

Das Riechen scheint das Leben insgesamt deutlich intensiver zu beeinflussen, als lange Zeit angenommen wurde. So lassen sich Riechrezeptoren nicht nur in der Nase, sondern auch in vielen anderen Teilen des Körpers – in Muskeln, Haut, Gehirn, Bronchien und weiteren Geweben des menschlichen Körpers – finden [Hatt 2010; Kalbe et al. 2016] und nehmen damit potenziell Einfluss.

2.2 Olfaktorische Messverfahren

2.2.1 Überblick

Geruchsaktive Substanzen können bereits in geringen Konzentrationen eine Geruchswahrnehmung erzeugen, die analytisch nicht oder nur sehr aufwendig nachweisbar ist. Für Geruchsbewertungen werden daher der Mensch und seine Nase direkt als Messinstrument eingesetzt [Bitter et al. 2008; Mücke & Lemmen 2010]. Problematisch können dabei (partielle) Anosmien, intra- und interindividuelle Schwankungen in der Sensibilität gegenüber Gerüchen bzw. eine hohe Variabilität in der Geruchswahrnehmung der Geruchsprüfer sein [Braun et al. 2011; Braun et al. 2013; Baldinger et al. 2014].

Da Gerüche Einfluss auf die Behaglichkeit, das Wohlbefinden, die Konzentrationsfähigkeit und damit die Gesundheit des Menschen nehmen können, wurden schon früh Versuche unternommen, die Luftqualität zu bestimmen [Braun et al. 2011; Braun et al. 2013; Baldinger et al. 2014].

Aufgrund von örtlich besonders hohen Geruchsintensitäten in der Außenluft, verursacht z. B. durch Verkehr, Industrie und Landwirtschaft, wurden zunächst Vorgaben und Verfahren zur Bewertung in diesem Bereich erarbeitet. Diese sind u. a. in der TA Luft [BMU 2002], der DIN EN 13725 [DIN EN 13725 2003] sowie der VDI 3884-1 [VDI 3884-1 2015] festgeschrieben. Die Verfahren, die zur Bewertung der Außenluft mithilfe von im Riechen geschulten Prüfern angewendet werden, sind gut etabliert und werden erfolgreich eingesetzt [Both et al. 2004; Both & Koch 2004; TÜV Süd 2008].

Für die Bewertung der Innenraumluft wurden bereits Mitte des 19. Jahrhunderts Untersuchungen von Pettenkofer durchgeführt, der sich mit einer Vielzahl an Themen im naturwissenschaftlichen und medizinischen Bereich beschäftigte. Insbesondere prägte er das Feld der Hygiene und schlug als Indikator für die Reinheit bzw. Verunreinigung der Innenraumluft die CO₂-Konzentration in der Luft vor. Für diesen Indikator leitete er eine Skala für die Luftqualität ab und empfahl einen Wert von 1000 ppm als maximal zulässigen Wert in Innenräumen [Pettenkofer 1858], der bis heute Bestand für natürlich belüftete Räume hat [IRK 2008].

Dieser objektiven Methode zur Bewertung der Luftqualität folgte in den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts mit den Arbeiten von Yaglou [Yaglou et al. 1936; Yaglou & Witheridge 1937] die erste subjektive Methode, für die untrainierte Prüfer als Messinstrument eingesetzt wurden. Die Akzeptanz und die Raumluftqualität sollten durch die Prüfer direkt nach dem Betreten des Raumes auf einer Skala von 0 bis 5 bewertet werden.

Ende des 20. Jahrhunderts wurden Versuche unternommen, Gerüche mit Einheiten zu beschreiben, die sich analog der Einheiten Lumen und Lux für Licht verhalten. Dies setzt die Annahme voraus, dass für beliebige Gerüche der Zusammenhang zwischen den zu definierenden Einheiten stets gleich ist.

Als Quellstärke bzw. Verunreinigungslast eines Geruches wurde die Einheit olf^5 (lateinisch: *olfactus*) vorgeschlagen, für die empfundene Luftqualität die Einheit Pol bzw. Dezipol (lateinisch: *pollutio*). Für die Bestimmung der Luftqualität wurden große Gruppen untrainierter Prüfer eingesetzt, die direkt beim Betreten eines Raumes die Luftqualität bewerteten. [Fanger 1988]

In Ergänzung dieser Untersuchungen wurde von Knudsen der Zusammenhang zwischen empfundener Luftqualität und dem dargebotenen Luftvolumenstrom am Geruchstrichter ermittelt. Hierbei stellte sich der Bereich zwischen 0,6 und 1,0 L/s als am besten geeignet heraus [Knudsen 1994].

Mit den Arbeiten von Bluysen kam erstmals eine Referenzsubstanz zum Einsatz, welche die Basis für ein Prüfertraining bildete und gleichzeitig als Vergleichsgrundlage für Geruchsproben verwendet wurde. Unter Berücksichtigung von Gefährlichkeit, Verfügbarkeit und Kosten möglicher Substanzen, wurde Aceton als einzig geeigneter Stoff ausgewählt. Durch die Verwendung einer Referenz und einer trainierten Prüfergruppe, konnten die Ergebnisse der Geruchsbewertungen verbessert und die Prüferanzahl reduziert werden. Im Fokus dieser Untersuchungen stand die direkte Bewertung der Luftqualität in Dezipol . [Bluysen 1990; Bluysen & Fanger 1991; ECA 1997]

Von Müller et al. wurde nachgewiesen, dass der Zusammenhang zwischen Quellstärke und empfundener Luftqualität für verschiedene Gerüche unterschiedlich ist. Es wurde klar, dass der Vergleich mit Aceton eher einer Bewertung der Intensität eines Geruches gleicht, denn der Bewertung einer Qualität. Auf Basis dieser Erkenntnisse wurde als neuer Bewertungsparameter die empfundene Intensität (*perceived intensity*) mit der Einheit pi geprägt [Müller, D. et al. 2005; Kasche et al. 2007]. Die Bewertung wird mithilfe eines Vergleichsmaßstabes durchgeführt, über den abgestufte Acetonkonzentrationen, i. d. R. auf Basis einer 16-stufigen Skala (siehe Kapitel 2.2.3), an geschulte Prüfer dargeboten werden.

Im Laufe der Zeit kristallisierten sich für die Bewertung von Gerüchen in der Innenraumluft verschiedene Ansätze heraus. Auf der einen Seite stehen die Bewertungen der empfundenen Intensität, der Hedonik und der Akzeptanz, aber auch der Zumutbarkeit [DIN ISO 16000-28 2012; VDI 4302-1 2015], die sich auf die direkte Geruchswahrnehmung des Menschen beziehen. Auf der anderen Seite wurden Versuche unternommen die Bewertung auf analytische Daten zu stützen. Diese sollen auf Basis substanzspezifischer Geruchsschwellenwerte und korrelierter Geruchsleitwerte Aufschluss darüber geben, inwieweit Minderungsmaßnahmen notwendig sind [Sagunski 2014]. Die Schwierigkeit bei diesem Verfahren besteht darin, dass viele Geruchsstoffe im relevanten Bereich analytisch nicht nachweisbar sind [Baldinger et al. 2014] und mögliche Wechselwirkungen zwischen Substanzen nicht berücksichtigt werden. Dass kein direkter Zusammenhang zwischen der Konzentration flüchtiger organischer Verbindungen (VOC – *volatile organic compounds*) und der empfundenen Intensität einer Luftprobe besteht, wurde bereits mehrfach nachgewiesen

⁵ Ein Olf wird durch eine Person emittiert. Bei einem Luftwechsel von 10 L/s im Modellraum stellt sich eine Intensität von 1 Dezipol ein. Aus der Vorstellung, der Mensch wäre die primäre Verunreinigungsquelle im Innenraum, hat sich auch die Denkweise ergeben, dass für jede Person im Raum eine bestimmte Lüftungsrate eingehalten werden muss [Fanger 1988], was v. a. bezüglich der CO_2 -Konzentrationen im Innenraum insbesondere heute noch von großer Relevanz ist.

[Horn et al. 2007; Brosig et al. 2013b; Brosig et al. 2014]. Die Datenlage zu verlässlichen Geruchsschwellenwerten ist noch sehr gering, da deren Bestimmung nicht einheitlich definiert ist [van Gemert 2011].

Aus der Vielzahl unterschiedlicher Bewertungsverfahren ergibt sich ein zentrales Problem. Die Ansätze sind zumeist nicht aufeinander abgestimmt oder interkalibriert [ECA 1997], sodass die Ableitung eines Parameters aus Bewertungen anderer Ansätze nicht möglich ist. Ermittelte Ergebnisse sind damit nicht vergleichbar und die Anwendbarkeit stark eingeschränkt. Zur Verbesserung wurde die ISO 16000-28 entwickelt, die eine einheitliche Vergleichsbasis für die Bestimmung verschiedener Parameter wie Akzeptanz, Hedonik und empfundener Intensität bereitstellt. Mögliche Zusammenhänge zwischen diesen Parametern wurden von Panašková untersucht [Panašková 2012].

2.2.2 Intensitätsbewertung mit Kategorienskala

Die Bewertung der Geruchsintensität kann mithilfe eines Vergleichsmaßstabes (siehe Kapitel 2.2.3) oder mit einer Kategorienskala durchgeführt werden. Die Bewertung mit Kategorienskala wird in verschiedenen Bereichen bereits als Kontrollmechanismus eingesetzt. So schreibt z. B. die VDA 270 [VDA 270 1992] die Verwendung einer 6-Punkte-Skala vor, die von 0 (riecht nicht) bis 5 (riecht extrem stark) reicht. Das Prüfstück befindet sich dabei für die Darbietung in einem Einweckglas, welches zur Prüfung geöffnet und vom Prüfer der empfundenen Intensität nach in ganzzahligen Beträgen in die Skala eingeordnet wird. Die Anzahl der eingesetzten Prüfer für die Bewertung nach VDA 270 beträgt in der Regel zwischen drei und fünf Personen, die im Vorfeld ein Training absolviert haben.

Eine 7-stufige Skala wird durch die VDI 4302-1 [VDI 4302-1 2015] für die Bewertung der empfundenen Intensität vorgeschlagen, die von 0 (kein Geruch) bis 6 (extrem starker Geruch) reicht und mit mindestens 15, besser 20 bis 25, untrainierten Prüfern durchgeführt werden kann.

2.2.3 Intensitätsbewertung mit Vergleichsmaßstab

2.2.3.1 Methodenentwicklung

Die Methode zur Bewertung der empfundenen Intensität mit Vergleichsmaßstab wurde von Müller, B.⁶ und Müller, D.⁷ am Hermann-Rietschel-Institut (HRI) der TU Berlin entwickelt und 2006 in einem institutsübergreifenden Vorversuch getestet [Horn et al. 2007]. Gefördert wurde diese Entwicklung durch verschiedene Vorhaben, die im Rahmen des Umweltforschungsplans des Bundes vergeben wurden [UBA 2015].

Um die entwickelte Methode in eine internationale Norm zu überführen, wurde unter finnischer Führung die ISO 16000-28 verfasst und 2012 veröffentlicht. Sie enthält neben der Intensitätsbewertung mit Vergleichsmaßstab verschiedene Bewertungsansätze. Teile der

⁶ Heute tätig an der Hochschule für Technik und Wirtschaft (HTW) Berlin.

⁷ Heute tätig an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule (RWTH) Aachen.

Methode sind allgemein gehalten, da sie einen Konsens aller an der Erstellung dieser Norm Beteiligten darstellt.

Um diese Methode auf den Prüfstand zu stellen, wurde durch das Umweltbundesamt und den Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten 2012 eine Pilotphase initiiert. Ziel dieser „Pilotphase des AgBB zur Geruchsprüfung von Bauprodukten“ war die Prüfung der Anwendbarkeit der ISO 16000-28 in ihrer ersten gültigen Fassung aus dem Jahr 2012 [UBA 2015]. Zu diesem Zeitpunkt verfügten nur wenige Institute über nennenswerte Erfahrungen bezüglich der Geruchsbewertung mit einem Acetonvergleichsmaßstab. Eine Vielzahl an Instituten befand sich aber bereits im Aufbau eines Maßstabes und einer trainierten Prüfergruppe. Im Rahmen der Pilotphase wurden in den Jahren 2012 und 2014 zwei Ringversuche (siehe Kapitel 1) für die Geruchsbewertung von Bauprodukten durchgeführt [Brosig et al. 2013a; Brosig et al. 2014]. Gegenstand dieser Ringversuche war die Validierung der Methode mit Vergleichsmaßstab, die ebenfalls durch ein Projekt des Fraunhofer Wilhelm-Klauditz-Instituts (WKI) [Salthammer et al. 2016a] begleitet wurde. Die gewonnenen Ergebnisse finden gegenwärtig Eingang in die vorzeitige Überarbeitung der ISO 16000-28 (siehe Kapitel 3.4).

2.2.3.2 Vergleichsmaßstäbe

Die Vergleichsmaßstäbe dienen dazu, den Prüfern definierte Acetonkonzentrationen als Basis für die Bewertung von Geruchsproben darzubieten. Dabei wird eine 16-stufige Skala verwendet, welche die empfundene Intensität in pi abbildet. Eine Acetonkonzentration von 20 mg/m^3 wurde im Rahmen der Normung als Geruchsschwelle angenommen und entspricht 0 pi [DIN ISO 16000-28 2012; VDI 4302-1 2015]. Jede weitere pi-Stufe wird durch die Erhöhung der Acetonkonzentration um je 20 mg/m^3 erreicht, sodass 15 pi einer Konzentration von 320 mg/m^3 entsprechen. Da ein Bereich zwischen 0 und 15 pi die im Innenraum üblichen Geruchsintensitäten abdeckt, sollte mindestens dieser an jedem Maßstab für die Geruchsprüfung zur Verfügung stehen. Übliche Abstufungen für die dargebotenen Konzentrationen sind 0, 3, 6, 9, 12 und 15 pi. Um aber auch die Erfassung besonders intensiver Gerüche zu ermöglichen, kann die pi-Skala nach oben erweitert werden [DIN ISO 16000-28 2012; VDI 4302-1 2015].

Die Vergleichsmaßstäbe sollten die folgenden vier Hauptaufgaben erfüllen:

- Bereitstellung der Versorgungsluft bzw. des Hauptgasvolumenstromes
- Generierung der Aceton-Luft-Gemische
- Dosierung des Acetons
- Darbietung der Gemische

In der ISO 16000-28 werden folgende Vorgaben für Vergleichsmaßstäbe gemacht [DIN ISO 16000-28 2012]:

„Das Geruchsbewertungsinterface besteht aus einem Trichter, [...]. Der Trichter und die inneren Oberflächen der Verbindungen müssen aus oberflächenbehandeltem (poliertem) Edelstahl oder Glas bestehen. Der Luftvolumenstrom aus dem Trichter muss zwischen 0,6 l/s bis 1 l/s liegen und die Luftgeschwindigkeit am Ausgang des Trichters muss während der Versuchsdauer konstant sein. Die Auslegung des Trichters hat so zu erfolgen, dass keine Umgebungsluft eingesaugt und mit der Probenluft durchmischt wird. Bei einem Öffnungswinkel von bis zu 12° ist ein homogener Austritt der Probenluft sichergestellt.“

„Die Konzentration der Aceton-Luftmischung muss über die Zeit stabil bleiben. Eine maximale Änderung von 0,5 pi ist erlaubt. Sechs unterschiedliche Acetonkonzentrationsmischungen im Bereich zwischen 20 mg/m³ (= 0 pi) und 320 mg/m³ (= 15 pi) erleichtert den Prüfern die Orientierung bei der Bestimmung der empfundenen Intensität einer unbekannt Probe. Falls der Geruch der Probe größer als 15 pi ist, muss der Bereich erweitert werden.

Höhere Konzentrationen können bei Bedarf verwendet werden.

Es ist möglich auch andere Referenzsubstanzen zu verwenden [z. B. n-Butanol (von spektroskopischem Reinheitsgrad)]. In diesem Fall muss eine Validierung zu der Acetonskalierung vorgenommen werden.“

Für die Trichter, die zur Darbietung der Acetonreferenzen eingesetzt werden sollen, wird in der Norm lediglich ein Öffnungswinkel von bis zu 12° vorgegeben [DIN ISO 16000-28 2012]. In den Untersuchungen dieser Arbeit wurde daher der in Abbildung 2.3 dargestellte Trichter eingesetzt. Die angegebenen Maße erwiesen sich sowohl in Simulationen, die im Rahmen der Arbeiten von Bitter et al. durchgeführt wurden [Bitter et al. 2008], als auch in der Praxis als guter Kompromiss zwischen Kosten, Handhabbarkeit und Homogenisierung der dargebotenen Gemische.

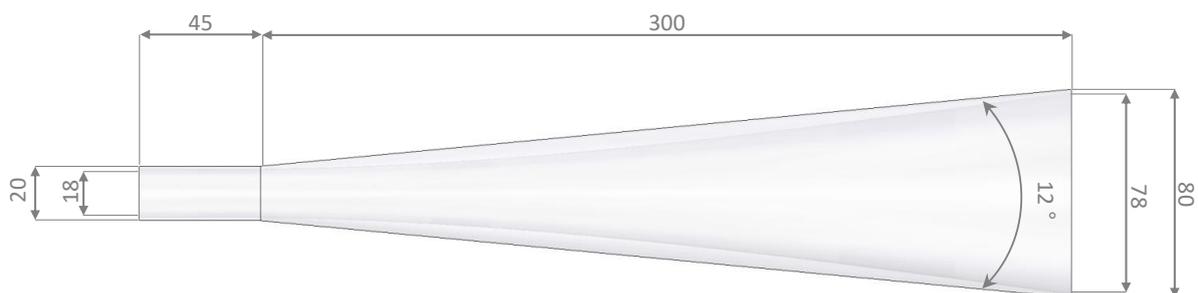


Abbildung 2.3 Standardtrichter für die Geruchsbewertung mit Vergleichsmaßstab; Bemaßungen in mm.

2.2.3.3 Prüfablauf

Der Prüfablauf für die Probenbewertung ist in der ISO 16000-28 in der Fassung von 2012 wie folgt beschrieben [DIN ISO 16000-28 2012]:

„Zu Beginn jeder Untersuchungsreihe müssen die Prüfer einmal an jeder Referenzkonzentration riechen, die für den Vergleichsmaßstab angesetzt wurde.

Die Prüfer müssen zunächst einmal an der unbekannten Probe riechen. Nach diesem ersten Riechen müssen sie entscheiden, in welchen Bereich des Vergleichsmaßstabes sie die empfundene Intensität der unbekannten Probe einordnen würden. Dabei sollten sie an den entsprechenden Referenzkonzentrationslösungen [Referenzkonzentrationen – Anm. d. Verf.] in aufsteigender Konzentration riechen. Um Adaptationseffekte zu reduzieren, müssen die Prüfer immer an der Neutralluft riechen bevor sie noch einmal an der Probe oder bevor sie an Referenzlösungen [Referenzkonzentrationen – Anm. d. Verf.] mit geringeren Konzentrationen riechen oder wann immer die Prüfer ihre Nase „spülen“ wollen. Der Bewertungsablauf sollte 90 s je Prüfer nicht überschreiten. Nachdem der Prüfer seine Bewertung abgeschlossen hat, wird diese — am besten elektronisch — aufgezeichnet. Wenn der Prüfer seine Bewertung nicht innerhalb von 90 s abschließt, darf er seine Bewertung nach einer fünfminütigen Regeneration des Geruchssinns wiederholen.

Der Mittelwert der Bewertung der Prüfergruppe und die Standardabweichung werden am Ende berechnet. Zu Beginn jeder Untersuchungsreihe müssen die Prüfer einmal an allen Referenzkonzentrationslösungen [Referenzkonzentrationen – Anm. d. Verf.], die für den Vergleichsmaßstab hergestellt wurden, gerochen haben. Danach müssen die Prüfer mindestens zwei unterschiedliche unbekannte Acetonkonzentrationen bewerten. Den Prüfern werden die Ergebnisse der Prüfungen mitgeteilt, sodass sie erkennen können, ob ihre Bewertungen zu hoch oder zu tief liegen.

Der arithmetische Mittelwert von den acht Bewertungen der Prüfergruppe gibt die empfundene Intensität der Geruchsemission der Bauprodukte wieder.“

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden für den Prüfablauf zusätzlich Vorgaben aus der VDI 4302-1 [VDI 4302-1 2015] herangezogen, die besagen, dass bei der Bewertung unbekannter Acetonkonzentrationen (Acetonkalibrierung der Prüfer) eine Abweichung von $\pm 2 \pi$ zum tatsächlich dargebotenen π -Wert nicht überschritten werden darf. Der Prüfablauf ergibt sich somit wie folgt:

1. Acetonkalibrierung/Bewertung von mindestens zwei unterschiedlichen, den Prüfern unbekanntem, Acetonkonzentrationen
2. Prüfung dieser Bewertungen durch den Prüfleiter und gegebenenfalls erneute Prüfung durch die Prüfer, die um mehr als $\pm 2 \pi$ vom eingestellten Wert abweichen
3. Bewertung der Geruchsproben
4. Prüfung dieser Bewertungen und des resultierenden 90 %-Konfidenzintervalls durch den Prüfleiter, das Konfidenzintervall muss $\leq 2,0 \pi$ betragen

Den Prüfern muss während der Prüfung jederzeit Neutralluft zum Regenerieren der Nase zur Verfügung stehen und eine Bewertung sollte innerhalb von 90 Sekunden abgeschlossen

werden. Kann dieser Zeitrahmen nicht eingehalten werden, ist vom Prüfer vor einem erneuten Bewertungsversuch eine Regenerationszeit von mindestens fünf Minuten einzuhalten [DIN ISO 16000-28 2012; VDI 4302-1 2015].

2.2.3.4 Prüfleiter und Prüfer

Der Prüfleiter trägt die Verantwortung für die Prüfergruppe, die sich aus trainierten Geruchsprüfern zusammensetzt und hat dafür Sorge zu tragen, dass die Prüfer sich nach bestimmten Verhaltensvorschriften richten. Erfüllen Prüfer diese Kriterien nicht, so hat der Prüfleiter sie von der Bewertung auszuschließen. Es obliegt dem Prüfleiter den Prüfraum und die darzubietenden Proben auf deren Eignung für die Geruchsbewertung zu kontrollieren. Er selbst darf nicht an der Bewertung von Geruchsproben teilnehmen [DIN ISO 16000-28 2012].

Um als Prüfer an Bewertungen mit Vergleichsmaßstab teilnehmen zu können, muss vor der Aufnahme in eine Prüfergruppe ein fünftägiges Training absolviert werden (beschrieben in Kapitel 2.2.3.5). Die vorgegebenen Verhaltensvorschriften sind stets einzuhalten. Diese schreiben u. a. vor, dass mindestens eine halbe Stunde vor dem Beginn einer Geruchsprüfung keine Nahrungsmittel mehr konsumiert werden dürfen (mit Ausnahme von Wasser), auf stark riechende Deodorants und Parfüms zu verzichten und trotzdem auf die persönliche Körperhygiene zu achten ist, um andere Prüfer nicht zu beeinflussen [DIN ISO 16000-28 2012].

2.2.3.5 Prüfertraining

Das Prüfertraining wird mit dem Ziel durchgeführt, reproduzierbare Geruchsbewertungen zu ermöglichen und es qualifiziert Prüfer dazu, Geruchsproben entsprechend einer Aceton-Referenzskala (siehe Kapitel 2.2.3.2) einzuordnen. Vor Beginn des Trainings werden Prüfer zunächst auf ihre generelle Riechfähigkeit hin getestet und gegebenenfalls vom weiteren Training ausgeschlossen. Anschließend werden sie mit dem Verfahren vertraut gemacht und lernen, unbekannte Acetonproben entsprechend der bekannten, am Vergleichsmaßstab dargebotenen, Acetonkonzentrationen einzuordnen. In einem zweiten Schritt werden den Prüfern unbekannte Geruchsproben (z. B. von Baumaterialien) dargeboten, die sie ebenfalls entsprechend der empfundenen Intensität in die bekannte Acetonskala des Vergleichsmaßstabes einordnen sollen. Die Prüfer müssen dabei die Hedonik, also die angenehme oder unangenehme Empfindung eines Geruches, vernachlässigen und sich ausschließlich auf die empfundene Intensität der Geruchsprobe beschränken. Für das Bestehen des Trainings müssen die Bewertungen der empfundenen Intensität unbekannter Acetonkonzentrationen des vierten und fünften Prüfungstages innerhalb definierter Bereiche um den eingestellten Wert liegen [DIN ISO 16000-28 2012; VDI 4302-1 2015].

Einmal jährlich oder spätestens nach einer 3-monatigen Prüfepause, sollte ein Kurztraining durchgeführt werden, um die Qualifizierung der Prüfer aufrecht zu erhalten.

2.3 Technische Messverfahren

Neben den olfaktorischen Messverfahren kommen verschiedene technische Messgeräte und -verfahren zum Einsatz, die in diesem Kapitel vorgestellt werden. Sie dienen der Generierung und Quantifizierung der Substanz-Luft-Gemische und der Prüfung des verwendeten Volumenstromes. Kalibrierdaten werden im Anwendungskapitel 4.3 angegeben.

2.3.1 Mobiler Flammenionisationsdetektor

Bei dem verwendeten Flammenionisationsdetektor (FID) handelt es sich um einen mobilen MicroFID™ (Fa. Photovac, Inc., Waltham, USA), bei dem die zugeführte Probenluft den für die Wasserstoffflamme benötigten Sauerstoff enthalten muss. Die organischen Substanzen der Probenluft werden in dieser Wasserstoffflamme thermisch ionisiert und anschließend in ein kontinuierliches elektrisches Feld geleitet. Die im elektrischen Feld wandernden Ionen erzeugen einen elektrischen Strom, der proportional zur Konzentration der ionisierten Moleküle bzw. zur Zahl der Kohlenstoffatome in der Ionisationskammer ist [Photovac 2000; Tränkler & Reindl 2014].

Ein Vorteil des FID ist, dass er ein sehr robuster und gleichzeitig empfindlicher Detektor ist. Er weist einen linearen Zusammenhang zwischen Ionenstrom und Anzahl an Kohlenstoffatomen im Molekül sowie eine gute Linearität zwischen der Substanzkonzentration und dem erzeugten Signal auf.

Mobile FIDs finden Anwendung im industriellen Bereich u. a. für die Überprüfung der Kohlenstoffkonzentration in Roh- und Reingasen, in der Lecksuche und der Überwachung von Arbeitsplatzatmosphären sowie in der Kontrolle von Abgasen z. B. von Feuerungsanlagen [Tränkler & Reindl 2014].

2.3.2 Mobiler Photoionisationsdetektor

Der Photoionisationsdetektor (PID) ppbRAE 3000 (Fa. RAE Systems Inc., San Jose, USA) ist ebenfalls ein nicht selektiver Detektor, der die im Probegas enthaltenen Substanzen mithilfe von UV-Licht einer Gasentladungslampe mit 10,6 eV bzw. 116,5 nm ionisiert. Der dabei entstehende Ionenfluss wird in einem konstanten elektrischen Feld gemessen und in ein elektrisches Signal umgewandelt. Die ermittelte Konzentration entspricht der Summenkonzentration aller in der Probe enthaltenen Substanzen, die mithilfe von UV-Licht ionisierbar sind [Tränkler & Reindl 2014].

Mobile PIDs können neben der Lecksuche, der Überwachung und Übersichtsmessung von Arbeitsplätzen auch zum Nachweis von Luftverschmutzungen sowie bei Messungen für Chemikalienunfälle u. a. eingesetzt werden [Tränkler & Reindl 2014; BBK 2005-2016].

2.3.3 Photoakustischer Multigas-Monitor

Der Multigas-Monitor Photoacoustic Gas Monitor - INNOVA 1412i (Fa. LumaSense Technologies GmbH, Frankfurt, Deutschland), der folgend PAD (Photoacoustic Detector) heißt, wird nach dem Prinzip der photoakustischen Infrarot(IR)-Spektroskopie betrieben und ermöglicht eine kontinuierliche und quantitative Analyse der meisten Gase, die Infrarot-Strahlung absorbieren können. Die Infrarotstrahlung wird von einer IR-Quelle generiert, an einem Spiegel reflektiert und durch einen Zerhacker pulsierend auf einen substanz-spezifischen Filter geleitet. Dieser filtert die Wellenlänge heraus, die vom zu analysierenden Stoff spezifisch absorbiert wird. Anschließend wird damit das in der Messkammer befindliche Gas pulsartig angeregt. Jede Anregung führt zu einer Erwärmung, die einen Anstieg des Gasdrucks in der Messkammer mit sich bringt. Der Gasdruck wird von Mikrofonen detektiert und in ein elektrisches Signal umgewandelt. Dieses ist proportional zu der Konzentration des untersuchten Gases und kann direkt als Konzentration in ppm oder mg/m³ im Display des Multigas-Monitors angezeigt werden [LumaSense 2016].

Die Abhängigkeit der Signalintensität von der Analytenkonzentration ist über einen großen Bereich linear. Durch Verwendung von bis zu fünf Filtern können parallel mehrere Gase analysiert werden. Standardmäßig wird der Wassergehalt der untersuchten Luft zeitgleich analysiert und eine automatische Kompensation der gemessenen Werte vorgenommen.

2.3.4 Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor

Die Gaschromatographie dient der Analyse gasförmiger Analyten und stellt eine sehr leistungsfähige Trennmethode dar. Bei dem hier verwendeten Verfahren der Thermodesorption werden die Proben durch Erhitzen von Desorptionsröhrchen in die gasförmige Phase überführt. Das Probengas wird mit dem Trägergas Helium vermischt und in eine Kryotrap mit Kaltaufgabesystem (KAS) geleitet, die mithilfe flüssigen Stickstoffs gekühlt wird und für eine Fokussierung der Analyten sorgt. Durch anschließende Erhitzung wird die zeitgleiche Aufgabe der Analyten auf die Säule gewährleistet, was die Qualität der Chromatogramme durch schmalere Peaks positiv beeinflusst.

Durch Kalibrierung mit Verdünnungsreihen der Reinsubstanzen aus einer gravimetrisch hergestellten Stammlösung ist die Methode der Gaschromatographie auf die Masse rückführbar und eignet sich für die Validierung des Verfahrens zur Generierung definierter Modellsubstanz-Luft-Gemische.

2.3.5 Hitzdrahtanemometer

Das Hitzdrahtanemometer FVA935-TH4K1 (Fa. Ahlborn, Holzkirchen, Deutschland) wird mit einem Datenlogger ALMEMO® 2890-9 (Fa. Ahlborn, Holzkirchen, Deutschland) betrieben und kompensiert über eingebaute Sensoren automatisch den Luftdruck und die Temperatur. Für die Messung der Strömungsgeschwindigkeit wird ein Draht, der aus einem temperaturabhängigen Halbleiter besteht, elektrisch erhitzt und die Spannungsdifferenz gemessen. Durch vorbeiströmende Luft wird die Wärmeabgabe erhöht und der Widerstand verringert, woraus sich die Luftgeschwindigkeit ableiten lässt. Der Messbereich des Anemometers liegt zwischen 0,08 und 2 m/s [AMR 2011].

3 Ringversuche zur Bewertung der empfundenen Intensität

3.1 Zielstellung

Zur Überprüfung der Anwendbarkeit und zur Validierung der Bewertung der empfundenen Intensität mit Vergleichsmaßstab entsprechend der ISO 16000-28 [DIN ISO 16000-28 2012], wurden im Rahmen dieser Arbeit und der Pilotphase des AgBB (siehe Kapitel 2.2.3.1) Ringversuche durchgeführt [Brosig et al. 2013a; Brosig et al. 2013b; Brosig et al. 2014].

3.2 Durchführung

Vor Beginn des ersten Ringversuchs im Jahr 2012 (RV12) wurden die Vergleichsmaßstäbe, die Systeme zur Probandarbitung und die Art der Kontrolle dargebotener Acetonkonzentrationen der teilnehmenden Institute vor Ort überprüft. Konnten Schwierigkeiten und Probleme im Aufbau oder der Handhabung festgestellt werden, wurden diese mit den Prüfleitern besprochen und gemeinsam Lösungsansätze diskutiert.

Am RV12 nahmen zwölf Prüfinstitute teil, welche die empfundene Intensität einer kommerziell verfügbaren Acryldichtmasse bewerten sollten. Neben originalverpackten Acrylkartuschen einer einheitlichen Charge erhielten die Institute auch U-Profile in angepasster Dimensionierung, die für die Beladung der Prüfkammern [DIN EN ISO 16000-9 2006] benötigt wurden. Eine Anleitung zur Vorbereitung der Probe und zur Beladung der Kammer wurde den Instituten ebenfalls zur Verfügung gestellt.

Aus diesem ersten Ringversuch wurden Optimierungsmöglichkeiten für die ISO 16000-28 [Brosig et al. 2013a] und deren praktische Anwendung an den Instituten abgeleitet. Diese fanden Eingang in einen weiteren Ringversuch, der 2014 stattfand [Brosig et al. 2014].

An diesem zweiten Ringversuch (RV14) nahmen 16 Institute teil, welche die empfundene Intensität entsprechend der ISO 16000-28 [DIN ISO 16000-28 2012] bewerteten. Ihnen wurde ein mit geruchlich aktiven Substanzen dotiertes Lacksystem [Nohr 2014] zur Verfügung gestellt. Der Lack wurde zuvor an der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM) in definierter Menge in Petrischalen gefüllt und über 48 Stunden unter kontrollierten klimatischen Bedingungen ($23\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ und $50\% \text{ rF} \pm 5\%$) getrocknet. Für den Versand wurden die Proben in gasdichte Folie eingeschweißt. Basierend auf den Erfahrungen aus dem ersten Ringversuch, wurde den Instituten eine zusätzliche Kurzanleitung zur Geruchsprüfung zur Verfügung gestellt.

Nach Abschluss der Geruchsprüfung wurden die Ergebnisse der Prüferkalibrierungen und der Probenbewertungen zur Auswertung an die BAM übermittelt. Die Auswertemethodik wurde zwischen der Durchführung des RV12 und des RV14 überarbeitet, sodass die Ergebnisse der Prüferkalibrierungen und der Probenbewertungen des RV12 im Rahmen der vorliegenden Arbeit neu ausgewertet wurden. Durch das einheitliche Vorgehen bei beiden Ringversuchen wird eine Vergleichbarkeit der Resultate gewährleistet.

3 Ringversuche zur Bewertung der empfundenen Intensität

Die von den Instituten eingereichten Ergebnisse stellen die Rohdaten dar, in denen sowohl Bewertungen nicht qualifizierter Prüfer als auch nicht qualifizierte Messreihen enthalten sind. Um vergleichbare Ergebnisse zu generieren, wurde eine Auswertung nach Normvorgaben (folgend Normauswertung genannt) vorgenommen, in der ausschließlich qualifizierte Prüfer und qualifizierte Messreihen berücksichtigt werden. Für diese Bereinigung der Rohdaten wurden, den Normen DIN ISO 16000-28 und VDI 4302-1 entsprechend [DIN ISO 16000-28 2012; VDI 4302-1 2015], folgende Punkte berücksichtigt:

- Die Prüfer müssen im Rahmen der Prüferkalibrierung zwei Acetonkonzentrationen innerhalb eines Bereiches von ± 2 pi zum eingestellten Wert einstufen.
- Die Gesamtbewertung jedes Prüfdurchlaufes muss ein 90 %-Konfidenzintervall $\leq 2,0$ pi aufweisen. Ist dieses Kriterium nicht erfüllt, ist der komplette Prüfdurchlauf als ungültig einzustufen.

Da die Vorgabe, dass jeweils zwei Acetonkonzentrationen für die Kalibrierung durchzuführen sind, insbesondere im RV12 nicht klar genug kommuniziert wurde und somit unterschiedliche Prüfinstitute eine variable Anzahl an Acetonkalibrierungen durchführten, mussten für die Auswertung der Daten zusätzliche Regelungen getroffen werden. Die bereinigten Daten der Ringversuche enthalten daher nur Bewertungen bei denen:

- mindestens 75 % der Bewertungen der Acetonkalibrierung innerhalb einer Toleranz von ± 2 pi liegen

Konnte einer dieser drei Punkte nicht erfüllt werden, wurde die komplette Messung durch das Institut aus der Gesamtbewertung der bereinigten Daten ausgenommen. Für beide Datensätze, Rohdaten und Daten nach Normauswertung, wurden der Mittelwert, die Standardabweichung und das 90 %-Konfidenzintervall bestimmt. Bewertete ein Institut mehrere Proben, wurde diese Auswertung für jede einzelne Probe vorgenommen und anschließend die Ergebnisse gemittelt, sodass je Institut eine Gesamtprobenbewertung in die vergleichende Auswertung einging.

3.3 Ergebnisse

Die Ergebnisse beinhalten die Erkenntnisse zum Stand der Technik der teilnehmenden Institute und die Prüfergebnisse der Geruchsbewertungen aus den beiden Ringversuchen.

3.3.1 Stand der Technik

Nach der Veröffentlichung der ISO 16000-28 [DIN ISO 16000-28 2012] entwickelte sich im Rahmen der Normvorgaben (siehe Kapitel 2.2.3.2) eine Vielzahl verschiedenartig aufgebauter Vergleichsmaßstäbe (Beispiele siehe Abbildung 3.1). Sie unterscheiden sich in der Anzahl, der Größe und dem Material der verwendeten Trichter. So wurden sowohl eintrichtrige als auch mehrtrichtrige (6-8 Trichter) Maßstäbe verwendet, die mit verschiedenen dimensionierten Trichtern aus Glas oder Edelstahl bestückt waren.



Abbildung 3.1 Auswahl unterschiedlicher Vergleichsmaßstäbe verschiedenartiger Konstruktionsweisen.

Weitere Unterschiede finden sich in der Beschaffenheit der Versorgungsluft, der Art der Generierung des Aceton-Luft-Gemisches sowie der Dosierung des Acetons. Während der Hauptgasvolumenstrom bei einem Teil der Maßstäbe aus eigens befeuchteter und temperierter Versorgungsluft bestand, wurden andere mit Umgebungsluft aus dem Prüfraum oder mit trockener Pressluft beschickt. Die Steuerung der Volumenströme erfolgte über Massenflussregler, Blenden oder Lochbleche. Über die Hälfte der Institute generierte das Aceton-Luft-Gemisch, indem flüssiges Aceton temperiert, von einem Trägergasstrom durch- oder überströmt und anschließend in definierter Menge in den Hauptgasvolumenstrom weitergeleitet wurde. Rund ein Drittel der Institute setzte alternativ hochkonzentrierte Acetonkalibriergase ein. Die Dosierung bzw. Verdünnung des Acetons erfolgte jeweils mithilfe von Nadelventilen, Blenden oder Massenflussreglern [Brosig et al. 2013a; Brosig et al. 2014].

Unabhängig von der Konstruktionsweise sollten die generierten Acetonkonzentrationen arbeitstäglich überprüft werden. Dafür wurden an den Instituten verschiedene Messgeräte eingesetzt. Es kamen photoakustische Systeme, Flammen- und Photoionisationsdetektoren zum Einsatz. Die Kalibrierung der Geräte erfolgte u. a. mit Methan, Isobutylen oder Propan. Eine direkte Kalibrierung mit Aceton als Referenz erfolgte im Ringversuch 2012 nur bei zwei von zwölf Instituten, während im Ringversuch 2014 knapp 40 % der Institute ein Acetonreferenzgas zur Kalibrierung der Messgeräte einsetzten. Durch den Einsatz anderer Prüfgase ist ein erhöhter Fehler bei der Bestimmung der Acetonkonzentration durch Anwendung von Kalibrierfaktoren zu erwarten. Diese Annahme wurde durch die Vor-Ort-Untersuchungen im RV12 bestätigt, bei denen sich die korrekte Einstellung der Acetonkonzentrationen als erhebliches Problem darstellte. An allen zwölf Instituten wurden mit demselben mobilen FID (Kapitel 2.3.1) Messungen durchgeführt. Es wurden je Vergleichsmaßstab alle möglichen pi-Stufen dargeboten und überprüft. Die ermittelten Werte lagen dabei zwischen 60 und 180 % bezogen auf den Sollwert. Mit den Messgeräten der Institute hingegen wurde stets der vermeintliche Sollwert ausgegeben, sodass diese fehlerhaften Einstellungen institutsintern nicht erkannt wurden.

3.3.2 Geruchsbewertungen

Die empfundenen Intensitäten, die im Rahmen der Ringversuche 12 und 14 von den teilnehmenden Instituten ermittelt wurden sind als Rohdaten und als nach Normauswertung bereinigte Daten in Abbildung 3.2 als Balkendiagramme dargestellt. Die Boxen, welche die Balken überlagern, entsprechen dem 90 %-Konfidenzintervall und die senkrechten Linien der Standardabweichung der Geruchsbewertungen. Die Mittelwerte der einzelnen Institute ändern sich durch die Normauswertung kaum, während die interinstitutionellen Schwankungen insbesondere im RV12 durch Ausschluss unqualifizierter Messreihen (siehe Kapitel 3.2) deutlich reduziert werden. Mithilfe eines x wurden die jeweils geringste und höchste Einzelbewertung der Prüfer innerhalb einer Probenbewertung markiert. Alle Einzelbewertungen sind in Anhang A mit Differenzierung nach Rohdaten und bereinigten Daten zusammengestellt. Zwischen der geringsten und der höchsten Prüferbewertung ergaben sich im RV12 und RV14 durchschnittliche Differenzen von 7,8 bzw. 8,3 pi. Teilweise betrug die Differenz volle 15 pi, wie beispielsweise für die Rohdaten am Institut 08 im RV14

3 Ringversuche zur Bewertung der empfundenen Intensität

(Abbildung 3.2 c). Eine Differenz von nur 4 pi konnte ausschließlich im RV12 am Institut 07 (Abbildung 3.2 a) und im RV14 am Institut 16 (Abbildung 3.2 c) erreicht werden. Die Institutsmittelwerte sowohl des RV12 als auch des RV14 weisen Differenzen von bis zu 6,8 pi untereinander auf.

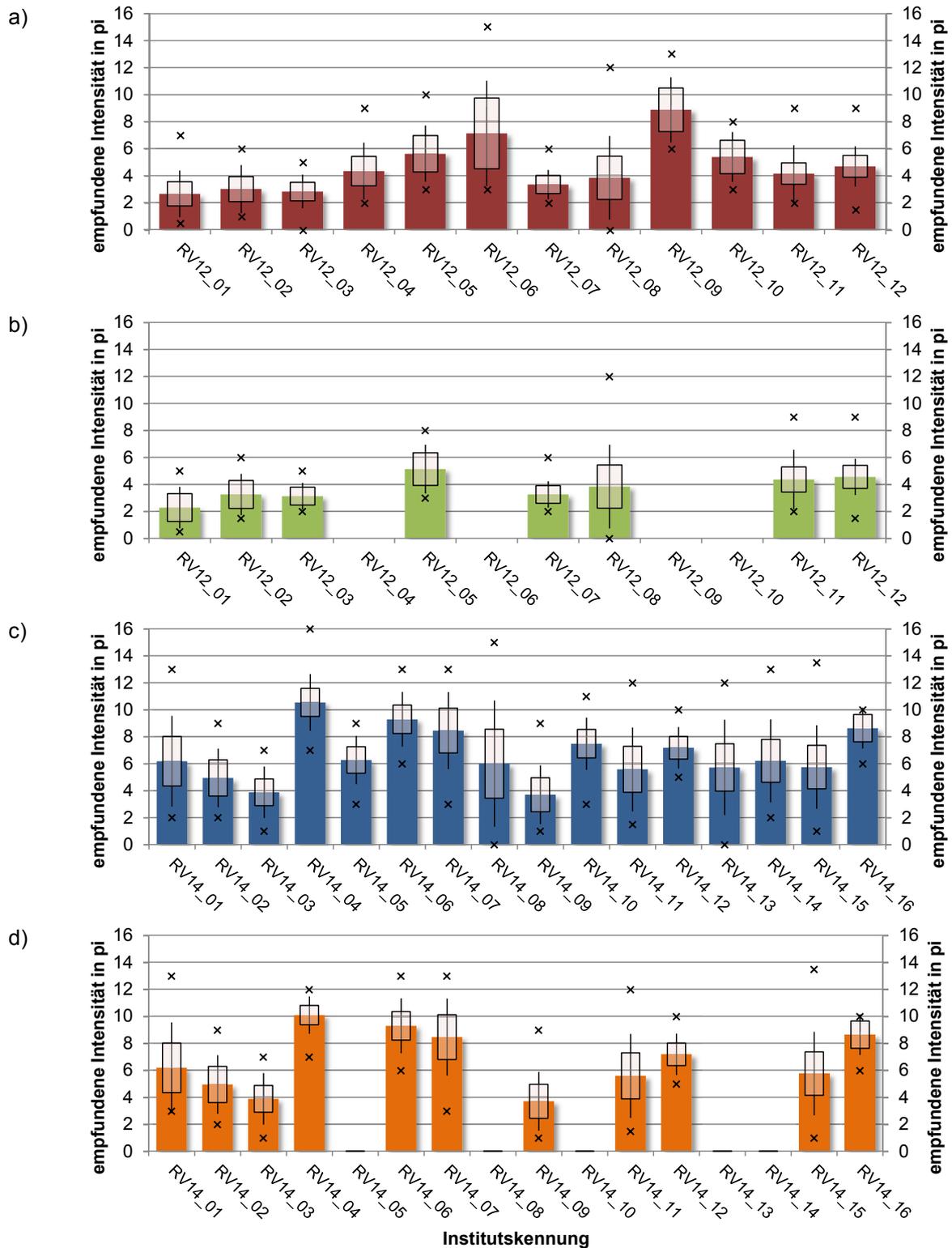


Abbildung 3.2 Rohdaten und bereinigte Daten der empfundenen Intensität im RV12 (a und b) und im RV14 (c und d); Markierungen (x) geben die jeweils maximale und minimale Einzelbewertung der Prüfer an.

3 Ringversuche zur Bewertung der empfundenen Intensität

Die gemittelten Ergebnisse der Ringversuche sind mit Standardabweichungen und 90 %-Konfidenzintervallen in Tabelle 3.1 zusammengestellt. Für den RV12 ergibt sich durch Ausschluss unqualifizierter Bewertungen eine Reduzierung des Mittelwerts um 1 pi. Die Datenbereinigung (siehe Kapitel 3.2) führt zu einer Verbesserung der relativen Vergleichsstandardabweichung von zunächst 40,1 auf 24,8 %. Für den RV14 trägt die Bereinigung nicht zu einer Verbesserung der relativen Vergleichsstandardabweichung bei. Diese beträgt für die Rohdaten 28,5 % und für die bereinigten Daten 32,6 %. Die absoluten Vergleichsstandardabweichungen betragen für die Rohdaten beider Ringversuche 1,9 pi.

Tabelle 3.1 Ergebnisse aus den Ringversuchen 2012 und 2014 mit statistischen Werten aus Rohdaten und Daten nach Normauswertung.

	Ringversuch 2012		Ringversuch 2014	
	Rohdaten	Normauswertung	Rohdaten	Normauswertung
Mittelwert in pi	4,7	3,7	6,6	6,7
Vergleichsstandardabweichung in pi	1,9	0,9	1,9	2,2
relative Vergleichsstandardabweichung in %	40,1	24,8	28,5	32,6
90 %-Konfidenzintervall in pi	1,0	0,6	0,8	1,2
geringster Institutsmittelwert	2,7	2,3	3,7	3,7
höchster Institutsmittelwert	8,9	5,1	10,5	10,1

3.4 Schlussfolgerungen

Beide Ringversuche zeigten, dass die Anwendung der Bewertungsmethode mit Vergleichsmaßstab einer hohen Variabilität unterliegt, die nicht zuletzt auf eine Vielzahl an Freiheitsgraden zurückzuführen ist, welche die ISO 16000-28 in ihrer Fassung von 2012 bietet. Dabei kristallisierten sich drei zentrale Aspekte heraus, von denen ein wesentlicher Einfluss auf die Prüfergebnisse zu erwarten ist:

- technische Umsetzung der Vergleichsmaßstäbe und der Acetondarbietung
- Kontrolle der Acetonkonzentrationen
- Umsetzung durch Prüfer und Prüfleiter

Systematische Fehler bezüglich der Methodenanwendung nach ISO 16000-28 an Prüfinstituten können im Zweifel nur durch ein Qualitätsmanagementsystem, das Überprüfungsverfahren auf rückführbare Normale enthält, oder durch institutsunabhängige Methoden identifiziert und letztendlich beseitigt werden. Die im Ringversuch 2012 bestimmten Acetonkonzentrationen der Vergleichsmaßstäbe, die zwischen 60 und 180 % der Sollkonzentration lagen (siehe Kapitel 3.3), lassen sich auf ungeeignete Messverfahren oder unzureichend kalibrierte Messgeräte zurückführen. Werden solche Anwendungsfehler nicht identifiziert, sind entsprechende Unterschiede der Geruchsbewertungen zwischen den Instituten die Folge. Unterschiede in der empfundenen Intensität einer Probe können neben der eigentlichen Geruchsbewertung allerdings auch durch die Aufbereitung der Proben [DIN EN ISO 16000-11 2006] und die Probeneinbringung in Prüfkammern und deren Betrieb [DIN EN ISO 16000-9 2006] bedingt werden.

Klarere Vorgaben für die technische Umsetzung der Vergleichsmaßstäbe und der Acetonbestimmung sowie eine detaillierte Definition und Einhaltung von Verhaltensvorschriften für Prüfer und Prüfleiter wurden im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und sind in den folgenden Kapiteln 3.4.1 bis 3.4.4 aufgeführt. Sie wurden bereits im Normungsgremium „NA 134-04-04-16 UA Unterausschuss Olfaktorische Bewertung von Bauprodukten und Innenraumluft“ diskutiert und können zur Minderung intra- und interinstitutioneller Unterschiede bei der Bewertung der empfundenen Intensität beitragen.

Diese vorgeschlagenen Konkretisierungen sind derart, dass Umsetzung und Kontrolle weiterhin einzig bei den Prüfinstituten liegen. Um eine wirkungsvolle Verbesserung der Intensitätsbewertung mit Vergleichsmaßstab zu erreichen, wird daher außerdem ein unabhängiges, solides und verlässliches Werkzeug zur Qualitätskontrolle und –überwachung empfohlen. Die Einführung stabiler und reproduzierbarer Referenzgerüche zusätzlich zum Acetonvergleichsmaßstab könnte den Prüfinstituten die unabhängige Identifizierung und Vermeidung von Problemen deutlich erleichtern. Zum einen kann den Prüfern durch die Integration weiterer Referenzen neben Aceton die Übertragung olfaktorisch wahrgenommener Geruchsproben auf die empfundene Intensität des trigeminal wahrgenommenen Acetons in einem wohldefinierten Rahmen erleichtert werden. Zum anderen können spätere Abweichungen in der Bewertung weiterer Referenzen auf eine fehlerhafte Einstellung der Acetonvergleichsmaßstäbe hindeuten. Sowohl durch ein erweitertes Prüfertraining als auch

durch die erweiterte Kontrollfunktion der Referenzgerüche kann zu einer Vereinheitlichung der Bewertung der empfundenen Intensität insgesamt beigetragen werden.

Können die Verbesserungsvorschläge für die ISO 16000-28 umgesetzt und Referenzgerüche etabliert werden, wäre das ein wichtiger Schritt für eine institutsübergreifende Anwendbarkeit der Methode mit Vergleichsmaßstab und gleichfalls eine wichtige Voraussetzung für den angestrebten Verbraucherschutz.

3.4.1 Technische Konkretisierungen der Vergleichsmaßstäbe

Die ISO 16000-28 bietet in ihrer Fassung von 2012 eine Vielzahl an Freiheitsgraden, welche die Entwicklung verschiedenartiger Vergleichsmaßstäbe ermöglicht. Um diesen Spielraum einzugrenzen, sollten verschiedene Vorgaben konkretisiert werden:

- Versorgungsluft: die Luft, mit der das Trichtersystem versorgt wird, kann bisher aus verschiedenen Quellen bezogen werden und von unterschiedlicher Beschaffenheit sein. Festzulegen wären im Rahmen der technischen Konkretisierung folgende Punkte, die allerdings noch Forschungsbedarf aufweisen:
 - Befeuchtung/relative Luftfeuchtigkeit der Luft
 - Temperatur der Luft
 - Strömungsgeschwindigkeit am Trichterauslass sowohl an allen Trichtern des Vergleichsmaßstabs als auch an der Probendarbietung
- Generierung des Acetons: das Aceton-Luft-Gemisch wird gegenwärtig entweder mithilfe der Durch- oder Überströmung flüssigen Acetons mit einem Trägergasstrom generiert. Alternativ werden hochkonzentrierte Acetonprüfgase an das Trichtersystem angeschlossen. Bei beiden Verfahren muss das genannte Aceton-Luft-Gemisch entsprechend der geforderten Acetonkonzentrationen verdünnt werden. Hierfür werden verschiedene Verdünnungssysteme verwendet. Es wäre also eine Vereinheitlichung der Generierung anzustreben. Insgesamt wäre hier die Zusammenstellung von Vor- und Nachteilen der Systeme und die Festlegung auf ein definiertes Verfahren anzustreben.
- Trichter: Für die Verwendung der Trichter sind lediglich die Materialien Glas und Edelstahl vorgeschrieben und ein Öffnungswinkel von bis zu 12° zulässig. Allein diese Angaben ermöglichen den Einsatz sehr unterschiedlicher Trichter mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften. Das Ziel ist es daher, einen einheitlichen Trichter zu definieren.
 - Als Material dient Glas, da Metalle bei Hautkontakt zu riechen beginnen können [Glindemann et al. 2006].
 - Die Maße des Trichters sollten die Werte aus Abbildung 2.3 in Kapitel 2.2.3.2 aufweisen, da sich diese in Simulationen [Bitter et al. 2008] und in der Praxis als guter Kompromiss zwischen Kosten, Handhabbarkeit und Homogenisierung der dargebotenen Gemische erwiesen haben.

3.4.2 Prüfung der Acetonkonzentrationen

Für die Prüfung der Acetonkonzentrationen wurden unterschiedliche Messgeräte eingesetzt. Neben mobilen Flammenionisationsdetektoren kamen auch Photoionisationsdetektoren und photoakustische Systeme zum Einsatz. Im Einzelfall wurden die Acetonkonzentrationen auch durch Probenahme auf DNPH-Kartuschen⁸ und anschließende Analyse mittels HPLC bestimmt [DIN ISO 16000-3 2013]. Da insbesondere letzteres Verfahren keinen schnellen Rückschluss auf die Acetonkonzentration bietet, sind zur arbeitstäglichen Überprüfung der Acetonkonzentrationen Online-Messverfahren zu bevorzugen. Zur regelmäßigen Absicherung der Ergebnisse der Online-Messgeräte sind solche analytischen Bewertungen beispielsweise mittels HPLC oder GC jedoch anzuraten.

Die Kalibrierung der Online-Messgeräte erfolgte im Rahmen der Ringversuche [Brosig et al. 2013a; Brosig et al. 2014] an den teilnehmenden Instituten mit unterschiedlichen Prüfgasen. Dazu gehörten Isobuten, Methan sowie Propan und Aceton. Aceton als Prüfgas wurde im RV12 nur in etwa 17 % und im RV14 in 40 % der Fälle verwendet. Inwieweit eine Überprüfung der Kalibrierung mit Acetonreferenzgasen vorgenommen wurde, konnte nicht ermittelt werden.

Für die arbeitstägliche Überprüfung der Acetonkonzentrationen wird ein zuverlässiges, robustes System benötigt, das vorzugsweise mit einem zertifizierten Acetonkalibriergas kalibriert wird. Dabei ist zu beachten, dass Kalibriergase trocken sind und die Vergleichbarkeit mit Aceton aus befeuchteten Vergleichsmaßstäben eingeschränkt sein kann. Die Bedingungen bei der Kalibrierung des Messgerätes und der Messung des Acetons müssen daher möglichst identisch sein. Bei regelmäßiger Überprüfung der korrekten Arbeitsweise der Messgeräte sollten fehlerhafte Kalibrierungen auszuschließen sein. Daher sollte die regelmäßige Überprüfung der gemessenen Konzentrationen mithilfe standardisierter Überprüfungsmethoden, wie z. B. in [DIN ISO 16000-3 2013] beschrieben, obligatorisch sein.

3.4.3 Handlungsanweisungen für Prüfer

Die Prüfer bilden die Basis jeder Geruchsbewertung, sodass insbesondere ihre Mitarbeit für reproduzierbare und robuste Ergebnisse gefragt ist. Damit muss jedes Mitglied einer Prüfergruppe die Anforderungen dieser Handlungsanweisung erfüllen, um an den Geruchsbewertungen nach ISO 16000-28 teilnehmen zu dürfen. Die Einhaltung folgender Punkte, die teilweise bereits in ähnlicher (meist allgemeinerer und nicht erklärender) Form in der gegenwärtigen Fassung der ISO Norm verankert sind (diese Punkte sind im Folgenden *kursiv hervorgehoben*), müssen daher konsequent(er) umgesetzt werden. Das kann z. B. dadurch erreicht werden, dass die Prüfer vor jedem Prüftag eine entsprechende Belehrung zu unterzeichnen haben, auf der die Handlungsanweisungen nochmals aufgeführt sind und den Prüfern damit stets gegenwärtig bleiben. Alternativ wäre der Einsatz alternierender Fragebögen denkbar, die von den Prüfern auszufüllen und vom Prüfleiter zu überprüfen sind.

⁸ DNPH-Kartuschen dienen dem Nachweis von Aldehyden und Ketonen. Werden diese durch die Kartusche geleitet, reagieren sie mit dem enthaltenen DNPH (2,4-Dinitrophenylhydrazin), das als Derivatisierungsreagenz fungiert. Die sich dabei bildenden Hydrazonderivate lassen sich anschließend analytisch mittels HPLC bestimmen.

- *Geruchsprüfer sollten über einen längeren Zeitraum verfügbar sein, da das Prüfertraining sehr aufwendig ist und Geruchsprüfungen nach ISO 16000-28 am besten mit geübten Prüfern durchzuführen sind. Ebenso sollten sie motiviert für diese Arbeit sein und diese stets gewissenhaft ausführen (die Kontrolle dessen liegt beim Prüfleiter).*
- *Findet eine Geruchsprüfung statt, sollte der Prüfer während des gesamten Prüflaufs zur Verfügung stehen.*
- *Prüfer müssen zur Akklimatisierung wenigstens fünf Minuten vor Beginn eines Prüflaufs anwesend sein, um sich an die Prüfumgebung zu gewöhnen.*
- *Mindestens 30 Minuten, wenn möglich 60 Minuten, vor jeder Geruchsprüfung und auch während des Prüflaues dürfen Geruchsprüfer weder rauchen noch essen (dazu zählen auch Süßigkeiten, Kaugummikauen u. a.). Es ist ausschließlich das Trinken von Wasser erlaubt.*
- *Mindestens 24 Stunden vor der Geruchsprüfung sollte auf den Konsum würziger und scharfer Speisen verzichtet werden. Insbesondere Zwiebeln, Knoblauch u. a. sind zu meiden.*
- *Geruchsprüfer sind dazu angehalten, weder sich selbst, noch andere Prüfer durch ihren Geruch zu beeinflussen. Daher sollte auf die Verwendung (stark) riechender Deodorants, Haarsprays, Parfüms u. a. am Prüftag verzichtet werden. Ebenso sollte die getragene Kleidung nicht mit Weichspüler oder Ähnlichem gewaschen sein, da auch diese einen starken Geruch emittieren können. Trotz dieser Vorgaben muss auf die persönliche Hygiene geachtet werden, da auch diese zur geruchlichen Beeinflussung führen kann. Prüfer sind angehalten, den Prüfleiter über etwaige geruchliche Beeinflussungen (durch andere Prüfer, durch die Umgebung oder andere Quellen) zu informieren.*
- *Geruchsprüfer, die an einer Erkältung leiden oder das Gefühl haben, dass ihr Geruchssinn anderweitig beeinflusst oder eingeschränkt ist (beispielsweise durch Allergie oder Tagesform), müssen dies dem Prüfleiter mitteilen.*
- *Sollte ein Geruchsprüfer feststellen, dass die Acetonreferenzen für ihn anders als gewöhnlich riechen, ist dies ebenfalls dem Prüfleiter zu melden. So trägt der Prüfer dazu bei, etwaige Probleme mit dem Vergleichsmaßstab oder eine vorher nicht festgestellte (temporäre) Beeinflussung seines Geruchssinnes zu identifizieren.*
- *Geruchsprüfer dürfen miteinander weder über die Prüfung und den wahrgenommenen Geruch, noch über ihre Bewertung (z. B. der empfundenen Intensität) sprechen.*
- *Die Prüfer müssen sich an den vorgegebenen Prüfablauf halten. Eine abschließende Bewertung der Geruchsprobe, ohne zuvor einen (gezielten) Abgleich mit der Acetonreferenz vorgenommen zu haben, ist beispielsweise verboten. Ebenso ist zu langes Riechen am Trichter nicht sinnvoll usw.*
- *Die korrekte Position der Nase am Prüftrichter ist auf jeden Fall einzuhalten! Sie kann Abbildung 3.3 entnommen werden. Ist ein Geruchsprüfer unsicher, ob er die korrekte Position einnimmt, ist beim Prüfleiter nachzufragen.*

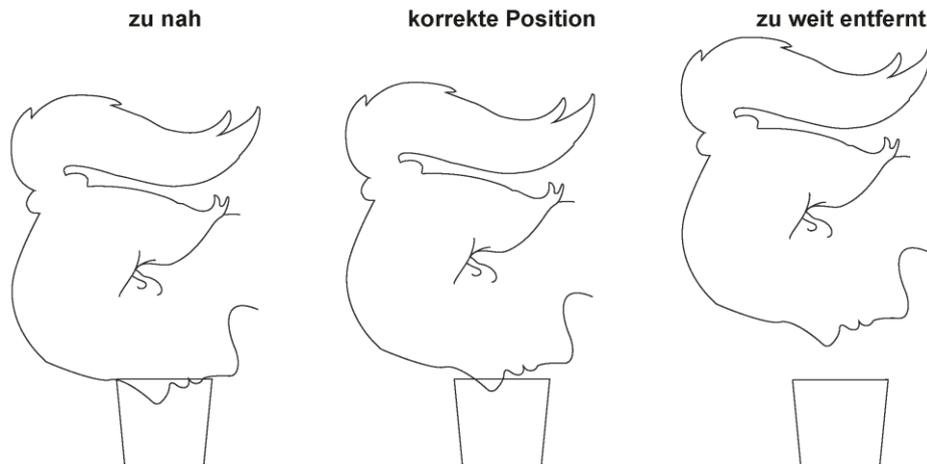


Abbildung 3.3 Korrekte Nasenposition des Prüfers am Trichter sowie zwei häufig beobachtete, falsche Positionen – zu nah mit komplettem Abschluss des Trichters und zu weit entfernt, sodass der Prüfer Umgebungsluft mit einatmet. © A.John

3.4.4 Handlungsanweisungen für Prüfleiter

Der Prüfleiter trägt die Verantwortung für die Prüfergruppe. Zu seinen Aufgaben zählen die Anleitung, Beaufsichtigung und wenn nötig auch die Korrektur der Prüfer. Der Prüfleiter selbst sollte nicht an einer Anosmie leiden, *nimmt aber auch niemals als Prüfer an einer durch ihn geleiteten Geruchsbewertung teil [DIN ISO 16000-28 2012]*. Er muss in der Lage sein, Gerüche im Prüfraum oder an den Prüfern wahrzunehmen und gegebenenfalls Maßnahmen zu deren Beseitigung zu ergreifen. Weiterhin hat der Prüfleiter die folgenden Punkte konsequent(er) zu erfüllen bzw. zu berücksichtigen. Bereits in der Norm verankerte Punkte sind auch hier *kursiv* hervorgehoben.

- Dem Prüfleiter obliegt die Sicherstellung, dass der Vergleichsmaßstab zuverlässig und über einen Prüflauf hinweg konstant die gewünschten Acetonreferenzen darbietet.
- *Sofern zur Probendarbietung Beutel verwendet werden, trägt der Prüfleiter die Verantwortung für die korrekte Probenahme.* Eine Verdünnung oder Verunreinigung der Probe ist auszuschließen.
- Die Klimatisierung des Prüfraums (und gegebenenfalls des Aufenthaltsraums der Prüfer) ist durch den Prüfleiter vor jedem Prüflauf festzustellen und wenn nötig zu korrigieren. Sollte eine Korrektur nicht möglich sein, ist die Probenbewertung zu verschieben.
- Der Prüfleiter hat über den gesamten Prüflauf hinweg anwesend zu sein, um diesen zu überwachen und bei Bedarf Korrekturen am Prüfequipment oder bei der Durchführung vorzunehmen.
- *Es ist sicherzustellen, dass die Geruchsprüfer ihre Handlungsanweisungen verstanden haben und dass sie diese konsequent befolgen.* Ist dies nicht der Fall, obliegt es dem Prüfleiter für Hinweise und deren Durchsetzung zu sorgen.

3 Ringversuche zur Bewertung der empfundenen Intensität

- Weist ein Prüfer eine ungenügende Leistung (z. B. bei der Acetonkalibrierung) auf oder hält sich wiederholt nicht an die Handlungsanweisungen, weist er beispielsweise einen zu starken Eigengeruch auf oder nimmt konsequent eine falsche Position am Trichter ein, *muss der Prüfleiter diesen wenigstens von der aktuellen Prüfung, gegebenenfalls auch von allen weiteren Prüfungen, ausschließen.*
- Die mindestens fünfminütige Akklimatisierung eines jedes Prüfers vor Beginn eines Prüfdurchlaufs ist sicherzustellen.
- *Die Wichtigkeit einer jeden Prüfung und der Zeitrahmen eines Prüfdurchlaufs sind den Prüfern darzulegen.*
- Die Entwicklung eines jeden Geruchsprüfers muss dokumentiert werden, damit:
 - Änderungen in der Geruchswahrnehmung erkannt werden können.
 - Prüfer identifiziert werden können, die insbesondere die Werte der Acetonkalibrierung eher raten, als sie zu bewerten.
 - Der Trainingsstand und die Erfahrung des Prüfers nachvollziehbar und vorweisbar sind. Ebenfalls ist es somit möglich Prüfer, die zunehmend schlechtere Leistung zeigen, vorzeitig in ein Training zur Auffrischung aufzunehmen.
 - Trainings zur Auffrischung effizient und ohne Zeitverzug geplant und durchgeführt werden können.

Um die gegenseitige geruchliche Beeinflussung der Prüfer untereinander und auch durch den Prüfleiter zu reduzieren, können z. B. geruchsneutrale Laborkittel für den Zeitraum eines Prüflaufs zur Verfügung gestellt werden.

4 Generierung und Prüfung von Referenzgerüchen

4.1 Überblick

Als Basis für die Geruchsbewertungen mit Vergleichsmaßstab und das Training von Geruchsprüfern steht gegenwärtig ausschließlich Aceton als Grundreferenz zur Verfügung. Ausgehend von der reizenden Wirkung des Acetons bzw. seiner trigeminalen Komponente können Irritationen beim Prüfer auftreten. Somit kann es zu Schwierigkeiten bei der Übertragung der empfundenen Intensität des Acetons auf die empfundene Intensität anderer Gerüche kommen. Das Ziel ist es daher, das bisherige Training (siehe Kapitel 2.2.3.5), bei dem die Prüfer nach der Gewöhnung an das Aceton direkt unbekannte Materialproben bewerten, um weitere Referenzgerüche zu ergänzen, die sowohl olfaktorische als auch trigeminale Eigenschaften aufweisen. Damit könnte ein erweitertes Prüfertraining ermöglicht werden, bei dem die Prüfer lernen, diese Referenzen in Korrelation zu dem vornehmlich trigeminal wahrgenommenen Aceton [Wysocki et al. 1997; Savic et al. 2002] zu bringen. Dies böte den Vorteil, dass für die Erstbewertung unbekannter Geruchsproben ein kontrollierbarer Rahmen geschaffen würde, der den Prüfern die Übertragungsleistung auf andere Gerüche erleichtert. Zusätzliche Referenzgerüche, die keine oder nur eine untergeordnete trigeminale Komponente aufweisen, sollten sich besonders eignen, um die Übertragung vom Acetongeruch auf olfaktorisch wahrgenommene Gerüche zu verbessern. Damit kann eine solidere Basis für die Geruchsbewertungen mit Vergleichsmaßstab geschaffen werden. Der Einsatz neuer Referenzgerüche ist nicht nur für das Training, sondern ebenso für regelmäßige Tests der Prüferleistung und für Laborvergleiche bzw. Ringversuche sinnvoll. Unabhängige, institutsinterne Qualitätskontrollen der Geruchsbewertungen mit Vergleichsmaßstab auf Basis der empfundenen Intensität wären ebenfalls möglich.

In dem folgenden Kapitel werden daher weitere Substanzen auf ihre Eignung als Referenzgerüche für die Bestimmung der empfundenen Intensität untersucht. Die robuste Generierung der Substanz-Luft-Gemische und die klare Definition des Zusammenhangs zwischen Substanzkonzentration und empfundener Intensität bilden die Grundlagen für die Etablierung als Referenzgerüche. Für deren zuverlässige Bereitstellung müssen zunächst technische Rahmenbedingungen geschaffen werden. Dabei sind die folgenden drei Parameter zu berücksichtigen:

- die Genauigkeit und zeitliche Konstanz der Volumenströme (siehe Kapitel 4.2)
- die Genauigkeit der Messverfahren zur Überprüfung der Substanzkonzentrationen (siehe Kapitel 4.3)
- die Genauigkeit und Stabilität der Substanzdosierung (siehe Kapitel 5.1 & 5.2)

Können die Abweichungen, die durch diese Parameter entstehen, abgeschätzt werden, kann die sensorische Bewertung der Substanz-Luft-Gemische durchgeführt werden. Dafür wurden vier etablierte Prüfinstitute (A bis D) ausgewählt, die bereits über umfassende Erfahrungen mit Geruchsmessungen nach ISO 16000-28 und VDI 4302-1 verfügten (siehe Kapitel 4.6.3).

4 Generierung und Prüfung von Referenzgerüchen

Sollte sich die Eignung weiterer Referenzgerüche im Laufe der Versuche bestätigen, wäre ihre Einbindung in die ISO 16000-28 anzustreben.

4.2 Messung der Volumenströme

Für Messungen von Strömungsgeschwindigkeiten können Hitzdrahtanemometer (siehe Kapitel 2.3.5) eingesetzt werden. Diese sind allerdings empfindlich gegenüber turbulenter Strömung, sodass laminare Bedingungen am Messpunkt geschaffen werden müssen. Mithilfe einer Kalibrierung des Anemometers kann durch eine hinterlegte Kalibrierfunktion am Almemo®-Datenlogger direkt der Volumenstrom ausgegeben werden. Um diesen am Trichter vollständig zu erfassen und gleichzeitig laminare und reproduzierbare Bedingungen zu gewährleisten, wurde das Hitzdrahtanemometer in ein Laminarisierungsrohr eingebracht. Dieses Aluminiumrohr hat einen Innendurchmesser von 34 mm und einen Außendurchmesser von 40 mm. Die Länge des Rohres musste daher, basierend auf der DIN EN ISO 5167-2 [DIN EN ISO 5167-2 2014], wenigstens 400 mm aufweisen, um eine Laminarisierung des Luftstroms zu gewährleisten. Zur Überprüfungen der Volumenströme im Rahmen dieser Arbeit wurde das Hitzdrahtanemometer mit einer Swagelok®-Verschraubung (Fa. Swagelok®, Solon, Ohio) 6,5 cm unterhalb des Rohrauslasses befestigt (siehe Abbildung 4.1a) und die Kalibrierung für die Kombination aus Hitzdrahtanemometer und Laminarisierungsrohr mithilfe einer Gasuhr trockener Bauart (Haushaltsbalgengaszähler BK-G 4, Fa. GMT GmbH, Fürstenwalde, Deutschland) und eines mittels Druckregler (R01-524-05, Fa. AirCom® Pneumatic GmbH, Ratlingen, Deutschland) eingestellten Volumenstroms vorgenommen und halbjährlich überprüft. Unter Berücksichtigung des Kalibrierfaktors der verwendeten Gasuhr ergibt sich die Berechnungsgrundlage für den Volumenstrom nach Formel 4.1.

$$\dot{V}_T = \frac{(V_{Ende} - V_{Start}) * k_G}{t} \quad 4.1$$

mit:

\dot{V}_T	Volumenstrom am Trichter in L/s
V_{Start}	angezeigtes Volumen der Gasuhr zum Start der Messung in L
V_{Ende}	angezeigtes Volumen der Gasuhr zum Ende der Messung in L
k_G	Kalibrierfaktor der Gasuhr in %/100 %
t	verstrichene Zeit in s

Das Rohr wurde für die Erfassung des Volumenstromes in den Trichter gestellt (siehe Abbildung 4.1b). Ein Dichtring, der am unteren Ende des Rohres direkt mit dem Trichter abschließt, erlaubt das vollständige Erfassen des Volumenstroms auch bei nicht exakt senkrechter Positionierung des Rohres. In Abbildung 4.1c ist der komplette Messaufbau dargestellt. Dieser kam bereits bei den Ringversuchen zur Überprüfung der verschiedenen Vergleichsmaßstäbe [Brosig et al. 2013a], wie auch bei der Einstellung und Prüfung der im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelten Darbietungssysteme (siehe Kapitel 4.5), zum Einsatz. Die Messungen sind jeweils über einen Zeitraum von mindestens 30 Sekunden durchgeführt worden. Die Erfassung der Messwerte erfolgte sekundlich. Im Rahmen der halbjährlichen Überprüfung ermittelte Volumenströme lagen bei 0,8 L/s und wiesen maximale Abweichungen von unter 1 % von diesem Wert auf.

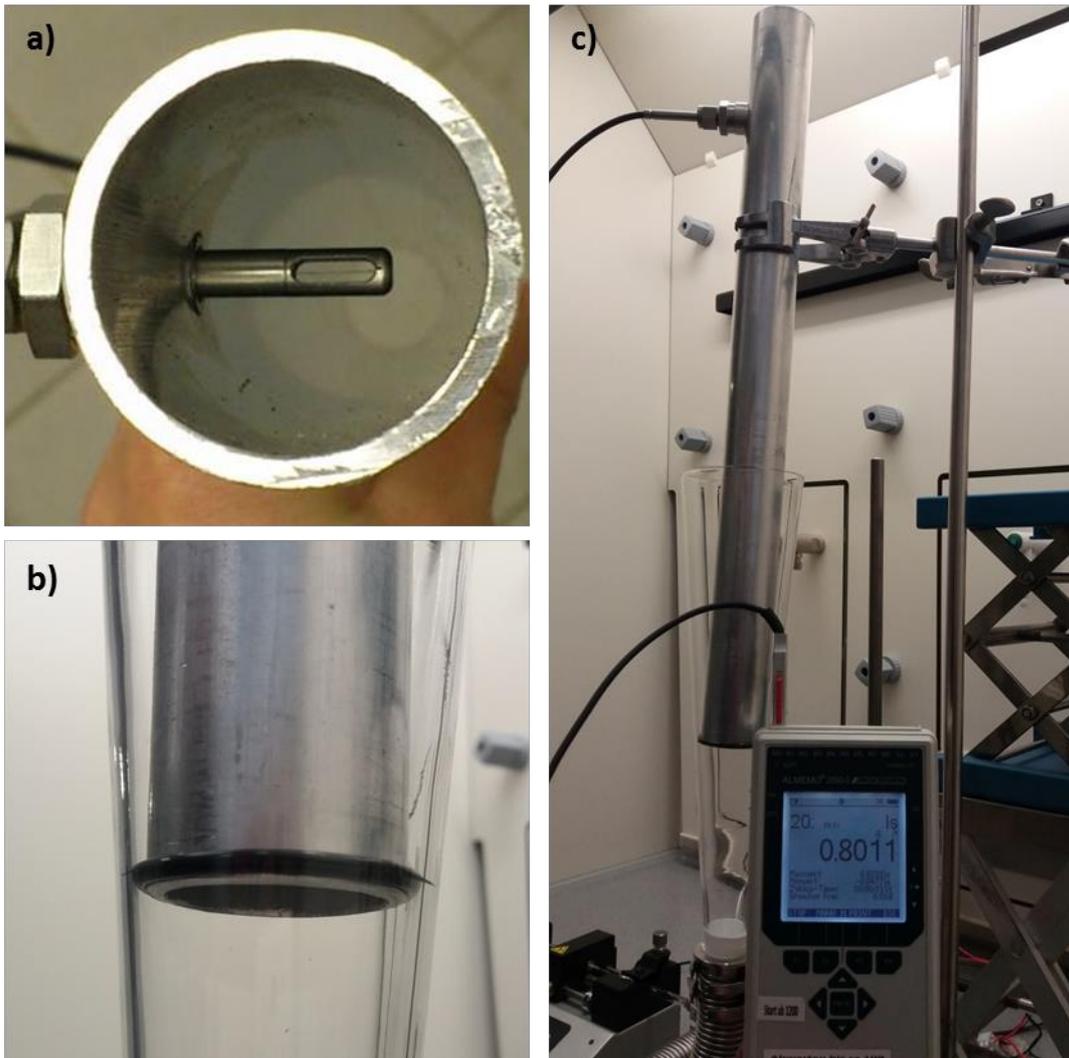


Abbildung 4.1 Prüfequipment zur Bestimmung des Volumenstroms durch den Darbietungstrichter. a) Hitzdrahtanemometer im Laminarisierungsrohr; b) Laminarisierungsrohr im Trichter; c) vollständiger Messaufbau mit Trichter, Hitzdrahtanemometer, Laminarisierungsrohr und Almemo®-Ausgabegerät.

4.3 Messung der Substanzkonzentrationen

Für die Bestimmung der Substanzkonzentrationen musste sichergestellt werden, dass die Probe nicht durch Umgebungsluft verdünnt wird. Der Volumenstrom der Modellsubstanz-Luft-Gemische betrug am Ausgang des Trichters 800 mL/s. Die maximale Saugleistung der verwendeten Probenahme- und Messgeräte (siehe Kapitel 2.3) lag bei 500 mL pro Minute. Der Hauptgasvolumenstrom betrug damit etwa das 100-fache der Saugleistung. Mit einer durchschnittlichen Strömungsgeschwindigkeit von 17 cm/s am Trichterausgang konnte eine Rückströmung von Umgebungsluft ausgeschlossen werden. Die Positionierung der Online-Messgeräte (PAD, PID, FID) erfolgte in Abhängigkeit des eingesetzten Systems, ebenso wie für die Probenahme für die GC-FID, stets mittig des Trichterquerschnittes (siehe Abbildung 4.2).



Abbildung 4.2 Probenahmestellen für PAD, PID, GC und FID mittig des Trichterquerschnittes.

Die Substanzkonzentrationen wurden mit den folgenden Methoden bestimmt:

MicroFID™

Der FID (siehe Kapitel 2.3.1) wurde für Acetonmessungen eingesetzt. Für ihn ist herstellerseitig eine Zweipunktkalibrierung vorgesehen, sodass Null-Luft⁹ und ein Acetonprüfgas in synthetischer Luft mit einer Konzentration von 150 ppm¹⁰ (entspricht 360 mg/m³) verwendet wurden. Damit konnte der Bereich zwischen 20 und 320 mg/m³ abgedeckt werden (siehe Kapitel 2.2.3.2). Zur Überprüfung der Kalibrierung wurde ein 50 ppm¹¹ Acetonprüfgas eingesetzt. Die zeitliche Auflösung des FID kann bis auf eine Sekunde heruntergesetzt werden. Da der Datenspeicher maximal 749 Messpunkte aufnehmen kann, ist die Testzeit bei dieser Auflösung auf jeweils zwölf Minuten begrenzt. Die Messung der Acetonkonzentrationen an einem Trichter wurde wie in Abbildung 4.3 dargestellt, vorgenommen.

⁹ Null-Luft wird aus der Außenluft gewonnen, mittels Kältetrockner vorgetrocknet und anschließend durch eine Druckluftaufbereitungsanlage geleitet, die in drei mechanischen Filterstufen Partikel abscheidet und die Luft mittels Silicagel auf einen Drucktaupunkt von -40°C trocknet. Zusätzlich wird die Luft über einen Aktivkohle- und einen Nachfilter geleitet. Abschließend wird ein Teilstrom in einem Befeuchter mit Wasserdampf gesättigt und anschließend beide Teilströme wieder vereint, sodass eine befeuchtete Reinstluft entsteht. Die Luft hat eine Feuchtigkeit von 50 ± 5 % und eine Temperatur von 23 ± 2 °C und wird für den Betrieb von Emissionsprüfkammern und die Kalibrierung von Messgeräten verwendet.

¹⁰ Istwert: (155,6 ± 7,8) Mol-ppm; Messunsicherheit: ± 5%

¹¹ Istwert: (51,6 ± 2,6) Mol-ppm; Messunsicherheit: ± 5%



Abbildung 4.3 Messung der Acetonkonzentration mit dem MicroFID.

ppbRAE 3000 PID

Der PID (siehe Kapitel 2.3.2) erlaubt die Bestimmung aller im folgenden Kapitel 4.4 gewählten Substanzen mit einer hohen zeitlicher Auflösung von einem Messwert pro Sekunde. Für die zweiwöchentliche Zweipunktkalibrierung wurden entsprechend der Herstellervorgaben Null-Luft und ein Prüfgas mit 8 ppm Isobutylen eingesetzt. Die Positionierung des PIDs im Trichter ist in Abbildung 4.4 dargestellt.



Abbildung 4.4 Messung der Substanzkonzentrationen mit dem PID.

Multigas-Monitor/photoakustischer Detektor

Der PAD (siehe Kapitel 2.3.3) wurde für die Quantifizierung von Aceton eingesetzt. Für die Kalibrierung ist es notwendig, den PAD jährlich an den Hersteller zu senden. Neben Filtern für Wasserdampf und CO₂ ist ein Filter verbaut, der die Messung von Aceton erlaubt. Der Probenahmeschlauch wurde, wie in Abbildung 4.5 dargestellt, mithilfe eines Innenzentrierringes in die korrekte Position gebracht.



Abbildung 4.5 Messung der Acetonkonzentrationen mit dem PAD.

Thermodesorptionssystem mit GC-FID (TDS-GC-FID)

Die Gaschromatografie ist kein Online-Messverfahren und daher nicht zur unverzüglichen, versuchsbegleitenden Prüfung von Substanzkonzentrationen geeignet. Sie stellt jedoch ein sehr genaues System dar und wurde daher u. a. im Rahmen der Validierung (siehe Kapitel 5.2) zur analytischen Absicherung der Substanzkonzentrationen eingesetzt. Das verwendete Gaschromatografie-Flammenionisationsdetektor System (GC 6890 N, Fa. Agilent Technologies; Santa Clara, USA) war sowohl mit einem Thermodesorptionssystem (TDS) (Fa. GERSTEL GmbH & Co.KG, Mülheim an der Ruhr, Deutschland) als auch mit einem Kaltaufgabesystem (KAS) (Fa. GERSTEL GmbH & Co.KG) ausgestattet. Das Temperaturprogramm der TDS startete bei 40 °C für eine Minute und stieg dann mit einer Rate von 40 °C/min auf 280 °C. Die Temperatur wurde dort für 5 Minuten gehalten. Für das KAS wurden 100°C für 0,01 Minuten gehalten und anschließend mit einer Rate von 12 °C/s auf 280°C erhitzt und dort für 3 Minuten gehalten. Die chromatographische Trennung der VOC wurde mit einer Rtx-Volatiles Säule (30 m × 320 µm × 1,5 µm, Restek, Bad Homburg, Deutschland) mit dem folgenden Temperaturprogramm durchgeführt. Die Injektion erfolgte splitlos und die Temperatur wurde eine Minute bei 60°C gehalten und dann mit 10 °C/min bis 180 °C erwärmt und ebenfalls für 3 Minuten gehalten. Anschließend wurde mit einer Rate von 20 °C/min auf 260 °C erhitzt und für 5 Minuten gehalten. Die Laufzeit betrug 25 min.

Die Probenahme erfolgte entsprechend Abbildung 4.6 mithilfe von Tenax[®] TA-Röhrchen (Fa. GERSTEL GmbH & Co.KG) und einer FLEC-Pumpe 1001 (Fa. SCP GmbH, Weiterstadt,

Deutschland). Die maximale Aufnahmekapazität der Tenax[®]-Röhrchen beträgt etwa 900 ppm, sodass die Probenahmevolumina je nach Substanz und Substanzkonzentration bei 50 bis 200 mL lagen. Für höhere Konzentrationen wurden Durchbruchversuche durchgeführt. Dabei wurden je zwei Tenax[®]-Röhrchen mithilfe einer ¼ Zoll Rohrverschraubung aus PTFE verbunden (PFA-420-6, Fa. Swagelok[®], Ohio, USA) und das Probenvolumen ebenfalls mit einer FLEC-Pumpe gezogen. Die Volumina wurden mit einem digitalen Massenflussmesser (Fa. Analyt-MTC, Müllheim, Deutschland) der Serie 358 überprüft, welcher einen Bereich zwischen 0 und 100 mL/min abdeckt. Mit diesem Verfahren konnten die gewählten Modellschichten (siehe Kapitel 4.4), mit Ausnahme von Aceton, überprüft werden.



Abbildung 4.6 Probenahme mit Tenax[®]-Röhrchen und FLEC-Pumpe sowie Parallelmessung mit PID.

4.4 Substanzauswahl und Dosierung

Die Referenzgerüche sollen im Rahmen der Geruchsbewertung nach ISO 16000-28 eingesetzt werden und als Grundlage für die Bauproduktbewertung dienen. Vorteilhaft wären daher Geruchsqualitäten, die sich diesem Bereich zuordnen lassen. Die Geruchsqualitäten stellen im Rahmen der Arbeit allerdings kein Ausschlusskriterium dar, da das Ziel der Darbietung von Substanz-Luft-Gemischen als Referenz in erster Linie in der Bewertung der empfundenen Intensität und nicht in der Bewertung der Hedonik liegt. Sie können und sollen aber dazu beitragen, die Prüfer darin zu schulen, die Hedonik auszublenden und sich ausschließlich auf die empfundene Intensität der dargebotenen Proben zu fokussieren.

Wichtig bei der Auswahl der Substanzen ist, dass kein gesundheitliches Risiko für Geruchsprüfer besteht. Für Stoffe mit Gefährdungspotential muss der dargebotene Konzentrationsbereich daher stets unterhalb der MAK¹²- bzw. AGW¹³-Werte liegen. Ebenso werden die NIK-Werte¹⁴ des AgBB berücksichtigt [AgBB 2015]. Die NIK-Liste, die ein zentrales Dokument der Innenraumluftbewertung darstellt, dient neben den im RV14 verwendeten Substanzen [Brosig et al. 2014] auch als Anhaltspunkt zur Identifikation von Stoffen für Referenzgerüche.

Die Herstellung der Referenzgerüche muss reproduzierbar erfolgen. Umweltparameter, wie z. B. Temperatur, Druck und mechanische Beeinflussungen des Darbietungssystems, sollen nicht oder nur vernachlässigbar auf die Generierung einwirken können. Um die Einhaltung dieser Anforderungen zu überprüfen, wird vorausgesetzt, dass die Substanzen, die den Gerüchen zugrunde liegen, analytisch nachweis- und quantifizierbar sind (Validierung siehe Kapitel 5.2). Die verwendeten Substanzen sollen in möglichst reiner Form vorliegen (Reinheiten siehe Tabelle 4.1), um das Risiko von Beigerüchen zu minimieren. Ihre Flüchtigkeiten sollten hoch und ihre Geruchsschwellenwerte bekannt sein.

Neben der reibungslosen Darbietung der Referenzen, müssen die Gerüche selbst verschiedene Voraussetzungen erfüllen. Zum einen sollten sie für Prüfer gut wahrzunehmen sein, sich entsprechend der Intensität leicht einordnen lassen und nicht oder im interessierenden Konzentrationsbereich nur in einem vernachlässigbaren Maß zu einer Adaptation des Geruchssinns führen. Zum anderen sollten sie die pi-Skala auf einer Breite von 0 bis 15 pi abdecken. Inwieweit sich die Geruchsqualität mit der Konzentration verändert, muss überprüft und beim Einsatz der Geruchsstoffe berücksichtigt werden.

Unter Berücksichtigung vorgenannter Aspekte eignet sich im interessierenden Konzentrationsbereich nur eine geringe Anzahl an Substanzen für die Darbietung an Geruchsprüfer. Ausgewählt wurden n-Butanol¹⁵, 2-Butanon, Ethylacetat, n-Hexanal und 3-Methyl-2-butanon. Aceton wurde als Grundreferenzsubstanz, aber auch als vermeintlich unbekannte Substanz ebenfalls in die Untersuchungen einbezogen. Mögliche Geruchsschwellen der Substanzen ergeben sich aus der Literatur wie in der folgenden Tabelle

¹² MAK - Maximale Arbeitsplatzkonzentration

¹³ AGW - Arbeitsplatzgrenzwerte

¹⁴ Die NIK-Werte geben die „niedrigste interessierende Konzentration“ an und werden von der NIK-AG auf Basis verschiedener stoffbezogener Beurteilungswerte abgeleitet. [AgBB 2015]

¹⁵ n-Butanol wird nach ISO 16000-28, bei Nachweis der Eignung, auch als Referenzsubstanz für den Vergleichsmaßstab zugelassen. In der Praxis findet es in diesem Zusammenhang allerdings kaum Anwendung.

4 Generierung und Prüfung von Referenzgerüchen

4.1 zusammengestellt. Für einige Substanzen findet sich eine Vielzahl an Schwellenwerten, während für andere kaum Literaturwerte vorhanden sind. Unterstrichene Geruchsschwellenwerte wurden zur Berechnung der Konzentrationsbereiche herangezogen, da sie sich in Vorversuchen als am ehesten geeignet herausstellten.

Tabelle 4.1 Potenzielle Substanzen, deren Reinheit und Geruchsschwellen aus verschiedenen Literaturquellen. Unterstrichene Geruchsschwellenwerte wurden für die Bestimmung der Konzentrationsbereiche verwendet.

Substanz CAS-Nr.	Reinheit Substanz R in %	Geruchs- schwellenwerte in mg/m ³	Quelle
Aceton 67-64-1	≥ 99,5	2	[van Gemert 2011], [Cometto-Muñiz & Abraham 2009]
		13,9	[VOCBASE 1996]
		<u>20</u>	[DIN ISO 16000-28 2012]
		101	[van Gemert 2011], [Nagata 2003]
n-Butanol 71-36-3	99,8	0,024	[van Gemert 2011], [Cometto-Muñiz & Abraham 2008]
		0,078-1,4	[van Gemert 2011], [Nimmermark 2011]
		<u>0,09</u>	[VOCBASE 1996]
		0,111-0,130	[van Gemert 2011], [Maxeiner 2007]
2-Butanon 78-93-3	≥ 99,5	0,21	[van Gemert 2011], [Ziemer et al. 2000]
		<u>0,87</u>	[VOCBASE 1996]
		1,3	[van Gemert 2011], [Nagata 2003]
Ethylacetat 141-78-6	99,8	0,88	[van Gemert 2011], [Cometto-Muñiz & Abraham 2008]
		<u>2,41</u>	[VOCBASE 1996]
		3,1	[van Gemert 2011], [Nagata 2003]
n-Hexanal 66-25-1	98,0	0,0011	[van Gemert 2011], [Nagata 2003]
		<u>0,0014</u>	[van Gemert 2011], [Cometto-Muñiz et al. 2010b]
		57,5	[VOCBASE 1996]
3-Methyl-2- butanon 563-80-4	≥ 98,0	<u>1,8</u>	[van Gemert 2011], [Nagata 2003]
		16,2	[VOCBASE 1996]

Mögliche Konzentrationsbereiche dieser Substanzen wurden vor der Darbietung an Prüfer rechnerisch bestimmt. Da es sich beim Riechen um einen Sinneseindruck handelt, kann das Weber-Fechner-Gesetz (Formel 4.2) zugrunde gelegt werden. Es beschreibt die empfundene Stärke einer Wahrnehmung in Abhängigkeit des einwirkenden Reizes.

$$E = c \cdot \log\left(\frac{R_{Ref}}{R_{Ref,GS}}\right) \quad 4.2$$

mit:

E	Empfindung des wahrgenommenen Reizes; hier empfundene Intensität
c	vom dargebotenen Reiz abhängige dimensionslose Konstante
R_{Ref}	variabler Reiz einer Substanz; hier Konzentration der Referenzsubstanz in mg/m^3
$R_{Ref,GS}$	Reizschwelle; hier die Geruchsschwelle der Referenzsubstanz in mg/m^3

Da die Datenlage für Geruchsschwellenwerte sehr uneinheitlich ist (siehe Tabelle 4.1) und die Konstante c experimentell ermittelt werden muss, ist das Weber-Fechner-Gesetz nicht ohne Weiteres anwendbar. Weil der Bestimmung der empfundenen Intensität ein linearer Zusammenhang zugrunde gelegt wird [DIN ISO 16000-28 2012] und sich linearer und logarithmischer Verlauf im interessierenden Konzentrationsbereich nicht direkt um Größenordnungen unterscheiden, wurde zunächst vereinfachend von einem linearen Zusammenhang zwischen Konzentration und empfundener Intensität ausgegangen. Inwieweit das Weber-Fechner-Gesetz für den Anwendungsfall geeignet ist, wurde anschließend im Zuge der Datenauswertung überprüft (siehe Kapitel 5.1.3). Für die lineare Bestimmung der Konzentrationsbereiche wurde die Geruchsschwelle der Substanzen als Basiseinheit für die Geruchswahrnehmung angenommen. In Abhängigkeit der pi-Stufe und der Geruchsschwelle (aus Tabelle 4.1) werden die Substanzkonzentrationen analog zum Aceton (Kapitel 2.2.3.2) entsprechend Formel 4.3 berechnet.

$$c_{Ref} = c_{GS} + c_{GS} \cdot x \quad 4.3$$

mit:

x	pi-Stufe
c_{Ref}	Konzentration einer Referenzsubstanz für die pi-Stufe x in mg/m^3
c_{GS}	Geruchsschwelle einer Substanz in mg/m^3

Da die Kapazitäten der ausgewählten Prüfinstitute begrenzt waren, wurde die Eignung der Konzentrationsbereiche bereits im Vorfeld mit untrainierten Prüfern und Kategorienskala entsprechend dem in Kapitel 4.6.2 beschriebenen Vorgehen geprüft. Die rechnerisch ermittelten Zusammenhänge zwischen empfundener Intensität und Konzentration sind in der folgenden Tabelle 4.2 zusammengestellt.

Während Aceton vornehmlich trigeminal [Wysocki et al. 1997; Savic et al. 2002] wahrgenommen wird, konnten für n-Butanol und 2-Butanon keine Studien ermittelt werden, die eine eindeutige Einordnung der Wahrnehmungsart zulassen. Untersuchungen zeigten, dass 3-Methyl-2-butanon zwischen 1802 ppm [Dalton et al. 2000], die $6834 \text{ g}/\text{m}^3$ entsprechen, und

36400mg/m³ [UBA 2013] keine reizende Wirkung aufweist und somit im interessierenden Konzentrationsbereich, der rechnerisch bis zu 28,8 mg/m³ beträgt, vornehmlich olfaktorisch wahrgenommen wird. Für Ethylacetat wurde eine trigeminale Wirkung ab etwa 1470 mg/m³ nachgewiesen [UBA 2014], die ebenfalls deutlich oberhalb der zu erwartenden maximalen Konzentration von 38,6 mg/m³ liegen. Für n-Hexanal wurde eine Reizwirkung ab einer Konzentration von 281 ppb, also ab 1,24 mg/m³ ermittelt [Zheng 2010] und ist daher im berechneten Bereich ebenfalls nicht als trigeminal wirkend einzuordnen.

Tabelle 4.2 Potenzielle Referenzsubstanzen und jeweilige rechnerische, lineare Zusammenhänge basierend auf Geruchsschwellenwerten und der jeweiligen pi-Stufe x.

Substanz	rechnerischer Zusammenhang
Aceton	$c_{Aceton} = 20 \frac{mg}{m^3} + 20 \frac{mg}{m^3} \cdot x$
n-Butanol	$c_{n-Butanol} = 0,09 \frac{mg}{m^3} + 0,09 \frac{mg}{m^3} \cdot x$
2-Butanon	$c_{2-Butanon} = 0,87 \frac{mg}{m^3} + 0,87 \frac{mg}{m^3} \cdot x$
Ethylacetat	$c_{Ethylacetat} = 2,41 \frac{mg}{m^3} + 2,41 \frac{mg}{m^3} \cdot x$
n-Hexanal	$c_{n-Hexanal} = 0,0011 \frac{mg}{m^3} + 0,0011 \frac{mg}{m^3} \cdot x$
3-Methyl-2-butanon	$c_{MIPK} = 1,8 \frac{mg}{m^3} + 1,8 \frac{mg}{m^3} \cdot x$

4.5 Darbietungssysteme

4.5.1 Vorarbeiten

Um Substanzen zuverlässig und reproduzierbar als Geruchsreferenzen darbieten zu können, wurden Vorversuche mit den Verfahren Diffusion [DIN EN ISO 6145-08 2008], Sättigung [DIN EN ISO 6145-09 2011] und Permeation [DIN EN ISO 6145-10 2008] durchgeführt. Insbesondere Diffusion und Permeation erwiesen sich als sehr träge und unflexibel bezüglich der Einstellung unterschiedlicher Konzentrationen. n-Hexanal wies unter Anwendung der Permeation bereits im Bereich von wenigen $\mu\text{g}/\text{m}^3$ einen deutlichen Geruch auf, der dem Darbietungssystem auch nach Abschluss einer Messung anhaftete und wurde daher im Zuge weiterer Generierungsverfahren nicht berücksichtigt.

Daher rückte das Sättigungsverfahren, welches bei einigen Prüfinstituten für die Acetongasgenerierung bei Vergleichsmaßstäben [VDI 4302-1 2015] eingesetzt wird, zunächst in den Fokus der Untersuchungen. Dieses Verfahren erwies sich allerdings bezüglich schneller Konzentrationswechsel ebenfalls als zu träge sowie als zu anfällig gegenüber Änderungen von Umgebungsparametern wie Temperatur, Luftdruck und auch Erschütterungen. Zur Erhöhung der Flexibilität und Verringerung der Einflüsse durch solche Schwankungen, wurde auch das Sättigungsverfahren als ungeeignet für die Darbietung von Referenzgerüchen eingestuft.

Eine weitere Herstellungsmöglichkeit für Substanz-Luft-Gemische ist die direkte Flüssiginjektion der Substanzen. Um ein homogenes Substanz-Luft-Gemisch am Trichterausgang zu gewährleisten, müssen diese nach der Injektion in den Hauptgasvolumenstrom vollständig verdampfen, wodurch kontinuierliche, stabile und reproduzierbare Gemische generiert werden sollen.

Für erste Versuche wurde ein System entwickelt, das mithilfe von Kapillaren und einem angelegten Differenzdruck eine kontinuierliche Injektion der Substanzen ermöglicht (siehe Kapitel 4.5.2). Auf Basis dieses Verfahrens wurde eine weitere Variante mit Spritzen und Spritzenpumpe entwickelt (siehe Kapitel 4.5.3), die unabhängig von der jeweiligen Laborausstattung eingesetzt werden kann. Bei beiden Aufbauten wurde auf die Verwendung geruchsneutraler Materialien wie Glas und Edelstahl geachtet. Konnte die Materialauswahl darauf nicht beschränkt werden, wurden Bauteile zunächst auf ihren Geruch getestet und gegebenenfalls Alternativen gesucht.

Die Darbietung der Vergleichsgerüche wurde über einen Standardtrichter, wie er beispielhaft in Abbildung 2.3 in Kapitel 2.2.3.2 dargestellt ist, vorgenommen. Der Volumenstrom am Trichterausgang wurde auf 0,8 L/s festgelegt und liegt damit genau im Mittel der zulässigen 0,6 bis 1,0 L/s [Knudsen 1994; DIN ISO 16000-28 2012; VDI 4302-1 2015].

4.5.2 Flüssiginjektion mittels Kapillaren

Das Ziel dieses Verfahrens liegt darin, die flüssigen Substanzen mithilfe von Kapillaren und einem angelegten Differenz- bzw. Vordruck in den vorgesehenen Hauptgasvolumenstrom von 0,8 L/s zu injizieren, dort vollständig zu verdampfen und anschließend als homogenes

Substanz-Luft-Gemisch zum Trichter zu leiten. Bei der Entwicklung des Verfahrens wurde Aceton als Modellsubstanz verwendet.

Die Substanzkonzentration am Trichter berechnet sich aus dem injizierten Volumenstrom der flüssigen Substanz, ihrer Reinheit und Dichte sowie dem Hauptgasvolumenstrom (siehe Gleichung 4.4).

$$c_{Ref} = \frac{\dot{V}_{Ref} \cdot R \cdot \rho_{Ref}}{\dot{V}_{Hauptgas} \cdot 10^9} \quad 4.4$$

mit:

c_{Ref}	Konzentration der Referenzsubstanz im Gemisch in mg/m ³
\dot{V}_{Ref}	Injektionsrate der flüssigen Referenzsubstanz in $\mu\text{L/h}$
R	chemische Reinheit der flüssigen Referenzsubstanz in %/100 %
ρ_{Ref}	Dichte der flüssigen Referenzsubstanz in kg/m ³
$\dot{V}_{Hauptgas,Ref}$	Hauptgasstrom in m ³ /h

Die Dosierung der Substanzen wurde zum einen statisch durch die Wahl der Kapillare und zum anderen dynamisch durch einen variablen Differenzdruck vorgenommen. Die Konzentrationen lassen sich nach Hagen-Poiseuille in Abhängigkeit von Kapillardurchmesser und –länge, angelegtem Vordruck und der dynamischen Viskosität der flüssigen Substanz berechnen. Durch Anpassung der Kapillardimensionen und des Differenzdrucks Δp lässt sich das Verfahren auf weitere Substanzen neben Aceton anpassen. Die Gleichung von Hagen-Poiseuille ist in Formel 4.5 angegeben. Die Korrekturfaktoren dienen der Kompensation verwendeter Einheiten.

$$\dot{V}_{Ref} = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta p}{8 \cdot \eta \cdot l} \cdot 3,6 \cdot 10^{12} \quad 4.5$$

mit:

\dot{V}_{Ref}	Volumenstrom der Referenzsubstanz in $\mu\text{L/h}$
r	Radius der Kapillare in m
Δp	angelegter Differenzdruck in Pa
η	dynamische Viskosität der Substanz in Pa s
l	Länge der Kapillare in m

Als Substanzreservoir dienen zwei 6 mm Swagelok® T-Stücke (Fa. Swagelok®, Ohio, USA) sowie 6 mm Edelstahlrohre mit einem Innendurchmesser von 4 mm und einer Gesamtlänge von 120 mm. Das Innenvolumen der T-Stücke beträgt 0,6 mL, sodass sich insgesamt ein Vorratsvolumen von 2,7 mL ergibt. Der durch einen Niederdruckregler (R01-524-05, Fa. AirCom® Pneumatic GmbH, Ratlingen, Deutschland) aufgegebene Druck wird vom Differenzdrucksensor (IDM 331, Fa. iCS Schneider Messtechnik GmbH, Hohen Neuendorf, Deutschland) registriert und über einen Computer ausgegeben. Die Regelung des Differenz-

drucks erfolgt manuell mithilfe des Niederdruckreglers. Für Versuche mit Aceton wurden Quarzkapillaren verschiedener Länge und Innendurchmesser verwendet. Eine Kapillarlänge von 35 cm und ein Innendurchmesser von 0,1 mm erwiesen sich für Aceton in Verbindung mit einem eingestellten Differenzdruck bis 160 mbar als hinreichend, um Acetonkonzentrationen im Bereich zwischen 20 und 320 mg/m³ zu generieren. Der Aufbau des Darbietungssystems ist in Abbildung 4.7 schematisch dargestellt. Rohre, welche die Zufuhr des Hauptgasvolumenstromes, die Dosiereinheit und den Trichter verbinden, bestehen aus 24 mm Vakuumbauteilen aus Edelstahl (Welch-Ilmvac, Illmenau, Deutschland).

Um eine vollständige Verdampfung der flüssigen Substanz sicherzustellen, werden hohe Strömungsgeschwindigkeiten an der Injektionsstelle der Kapillare benötigt. Für die Versorgung des Systems und zur Bereitstellung des benötigten Eingangsdrucks wurde trockene Pressluft verwendet, die mithilfe eines Präzisions-Druckreglers (PFDR-1/4-02-B2, Fa. Messner Pneumatic, Kalletal, Deutschland) eingestellt wurde. Durch die Verjüngung des Rohrquerschnittes auf 4 mm kann mit einem Hauptgasvolumenstrom von 0,8 L/s an der Injektionsstelle eine Strömungsgeschwindigkeit von 15,9 m/s erzeugt werden.

Das Substanzreservoir muss vor dem Aufgeben des Differenzdruckes entlüftet werden, damit sich in den Kapillaren keine Luft sammelt, welche die Dosierung der Substanz beeinflussen würde. Das Befüllen des Reservoirs erfolgt mithilfe einer Spritze über den gleichen Swagelok®-Anschluss, über den auch die Entlüftung stattfindet.

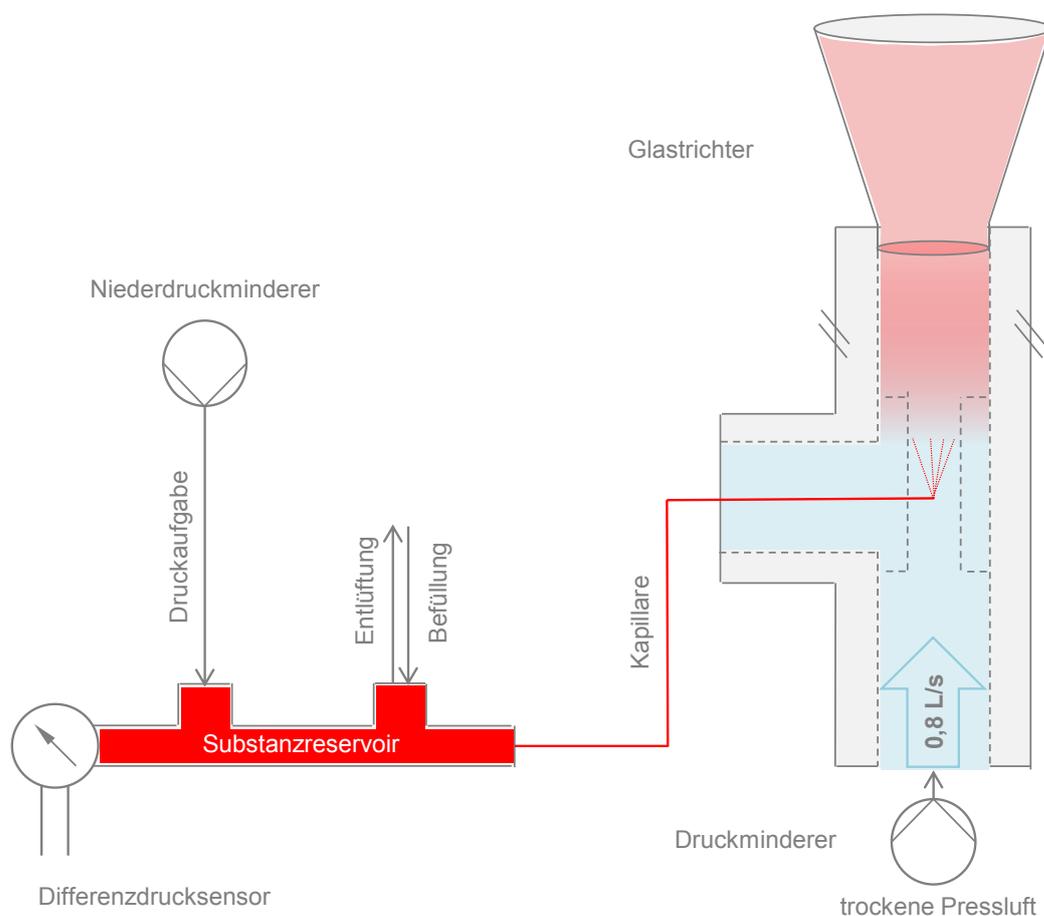


Abbildung 4.7 Schematischer Aufbau zur Referenzgasgenerierung und -darbietung mithilfe einer Kapillare und eines angelegten Differenzdrucks.

Die Höhendifferenz zwischen Substanzreservoir und Injektionsposition in den Hauptgasvolumenstrom wirkt sich direkt auf die generierte Konzentration aus, sodass dieser Abstand im Rahmen der Versuche konstant gehalten wurde. Dieses Verhalten lässt sich auf die Kapillarkräfte zurückführen. Aber auch der hydrostatische Druck des Substanzreservoirs hat einen Einfluss und kann die generierte Substanzkonzentration beeinflussen. Der Kapillareffekt kann entsprechend Formel 4.6 beschrieben werden.

$$h_K = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos\theta}{\rho \cdot g \cdot r} \quad 4.6$$

mit:

h_K	Steighöhe der Substanz in der Kapillare in m
σ	Oberflächenspannung in N/m
θ	Kontaktwinkel der Flüssigkeit zur Kapillare in °
ρ	Dichte der Flüssigkeit in kg/m ³
g	Fallbeschleunigung in m/s ²
r	Radius der Kapillare in m

Vereinfachend kann der Kontaktwinkel θ zu 0° angenommen werden (Formel 4.7), sodass sich der maximal mögliche Kapillareffekt ergibt.

$$h_K = \frac{2 \cdot \sigma}{\rho \cdot g \cdot r} \quad 4.7$$

Ausgehend von der Quarzkapillare mit einer Länge von 35 cm und einem Innendurchmesser von 0,1 mm sowie von Aceton als Substanz mit einer Oberflächenspannung von $23,3 \cdot 10^{-3}$ N/m und einer Dichte von 791 kg/m^3 , ergibt sich die Steighöhe h_K zu 12 cm. Der Druck p_K , der sich dabei ausbildet, kann entsprechend Formel 4.8 berechnet werden und beträgt im verwendeten Aufbau bis zu 9,3 mbar.

$$p_K = \rho \cdot g \cdot h_K \quad 4.8$$

mit:

p_K	Druck in der Kapillare, der sich durch den Kapillareffekt einstellt in Pa
-------	---------------------------------------------------------------------------

Zusätzlich zum Kapillareffekt muss der hydrostatische Druck bei der Substanzgenerierung berücksichtigt werden, der sich mithilfe der hydrostatischen Grundgleichung (Formel 4.9) bestimmen lässt. Der Flüssigkeitsspiegel des Acetons ist in Abbildung 4.8 als h_h eingezeichnet und beträgt 2 cm, sodass der hydrostatische Druck p_h bei 1,55 mbar liegt.

$$p_h = \rho \cdot g \cdot h_h$$

4.9

mit:

- p_h hydrostatischer Druck in Pa
 h_h Höhe des einflussnehmenden Flüssigkeitsspiegels in m

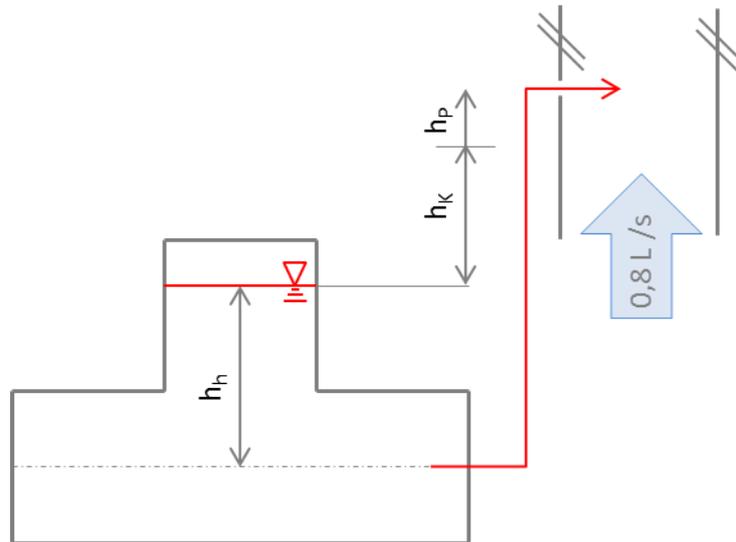


Abbildung 4.8 Ausschnitt des Darbietungssystems mit Steighöhe der Substanz durch den hydrostatischen Druck (h_h), Kapillareffekt (h_k) und äußerlich zugeführtem Differenzdruck der Pumpe (h_p).

Durch die Addition von hydrostatischem Druck und Kapillareffekt liegt im System im Ruhezustand bereits ein Druck von 10,9 mbar an, was etwa 6,8 % des gesamten abzudeckenden Differenzdruckbereiches entspricht. Entsprechend Hagen-Poiseuille (Formel 4.5) wird ohne das Anlegen eines äußeren Druckes, also im Ruhezustand, rein rechnerisch eine Konzentration von 23,4 mg/m³ generiert. Das entspricht im Rahmen der Vorgaben der ISO 16000-28 noch der pi-Stufe 0.

Messungen von Aceton ergaben zwischen berechneter und tatsächlich ermittelter Konzentration mit dem FID (siehe Kapitel 2.3.1 und 4.3) Differenzen zwischen 3 und 33 mg/m³ und wiesen Wiederholstandardabweichungen zwischen 3,2 und 5,8 mg/m³ auf. Die Präzision des Verfahrens ist damit hoch. Die Richtigkeit der Substanzgenerierung mit dem beschriebenen Entwicklungsstand des Darbietungssystems ist jedoch nicht ausreichend, um die Normanforderungen zu erfüllen, die eine Toleranz von $\pm 0,5$ pi bzw. ± 10 mg/m³ erlauben. Als Hauptursache für diese Abweichungen wurden die Toleranzen des Kapillarinneindurchmessers identifiziert. Bedingt dadurch ist für jede eingesetzte Kapillare eine aufwendige Kalibrierung über individuelle Anpassung des Differenzdrucks notwendig. Ebenso konnte das Verfahren nicht von Aceton auf weitere Substanzen übertragen werden, weil es dabei wiederholt zum Verschluss der verwendeten Kapillaren kam. Da das Verfahren mit Kapillaren für Aceton anwendbar ist und durch weitere Forschung auch zur Darbietung weiterer Gerüche vielversprechend ist, sind die gewonnenen Ergebnisse und die resultierende Diskussion im Anhang B aufgeführt.

4.5.3 Flüssiginjektion mittels Spritzen

Die Entwicklung eines weiteren Darbietungssystems war notwendig, da das Verfahren mit Kapillaren einerseits nicht auf alle Substanzen übertragbar war und andererseits die Suche nach geeigneten Prüfinstituten für die Bewertung der Substanz-Luft-Gemische ergab, dass nicht jedes Institut Druckluft zum Betrieb des Systems mit Kapillaren bereitstellen konnte. Druckluft ist jedoch zum Überwinden des Strömungswiderstandes an der Injektionsstelle (siehe Kapitel 4.5.2) zwingend erforderlich.

Als vielversprechende Dosierungsmethode wurden Untersuchungen mit Spritzen und Spritzenpumpe durchgeführt. Die Spritzen dienen als schnell nachfüll- und auch austauschbares Substanzreservoir. Ein besonderer Vorteil bei der Verwendung von Spritzen ist, dass sie weniger zu Verstopfungen neigen und leicht zu reinigen oder zu ersetzen sind. Ein Austauschen von Kapillaren mit aufwändiger Neukalibrierung entfällt damit. Die Dosierung erfolgt in Abhängigkeit der Spritzendimensionierung und der Vortriebsgeschwindigkeit des Antriebsblocks der Spritzenpumpe, also über die eingestellte Injektionsrate. Die Substanzkonzentrationen lassen sich wie zuvor in Abhängigkeit der Injektionsrate, der Substanzreinheit und –dichte sowie des Hauptgasvolumenstroms nach Gleichung 4.4 in Kapitel 4.5.2 berechnen.

Die Injektionsstelle wird durch eine Mischkammerdüse (Typ 700 -Centro-, Teschke GmbH, Duisburg, Deutschland) ergänzt. Durch einen zusätzlichen Luftvolumenstrom, der durch eine Vakuumpumpe (8003V/22/1.2/E/DC 12, Gardner Denver Thomas GmbH, Fürstenfeldbruck, Deutschland) aus dem Hauptgasvolumenstrom entnommen wird, kann der benötigte Druck zum Zerstäuben der Substanz aufgebaut werden. Durch die Abzweigung des Luftstromes wird der Gesamtvolumenstrom nicht verändert. Um eine Kondensation im unter Druck gesetzten Luftstrom zu vermeiden, wird die Luft zur Trocknung noch vor dem Durchströmen der Pumpe durch eine mit Kieselgel gefüllte Waschflasche geleitet. Die anderen Systembestandteile sind, wie bereits in Kapitel 4.5.2 beschrieben, 24 mm Vakuumbauteile und ein Glastrichter. Die Bereitstellung des Hauptgasvolumenstroms von 0,8 L/s erfolgt über PC-Lüfter (MagLev Motor Fan mit VAPO Lager, SUNONWEALTH Electric Machine Industry Co., LTD., Kaohsiung City, Taiwan), die keinen Eigengeruch aufweisen und über eine konstante Stromversorgung einen vollständig von einer Druckluftversorgung unabhängigen Betrieb gewährleisten. Voraussetzung für die Verwendung von Umgebungsluft ist, dass diese den normativen Ansprüchen der Versorgungsluft genügt [DIN ISO 16000-28 2012]. Der vollständige Aufbau ist schematisch in Abbildung 4.9 dargestellt.

Um einen möglichst schnellen Wechsel zwischen unterschiedlichen Konzentrationen zu gewährleisten, wurde die Verbindung zwischen der Injektionsstelle der flüssigen Substanz und dem Trichter möglichst kurz gewählt. Mit steigender Kontaktfläche zwischen Substanz-Luft-Gemisch und Rohrleitungen nimmt auch die Verzögerung beim Wechsel vor allem zu höheren Konzentrationen durch Wandeffekte zu. Die Länge der Verbindung wurde daher gerade lang genug gewählt, um trotzdem eine ausreichende Durchmischung zwischen Substanz und Hauptgasstrom zu gewährleisten.

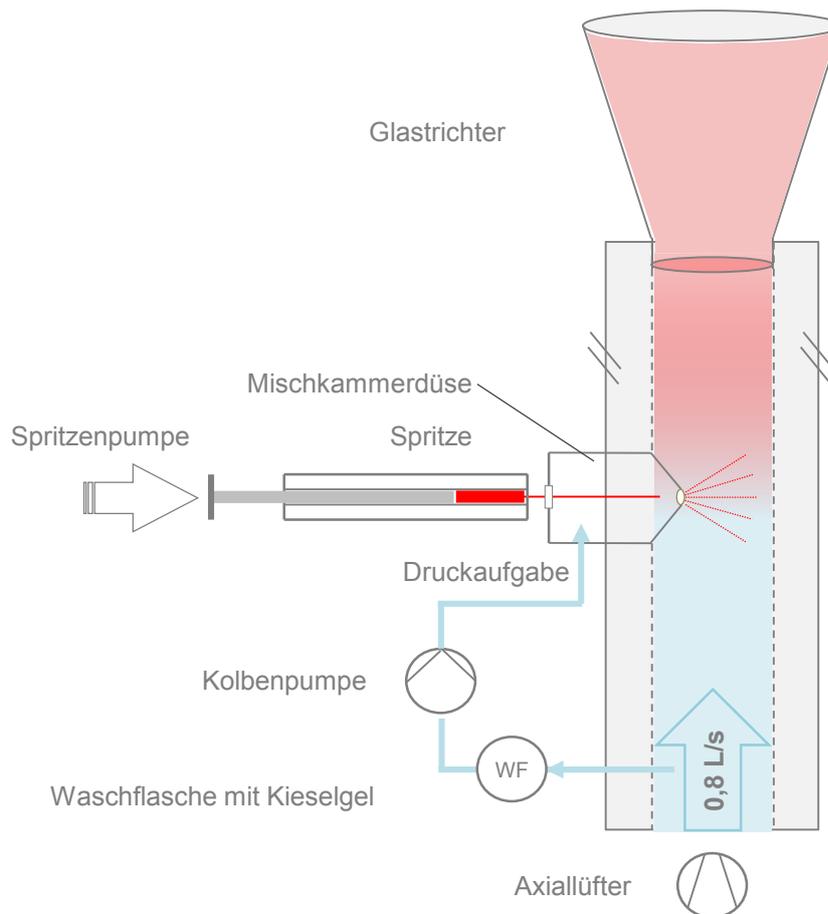


Abbildung 4.9 Schematischer Aufbau zur Referenzgasgenerierung und -darbietung mit Spritze und Spritzenpumpe.

Ein entscheidender Vorteil des Verfahrens ist, dass die Substanzkonzentrationen nicht unter Zuhilfenahme eines Messgerätes eingestellt werden müssen, sondern mit diesem lediglich überprüft bzw. verifiziert werden sollten. Diese Annahme setzt voraus, dass sowohl durch den Hauptgasvolumenstrom (siehe Kapitel 5.1.1) als auch durch die Spritzenpumpe (siehe Anhang C) ein korrekter und konstanter Betrieb des Systems gewährleistet wird.

Spritzenpumpen gelten als sehr genaue Systeme und dienen der kontinuierlichen Injektion eines definierten Volumenstroms. Für die verwendete KDS Legato 100 (Fa. KD Scientific Inc., Holliston, USA) werden die Genauigkeit mit $\pm 0,5\%$ und die Reproduzierbarkeit mit bis zu $\pm 0,05\%$ angegeben [KDS 2012]. Diese Spritzenpumpe kann über einen angeschlossenen Computer gesteuert werden, wodurch eine mechanische Beeinflussung von Messergebnissen aufgrund von Erschütterungen minimiert wird. Die Dosierung von flüssigen Substanzen ist bis in den $\mu\text{L}/\text{min}$ -Bereich möglich, sodass auch die direkte Verwendung von Stoffen mit geringen Geruchsschwellen möglich ist.

Mithilfe von $10\ \mu\text{L}$, $100\ \mu\text{L}$ und $1000\ \mu\text{L}$ Spritzen lassen sich alle Konzentrationen in den errechneten Bereichen (siehe Kapitel 4.4) bereitstellen. Das Substanzreservoir muss frei von Luft und groß genug sein, um die Substanzen in höchster Konzentration etwa 30 bis 120 Minuten darzubieten. Da in einem Prüfdurchlauf verschiedene Konzentrationen dargeboten werden, muss währenddessen in der Regel das Reservoir nicht aufgefüllt werden. Die

Zielkonzentrationen und die zugehörigen Injektionsraten (Berechnung nach Formel 4.4 und 4.5 in Kapitel 4.5.2) können Tabelle 4.3 entnommen werden.

Tabelle 4.3 Berechnete Substanzkonzentrationen (c) und Injektionsraten (\dot{V}) in Abhängigkeit der pi-Stufe und des Hauptgasvolumenstroms von 0,8 L/s am Trichterausgang.

pi	Aceton		n-Butanol		2-Butanon		Ethylacetat		MIPK*	
	c in mg/m ³	\dot{V} in μL/h								
0	20,0	58,2	0,09	0,32	0,87	3,1	2,4	7,8	1,8	6,5
3	80,0	294,6	0,36	1,29	3,48	12,5	9,6	31,1	7,2	25,9
6	140,0	515,5	0,63	2,26	6,09	21,9	16,9	54,3	12,6	45,3
9	200,0	736,5	0,90	3,23	8,70	31,3	24,1	77,6	18,0	64,7
12	260,0	957,4	1,17	4,20	11,30	40,6	31,3	100,9	23,4	84,0
15	320,0	1178,4	1,44	5,17	13,90	50,0	38,6	124,2	28,8	103,4

* MIPK Methylisopropylketon/3-Methyl-2-butanon

Die Messergebnisse dieses Darbietungssystems sind in Kapitel 5.1.1 dargestellt, während in Kapitel 5.2 eine Validierung der Methode vorgenommen wird.

4.6 Olfaktorische Bewertung der Aceton- und Modellsubstanz-Luft-Gemische

4.6.1 Überblick

Im Vorfeld jeder Geruchsprüfung mit trainierten Prüfern wurden Acetonbewertungen entsprechend der in Kapitel 2.2.3.3 beschriebenen Vorgehensweise durchgeführt, um die Qualifikation der Prüfer zu bestätigen. Diese Acetonkalibrierung wurde an den vier Prüfinstituten A bis D ausschließlich durch deren Prüfleiter betreut. Die Bewertung der Modellsubstanz-Luft-Gemische hingegen wurde durch eine zusätzliche Einweisung begleitet (siehe Kapitel 4.6.3).

Die Konzentrationsbereiche der eingesetzten Modellsubstanzen wurden auf Basis von Geruchsschwellenwerten (siehe Tabelle 4.1 in Kapitel 4.4) abgesteckt. Um diese Bereiche auf Eignung zu überprüfen, wurden vor der abschließenden Charakterisierung der Modellsubstanz-Luft-Gemische (siehe Kapitel 4.6.3) Vorversuche mit untrainierten Prüfern und einer Verbalskala durchgeführt (siehe Kapitel 4.6.2).

Die Bewertung der empfundenen Intensitäten mit trainierten Prüfern und Vergleichsmaßstab ergab keine eindeutigen Ergebnisse, sodass nach Abschluss der Prüfungen an den vier Instituten das Institut C ausgewählt wurde, um weitere Versuche unter eigener Leitung durchzuführen (siehe Kapitel 4.6.4).

4.6.2 Bewertung der empfundenen Intensität mit Kategorienskala

Die Bewertung der empfundenen Intensität mit Kategorienskala diente in erster Linie der Überprüfung, inwieweit die rechnerisch ermittelten Konzentrationsbereiche und -abstufungen der gewählten Modellsubstanzen von Prüfer wahrgenommen und unterschieden werden können. Das Ziel dieser Bewertung war nicht die exakte Charakterisierung der Substanz-Luft-Gemische, sodass als Prüfer lediglich, je nach deren Verfügbarkeit, fünf bis sieben untrainierte Mitarbeiter der BAM eingesetzt wurden.

Für die Voreinschätzung der Substanzintensitäten wurde eine 7-stufige Verbalskala eingesetzt, die sich an den Vorgaben der VDI 4302-1 (siehe Kapitel 2.2.2) orientiert. Eine Korrelation dieser Verbalskala, die von „kein Geruch“ bis „extrem starker Geruch“ reicht, mit der 16-stufigen Aceton-Skala (siehe Kapitel 2.2.3.2) des Vergleichsmaßstabs, wurde wie in Tabelle 4.4 vorgeschlagen [Burdack-Freitag 2015], vorgenommen. Die verbalen Beschreibungen umfassen dabei jeweils mehrere pi-Stufen. Um die tatsächliche Korrelation der pi-Stufen entsprechend der Acetonskala in dieser Form mit verbalen Beschreibungen zu ermitteln, müssten umfangreiche Versuche mit einer Vielzahl an Prüfern durchgeführt werden, was im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war. Trotz fehlender Studien zu dieser korrelierten Verbalskala, wurde sie mangels Alternativen tentativ für die vorläufige Bewertung der empfundenen Intensität mit den untrainierten Prüfern eingesetzt (Ergebnisse siehe Kapitel 5.1.2). Bei Verwendung dieser kombinierten Skala wurde kein Aceton dargeboten. Da es insbesondere für untrainierte Prüfer schwierig ist, sich bei der Geruchsbewertung

ausschließlich auf die Intensität zu konzentrieren, wurden sie vor jedem Prüflauf darauf hingewiesen, die Hedonik der dargebotenen Gerüche nach Möglichkeit auszublenden und sich ausschließlich auf die empfundene Intensität des Geruchs zu fokussieren.

Um den Innenraumkontext für die untrainierten Prüfer zu verdeutlichen, wurden die Prüfer zusätzlich zur Verbalskala gebeten, sich vorzustellen, dass sie einen Raum bzw. ihre Wohnung betreten und den am Trichter dargebotenen Geruch dort wahrnehmen. Als sehr schwache Wahrnehmung gilt es, wenn der Raum betreten wird und ein Geruch gerade so wahrnehmbar ist. Ein deutlicher Geruch liegt vor, wenn der Geruch stark genug ist, um ihn beschreiben zu können bzw. um eine Assoziation auszulösen. Wird ein Geruch als stark empfunden, ist damit zumeist auch das Bedürfnis verbunden, ein Fenster im Raum zu öffnen, während bei einem sehr starken Geruch unmittelbar nach dem Betreten ein Fenster geöffnet wird. Ein extrem starker Geruch löst das Verlangen aus, den Raum aufgrund der Geruchsintensität unverzüglich nach dem Hineingehen wieder zu verlassen. Um diese subjektiven, bildhaften Beschreibungen, die entscheidend auch durch die Hedonik des wahrgenommenen Geruchs bedingt werden, zu relativieren, wurde die Anweisung, sich möglichst auf die Intensität zu konzentrieren, vor jedem Prüfdurchlauf wiederholt.

Eine Differenzierung der Prüferbewertung auf die 16-stufige pi-Skala wurde durch gezieltes Nachfragen beim Prüfer erreicht. Wurde der Geruch beispielsweise als *deutlich* eingestuft, lautete die Nachfrage, ob die Tendenz eher zu *schwach* oder *stark* ginge, sodass zwischen 6 pi und 7 pi entsprechend dieser tentativen Skala unterschieden wurde. Konnte keine Tendenz durch den Prüfer angegeben werden, wurde eine Intensität von 6,5 pi angenommen.

Die Modellsubstanzen wurden jeweils fünf bis sieben untrainierten Prüfern¹⁶ in sieben bis 15 unterschiedlichen Konzentrationsstufen zur Bewertung dargeboten. Um eine Adaptation des Riechvermögens an dargebotene Gerüche zu vermeiden, hielten sich die Prüfer als Gruppe in einem geruchsneutralen Wartebereich auf, der ausschließlich für die Bewertung der Modellsubstanz-Luft-Gemische verlassen wurde. Auf diese Weise wurde zwischen den Einzelbewertungen eine Zeit von jeweils mindestens fünf Minuten für die Regeneration der Prüfernasen gewährleistet.

Das Riechen und Bewerten von Geruchsproben erfordert ein hohes Maß an Konzentration. Bei der Vielzahl an dargebotenen Konzentrationsstufen je Prüftag konnte eine Adaptation an den dargebotenen Geruch trotz Regenerationsphasen nicht ausgeschlossen werden. Auch die Abnahme der Konzentrationsfähigkeit muss bei dieser Betrachtung berücksichtigt werden. Weiterhin muss in Betracht gezogen werden, dass eine Konzentration von 320 mg/m³ Aceton keinem *extrem starken* Geruch gleichkommt und die 16-stufige pi-Skala und die 7-stufigen Verbalskala nicht wie in Tabelle 4.4 zur Deckungsgleichheit gebracht werden können. Die Ergebnisse der Voreinschätzung der Substanzintensitäten mit untrainierten Prüfern sind in Kapitel 5.1.2 dargestellt.

¹⁶ Für Geruchsbewertungen, insbesondere mit untrainierten Prüfern, sollte für die Ermittlung valider Ergebnisse eine große Anzahl an Prüfern (mindestens 15, besser deutlich über 20 Prüfer; in Anlehnung an die Akzeptanzbewertung nach VDI 4302-1) eingesetzt werden. Da es sich bei den hier durchgeführten Prüfungen lediglich um eine grobe Vorabeschatzung handelt, wurde aus zeitlichen und ökonomischen Gründen mit einer geringeren Anzahl an Prüfern gearbeitet.

Tabelle 4.4 Pi-Skala korreliert zur Verbalskala [Burdack-Freitag 2015] und mit bildhafter Charakterisierung zur Geruchsbewertung mit untrainierten Prüfern.

empfundene Intensität in pi	Verbalskala	subjektive, bildhafte Charakterisierung
		Sie betreten einen Raum / ihre Wohnung und es riecht...
0	keine	... nach überhaupt nichts. Es ist alles unauffällig.
1		
2		
3	sehr schwach	... vielleicht ein bisschen, aber absolut nicht auffällig.
4	schwach	... ganz schwach, aber doch schon auffällig wahrnehmbar.
5		
6	deutlich	... schon ziemlich auffällig. Sie können den Geruch beschreiben oder assoziieren etwas mit ihm.
7		
8	stark	... so stark, dass Sie überlegen das Fenster zu öffnen.
9		
10	sehr stark	... so stark, dass Sie umgehend ein Fenster öffnen.
11		
12		
13	extrem stark	... so stark, dass sie den Raum nach Möglichkeit sofort wieder verlassen.
14		
15		

4.6.3 Bewertung der empfundenen Intensität mit Vergleichsmaßstab

Die olfaktorische Bewertung der Aceton- und Substanz-Luft-Gemische wurde an den vier ausgewählten Prüfinstituten (siehe Kapitel 4.1) unter den gegebenen Bedingungen vor Ort durchgeführt. Dabei ergaben sich zwei grundlegend verschiedene Vorgehensweisen. Auf der einen Seite standen die Geruchsprüfer als Gruppe für den kompletten Prüflauf zur Verfügung, sodass die Bewertungen von allen Prüfern direkt nacheinander durchgeführt werden konnten. Eine Regenerationszeit von mindestens fünf Minuten für jeden einzelnen Prüfer zwischen den Bewertungen konnte damit gewährleistet werden. Auf der anderen Seite wurden die Prüfer einzeln, aber dafür mehrfach über einen Prüflauf hinweg, zur Prüfung der Aceton- und Substanzintensitäten herangezogen.

Für die Bewertung der Modellsubstanz-Luft-Gemische wurde eine zusätzliche Einweisung der Prüfer vorgenommen. Hierbei wurde die Wichtigkeit der korrekten Nasenposition am Trichter hervorgehoben, die in Abbildung 3.3 in Kapitel 3.4.3 neben zwei falschen Positionen dargestellt ist. Die korrekte Position gewährleistet das Riechen der dargebotenen Probe, ohne das Ergebnis durch das Einatmen von Umgebungsluft zu verfälschen [Bitter et al. 2008]. Wird

die Nase zu weit in den Trichter gehalten, sodass im Extremfall der komplette Trichter mit dem Kopf verschlossen wird, kann das Ausströmen der Luft behindert und damit der Geruchseindruck verändert werden. Der am häufigsten beobachtete Fehler besteht allerdings darin, dass die Nase zu weit vom Trichter entfernt positioniert wird. Der Prüfer atmet dabei nicht nur die Probenluft, sondern auch Umgebungsluft ein, sodass auch hier von einer Veränderung des Geruchseindrucks ausgegangen werden muss.

Den Prüfern wurde die Bedeutung der Prüfungen, als Grundlage für eine mögliche Verbesserung der zugrundeliegenden Normen, erläutert. Das Ziel ihrer Bewertungen sollte die Identifizierung und Charakterisierung möglicher Referenzgerüche sein, um die Bewertung mit Vergleichsmaßstab und auch um die institutsübergreifende Vergleichbarkeit zu verbessern. Die dargebotenen Proben sollten wie gewohnte Materialproben behandelt und die empfundene Intensität im direkten Vergleich zum Acetonvergleichsmaßstab bewertet werden. Die Verantwortung für die Beaufsichtigung und Korrektur der Prüfer lag bei den zuständigen Prüflleitern, da die Charakterisierung der potenziellen Referenzgerüche auf Basis der jeweils institutsinternen Praxisbedingungen vorgenommen wurde.

Der Aufbau der Vergleichsmaßstäbe und der Ablauf der Geruchsprüfungen variierten je nach Institut. Ebenso unterschieden sich die Prüfergruppen. Institute A, B und D arbeiteten mit Mitarbeitern, während Institut C externe Prüfer einsetzte.

Am Institut A wurde ein Vergleichsmaßstab mit sechs fest eingestellten Acetonkonzentrationen (0, 3, 6, 9, 12, 15 pi) und einer variablen Konzentration für die Acetonkalibrierung verwendet. Die Überprüfung der Konzentrationen wurde arbeitstäglich vom Prüflleiter mit einem PID vorgenommen. Der Acetongeruch konnte an den Trichtern deutlich wahrgenommen werden. Der Hauptgasvolumenstrom wurde aus der Umgebungsluft bezogen und vor der Weiterleitung zum Trichter durch ein Filtersystem geleitet. Der Vergleichsmaßstab befand sich in einem Raum von etwa 36 m³, der mit einer raumlufftechnischen Anlage zur Be- und Entlüftung ausgestattet war. Weiterhin verfügte jeder einzelne Trichter über eine separate Absaugung, die während der einzelnen Messreihen entfernt wurde, um den Prüfablauf nicht zu behindern. Der Anstieg der Acetonkonzentration im Prüfraum blieb über die Zeit der Prüfung unterhalb von 20 mg/m³ und stellte damit keinen Beeinflussungsfaktor dar. Die Prüfer wurden unabhängig voneinander je nach Verfügbarkeit für einzelne Bewertungen herangezogen. Um eine ausreichende Akklimatisierung der Prüfer zu gewährleisten, hielten sich diese zunächst mindestens fünf Minuten im Prüfraum auf, bevor sie am Aceton oder den Substanz-Luft-Gemischen riechen durften. Die Apparatur zur Darbietung der Substanz-Luft-Gemische erhielt eine separate Absaugung, die während des Riechvorgangs durch den Prüfer entfernt wurde.

Das Institut B verfügte über einen Vergleichsmaßstab mit zwei Trichtern. Einer bot dem Prüfer auf Knopfdruck wahlweise die Konzentrationen 0, 3, 6, 9 oder 12 pi dar. Der zweite Trichter bot entweder eine der unbekanntenen Acetonkonzentrationen für die Kalibrierung oder Neutralluft dar. Die verwendete Luft wurde vor der Darbietung am Trichter befeuchtet und temperiert. Aceton wurde bei diesem Maßstab ausschließlich auf Knopfdruck freigesetzt, sodass keine aktive Absaugung benötigt wurde. Die Acetonkonzentrationen wurden routinemäßig mit einem FID des Instituts überprüft. Die Prüfer erwähnten teilweise einen

leichten Eigengeruch des Vergleichsmaßstabes. Der Prüfraum verfügte über ein Raumvolumen von über 200 m³ und wurde gleichzeitig als Aufenthaltsraum für die Prüfer genutzt, die als Gruppe während des gesamten Prüflaufes anwesend waren. Um eine Beeinflussung der Prüfer untereinander zu vermeiden, wurden der Wartebereich und die Proben- und Acetondarbietung durch einen Sichtschutz voneinander getrennt. Die Apparatur zur Darbietung der Substanz-Luft-Gemische erhielt eine separate Absaugung, die nur während des Riechvorgangs entfernt wurde.

Das Institut C arbeitete mit einem eigens für Geruchsprüfungen konzipierten Prüfraum, der über eine aktive Luftzufuhr und –absaugung verfügte. Für jeden Trichter im Raum war eine separate Absaugung vorhanden und die Luftversorgung wurde über die raumluftechnische Anlage mit befeuchteter und klimatisierter Luft vorgenommen. Der Vergleichsmaßstab verfügte über acht Trichter. Sechs der Trichter boten fest eingestellte Acetonkonzentrationen dar (0, 3, 6, 9, 12 und 15 pi), während die anderen beiden vor Beginn einer Prüfung auf zwei den Prüfern unbekannte Acetonkonzentrationen zum Zweck der Kalibrierung eingestellt wurden. Der Acetongeruch konnte an den Trichtern deutlich wahrgenommen werden. Die Absaugungen der Acetontrichter wurden während des kompletten Prüfdurchlaufes entfernt. Die gemessene Acetonkonzentration im Prüfraum blieb über den gesamten Prüflauf hinweg deutlich unterhalb von 20 mg/m³ und führte damit nicht zu einer Beeinflussung. Weiterhin befanden sich weitere Trichter im Raum, die direkt mit Prüfkammern zur Bewertung von Bauproduktproben verbunden waren. Einer dieser Probenrichter wurde für die Versuche statt mit einer Prüfkammer, mit der Apparatur zur Generierung der Modellsbstanz-Luft-Gemische gekoppelt. Die Prüfbedingungen waren damit denen einer gewöhnlichen Probenbewertung sehr ähnlich. Die Prüfer waren während des kompletten Prüflaufes anwesend und hielten sich außerhalb des Prüfraums auf, der durch einen Sichtschutz abgetrennt war.

Institut D bot sowohl die definierten, als auch die unbekanntes Acetonkonzentrationen über einen eintrichtrigen Vergleichsmaßstab dar. Als Versorgungsluft diente Druckluft, die zuvor über Aktivkohle aufgereinigt und anschließend befeuchtet wurde. Es konnten alle Stufen zwischen 0 und 15 pi abgedeckt werden, die entsprechend der Vorgabe des Prüfers vom Prüfleiter eingestellt wurden. Aceton konnte am Trichter deutlich wahrgenommen werden. Der Prüfraum war klimatisiert, etwa 25 m³ groß und wurde ausschließlich für Geruchsbewertungen genutzt. Die Prüfer warteten während des Prüflaufes vor dem Prüfraum. Um die aufgewendete Zeit für die Prüfer möglichst gering zu halten, wurden die Prüfläufe auf zwei Durchläufe pro Substanz mit je vier Prüfern aufgeteilt. Die Acetonkonzentrationen wurden stets am Vortag routinemäßig mit einem FID überprüft.

An allen vier Prüfinstituten sollte vor jedem Prüfdurchlauf eine Kalibrierung der Prüfer mit mindestens zwei Acetonkonzentrationen durchgeführt werden. Neben n-Butanol, 2-Butanon, Ethylacetat und 3-Methyl-2-butanon wurde den Prüfern auch Aceton als vermeintlich unbekanntes Substanz dargeboten. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt in Kapitel 5.1.3.2.

4.6.4 Bewertung der empfundenen Intensität mit Vergleichsmaßstab unter eigener Leitung

Das Vorgehen unter eigener Leitung dient der Überprüfung möglicher Schwachstellen in der Durchführung von Geruchsprüfungen und entspricht grundlegend dem Vorgehen unter Praxisbedingungen nach Kapitel 4.6.3. Diese weiterführenden Versuche wurden am Institut C vorgenommen, an dem die Prüfer erneut die zuvor beschriebene Einweisung mit erneutem Hinweis auf die Wichtigkeit der Messungen erhielten. Die Prüfungen wurden unter eigener Leitung durchgeführt, wobei der gewohnte Prüfleiter ersetzt wurde. Die Prüfer standen während der Versuche unter ständiger Beobachtung, sodass falsche Nasenpositionen, zu langes oder zu häufiges Riechen am Trichter und andere Abweichungen zur guten wissenschaftlichen Praxis umgehend angemahnt und korrigiert werden konnten.

5 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel 5.1 werden zunächst die Ergebnisse der Generierung der Modellsubstanz-Luft-Gemische mit dem entwickelten Darbietungssystem und die Ergebnisse der Bewertung der Gerüche durch Prüfer dargestellt und diskutiert. Anschließend wird die Validierung der Darbietungsmethode in Kapitel 5.2 beschrieben.

5.1 Methodenentwicklung

5.1.1 Generierung definierter Modellsubstanz-Luft-Gemische mit Spritzen

Das Darbietungssystem mit Spritzen stellt den Hauptgasvolumenstrom mithilfe von PC-Lüftern zur Verfügung, sodass zunächst deren Genauigkeit überprüft wurde. In Abbildung 5.1 sind zehn voneinander unabhängige Wiederholungsmessungen des Hauptgasvolumenstroms über je 20 Minuten dargestellt. Dabei wurden sekundlich Messwerte aufgezeichnet. Der Mittelwert aller zehn Messungen beträgt 0,7961 L/s, die Wiederholstandardabweichung 0,0038 L/s und die relative Wiederholstandardabweichung 0,47 %. Das absolute Minimum liegt bei 0,78 L/s und das absolute Maximum bei 0,82 L/s, sodass die maximale Abweichung vom Sollwert $\pm 2,5$ % beträgt.

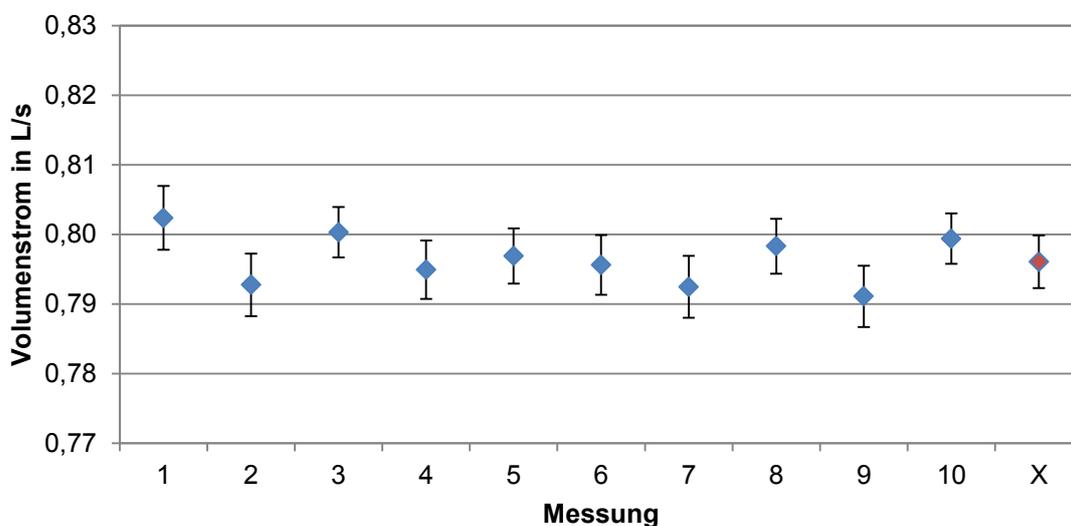


Abbildung 5.1 10-fache Wiederholungsmessung des Hauptgasvolumenstroms (mobil mit PC-Lüftern erzeugt) über je 20 Minuten; X = Mittelwert mit Wiederholstandardabweichung.

Die Schwankungen bei der Generierung des Hauptgasvolumenstromes mit PC-Lüftern liegen höher als bei der Verwendung von Druckluft und Druckregler (vgl. Anhang B). Die Verwendung der PC-Lüfter ermöglicht jedoch auch einen laborausstattungsunabhängigen Einsatz des Systems und damit eine bessere Vergleichbarkeit zwischen den vier einbezogenen Prüfinstituten A bis D.

Zur Dosierung der flüssigen Geruchsstoffe wurden verschiedene gasdichte Spritzen mit Glaskörper getestet. Dabei wurden periodische Schwankungen der Konzentrationen ermittelt, die eine direkte Korrelation zur Vortriebsgeschwindigkeit der Spritzenpumpe aufwiesen. Eine detaillierte Betrachtung dieses Zusammenhangs wurde im Anhang C vorgenommen. Bei gleicher Injektionsrate wurden für kleinere Spritzen geringere Schwankungen ermittelt. Insbesondere die Darbietung von Aceton mittels einer 1 mL Spritze wies verhältnismäßig große Schwankungen auf. Aus diesem Grund wurde eine 1 mL Spritze testweise mit einer kleineren Kanüle, wie sie für 100 µL Spritzen üblich ist, ausgestattet. Die Schwankungen konnte im Vergleich zur standardisierten Spritze dieser Größe reduziert werden, erreichten aber nicht die Qualität einer 100 µL Spritze. Für die Generierung und Charakterisierung der Substanzgemische wurden die in Tabelle 5.1 aufgeführten Spritzen (Fa. ILS, Stützerbach, Deutschland) verwendet. Für die Darbietung des Acetons wurde die modifizierte 1 mL Spritze und für n-Butanol eine 10 µL Spritze verwendet. Alle übrigen Substanzen wurden mithilfe von 100 µL Spritzen in die Mischkammerdüse und folgend in den Hauptgasvolumenstrom injiziert.

Tabelle 5.1 ILS-Spritzen zur Generierung von Substanz-Luft-Gemischen mit Angaben zum Volumen und zum Innendurchmesser der Spritzen und Kanülen.

Spritzenvolumen in µL	Innendurchmesser Spritze in mm	Innendurchmesser Kanüle in mm
10	0,485	0,13
100	1,457	0,15
1000	4,608	0,41
1000	4,608	0,15

In den Abbildungen 5.2 und 5.3 sind Mehrfachmessungen ($n=9$) der Acetonkonzentrationen als Box-Plots aufgetragen, welche über je 10 Minuten mit dem PID (siehe Kapitel 2.3.2) und dem PAD (siehe Kapitel 2.3.3) für 0, 5, 10 und 15 pi gemessen wurden. Diese Stufen entsprechen den Konzentrationen 20, 120, 220 und 320 mg/m³. Die zulässige Abweichung der Konzentrationen vom Sollwert beträgt $\pm 0,5$ pi bzw. ± 10 mg/m³ [DIN ISO 16000-28 2012]. Nach VDI 4302-1 [VDI 4302-1 2015] ist ab 11 pi eine erweiterte Abweichung von ± 1 pi bzw. ± 20 mg/m³ zulässig. Für 0 pi liegen die Boxen inklusive der Whisker für beide Messverfahren innerhalb der vorgegebenen Grenzen. Zwischen 5 und 15 pi liegen die Boxen ebenfalls innerhalb der Grenzen, während lediglich die Whisker und einzelne Ausreißer auch außerhalb der erlaubten Abweichungen liegen. Eine Ausnahme bildet die Messung von 10 pi mit dem PID, bei der zwei Boxen einen Bereich geringerer Konzentrationen als vorgegeben schneiden. Mittelwerte, maximale Standardabweichungen¹⁷, maximale relative Standardabweichungen¹⁷ und Wiederholstandardabweichungen der neun unabhängigen Wiederholungsmessungen sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst und weisen eine hohe Präzision und Richtigkeit auf.

¹⁷ Maximale (relative) Standardabweichungen beziehen sich auf die Messreihe mit den größten Abweichungen innerhalb der 9 durchgeführten unabhängigen Messreihen.

Tabelle 5.2 Messergebnisse (n=9) für Aceton der pi-Stufen 0, 5, 10 und 15; Mittelwerte, maximale (relative) Standardabweichungen und Wiederholstandardabweichungen mit PID und PAD.

	pi-Stufe / Sollkonz. in mg/m ³	0 / 20	5 / 120	10 / 220	15 / 320
PID	Mittelwert in mg/m ³	20,2	115,0	216,3	318,5
	max. Standardabweichung in mg/m ³	1,5	4,9	7,2	7,5
	max. rel. Standardabweichung in %	8,4	4,3	3,3	2,4
	Wiederholstandardabw. in mg/m ³	1,4	1,6	3,7	3,9
	Mittelwert in mg/m ³	20,0	120,1	220,0	321,3
PAD	max. Standardabweichung in mg/m ³	1,1	5	6,1	7,1
	max. rel. Standardabweichung in %	5,5	4,2	2,8	2,2
	Wiederholstandardabw. in mg/m ³	0,5	1,9	3,1	2,4

Um die Schnelligkeit bei der Einstellung der Konzentrationen sicherzustellen, müssen kurze Wege zwischen der Injektionsstelle der flüssigen Substanz und dem Darbietungstrichter gewährleistet werden. Andernfalls verzögert Wandeffekte an den Rohrleitungen die Einstellung der Sollkonzentration.

Neben den Online-Messungen mit PID und PAD für Aceton, wurden die Konzentrationen von Ethylacetat, 2-Butanon und 3-Methyl-2-butanon zusätzlich mittels TD-GC-FID (siehe Kapitel 2.3.4 & 4.3) bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 5.22 im Kapitel 5.2.3 zusammengestellt.

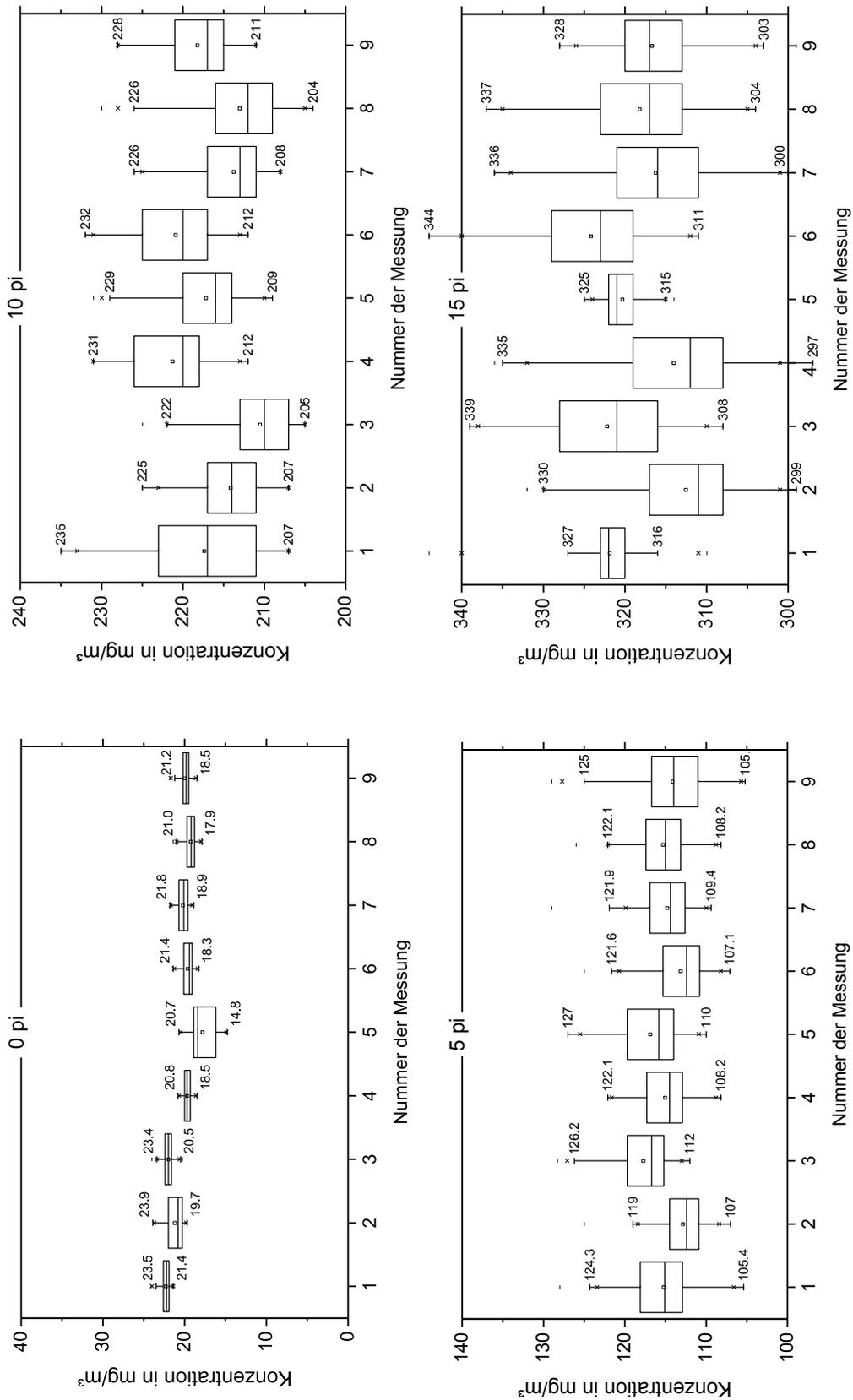


Abbildung 5.2 Mehrfachmessung (n=9) der Acetonkonzentrationen mit einem PID über jeweils 10 Minuten bei eingestellten 0, 5, 10 und 15 pi.

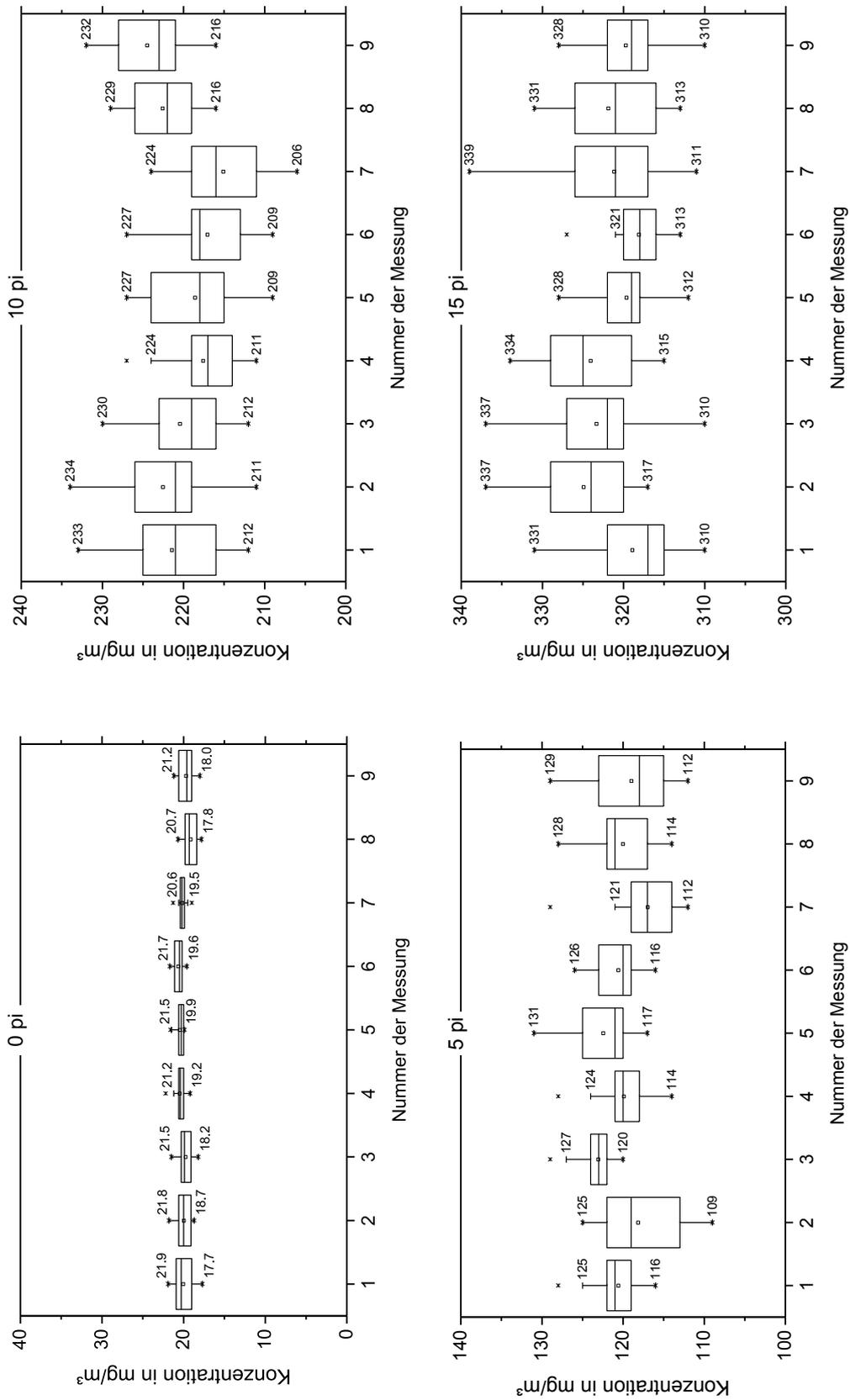


Abbildung 5.3 Mehrfachmessung (n=9) der Acetonkonzentrationen mit einem PAD über jeweils 10 Minuten bei eingestellten 0, 5, 10 und 15 pi.

5.1.2 Vorabeinschätzung generierter Modellsubstanz-Luft-Gemische mit Kategorienskala und untrainierten Prüfern

Da die Prüfkapazitäten an den etablierten Prüfinstituten stark beschränkt waren, wurden in Vorversuchen stichprobenartig Konzentrationen der rechnerisch ermittelten Konzentrationsbereiche (siehe Kapitel 4.4) durch untrainierte Prüfer der BAM unter Zuhilfenahme einer tentativen Kategorienskala (siehe Tabelle 4.4 in Kapitel 4.6.2) bewertet. Dieses Vorgehen diente der Feststellung, ob die rechnerisch angenommenen Bereiche einen für den Innenraum üblichen Intensitätsbereich abdecken und inwieweit Konzentrationsunterschiede wahrgenommen werden können.

Die Einzelbewertungen der Prüfer sind für die jeweiligen Substanzen im Folgenden als Punktdiagramme in *pi nach Kategorienskala* dargestellt. Diese Darstellung erhebt nicht den Anspruch direkt mit der Acetonskala der ISO 16000-28 zu korrelieren, was bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden muss (vgl. Kapitel 4.6.2). Die grauen Linien geben dabei die rechnerischen Sollwerte (siehe Tabelle 4.2 in Kapitel 4.4) und gestrichelte rote Linien die Trendlinien der gemittelten Einzelbewertungen an, die folgend als Mittelwerttrendlinien bezeichnet werden. Offensichtliche Ermüdungs- und Adaptationserscheinungen der Prüfer wurden bei dieser Darstellung nicht berücksichtigt. Die ermittelten Daten werden in Anlehnung an die übliche Darstellung nach ISO 16000-28 und VDI 4302-1 zusätzlich als Säulendiagramme visualisiert.

Aceton

Die Voreinschätzung des Acetons wurde mit fünf untrainierten Prüfern durchgeführt, deren 67 Einzelbewertungen in Abbildung 5.4 dargestellt sind. Insbesondere die Bewertung des Acetons diente dazu, einen ersten Überblick über die Verwendung der Verbalskala und die Arbeit mit untrainierten Prüfern zu gewinnen. Daher wurden einzelne Konzentrationen mehrfach dargeboten und bewertet, während andere nur von einzelnen Prüfern bewertet wurden. Der Anstieg der Mittelwerttrendlinie (rot gestrichelte Linie) liegt auf Basis der Bewertungen mit untrainierten Prüfern und unter Verwendung der Verbalskala mit $0,02 \text{ pi}/(\text{mg}/\text{m}^3)$ deutlich unterhalb des Anstieges von $0,05 \text{ pi}/(\text{mg}/\text{m}^3)$, wie er entsprechend der Normvorgaben [DIN ISO 16000-28 2012; VDI 4302-1 2015] sein sollte (graue Linie). Unterhalb von $130 \text{ mg}/\text{m}^3$ liegen die Bewertungen der untrainierten Prüfer höher und oberhalb von $130 \text{ mg}/\text{m}^3$ niedriger als berechnet. Das Bestimmtheitsmaß der Mittelwerttrendlinie R^2 beträgt 0,67.

Die maximal dargebotene Konzentration von $320 \text{ mg}/\text{m}^3$ bewerteten die untrainierten Prüfer mit durchschnittlich 9,6 pi. Die höchste Einzelbewertung bei dieser Konzentration lag bei 12,5 pi, während die niedrigste bei 6 pi lag.

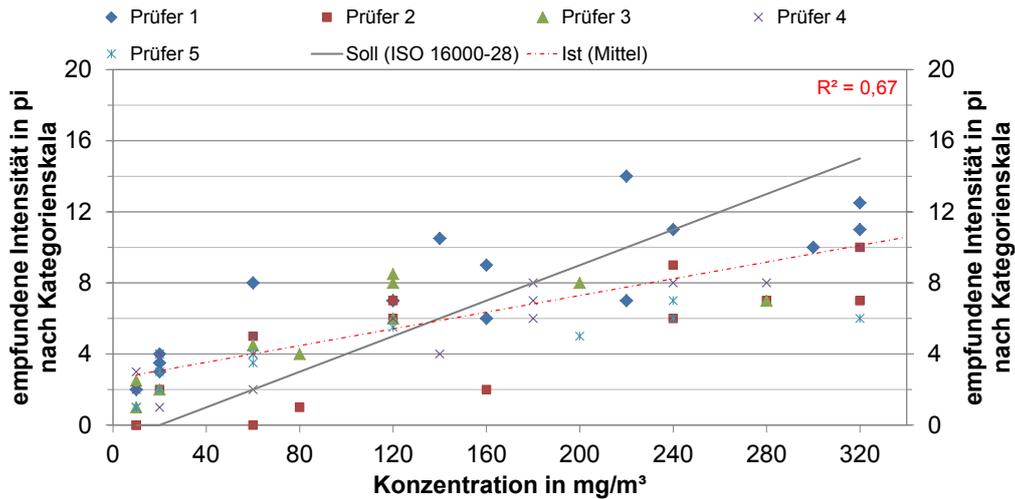


Abbildung 5.4 Einzelbewertungen der empfundenen Intensität von Aceton mithilfe fünf untrainierter Prüfer und Kategorienskala.

Werden die ermittelten Daten als Säulendiagramm aufgetragen, ergibt sich Abbildung 5.5. Diese beinhaltet ausschließlich Konzentrationsstufen, für die mindestens vier der fünf teilnehmenden Prüfer eine Einzelbewertung abgegeben hatten. Die Höhe der Balken gibt den Mittelwert der jeweils vier bis fünf Einzelbewertungen je abgebildeter Konzentrationsstufe an. Die transparenten Boxen geben das 90 %-Konfidenzintervall und senkrechte Linien die Standardabweichung der Messungen an. Die 90 %-Konfidenzintervalle liegen für die Bewertungen mit untrainierten Prüfern ausnahmslos unter 2,0 pi.

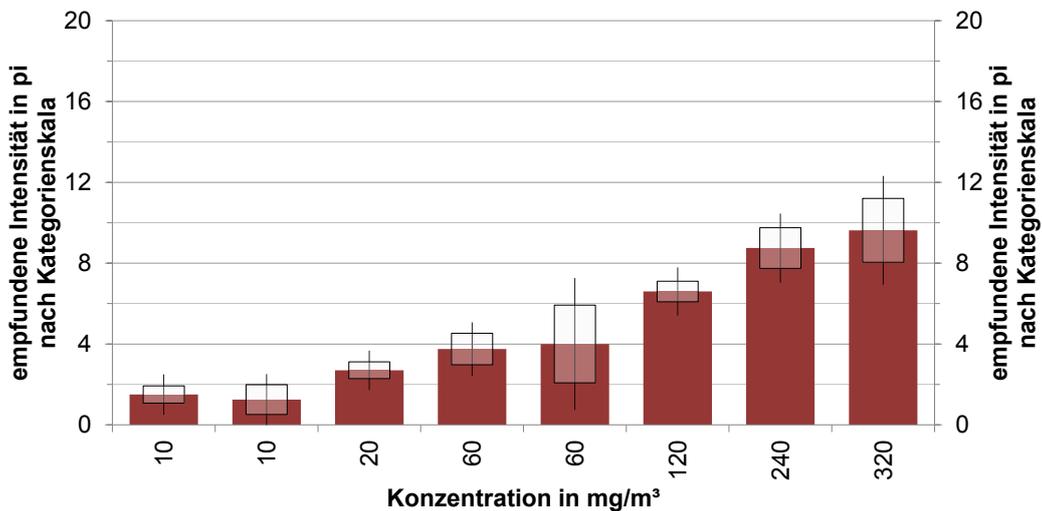


Abbildung 5.5 Bewertung der empfundenen Intensität von Aceton mit untrainierten Prüfern (n=4 bis 5).

Es wird klar, dass untrainierte Prüfer unter Verwendung der verbalen Beschreibungen der Kategorienskala bzw. der zusätzlichen subjektiv-bildlichen Charakterisierungen (siehe Tabelle 4.4 in Kapitel 4.6.2) die Acetonskala bis 15 pi nicht hinreichend abdecken. Keine der dargebotenen Konzentrationen rief eine Reaktion hervor, die analog zum *sofortigen Verlassen*

des Raumes entsprechend der Verbalskala geführt hätte. Eine Acetonkonzentration von 320 mg/m^3 ist daher keinem *extrem starken* Geruch gleichzusetzen. Trotzdem erscheint diese Verbalskala ausreichend geeignet, um festzustellen, ob die gewählten Konzentrationsbereiche im Innenraum übliche Geruchsintensitäten abdecken und unterschiedliche Konzentrationsstufen unterscheidbar sind. Es zeigt sich außerdem, dass hier möglicherweise ein psychologisches Phänomen, nach welchem Prüfer die Randbereiche einer Skala meiden [Spiess & Fitzner 1999; Wargocki & Fanger 1999] und eher zu mittleren Bewertungen tendieren, zugrunde liegt. Am Fraunhofer Wilhelm-Klauditz-Institut wurden Untersuchungen zur Wahrnehmung von Aceton durchgeführt, die einen sigmoiden Zusammenhang zwischen Acetonkonzentration und empfundener Intensität aufweisen [Salthammer et al. 2016a; Salthammer et al. 2016b]. Zwischen 4 und 10 pi ist der Zusammenhang nahezu linear. In den Randbereichen der Skala weisen sowohl die Messungen des WKI, als auch die Bewertungen mit untrainierten Prüfern Über- bzw. Unterbewertungen auf. Vor dem Hintergrund, dass bei diesen Untersuchungen (mit trainierten Prüfern) ein Direktvergleich unbekannter mit bekannten Acetonkonzentrationen stattfand, muss ein psychologischer Effekt bezüglich der Skalenrandbereiche in Betracht gezogen werden.

n-Butanol

Für die Vorabestufung des n-Butanols wurden sieben untrainierte Prüfer eingesetzt, deren 49 Einzelbewertungen in Abbildung 5.6 dargestellt sind. Der Konzentrationsbereich zwischen $0,1$ und 1 mg/m^3 umfasst rechnerisch 0 bis 10 pi. Die resultierenden mittleren Bewertungen liegen zwischen 2,1 und 9,0 pi. Die maximalen Abweichungen der Einzelbewertungen der Prüfer liegen innerhalb dargebotener Konzentrationsstufen zwischen 4,5 und 12,5 pi und betragen im Mittel 8,6 pi.

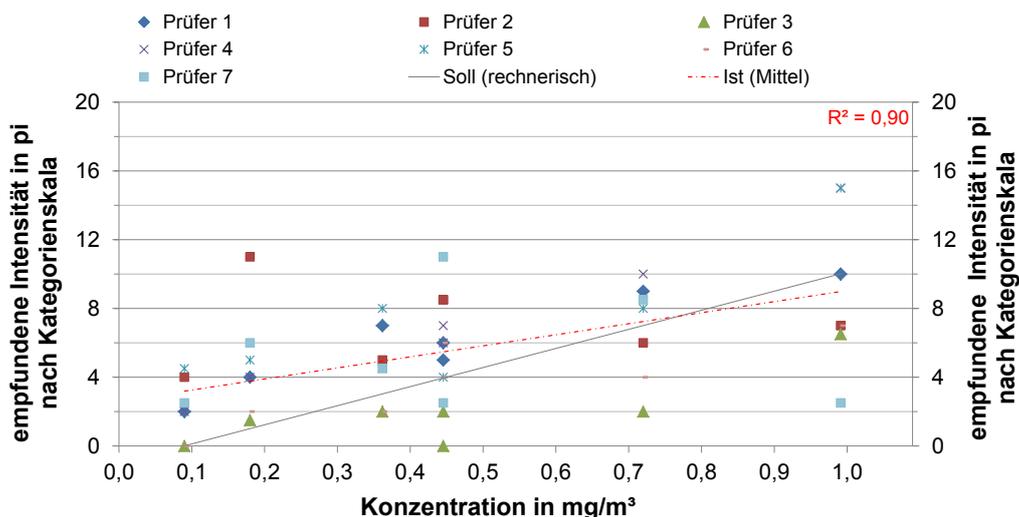


Abbildung 5.6 Einzelbewertungen der empfundenen Intensität von n-Butanol mithilfe sieben untrainierter Prüfer und Kategorienskala.

Die dargebotenen Konzentrationen sind mit unter 1 mg/m^3 verhältnismäßig gering und eine saubere Differenzierung der einzelnen Konzentrationsstufen mit dem verwendeten PID (siehe

Kapitel 2.3.2 und 4.3) war aufgrund der vorhandenen Schwankungen, bedingt auch durch die verwendete Spritzenpumpe (siehe Kapitel 5.1.1 und Anhang C), nicht möglich.

Die Prüfergebnisse sind als Balkendiagramm in Abbildung 5.7 dargestellt. Die 90 %-Konfidenzintervalle betragen mit Ausnahme der Bewertungen bei 0,09 und 0,36 mg/m³ über 2,0 pi. Die maximal dargebotene Konzentration von 0,99 mg/m³ entspricht rechnerisch 10 pi. Die Prüfer bewerteten diese Konzentration im Mittel mit 9 pi. Für Bewertungen mit trainierten Prüfern wird daher zunächst der berechnete Bereich von 0,09 bis 1,44 mg/m³ verwendet, um den kompletten Bereich bis 15 pi abzudecken (siehe Kapitel 5.1.3.2).

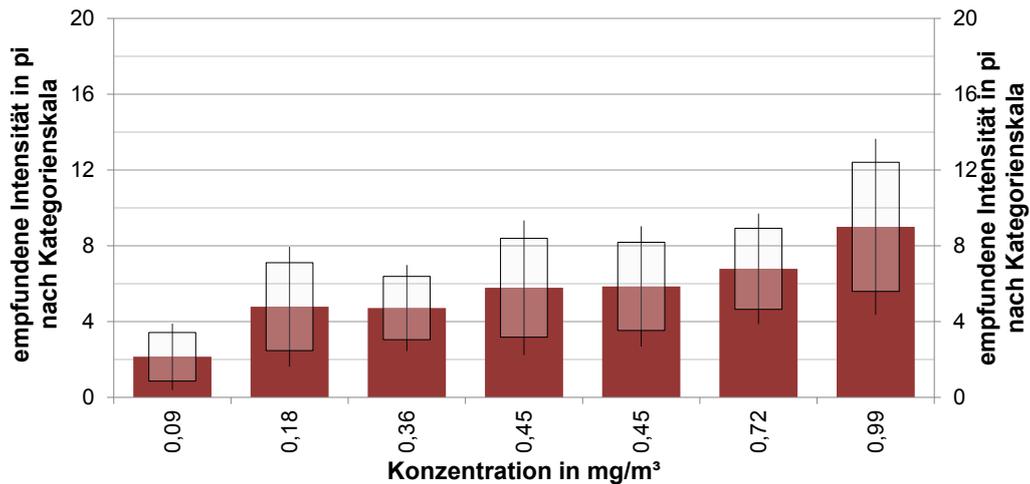


Abbildung 5.7 Bewertung der empfundenen Intensität von n-Butanol mit untrainierten Prüfern (n=7).

Aufgrund der Schwankungen sowohl in der Generierung als auch in der Prüferbewertung eignet sich n-Butanol, insbesondere unter Verwendung des Darbietungssystems (siehe Kapitel 4.5.3), nicht als Referenzsubstanz. Zur Absicherung dieser Annahme wurde n-Butanol den Prüfern zumindest an den ersten beiden Instituten A und B dargeboten (siehe Kapitel 5.1.3.2).

2-Butanon

Für 2-Butanon wurden Konzentrationen zwischen 0,9 und 13,9 mg/m³ dargeboten, die rechnerisch den Bereich zwischen 0 und 15 pi abdecken. Die 54 Einzelbewertungen, die für 2-Butanon mit sechs untrainierten Prüfern erfasst wurden, sind in Abbildung 5.8 zusammengestellt. Es ergibt sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen Konzentration und empfundener Intensität. Schwankungen der empfundenen Intensität fallen zumeist geringer aus als bei n-Butanol und betragen im Schnitt 6,1 pi. Die minimalen und maximalen Abweichungen betragen 2 bzw. 11 pi und für die Mittelwerttrendlinie ergibt sich ein Bestimmtheitsmaß von 0,82. Die 90 %-Konfidenzintervalle liegen für fünf der neun dargebotenen Konzentrationsstufen unterhalb der zulässigen 2,0 pi (siehe Abbildung 5.9).

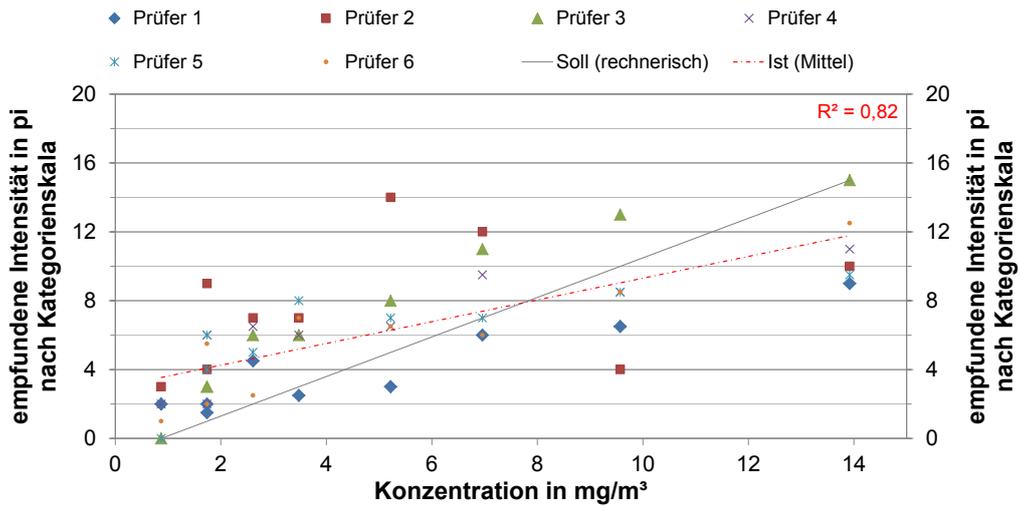


Abbildung 5.8 Einzelbewertungen der empfundenen Intensität von 2-Butanon mithilfe sechs untrainierter Prüfer und Kategorienskala.

Untrainierte Prüfer bewerteten 13,9 mg/m³ im Schnitt mit 11,2 pi. Die 15 pi der Verbalskala konnten mit der der höchsten dargebotenen Konzentrationen nicht erreicht werden. Als Folge wurden die Konzentrationen der folgenden Praxisversuche mit trainierten Prüfern teilweise erhöht (siehe Kapitel 5.1.3.2).

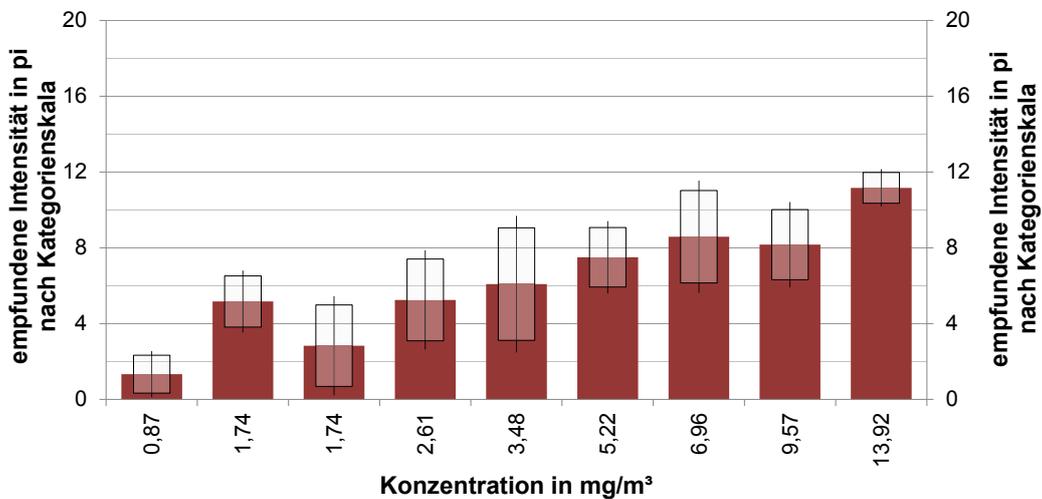


Abbildung 5.9 Bewertung der empfundenen Intensität von 2-Butanon mit untrainierten Prüfern (n=6).

Ethylacetat

Für Ethylacetat wurden mit sechs untrainierten Prüfern 48 Einzelbewertungen erfasst. Die Schwankungen innerhalb der Konzentrationsstufen sind mit einer Ausnahme bei 16,9 mg/m³ vergleichsweise gering und liegen im Schnitt bei 4,7 pi. Der dargebotene Konzentrationsbereich liegt zwischen 2,4 und 31,3 mg/m³ und entspricht rechnerisch 0 bis 12 pi. Die Mittelwerttrendlinie weicht überwiegend weniger als 2 pi von der Berechnungsgrundlage ab und weist mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,89 eine gute Korrelation zwischen empfundener

Intensität und dargebotener Konzentration auf. Bei 31,3 mg/m³ wurde eine durchschnittliche Bewertung von 11,9 pi erreicht. Um den kompletten Bereich bis 15 pi abzudecken, wurde für die Bewertung mit trainierten Prüfern der Konzentrationsbereich wenigstens bis zu den für 15 pi errechneten 38,6 mg/m³ erweitert.

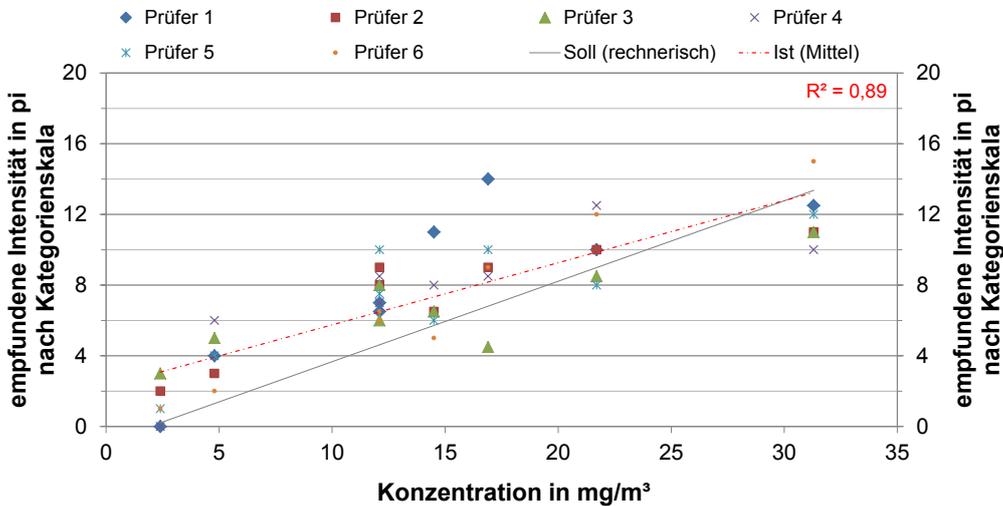


Abbildung 5.10 Einzelbewertungen der empfundenen Intensität von Ethylacetat mithilfe sechs untrainierter Prüfer und Kategorienskala.

Für sieben der acht Konzentrationsstufen liegt das 90 %-Konfidenzintervall deutlich unterhalb von 2,0 pi. Lediglich für 16,9 mg/m³ überschreitet es diese Grenze (siehe Abbildung 5.11). Die geringen Schwankungen innerhalb einzelner Messreihen deuten darauf hin, dass Ethylacetat gut zu bewerten ist und sich als Referenzsubstanz eignen könnte.

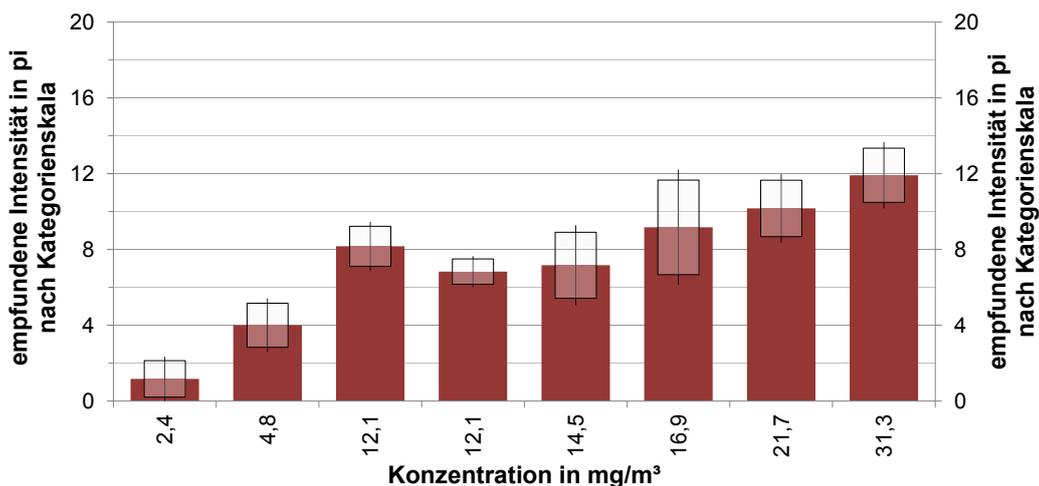


Abbildung 5.11 Bewertung der empfundenen Intensität von Ethylacetat mit untrainierten Prüfern (n=6).

3-Methyl-2-butanon

3-Methyl-2-butanon wurde mit sechs Prüfern in 48 Einzelbewertungen eingestuft, welche in Abbildung 5.12 zusammengestellt sind. Die Schwankungsbreiten einzelner Konzentrationsstufen liegen zwischen 4 und 7 pi und betragen im Mittel 5,4 pi. Sie liegen damit in einem vergleichsweise geringen Bereich. Die Mittelwerttrendlinie weist ein Bestimmtheitsmaß von 0,96 auf und liegt bis zur maximal dargebotenen Konzentration von 25,1 mg/m³ überwiegend oberhalb des rechnerischen Sollwertes. Diese Konzentration entspricht rechnerisch 12,9 pi und wurde von den untrainierten Prüfern mit durchschnittlich 12,7 pi bewertet.

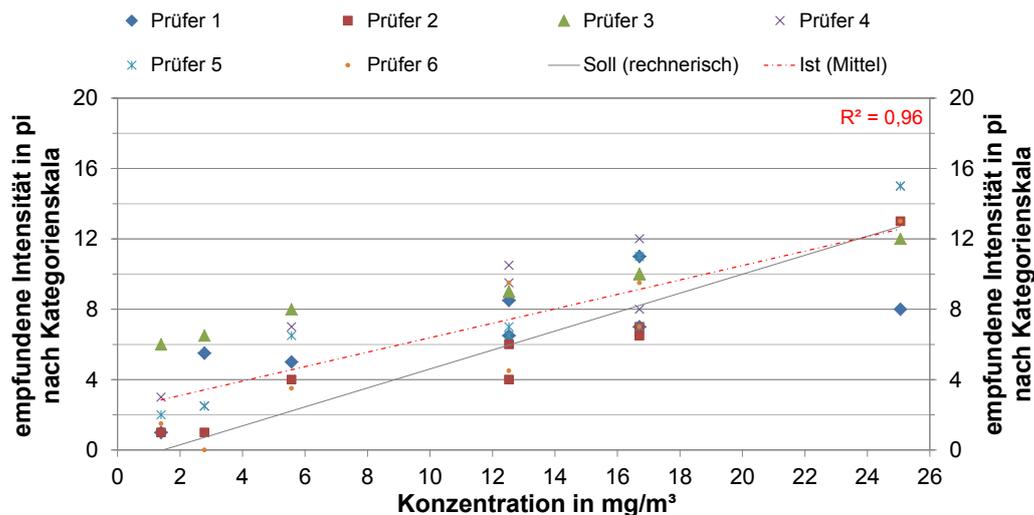


Abbildung 5.12 Einzelbewertungen der empfundenen Intensität von 3-Methyl-2-butanon mithilfe sechs untrainierter Prüfer und Kategorienskala.

Die Prüferbewertungen sind in der folgenden Abbildung 5.13 als Balkendiagramme aufgetragen. Die 90 %-Konfidenzintervalle liegen mit Ausnahme der Konzentrationen 2,8 mg/m³ und 25,1 mg/m³ unterhalb von 2,0 pi. Da die gemittelten Prüferbewertungen im Schnitt weniger als 2 pi von den berechneten Sollwerten abweichen und die Übereinstimmung der empfundenen Intensität bei 25,1 mg/m³ sehr gut ist, wird für die Bewertungen mit trainierten Prüfern vom berechneten Konzentrationsbereich bis 28,8 mg/m³ ausgegangen. Aufgrund der geringen Schwankungen und des guten Bestimmtheitsmaßes kann angenommen werden, dass sich 3-Methyl-2-butanon als Referenzsubstanz eignet.

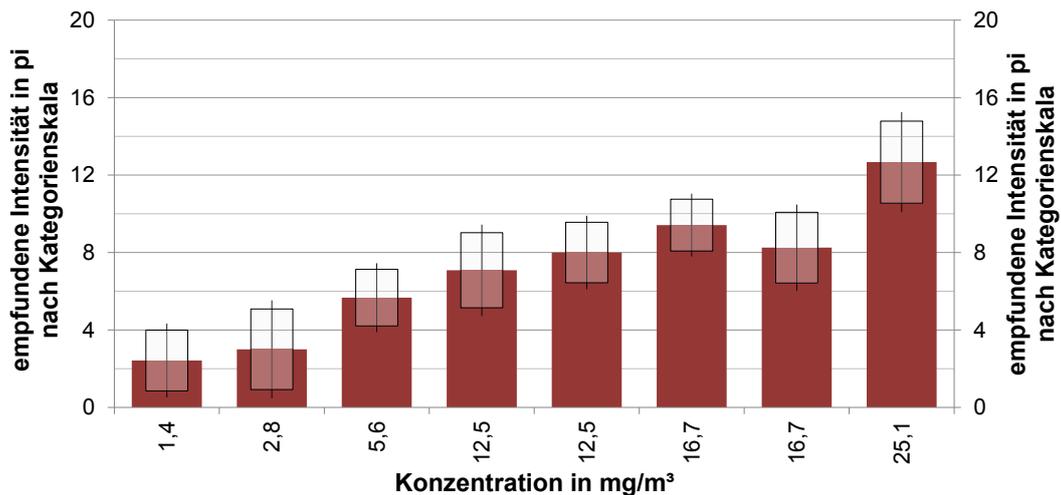


Abbildung 5.13 Bewertung der empfundenen Intensität von 3-Methyl-2-butanon mit untrainierten Prüfern (n=6).

Die dargestellten Substanzbewertungen wurden auf Basis der tentativen Verbalskala (siehe Tabelle 4.4 in Kapitel 4.6.2) durchgeführt. Sie dienen einer Orientierung, ob die tatsächliche Korrelation zwischen Konzentration und empfundener Intensität der rechnerischen Vorlage aus Kapitel 4.4 entspricht. Für n-Butanol, 2-Butanon und Aceton ergaben sich Schnittpunkte der Mittelwerttrendlinien mit der Sollwertlinie im mittleren dargebotenen Konzentrationsbereich. Im geringeren Konzentrationsbereich wurden die Konzentrationen über- und im höheren Bereich unterbewertet. Ethylacetat und 3-Methyl-2-butanon wiesen im dargebotenen Bereich überwiegend Differenzen von unter 2 pi zwischen Soll- und Istwerten auf. Im Rahmen der weiteren Charakterisierung mit trainierten Prüfern und Vergleichsmaßstab (siehe Kapitel 5.1.3) wurden die Konzentrationsbereiche bei Bedarf angepasst, um nach Möglichkeit mit allen Substanzen die komplette Skala bis 15 pi entsprechend der ISO 16000-28 abzudecken.

Die Ergebnisse der Bewertungen mit untrainierten Prüfern auf Grundlage der Verbalskala korrelierten nur teilweise mit den Werten, die sich aus der Berechnungsgrundlage (siehe Kapitel 4.4) erwarten ließen. Neben der Berechnungsgrundlage können außerdem die bildhaften Beschreibungen, welche die Verbalskala ergänzen, auf die Ergebnisse Einfluss gehabt haben. Inwieweit diese Beschreibungen mit der tatsächlichen Empfindungsstärke der hinterlegten Acetonkonzentrationen übereinstimmen, die auf Basis der pi-Skala nach ISO 16000-28 gewählt wurden, wurde aufgrund der tentativen Verwendung nicht eingehender untersucht. Da eine Acetonkonzentration von 320 mg/m³ mit untrainierten Prüfern und Verbalskala statt mit 15 pi im Mittel lediglich mit 10 pi bewertet wurde, kann davon ausgegangen werden, dass die tentativ angenommene Korrelation einer Überarbeitung bedarf. Werden das 90 %-Konfidenzintervall und die ermittelten Bestimmtheitsmaße als Qualitätsmerkmale herangezogen, sind die Bewertungen der wenigen untrainierten Prüfer, insbesondere auch in Anbetracht ihrer Unerfahrenheit, dennoch für alle Substanzen als gut einzuschätzen.

Für n-Butanol zeichnete sich ab, dass mit dem verwendeten Darbietungssystem keine ausreichend genaue Generierung möglich ist und die beobachteten Schwankungen dadurch

verursacht werden. Weiterhin schien das n-Butanol zu merklichen Adaptationseffekten zu führen.

Die mit durchschnittlich 4,7 pi gering ausfallenden Schwankungen der Ethylacetatbewertungen weisen darauf hin, dass sowohl die Darbietung der Konzentrationen, als auch die Einstufung durch die Prüfer vielversprechend ist. 3-Methyl-2-butanon weist mit im Mittel 5,4 pi ebenfalls eher moderate Abweichungen der Einzelbewertungen untereinander auf. Aceton unterliegt ebenso geringen Schwankungen innerhalb einzelner Konzentrationsstufen. Für 2-Butanon liegen die Ergebnisse in einem mittleren Bereich. Die Eignung der getesteten Substanzen als Referenzen wurde auf Basis dieser Ergebnisse mit trainierten Prüfern und Acetonvergleichsmaßstab im folgenden Kapitel 5.1.3 überprüft.

5.1.3 Charakterisierung generierter Modellsubstanz-Luft-Gemische mit Vergleichsmaßstab und trainierten Prüfern

5.1.3.1 Überblick

In der Vorabestufung der Substanzen mit untrainierten Prüfern und Kategorienskala wurden die rechnerisch ermittelten Konzentrationsbereiche auf ihre Eignung hin überprüft. Die gewonnenen Erkenntnisse dienen im Folgenden als Grundlage für die Charakterisierung mit trainierten Prüfern und Vergleichsmaßstab. Konnte mit diesen Konzentrationen und unter Verwendung des Acetons als Referenzsubstanz die pi-Skala von 0 bis 15 pi entsprechend der ISO 16000-28 nicht vollständig abgedeckt werden, wurde der Konzentrationsbereich in Abhängigkeit der zeitlichen Kapazitäten vor Ort angepasst. Eine explizite Untersuchung der geringeren Konzentrations- und Intensitätsbereiche wurde nicht vorgenommen, da im Sinne des Verbraucherschutzes vor allem die mittleren und höheren Intensitätsbereiche von Interesse sind. Untersucht wurden n-Butanol, 2-Butanon, Ethylacetat, 3-Methyl-2-butanon und Aceton. Da sich die Generierung von n-Butanol bereits in den Vorversuchen als schwierig darstellte, wurde es zur weiteren Überprüfung ausschließlich an den ersten beiden Instituten A und B untersucht. Alle weiteren Substanzen wurden unter Praxisbedingungen an den vier Instituten A bis D geprüft und die Ergebnisse im folgenden Kapitel 5.1.3.2 aufgeführt. Anschließend wurden die Bewertungen am Institut C unter eigener Leitung wiederholt (siehe Kapitel 5.1.3.3), um auftretende Probleme zu analysieren. Alle Einzelbewertungen der Prüfer sind in Anhang D.1 tabellarisch dargestellt. Eine Zusammenstellung der Anzahl an durchgeführten Bewertungen und deren mittlerer Streuung kann nach Instituten aufgeschlüsselt dem Anhang D.2 entnommen werden.

Die Auswertung der ermittelten Daten erfolgte wie bereits in den Ringversuchen, nach der in Kapitel 3.2 beschriebenen Normauswertung. Aufgrund der zeitlichen und organisatorischen Bedingungen an den vier Prüfinstituten vor Ort, war die Bewertung von zwei Acetonkonzentrationen zur Prüferkalibrierung (vgl. Kapitel 4.6.3) nicht immer möglich. Daher wurden Regeln für den Umgang mit diesen Kalibrierdaten festgelegt. Bei der Durchführung der Kalibrierung mit zwei Acetonkonzentrationen mussten die Prüfer beide Konzentrationen korrekt eingeordnet haben, während bei der Durchführung mit einer Acetonkonzentration nur diese

eine korrekt eingestuft werden musste. War ein Prüfer nicht in der Lage dies zu leisten, wurden seine Bewertungen von der Gesamtbewertung ausgenommen. Wurde keine Acetonkalibrierung durchgeführt, gelten automatisch alle Prüfer, im Sinne der Normauswertung, als unqualifiziert. Ebenfalls wurden Messreihen, die das 90 %-Konfidenzintervall überschreiten, aus der Gesamtbewertung ausgenommen.

Bei dieser Normauswertung kam es zum Ausschluss einer Vielzahl von Prüfern und die Anzahl qualifizierter Messreihen sank so weit, dass aus den verbleibenden Daten keine Aussagen über die empfundene Intensität der Proben mehr abgeleitet werden konnten (siehe Abbildungen im Anhang D.3). Außerdem bietet diese Methode keine Möglichkeit einzelne Ausreißer auszunehmen, was insbesondere bei kleinen Prüfergruppen um acht Prüfer problematisch sein kann. Weicht nur ein Wert deutlich vom Rest der Bewertungen ab, kann das 90 %-Konfidenzintervall dadurch bereits über $2,0 \pi$ liegen und somit die komplette Messreihe disqualifizieren. Um einer subjektiven Identifikation von Ausreißern, zur Einhaltung des geforderten 90 %-Konfidenzintervalls durch Prüfleiter vorzubeugen und gleichzeitig vergleichbare und überprüfbare Verhältnisse zu schaffen, wird eine objektive Methode zur Identifikation von Ausreißern benötigt, die bei Eignung auch Eingang in die Normung finden sollte. Klassische Ausreißertests nach Grubbs oder Dean-Dixon beschränken sich auf normalverteilte Daten. Da die Normalverteilung der Daten von Geruchsprüfungen vielfach diskutiert und angezweifelt wurde [UBA 2015; Salthammer et al. 2016b; Salthammer et al. 2016c], werden diese Tests nicht angewendet.

Als unabhängiges Verfahren bietet sich die Verwendung einer Boxplot-Auswertung an, die mit Einheiten wie dem 1. Quartil, dem Median, dem 3. Quartil und dem Interquartilsabstand (IQA) ein robustes Verfahren darstellt. Ein gängiges Maß zur Identifikation von Ausreißern ist der 1,5-fache IQA zum 1. und 3. Quartil. Aufgrund der geringen Bandbreite der verwendeten π -Skala (0-15 π), können mit diesem Vorgehen lediglich Werte weit außerhalb dieses Bereiches als Ausreißer identifiziert werden. Um trotzdem auch offensichtliche Ausreißer innerhalb dieses Bereiches als solche zu identifizieren, wird der 1,5-fache IQA anstatt zum 1. und 3. Quartil zum Median betrachtet. Resultierend werden Einzelbewertungen als Ausreißer identifiziert, die eine deutliche Verschiebung der Mittelwerte und der 90 %-Konfidenzintervalle verursachen. Innerhalb von Messreihen, die ohnehin eine starke Schwankung aufweisen, wurden keine Ausreißer identifiziert. Somit kann mit diesem Vorgehen sichergestellt werden, dass ausschließlich „echte“ Ausreißer identifiziert werden. Diese liegen außerhalb der in Formel 5.1 angegebenen Grenzen. Bewährt sich dieses Vorgehen, so kann den Prüfinstituten eine objektive Methode zur Identifizierung von Ausreißern zur Verfügung gestellt werden.

$$Grenze_{min,max} = Median \pm (1,5 \cdot IQA) \quad 5.1$$

Die Betrachtung der Modellsubstanz-Luft-Gemische erfolgte sowohl basierend auf den Rohdaten, als auch auf zwei ausgewerteten Datensätzen. Diese wurde zum einen nach Normvorgaben und zum anderen nach dem beschriebenen Boxplot Kriterium ausgewertet. Alle drei Varianten sind im Anhang D.3 als Punktdiagramme dargestellt und die Einzelbewertungen nach Prüfern aufgeschlüsselt. Den Grafiken kann außerdem die Anzahl

qualifizierter und unqualifizierter Prüfer und Messreihen entnommen werden. Die Mittelwerttrendlinie der Bewertungen wird durch einen Bereich von ± 2 pi ergänzt. Da die Auswertung nach Normvorgaben zumeist in einer zu geringen Anzahl von Prüfern und qualifizierten Messreihen resultiert, ist eine sinnvolle Auswertung oft nicht möglich. Die folgende Betrachtung beschränkt sich daher auf die Rohdaten und die Datensätze nach Auswertung mit Boxplot Kriterium. Eine vollständige grafische Darstellung der Messdaten erfolgt in Anhang D.3.

Die Prüfergebnisse wurden auf eine lineare und logarithmische Korrelation von dargebotenen Konzentrationen und ermittelten empfundenen Intensitäten hin untersucht und die Zusammenhänge grafisch dargestellt. Für die Modellsubstanz-Luft-Gemische wurde für das Weber-Fechner-Gesetz (Formel 5.2) die jeweilige Konstante c auf Basis der zugrunde gelegten Geruchsschwellenwerte (siehe Tabelle 4.1 in Kapitel 4.4) ermittelt. Weiterhin wurde eine optimierte Übereinstimmung zwischen logarithmischer Regression und Weber-Fechner über iterative Anpassung sowohl der Konstante c als auch des Geruchsschwellenwertes vorgenommen.

$$E = c \cdot \log\left(\frac{R_{Subst}}{R_{Subst,GS}}\right) \quad 5.2$$

mit:

E	Empfindung des wahrgenommenen Reizes; hier empfundene Intensität
c	vom dargebotenen Reiz abhängige dimensionslose Konstante
R_{Subst}	variabler Reiz einer Substanz; hier Konzentration der dargebotenen Substanz in mg/m^3
$R_{Subst,GS}$	Reizschwelle; hier die Geruchsschwelle der dargebotenen Substanz in mg/m^3

Bei der Anwendung der linearen und logarithmischen Regression müssen neben dem Wert für das Bestimmtheitsmaß R^2 auch die Anzahl der betrachteten Messungen und mögliche Abweichungen insbesondere in den Randbereichen der dargebotenen Konzentrationen berücksichtigt werden. Andernfalls können fehlerhafte Bewertungen der Korrelationen nicht ausgeschlossen werden. Wurde für die logarithmische Regression ein Bestimmtheitsmaß von $R^2 \geq 0,80$ erreicht und stehen mindestens fünf unabhängige Messreihen zur Verfügung, wurde eine Korrelation mit dem Weber-Fechner-Gesetz vorgenommen.

5.1.3.2 Unter Praxisbedingungen

Aceton

Für die Vorab einschätzung mit untrainierten Prüfern wurde Aceton bis zu einer Konzentration von 320 mg/m³ bzw. 15 pi dargeboten [DIN ISO 16000-28 2012; VDI 4302-1 2015], die mit durchschnittlich 9,6 pi bewertet wurde. In den folgenden Untersuchungen mit trainierten Prüfern wurden zunächst ebenfalls Konzentrationen bis 320 mg/m³ bewertet. Da die Skala auch durch die trainierten Prüfer damit bis 15 pi nicht abgedeckt werden konnte, wurden an den Instituten C und D Konzentrationen bis 420 mg/m³ bzw. 20 pi dargeboten. Weil am Institut D während der Bewertung zu hohe Acetonkonzentrationen am Vergleichsmaßstab gemessen wurden, werden diese Ergebnisse im Folgenden nicht berücksichtigt.

Im Vergleich zu anderen Substanzbewertungen fällt auf, dass ein Großteil der Messreihen ein 90 %-Konfidenzintervall $\leq 2,0$ pi aufweist (siehe Abbildung D.1 im Anhang D.3). An den Instituten B und C war damit keine weitere Bereinigung bzw. Anwendung des Boxplot Kriteriums notwendig, was darauf schließen lässt, dass sich Aceton relativ einheitlich durch trainierte Prüfer bewerten lässt. Gleichwohl wird Aceton auch von trainierten Prüfern nahezu vollständig geringer bewertet als angenommen, wie aus Abbildung 5.14 ersichtlich wird. Für 320 mg/m³ liegen die mittleren Bewertungen zwischen 8,1 pi am Institut C und 10,8 pi am Institut A. Die Erhöhung der Konzentration auf bis zu 420 mg/m³ resultiert in Bewertungen bis 10 pi am Institut C. Die mittleren Schwankungen innerhalb einzelner Messreihen betragen 6,3 pi. Im Einzelfall und überwiegend bei der Bewertung von 320 und 420 mg/m³ betragen die Schwankungen bis 10 und 12 pi.

Die lineare Korrelation zwischen dargebotener Konzentration und empfundener Intensität weist mit Werten zwischen 0,94 und 0,98 sehr gute Bestimmtheitsmaße auf. Augenscheinlich ist jedoch mit Ausnahme der Bewertungen am Institut B zwischen 180 und 240 mg/m³ ein Abflachen dieses Zusammenhangs erkennbar. Der Bereich bis zu diesen Konzentrationen ist hingegen als linear einzustufen, wie auch aktuelle Mittenversuche der HTW Berlin belegen [Hegemann et al. 2017]. Ausgehend von der linearen Regression (siehe Abbildung D.1 im Anhang D.3) müssten zwischen 437 und 723 mg/m³ Aceton dargeboten werden, um eine mittlere Bewertung von 15 pi zu erreichen. Trotz der guten linearen Regression wird für alle Datensätze ebenfalls eine logarithmische Annäherung an das Weber-Fechner-Gesetz vorgenommen. Die ermittelten Werte sind in der folgenden Tabelle 5.3 zusammengestellt. Mit Ausnahme der festen Geruchsschwelle von 20 mg/m³ am Institut B lässt sich für alle Datensätze eine gute Übereinstimmung zwischen logarithmischer Regression der Messwerte und dem Weber-Fechner-Gesetz erzielen.

Aufgrund der durchgehend guten 90 %-Konfidenzintervalle und der geringen mittleren Schwankungen von 6,3 pi für die Rohdaten und 6,0 pi für die Boxplot Daten scheint Aceton gut gerochen und eingestuft werden zu können. Durch des Prüfertraining (vgl. Kapitel 2.2.3.4) sollten die Prüfer jedoch befähigt sein, unbekannte Acetonproben im Abgleich mit dem Acetonvergleichsmaßstab innerhalb von ± 2 pi einzustufen. Trotzdem liegen deutliche Unterbewertungen der empfundenen Intensität vor. Da hierbei identische Gerüche miteinander verglichen wurden und die Geruchsqualität des Acetons an den Darbietungssystemen, mit Ausnahme des Instituts B (siehe Kapitel 4.6.3), deutlich wahrgenommen werden

konnte, ergibt sich als plausibelste Ursache für die Fehlbewertungen ein psychologischer Effekt (vgl. Kapitel 5.1.2), der auch bereits auf Fachkonferenzen [UBA 2015; Salthammer et al. 2016b] diskutiert wurde.

Tabelle 5.3 Annäherung der logarithmischen Regression mithilfe des Weber-Fechner-Gesetzes unter Verwendung vorgegebener und variabler Geruchsschwellenwerte für Aceton.

$$\text{Weber-Fechner-Gesetz } E = c \cdot \log\left(\frac{R_{\text{Subst}}}{R_{\text{Subst,GS}}}\right)$$

Institut	Datensatz	vorgegebene Geruchsschwelle		variable Geruchsschwelle	
		c	R _{Subst,GS} in mg/m ³	c	R _{Subst,GS} in mg/m ³
A	Rohdaten	8,5	20	7,8	16,8
A	Boxplot	8,5	20	7,9	17,0
B	Rohdaten	5,2	20	10,5	59,0
C	Rohdaten	6,8	20	5,8	12,9
D	Rohdaten	5,2	20	7,2	37,7
D	Boxplot	4,5	20	5,4	28,7

Die Mehrheit der Prüfer gab an, dass der Geruch zwar gut wahrzunehmen sei, sie aber Schwierigkeiten hätten, diesen entsprechend der Intensität einzuordnen. Ebenso hatte über die Hälfte der Prüfer das Gefühl, dass sich die Nase an den Geruch gewöhnt, was sich durch die Doppelbelastung mit Aceton durch das Riechen am Vergleichsmaßstab und an der Acetonprobe erklären lässt. Eine Änderung der Geruchsqualität bei unterschiedlichen Konzentrationen wurde von keinem der Prüfer beschrieben und Aceton überwiegend als lösungsmittelartig, blumig und süßlich empfunden. Mit wenigen Ausnahmen konnten die Prüfer die dargebotene Substanz nicht von sich aus als Aceton identifizieren, stimmten nach der Aufklärung der bewerteten Substanz aber zu, Aceton gerochen zu haben. Am Institut B zweifelten die Prüfer auch nach der Auflösung daran, dass es sich bei der dargebotenen Substanz um Aceton gehandelt habe. Als Ursache für diese Wahrnehmung ist der Eigengeruch denkbar, der am Vergleichsmaßstab des Instituts festgestellt werden konnte und der eine Verfälschung der Acetonwahrnehmung bedingen kann.

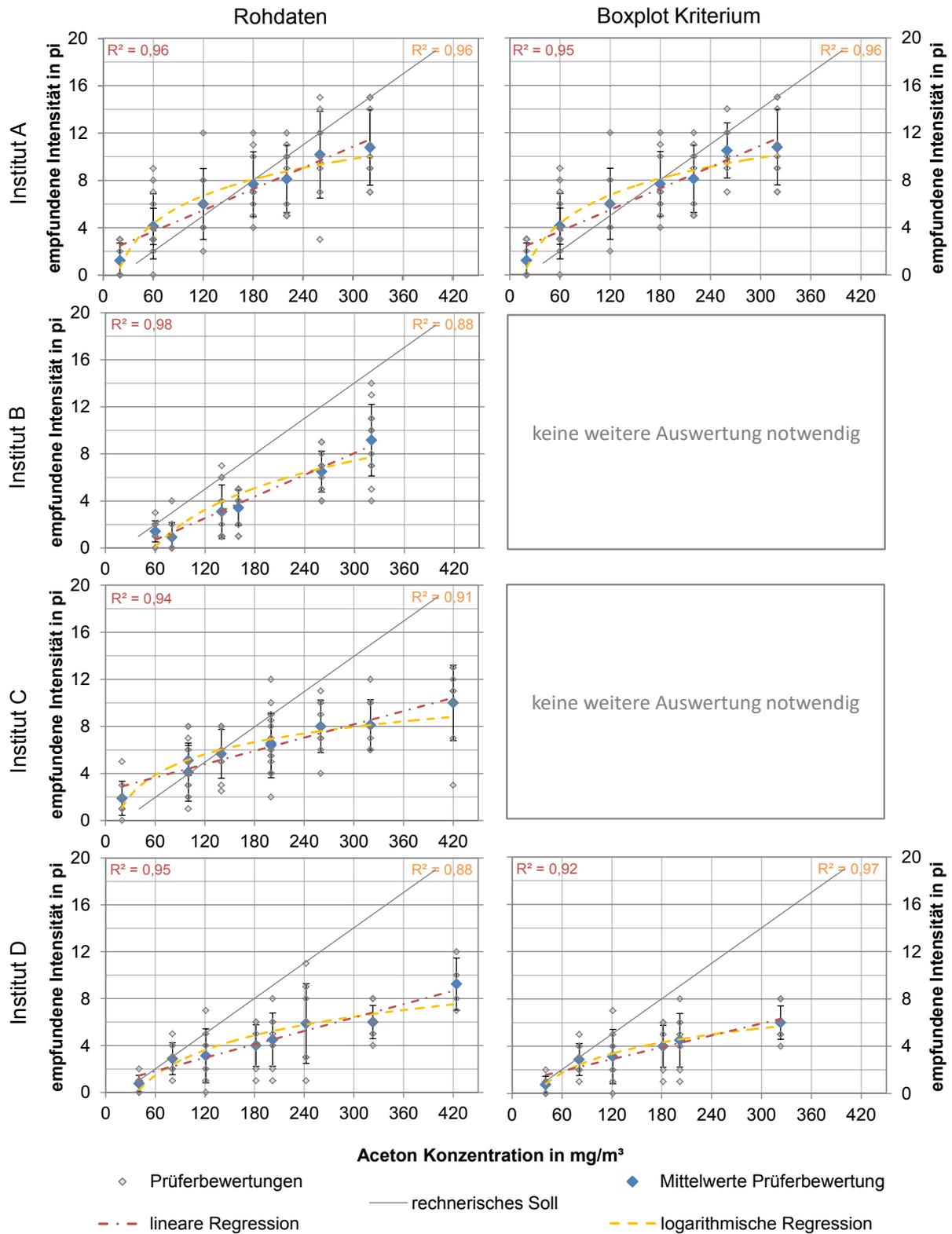


Abbildung 5.14 Aceton: Bewertungen der empfundenen Intensität mit linearer und logarithmischer Regression und Bestimmtheitsmaß R^2 unter Praxisbedingungen.

n-Butanol

In der Vorabbeurteilung mit untrainierten Prüfern wurde n-Butanol bis zu einer maximalen Konzentration von 1 mg/m³ dargeboten, was rechnerisch 10 pi entspricht und mit durchschnittlich 9,0 pi bewertet wurde. Um bei der Bewertung mit trainierten Prüfern die Skala bis 15 pi abzudecken, wurde die Konzentration zunächst auf 1,44 mg/m³ bzw. rechnerisch 15 pi erhöht, die jedoch lediglich mit 8,1 pi bewertet wurden. Im weiteren Verlauf wurde die Konzentration daher auf bis zu 2,23 mg/m³ angehoben. Eine Erhöhung der empfundenen Intensität über 9,2 pi konnte damit allerdings nicht erreicht werden.

Die Prüferindividuelle Bewertungen sind in Abbildung 5.15 zusammengestellt und weisen eine deutliche Streuung der empfundenen Intensität innerhalb einzelner Messreihen auf. Für die Rohdaten liegen diese im Mittel bei 8,8 pi und betragen teils bis 12 pi. Diese Abweichungen spiegeln sich auch in der Anzahl qualifizierter Messreihen wider. Am Institut A weisen zwei von acht und am Institut B keine der vier durchgeführten Messungen ein 90 %-Konfidenzintervall $\leq 2,0$ pi auf. Durch die Anwendung des Boxplot Kriteriums konnten diese auf fünf bzw. eine qualifizierte Messreihe erhöht werden (siehe Abbildung D.2 im Anhang D.3). Die Korrelation zwischen dargebotener Konzentration und empfundener Intensität verläuft für alle Datensätze deutlich flacher als rechnerisch auf Basis einer Geruchsschwelle von 0,09 mg/m³ angenommen. Im errechneten Konzentrationsbereich zwischen 0,09 und 1,44 mg/m³ werden lediglich Intensitäten zwischen 3,7 und 8,4 pi abgedeckt. Bei Erhöhung der maximalen Konzentration um den Faktor 2,4 werden ebenfalls nur 9,2 pi erreicht. Ein linearer Zusammenhang kann mithilfe der ermittelten Daten nicht nachgewiesen werden. Ob sich eine logarithmische Korrelation mit dem Weber-Fechner-Gesetz beschreiben lässt, wird aufgrund des Bestimmtheitsmaßes R² mit 0,8 und der ausreichenden Zahl an Datenpunkten für die Rohdaten des Instituts A geprüft. Ausgehend von der Geruchsschwelle von 0,09 mg/m³ kann die logarithmische Regression der mittleren Bewertungen nicht exakt angenähert werden. Wird für die Geruchsschwelle allerdings ein Wert von 0,04 mg/m³ angenommen, lässt sich der Verlauf mit c = 5,25 exakt abbilden (siehe Tabelle 5.4). Um die Skala bis 15 pi vollständig abdecken zu können, müssen demnach 28,8 mg/m³ dargeboten werden.

Tabelle 5.4 Annäherung der logarithmischen Regression mithilfe des Weber-Fechner-Gesetzes unter Verwendung vorgegebener und variabler Geruchsschwellenwerte für n-Butanol.

$$\text{Weber-Fechner-Gesetz } E = c \cdot \log\left(\frac{R_{\text{Subst}}}{R_{\text{Subst,GS}}}\right)$$

Institut	Datensatz	vorgegebene Geruchsschwelle		variable Geruchsschwelle	
		c	R _{Subst,GS} in mg/m ³	c	R _{Subst,GS} in mg/m ³
A	Rohdaten	7,20	0,09	5,25	0,04

Neben diesen Ergebnissen weisen auch Anmerkungen der Prüfer, dass bereits der zweite Geruchseindruck von n-Butanol als merklich schwächer empfunden wurde, darauf hin, dass n-Butanol generell schwierig einzustufen ist und zu rascher Adaptation führen kann. Zur Überprüfung der Adaptation wurde den Prüfern am Institut B n-Butanol in aufsteigender Konzentration dargeboten. Zwischen jeder Konzentration hatten die Prüfer mindestens fünf

Minuten zur Regeneration ihres Riechsinn. Zunächst wurden 0,63 mg/m³, danach 1,08 mg/m³ und anschließend 1,44 mg/m³ dargeboten. Während die erste Messreihe einen Mittelwert von 3,9 pi ergab, resultierte die Prüfung der zweiten Konzentration in einer empfundenen Intensität von 6,6 pi. Die weitere Steigerung der Konzentration führte zu einer empfundenen Intensität von 4 pi, was die These der Adaptation stützt. Weitere Nachfragen bei den Prüfern, inwieweit der Geruch als angenehm empfunden wurde und gut anhand der Acetonskala eingestuft werden konnte, wiesen keine klaren Tendenzen auf. Ebenso waren sich die Prüfer uneins darüber, ob sich die Geruchsqualität mit steigender Konzentration ändert. Die Prüfer beschrieben n-Butanol als alkoholisch, süß, säuerlich und lackartig.

In Anbetracht der ermittelten Schwankungen sind Aussagen, die sich aus diesen Mittelwerten ableiten lassen, kaum als belastbar anzusehen. Da die Schwankungen sowohl bei dem Einsatz trainierter Prüfer unter Praxisbedingungen als auch bei untrainierten Prüfern der BAM (vgl. Kapitel 5.1.2) auftraten, ist dies ein Hinweis darauf, dass n-Butanol im Konzentrationsbereich zwischen 0,18 und 2,23 mg/m³ nur unzureichend präzise dargeboten und bewertet werden kann (siehe Kapitel 5.1.1). Durch die zusätzliche Adaptation an das n-Butanol wird dieses damit als Referenzsubstanz für die vorgesehene Anwendung ausgeschlossen.

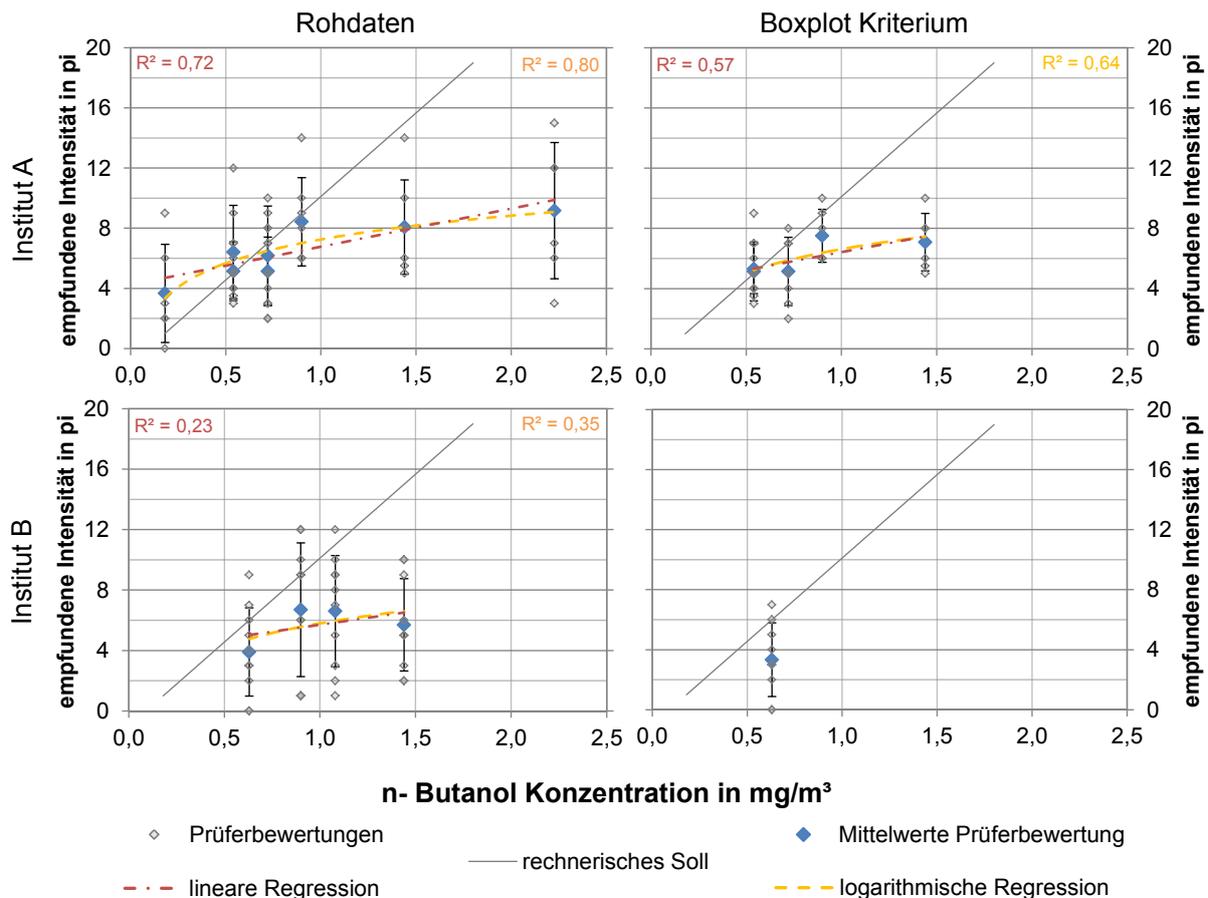


Abbildung 5.15 n-Butanol: Bewertungen der empfundenen Intensität mit linearer und logarithmischer Regression und Bestimmtheitsmaß R² unter Praxisbedingungen.

2-Butanon

In der Vorabestufung von 2-Butanon mit untrainierten Prüfern wurde mit 13,9 mg/m³, die rechnerisch 15 pi entsprechen, eine mittlere empfundene Intensität von 11,2 pi erreicht. Für die Bewertung mit trainierten Prüfern wurden die Konzentrationen daher teilweise bis auf 41,8 mg/m³ angehoben. Die Institute A und B erzielten bei Konzentrationen von 10,4 und 15,1 mg/m³ durchschnittlich 7,0 und 10,5 pi, während Institut C bei 13,92 mg/m³ lediglich 6,7 pi ermittelte. Eine Erhöhung der empfundenen Intensität über 11,5 pi konnte am Institut D auch mit einer Konzentration von 41,8 mg/m³ nicht erzielt werden.

In Abbildung 5.16 sind die Einzelbewertungen aller trainierten Prüfer dargestellt. Sie weisen eine durchschnittliche Schwankung von 7,3 pi innerhalb der Konzentrationsstufen und vereinzelt bis 13 pi auf. Während die Rohdaten von keinem der Institute ausschließlich qualifizierte Messungen mit einem 90 %-Konfidenzintervall $\leq 2,0$ pi aufweisen, wird deren Anzahl durch die Anwendung des Boxplot Kriteriums um bis zu drei Messreihen erhöht (siehe Abbildung D.3 in Anhang D.3). Der Anstieg der linearen Mittelwerttrendlinie aller Messungen ist durchgängig flacher als der rechnerische Verlauf, der ausgehend von 0,87 mg/m³ als Geruchsschwelle bestimmt wurde. Im Querschnitt aller Institute konnte mit Konzentrationen von 0,87 bis 13,9 mg/m³, die rechnerisch 0 bis 15 pi entsprechen, ein Bereich zwischen 1,3 und 9 pi abgedeckt werden. Die Skala bis 15 pi konnte somit nicht hinreichend abgebildet werden.

Mit Ausnahme des Instituts A, das mit vier Konzentrationsstufen einen zu geringen Datenumfang aufweist, ist ein Abflachen der Korrelation zwischen Konzentration und Intensität ab etwa 10 mg/m³ zu beobachten, was gegen einen linearen Zusammenhang im relevanten Bereich spricht. Eine logarithmische Annäherung nach dem Weber-Fechner-Gesetz wird für die Rohdaten des Instituts D und die Boxplot Daten der Institute C und D vorgenommen. Ausgehend von einer Geruchsschwelle von 0,87 mg/m³ lässt sich für keinen der Datensätze eine Übereinstimmung mit der logarithmischen Regression der Mittelwerte erreichen. Durch Variation des Schwellenwertes lassen sich die logarithmischen Verläufe jedoch ideal durch das Weber-Fechner-Gesetz annähern (siehe Tabelle 5.5). Eine Geruchsschwelle von 0,07 mg/m³ am Institut C ist im Zuge der durchgeführten Versuche nicht plausibel. Ausgehend von den am Institut D ermittelten Daten müssten zwischen 94 und 118 mg/m³ 2-Butanon dargeboten werden, um eine mittlere Bewertung von 15 pi zu erreichen.

Tabelle 5.5 Annäherung der logarithmischen Regression mithilfe des Weber-Fechner-Gesetzes unter Verwendung vorgegebener und variabler Geruchsschwellenwerte für 2-Butanon.

$$\text{Weber-Fechner-Gesetz } E = c \cdot \log\left(\frac{R_{\text{Subst}}}{R_{\text{Subst,GS}}}\right)$$

Institut	Datensatz	vorgegebene Geruchsschwelle		variable Geruchsschwelle	
		c	R _{Subst,GS} in mg/m ³	c	R _{Subst,GS} in mg/m ³
C	Boxplot	6,05	0,87	2,81	0,07
D	Rohdaten	5,33	0,87	7,50	1,18
D	Boxplot	5,25	0,87	6,33	0,94

Die Prüferbefragungen ergaben, dass über 85 % der Prüfer den dargebotenen Geruch als gut wahrnehmbar einstufen. Inwieweit der Geruch als angenehm empfunden wurde, er leicht entsprechend der Acetonskala einzustufen war oder eine Änderung der Geruchsqualität mit der Variation der Konzentration einherging, konnte von den Prüfern nicht einheitlich beantwortet werden. Ebenso waren sich die Prüfer uneins darüber, ob sie eine Adaptation an den Geruch feststellen konnten. 2-Butanon wurde als süßlich, fruchtig, aromatisch, buttrig, unangenehm und esterartig beschrieben.

Sollte sich die komplette Skala bis 15 pi reproduzierbar in Abhängigkeit der ermittelten Korrelation nach dem Weber-Fechner-Gesetz beschreiben lassen, so könnte sich 2-Butanon als gut wahrnehmbare Substanz und aufgrund der vergleichsweise geringen Schwankungen als Referenz eignen.

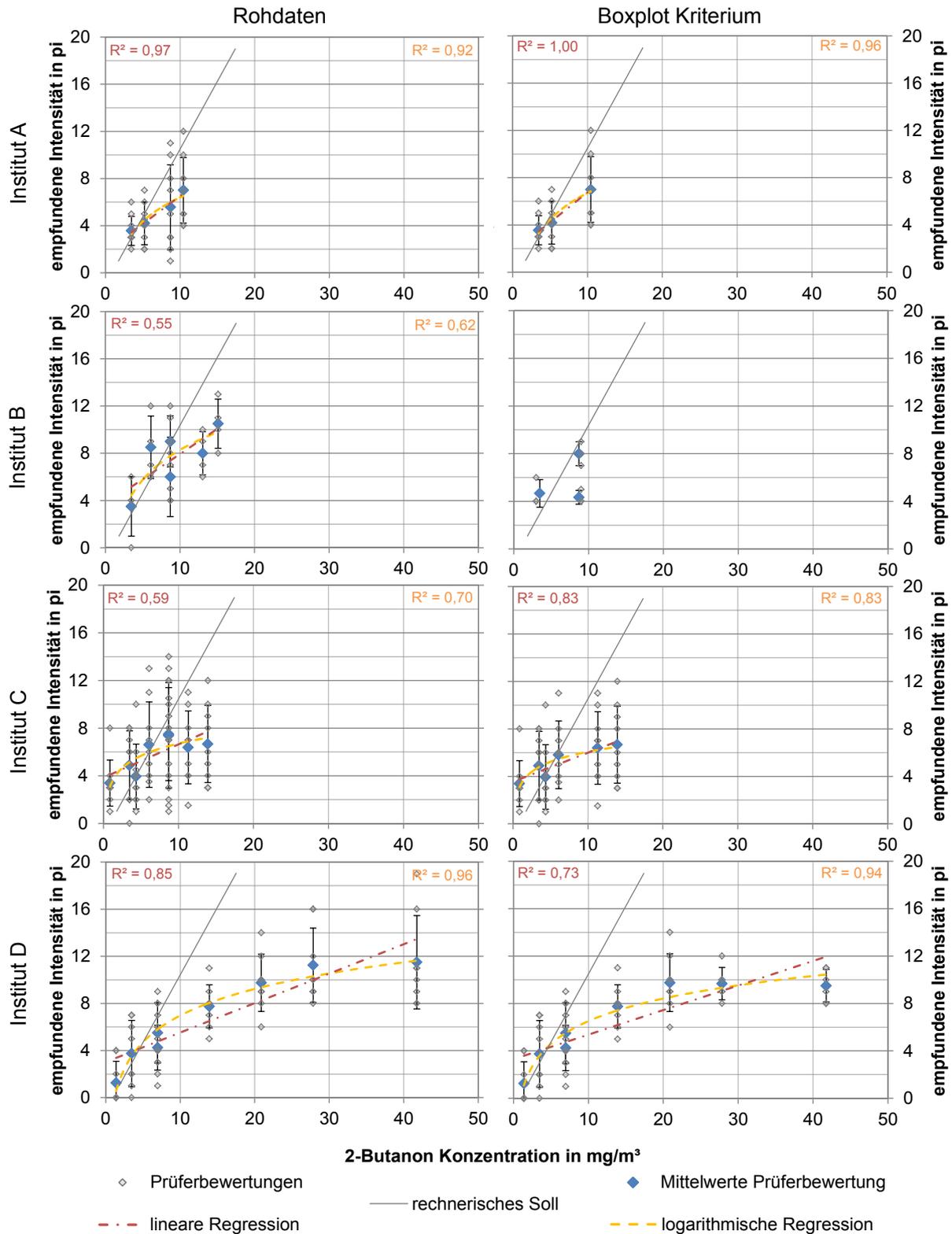


Abbildung 5.16 2-Butanon: Bewertungen der empfundenen Intensität mit linearer und logarithmischer Regression und Bestimmtheitsmaß R^2 unter Praxisbedingungen.

Ethylacetat

Untrainierten Prüfern wurden im Zuge der Vorab einschätzung Konzentrationen zwischen 2,4 und 31,3 mg/m³ Ethylacetat dargeboten, die rechnerisch 0 bis 13,2 pi entsprechen. Sie bewerteten diese mit empfundenen Intensitäten zwischen 1,2 und 11,9 pi. Mit trainierten Prüfern des Instituts B wurden 31,3 mg/m³ mit 11,3 pi bewertet. An allen weiteren Instituten wurden höhere Konzentrationen dargeboten, die sehr unterschiedlichen Bewertungen hervorbrachten. Am Institut A wurden maximal 38,6 mg/m³ dargeboten, die rechnerisch 15 pi entsprechen und mit 10,3 pi bewertet wurden. Am Institut C konnten für 50,6 mg/m³ 8,5 pi und am Institut D für 81,6 mg/m³ lediglich 8,8 pi ermittelt werden. Dieses uneinheitliche Bild spiegelt sich auch in den Schwankungen einzelner Messreihen wider, die durchschnittlich 8,7 pi und im Einzelfall bis 13 pi betragen. Insgesamt wurden an allen vier Instituten 27 Messreihen durchgeführt, von denen 13 ein 90 %-Konfidenzintervall $\leq 2,0$ pi aufweisen. Nach der Auswertung mit dem Boxplot Kriterium erfüllen hingegen 23 der 27 Messreihen diese Anforderung. Für den gesamten dargebotenen Bereich zwischen 2,4 und 81,6 mg/m³ konnten Intensitäten zwischen 1,5 und 11,3 pi abgedeckt werden.

Die Einzelbewertungen der Prüfer für alle dargebotenen Konzentrationsstufen sind in Abbildung 5.17 zusammengestellt. Die lineare Korrelation zwischen dargebotener Konzentration und empfundener Intensität verläuft durchgängig flacher als rechnerisch ermittelt. Dabei weisen die linearen Regressionen Bestimmtheitsmaße von 0,87 bis 0,95 auf, sodass ein überwiegend linearer Zusammenhang angenommen werden kann. Insbesondere Institut B weist eine hohe Übereinstimmung mit der Berechnungsgrundlage auf. Da diese allerdings nur auf drei Konzentrationsstufen basiert, von denen zwei ein 90 %-Konfidenzintervall über 2,0 pi aufweisen, sind die Ergebnisse nicht als verlässlich einzustufen. Wird dennoch die lineare Regression der Institutsbewertungen für die Abschätzung des benötigten Konzentrationsbereiches zur Erreichung von 15 pi verwendet, so müssen zwischen 43,9 (Institut B) und 133,8 mg/m³ (Institut D) dargeboten werden (siehe Abbildung D.4 in Anhang D.3).

Die Bewertungen der empfundenen Intensitäten weisen jedoch augenscheinlich insbesondere an den Instituten C und D ein Abflachen auf. Um hier ein deutlicheres Bild zu erhalten, sollten weitere Bewertungen im höheren Konzentrationsbereich vorgenommen werden. Da die Institute A, C und D neben einer ausreichenden Anzahl an Datenpunkten auch Bestimmtheitsmaße $\geq 0,8$ aufweisen (mit Ausnahme der Boxplot Daten am Institut D), wird für diese eine logarithmische Regression vorgenommen und mit dem Weber-Fechner-Gesetz angenähert (siehe Tabelle 5.5). Für die Rohdaten des Instituts D können die logarithmische Regression und das Weber-Fechner-Gesetz mit der zuvor angenommenen Geruchsschwelle von 2,41 mg/m³ und einer Konstante $c = 5,6$ in Übereinstimmung gebracht werden.

Mit variabler Geruchsschwelle lässt sich diese Übereinstimmung ebenfalls für die Rohdaten der Institute A, C und D sowie die Boxplot Daten des Instituts A erreichen (siehe Tabelle 5.6). Um 15 pi abdecken zu können, müssen auf Basis dieser Zusammenhänge zwischen 273,2 (Institut A, Boxplot Daten) und 1533,7 mg/m³ (Institut D, Rohdaten) dargeboten werden.

Tabelle 5.6 Annäherung der logarithmischen Regression mithilfe des Weber-Fechner-Gesetzes unter Verwendung vorgegebener und variabler Geruchsschwellenwerte für Ethylacetat.

$$\text{Weber-Fechner-Gesetz } E = c \cdot \log\left(\frac{R_{\text{Subst}}}{R_{\text{Subst,GS}}}\right)$$

Institut	Datensatz	vorgegebene Geruchsschwelle		variable Geruchsschwelle	
		c	$R_{\text{Subst,GS}}$ in mg/m^3	c	$R_{\text{Subst,GS}}$ in mg/m^3
A	Rohdaten	7,85	2,41	6,50	1,53
A	Boxplot	7,42	2,41	7,19	2,24
C	Rohdaten	7,12	2,41	4,39	0,53
C	Boxplot	6,19	2,41	5,39	1,69
D	Rohdaten	5,60	2,41	5,16	1,90

Ethylacetat wurde von den Prüfern als ätherisch, gummiartig, alkoholisch, säuerlich und scharf bzw. reizend beschrieben. Ebenso wurde eine Ähnlichkeit zu Aceton festgestellt. Diese Ähnlichkeit findet sich nicht nur in der Geruchsqualität des Ethylacetats, sondern auch in der Korrelation zwischen dargebotener Konzentration und empfundener Intensität (vgl. Abbildung 5.14). Weiterhin wurde Ethylacetat überwiegend als gut wahrnehm- und anhand der Acetonskala leicht bewertbar beschrieben. Eine Änderung der Geruchsqualität mit zu- oder abnehmender Konzentration oder eine Adaptation an den Geruch konnte nicht festgestellt werden.

Aufgrund der hohen Bestimmtheitsmaße innerhalb der Institute und der guten Bewertbarkeit durch Prüfer, kann davon ausgegangen werden, dass Ethylacetat sich trotz der ermittelten Schwankungen als Referenz eignen könnte.

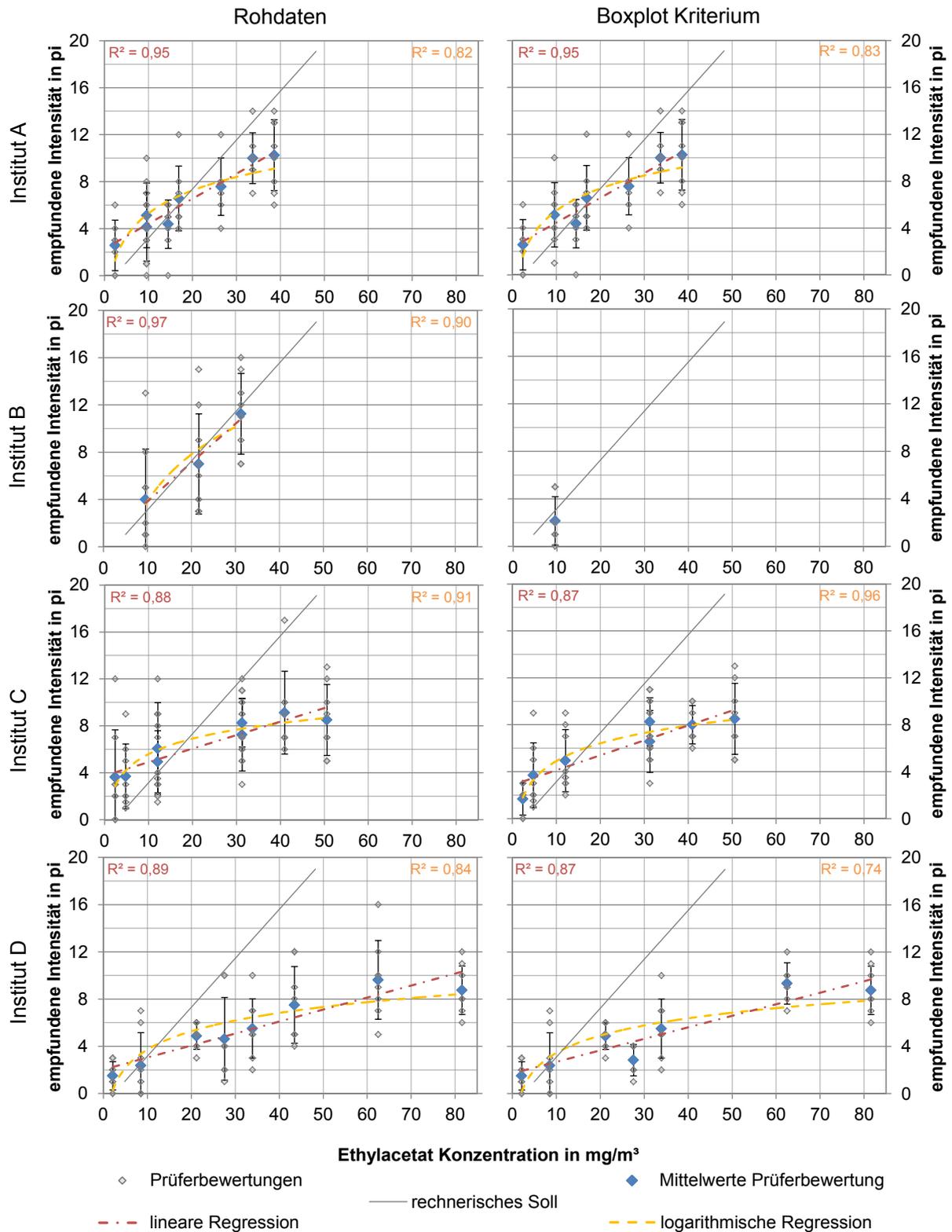


Abbildung 5.17 Ethylacetat: Bewertungen der empfundenen Intensität mit linearer und logarithmischer Regression und Bestimmtheitsmaß R^2 unter Praxisbedingungen.

3-Methyl-2-butanon

In der Vorabestufung des 3-Methyl-2-butanons wurde eine maximale Konzentration von 25,1 mg/m³ bzw. 12,9 pi dargeboten. Durch untrainierte Prüfer wurde diese Konzentration mit durchschnittlich 12,7 pi bewertet. Die Berechnungsgrundlage und die realen Bewertungen erreichten dabei mit leichten Überbewertungen im geringen Konzentrationsbereich eine hohe Übereinstimmung. Nach Auftragung aller Einzelbewertungen der trainierten Prüfer (siehe Abbildung 5.18) kann eine solche Übereinstimmung mit noch geringeren Abweichungen von unter 1 pi zwischen berechneten und ermittelten Intensitäten auch am Institut B festgestellt werden. Mit einer Ausnahme weisen alle Messreihen 90 %-Konfidenzintervalle $\leq 2,0$ pi auf. Durch Auswertung nach dem Boxplot Kriterium erfüllen alle sechs Messreihen diese Anforderung. Oberhalb von 21,6 mg/m³ flacht die bis dahin lineare Korrelation zwischen Konzentration und empfundener Intensität ab und erreicht für die Rohdaten bei 27 mg/m³ eine mittlere Bewertung von 13,8 pi. Dieses Abflachen ist ebenfalls am Institut A zu beobachten.

Im Vergleich zu den Bewertungen am Institut B verlaufen die Korrelationen der anderen Institute deutlich flacher (siehe Abbildung D.5 im Anhang D.3). Die Ergebnisse der Institute A und C weisen ähnliche Verläufe zueinander auf, während Institut D deutlich zu niedrigeren Bewertungen hin abweicht. Da an diesem Institut während der Prüfung von 3-Methyl-2-butanon erhöhte Acetonkonzentrationen am Prüfrichter festgestellt wurden, lässt sich dieses Ergebnis darauf zurückführen und entfällt damit für die weitere Betrachtung. Auffällig ist allerdings, dass für das Institut D die 90 %-Konfidenzintervalle durchgängig unterhalb von 2,0 pi liegen und keine Bereinigung der Rohdaten notwendig gewesen wäre.

Die Anwendung des Weber-Fechner-Gesetzes auf die logarithmischen Regressionen sowohl der Rohdaten des Institutes A als auch der Boxplot Daten der Institute A und B liefert die in Tabelle 5.6 ermittelten Werte, mit denen ausnahmslos eine gute Annäherung an die logarithmische Regression erreicht werden kann. Basierend auf der zuvor angenommenen Geruchsschwelle von 1,8 mg/m³ ergeben die Werte an beiden Instituten vergleichbare Daten für die Konstante c. Ausgehend von einem logarithmischen Verlauf müssten zwischen 73,9 und 99,9 mg/m³ 3-Methyl-2-butanon dargeboten werden, um 15 pi zu erreichen. Mit Bestimmtheitsmaßen zwischen 0,92 und 0,98 für die lineare Regression an den Instituten A bis C ist allerdings ebenso ein linearer Zusammenhang im betrachteten Bereich denkbar, da lediglich die maximalen dargebotenen Konzentrationen ein Abflachen des Verlaufes andeuten. Ausgehend von diesem Ansatz müssten Konzentrationen zwischen 28,1 (Institut B, Rohdaten) und 50,0 mg/m³ (Institut C, Rohdaten) zur Erreichung von 15 pi dargeboten werden. Die am Institut C ermittelten Ergebnisse lassen aufgrund des geringen Datenumfangs keine belastbaren Schlussfolgerungen zu.

Die Wahrnehmung von 3-Methyl-2-butanon fällt dennoch sehr unterschiedlich aus, was sich in der subjektiven Wahrnehmung durch die Prüfer widerspiegelt. Während über 90 % der Prüfer 3-Methyl-2-butanon zwar sehr gut wahrnehmen konnten, ist die Einschätzung ob ihnen die Einstufung der Intensität schwerfiel sehr uneinheitlich. Fast die Hälfte aller Prüfer empfand die Einstufung anhand der Acetonskala als leicht, während der Rest der Prüfer sie als schwierig oder als neutral einschätzte. Ebenso uneins waren sich die Prüfer darüber, inwieweit sich die Geruchsqualität mit steigender Konzentration änderte. Einigkeit herrschte hingegen

darin, dass der Geruch überwiegend als neutral bis unangenehm eingestuft wurde und das Riechen nicht mit einer Adaptation einherging. 3-Methyl-2-butanon wurde als süßlich, fruchtig, plastik-, kleber- und lackartig beschrieben. Aufgrund der guten Wahrnehmbarkeit und der insgesamt hohen empfundenen Intensitäten sollte 3-Methyl-2-butanon als Referenzsubstanz weiter untersucht werden.

Tabelle 5.7 Annäherung der logarithmischen Regression mithilfe des Weber-Fechner-Gesetzes unter Verwendung vorgegebener und variabler Geruchsschwellenwerte für 3-Methyl-2-butanon.

$$\text{Weber-Fechner-Gesetz } E = c \cdot \log\left(\frac{R_{\text{Subst}}}{R_{\text{Subst,GS}}}\right)$$

Institut	Datensatz	vorgegebene Geruchsschwelle		variable Geruchsschwelle	
		c	$R_{\text{Subst,GS}}$ in mg/m^3	c	$R_{\text{Subst,GS}}$ in mg/m^3
A	Rohdaten	9,1	1,8	5,6	0,5
A	Boxplot	8,6	1,8	10,2	2,5
B	Boxplot	9,3	1,8	8,3	1,3

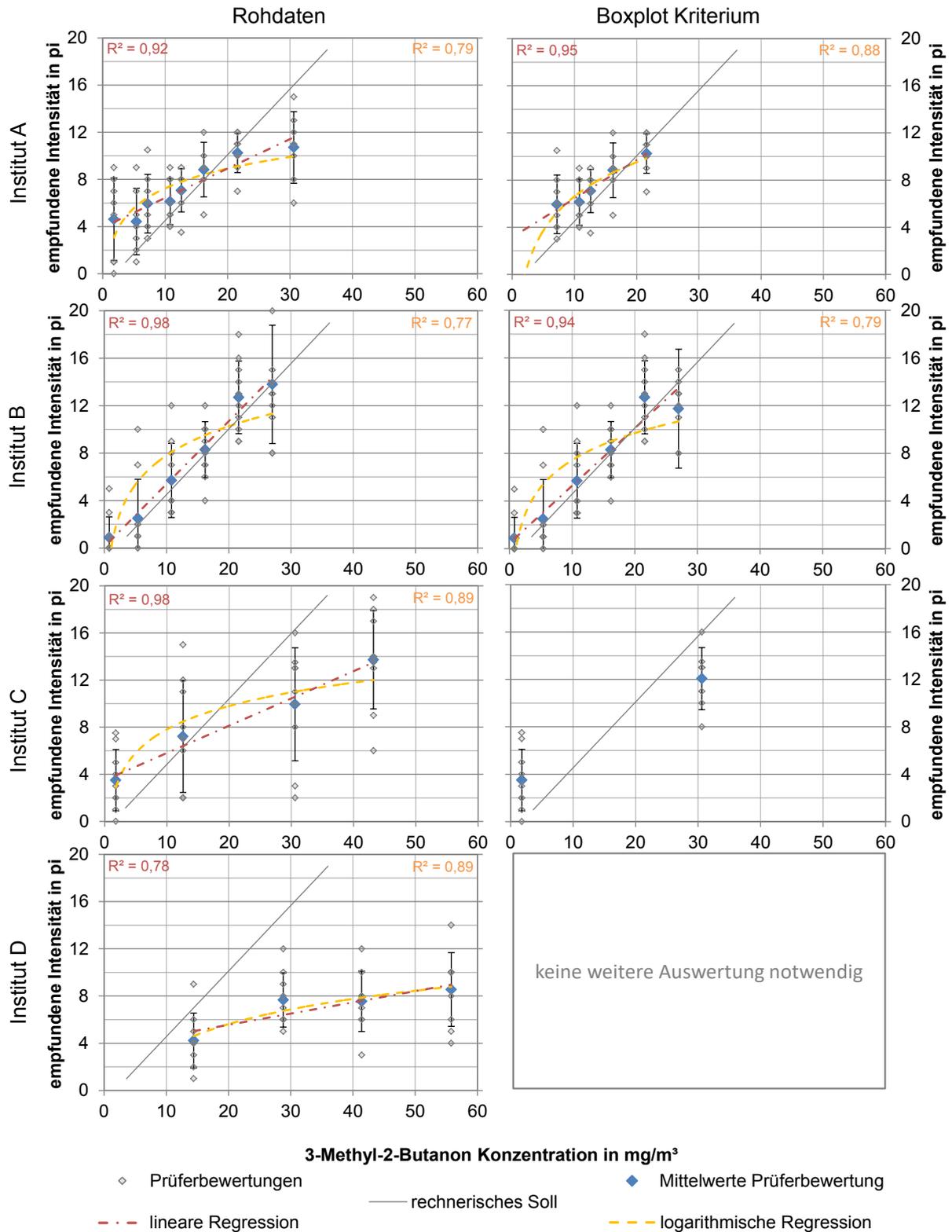


Abbildung 5.18 3-Methyl-2-butanon: Bewertungen der empfundenen Intensität mit linearer und logarithmischer Regression und Bestimmtheitsmaß R^2 unter Praxisbedingungen.

Im Zuge der Messungen an den vier Instituten wurde erneut deutlich, dass die Systeme zur Acetondarbietung (Einstellung der korrekten Acetonkonzentrationen und Volumenströme, Eigengeruch am Vergleichsmaßstab u. a.) und –überprüfung (Wahl des Messgerätes und Art der Kalibrierung) nach wie vor nicht zuverlässig zur genauen Darbietung der Acetonkonzentrationen führten. Auch aufgrund der stark begrenzten zeitlichen Kapazitäten an den Prüfinstituten mussten Abstriche bei den Versuchen hingenommen und teilweise Acetonkalibrierungen¹⁸ durchgeführt werden, die normalerweise zum Ausschluss der gesamten Messung geführt hätten. Oft fehlten Kapazitäten für eine intensive Beaufsichtigung der Prüfer und zeitweise mussten Prüfungen ohne Prüfleiter stattfinden. Das führte beispielsweise dazu, dass falsche Nasenpositionen der Prüfer am Trichter (siehe Abbildung 3.3 in Kapitel 3.4.3) nicht angemahnt oder korrigiert wurden, was zu einer Verfälschung der Prüfergebnisse beigetragen haben kann.

Zukünftig wäre deshalb der Einsatz eines Leitsystems sinnvoll, um stets eine korrekte Position der Prüfer am Trichter, auch ohne Beaufsichtigung durch einen Prüfleiter, zu gewährleisten. Denkbar ist die Verwendung von Abstandshaltern bzw. Stützen, die am Trichterrand befestigt werden und dem Prüfer zum Abstützen von Stirn und Kinn dienen. Die Nase könnte so automatisch in die korrekte Position gebracht werden, wie in Abbildung 5.19 dargestellt. Die Stützen könnten so konstruiert werden, dass sie leicht am Trichterrand zu befestigen und auch zu entfernen sind. So kann jedem Prüfer ein individuelles Paar zur Verfügung gestellt werden, ohne deutliche Verzögerungen im Prüfablauf zu verursachen. Dadurch würde auch die Hygiene beim Riechvorgang erhöht werden, weil eine Berührung der Trichter durch die Prüfer beim Riechvorgang ausgeschlossen werden kann. Alternativ wäre der Einsatz von Abstandssensoren möglich, mit deren Hilfe dem Prüfer, z. B. durch das Aufleuchten eines Lämpchens, die korrekte Position signalisiert wird.

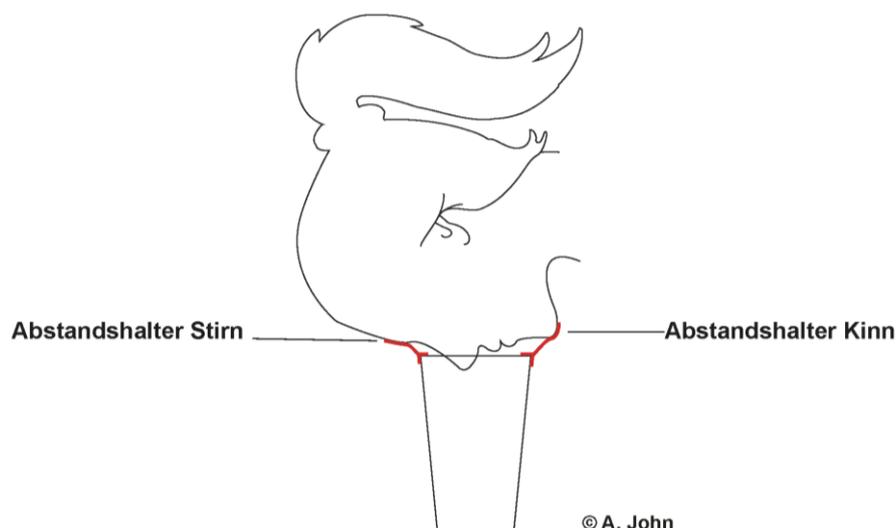


Abbildung 5.19 Gewährleistung einer korrekten Position des Kopfes am Trichter durch individuelle Abstandshalter an Stirn und Kinn.

¹⁸ Die Durchführung der Acetonkalibrierungen wurde den Prüfleitern vor Ort überlassen. Lediglich die Anzahl der zu bewertenden Konzentrationen wurde aufgrund begrenzter Kapazitäten in Rücksprache teilweise reduziert.

Die mangelnde Anleitung und Beaufsichtigung der Prüfer führte vereinzelt auch dazu, dass Probenbewertungen durch die Prüfer ohne einen Abgleich mit der Acetonskala vorgenommen wurden. Auch sehr häufiges Riechen am Aceton wurde nicht korrigiert, sodass von Adaptationseffekten ausgegangen werden muss.

Es muss davon ausgegangen werden, dass der Einfluss dieser Faktoren zu einer Beeinflussung der Messergebnisse geführt hat. Im folgenden Kapitel 5.1.3.3 werden daher die Ergebnisse der Substanzbewertungen unter eigener Leitung dargestellt und diskutiert. Auch der bereits beschriebene psychologische Effekt, nach dem Prüfer Randbereiche einer Skala meiden, muss in Betracht gezogen (siehe Kapitel 5.1.2 und 5.1.3.2) und Möglichkeiten zu dessen Vermeidung, z.B. durch Erweiterung der Skala und damit Verschiebung der Randbereiche, diskutiert werden.

Für die untersuchten Substanzen lassen sich dennoch Schlussfolgerungen ableiten. Da für n-Butanol sowohl von einer starken Adaptation der Prüfer, als auch von einer unzureichenden Genauigkeit der Darbietung ausgegangen werden muss, entfällt n-Butanol als mögliche Referenzsubstanz. Die Korrelation der 2-Butanon Konzentrationen und der empfundenen Intensitäten scheint sich hingegen unter Anwendung des Weber-Fechner-Gesetzes gut beschreiben zu lassen, sodass 2-Butanon als mögliche Referenz in Frage kommen könnte. Ebenso lassen die Ergebnisse für Ethylacetat und 3-Methyl-2-butanon darauf schließen, dass ein Einsatz als Referenz grundsätzlich denkbar ist.

5.1.3.3 Unter eigener Leitung

Da die Bewertung der Substanzen unter Praxisbedingungen deutlichen Schwankungen unterlag, sollte im Folgenden untersucht werden, ob unter eigener Leitung eine Verbesserung der Prüfergebnisse erreicht werden kann. Die Prüfer wurden umfassend eingewiesen, wobei besondere Aspekte der Prüfungen hervorgehoben wurden. Die Geruchsbewertung sollte unvoreingenommen durchgeführt und nicht durch eigene Erwartungshaltungen beeinflusst werden. Es wurde außerdem darauf geachtet, die Prüfer weder zu höheren, noch zu geringeren Bewertungen zu drängen. Der psychologische Einfluss (siehe Kapitel 5.1.2 und 5.1.3) sollte so auf ein Minimum reduziert werden.

Die Prüfer wurden über den gesamten Prüfzeitraum beaufsichtigt und konsequent auf Fehler bei der Durchführung der Geruchsprüfung hingewiesen. Nötige Korrekturen wurden den Prüfern stets verständlich erklärt und umgesetzt. Zu häufiges oder zu langes Riechen, insbesondere an den Acetonreferenzen, wurde unterbunden, um eine mögliche Adaptation zu vermeiden.

Bereits bei der Durchführung der Acetonkalibrierung zeigten sich bessere Ergebnisse im Vergleich zu Praxisbedingungen (vgl. Kapitel 5.1.3.2). Der Anteil nicht qualifizierter Geruchsprüfer reduzierte sich von durchschnittlich 2,75 auf 0,25 je Prüfdurchlauf.

Bei den Acetonbewertungen der Institute B und C unter Praxisbedingungen (siehe Abbildung 5.14 in Kapitel 5.1.3.2), ebenso wie unter eigener Leitung (Abbildung 5.20), liegen die 90 %-Konfidenzintervalle der einzelnen Messreihen für die Rohdaten unter $2,0 \text{ pi}$, sodass eine Bereinigung der Daten nicht notwendig ist. Es zeigte sich zudem, dass die Unterbewertung des dargebotenen Acetons unter eigener Leitung deutlich geringer ausfiel als bei den Messungen unter Praxisbedingungen. Bis zu einer Konzentration von 320 mg/m^3 überschneiden sich der berechnete Verlauf und der 2 pi Toleranzbereich um die Mittelwerttrendlinie der Prüferbewertungen (siehe Abbildung D.6 im Anhang D.3). Die Bewertungen unter Praxisbedingungen hingegen liegen auch unter Berücksichtigung eines 2 pi Toleranzbereiches bereits zwischen 120 und 250 mg/m^3 unterhalb des rechnerischen Verlaufes (siehe Abbildung D.1 in Anhang D.3) und entsprechen damit nicht dem durch die ISO 16000-28 vorgegebenen Zusammenhang zwischen Acetonkonzentration und empfundener Intensität. Unter eigener Leitung ist eine deutliche Annäherung an die Normvorgabe zu erkennen und die Schwankungen innerhalb einzelner Messreihen liegen mit durchschnittlich $5,7 \text{ pi}$ verhältnismäßig gering. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Acetonskala als Grundreferenz für die Bestimmung der empfundenen Intensität eingesetzt werden kann.

Für 2-Butanon, Ethylacetat und 3-Methyl-2-butanon zeichnet sich insgesamt ein ähnliches Bild ab, wie bei den Messungen unter Praxisbedingungen. Ausgehend von den rechnerisch ermittelten linearen Zusammenhängen auf Basis der Geruchsschwellenwerte (siehe Kapitel 4.4) werden Intensitäten in geringen Konzentrationsbereichen überschätzt und bei höheren Konzentrationen unterbewertet. Im Gegensatz zur Bewertung unter Praxisbedingungen, können unter eigener Leitung teils mittlere Bewertungen um 15 pi erreicht werden. Bei 2-Butanonkonzentrationen von 5 - 15 mg/m^3 liegen einige Einzelbewertungen bereits deutlich über 10 pi , sodass die Darbietung bis $18,3 \text{ mg/m}^3$ vorgenommen wurde. Der resultierende maximale Mittelwert liegt bei $10,1 \text{ pi}$. Höhere Konzentrationen hätten dargeboten werden

sollen, was aufgrund der begrenzten Kapazitäten nicht möglich war. Für Ethylacetat konnten mit 50,6 mg/m³ im Mittel 14,4 pi und für 3-Methyl-2-butanon mit 19,8 mg/m³ bis 14,1 pi und mit 50,4 mg/m³ bis 16,3 pi erreicht werden. Unter eigener Leitung konnte damit erstmals im Zuge der durchgeführten Untersuchungen die komplette Acetonskala bis 15 pi mit den dargebotenen Gerüchen abgedeckt werden. Der Zusammenhang zwischen Konzentration und empfundener Intensität flacht jedoch bei steigender Konzentration deutlich ab, sodass nicht über den gesamten Bereich von einem linearen Zusammenhang ausgegangen werden kann.

Auf eine logarithmische Annäherung der Acetonbewertungen an das Weber-Fechner-Gesetz wird aufgrund der geringen Anzahl an Probenbewertungen verzichtet. Ebenso entfällt diese Betrachtung für Ethylacetat, da das Bestimmtheitsmaß der logarithmischen Regression lediglich bei 0,72 bis 0,74 liegt. Für 2-Butanon und 3-Methyl-2-butanon liegt das Bestimmtheitsmaß jedoch oberhalb von 0,8 und ihre Korrelationen werden daher näher betrachtet. Die resultierenden Werte für die Annäherung mit dem Weber-Fechner-Gesetz sind in Tabelle 5.8 dargestellt. Für 2-Butanon kann sowohl mit der vorgegebenen Geruchsschwelle von 0,87 als auch mit einem variablen Wert eine Übereinstimmung mit der logarithmischen Regression der Messwerte erreicht werden. Für 3-Methyl-2-butanon ist dies ausschließlich mit variablen Schwellenwerten möglich, die sich zu 0,61 mg/m³ für die Rohdaten und 0,54 mg/m³ für die Datensätze nach Boxplot Kriterium ergeben.

Tabelle 5.8 Annäherung der logarithmischen Regression mithilfe des Weber-Fechner-Gesetzes unter Verwendung vorgegebener und variabler Geruchsschwellenwerte für 2-Butanon und 3-Methyl-2-butanon.

$$\text{Weber-Fechner-Gesetz } E = c \cdot \log\left(\frac{R_{\text{Substanz}}}{R_{\text{Substanz,GS}}}\right)$$

Substanz	Datensatz	vorgegebene Geruchsschwelle		variable Geruchsschwelle	
		c	R _{Substanz,GS} in mg/m ³	c	R _{Substanz,GS} in mg/m ³
2-Butanon	Boxplot	7,6	0,87	6,9	0,67
MIPK	Rohdaten	12,4	1,8	8,5	0,61
MIPK	Boxplot	11,1	1,8	7,7	0,54

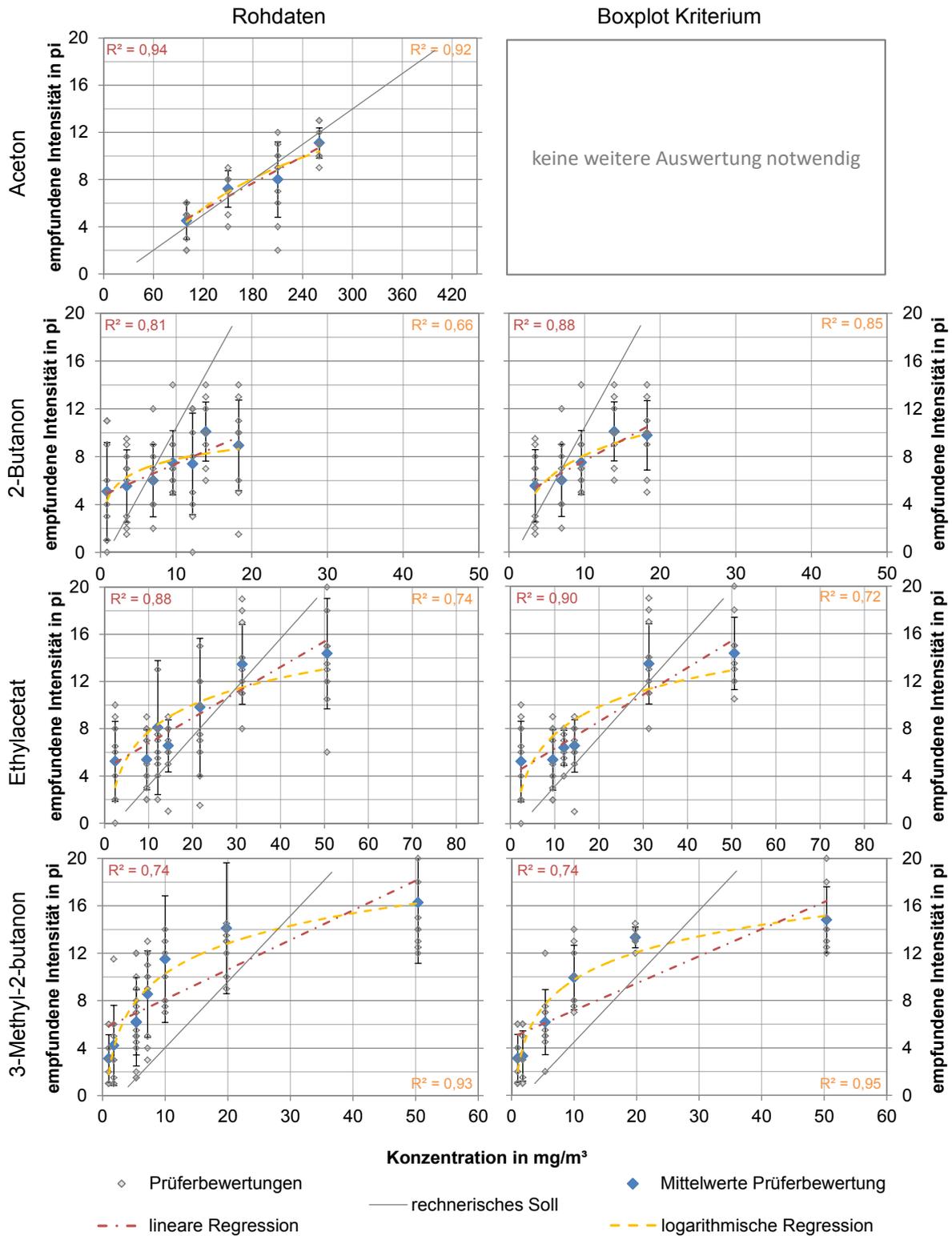


Abbildung 5.20 Aceton, 2-Butanon, Ethylacetat, 3-Methyl-2-butanon: Bewertungen der empfundenen Intensität mit linearer und logarithmischer Regression und Bestimmtheitsmaß R^2 unter eigener Leitung.

Für die untersuchten Substanzen ergibt sich kein linearer Zusammenhang zwischen Konzentration und empfundener Intensität in Abhängigkeit der ausgewählten Geruchsschwellen. Mit der Gegenüberstellung der Mittelwerte der empfundenen Intensität einzelner Messreihen zu

den rechnerischen Sollwerten wird verdeutlicht, dass der Zusammenhang für 2-Butanon, Ethylacetat und 3-Methyl-2-butanon im dargebotenen Konzentrationsbereich nicht linear, sondern zu höheren Konzentrationen deutlich abflachend verläuft und teils einen sigmoiden Charakter aufweist (siehe Abbildung 5.21). Für Aceton hingegen entsprechen bei drei von vier durchgeführten Bewertungen die Ist- nahezu den Sollwerten, sodass im dargebotenen Bereich von einem linearen Zusammenhang ausgegangen werden kann. Da den Prüfern Konzentrationen oberhalb von 12 pi nicht dargeboten wurden, ist die Ableitung einer zuverlässigen Aussage für die Skala bis 15 pi oder darüber hinaus nicht möglich. Ein anwendbarer funktionaler Zusammenhang zwischen der Soll-Intensität bzw. der zugrundeliegenden Konzentration und der Ist-Intensität lässt sich aufgrund der zu geringen Anzahl gewonnener Daten nicht ermitteln. Die Unterscheidung zwischen Rohdaten und nach Boxplot Kriterium bereinigten Daten bringt für die Bewertungen unter eigener Leitung keinen Vorteil.

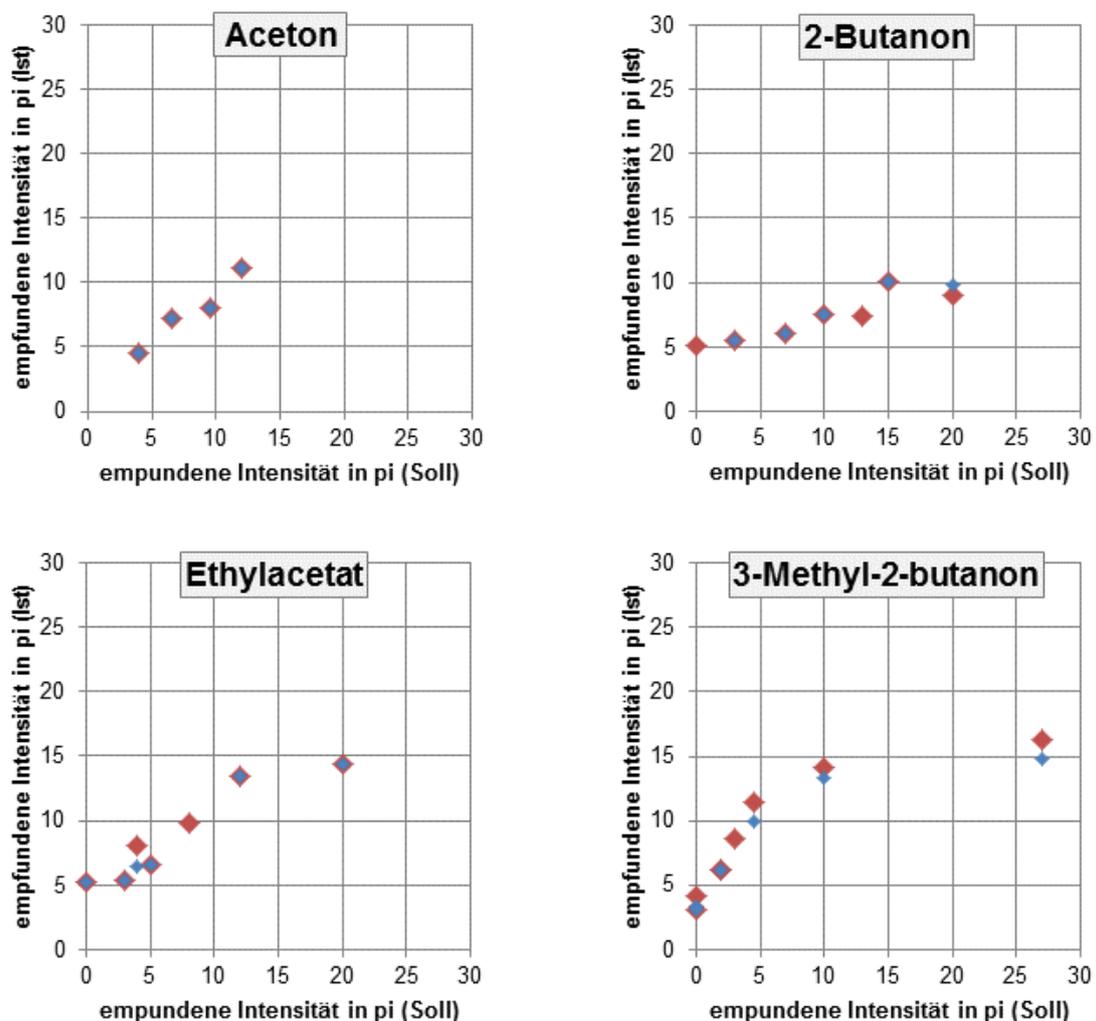


Abbildung 5.21 Mittelwerte zur Bewertung der empfundenen Intensität unter eigener Leitung; Rohdaten (rot) und Daten zur Auswertung nach Boxplot Kriterium (blau).

5.1.3.4 Schlussfolgerungen

Die Bewertungen des Acetons weisen sowohl unter Praxisbedingungen als auch unter eigener Leitung fast ausnahmslos bereits für die Rohdaten ein 90 %-Konfidenzintervall $\leq 2,0$ pi auf. Das zeigt, dass Aceton gut wahrnehm- und bewertbar ist und bestätigt zugleich seine Eignung als Grundreferenzsubstanz. Mit keiner der durchgeführten Messungen lässt sich allerdings der in der Normung [DIN ISO 16000-28 2012; VDI 4302-1 2015] vorgegebene, durchgängig lineare Zusammenhang bis wenigstens 15 pi reproduzieren. Die empfundenen Intensitäten werden durchgängig unterbewertet (siehe Abbildung 5.14 und Abbildung 5.20), wenngleich die Bewertung unter eigener Leitung eine deutliche Annäherung an den Soll-Verlauf aufweist (siehe Abbildung 5.20). Unter Praxisbedingungen liegt der Anstieg der Mittelwerttrendlinien im Schnitt bei $0,025$ pi/(mg/m³) und unter eigener Leitung bei $0,04$ pi/(mg/m³), während er nach Normvorgaben $0,05$ pi/(mg/m³) betragen sollte. Die Durchführung der Acetonbewertungen unter den veränderten Praxisbedingungen führte also zu einer besseren Korrelation des Acetons, nicht aber zu einer exakten Übereinstimmung mit den normativen Vorgaben. Die Bewertung des Acetons mit untrainierten Prüfern weist ein ähnliches Bild auf (vgl. Kapitel 5.1.2).

Die sorgfältige Durchführung der Geruchsbewertungen allein kann die Abweichungen nicht beseitigen. Sowohl unter Praxisbedingungen, als auch unter eigener Leitung zeigte sich, dass die dargebotenen Acetonkonzentrationen insbesondere im niedrigen und hohen Konzentrationsbereich durch die Prüfer, unabhängig einer Linearität, nicht exakt bestimmt werden können, sodass die Korrelation des Acetons überprüft werden sollte. Ebenso sollte der psychologische Einfluss der zumeist auf 15 pi begrenzten Skala und der unterschiedlichen Darbietungssysteme auf die Prüfer eingehender untersucht werden. Erfahrungsgemäß meiden die Prüfer bei ihren Bewertungen oftmals die Randbereiche einer Skala, was die ermittelten Über- und Unterbewertungen des Acetons in diesen Bereichen erklären würde. Die Begrenzung der dargebotenen Acetonreferenzen auf 15 pi, teils sogar auf 12 pi, schränkt die Prüfer daher gegebenenfalls in ihrer Bewertung ein. Eine Erweiterung des dargebotenen Bereiches auf beispielsweise 20 pi könnte Aufschluss über diesen Effekt geben und zu valideren Bewertungen im für den Innenraum relevanten Bereich bis 15 pi beitragen.

Bei der Darbietung anderer Substanzen können Über- und Unterbewertungen im Vergleich zur berechneten Grundlage neben den diskutierten psychologischen Effekten immer auch an einer nicht zutreffenden Berechnungsgrundlage liegen. Zum einen können die zugrunde gelegten Geruchsschwellenwerte nicht den tatsächlichen Geruchsschwellenwerten entsprechen (vgl. Tabelle 4.1 in Kapitel 4.4). Zum anderen muss die Annahme, dass der Zusammenhang der Konzentration und der empfundenen Intensität im betrachteten Bereich strikt linear ist, kritisch betrachtet werden. Dass einige Modellsubstanzen sich besser mit dem Weber-Fechner-Gesetz beschreiben lassen als über eine lineare Regression, konnte in Kapitel 5.1.3 gezeigt werden. Ebenso ist die Art der Wahrnehmung der Stoffe neben Aceton zu berücksichtigen (vgl. Kapitel 4.1).

Für die Bewertungen unter eigener Leitung wurden im Durchschnitt mehr Prüfer ($\bar{\emptyset}$ 10) eingesetzt als unter Praxisbedingungen ($\bar{\emptyset}$ 8,6). Die Schwankungen innerhalb der Einzelmessungen liegen trotz der strikteren Durchführung auf einem vergleichbaren Niveau.

Zu diesen Ergebnissen kann die zusätzliche Einweisung der bereits erfahrenen Prüfer beigetragen haben. Während sich einige Prüfer auf das neue Vorgehen einließen, hielten andere an den gewohnten Bewertungsmustern fest und bewerten eher im mittleren Intensitätsbereich.

Die Auswertung der Rohdaten nach Vorgaben der ISO 16000-28 und VDI 4302-1 (siehe Kapitel 5.1.3.1) resultierte in der Regel in einer deutlichen Reduzierung der zu berücksichtigenden Prüfer und damit in einer Verschlechterung der 90 %-Konfidenzintervalle einzelner Messreihen. Für eine Vielzahl der Messreihen kann nach Normauswertung aufgrund der geringen Anzahl verbleibender Daten keine Aussage mehr abgeleitet werden. Die Anwendung des Boxplot Kriteriums hingegen filtert in Abhängigkeit des Medians gezielt Ausreißer aus den Einzelmessungen der Prüfer heraus, sodass die 90 %-Konfidenzintervalle verbessert und mehr Messreihen als qualifiziert eingestuft werden können. Durch die Definition der Ausreißer entsprechend Formel 5.1 in Kapitel 5.1.3.1 wird gleichzeitig aber sichergestellt, dass Messreihen, die ohnehin starken Schwankungen unterliegen, nicht geschönt werden.

Das Boxplot Kriterium erwies sich im Zuge der durchgeführten Geruchsbewertungen als gutes Werkzeug zur objektiven Identifikation von Ausreißern, die zumeist auch gemessen an subjektiven Maßstäben als Ausreißer gewertet wurden. Während im Rahmen dieser Arbeit aufgrund der unzureichenden Datenlage auch Einzelbewertungen unqualifizierter Prüfer in die Anwendung des Boxplot Kriteriums einbezogen wurden, stellt die Acetonkalibrierung der Prüfer und der Ausschluss unqualifizierter Prüfer von Messungen unter Praxisbedingungen einen wichtigen Bestandteil des Qualitätsmanagements dar. Bei klassischen Messgeräten werden ebenfalls regelmäßige Kalibrierungen und Funktionstests vor deren Einsatz vorausgesetzt. Für die Bewertung von Gerüchen ist dies von besonderer Bedeutung, da die Geruchswahrnehmung nicht nur stark subjektiv geprägt, sondern auch einer Vielzahl von Einflussfaktoren unterworfen ist. Die Acetonkalibrierung kommt damit einer arbeitstäglichen Überprüfung der menschlichen Nase als Prüfinstrument gleich und sollte obligatorischer Bestandteil jeder routinemäßigen Geruchsbewertung bleiben, um ein eingeschränktes Wahrnehmungsvermögen beispielsweise aufgrund (un-)bewusster Krankheiten, der Befindlichkeit oder der Tagesform eines jeden Prüfers zu identifizieren.

Bewertungen unter eigener Leitung haben gezeigt, dass der Anteil unqualifizierter Prüfer auf ein Minimum reduziert werden kann. Die Kombination aus qualifizierten Prüfern und Ausreißerbereinigung nach Boxplot Kriterium führt zur Verbesserung der 90 %-Konfidenzintervalle und damit zu vergleichsweise guten Ergebnissen.

5.2 Methodenvalidierung

5.2.1 Überblick

Das Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM) veröffentlicht das „International Vocabulary of Metrology“ (VIM), in dem Validierung als „verification, where the specified requirements are adequate for an intended use“ und verification als „provision of objective evidence that a given item fulfils specified requirements,“ definiert sind [JCGM 2012]. In seiner Fassung vom November 2015 wird in der DIN EN ISO 9000 Validierung als „Bestätigung durch Bereitstellung eines objektiven Nachweises (...), dass die Anforderungen (...) für einen spezifischen beabsichtigten Gebrauch oder eine spezifische beabsichtigte Anwendung erfüllt worden sind“ definiert [DIN EN ISO 9000 2015].

Die Validierung dient also dem Nachweis, dass eine Methode vorgegebenen Kriterien genügt. Im vorliegenden Fall sind diese Kriterien für die Acetonkonzentrationen genau vorgegeben. Zwischen 0 und 10 pi dürfen die Abweichungen vom Sollwert maximal 0,5 pi bzw. 10 mg/m³ betragen [DIN ISO 16000-28 2012; VDI 4302-1 2015]. Oberhalb von 10 pi sind bis 1 pi bzw. 20 mg/m³ zulässig [VDI 4302-1 2015]. Für die übrigen eingesetzten Substanzen (siehe Kapitel 4.4) müssen die Kriterien eigens definiert werden. Eine zulässige Abweichung vom Sollwert von 10 % scheint dabei sinnvoll.

Die Validierung von Methoden ist ein wichtiger Bestandteil eines Qualitätsmanagementsystems sowie der Gewährleistung von Richtigkeit und Vergleichbarkeit ermittelter Daten. Daher soll die im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte Methode zur Generierung und Darbietung definierter Modellsubstanz-Luft-Gemische an Geruchprüfer validiert werden. Die Bewertung der dargebotenen Gerüche ist nicht Bestandteil dieser Validierung.

5.2.2 Stabilität des Darbietungsverfahrens

Die Stabilität des Verfahrens hängt von der zeitlichen Konstanz, Präzision und Richtigkeit des Hauptgasvolumenstromes sowie der Substanzdosierung ab. Der Hauptgasvolumenstrom wurden im Kapitel 5.1.1 ermittelt und weist im Laufe der Messungen keine Drift auf. Die zeitliche Konstanz der Volumenstromgenerierung wird durch die relative Wiederholstandardabweichung der durchgeführten neun unabhängigen Messreihen von 0,47 % untermauert. Überprüfungen mit einer Gasuhr trockener Bauart ergaben in Überprüfungs-messungen maximale Abweichungen von 1 % zum eingestellten Wert. Die Präzision und Richtigkeit des Hauptgasvolumenstromes sind damit sehr gut.

Die Substanzdosierung weist periodische Schwankungen auf, die in der Oszillation der Vortriebsgeschwindigkeit des Antriebsblocks der Spritzenpumpe begründet liegen. Die Amplitude variiert je nach eingesetzter Spritze. Mit steigendem Volumen und Innendurchmesser der Spritzen, steigt auch die Amplitude. Die Frequenz hingegen ist direkt mit der Vortriebsgeschwindigkeit und somit mit der Umdrehungsanzahl der Gewindespindel der Spritzenpumpe gekoppelt. Die Detailbetrachtung der Spritzenpumpe in Anhang C zeigt, dass die Amplituden je nach Spritze und Injektionsrate maximal 6,2 % vom Mittelwert betragen.

In der folgenden Tabelle 5.9 sind die Vortriebsgeschwindigkeiten mit Amplitude relativ zum Mittelwert für Injektionsraten von 100 und 1000 $\mu\text{L/h}$ zusammengestellt.

Tabelle 5.9 Vortriebsgeschwindigkeit der Spritzenpumpe mit Amplitude für vorgegebene Injektionsraten.

	Injektionsrate in $\mu\text{L/h}$			
	1000		100	
	Spritzenvolumen in μL			
	100	1000	100	1000
Vortriebsgeschwindigkeit in $\mu\text{m/s}$	0,16617	0,01667	0,01662	0,00166
maximale Amplitude relativ zum Mittelwert in %	4,5	5,0	5,9	6,2

5.2.3 Reproduzierbarkeit

Zum Nachweis der Reproduzierbarkeit der Substanzgenerierung werden je Substanz vier Konzentrationsstufen herangezogen, die den pi -Stufen 1, 3, 7 und 15 entsprechen. Mit der GC-FID (siehe Kapitel 2.3.4 und 4.3) werden Ethylacetat, 3-Methyl-2-butanon und 2-Butanon quantitativ in je neun unabhängigen Messungen bestimmt. Die Mittelwerte liegen zwischen 87 und 109 % der berechneten Sollwerte (siehe Abbildung 5.22). Die Wiederholstandardabweichungen liegen zwischen 0,3 und 6,9 %. Neben dieser quantitativen Bestimmung werden zusätzlich qualitative Messungen mit dem PID zum Nachweis der Reproduzierbarkeit betrachtet.

n-Butanol, das in einem Bereich zwischen 90 und 2230 $\mu\text{g/m}^3$ dargeboten wurde, konnte mithilfe des Onlinemesssystems PID aufgrund der zu niedrigen Konzentrationen nur unzureichend erfasst werden. Die Konzentrationsunterschiede zwischen den berechneten Stufen waren so gering, dass allein die Schwankungen, die durch die Spritzenpumpe verursacht wurden (siehe Anhang C), zur Überschneidung der verschiedenen pi -Stufen führten. Die direkte Flüssiginjektion ist für n-Butanol als Reinsubstanz mit diesem Darbietungssystem nicht möglich, sodass es auch nicht mittels GC-FID untersucht wurde. Die geruchliche Bewertung wurde ebenfalls nur stichprobenartig an zwei der vier teilnehmenden Prüfinstitute (A und B) vorgenommen, die bestätigten, dass n-Butanol mit diesem Darbietungssystem nicht hinreichend genau generiert werden konnte (siehe Kapitel 5.1.3.2). Für alle übrigen Substanzen erwiesen sich das Darbietungssystem und die gewählten Spritzen als hinreichend.

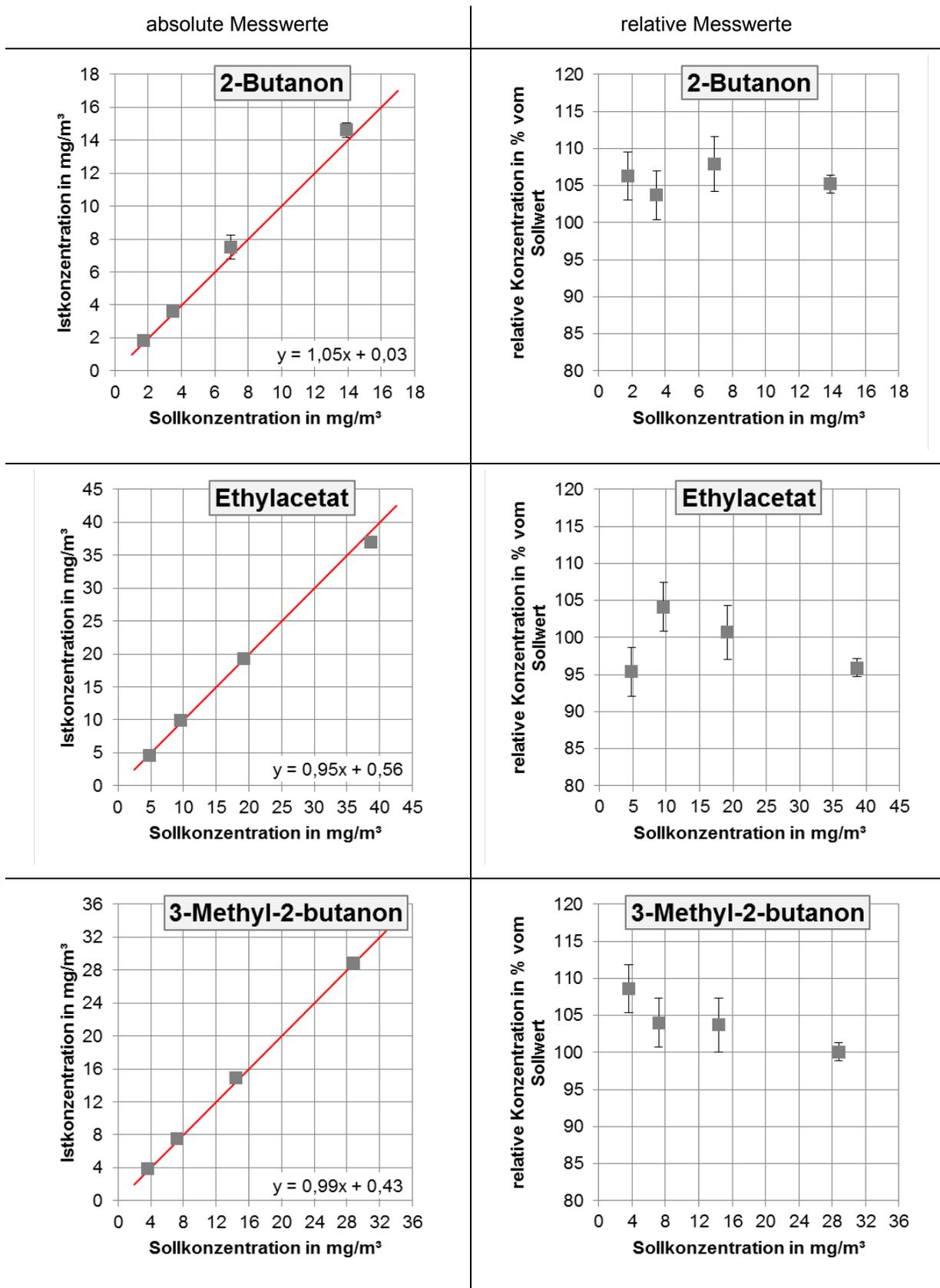


Abbildung 5.22 Mehrfachmessung (n=9) der Substanzkonzentrationen (Ethylacetat, 2-Butanon, 3-Methyl-2-butanon) mit GC-FID; Mittelwerte und relativen Konzentrationen bezogen auf den Sollwert (rote Linie) und (relative) Standardabweichungen für Konzentrationsstufen, die rechnerisch 1, 3, 7 und 15 pi entsprechen.

Für Ethylacetat schwankten die Messungen zwischen 95 und 105 % zum Sollwert, während 2-Butanon und 3-Methyl-2-butanon Werte zwischen 100 und 110 % ergaben. Zusätzliche Kontrollmessungen der verwendeten Reinsubstanzen wurden mithilfe eines Gaschromatographen mit Massenspektrometer und Olfactory Detection Port durchgeführt. Diese ergaben für keine der Substanzen einen Hinweis auf Verunreinigungen oder Beigerüche, die zu einer Beeinflussung der geruchlichen Bewertungen führen könnten.

5.2.4 Abschätzung der Unsicherheit bei der Generierung der Substanz-Luft-Gemische

Die Abschätzung der Unsicherheit wird mithilfe einer Fehlerrechnung für systematische und statistische Fehler vorgenommen. Das Gauß'sche Fehlerfortpflanzungsgesetz, dargestellt in Formel 5.3, beschreibt einen realistischen, wahrscheinlichen Fehler und findet daher Anwendung.

$$\Delta y_i = \sqrt{\sum \left(\frac{\partial f(x)}{\partial x_i} \cdot \Delta x_i \right)^2} \quad 5.3$$

Die Verfahrensunsicherheit der Substanzkonzentrationen setzt sich aus der Unsicherheit, die sich aus dem Darbietungssystem (siehe Kapitel 4.5.3) selbst und aus der Unsicherheit, die sich durch weitere Versuchsaufbauten, wie z. B. zur Bestimmung des Hauptgasstromes (siehe Kapitel 2.3.5 und 4.2), ergeben, zusammen.

Verfahrensunsicherheit

Die generierten Konzentrationen berechnen sich entsprechend Formel 5.4 in Abhängigkeit der Injektionsrate \dot{V}_{Subst} , der Substanzreinheit R , der Substanzdichte ρ_{Subst} sowie des Hauptgasvolumenstromes $\dot{V}_{Hauptgas}$.

$$c_{Subst} = \frac{\dot{V}_{Subst} \cdot R \cdot \rho_{Subst}}{\dot{V}_{Hauptgas}} \quad 5.4$$

mit:

c_{Subst}	Konzentration der Substanz im Gemisch in kg/m ³
\dot{V}_{Subst}	Injektionsrate der zu verdampfenden Substanz in m ³ /s
R	chemische Reinheit der flüssigen Substanz in %/100 %
ρ_{Subst}	Dichte der flüssigen Substanz in kg/m ³
$\dot{V}_{Hauptgas}$	Hauptgasstrom in m ³ /s

Die Bestimmung der Messunsicherheit wird beispielhaft für Ethylacetat bei einer Konzentration von 38,6 mg/m³ vorgenommen. Die Injektionsrate beträgt 124,2 µL/h.

Beitrag der Substanzinjektionsrate zur Messunsicherheit

Die Injektionsrate \dot{V}_{Subst} ist von der Vortriebsgeschwindigkeit der Spritzenpumpe w_{SP} und von der inneren Querschnittsfläche $A_{ID,S}$ der eingesetzten Spritze abhängig (Formel 5.5). Für beide Einflussparameter lassen sich Kennzahlen aus den zugehörigen Datenblättern entnehmen. Die Unsicherheit der Spritzenpumpe wird mit $\pm 0,5\%$ und die der verwendeten Spritzen mit $< \pm 1\%$ vom Volumen angegeben. Der Innendurchmesser der 100 μL Spritze beträgt 1,457 mm.

Es gilt:

$$\dot{V}_{Subst} = w_{SP} \cdot A_{ID,S} \quad 5.5$$

mit:

w_{SP}	Vortriebsgeschwindigkeit der Spritzenpumpe in m/s
$A_{ID,S}$	innere Querschnittsfläche der verwendeten Spritze in m^2

Die Vortriebsgeschwindigkeit ergibt sich somit wie folgt:

$$w_{SP} = \frac{\dot{V}_{Subst}}{A_{ID,S}} \quad 5.6$$

Unter Berücksichtigung der Unsicherheit der Spritzenpumpe ergibt sich die Unsicherheit der Vortriebsgeschwindigkeit Δw_{SP} :

$$\Delta w_{SP} = \Delta SP_{rel} \cdot w_{SP} \quad 5.7$$

mit:

Δw_{SP}	Unsicherheit der Vortriebsgeschwindigkeit in m/s
ΔSP_{rel}	relative Unsicherheit der Spritzenpumpe in %/100 %

Für die Bestimmung des Unsicherheitsbeitrages der Spritze wird die Unsicherheit der Querschnittsfläche ΔA des Spritzeninnenvolumens benötigt (siehe Formel 5.5). Um diese zu berechnen, muss zunächst die Unsicherheit des Radius Δr_s mithilfe der Unsicherheit des Volumens berechnet werden. Da die Füllhöhe für die Berechnung keine Rolle spielt, kann der zweite Term der Formel 5.10 vernachlässigt und Null gesetzt werden.

$$V_s = \pi \cdot r_s^2 \cdot h_s \leftrightarrow h_s = \frac{V_s}{r_s^2 \cdot \pi} \quad 5.8$$

$$V_s = \pi \cdot r_s^2 \cdot h_s \leftrightarrow r_s = \sqrt{\frac{V_s}{\pi \cdot h_s}} \quad 5.9$$

$$\begin{aligned} \Delta r_s &= \sqrt{\left(\frac{\partial r_s(V_s)}{\partial V_s} \cdot \Delta V_s\right)^2 + \left(\frac{\partial r_s(h_s)}{\partial h_s} \cdot \Delta h_s\right)^2} \\ &= \left(\frac{\Delta V_s}{2 \cdot \pi \cdot h_s \cdot \sqrt{\frac{V_s}{\pi \cdot h_s}}}\right)^2 + \left(-\frac{V_s \cdot \Delta h_s}{2 \cdot \pi \cdot h_s^2 \cdot \sqrt{\frac{V_s}{\pi \cdot h_s}}}\right)^2 \end{aligned} \quad 5.10$$

mit:

V_s	Volumen der Spritze in m^3
r_s	Innenradius der Spritze in m
h_s	Höhe des Füllstandes in der Spritze bei gegebenen Volumen V_s in m
ΔV_s	Unsicherheit des Spritzenvolumens in m^3
Δr_s	Unsicherheit des Spritzenradius in m

Die Unsicherheit des Spritzenvolumens der 100 μL Spritze beträgt 1 μL und wurde mit der vom Hersteller angegebenen maximalen relativen Unsicherheit des Spritzenvolumens von 1 % entsprechend Formel 5.11 bestimmt.

$$\Delta V_s = \Delta S_{rel} \cdot V_s \quad 5.11$$

mit:

ΔS_{rel}	relative Unsicherheit des Spritzenvolumens in %/100 %
------------------	-------------------------------------------------------

Nach Formel 5.10 beträgt die Unsicherheit des Radius 7,3 μm . Die Unsicherheit des Spritzenquerschnittes ΔA_s beträgt entsprechend Formel 5.12 für die verwendete Spritze $1,7 \cdot 10^{-8} \text{ m}$.

$$\Delta A_s = \sqrt{\left(\frac{\partial A_s(r_s)}{\partial r_s} \cdot \Delta r_s\right)^2} = 2 \cdot \pi \cdot r_s \cdot \Delta r_s \quad 5.12$$

Der Unsicherheitsbeitrag für die Injektionsrate lässt sich wie in Formel 5.13 berechnen und beträgt 1,4 $\mu\text{L/h}$ bzw. 1,1 %.

$$\begin{aligned}\Delta \dot{V}_{\text{Subst}} &= \sqrt{\left(\frac{\partial \dot{V}_{\text{Subst}}(w_{sp})}{\partial w_{sp}} \cdot \Delta w_{sp}\right)^2 + \left(\frac{\partial \dot{V}_{\text{Subst}}(A_{ID,S})}{\partial A_{ID,S}} \cdot \Delta A_{ID,S}\right)^2} \\ &= \sqrt{(A_{ID,S} \cdot \Delta w_{sp})^2 + (w_{sp} \cdot \Delta A_{ID,S})^2}\end{aligned}\quad 5.13$$

Beitrag der Substanzreinheit zur Messunsicherheit

Die Substanzreinheit des Ethylacetats wird mit 99,8 % angegeben. Unsicherheiten dieser Reinheit sind herstellerseitig nicht angegeben und wurden im Rahmen der Arbeiten auch nicht gesondert untersucht. Die Unsicherheit wird damit zu Null angenommen.

Beitrag der Substanzdichte zur Messunsicherheit

Die Dichte ist von der Temperatur abhängig. Für Ethylacetat wird von 900,3 kg/m³ bei 20 °C [Lide 2009; Gmehling et al. 2017] ausgegangen. Unter der Annahme, dass die Darbietung entsprechend der Normvorgaben bei 23 ± 2 °C [ISO 16000-28. 2012] liegt, ergibt sich ein Temperaturbereich zwischen 21 und 25 °C für die Abschätzung der Messunsicherheit. Aus der Dichte für 21, 23 und 25 °C, die in Tabelle 5.10 zusammengestellt ist, lässt sich eine Unsicherheit von $\Delta \rho = 2,4 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ bzw. 0,26 % ableiten.

Tabelle 5.10 Dichte von Ethylacetat bei 21, 23 und 25 °C [Gmehling et al. 2017].

Temperatur in °C	Dichte in kg/m ³
21	899,1
23	896,8
25	894,4

Beitrag des Hauptvolumenstromes zur Messunsicherheit

Der Unsicherheitsbeitrag des Hauptgasvolumenstroms wird sowohl durch die Unsicherheit der Volumenstrommessung als auch durch die Präzision des Rohrquerschnittes bestimmt. Der Hauptgasvolumenstrom beträgt 0,8 L/s und die Unsicherheit des verwendeten Hitzdraht-anemometers wird mit ± 0,04 m/s +1 % vom Messwert angegeben. Die Unsicherheit des Querschnittes hängt von der Unsicherheit des Messschiebers ab, die bei 0,03 · 10⁻³ m liegt. Der Innendurchmesser des Rohres beträgt 34 cm.

$$w_{\text{Hauptgas}} = \frac{\dot{V}_{\text{Hauptgas}}}{A_{ID,R}} \quad 5.14$$

$$\Delta w_{Hauptgas} = \Delta R_{ohr_{rel}} \cdot w_{Hauptgas} \quad 5.15$$

$$\Delta A_{ID,R} = \sqrt{\left(\frac{\partial A_{ID,R}(r_{ID,R})}{\partial r_{ID,r}} \cdot \Delta r_{ID,R}\right)^2} = 2 \cdot \pi \cdot r_{ID,R} \cdot \Delta r_{ID,R} \quad 5.16$$

mit:

$w_{Hauptgas}$	Strömungsgeschwindigkeit des Hauptgasstromes in m/s
$\dot{V}_{Hauptgas}$	Volumenstrom des Hauptgases in m ³ /s
$A_{ID,R}$	innere Querschnittfläche des Laminarisierungsrohres in m ²
$\Delta w_{Hauptgas}$	Unsicherheit der Strömungsgeschwindigkeit des Hauptgasstromes in m/s
$\Delta R_{ohr_{rel}}$	relative Unsicherheit des Messschiebers zur Bestimmung des ID in %/100%
$\Delta A_{ID,R}$	Unsicherheit der innere Querschnittfläche des Laminarisierungsrohres in m ²
$r_{ID, Rohr}$	Innenradius des Laminarisierungsrohres in m
$\Delta r_{ID, Rohr}$	Unsicherheit des Innenradius des Laminarisierungsrohres in m

Der Unsicherheitsbeitrag des Hauptgasvolumenstromes ergibt sich entsprechend der folgenden Formel 5.17 zu 0,044 L/s bzw. 5,6 %.

$$\begin{aligned} \Delta \dot{V}_{Hauptgas} &= \sqrt{\left(\frac{\partial \dot{V}_{Hauptgas}(A_{ID,R})}{\partial A_{ID,R}} \cdot \Delta A_{ID,R}\right)^2 + \left(\frac{\partial \dot{V}_{Hauptgas}(w_{Hauptgas})}{\partial w_{Verd}} \cdot \Delta w_{Hauptgas}\right)^2} \\ &= \sqrt{(w_{Hauptgas} \cdot \Delta A_{ID,R})^2 + (A_{ID,R} \cdot \Delta w_{Hauptgas})^2} \end{aligned} \quad 5.17$$

Der wahrscheinliche Fehler der generierten Konzentration berechnet sich nach dem Gauß'sche Fehlerfortpflanzungsgesetz entsprechend Formel 5.18 und liegt bei 2,2 mg/m³ bzw. bei 5,62 % vom Sollwert von 38,6 mg/m³.

$$\begin{aligned} \Delta c_{Subst} &= \sqrt{\left(\frac{\partial c_{Subst}(\dot{V}_{Subst})}{\partial \dot{V}_{Subst}} \cdot \Delta \dot{V}_{Subst}\right)^2 + \left(\frac{\partial c_{Subst}(R)}{\partial R} \cdot \Delta R\right)^2} \\ &+ \sqrt{\left(\frac{\partial c_{Subst}(\rho_{Subst})}{\partial \rho_{Subst}} \cdot \Delta \rho_{Subst}\right)^2 + \left(\frac{\partial c_{Subst}(\dot{V}_{Hauptgas})}{\partial \dot{V}_{Hauptgas}} \cdot \Delta \dot{V}_{Hauptgas}\right)^2} \\ \Delta c_{Subst} &= \sqrt{\left(\frac{R \cdot \rho_{Subst}}{\dot{V}_{Hauptgas}} \cdot \Delta \dot{V}_{Hauptgas}\right)^2 + \left(\frac{\dot{V}_{Subst} \cdot \rho_{Subst}}{\dot{V}_{Hauptgas}} \cdot \Delta R\right)^2} \\ &+ \sqrt{\left(\frac{\dot{V}_{Subst} \cdot R}{\dot{V}_{Hauptgas}} \cdot \Delta \rho_{Subst}\right)^2 + \left(-\frac{1 \cdot \dot{V}_{Subst} \cdot R \cdot \rho_{Subst}}{\dot{V}_{Hauptgas}^2} \cdot \Delta \dot{V}_{Hauptgas}\right)^2} \end{aligned} \quad 5.18$$

Die Verfahrensunsicherheit beträgt für die eingesetzten Substanzen und Konzentrationsbereiche unter Zuhilfenahme des Gauß'shen Fehlerfortpflanzungsgesetzes im Mittel 5,6 % und liegt damit unterhalb der eingangs festgelegten maximalen Abweichung von 10 %. Die absoluten Unsicherheiten der einzelnen Substanzen in mg/m^3 sind in Abbildung 5.23 dargestellt und liegen bezogen auf die rechnerischen pi-Stufen stets unterhalb von 1,2 pi.

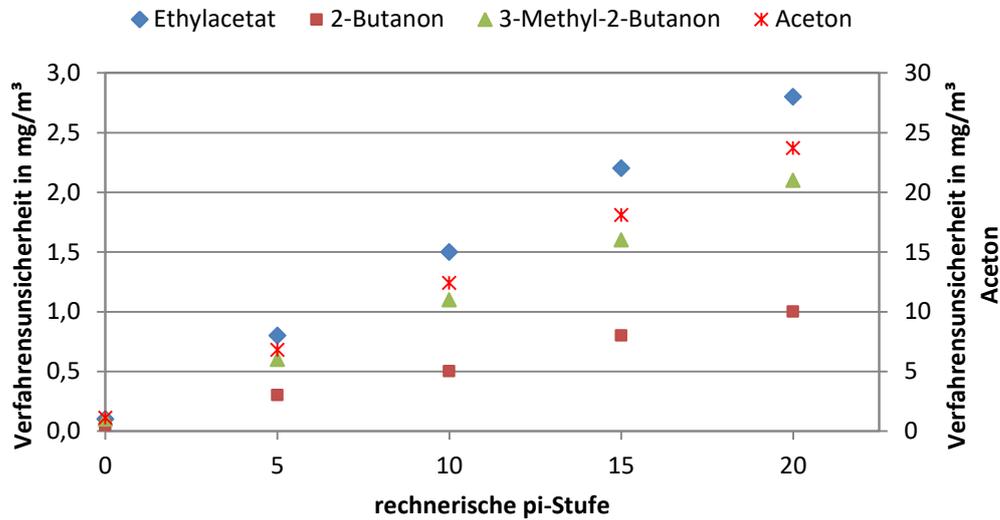


Abbildung 5.23 absolute Verfahrensunsicherheit in mg/m^3 nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz für 2-Butanon, Ethylacetat, 3-Methyl-2-butanon (Primärachse) und Aceton (Sekundärachse) in Abhängigkeit der rechnerischen pi-Stufe.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war es zu untersuchen, ob die in der ISO 16000-28 beschriebene Methode zur geruchlichen Bewertung der empfundenen Intensität mit Acetonvergleichsmaßstab unter Praxisbedingungen zu übereinstimmenden und präzisen Ergebnissen führt und gegebenenfalls Vorschläge zu ihrer Optimierung herzuleiten.

Zur Bewertung der empfundenen Intensität wurden daher erstmals Ringversuche unter Teilnahme verschiedener Prüfinstitute in den Jahren 2012 und 2014 durchgeführt (siehe Kapitel 1). Im Ergebnis wiesen beide Ringversuche, gemessen an der verwendeten 16-stufigen Acetonskala, mit Spannweiten um 6,8 pi, eine hohe Variabilität auf. Als Ursachen wurden unterschiedliche Vorgehensweisen zur Generierung, Darbietung und Überprüfung der Acetonreferenzen sowie zur Durchführung der Geruchsprüfungen durch Prüfer und Prüfleiter erkannt (siehe Kapitel 3.3), die auch durch unscharfe Vorgaben der ISO 16000-28 bedingt waren. Die Präzisierung der normativen Anforderungen für die Bewertung von Gerüchen mithilfe von trainierten Prüfern und Acetonreferenzen war demzufolge wichtiger Bestandteil der Methodenoptimierung. Konkrete Vorschläge wurden sowohl für die Acetondarbietung am Vergleichsmaßstab und die Kontrolle der Acetonkonzentrationen als auch in Form von Handlungsanweisungen für Prüfer und Prüfleiter entwickelt und im Normungsgremium „NA 134-04-04-16 UA Unterausschuss Olfaktorische Bewertung von Bauprodukten und Innenraumluft“ diskutiert (siehe Kapitel 3.4).

Aus den Ergebnissen der Ringversuche leitete sich ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit ab, der die Einführung zusätzlicher Referenzgerüche neben Aceton zur Verbesserung der Methode vorsah. Nach Auswahl geeigneter Substanzen wurde für deren Generierung ein Darbietungssystem entwickelt, welches zuverlässig und genau die angestrebten Konzentrationen zur Verfügung stellen konnte (siehe Kapitel 5.1.1 und 5.2). Mit der Injektion der flüssigen Reinsubstanz in den Hauptgasvolumenstrom, konnte dieses Ziel erfolgreich für 2-Butanon, Ethylacetat, 3-Methyl-2-butanon und auch Aceton umgesetzt werden. Neben der Anwendung für den Einsatz mit Prüfern ist aufgrund der Genauigkeit auch die Verwendung als Kalibriersystem für (mobile) Messgeräte wie FID und PID möglich. Da bereits mehrfach deutliche Abweichungen der Acetonkonzentrationen an den Vergleichsmaßstäben nachgewiesen wurden (siehe Kapitel 3), ist der Einsatz eines zuverlässigen Kalibriersystems unerlässlich und durch das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte System möglich.

Die gewählten Substanzen wurden an vier etablierten Prüfinstituten charakterisiert und die Korrelation zwischen Konzentration und empfundener Intensität ermittelt. Um den interessierenden Konzentrationsbereich abzustecken, wurde vereinfachend ein linearer Zusammenhang angenommen, der in Anlehnung an die normativen Vorgaben für Aceton auf einer Addition der Geruchsschellenwerte basierte. Die Substanzen wurden zunächst mit untrainierten Prüfern und einer vorgegebenen, tentativen Verbalskala abgeschätzt (siehe Kapitel 5.1.2). Auf Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse wurden die Substanzen und auch Aceton anschließend mit trainierten Prüfern und Acetonvergleichsmaßstab unter Praxisbedingungen bewertet (siehe Kapitel 5.1.3).

Der anfangs zugrunde gelegte, rein lineare Zusammenhang auf Basis der gewählten Geruchsschwellen konnte für keine der Substanzen bestätigt werden. Um die Korrelation zwischen Konzentration und empfundener Intensität dennoch beschreiben zu können, wurden rechnerische Regressionen der Messdaten vorgenommen. Die Ergebnisse für 2-Butanon, Ethylacetat, 3-Methyl-2-butanon und Aceton deuten darauf hin, dass diese Substanzen potenziell als Referenzgerüche geeignet sein könnten. Um diese Korrelationen eingehender zu untersuchen, wäre die Durchführung von sogenannten Mittenversuchen, die unabhängig von Aceton als Referenzsubstanz durchgeführt werden, sinnvoll (vgl. [Hegemann et al. 2017]).

2-Butanon, Ethylacetat, 3-Methyl-2-butanon und Aceton stellten sich als gut wahrnehmbar dar und weisen Korrelationen zwischen Konzentration und Intensität mit mehrheitlich hohen Bestimmtheitsmaßen sowohl für die lineare als auch die logarithmische Annäherung auf. Trotzdem konnte unter Praxisbedingungen mit keinem der Gerüche mit den jeweils ausgewählten maximalen Konzentrationen eine Intensität bis 15 pi erreicht werden, was v. a. für Aceton bemerkenswert ist, welches teilweise bis zu einem rechnerischen Wert von 20 pi dargeboten wurde. Um den Ursachen für diese Bewertungen auf den Grund zu gehen, wurden die Messungen an einem der Institute unter eigener Leitung wiederholt. Für Aceton konnte damit eine deutliche Annäherung an die normativ vorgegebene Korrelation zwischen Konzentration und empfundener Intensität erreicht werden, was einen signifikanten Einfluss des Prüfleiters und der Durchführung der Geruchsprüfung durch Prüfer zeigt. Für Ethylacetat konnten ebenfalls deutlich höhere Bewertungen als unter Praxisbedingungen erreicht werden, die einen überwiegend linearen Zusammenhang im betrachteten Bereich nahelegen. Mit 3-Methyl-2-butanon, dessen Korrelation zwischen Konzentration und empfundener Intensität sich sehr gut mit dem Weber-Fechner-Gesetz beschreiben lässt, konnte erstmals im Zuge der Arbeit die Skala bis 15 pi abgedeckt werden. Beide Substanzen stellten sich insgesamt als vielversprechend für den Einsatz als Referenzsubstanzen dar.

In welchem Umfang sich die gefundenen Zusammenhänge zwischen Konzentration und empfundener Intensität der Modellsubstanzen an anderen Prüfinstituten reproduzieren lassen und damit als Grundlage für die Verwendung der Substanz-Luft-Gemische als Referenzen dienen können, muss in weiteren Untersuchungen ermittelt werden. Auch der Erfolg der Normüberarbeitung und der Einführung zusätzlicher Referenzgerüche zur Erleichterung und Vereinheitlichung der Bewertungen mit Vergleichsmaßstab kann sich erst in der Praxis zeigen.

Um zukünftig auch Substanzen mit besonders geringen Geruchsschwellen als mögliche Referenzen darbieten zu können, sollte getestet werden, ob eine Vorverdünnung mit einem geruchsneutralen Lösungsmittel wie z. B. Wasser eine Generierung mit Spritzen ermöglicht. Ein interessanter Ansatz könnte auch die Verwendung von Substanzgemischen zur langfristigen Erweiterung der Geruchspalette sein. Durch Substanzgemische würden mehr Geruchsrezeptoren als beim Einsatz von Einzelsubstanzen angesprochen werden, wodurch die Wahrnehmung gegebenenfalls erleichtert wird. Ebenso können Interferenzen zwischen den eingesetzten Substanzen auftreten, welche möglicherweise zu einer veränderten Geruchswahrnehmung führen.

7 Literatur

- [AgBB 2015] *Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten*: Vorgehensweise bei der gesundheitlichen Bewertung der Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC, VOC und SVOC) aus Bauprodukten 2015.
- [Amoore 1952] *Amoore, J. E.*: Odors and the sense of smell: A bibliography, 320 BC-1947. Airkem Inc., New York, 1952.
- [Amoore 1970] *Amoore, J. E.*: Molecular basis of odor, American lecture series. Thomas, Springfield, Ill., 1970.
- [AMR 2011] *Koschke, P.; Hüttl, W.; Rinn, C.*: ALMEMO® Handbuch: für alle ALMEMO® Messgeräte bis Version 6, Holzkirchen, 2011.
- [Baldinger et al. 2014] *Baldinger, S.; Braun, P.; Bruns-Tober, E.; Damberger, B.; Hoffmann, M.; Hutter, H.-P.; Kundi, M.; Maraun, W.; Saleschak, G.; Santen, M.; Tappler, P.; Thumulla, J.; Twrdik, F.; Wallner, P.; Wittrock, D.*: Leitfaden Gerüche in Innenräumen: Sensorische Bestimmung und Bewertung. Arbeitskreis Innenraumlufte am Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Wien, 2014.
- [BBK 2005-2016] *Bundesamt für Bevölkerungsschutz und Katastrophenhilfe*: Photoionisationsdetektor PID, http://www.bbk.bund.de/DE/AufgabenundAusstattung/CBRNSchutz/Chemie/CMundNwtechn/Pidtor/Pidtor_node.html; Zugriff am 19.07.2016.
- [Bitter & Müller, D. 2007] *Bitter, F.; Müller, D.*: Measurement of Perceived Odor Intensity Using Gas-Sensor Systems. In: FINVAC (Hrsg.). Proceedings of Clima 2007 WellBeing Indoors, Helsinki (Finland), 2007, S. 677–684.
- [Bitter et al. 2008] *Bitter, F.; Dahms, A.; Kasche, J.; Müller, B.; Müller, D.; Panaškova, J.*: Sensorische Bestimmung der Luftqualität. In: Rietschel, H.; Fitzner, K. (Hrsg.): Raumklimotechnik - Band 2: Raumlufte- und Raumkühltechnik. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008, S. 673–728.
- [Bluyssen 1990] *Bluyssen, P. M.*: Air quality evaluated by a trained panel. PhD Thesis. Laboratory of Heating and Air Conditioning, Technical University of Denmark, Lyngby, 1990.
- [Bluyssen 2004] *Bluyssen, P. M.*: Sensory Evaluation of Indoor Air Pollution Sources. In: Pluschke, P. (Hrsg.): Air Pollution: Indoor Air Pollution. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004, S. 179–217.
- [Bluyssen & Fanger 1991] *Bluyssen, P. M.; Fanger, P. O.*: Addition of Olf from Different Pollution Sources, determined by a Trained Panel. Indoor Air 1991, 4, S. 414–421.

- [BmG 2005] *Bundesministerium für Gesundheit, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz, Bundesamt für Strahlenschutz, Bundesinstitut für Risikobewertung, Robert Koch-Institut, Umweltbundesamt: AKTIONSPROGRAMM UMWELT UND GESUNDHEIT: Projekte - Aktivitäten - Ergebnisse.* APUG-Geschäftsstelle im Umweltbundesamt, Berlin, 2005.
- [BMU 2002] *Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: TA Luft,* 2002.
- [Bonfiglio et al. 2015] *Der duftte Sinn,* Wissenschaftsdoku werwiewas, ZDF; 3sat, 24.09.2015.
- [Both & Koch 2004] *Both, R.; Koch, E.: Odour Regulation in Germany – an improved system including odour intensity, hedonic tone and odour annoyance,* Köln, 2004.
- [Both et al. 2004] *Both, R.; Sucker, K.; Winneke, G.; Koch, E.: ODOUR INTENSITY AND HEDONIC TONE – IMPORTANT PARAMETERS TO DESCRIBE ODOUR ANNOYANCE OF RESIDENTS? Water Science & Technology 50 2004, 4, S. 83–92.*
- [Braun et al. 2011] *Braun, P.; Bruns, E.; Damberger, B.; Hoffmann, M.; Hutter, H.-P.; Kundi, M.; Maraun, W.; Moshhammer, H.; Saleschak, G.; Santen, M.; Tappler, P.; Thumulla, J.; Twrdik, F.; Wallner, P.: BEWERTUNG DER INNENRAUMLUFT: Gerüche in Innenräumen.* Konzept, Wien, 2011.
- [Braun et al. 2013] *Braun, P.; Bruns-Tober, E.; Damberger, B.; Hoffmann, M.; Hutter, H.-P.; Kundi, M.; Lerch, P.; Maraun, W.; Saleschak, G.; Santen, M.; Schmidt, M.; Tappler, P.; Thumulla, J.; Twrdik, F.; Wallner, P.: AGÖF-LEITFADEN: „GERÜCHE IN INNENRÄUMEN – SENSORISCHE BESTIMMUNG UND BEWERTUNG“,* Springer-Eldagsen, 2013.
- [Brosig et al. 2013a] *Brosig, L.; Horn, W.; Pyza, L.; Jann, O.: Ringversuch zur Einführung der Geruchsmessungen nach DIN ISO 16000-28 in die Bewertung von Bauprodukten, UBA-Texte.* Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, 2013.
- [Brosig et al. 2013b] *Brosig, L.; Horn, W.; Pyza, L.; Jann, O.; Plehn, W.: Round robin test for the implementation of odour measurements according to DIN ISO 16000-28 into the assessment of emissions from building products. Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft 73 2013, 10, S. 441–445.*
- [Brosig et al. 2014] *Brosig, L.; Horn, W.; Jann, O.: Round Robin Test for the Implementation of Odour Measurements regarding ISO 16000-28 into the Evaluation of Building Products: Part II (Specified by VDI 4302-1), UBA-Texte,* Dessau-Roßlau, 2014.
- [Burdack-Freitag 2015] *Burdack-Freitag, A.; Terseglav, A.: Der Geruchsintensität einen Namen geben: Presseinformation,* Holzkirchen, 2015.

- [Cometto-Muñiz & Abraham 2008] *Cometto-Muñiz, J. E.; Abraham, M. H.*: Human Olfactory Detection of Homologous n-Alcohols Measured via Concentration-response Functions. *Pharmacology, biochemistry, and behavior* 89 2008, 3, pp. 279–291.
- [Cometto–Muñiz et al. 2010a] *Cometto–Muñiz, J. E.; Abraham, M. H.*: Structure-activity relationships on the odor detectability of homologous carboxylic acids by humans. *Experimental brain research* 207 2010, 1-2, pp. 75–84.
- [Cometto-Muñiz et al. 2010b] *Cometto-Muñiz, J. E.; Abraham, M. H.*: Odor Detection by Humans of Lineal Aliphatic Aldehydes and Helional as Gauged by Dose–Response Functions. *Chemical Senses* 35 2010, 4, S. 289–299.
- [Cometto-Muñiz & Abraham 2009] *Cometto-Muñiz, J. E.; Abraham, M. H.*: Olfactory psychometric functions for homologous 2-ketones. *Behavioural Brain Research* 201 2009, 1, pp. 207–215.
- [Dalton et al. 2000] *Dalton, P. H.; Dilks, D. D.; Banton, M. I.*: Evaluation of odor and sensory irritation thresholds for methyl isobutyl ketone in humans. *AIHAJ A JOURNAL FOR THE SCIENCE OF OCCUPATIONAL AND ENVIRONMENTAL HEALTH AND SAFETY* 61 2000, 3, pp. 340–350.
- [DIN EN 13725 2003] *DIN EN*: Bestimmung der Geruchsstoffkonzentration mit dynamischer Olfaktometrie 13.040.99. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2003; Zugriff am 13.07.2016.
- [DIN EN ISO 16000-11 2006] *Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN - Normenausschuss Bauwesen (NABau) im DIN*: Innenraumluftverunreinigungen – Teil 11: Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen – Probenahme, Lagerung der Proben und Vorbereitung der Prüfstücke (ISO 16000-11:2006) 13.040.99. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2006.
- [DIN EN ISO 16000-9 2006] *Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN - Normenausschuss Bauwesen (NABau) im DIN*: Innenraumluftverunreinigungen - Teil 9: Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen - Emissionsprüfkammer-Verfahren (ISO 16000-9:2006); Deutsche Fassung EN ISO 16000-9:2006 13.040.99. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2006.
- [DIN EN ISO 5167-2 2014] *DIN EN ISO*: Durchflussmessung von Fluiden mit Drosselgeräten in voll durchströmten Leitungen mit Kreisquerschnitt - Teil 2: Blenden (ISO 5167-2:2003); Deutsche Fassung EN ISO 5167-2:2003 17.120.10. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2014.
- [DIN EN ISO 6145-08 2008] *Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN*: DIN EN ISO 6145-8 Gasanalyse – Herstellung von Kalibriergasgemischen mit Hilfe von dynamisch-volumetrischen Verfahren – Teil 8: Diffusionsverfahren (ISO 6145-8:2005); Deutsche Fassung EN ISO 6145-8:2008 71.040.40. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2008.

- [DIN EN ISO 6145-09 2011] *Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN: DIN EN ISO 6145-9 Gasanalyse – Herstellung von Kalibriergasgemischen mit Hilfe von dynamisch-volumetrischen Verfahren – Teil 9: Sättigungsverfahren (ISO 6145-9:2009); Deutsche Fassung EN ISO 6145-9:2010 71.040.40. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2011.*
- [DIN EN ISO 6145-10 2008] *Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN: DIN EN ISO 6145-10 Gasanalyse – Herstellung von Kalibriergasgemischen mit Hilfe von dynamisch-volumetrischen Verfahren – Teil 10: Permeationsverfahren (ISO 6145-10:2002); Deutsche Fassung EN ISO 6145-10:2008 71.040.40. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2008.*
- [DIN EN ISO 9000 2015] *DIN-Normenausschuss Qualitätsmanagement, Statistik und Zertifizierungsgrundlagen (NQSZ): DIN EN ISO 9000 01.040.03; 03.120.10, 2015.*
- [DIN ISO 16000-28 2012] *Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN - Normenausschuss KRdL: Innenraumluftverunreinigungen – Teil 28: Bestimmung der Geruchsstoffemissionen aus Bauprodukten mit einer Emissionsprüfkammer (ISO 16000-28:2012) 13.040.20. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2012.*
- [DIN ISO 16000-3 2013] *Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN - Normenausschuss KRdL: Innenraumluftverunreinigungen – Teil 3: Messen von Formaldehyd und anderen Carbonylverbindungen in der Innenraumluft und in Prüfkammern – Probenahme mit einer Pumpe (ISO 16000-3:2011) 13.040.20. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2013.*
- [ECA 1997] *ECA No. 18: Evaluation of VOC Emissions from Building Products - Solid Flooring Materials. ECA-IAQ European Collaborative Action - Indoor Air Quality & Its Impact on Man 1997, No. 18.*
- [ECA 1999] *ECA No. 20: Sensory Evaluation of Indoor Air Quality. ECA-IAQ European Collaborative Action - Indoor Air Quality & Its Impact on Man 1999, No. 20.*
- [EnEV 2013] *Bundesamt für Bauwesen und Raumordnung: Zweite Verordnung zur Änderung der Energieeinsparverordnung, 2013.*
- [Fanger 1988] *Fanger, P. O.: Olf and decipol: New units for perceived air quality. Building Services Engineering Research and Technology 9 1988, 4, S. 155–157.*
- [Glindemann et al. 2006] *Glindemann, D.; Dietrich, A.; Staerk, H.-J.; Kusch, P.: Die zwei Gerüche des Eisens bei Berührung und unter Säureeinwirkung – (Haut-) Carbonylverbindungen und Organophosphine. Angewandte Chemie 118 2006, 42, S. 7163–7166.*
- [Gmehling et al. 2017] *Gmehling, J.; Rarey, J.; Menke, J.; Schmid, B.: Calculation by DIPPR105 Equation, <http://ddbonline.ddbst.de/DIPPR105DensityCalculation/DIPPR105CalculationCGI.exe>; Zugriff am 02.05.2017.*

- [Hatt 2010] *Hatt, H.; Dee, R.*: Wo Düfte ihren Anfang nehmen. *Gehirn&Geist* 2010, 5, S. 48–51.
- [Hegemann et al. 2017] *Hegemann, D.; Clemens, V.; Wesseling, M.; Müller, D.; Lima Vasconcelos, S. de; Badura, A.; Müller, B.*: Evaluation of the linearity of olfactory perceptions. In: ISIAQ (Hrsg.). *Healthy Buildings: Europe 2017*, 2017.
- [Horn et al. 2006] *Horn, W.; Kasche, J.; Jann, O.; Müller, D.*: Emissions- und Geruchsuntersuchungen an Bauprodukten: Ergebnisse eines UFO-Planprojektes. 8. Workshop "GERuch und Emissionen bei Kunststoffen" 2006, S. 13-1 - 13-7.
- [Horn et al. 2007] *Horn, W.; Kasche, J.; Bitter, F.; Jann, O.; Müller, D.; Müller, B.*: Umwelt- und Gesundheitsanforderungen an Bauprodukte: Ermittlung und Bewertung der VOC-Emissionen und geruchlichen Belastungen, UBA-Texte. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, 2007.
- [IRK 2008] *Ad-hoc-Arbeitsgruppe Innenraumrichtwerte der Innenraumlufthygiene-Kommission des Umweltbundesamtes und der Obersten Landesgesundheitsbehörden*: Gesundheitliche Bewertung von Kohlendioxid in der Innenraumluft: Mitteilungen der Ad-hoc-Arbeitsgruppe Innenraumrichtwerte der Innenraumlufthygiene-Kommission des Umweltbundesamtes und der Obersten Landesgesundheitsbehörden. Bekanntmachung des Umweltbundesamtes. *Bundesgesundheitsblatt, Gesundheitsforschung, Gesundheitsschutz* 51 2008, 11, S. 1358–1369.
- [JCGM 2012] *BIPM*: International vocabulary of metrology: Basic and general concepts and associated terms (VIM), JCGM 200:2012, 2012.
- [Kalbe et al. 2016] *Kalbe, B.; Knobloch, J.; Schulz, V. M.; Wecker, C.; Schlimm, M.; Scholz, P.; Jansen, F.; Stoelben, E.; Philippou, S.; Hecker, E.; Lubbert, H.; Koch, A.; Hatt, H.; Osterloh, S.*: Olfactory Receptors Modulate Physiological Processes in Human Airway Smooth Muscle Cells. *Frontiers in physiology* 7 2016, p. 339.
- [Kasche et al. 2007] *Kasche, J.; Dahms, A.; Horn, W.; Müller, D.*: Olfaktorische Bewertung von Baumaterialien: Ein erster Ringversuch. Sensory evaluation of building products Results of a German round robin test. *VDI Berichte Nr. 1995* 2007.
- [KDS 2012] *KD Scientific, I.*: KDS Legato 100 Series: USER'S MANUAL, Holliston, Massachusetts, 2012.
- [Knudsen 1994] *Knudsen, H. N.*: Modelling af indeluftkvalitet, PhD Thesis. University of Denmark, Dänemark, 1994.
- [Lide 2009] *Lide, D.*: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 89th Edition. CRC Press/Taylor and Francis Group LLC, 2009.

- [LumaSense 2016] *LumaSense Technologies A/S*: Photoacoustic-Gas-Monitor Manual: INNOVA-1412i. BE6025-17, Dänemark, 2016.
- [Maxeiner 2007] *Maxeiner, B.*: Ringversuch Olfaktometrie 2007: Ringversuch zur dynamischen Olfaktometrie nach DIN EN 13725:2003. VDI Berichte 2007, 1995, S. 31–45.
- [Mücke & Lemmen 2010] *Mücke, W.; Lemmen, C.*: Duft und Geruch: Wirkungen und gesundheitliche Bedeutung von Geruchsstoffen. ecomed Medizin, Heidelberg, München, Landsberg, Frechen, Hamburg, 2010.
- [Müller et al. 2011] *Müller, B.; Panašková, J.; Danielak, M.; Horn, W.; Jann, O.; Müller, D.*: Sensorische Bewertung der Emissionen aus Bauprodukten: Integration in die Vergabegrundlagen für den Blauen Engel und das Bewertungsschema des Ausschusses zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten. Abschlussbericht UFO-Plan-Nr.:37 07 62 300. UBA-Texte 2011 2011, 35.
- [Müller, D. et al. 2005] *Müller, D.; Bitter, F.; Kasche, J.; Müller, B.*: A TWO STEP MODEL FOR THE ASSESSMENT OF THE INDOOR AIR QUALITY. Proceedings: Indoor Air 2005 2005, S. 20–25.
- [Nagata 2003] *Nagata, Y.*: Measurement of Odor Threshold by Triangle Odor Bag Method. In: Ministry of the Environment, Government of Japan (Hrsg.): Odor Measurement Review, Japan, 2003, S. 118–127.
- [Nimmermark 2011] *Sven Nimmermark*: Influence of odour concentration and individual odour thresholds on the hedonic tone of odour from animal production. Biosystems Engineering 108 2011, 3, S. 211–219.
- [Nohr 2014] *Nohr, M.*: Development of a material with reproducible emission of selected volatile organic compounds, Dissertation, Halle-Wittenberg, 2014.
- [Panašková 2012] *Panašková, J.*: Olfaktorische Bewertung von Emissionen aus Bauprodukten. Dissertation, Aachen, 2012.
- [Pettenkofer 1858] *Pettenkofer, M.*: Über den Luftwechsel in Innenräumen. Cotta, München, 1858.
- [Photovac 2000] *PHOTOVAC, I.*: Photovoac MicroFID: Portable Flame Ionization Detector. Manual, 2000.
- [Sagunski 2014] *Sagunski, H.; Heinzow, B.; Grams, Herbert, Lahrz, Thomas, Müller, Ludwig*: Gesundheitlich-hygienische Beurteilung von Geruchsstoffen in der Innenraumluft mithilfe von Geruchsleitwerten. Entwurf der Ad-hoc-Arbeitsgruppe Innenraumrichtwerte der Kommission Innenraumluftthygiene und der Obersten Landesgesundheitsbehörden zur

öffentlichen Diskussion bis Ende Dezember 2015. Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz 57 2014, 1, S. 148–153.

[Salthammer et al. 2016a] *Salthammer, T.; Schulz, N.; Stolte, R.; Uhde, E.; Bartsch, J.*: Evaluierung einer Methode zur sensorischen Bewertung von Bauprodukten für Innenraumanwendungen unter Praxisbedingungen, Braunschweig, 2016.

[Salthammer et al. 2016b] *Salthammer, T.; Schulz, N.; Stolte, R.; Uhde, E.*: Human sensory response to acetone/air mixtures. *Indoor Air* 26 2016, 5, pp. 796–805.

[Salthammer et al. 2016c] *Salthammer, T.; Schulz, N.; Stolte, R.; Uhde, E.*: Sensory evaluation of building products: a critical discussion of the overall method. In: ISIAQ (Hrsg.). INDOOR AIR 2016: The 14th International Conference of Indoor Air Quality and Climate. Conference Proceedings, 2016.

[Sanvenero 2015] *Sanvenero, D.*: Differenz-Druckmessumformer für Flüssigkeiten und Gase: Edelstahlsensor. Datenblatt, Bergfelde, 2015.

[Savic et al. 2002] *Savic, I.; Gulyas, B.; Berglund, H.*: Odorant differentiated pattern of cerebral activation: comparison of acetone and vanillin. *Human brain mapping* 17 2002, 1, pp. 17–27.

[Schmidt & Lang 2007] *Schmidt, R. F.; Lang, F.*: Physiologie des Menschen: Mit Pathophysiologie, Springer-Lehrbuch. Springer Medizin Verlag Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007.

[Schön & Hübner 1996] *Schön, M.; Hübner, R.*: Geruch: Messung und Beseitigung, Umweltschutz Entsorgungstechnik. Vogel, Würzburg, 1996.

[Spiess & Fitzner 1999] *Spiess, T.; Fitzner, K.*: New developments in assessing perceived air quality in the laboratory with trained and untrained panels: Proceedings of 8th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Edinburgh, United Kingdom, 1999, S. 567–572.

[Thews et al. 1999] *Thews, G.; Mutschler, E.; Vaupel, P.*: Anatomie, Physiologie, Pathophysiologie des Menschen. Wiss. Verl.-Ges, Stuttgart, 1999.

[Tränkler & Reindl 2014] *Tränkler, H.-R.; Reindl, L.* (Hrsg.): Sensortechnik: Handbuch für Praxis und Wissenschaft. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014.

[TÜV Süd 2008] *TÜV Süd Industrie Service GmbH, München*: Luftreinhalte: Leitfaden zur Emissionsüberwachung, UBA-Texte. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, 2008.

[UBA 2013] *Umweltbundesamt*: Richtwerte für Methylisobutylketon in der Innenraumluft. Bundesgesundheitsblatt, Gesundheitsforschung, Gesundheitsschutz 56, 2013.

- [UBA 2014] *Umweltbundesamt*: Richtwerte für Ethylacetat in der Innenraumluft. Mitteilung der Ad-hoc-Arbeitsgruppe Innenraumrichtwerte der Kommission Innenraumlufthygiene und der Obersten Landesgesundheitsbehörden. Bundesgesundheitsblatt, Gesundheitsforschung, Gesundheitsschutz 57 2014, 12, S. 1442–1450.
- [UBA 2015] *Umweltbundesamt*: Konferenz Abschluss Pilotphase AgBB Geruchsprüfung Bauprodukte; Zugriff am 29.07.2016.
- [van Gemert 2011] *van Gemert, L. J.*: Odour thresholds: Compilations of odour threshold values in air, water and other media. Oliemans Punter & Partners BV, Utrecht, The Netherlands, 2011.
- [VDA 270 1992] *Verband der Automobilindustrie*: VDA 270 Bestimmung des Geruchsverhaltens von Werkstoffen der Kraftfahrzeug-Innenausstattung, 1992.
- [VDI 3884-1 2015] *Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN – Normenausschuss KRdL*: Olfaktometrie Bestimmung der Geruchsstoffkonzentration mit dynamischer Olfaktometrie Ausführungshinweise zur Norm DIN EN 13725 13.040.01. Beuth Verlag GmbH, Düsseldorf, 2015.
- [VDI 4302-1 2015] *Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN – Normenausschuss KRdL*: Geruchsprüfung von Innenraumluft und Emissionen aus Innenraummaterialien - Grundlagen 13.040.01. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2015.
- [Victrex 2012] *Victrex plc*: PEEK: chemical-resistance-brochure, Lancashire, United Kingdom, 2012.
- [VOCBASE 1996] *Jensen, B.; Wolkoff, P.*: VOCBASE: Odour Thresholds, Mucous Membrane Irritation Thresholds and Physico-Chemical Parameters of Volatile Organic Compounds, Copenhagen, 1996.
- [Wargocki & Fanger 1999] *Wargocki, P.; Fanger, P. O.*: A transfer model between perceived air quality judged by a trained panel and by an untrained panel: Proceedings of 8th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Edinburgh, United Kingdom, 1999, S. 594–599.
- [Wysocki et al. 1997] *Wysocki, C. J.; Dalton, P.; Brody, M. J.; Lawley, H. J.*: Acetone odor and irritation thresholds obtained from acetone-exposed factory workers and from control (occupationally unexposed) subjects. American Industrial Hygiene Association journal 58 1997, 10, pp. 704–712.
- [Yaglou & Witheridge 1937] *Yaglou, C. P.; Witheridge, W. N.*: Ventilation Requirements (Part 2). ASHVE Transactions Vol. 43 1937, S. 423–436.

[Yaglou et al. 1936] *Yaglou, C. P.; Riley, E. C., Coggins, D. I.*: Ventilation requirements (Part 1). ASHVE Transactions Vol. 42 1936, S. 133–162.

[Zheng 2010] *Zheng, L.*: Intensity of odor and sensory irritation as a function of hexanal concentration and interpresentation intervals: an exploratory study. *Perceptual and motor skills* 111 2010, 1, pp. 210–228.

[Ziemer et al. 2000] *Ziemer, P. D.; Woo, J.; Anagnostou, T.*: Study of odor qualification of solvents used in coating compositions. *Journal of Coatings Technology* 72 2000, 907, S. 97–102.

8 Anhang

Anhang A Datensätze der Ringversuche 2012 und 2014

Tabelle A.1 Probenbewertungen im Ringversuch 2012 mit Mittelwerten, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall und Anzahl der berücksichtigten Prüfer | a) Rohdaten b) bereinigte Daten Stufe 1 (Rohdaten abzgl. Bewertungen von Prüfern mit nicht bestandener Acetonkalibrierung) | c) bereinigte Daten Stufe 2 (bereinigte Daten Stufe 1 abzgl. Gesamtbewertungen mit Konfidenzintervall > 2,0 pi und Prüferanzahl < 8)

Institut	RV12_001	RV12_002	RV12_003	RV12_004	RV12_005	RV12_006	RV12_007	RV12_008	RV12_009	RV12_010	RV12_011	RV12_012	RV12_013	RV12_014	Statistik	
a) Rohdaten																
Mittelwert roh	2,65	3,00	2,82	-	4,33	5,62	-	7,13	3,33	3,83	8,88	5,38	4,14	4,68	Mittelwert gesamt	4,65
Standardabweichung roh	1,73	1,78	1,25	-	2,10	2,08	-	3,91	1,08	3,10	2,42	1,85	2,10	1,48	Vergleichs- standardabweichung	1,87
90% Konfidenzintervall roh	0,90	0,92	0,68	-	1,09	1,35	-	2,62	0,67	1,61	1,62	1,24	0,79	0,81	90% Konfidenzintervall	0,97
Anzahl Prüfer	12	12	11	-	12	P1: 9 P2: 8	-	8	9	12	8	8	21	11	relative Vergleichs- standardabweichung	40,14
b) Bereinigung der Rohdaten um Bewertungen von Prüfern, die die Acetonkalibrierung nicht erfolgreich abschließen konnten																
Mittelwert	2,28	3,25	3,13	-	4,00	5,56	-	6,00	3,25	3,83	9,00	5,75	4,35	4,55	Mittelwert gesamt	4,58
Standardabweichung	1,54	1,54	0,99	-	2,83	2,28	-	4,24	0,97	3,10	2,83	2,06	2,21	1,35	Vergleichs- standardabweichung	1,80
90% Konfidenzintervall	1,03	1,03	0,66	-	12,63	1,74	-	18,94	0,65	1,61	2,33	2,43	0,93	0,85	90% Konfidenzintervall	0,93
Anzahl Prüfer	8	8	8	-	2	P1: 8 P2: 6	-	2	8	12	6	4	17	10	relative Vergleichs- standardabweichung	39,37
c) weitergehende Bereinigung um Ergebnisse mit einem 90 % Konfidenzintervall > 2,0 pi und einer Prüferanzahl < 8																
Mittelwert	2,28	3,25	3,13	-	-	5,13 ¹⁹	-	-	3,25	3,83	-	-	4,35	4,55	Mittelwert gesamt	3,72
Standardabweichung	1,54	1,54	0,99	-	-	1,81 ²	-	-	0,97	3,10	-	-	2,21	1,35	Vergleichs- standardabweichung	0,92
90% Konfidenzintervall	1,03	1,03	0,66	-	-	1,21 ²	-	-	0,65	1,61	-	-	0,93	0,85	90 % Konfidenzintervall	0,62
															relative Vergleichs- standardabweichung	24,77

¹⁹ Bewertungsergebnisse für Probe 2 des Instituts 6

Tabelle A.2 Probenbewertungen im Ringversuch 2014 mit Mittelwerten, Standardabweichung, 90% Konfidenzintervall und Anzahl der berücksichtigten Prüfer | a) Rohdaten b) bereinigte Daten Stufe 1 (Rohdaten abzgl. Bewertungen von Prüfern mit nicht bestandener Acetonkalibrierung) | c) bereinigte Daten Stufe 2 (bereinigte Daten Stufe 1 abzgl. Gesamtbewertungen mit Konfidenzintervall > 2,0 pi und Prüferanzahl < 8)

Institut	RV14_002	RV14_009	RV14_016	RV14_017	RV14_021	RV14_023	RV14_024	RV14_025	RV14_026	RV14_029	RV14_033	RV14_034	RV14_039	RV14_041	RV14_043	RV14_050	Statistik	
a) Rohdaten																		
Mittelwert roh	6,18	4,94	3,88	10,54	6,27	9,29	8,45	6,00	3,70	7,48	5,58	7,18	5,72	6,21	5,75	8,63	Mittelwert gesamt	6,61
Standardabweichung roh	3,37	2,17	1,91	2,11	1,79	2,03	2,85	4,68	2,18	1,94	3,11	1,54	3,54	3,07	3,10	1,51	Vergleichsstandardabweichung	1,89
90% Konfidenzintervall roh	1,84	1,34	0,99	1,04	0,98	1,05	1,66	2,56	1,26	1,06	1,70	0,84	1,75	1,59	1,61	1,01	90% Konfidenzintervall	0,83
Anzahl Prüfer	13	9	12	13	11	12	13	13	10	11	11	11	13	12	12	8	relative Vergleichsstandardabweichung	28,51
b) Bereinigung der Rohdaten um Bewertungen von Prüfern, die die Acetonkalibrierung nicht erfolgreich abschließen konnten																		
Mittelwert	6,18	4,94	3,88	10,08	-	9,29	8,45	6,56	3,70	-	5,58	7,18	-	6,45	5,75	8,63	Mittelwert gesamt	6,67
Standardabweichung	3,37	2,17	1,91	1,38	-	2,03	2,85	4,98	2,18	-	3,11	1,54	-	3,78	3,10	1,51	Vergleichsstandardabweichung	1,99
90 % Konfidenzintervall	1,84	1,34	0,99	0,71	-	1,05	1,66	3,09	1,26	-	1,70	0,84	-	2,78	1,61	1,01	90% Konfidenzintervall	0,99
Anzahl Prüfer	13	9	12	12	-	12	13	9	10	-	11	11	-	7	12	8	relative Vergleichsstandardabweichung	29,91
c) weitergehende Bereinigung um Ergebnisse mit einem 90 % Konfidenzintervall > 2,0 pi und einer Prüferanzahl < 8																		
Mittelwert	6,18	4,94	3,88	10,08	-	9,29	8,45	-	3,70	-	5,58	7,18	-	-	5,75	8,63	Mittelwert gesamt	6,70
Standardabweichung	3,37	2,17	1,91	1,38	-	2,03	2,85	-	2,18	-	3,11	1,54	-	-	3,10	1,51	Vergleichsstandardabweichung	2,18
90% Konfidenzintervall	1,84	1,34	0,99	0,71	-	1,05	1,66	-	1,26	-	1,70	0,84	-	-	1,61	1,01	90 % Konfidenzintervall	1,19
																	relative Vergleichsstandardabweichung	32,60

Anhang B Generierung definierter Modellsubstanz-Luft-Gemische mit Kapillaren

Für die zuverlässige Darbietung der Substanz-Luft-Gemische sind der Hauptgasvolumenstrom und die Dosierung der flüssigen Substanz von besonderer Relevanz. Der Volumenstrom wird direkt am Trichter gemessen (Kapitel 4.2), während die Dosierung der flüssigen Substanz indirekt über die generierten Substanzkonzentrationen überprüft wird.

In Abbildung B.1 sind zehn voneinander unabhängige Wiederholungsmessungen des Volumenstroms für das Darbietungssystem mit Kapillaren (Kapitel 4.5.2) über je 20 Minuten dargestellt, in denen sekundlich Messwerte aufgezeichnet wurden. Der Mittelwert aller zehn Messungen beträgt 0,7901 L/s, die Wiederholstandardabweichung 0,0012 L/s bzw. 0,15 %. Das absolute Minimum liegt bei 0,78 L/s und das absolute Maximum bei 0,80 L/s, sodass die maximale Abweichung vom Sollwert - 2,6 % beträgt. Wird für die Berechnungen der Substanzkonzentrationen ein Volumenstrom von 0,79 L/s zugrunde gelegt, beträgt die maximale Abweichung vom Sollwert $\pm 1,3$ %. Die Generierung des Hauptgasvolumenstromes ist damit hinreichend präzise und reproduzierbar.

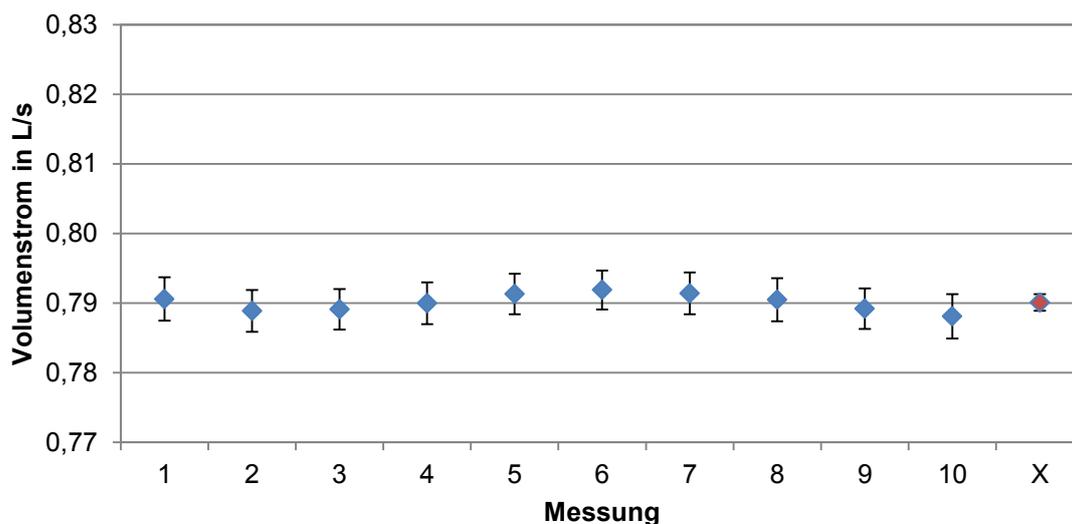


Abbildung B.1 10-fache Wiederholungsmessung des Hauptgasvolumenstroms (stationär generiert mit Druckluft und Druckregler) über je 20 Minuten; X = Mittelwert mit Wiederholstandardabweichung.

Bei dem Darbietungssystem mit Kapillaren wurde vornehmlich Aceton dargeboten, dessen Konzentration mit dem FID (Kapitel 2.3.1 & 4.3) gemessen wurde. Der Differenzdruck wurde manuell im Abgleich mit den Daten des Differenzdrucksensors eingestellt. Wie in Kapitel 4.5.2 rechnerisch ermittelt, ergaben sich im quasi drucklosen Zustand, also im Zustand ohne extern aufgegebenen Differenzdruck, bereits messbare Acetonkonzentrationen am Trichterausgang. Im Mittel lagen diese bei 32,3 mg/m³. In Tabelle B.1 ist neben dem eingestellten Differenzdruck und der daraus errechneten Sollkonzentration auch die modifizierte Sollkonzentration dargestellt. Sie berücksichtigt zusätzlich die rechnerische Konzentration von 23,3 mg/m³ im

Ruhezustand. Weiterhin sind die Mittelwerte, mittlere Standardabweichungen und (relative) Wiederholstandardabweichungen sechs unabhängiger Messreihen zusammengestellt. Das Verfahren liefert mit mittleren Standardabweichungen zwischen 0,5 und 5,8 mg/m³ und Wiederholstandardabweichungen unter 5,8 mg/m³ für Aceton Ergebnisse mit sehr guter Präzision (Tabelle B.1). Die Konzentrationen, die sich im quasi drucklosen Zustand bereits einstellen, müssen in der Praxis bei der Einstellung des Differenzdruckes berücksichtigt werden.

Tabelle B.1 Berechnete und mit FID gemessene Acetonkonzentrationen in Abhängigkeit des angelegten Differenzdruckes. Mittelwerte, Wiederholstandardabweichungen und relative Wiederholstandardabweichungen auf Basis sechs unabhängiger Messreihen.

Differenzdruck Δp in mbar	Soll- konzentration in mg/m ³	modifizierte Sollkonz. in mg/m ³	Messwerte Mittelwert in mg/m ³	mittlere Standard- abweichung in mg/m ³	Wiederhol- standard- abweichung in mg/m ³	relative Wdh.- Standard- abw. in %
0	0,0	23,3	32,3	0,5	5,8	18,1
20	42,9	66,2	69,1	2,4	5,6	8,2
40	85,8	109,1	104,8	2,4	5,0	4,8
60	128,7	152,0	140,9	2,8	5,2	3,7
80	171,6	194,9	179,5	4	4,0	2,2
100	214,5	237,8	218,4	2,8	3,6	1,7
120	257,4	280,7	255,8	4,3	4,0	1,5
140	300,3	323,6	294,4	4,8	4,0	1,3
160	343,2	366,5	333,9	5,8	3,2	1,0

Im Vergleich der Sollkonzentration mit den Messwerten fallen im Differenzdruckbereich von 0 bis 60 mbar Unterschiede von 12,2 bis 32,3 mg/m³ auf. Im oberen Bereich nähern sich die gemessenen Konzentrationen bis in den geforderten Bereich von ± 10 mg/m³ an den Sollwert an. Der gegenteilige Effekt tritt im Vergleich der modifizierten Sollkonzentrationen und der Messwerte auf. Oberhalb von 60 mbar liegen die Unterschiede bei 11,1 bis 32,6 mg/m³. In Abbildung B.2 sind die berechneten und gemessenen Konzentrationsverläufe gegenübergestellt. Da die Messwerte mit einer Wiederholstandardabweichung von 5,8 mg/m³ reproduzierbar sind und Einzelmessungen kaum Schwankungen aufweisen, können signifikante zufällige Fehler bei der Generierung ausgeschlossen werden.

Als systematischer Einflussfaktor kommt bei diesem Darbietungssystem insbesondere die verwendete Quarzkapillare in Frage. Mit einem Innendurchmesser von 0,1 mm sind fertigungstechnische Toleranzen von bis zu ± 5 μ m möglich²⁰. Werden die Berechnungen nach der Formel von Hagen-Poiseuille (Formel 4.5, Seite 42) unter Berücksichtigung dieser Toleranzen grafisch aufgetragen, ergibt sich der in Abbildung B.3 dargestellte Zusammenhang.

²⁰ Information auf Nachfragen beim Hersteller GERSTEL GmbH & Co.KG

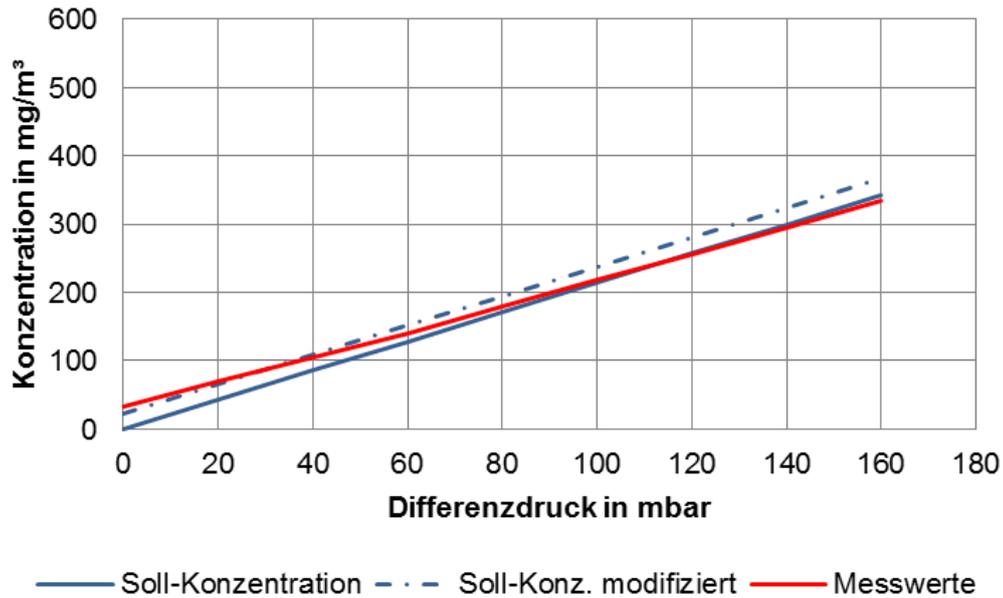


Abbildung B.2 Gegenüberstellung der Sollkonzentrationen, der modifizierten Sollkonzentrationen und der FID-Messwerte.

Ausgehend von einem Innendurchmesser von exakt 0,1 mm und einem Vordruck von 140 mbar errechnet sich die Konzentration zu 300 mg/m³. Die Berücksichtigung einer Toleranz des Innendurchmessers von $\pm 5 \mu\text{m}$ und eines Differenzdruckes von 140 mbar resultiert in einem potenziellen Konzentrationsbereich zwischen 264 und 384 mg/m³. Dies entspricht einer Differenz von 6 pi, die bei dieser Einstellung allein durch die fertigungstechnischen Toleranzen der Kapillare zustande kommen können.

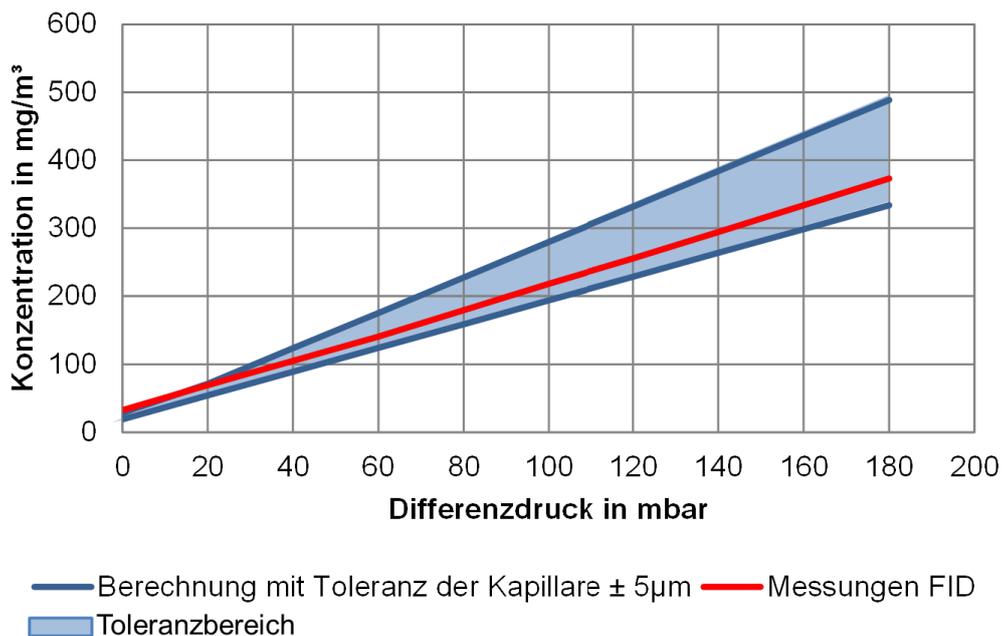


Abbildung B.3 Berechnete Acetonkonzentrationen in Abhängigkeit des angelegten Differenzdruckes und der fertigungstechnischen Toleranz der Kapillarinnendurchmesser von $\pm 5 \mu\text{m}$.

Bereits eine Abweichung von $\pm 2 \mu\text{m}$ (Abbildung B.4), die innerhalb der Toleranzen der Kapillare liegt, erweitert den Konzentrationsbereich so weit, dass die Messwerte des FID innerhalb des Konzentrationsbereiches liegen.

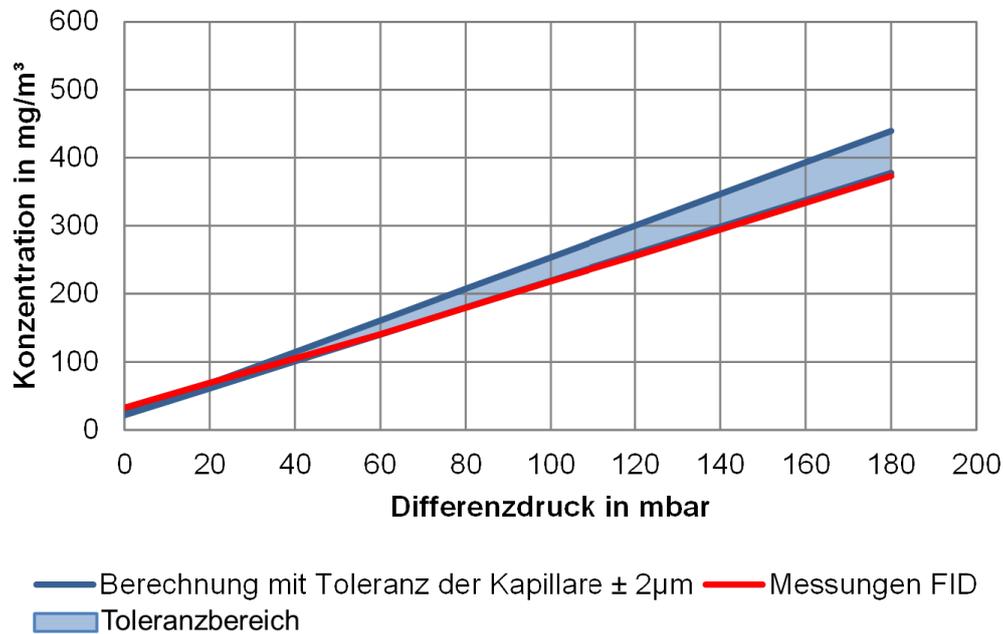


Abbildung B.4 Berechnete Acetonkonzentrationen in Abhängigkeit des angelegten Differenzdruckes und der fertigungstechnischen Toleranz der Kapillarinnendurchmesser von $\pm 2 \mu\text{m}$.

Weitere Einflussfaktoren können der Hauptgasvolumenstrom, aber auch der verwendete Differenzdrucksensor sein. Der Einfluss des Hauptgasvolumenstroms kann mit unter 2,5 % maximaler Abweichung von Sollwert bzw. 0,15 % relativer Wiederholstandardabweichung vernachlässigt werden (siehe Kapitel 4.2). Für den Differenzdrucksensor wird eine Genauigkeit von 0,5 % FSO²¹ angegeben [Sanvenero 2015], was $\pm 2 \text{ mbar}$ entspricht. Bei einem eingestellten Wert von 20 mbar kann die Abweichung damit bis zu 10 % betragen, während sie im oberen Messbereich bei etwa 1 % liegt. Dieser Einfluss ist im Vergleich zum Ausmaß der Kapillartoleranzen, die eine Abweichung bis zu einem Faktor 1,4 ermöglichen, von untergeordneter Bedeutung. Die rechnerische Variation des Differenzdruckes im Toleranzbereich von $\pm 2 \text{ mbar}$ weist keinen erkennbaren Einfluss auf.

Unter der Annahme, dass der Kapillarinnendurchmesser $97 \mu\text{m}$ beträgt, verlaufen der berechnete und der gemessene Konzentrationsverlauf nahezu parallel zueinander. Lediglich die Konzentration im quasi drucklosen Zustand unterscheidet sich mit $8,5 \text{ mg/m}^3$.

Werden der quasi drucklose Zustand und die Kapillartoleranzen berücksichtigt, lassen sich die signifikanten Abweichungen zwischen Messwerten und berechneten Konzentrationen hinreichend begründen. Daraus folgt, dass für jede Kapillare vor deren Einsatz aufwendige, individuelle Kalibrierungen durchgeführt werden müssen. Eine Kalibrierung vorausgesetzt, die

²¹ Full Scale Output (FSO) ist eine prozentuale Angabe, die sich auf die komplette Messspanne eines Gerätes bezieht. Diese liegt hier bei 400 mbar, sodass 0,5% FSO 20mbar entspricht.

die Normanforderungen an Genauigkeit und Präzision erfüllt [DIN ISO 16000-28 2012], eignen sich Quarzkapillaren mit einem Innendurchmesser von 0,1 mm für die Darbietung von Aceton. Zur Generierung der in Kapitel 4.4 beschriebenen Modellschubstoff-Luft-Gemische, in den erforderlichen Konzentrationsbereichen, ist die Verwendung längerer Kapillaren mit gesonderten Kalibrierungen notwendig. Zusätzlich sind Quarzkapillaren wenig handlich, da das Abmessen individuellen Ungenauigkeiten unterworfen ist und sie eine inhärent hohe Zerbrechlichkeit aufweisen. Alternativ zu Quarzkapillaren werden die Anforderungen an die Dimensionierung und chemische Beständigkeit durch PEEK²²-Kapillaren erfüllt [Victrex 2012]. Sie neigen durch ihre mechanischen Eigenschaften nicht wie Quarzkapillaren zum Brechen und sind mit Innendurchmessern von 50 und 25 µm für die ausgewählten Konzentrationsbereiche einsetzbar. Erste Messungen ergaben zunächst sehr reproduzierbare und präzise Ergebnisse. Nach wenigen Wiederholungsmessungen traten jedoch erste Verstopfungen bzw. Verschlüsse der Kapillaren auf, sodass das System mit Quarzkapillaren zwar für Aceton anwendbar ist, mit PEEK-Kapillaren jedoch kaum handhabbar ist, da jeder Verschluss einen Austausch der Kapillare und eine Neukalibrierung erfordert. Die Übertragung des Verfahrens auf andere Substanzen als Aceton war somit im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

Da die Methode der Flüssiginjektion aufgrund hoher Präzision sehr vielversprechend ist, wurde nach alternativen Möglichkeiten zur Dosierung in den Hauptgasvolumenstrom gesucht. Als eine Option wurde die Verwendung von Spritzen und Spritzenpumpen identifiziert, auf die im folgenden Kapitel ausführlich eingegangen wird.

²² PEEK = Polyetheretherketon

Anhang C Detailbetrachtung Spritzen und Spritzenpumpe

Im Rahmen der Konzentrationsüberprüfung mit Onlinemessverfahren mit einer Auflösung von einem Messwert je Sekunde (PID, FID) fielen periodische Schwankungen der Substanzkonzentrationen auf. Um einen etwaigen Einfluss der Spritzenpumpe zu überprüfen und Rückschlüsse auf die Präzision und Richtigkeit der KDS Legato 100 [KDS 2012] zu ermöglichen, wurden die Vortriebsgeschwindigkeit des Antriebsblock und die generierten Substanzkonzentrationen am Darbietungstrichter parallel bestimmt. Die Vortriebsgeschwindigkeit wurde mit einer Messuhr (TESA DIGICO 605 MI, TESA Technology Group, Renens, Schweiz) und die Substanzkonzentrationen mithilfe des PID (siehe Kapitel 2.3.2 und 4.3) für verschiedene Spritzen und Injektionsraten ermittelt (Tabelle C.1). Steigende Vortriebsgeschwindigkeiten resultieren in geringeren relativen Standardabweichungen. Mit einer Injektionsrate von 1000 $\mu\text{L}/\text{h}$ und einer 100 μL Spritze (ID=1,457 mm, Tabelle 5.1, Kapitel 5.1.1) ergibt sich die maximal ermittelte Vortriebsgeschwindigkeit zu 0,167 $\mu\text{m}/\text{s}$ mit einer relativen Standardabweichung von 0,74 %. Die geringste Vortriebsgeschwindigkeit wird durch eine Injektionsrate von 100 $\mu\text{L}/\text{s}$ und eine 1000 μL Spritze (ID=4,608 mm, Tabelle 5.1, Kapitel 5.1.1) erreicht. Mit 1,3 % ist hier auch die relative Standardabweichung am höchsten. Sind die Vortriebsgeschwindigkeiten identisch, so werden identische statistische Ergebnisse ermittelt, wie aus Tabelle C.1 für den Vergleich zwischen einer Injektionsrate von 1000 $\mu\text{L}/\text{h}$ mit der 1000 μL Spritze und eine Injektionsrate von 100 $\mu\text{L}/\text{h}$ für die 100 μL Spritze hervorgeht. Dies bestätigt die Präzision und Reproduzierbarkeit der Spritzenpumpe, die allerdings hinter den Herstellerangaben zurückbleiben (vgl. Kapitel 4.5.3). Messungenauigkeiten der verwendeten Messuhr (TESA DIGICO 605 MI) sind mit maximal 4 μm angegeben und können daher für diese Betrachtung vernachlässigt werden. Dass kleine Spritzen damit bei identischen Injektionsraten geringere Schwankungen als größere Spritzen verursachen, ist in den Abbildungen C.1 und C.2 nochmals anhand der gemessenen Substanzkonzentrationen veranschaulicht.

Tabelle C.1 Vortriebsgeschwindigkeiten und Konzentrationen mit (relativer) Standardabweichung in Abhängigkeit des Spritzenvolumens und der Injektionsrate.

	Injektionsrate in $\mu\text{L/h}$			
	1000		100	
	Spritzenvolumen in μL			
	100	1000	100	1000
Vortriebsgeschwindigkeit in $\mu\text{m/s}$	0,16617	0,01667	0,01662	0,00166
Standardabweichung in $\mu\text{m/s}$	0,00124	0,00018	0,00019	0,00002
rel. Standardabweichung in %	0,75	1,1	1,1	1,3
Konzentration in mg/m^3	271,4	274,1	32,4	32,8
Standardabweichung in $\mu\text{m/s}$	3,6	3,8	0,5	0,7
rel. Standardabweichung in %	1,3	1,4	1,4	2,2

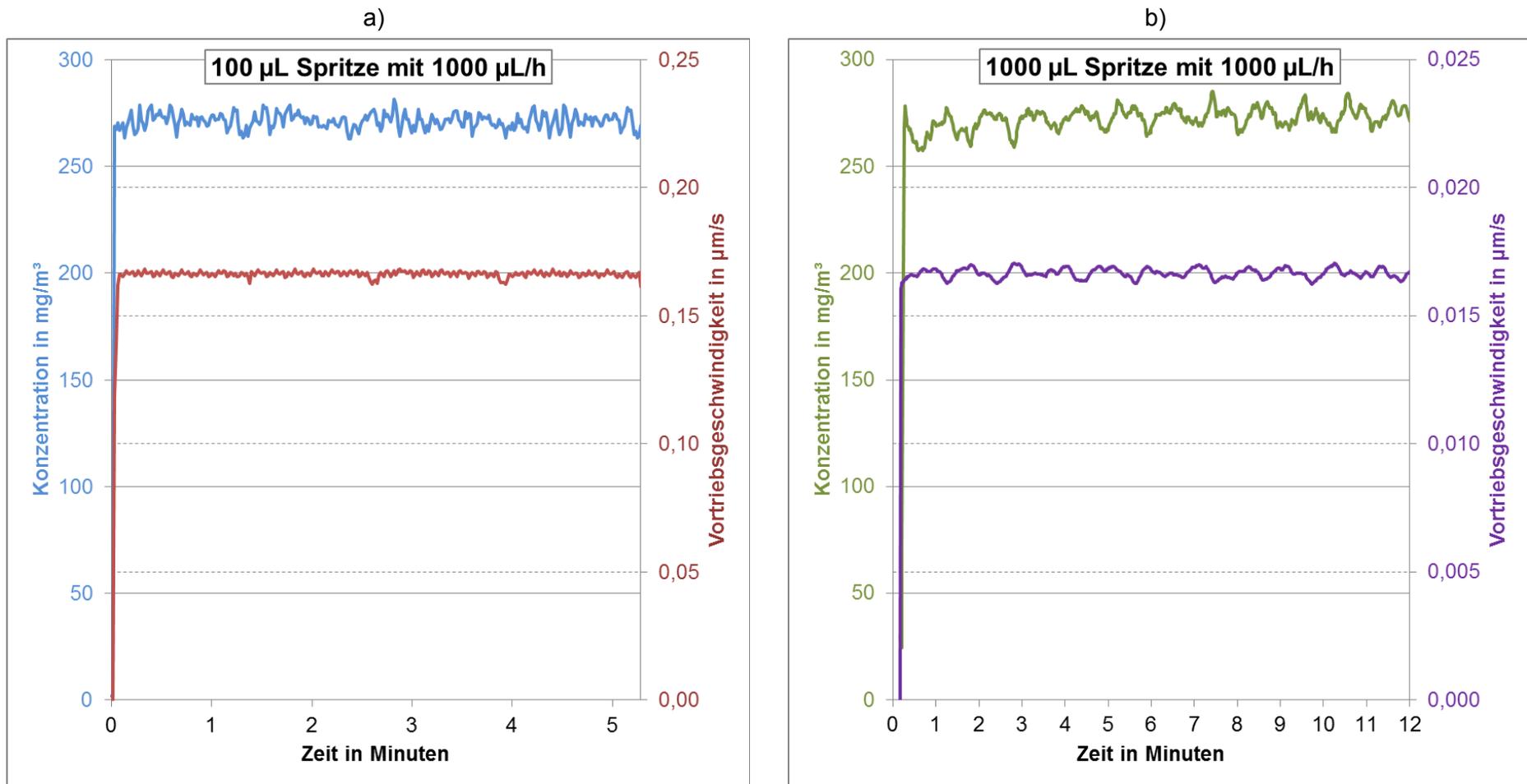


Abbildung C.1 Substanzkonzentration und Vortriebsgeschwindigkeit bei einer Injektionsrate von 1000 µL/h. a) 100 µL ILS Spritze b) 1000 µL ILS Spritze

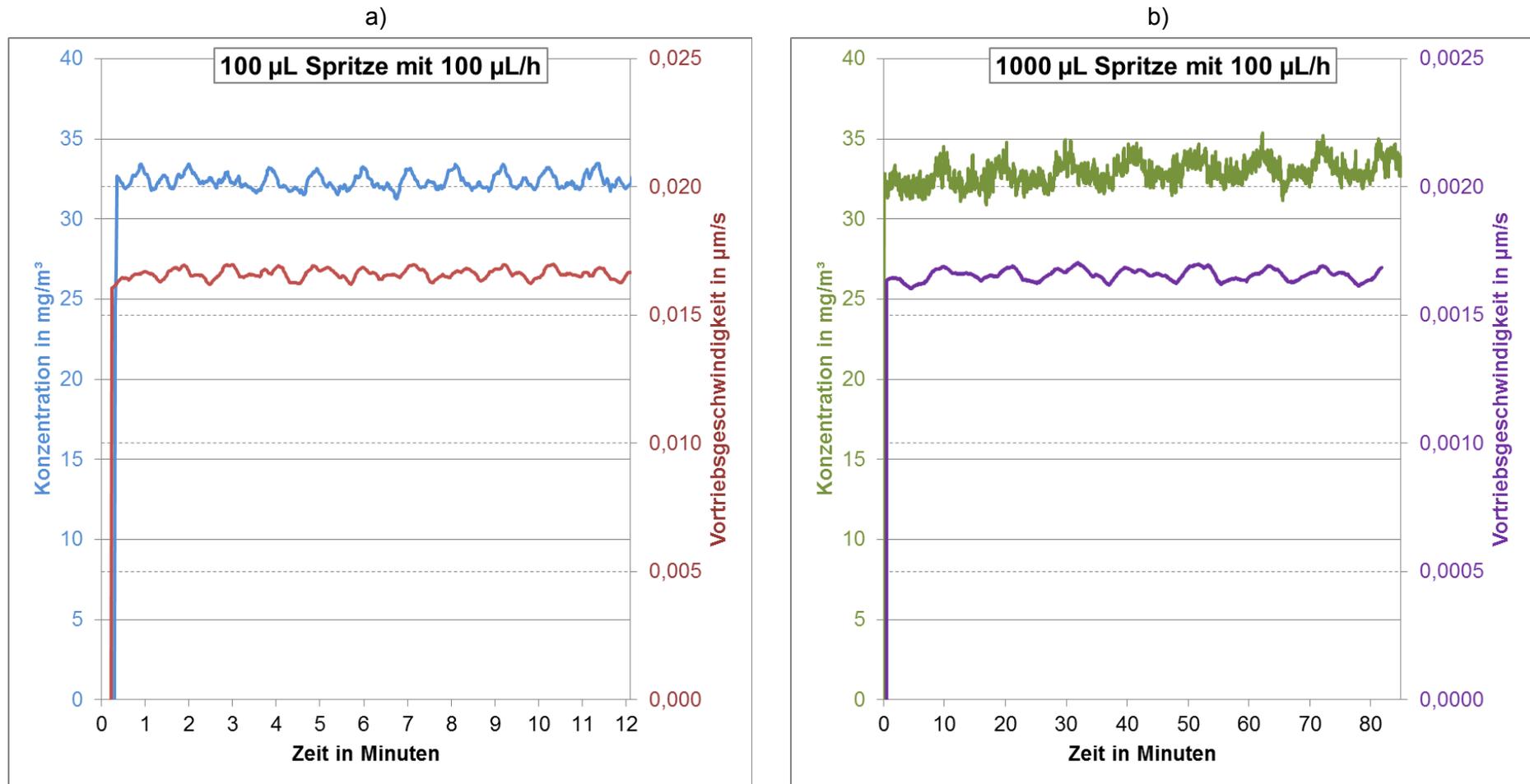


Abbildung C.2 Substanzkonzentration und Vortriebsgeschwindigkeit bei einer Injektionsrate von 100 µL/h. a) 100 µL ILS Spritze b) 1000 µL ILS Spritze

Anhang D Charakterisierung mit Vergleichsmaßstab

Anhang D.1 Datensätze

Tabelle D.1 Institut A : Charakterisierung der empfundenen Intensität von n-Butanol mithilfe sieben trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Rohdaten.

Konzentration in mg/m ³	Intensität soll in pi								Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90% Konfidenzintervall in pi				IQA = 3. Q - 1. Q
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7					1. Quartil 25 %	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	
0,54	5	4	6	9	3	4	5	5	5,1	-0,1	2,0	1,4	4	5	5,5	1,5
0,90	9	6	8	6	14	6	9	10	8,4	0,6	2,9	2,2	6	8	9,5	3,5
1,44	15	10	8	6	5,5	5	8	14	8,1	6,9	3,1	2,3	5,75	8	9	3,3
0,72	7	5	8	4	3	2	7	7	5,1	1,9	2,3	1,7	3,5	5	7	3,5
0,18	1		6	2	2	0	3	9	3,7	-2,7	3,3	2,7	2	2,5	5,25	3,3
0,54	5		7	5	3,5	4	7	12	6,4	-1,4	3,1	2,6	4,25	6	7	2,8
0,72	7		8	3	5	2	9	10	6,2	0,8	3,3	2,7	3,5	6,5	8,75	5,3
2,23	25		12	6	7	3	12	15	9,2	15,8	4,5	3,7	6,25	9,5	12	5,8
Acetonkalibrierung																
160	7	4	6	5	9	4	8	6								
200	9	7	9	6	7,5	9	9	8								

Tabelle D.2 Institut A : Charakterisierung der empfundenen Intensität von n-Butanol mithilfe sieben trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Interquartilsabstand (IQA) und Median \pm (IQA \cdot 1,5/2); Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Standardauswertung nach Prüferkalibrierung.

Konzentration in mg/m ³	Intensität soll in pi	Prüfer							Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90% Konfidenzintervall in pi	1. Quartil 25%	2. Quartil 50%; Median	3. Quartil 75%	IQA = 3. Q - 1. Q
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7								
0,54	5		6		3		5	5	4,8	0,3	1,3	1,5	4,5	5	5,3	0,8
0,90	9		8		14		9	10	10,3	-1,3	2,6	3,1	8,8	9,5	11	2,3
1,44	15		8		5,5		8	14	8,9	6,1	3,6	4,3	7,4	8	9,5	2,1
0,72	7		8		3		7	7	6,3	0,8	2,2	2,6	6	7	7,3	1,3
0,18	1		6		2		3	9	5,0	-4,0	3,2	3,7	2,8	4,5	6,8	4,0
0,54	5		7		3,5		7	12	7,4	-2,4	3,5	4,1	6,1	7	8,3	2,1
0,72	7		8		5		9	10	8,0	-1,0	2,2	2,5	7,3	8,5	9,3	2,0
2,23	25		12		7		12	15	11,5	13,5	3,3	3,9	10,8	12	12,8	2,0
Acetonkalibrierung																
160	7	4	6	5	9	4	8	6								
200	9	7	9	6	7,5	9	9	8								

Tabelle D.3 Institut A : Charakterisierung der empfundenen Intensität von n-Butanol mithilfe sieben trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90% Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Auswertung nach Boxplot-Konzept.

Konzentration in mg/m ³	Intensität soll in pi	Prüfer							Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90% Konfidenzintervall in pi	Quartile			IQA = 3. Q - 1. Q
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7					1. Quartil 25 %	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	
0,54	5	4	6	9	3	4	5	5	5,1	-0,1	2,0	1,4	4	5	5,5	1,5
0,90	9	6	8	6		6	9	10	7,5	1,5	1,8	1,4	6	7	8,75	2,8
1,44	15	10	8	6			8		8,0	7,0	1,6	1,9	7,5	8	8,5	1,0
0,72	7	5	8	4	3	2	7	7	5,1	1,9	2,3	1,7	3,5	5	7	3,5
0,18	1			2	2		3		2,3	-1,3	0,6	1,0	2	2	2,5	0,5
0,54	5		7	5		4	7		5,8	-0,8	1,5	1,8	4,75	6	7	2,3
0,72	7		8	3	5		9	10	7,0	0,0	2,9	2,8	5	8	9	4,0
2,23	25		12	6	7		12		9,3	15,8	3,2	3,8	6,75	9,5	12	5,3
Acetonkalibrierung																
160	7	4	6	5	9	4	8	6								
200	9	7	9	6	7,5	9	9	8								

Tabelle D.4 Institut B : Charakterisierung der empfundenen Intensität von n-Butanol mithilfe sieben trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Rohdaten.

Konzentration in mg/m ³	Intensität soll in pi											Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi				IQA = 3. Q - 1. Q
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9	Prüfer 10					1. Quartil 25 %	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	
0,63	6	0	7	4	6	3	3	2	0	5	9	3,9	2,1	2,9	2,1	2,25	3,5	5,75	3,5
1,08	11	1	12	7	10	8	9	5	2	3	9	6,6	4,4	3,7	2,7	3,5	7,5	9	5,5
1,44	15	2	9	10	10	6	5	2	5	3	5	5,7	9,3	3,1	2,2	3,5	5	8,25	4,8
0,90	9	1	12	12	9	1	6	1	6	9	10	6,7	2,3	4,4	3,2	2,25	7,5	9,75	7,5
Acetonkalibrierung																			
80	3	4	5	4	3	-	4	-	4	-	-								
260	12	10	8 (11)	10	11	-	10	-	13	-	-								

Tabelle D.5 Institut B : Charakterisierung der empfundenen Intensität von n-Butanol mithilfe sieben trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Standardauswertung nach Prüferkalibrierung.

Konzentration in mg/m ³	Intensität soll in pi											Mittelwert in pi	Differenz soll-Ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi	1. Quartil 25 %.	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	IQA = 3. Q - 1. Q	
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9	Prüfer 10									
0,63	6	0	7	4	6	3	0					3,3	2,7	2,9	5,0	0,75	3,5	5,5	4,8	
1,08	11	1	12	7	10	9	2					6,8	4,2	4,4	7,5	3,25	8	9,75	6,5	
1,44	15	2	9	10	10	5	5					6,8	8,2	3,3	5,6	5	7	9,75	4,8	
0,90	9	1	12	12	9	6	6					7,7	1,3	4,2	7,1	6	7,5	11,25	5,3	
Acetonkalibrierung																				
80	3	4	5	4	3	-	4	-	4	-	-									
260	12	10	8 (11)	10	11	-	10	-	13	-	-									

Tabelle D.6 Institut B : Charakterisierung der empfundenen Intensität von n-Butanol mithilfe sieben trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Auswertung nach Boxplot-Konzept.

Konzentration in mg/m ³	Intensität soll in pi	Prüfer										Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi	1. Quartil 25 %	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	IQA = 3. Q - 1. Q
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9	Prüfer 10								
0,63	6			4	6	3	3	2		5		3,8	2,2	1,5	1,4	3	3,5	4,75	1,8
1,08	11			7	10	8	9	5		9		8,0	3,0	1,8	1,7	7,25	8,5	9	1,8
1,44	15	2				6	5	2	5	3	5	4,0	11,0	1,6	1,3	2,5	5	5	2,5
0,90	9		12	12	9		6		6	9	10	9,1	-0,1	2,5	2,4	7,5	9	11	3,5
Acetonkalibrierung																			
80	3	4	5	4	3	-	4	-	4	-	-								
260	12	10	8 (11)	10	11	-	10	-	13	-	-								

Tabelle D.7 Institut A : Charakterisierung der empfundenen Intensität von 2-Butanon mithilfe neun trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Rohdaten.

Konzentration in mg/m ³	Intensität soll in pi	Prüfer										Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi	1. Quartil 25 %	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	IQA = 3. Q - 1. Q
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9	Prüfer 10								
8,7	9	2	7	3	3	8	11	1	10	5		5,6	3,4	3,6	2,2	3	5	8	5,0
3,5	3	3	5	2	3	3	3	3	6	4		3,6	-0,6	1,2	0,8	3	3	4	1,0
10,4	11	5	8	5	7	10	12	4	4	8		7,0	4,0	2,8	1,7	5	7	8	3,0
5,2	5	4	4,5	7	5	3		2	6	2		4,2	0,8	1,8	1,2	2,8	4,3	5,3	2,5
Acetonkalibrierung																			
220	10	10	11	11	10	10	8	9	7	10	-								
80	3	4	4	4	5	5	4	5	5	3	-								

Tabelle D.8 Institut A : Charakterisierung der empfundenen Intensität von 2-Butanon mithilfe neun trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Standardauswertung nach Prüferkalibrierung.

Konzentration in mg/m ³	Intensität soll in pi											Mittelwert in pi	Differenz soll-Ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi	1. Quartil 25 %	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	IQA = 3. Q - 1. Q
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9	Prüfer 10								
8,7	9	2	7	3	3	8	11	1		5		5,0	4,0	3,4	2,3	2,8	4	7,3	4,5
3,5	3	3	5	2	3	3	3	3		4		3,3	-0,3	0,9	0,6	3	3	3,3	0,3
10,4	11	5	8	5	7	10	12	4		8		7,4	3,6	2,7	1,8	5	7,5	8,5	3,5
5,2	5	4	4,5	7	5	3		2		2		3,9	1,1	1,8	1,3	2,5	4	4,8	2,3
Acetonkalibrierung																			
220	10	10	11	11	10	10	8	9	7	10	-								
80	3	4	4	4	5	5	4	5	5	3	-								

Tabelle D.9 Institut A : Charakterisierung der empfundenen Intensität von 2-Butanon mithilfe neun trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Auswertung nach Boxplot-Konzept.

Konzentration in mg/m ³	Intensität soll in pi	Prüfer										Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi	1. Quartil 25 %	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	IQA = 3. Q - 1. Q
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9	Prüfer 10								
8,7	9	2	7	3	3	8					5	4,7	4,3	2,4	2,0	3	4	6,5	3,5
3,5	3	3	5	2	3	3	3	3	6	4		3,6	-0,6	1,2	0,8	3	3	4	1,0
10,4	11	5	8	5	7	10	12	4	4	8		7,0	4,0	2,8	1,7	5	7	8	3,0
5,2	5	4	4,5	7	5	3		2	6	2		4,2	0,8	1,8	1,2	2,8	4,3	5,3	2,5
Acetonkalibrierung																			
220	10	10	11	11	10	10	8	9	7	10	-								
80	3	4	4	4	5	5	4	5	5	3	-								

Tabelle D.10 Institut B : Charakterisierung der empfundenen Intensität von 2-Butanon mithilfe zehn trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Rohdaten = Standardauswertung nach Prüferkalibrierung.

Konzentration in mg/m ³	Intensität soll in pi										Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi	1. Quartil 25 %	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	IQA = 3. Q - 1. Q	
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9									
8,7	9		11			5			4	4	6,0	3,0	3,4	4,0	4	4,5	6,5	2,5	
3,5	3		4			0			6	4	3,5	-0,5	2,5	3,0	3	4	4,5	1,5	
13,1	14		7			6			10	9	8,0	6,0	1,8	2,1	6,8	8	9,3	2,5	
15,1	16,5		13			8			10	11	10,5	6,0	2,1	2,4	9,5	10,5	11,5	2,0	
8,7	9		8			9			7	12	9,0	0,0	2,2	2,5	7,8	8,5	9,8	2,0	
6,1	6		9			12			7	6	8,5	-2,5	2,6	3,1	6,8	8	9,8	3,0	
Acetonkalibrierung																			
140	6	10 (7)	4	3 (1)	5	4	4	10 (3)	3 (6)	6									
320	15	9 (7)	11 (13)	-	11 (6)	12 (15)	11 (6)	-	11 (14)	12 (14)									

Tabelle D.11 Institut B : Charakterisierung der empfundenen Intensität von 2-Butanon mithilfe zehn trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Auswertung nach Boxplot-Konzept.

Konzentration in mg/m ³	Intensität soll in pi										Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi	1. Quartil 25 %	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	IQA = 3. Q - 1. Q
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9								
8,7	9					5			4	4	4,3	4,7	0,6	1,0	4	4	4,5	
3,5	3		4							4	4,0	-1,0	0,0	0,0	4	4	4	
13,1	14		7			6			10	9	8,0	6,0	1,8	2,1	6,8	8	9,3	
15,1	16,5								10	11	10,5	6,0	0,7	3,2	10,3	10,5	10,8	
8,7	9		8			9			7		8,0	1,0	1,0	1,7	7,5	8	8,5	
6,1	6		9						7	6	7,3	-1,3	1,5	2,6	6,5	7	8	
Acetonkalibrierung																		
140	6	10 (7)	4	3 (1)	5	4	4	10 (3)	3 (6)	6								
320	15	9 (7)	11 (13)	-	11 (6)	12 (15)	11 (6)	-	11 (14)	12 (14)								

Tabelle D.12 Institut C : Charakterisierung der empfundenen Intensität von 2-Butanon mithilfe neun trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Rohdaten.

Konzentration in mg/m ³	Intensität soll in pi	Prüfer										Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi	1. Quartil 25 %	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	IQA = 3. Q - 1. Q
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9	Prüfer 10								
8,7	9	5	9	12	10	1,5	13	3	7	7	7,5	1,5	3,9	2,4	5	7	10	5,0	
3,5	3	8	6	5	7	2	2	0	8	6	4,9	-1,9	2,9	1,8	2	6	7	5,0	
0,9	0	3	3	3,5	8	1	3	2	3	4	3,4	-3,4	1,9	1,2	3	3	3,5	0,5	
8,7	9	8	8	10,5	14	2	12	1	7	4	7,4	1,6	4,4	2,7	4	8	10,5	6,5	
6,1	6	4	3,5	13	7	2	11	5	8	6	6,6	-0,6	3,6	2,2	4	6	8	4,0	
13,9	15	3	5	12	6	4	10	3	9	8	6,7	8,3	3,2	2,0	4	6	9	5,0	
11,3	12	5	7	11	4	1,5	10	4	8	7	6,4	5,6	3,1	1,9	4	7	8	4,0	
4,4	4	2	3	4,5	3	1	10	2	6	4	3,9	0,1	2,7	1,7	2	3	4,5	2,5	
Acetonkalibrierung																			
220	10	10	9	9	11	12	12	8	10	6 (10)									
200	9	11	4 (12)	12 (10)	5 (11)	7	5 (11)	5 (10)	6 (9)	13 (6)									

Tabelle D.13 Institut C : Charakterisierung der empfundenen Intensität von 2-Butanon mithilfe neun trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Standardauswertung nach Prüferkalibrierung.

Konzentration in mg/m ³	Intensität soll in pi	Prüfer										Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi	Quartil			IQA = 3. Q - 1. Q
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9	Prüfer 10					1. Quartil 25 %	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	
8,7	9	5		12	10	1,5	13	3	7			7,5	1,5	3,9	2,4	5	7	10	5,0
3,5	3	8		5	7	2	2	0	8			4,9	-1,9	2,9	1,8	2	6	7	5,0
0,9	0	3		3,5	8	1	3	2	3			3,4	-3,4	1,9	1,2	3	3	3,5	0,5
8,7	9	8		10,5	14	2	12	1	7			7,4	1,6	4,4	2,7	4	8	10,5	6,5
6,1	6	4		13	7	2	11	5	8			6,6	-0,6	3,6	2,2	4	6	8	4,0
13,9	15	3		12	6	4	10	3	9			6,7	8,3	3,2	2,0	4	6	9	5,0
11,3	12	5		11	4	1,5	10	4	8			6,4	5,6	3,1	1,9	4	7	8	4,0
4,4	4	2		4,5	3	1	10	2	6			3,9	0,1	2,7	1,7	2	3	4,5	2,5
Acetonkalibrierung																			
220	10	10	9	9	11	12	12	8	10	6									
200	9	11	4	12	5	7	5	5	6	13									
			(12)	(10)	(11)		(11)	(10)	(9)	(6)									

Tabelle D.14 Institut C : Charakterisierung der empfundenen Intensität von 2-Butanon mithilfe neun trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Auswertung nach Boxplot-Konzept.

Konzentration in mg/m ³	Intensität soll in pi	Prüfer										Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi	Quartil			IQA = 3. Q - 1. Q
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9	Prüfer 10					1. Quartil 25 %	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	
8,7	9	5	9		10				7	7		7,6	1,4	1,9	1,9	7	7	9	2,0
3,5	3	8	6	5	7	2	2	0	8	6		4,9	-1,9	2,9	1,8	2	6	7	5,0
0,9	0	3	3	3,5	8	1	3	2	3	4		3,4	-3,4	1,9	1,2	3	3	3,5	0,5
8,7	9	8	8	10,5					7	4		8,3	0,8	2,8	2,3	7,3	8	9,9	2,6
6,1	6	4	3,5		7			5	8	6		5,6	0,4	1,7	1,4	4,3	5,5	6,8	2,5
13,9	15	3	5	12	6	4	10	3	9	8		6,7	8,3	3,2	2,0	4	6	9	5,0
11,3	12	5	7	11	4	1,5	10	4	8	7		6,4	5,6	3,1	1,9	4	7	8	4,0
4,4	4	2	3	4,5	3	1	10	2	6	4		3,9	0,1	2,7	1,7	2	3	4,5	2,5
Acetonkalibrierung																			
220	10	10	9	9	11	12	12	8	10	6 (10)									
200	9	11	4 (12)	12 (10)	5 (11)	7	5 (11)	5 (10)	6 (9)	13 (6)									

Tabelle D.15 Institut D : Charakterisierung der empfundenen Intensität von 2-Butanon mithilfe acht trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Rohdaten.

Konzentration in mg/m ³	Intensität soll in pi											Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi	1. Quartil 25 %	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	IQA = 3. Q - 1. Q
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9	Prüfer 10								
6,96	7	9	7	1	8	4	6	4	5			5,5	1,5	2,6	1,7	4	5,5	7,3	3,3
20,88	23	14	9	8	12	6	9	10	10			9,8	13,3	2,4	1,6	8,8	9,5	10,5	1,8
3,48	3	7	5	0	6	1	2	2	7			3,8	-0,8	2,8	1,9	1,8	3,5	6,3	4,5
1,39	0	4	2	0	0	0	4	0	0			1,3	-0,8	1,8	1,2	0	0	2,5	2,5
13,91	15	5	8	8	8	6	7	9	11			7,8	7,3	1,8	1,2	6,8	8	8,3	1,5
27,84	31	8	9	9	12	10	10	16	16			11,3	19,8	3,2	2,1	9	10	13	4,0
41,76	47	10	8	11	16	8	11	19	9			11,5	35,5	4,0	2,7	8,8	10,5	12,3	3,5
6,96	7	8	6	4	4	2	3	4	3			4,3	2,8	1,9	1,3	3	4	4,5	1,5
Acetonkalibrierung																			
160	7	5	4	4	9	4	4	8	5										
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-										

Tabelle D.16 Institut D : Charakterisierung der empfundenen Intensität von 2-Butanon mithilfe acht trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Standardauswertung nach Prüferkalibrierung.

Konzentration in mg/m³	Intensität soll in pi	Prüfer										Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi	1. Quartil 25 %	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	IQA = 3. Q - 1. Q
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9	Prüfer 10								
6,96	7	9			8			4	5			6,5	0,5	2,4	2,8	4,75	6,5	8,25	3,5
20,88	23	14			12			10	10			11,5	11,5	1,9	2,3	10	11	12,5	2,5
3,48	3	7			6			2	7			5,5	-2,5	2,4	2,8	5	6,5	7	2,0
1,39	0	4			0			0	0			1,0	-0,5	2,0	2,4	0	0	1	1,0
13,91	15	5			8			9	11			8,3	6,8	2,5	2,9	7,25	8,5	9,5	2,3
27,84	31	8			12			16	16			13,0	18,0	3,8	4,5	11	14	16	5,0
41,76	47	10			16			19	9			13,5	33,5	4,8	5,6	9,75	13	16,75	7,0
6,96	7	8			4			4	3			4,8	2,3	2,2	2,6	3,75	4	5	1,3
Acetonkalibrierung																			
160	7	5	4	4	9	4	4	8	5										
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-										

Tabelle D.17 Institut D : Charakterisierung der empfundenen Intensität von 2-Butanon mithilfe acht trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Auswertung nach Boxplot-Konzept.

Konzentration in mg/m ³	Intensität soll in pi											Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi	1. Quartil 25 %	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	IQA = 3. Q - 1. Q
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9	Prüfer 10								
6,96	7	9	7	1	8	4	6	4	5			5,5	1,5	2,6	1,7	4	5,5	7,25	3,3
20,88	23	14	9	8	12	6	9	10	10			9,8	13,3	2,4	1,6	8,75	9,5	10,5	1,8
3,48	3	7	5	0	6	1	2	2	7			3,8	-0,8	2,8	1,9	1,75	3,5	6,25	4,5
1,39	0	4	2	0	0	0	4	0	0			1,3	-0,8	1,8	1,2	0	0	2,5	2,5
13,91	15	5	8	8	8	6	7	9	11			7,8	7,3	1,8	1,2	6,75	8	8,25	1,5
27,84	31	8	9	9	12	10	10					9,7	21,3	1,4	1,1	9	9,5	10	1,0
41,76	47	10	8	11		8	11		9			9,5	37,5	1,4	1,1	8,25	9,5	10,75	2,5
6,96	7	8	6	4	4	2	3	4	3			4,3	2,8	1,9	1,3	3	4	4,5	1,5
Acetonkalibrierung																			
160	7	5	4	4	9	4	4	8	5										
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-										

Tabelle D.18 Institut A : Charakterisierung der empfundenen Intensität von Ethylacetat mithilfe acht trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Rohdaten.

Konzentration in mg/m ³	Intensität soll in pi											Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi	1. Quartil 25 %	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	IQA = 3. Q - 1. Q
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9	Prüfer 10								
14,5	5	3	6	5	6	4	0	6	5			4,4	0,6	2,1	1,4	3,75	5	6	2,3
26,5	10		8	12	8	6	4	7	8			7,6	2,4	2,4	1,8	6,5	8	8	1,5
9,6	3	4	10	6	4	1	6	3	7			5,1	-2,1	2,7	1,8	3,75	5	6,25	2,5
38,6	15	6	13	14	13	8	11	7	10			10,3	4,8	3,0	2,0	7,75	10,5	13	5,3
16,9	6		7	4	12	5	8	5	5			6,6	-0,6	2,8	2,0	5	5	7,5	2,5
33,7	13		9	11	14	9	10	7	10			10,0	3,0	2,2	1,6	9	10	10,5	1,5
9,6	3		6	0	5	1	6	3	8			4,1	-1,1	2,9	2,1	2	5	6	4,0
2,41	0		4	0	3	0	2	3	6			2,6	-2,6	2,1	1,6	1	3	3,5	2,5
Acetonkalibrierung																			
220	10	8	9	10	9	7	10	11	11										
80	3	4	3	5	5	5	4	4	4										

Tabelle D.19 Institut A : Charakterisierung der empfundenen Intensität von Ethylacetat mithilfe acht trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Standardauswertung nach Prüferkalibrierung.

Konzentration in mg/m ³	Intensität soll in pi	Prüfer										Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi	1. Quartil 25 %	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	IQA = 3. Q - 1. Q
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9	Prüfer 10								
14,5	5	3	6	5	6		0	6	5			4,4	0,6	2,2	1,6	4	5	6	2,0
26,5	10		8	12	8		4	7	8			7,8	2,2	2,6	2,1	7,25	8	8	0,8
9,6	3	4	10	6	4		6	3	7			5,7	-2,7	2,4	1,7	4	6	6,5	2,5
38,6	15	6	13	14	13		11	7	10			10,6	4,4	3,1	2,3	8,5	11	13	4,5
16,9	6		7	4	12		8	5	5			6,8	-0,8	2,9	2,4	5	6	7,75	2,8
33,7	13		9	11	14		10	7	10			10,2	2,8	2,3	1,9	9,25	10	10,75	1,5
9,6	3		6	0	5		6	3	8			4,7	-1,7	2,8	2,3	3,5	5,5	6	2,5
2,41	0		4	0	3		2	3	6			3,0	-3,0	2,0	1,6	2,25	3	3,75	1,5
Acetonkalibrierung																			
220	10	8	9	10	9	7	10	11	11										
80	3	4	3	5	5	5	4	4	4										

Tabelle D.20 Institut A : Charakterisierung der empfundenen Intensität von Ethylacetat mithilfe acht trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Auswertung nach Boxplot-Konzept.

Konzentration in mg/m ³	Intensität soll in pi	Prüfer										Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi	1. Quartil 25 %	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	IQA = 3. Q - 1. Q
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9	Prüfer 10								
14,5	5	3	6	5	6	4	0	6	5			4,4	0,6	2,1	1,4	3,75	5	6	2,3
26,5	10		8	12	8	6	4	7	8			7,6	2,4	2,4	1,8	6,5	8	8	1,5
9,6	3	4	10	6	4	1	6	3	7			5,1	-2,1	2,7	1,8	3,75	5	6,25	2,5
38,6	15	6	13	14	13	8	11	7	10			10,3	4,8	3,0	2,0	7,75	10,5	13	5,3
16,9	6		7	4	12	5	8	5	5			6,6	-0,6	2,8	2,0	5	5	7,5	2,5
33,7	13		9	11	14	9	10	7	10			10,0	3,0	2,2	1,6	9	10	10,5	1,5
9,6	3		6		5		6	3				5,0	-2,0	1,4	1,7	4,5	5,5	6	1,5
2,41	0		4	0	3	0	2	3	6			2,6	-2,6	2,1	1,6	1	3	3,5	2,5
Acetonkalibrierung																			
220	10	8	9	10	9	7	10	11	11										
80	3	4	3	5	5	5	4	4	4										

Tabelle D.21 Institut B : Charakterisierung der empfundenen Intensität von Ethylacetat mithilfe zehn trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Rohdaten = Standardauswertung nach Prüferkalibrierung; Auswertung nach Boxplot-Konzept.

Konzentration in mg/m ³	Intensität soll in pi	Prüfer										Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi	Quartile			IQA = 3. Q - 1. Q
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9	Prüfer 10					1. Quartil 25 %	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	
Rohdaten = Standardauswertung nach Prüferkalibrierung																			
21,7	8	6	9	3	3		4	12	15	4	7	7,0	1,0	4,2	2,6	4	6	9	5,0
9,6	3	13	5	5	0		1	1	8	1	2	4,0	-1,0	4,3	2,6	1	2	5	4,0
31,3	12	16	7	12			9	13	15	7	11	11,3	0,8	3,4	2,3	8,5	11,5	13,5	5,0
Auswertung nach Boxplot-Konzept																			
21,7	8	6	9	3	3		4			4	7	5,1	2,9	2,3	1,7	3,5	4	6,5	3,0
9,6	3		5	5	0		1	1		1	2	2,1	0,9	2,0	1,5	1	1	3,5	2,5
31,3	12			12			9	13	15		11	12,0	0,0	2,2	2,1	11	12	13	2,0
Acetonkalibrierung																			
80	3	5	4	8 (5)	6 (4)	9 (6)	6 (3)	3	3	4	4								
260	12	11	11	10	11	-	11	11	11	13	9 (12)								

Tabelle D.22 Institut C : Charakterisierung der empfundenen Intensität von Ethylacetat mithilfe acht trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Rohdaten = Standardauswertung nach Prüferkalibrierung.

Konzentration in mg/m ³	Intensität soll in pi											Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi				IQA = 3. Q - 1. Q
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9	Prüfer 10					1. Quartil 25 %	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	
31,3	12	5	6	6	11	9	3	12	6			7,3	4,8	3,1	2,1	5,75	6	9,5	3,8
12,1	4	2	9	3	12	9	4	8	1,5			6,1	-2,1	3,9	2,6	2,75	6	9	6,3
2,4	0	0	3	2	12	7	2	0	3			3,6	-3,6	4,0	2,7	1,5	2,5	4	2,5
4,8	1	1	5	3	9	6	2	1,5	2			3,7	-2,7	2,8	1,9	1,8	2,5	5,25	3,4
12,1	4	2	3	3	9	8	7	3,5	4			4,9	-0,9	2,7	1,8	3	3,75	7,25	4,3
41,0	16	6	9	7	10	17	10	7	7			9,1	6,9	3,5	2,4	7	8	10	3,0
31,3	12	7	7	5	10	11	10	9	7			8,3	3,8	2,1	1,4	7	8	10	3,0
50,6	20	9	7	7	10	13	5	12	5			8,5	11,5	3,0	2,0	6,5	8	10,5	4,0
Acetonkalibrierung																			
240	11	9	9	11	9	12	11	6 (10)	10										
100	4	8 (4)	7 (4)	5	4	3	4	6	8 (4)										

Tabelle D.23 Institut C : Charakterisierung der empfundenen Intensität von Ethylacetat mithilfe acht trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Auswertung nach Boxplot-Konzept.

Konzentration in mg/m ³	Intensität soll in pi											Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi				IQA = 3. Q - 1. Q
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9	Prüfer 10					1. Quartil 25 %	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	
31,3	12	5	6	6		9			6			6,4	5,6	1,5	1,4	6	6	6	0,0
12,1	4	2	9	3		9	4	8	1,5			5,2	-1,2	3,3	2,5	2,5	4	8,5	6,0
2,4	0		3	2			2		3			2,5	-2,5	0,6	0,7	2	2,5	3	1,0
4,8	1	1	5	3	9	6	2	1,5	2			3,7	-2,7	2,8	1,9	1,9	2,5	5,25	3,4
12,1	4	2	3	3	9	8	7	3,5	4			4,9	-0,9	2,7	1,8	3	3,75	7,25	4,3
41,0	16	6	9	7	10		10	7	7			8,0	8,0	1,6	1,2	7	7	9,5	2,5
31,3	12	7	7		10	11	10	9	7			8,7	3,3	1,7	1,3	7	9	10	3,0
50,6	20	9	7	7	10							8,3	11,8	1,5	1,8	7	8	9,25	2,3
Acetonkalibrierung																			
240	11	9	9	11	9	12	11	6 (10)	10										
100	4	8 (4)	7 (4)	5	4	3	4	6	8 (4)										

Tabelle D.24 Institut D : Charakterisierung der empfundenen Intensität von Ethylacetat mithilfe acht trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Rohdaten.

Konzentration in mg/m ³	Intensität soll in pi	Prüfer										Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi	1. Quartil 25 %	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	IQA = 3. Q - 1. Q
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9	Prüfer 10								
6,9	7	9	7	1	8	4	6	4	5			5,5	1,5	2,6	1,7	4	5,5	7,25	3,3
20,9	23	14	9	8	12	6	9	10	10			9,8	13,3	2,4	1,6	8,75	9,5	10,5	1,8
3,5	3	7	5	0	6	1	2	2	7			3,8	-0,8	2,8	1,9	1,75	3,5	6,25	4,5
1,4	0	4	2	0	0	0	4	0	0			1,3	-0,8	1,8	1,2	0	0	2,5	2,5
13,9	15	5	8	8	8	6	7	9	11			7,8	7,3	1,8	1,2	6,75	8	8,25	1,5
27,8	31	8	9	9	12	10	10	16	16			11,3	19,8	3,2	2,1	9	10	13	4,0
41,8	47	10	8	11	16	8	11	19	9			11,5	35,5	4,0	2,7	8,75	10,5	12,25	3,5
6,9	7	8	6	4	4	2	3	4	3			4,3	2,8	1,9	1,3	3	4	4,5	1,5
Acetonkalibrierung																			
160	7	5	4	4	9	4	4	8	5										
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-										

Tabelle D.25 Institut D : Charakterisierung der empfundenen Intensität von Ethylacetat mithilfe acht trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Standardauswertung nach Prüferkalibrierung.

Konzentration in mg/m ³	Intensität soll in pi	Prüfer										Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi	1. Quartil 25 %	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	IQA = 3. Q - 1. Q	
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9	Prüfer 10									
6,9	7	9			8			4	5			6,5	0,5	2,4	2,8	4,75	6,5	8,25	3,5	
20,9	23	14			12			10	10			11,5	11,5	1,9	2,3	10	11	12,5	2,5	
3,5	3	7			6			2	7			5,5	-2,5	2,4	2,8	5	6,5	7	2,0	
1,4	0	4			0			0	0			1,0	-0,5	2,0	2,4	0	0	1	1,0	
13,9	15	5			8			9	11			8,3	6,8	2,5	2,9	7,25	8,5	9,5	2,3	
27,8	31	8			12			16	16			13,0	18,0	3,8	4,5	11	14	16	5,0	
41,8	47	10			16			19	9			13,5	33,5	4,8	5,6	9,75	13	16,75	7,0	
6,9	7	8			4			4	3			4,8	2,3	2,2	2,6	3,75	4	5	1,3	
Acetonkalibrierung																				
160	7	5	4	4	9	4	4	8	5											
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-											

Tabelle D.26 Institut D : Charakterisierung der empfundenen Intensität von Ethylacetat mithilfe acht trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Auswertung nach Boxplot-Konzept.

Konzentration in mg/m ³	Intensität soll in pi											Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi	1. Quartil 25 %	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	IQA = 3. Q - 1. Q	
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9	Prüfer 10									
6,9	7	9	7	1	8	4	6	4	5			5,5	1,5	2,6	1,7	4	5,5	7,25	3,3	
20,9	23	14	9	8	12	6	9	10	10			9,8	13,3	2,4	1,6	8,75	9,5	10,5	1,8	
3,5	3	7	5	0	6	1	2	2	7			3,8	-0,8	2,8	1,9	1,75	3,5	6,25	4,5	
1,4	0	4	2	0	0	0	4	0	0			1,3	-0,8	1,8	1,2	0	0	2,5	2,5	
13,9	15	5	8	8	8	6	7	9	11			7,8	7,3	1,8	1,2	6,75	8	8,25	1,5	
27,8	31	8	9	9	12	10	10					9,7	21,3	1,4	1,1	9	9,5	10	1,0	
41,8	47	10	8	11		8	11		9			9,5	37,5	1,4	1,1	8,25	9,5	10,75	2,5	
6,9	7	8	6	4	4	2	3	4	3			4,3	2,8	1,9	1,3	3	4	4,5	1,5	
Acetonkalibrierung																				
160	7	5	4	4	9	4	4	8	5											
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-											

Tabelle D.27 Institut A : Charakterisierung der empfundenen Intensität von 3-Methyl-2-butanon mithilfe neun trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Rohdaten.

Konzentration in mg/m ³	Intensität soll in pi	Prüfer										Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi	1. Quartil 25 %	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	IQA = 3. Q - 1. Q
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9	Prüfer 10								
10,8	5	9	8	8	5	5	6	4	4		6,1	-1,1	2,0	1,3	4,75	5,5	8	3,3	
1,8	0	8	5	6	1	1	9	7	0		4,6	-4,6	3,5	2,3	1	5,5	7,25	6,3	
21,6	11	12	11	10	10	7	11	9	12		10,3	0,8	1,7	1,1	9,75	10,5	11,25	1,5	
7,2	3	5	4	8	7	3	6	10,5	4		5,9	-2,9	2,5	1,7	4	5,5	7,25	3,3	
16,2	8	8		12	9	2	9	5	10		7,9	0,1	3,3	2,5	6,5	9	9,5	3,0	
5,4	3	4		9	2	1	7	5	3		4,4	-1,4	2,8	2,1	2,5	4	6	3,5	
12,6	6	9		8	6	3,5	8	7	8		7,1	-1,1	1,8	1,3	6,5	8	8	1,5	
30,6	16	8		10	11	6	13	12	15		10,7	5,3	3,0	2,2	9	11	12,5	3,5	
Acetonkalibrierung																			
160	7	8	4	9	6	5	9	4	8	6									
9	200	-	7	-	9	6	7,5	9	9	8									

Tabelle D.28 Institut A : Charakterisierung der empfundenen Intensität von 3-Methyl-2-butanon mithilfe neun trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Standardauswertung nach Prüferkalibrierung.

Konzentration in mg/m ³	Intensität soll in pi											Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi	1. Quartil 25 %	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	IQA = 3. Q - 1. Q
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9	Prüfer 10								
10,8	5				8		5		4	4		5,3	-0,3	1,9	2,2	4	4,5	5,75	1,8
1,8	0				6		1		7	0		3,5	-3,5	3,5	4,1	0,75	3,5	6,25	5,5
21,6	11				10		7		9	12		9,5	1,5	2,1	2,4	8,5	9,5	10,5	2,0
7,2	3				8		3		10,5	4		6,4	-3,4	3,5	4,1	3,75	6	8,625	4,9
16,2	8				12		2		5	10		7,3	0,8	4,6	5,4	4,25	7,5	10,5	6,3
5,4	3				9		1		5	3		4,5	-1,5	3,4	4,0	2,5	4	6	3,5
12,6	6				8		3,5		7	8		6,6	-0,6	2,1	2,5	6,125	7,5	8	1,9
30,6	16				10		6		12	15		10,8	5,3	3,8	4,4	9	11	12,75	3,8
Acetonkalibrierung																			
160	7	8	4	9	6	5	9	4	8	6									
9	200	-	7	-	9	6	7,5	9	9	8									

Tabelle D.29 Institut A : Charakterisierung der empfundenen Intensität von 3-Methyl-2-butanon mithilfe neun trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Auswertung nach Boxplot-Konzept.

Konzentration in mg/m ³	Intensität soll in pi	Prüfer										Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi	1. Quartil 25 %	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	IQA = 3. Q - 1. Q
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9	Prüfer 10								
10,8	5	9		8	8	5	5	6	4	4		6,1	-1,1	2,0	1,3	4,75	5,5	8	3,3
1,8	0	8		5	6			9	7			7,0	-7,0	1,6	1,5	6	7	8	2,0
21,6	11	12		11	10	10	7	11	9	12		10,3	0,8	1,7	1,1	9,75	10,5	11,25	1,5
7,2	3	5		4	8	7	3	6	10,5	4		5,9	-2,9	2,5	1,7	4	5,5	7,25	3,3
16,2	8	8				9		9		10		9,0	-1,0	0,8	1,0	8,75	9	9,25	0,5
5,4	3	4				2			5	3		3,5	-0,5	1,3	1,5	2,75	3,5	4,25	1,5
12,6	6	9			8	6	3,5	8	7	8		7,1	-1,1	1,8	1,3	6,5	8	8	1,5
30,6	16				10	11		13	12			11,5	4,5	1,3	1,5	10,75	11,5	12,25	1,5
Acetonkalibrierung																			
160	7	8	4	9	6	5	9	4	8	6									
9	200	-	7	-	9	6	7,5	9	9	8									

Tabelle D.30 Institut B : Charakterisierung der empfundenen Intensität von 3-Methyl-2-butanon mithilfe zehn trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Rohdaten.

Konzentration in mg/m³	Intensität soll in pi	Prüfer										Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi	1. Quartil 25 %	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	IQA = 3. Q - 1. Q
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9	Prüfer 10								
0,8	0	0	0	3	5	0	1	0	0	0	0	0,9	-0,9	1,7	1,0	0	0	0,75	0,8
5,4	2	1	2	1	7	1	1	10	0	2	0	2,5	-0,5	3,3	1,9	1	1	2	1,0
10,8	5	7	4	4	9	3	3	8	4	12	3	5,7	-0,7	3,1	1,8	3,25	4	7,75	4,5
16,2	8	12	10	7	6	7	10	4	8	10	9	8,3	-0,3	2,4	1,4	7	8,5	10	3,0
21,6	11	18	11	9	16	10	9	13	12	14	15	12,7	-1,7	3,1	1,8	10,25	12,5	14,75	4,5
27,0	14	24	13	11	20	14	8	8	13	15	12	13,8	0,2	5,0	2,9	11,25	13	14,75	3,5
Acetonkalibrierung																			
200	9	-	-	12 (7)	9	-	5 (10)	-	-	4 (8)	8								
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-								

Tabelle D.31 Institut B : Charakterisierung der empfundenen Intensität von 3-Methyl-2-butanon mithilfe zehn trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Standardauswertung nach Prüferkalibrierung.

Konzentration in mg/m³	Intensität soll in pi	Prüfer										Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi	1. Quartil 25 %	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	IQA = 3. Q - 1. Q
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9	Prüfer 10								
0,8	0			3	5		1			0	0	1,8	-1,8	2,2	2,1	0	1	3	3,0
5,4	2			1	7		1			2	0	2,2	-0,2	2,8	2,6	1	1	2	1,0
10,8	5			4	9		3			12	3	6,2	-1,2	4,1	3,9	3	4	9	6,0
16,2	8			7	6		10			10	9	8,4	-0,4	1,8	1,7	7	9	10	3,0
21,6	11			9	16		9			14	15	12,6	-1,6	3,4	3,2	9	14	15	6,0
27,0	14			11	20		8			15	12	13,2	0,8	4,5	4,3	11	12	15	4,0
Acetonkalibrierung																			
200	9	-	-	12 (7)	9	-	5 (10)	-	-	4 (8)	8								
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-								

Tabelle D.32 Institut B : Charakterisierung der empfundenen Intensität von 3-Methyl-2-butanon mithilfe zehn trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Auswertung nach Boxplot-Konzept.

Konzentration in mg/m³	Intensität soll in pi	Prüfer										Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi	1. Quartil 25 %	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	IQA = 3. Q - 1. Q
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9	Prüfer 10								
0,8	0	0	0	3	5	0	1	0	0	0	0	0,9	-0,9	1,7	1,0	0	0	0,75	0,8
5,4	2	1	2	1	7	1	1	10	0	2	0	2,5	-0,5	3,3	1,9	1	1	2	1,0
10,8	5	7	4	4	9	3	3	8	4	12	3	5,7	-0,7	3,1	1,8	3,25	4	7,75	4,5
16,2	8	12	10	7	6	7	10	4	8	10	9	8,3	-0,3	2,4	1,4	7	8,5	10	3,0
21,6	11	18	11	9	16	10	9	13	12	14	15	12,7	-1,7	3,1	1,8	10,25	12,5	14,75	4,5
27,0	14		13	11		14			13	15	12	13,0	1,0	1,4	1,2	12,25	13	13,75	1,5
Acetonkalibrierung																			
200	9	-	-	12 (7)	9	-	5 (10)	-	-	4 (8)	8								
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-								

Tabelle D.33 Institut C : Charakterisierung der empfundenen Intensität von Ethylacetat mithilfe neun trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Rohdaten nach Prüferkalibrierung; Auswertung nach Boxplot-Konzept.

Konzentration in mg/m³	Intensität soll in pi	Rohdaten										Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi	1. Quartil 25 %.	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	IQA = 3. Q - 1. Q
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9	Prüfer 10								
Rohdaten																			
30,6	16	13	16	3	11	13	2	10	13,5	8	9,9	6,1	4,8	3,0	8	11	13	5,0	
1,8	0	5	7,5	4	2	7	0	2	1	3	3,5	-3,5	2,6	1,6	2	3	5	3,0	
12,6	6	15	11	7	2	8	2	6	12	2	7,2	-1,2	4,8	3,0	2	7	11	9,0	
43,2	23	18	19	9	14	17	6	13	13,5	14	13,7	9,3	4,2	2,6	13	14	17	4,0	
Auswertung nach Boxplot-Konzept																			
30,6	16	13			11	13		10	13,5	8	11,4	4,6	2,2	1,8	10,25	12	13	2,8	
1,8	0	5	7,5	4	2	7	0	2	1	3	3,5	-3,5	2,6	1,6	2	3	5	3,0	
12,6	6		11	7	2	8	2	6	12	2	6,3	-0,3	4,0	2,7	2	6,5	8,75	6,8	
43,2	23				14			13	13,5	14	13,6	9,4	0,5	0,6	13,375	13,75	14	0,6	
Acetonkalibrierung																			
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

Tabelle D.34 Institut D : Charakterisierung der empfundenen Intensität von Ethylacetat mithilfe neun trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Rohdaten = Auswertung nach Boxplot-Konzept.

Konzentration in mg/m³	Intensität soll in pi	Prüfer										Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi	1. Quartil 25 %	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	IQA = 3. Q - 1. Q
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9	Prüfer 10								
Rohdaten = Auswertung nach Boxplot-Konzept																			
28,8	15	10	6	8	7	9	6	12	6	5	7,7	7,3	2,3	1,4	6	7	9	3,0	
41,4	22	8	7	10	6	12	6	3	8	8	7,6	14,4	2,6	1,6	6	8	8	2,0	
14,4	7	1	3	6	4	9	2	4	5	4	4,2	2,8	2,3	1,4	3	4	5	2,0	
55,8	30	6	5	10	10	14	10	4	10	8	8,6	21,4	3,1	1,9	6	10	10	4,0	
Acetonkalibrierung																			
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

Tabelle D.35 Institut A : Charakterisierung der empfundenen Intensität von Aceton mithilfe neun trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Rohdaten.

Konzentration in mg/m ³	Intensität soll in pi											Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi	1. Quartil 25 %.	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	IQA = 3. Q - 1. Q
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9	Prüfer 10								
20	0	3	0	0	3	3	2	0	0	0		1,2	-1,2	1,5	0,9	0	0	3	3,0
120	5	6	4	12	8	6	4	8	2	4		6,0	-1,0	3,0	1,9	4	6	8	4,0
220	10	5	5	12	11	10	5	10	6	9		8,1	1,9	2,8	1,8	5	9	10	5,0
60	2	3	6	9	3	7	2	0	4	3		4,1	-2,1	2,8	1,7	3	3	6	3,0
320	15	7	7	15	11	10	9	15	9	14		10,8	4,2	3,2	2,0	9	10	14	5,0
180	8	6	7	12	4	10	7	5	11	7		7,7	0,3	2,7	1,7	6	7	10	4,0
60	2	4	4	8	3	4	3	4	4	3		4,1	-2,1	1,5	1,0	3	4	4	1,0
260	12	9	10	15	9,5	12	7	12	3	14		10,2	1,8	3,7	2,3	9	10	12	3,0
Acetonkalibrierung																			
120	5	5	3	7	5	-	6	6	7	5									
220	10	-	-	-	12	-	9	8	12	8									

Tabelle D.36 Institut A : Charakterisierung der empfundenen Intensität von Aceton mithilfe neun trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Standardauswertung nach Prüferkalibrierung.

Konzentration in mg/m ³	Intensität soll in pi											Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi	1. Quartil 25 %	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	IQA = 3. Q - 1. Q
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9	Prüfer 10								
20	0				3		2	0	0	0		1,0	-1,0	1,4	1,3	0	0	2	2,0
120	5				8		4	8	2	4		5,2	-0,2	2,7	2,6	4	4	8	4,0
220	10				11		5	10	6	9		8,2	1,8	2,6	2,5	6	9	10	4,0
60	2				3		2	0	4	3		2,4	-0,4	1,5	1,4	2	3	3	1,0
320	15				11		9	15	9	14		11,6	3,4	2,8	2,7	9	11	14	5,0
180	8				4		7	5	11	7		6,8	1,2	2,7	2,6	5	7	7	2,0
60	2				3		3	4	4	3		3,4	-1,4	0,5	0,5	3	3	4	1,0
260	12				9,5		7	12	3	14		9,1	2,9	4,3	4,1	7	9,5	12	5,0
Acetonkalibrierung																			
120	5	5	3	7	5	-	6	6	7	5									
220	10	-	-	-	12	-	9	8	12	8									

Tabelle D.37 Institut A : Charakterisierung der empfundenen Intensität von Aceton mithilfe neun trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Auswertung nach Boxplot-Konzept.

Konzentration in mg/m ³	Intensität soll in pi	Prüfer										Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi	1. Quartil 25 %	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	IQA = 3. Q - 1. Q
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9	Prüfer 10								
20	0	3	0	0	3	3	2	0	0	0		1,2	-1,2	1,5	0,9	0	0	3	3,0
120	5	6	4	12	8	6	4	8	2	4		6,0	-1,0	3,0	1,9	4	6	8	4,0
220	10	5	5	12	11	10	5	10	6	9		8,1	1,9	2,8	1,8	5	9	10	5,0
60	2	3	6	9	3	7	2	0	4	3		4,1	-2,1	2,8	1,7	3	3	6	3,0
320	15	7	7	15	11	10	9	15	9	14		10,8	4,2	3,2	2,0	9	10	14	5,0
180	8	6	7	12	4	10	7	5	11	7		7,7	0,3	2,7	1,7	6	7	10	4,0
60	2	4	4	8	3	4	3	4	4	3		4,1	-2,1	1,5	1,0	3	4	4	1,0
260	12	9	10		9,5	12		12				10,5	1,5	1,4	1,3	9,5	10	12	2,5
Acetonkalibrierung																			
120	5	5	3	7	5	-	6	6	7	5									
220	10	-	-	-	12	-	9	8	12	8									

Tabelle D.38 Institut B : Charakterisierung der empfundenen Intensität von Aceton mithilfe zwölf trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Rohdaten = Standardauswertung nach Prüferkalibrierung = Auswertung nach Boxplot-Konzept.

Konzentration in mg/m ³	Intensität soll in pi	Prüfer												Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi	1. Quartil 25 %	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	IQA = 3. Q - 1. Q
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9	Prüfer 10	Prüfer 11	Prüfer 12								
80	3	0	0	0	0	1	4	2	1	0	1	0	2	0,9	2,1	1,2	0,6	0	0,5	1,25	1,3
140	6	4	1	2	1	7	6	1	1	6	4	1	3	3,1	2,9	2,3	1,2	1	2,5	4,5	3,5
260	12	7	4	7	5	9	7	6	5	9	7	4	8	6,5	5,5	1,7	0,9	5	7	7,25	2,3
160	7	1	5	4	1	4	4	2	2	5	4	5	4	3,4	3,6	1,5	0,8	2	4	4,25	2,3
60	2	2	1	0	1	3	2	2	2	2	0	1	1	1,4	0,6	0,9	0,5	1	1,5	2	1,0
320	15	11	10	10	4	10	7	8	14	13	7	11	5	9,2	5,8	3,0	1,6	7	10	11	4,0
Acetonkalibrierung																					
120	5	2 (6)	3	5	3	4	4	3	5	6	3	6	4								
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-								

Tabelle D.39 Institut C : Charakterisierung der empfundenen Intensität von Aceton mithilfe neun trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Rohdaten = Standardauswertung nach Prüferkalibrierung = Auswertung nach Boxplot-Konzept.

Konzentration in mg/m ³	Intensität soll in pi	Prüfer										Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi	1. Quartil 25 %	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	IQA = 3. Q - 1. Q
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9	Prüfer 10								
20	0	2	1	5	2	2	3	1	0	1		1,9	-1,9	1,5	0,9	1	2	2	1,0
100	4	3	2	7	3	8	6	1	2	5		4,1	-0,1	2,5	1,5	2	3	6	4,0
320	15	8	6	12	8	10	10	6	6	7		8,1	6,9	2,1	1,3	6	8	10	4,0
200	9	6	4	12	8	4	9	4	5,5	5		6,4	2,6	2,8	1,7	4	5,5	8	4,0
140	6	5,5	5	8	5	8	6	3	2,5	8		5,7	0,3	2,1	1,3	5	5,5	8	3,0
420	20	12	3	13	11	13	11	7	10	10		10,0	10,0	3,2	2,0	10	11	12	2,0
100	4	4	5	5	4	5	5	4	8	6		5,1	-1,1	1,3	0,8	4	5	5	1,0
200	9	9	4	6	7	10	8,5	2	7	5,5		6,6	2,4	2,5	1,6	5,5	7	8,5	3,0
260	12	9	6	7	8	10	10	4	11	7		8,0	4,0	2,2	1,4	7	8	10	3,0
Acetonkalibrierung																			
200	9	8	8	10	10	11	9	9	7	7									
240	11	11	10	9	11	12	9	11	6 (10)	10									

Tabelle D.40 Institut D : Charakterisierung der empfundenen Intensität von Aceton mithilfe acht trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Rohdaten.

Konzentration in mg/m ³	Intensität soll in pi	Prüfer										Mittelwert in pi	Differenz soll-ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi	1. Quartil 25 %	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	IQA = 3. Q - 1. Q
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9	Prüfer 10								
200	9	4	1	2	5	6	6	4	8			4,5	4,5	2,3	1,5	3,5	4,5	6	2,5
320	15	8	6	5	5	8	4	6	6			6,0	9,0	1,4	0,9	5	6	6,5	1,5
420	20	12	7	8	10							9,3	10,8	2,2	2,6	7,75	9	10,5	2,8
120	5	4	0	4	1	5	2	2	7			3,1	1,9	2,3	1,5	1,75	3	4,25	2,5
40	1	1	0	0	0	2	1	1	1			0,8	0,3	0,7	0,5	0	1	1	1,0
180	8	6	1	5	4	4	4	2	6			4,0	4,0	1,8	1,2	3,5	4	5,25	1,8
80	3	4	2	3	2	2	1	4	5			2,9	0,1	1,4	0,9	2	2,5	4	2,0
240	11	11	3	9	6	8	1	3	6			5,9	5,1	3,4	2,3	3	6	8,25	5,3
Acetonkalibrierung																			
80	3	3	1	0	0	3	2	4	7										
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-										

Tabelle D.41 Institut D : Charakterisierung der empfundenen Intensität von Aceton mithilfe acht trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Auswertung nach Boxplot-Konzept.

Konzentration in mg/m ³	Intensität soll in pi	Prüfer										Mittelwert in pi	Differenz soll-Ist	Standardabweichung in pi	90 % Konfidenzintervall in pi	1. Quartil 25 %	2. Quartil 50 %; Median	3. Quartil 75 %	IQA = 3. Q - 1. Q	
		Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3	Prüfer 4	Prüfer 5	Prüfer 6	Prüfer 7	Prüfer 8	Prüfer 9	Prüfer 10									
200	9	4	1	2	5	6	6	4	8			4,5	4,5	2,3	1,5	3,5	4,5	6	2,5	
320	15	8	6	5	5	8	4	6	6			6,0	9,0	1,4	0,9	5	6	6,5	1,5	
420	20		7	8	10							8,3	11,7	1,5	2,6	7,5	8	9	1,5	
120	5	4	0	4	1	5	2	2	7			3,1	1,9	2,3	1,5	1,75	3	4,25	2,5	
40	1	1	0	0	0	2	1	1	1			0,8	0,3	0,7	0,5	0	1	1	1,0	
180	8	6	1	5	4	4	4	2	6			4,0	4,0	1,8	1,2	3,5	4	5,25	1,8	
80	3	4	2	3	2	2	1	4	5			2,9	0,1	1,4	0,9	2	2,5	4	2,0	
240	11		3	9	6	8		3	6			5,8	5,2	2,5	2,0	3,75	6	7,5	3,8	
Acetonkalibrierung																				
80	3	3	1	0	0	3	2	4	7											
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-											

Anhang D.2 Tabellen

Tabelle D.42 Anzahl Einzelbewertungen für n-Butanol, Anteil der Einzelbewertungen innerhalb $\pm 2 \pi$ um den Mittelwert und mittlere Streuung innerhalb einzelner Messreihen.

Institut	Rohdaten			Auswertung nach Boxplot Kriterium		
	Anzahl Einzelbewertungen	Anteil innerhalb des $\pm 2 \pi$ Toleranzbereiches in %	mittlere Streuung der Prüferbewertungen in π	Anzahl Einzelbewertungen	Anteil innerhalb des $\pm 2 \pi$ Toleranzbereiches in %	mittlere Streuung der Prüferbewertungen in π
A	40	30	9,3	9	-*	7**
B	52	46	8,3	31	71,0	4,9

* Trendlinie der Mittelwerte nicht verfügbar, sodass kein Anteil bestimmt werden kann

** Streuung einer einzelnen Messreihe bei 0,63 mg/m³

Tabelle D.43 Anzahl Einzelbewertungen für 2-Butanon, Anteil der Einzelbewertungen innerhalb $\pm 2 \pi$ um den Mittelwert und mittlere Streuung innerhalb einzelner Messreihen.

Institut	Rohdaten			Auswertung nach Boxplot Kriterium		
	Anzahl Einzelbewertungen	Anteil innerhalb des $\pm 2 \pi$ Toleranzbereiches in %	mittlere Streuung der Prüferbewertungen in π	Anzahl Einzelbewertungen	Anteil innerhalb des $\pm 2 \pi$ Toleranzbereiches in %	mittlere Streuung der Prüferbewertungen in π
A	35	57,1	6,8	26	69,2	5,7
B	24	50	5,5*	9	66,7	1,7**
C	72	38,9	9,8	53	49,1	8,6
D	64	50	7,3	60	55,0	5,8

* ergibt sich aus 6 Messreihen mit je 4 Einzelbewertungen

** ergibt sich aus 3 Messreihen mit je 3 Einzelbewertungen

Tabelle D.44 Anzahl Einzelbewertungen für Ethylacetat, Anteil der Einzelbewertungen innerhalb $\pm 2 \pi$ um den Mittelwert und mittlere Streuung innerhalb einzelner Messreihen.

Institut	Rohdaten			Auswertung nach Boxplot Kriterium		
	Anzahl Einzelbewertungen	Anteil innerhalb des $\pm 2 \pi$ Toleranzbereiches in %	mittlere Streuung der Prüferbewertungen in π	Anzahl Einzelbewertungen	Anteil innerhalb des $\pm 2 \pi$ Toleranzbereiches in %	mittlere Streuung der Prüferbewertungen in π
A	59	61,0	7,5	52	61,5	7,4
B	26	34,6	11,3	7	-*	5**
C	64	39,1	8,9	52	55,8	6,3
D	64	50	7,3	60	53,3	5,8

* Trendlinie der Mittelwerte nicht verfügbar, sodass kein Anteil bestimmt werden kann

** Streuung einer einzelnen Messreihe bei 9,6 mg/m³

Anhang D Charakterisierung mit Vergleichsmaßstab

Tabelle D.45 Anzahl Einzelbewertungen für 3-Methyl-2-butanon, Anteil der Einzelbewertungen innerhalb $\pm 2 \pi$ um den Mittelwert und mittlere Streuung innerhalb einzelner Messreihen.

Institut	Rohdaten			Auswertung nach Boxplot Kriterium		
	Anzahl Einzel- bewertungen	Anteil innerhalb des $\pm 2 \pi$ Toleranz- bereiches in %	mittlere Streuung der Prüfer- bewertungen in π	Anzahl Einzel- bewertungen	Anteil innerhalb des $\pm 2 \pi$ Toleranz- bereiches in %	mittlere Streuung der Prüfer- bewertungen in π
A	60	56,7	7,4	31	74,2	5,8
B	60	55,0	9,5	58	53,4	8,0
C	36	38,9	11,9	16	56,3	7,8
D	36	61,1	8,5	36	61,1	8,5

Tabelle D.46 Anzahl Einzelbewertungen für Aceton, Anteil der Einzelbewertungen innerhalb $\pm 2 \pi$ um den Mittelwert und mittlere Streuung innerhalb einzelner Messreihen.

Institut	Rohdaten			Auswertung nach Boxplot Kriterium		
	Anzahl Einzel- bewertungen	Anteil innerhalb $\pm 2 \pi$ Toleranz- bereich	mittlere Streuung der Prüfer- bewertungen in π	Anzahl Einzelbewer- tungen	Anteil innerhalb $\pm 2 \pi$ Toleranz- bereich	mittlere Streuung der Prüfer- bewertungen in π
A	72	47,2	7,8	70	48,6	7,1
B	72	69,4	5,3	72	69,4	5,3
C	81	58,0	6,7	81	58,0	6,7
D	60	66,7	5,5	48	75	4,8

Anhang D.3 Grafiken

Um den Vergleich zwischen Rohdaten, Normauswertung und Anwendung des Boxplot Kriteriums zu ermöglichen, erfolgt die Darstellung komprimierter als für die Vorabestufungen (Kapitel 5.1.2). Die Anzahl teilnehmender bzw. qualifizierter Prüfer wird jeweils als n angegeben, wobei die Anzahl innerhalb der Normauswertung den qualifizierten Prüfern entspricht. Der rechnerische Sollwert wird als grau gepunktete Linie und die Mittelwerttrendlinie aller Ist-Bewertungen als rot gestrichelte Linie dargestellt. Der Toleranzbereich von $\pm 2 \pi$ um die Mittelwerttrendlinie wird als grüne Fläche dargestellt. Die Gesamtanzahl an Messreihen wird mit k und die Anzahl qualifizierter Messreihen (90 %-Konfidenzintervall $\leq 2,0 \pi$) mit k^* bezeichnet.

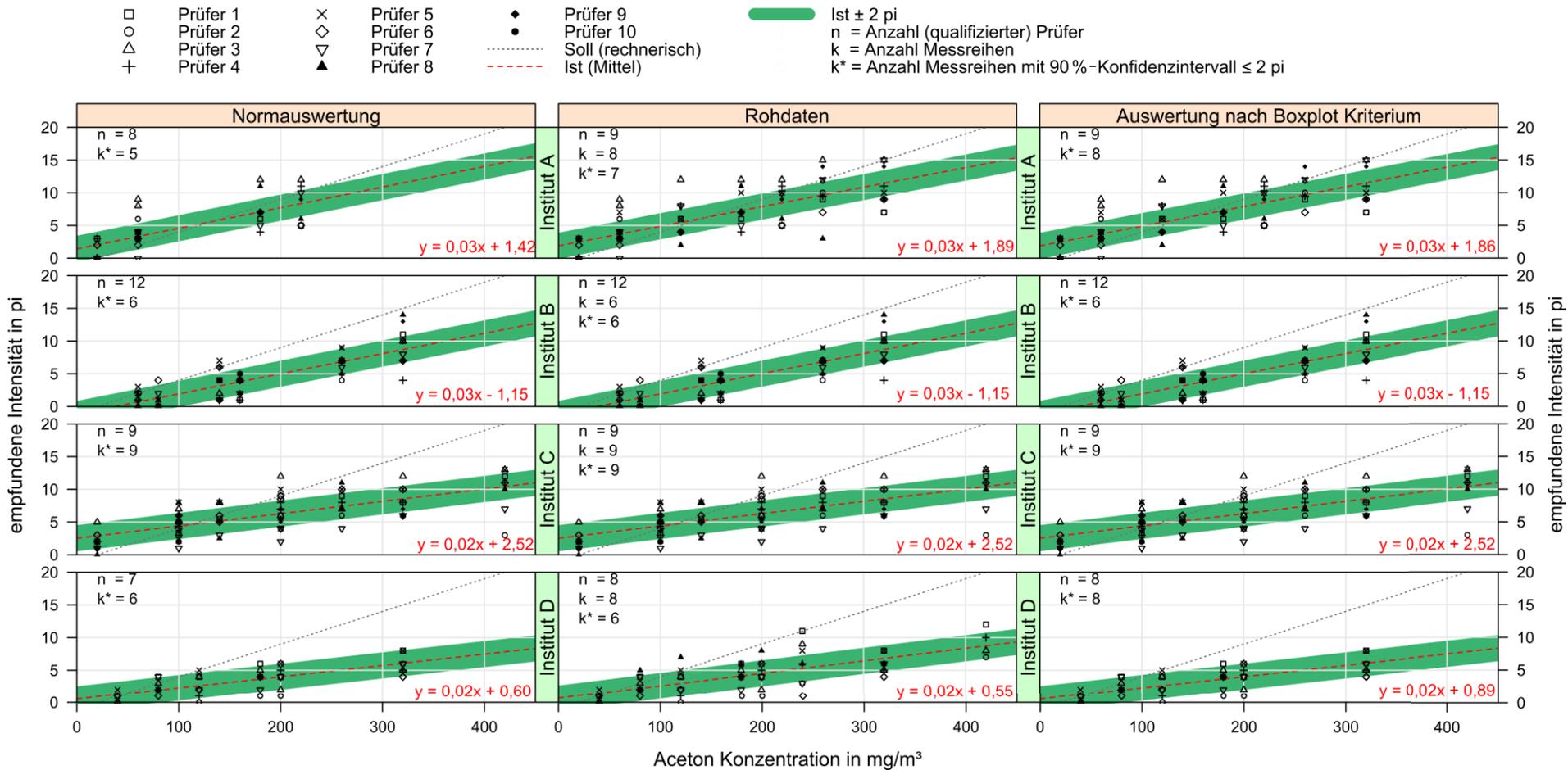


Abbildung D.1 Aceton: empfundene Intensität bewertet mit trainierten Prüfern und Acetonvergleichsmaßstab.

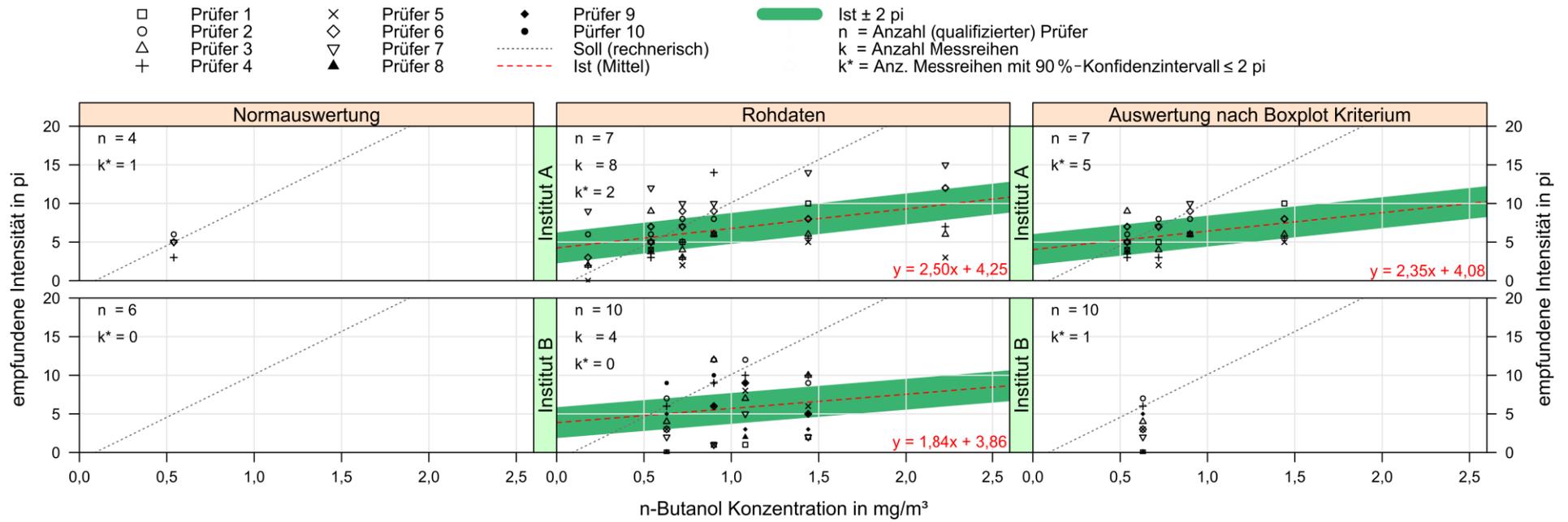


Abbildung D.2 n-Butanol: empfundene Intensität bewertet mit trainierten Prüfern und Acetonvergleichsmaßstab.

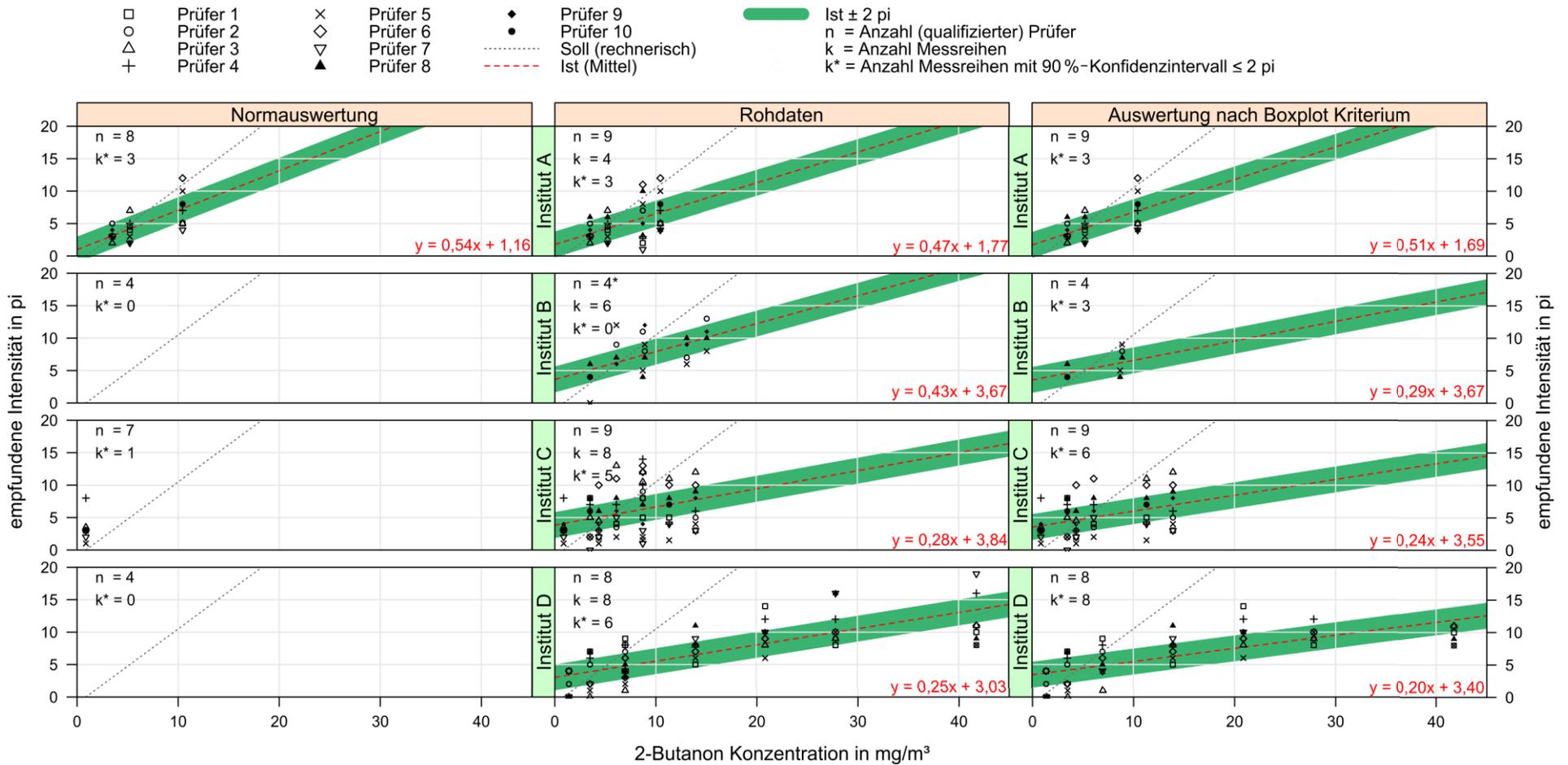


Abbildung D.3 2-Butanon: empfundene Intensität bewertet mit trainierten Prüfern und Acetonvergleichsmaßstab.

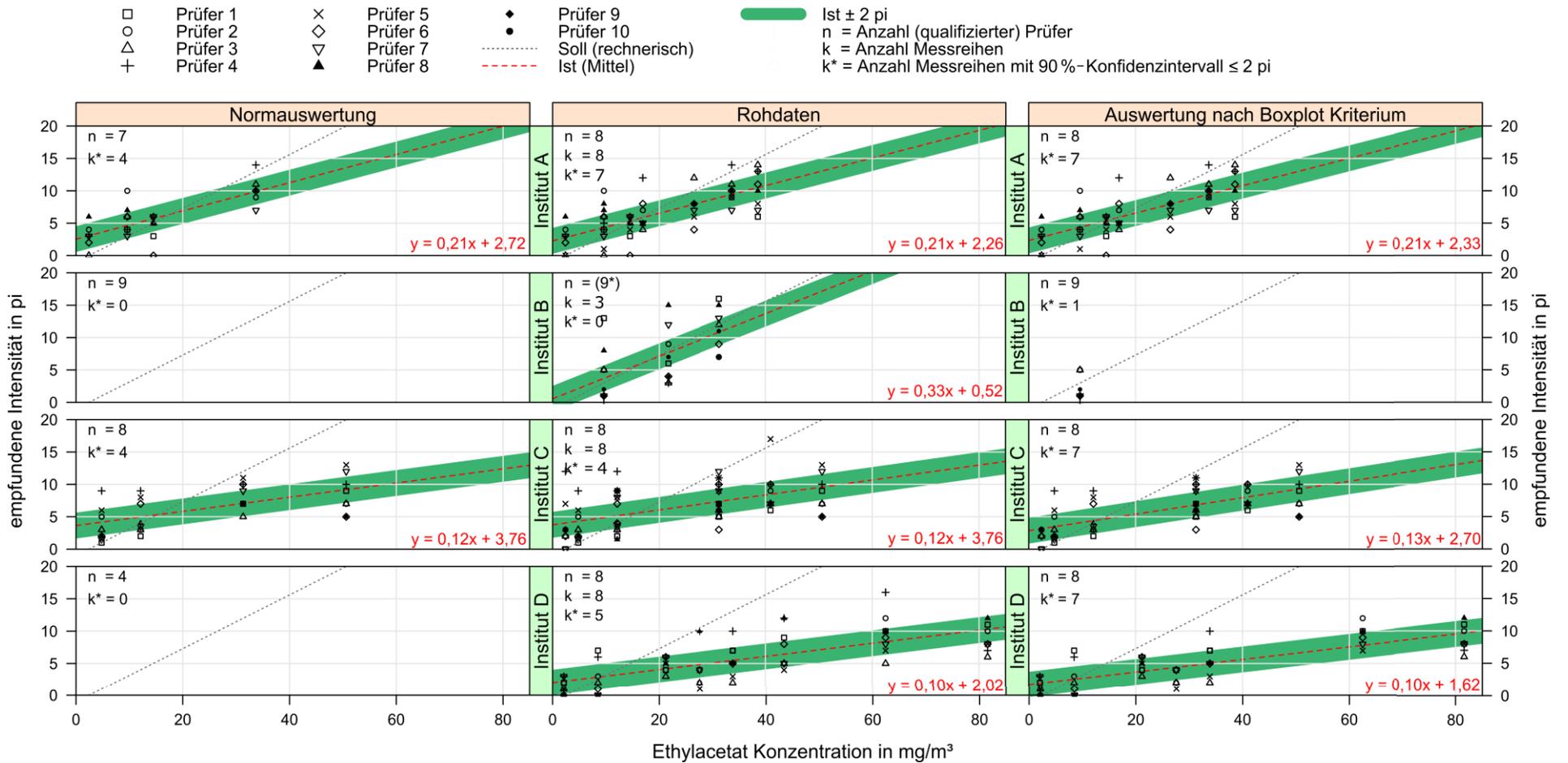


Abbildung D.4 Ethylacetat: empfundene Intensität bewertet mit trainierten Prüfern und Acetonvergleichsmaßstab.

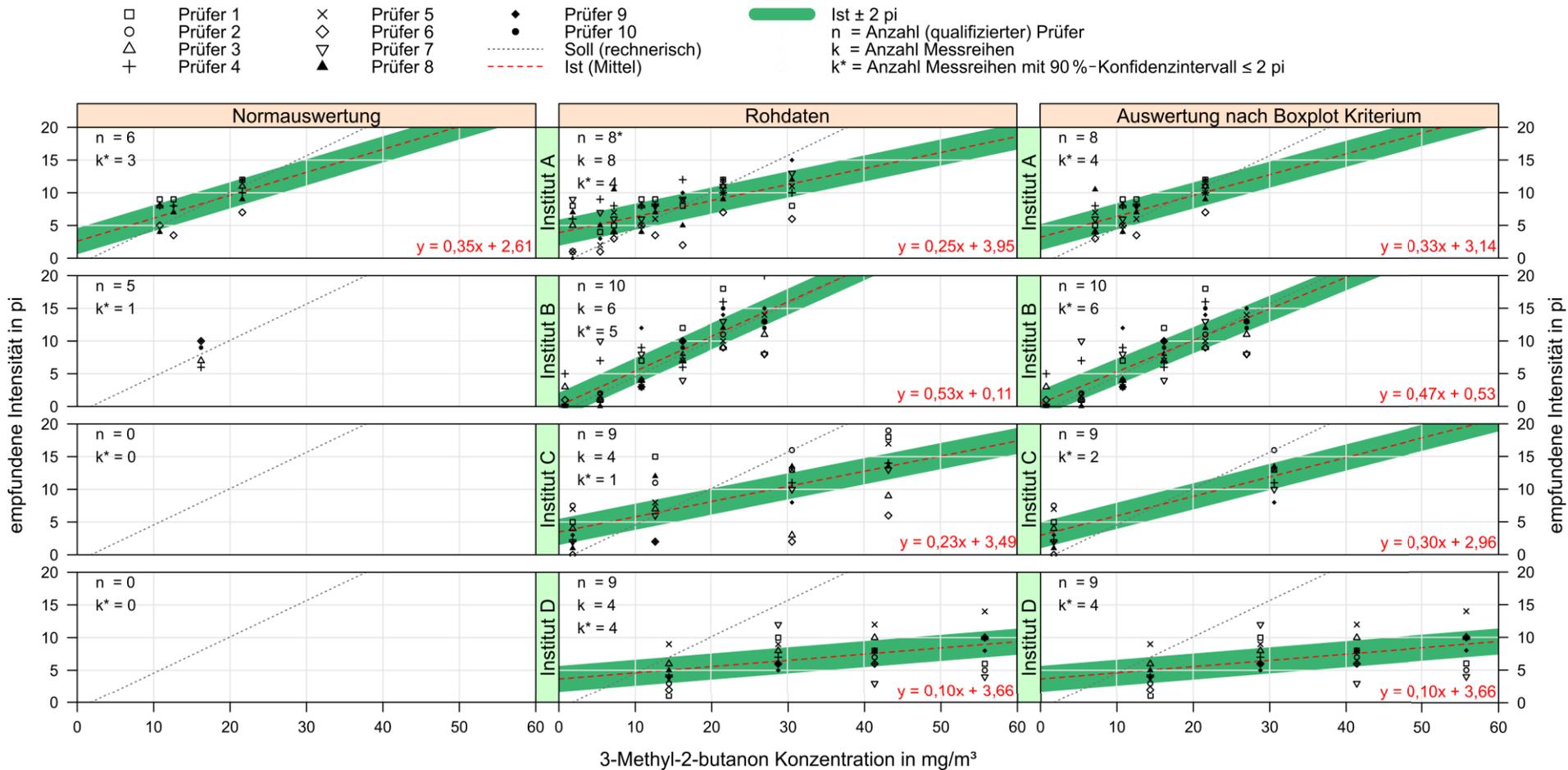


Abbildung D.5 3-Methyl-2-butanon: empfundene Intensität bewertet mit trainierten Prüfern und Acetonvergleichsmaßstab.

Anhang D Charakterisierung mit Vergleichsmaßstab

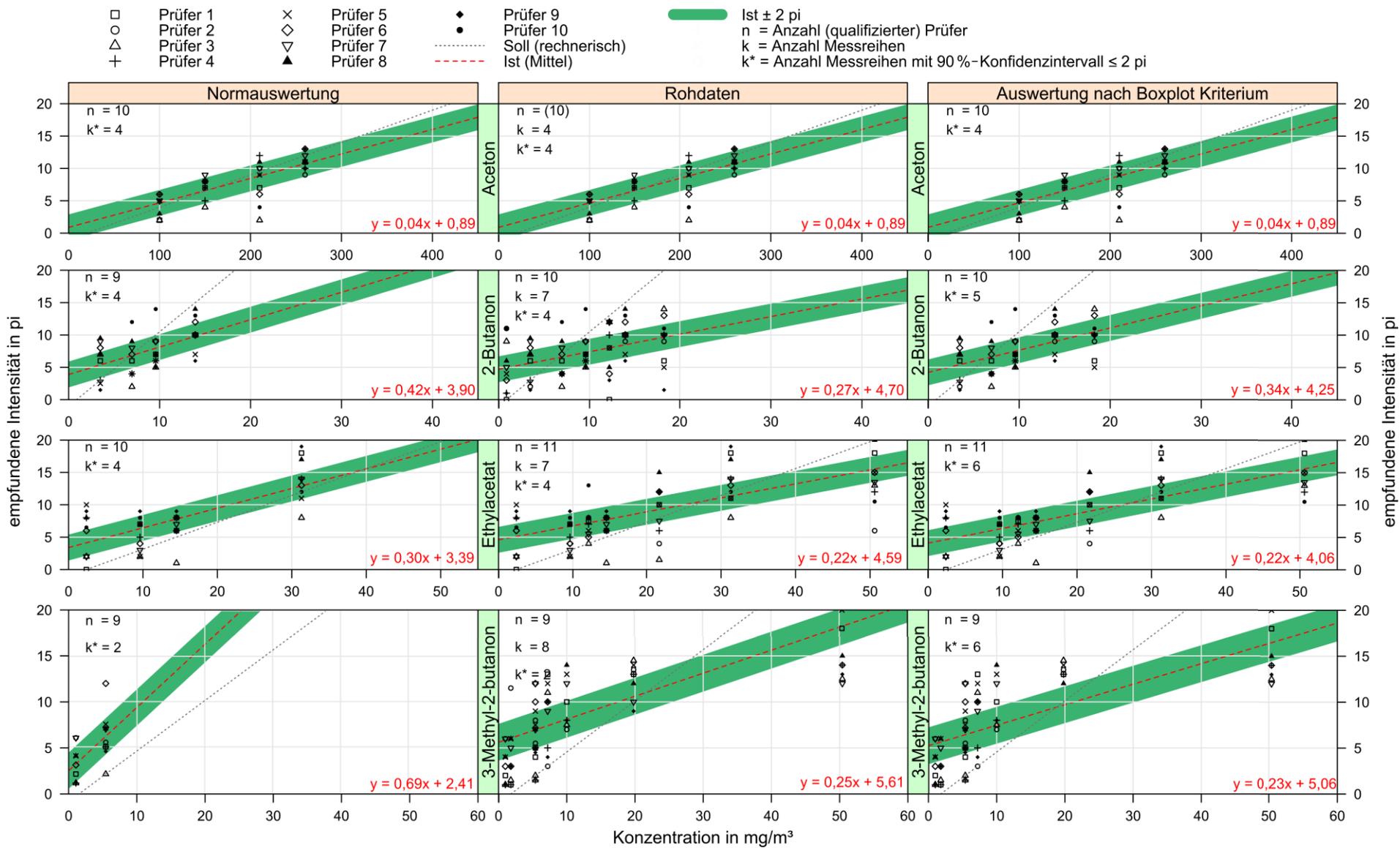


Abbildung D.6 Messungen am Institut C unter eigener Leitung für Aceton, 2-Butanon, Ethylacetat und 3-Methyl-2-butanon.

Anhang E Abkürzungsverzeichnis

AgBB	Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten
AGW	Arbeitsplatzgrenzwert
Anm. d. Verf.	Anmerkung des Verfassers
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
DNPH	2,4-Dinitrophenylhydrazin
EtAc	Ethylacetat
FID	Flammenionisationsdetektor
FSO	full scale output
GC	Gaschromatograph / Gaschromatographie
GS	Geruchsschwelle
IBP	Institut für Bauphysik
IQA	Interquartilsabstand
IR	Infrarot
JCGM	Joint Committee for Guides in Metrology
KAS	Kaltaufgabesystem
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
MEK	Methylethylketon/2-Butanon
MIPK	Methylisopropylketon/3-Methyl-2-butanon
NIK	Niedrigste interessierende Konzentration
ODP	Olfactory Detection Port
PAD	Photoakustischer Detektor
PID	Photoionisationsdetektor
ppm	parts per million
RV12	Ringversuch 2012
RV14	Ringversuch 2014
TA	Technische Anleitung
TDS	Thermodesorptionssystem
VIM	International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms
VOC	volatile organic compound
WKI	Wilhelm-Klauditz Institut

Anhang F Formelzeichen

$A_{ID,R}$	innere Querschnittfläche des Laminarisierungsrohres in m^2
$\Delta A_{ID,R}$	Unsicherheit der inneren Querschnittfläche des Laminarisierungsrohres in m^2
$A_{ID,S}$	innere Querschnittsfläche der verwendeten Spritze in m^2
c	vom dargebotenen Reiz abhängige dimensionslose Konstante
c_{GS}	Geruchsschwelle der Referenzsubstanz in mg/m^3
c_{Ref}	Konzentration der Referenzsubstanz im Gemisch in mg/m^3
c_{Subst}	Konzentration der Referenzsubstanz im Gemisch in kg/m^3
E	Empfindung des wahrgenommenen Reizes; hier empfundene Intensität
g	Fallbeschleunigung in m/s^2
h_h	Höhe des einflussnehmenden Flüssigkeitsspiegels in m
h_K	Steighöhe der Substanz in der Kapillare in m
h_S	Höhe des Füllstandes in der Spritze bei gegebenen Volumen V_S in m
l	Länge der Kapillare in m
Δp	angelegter Differenzdruck in Pa
p_h	hydrostatischer Druck in Pa
p_K	Druck in der Kapillare, der sich durch den Kapillareffekt einstellt in Pa
r	Radius der Kapillare in m
R	chemische Reinheit der flüssigen Substanz in $\%/100\%$
$r_{ID, Rohr}$	Innenradius des Laminarisierungsrohres in m
$\Delta r_{ID, Rohr}$	Unsicherheit des Innenradius des Laminarisierungsrohres in m
r_S	Innenradius der Spritze in m
Δr_S	Unsicherheit des Spritzenradius in m
R_{Ref}	variabler Reiz einer Substanz; hier Konzentration der Referenzsubstanz in mg/m^3
$R_{Ref,GS}$	Reizschwelle; hier die Geruchsschwelle der Referenzsubstanz in mg/m^3
$\Delta Rohr_{rel}$	relative Unsicherheit des Messschiebers zur Bestimmung des ID in $\%/100\%$
ΔS_{rel}	relative Unsicherheit des Spritzenvolumens in $\%/100\%$
ΔSP_{rel}	relative Unsicherheit der Spritzenpumpe in $\%/100\%$
t	verstrichene Zeit in s
V_{Ende}	angezeigtes Volumen der Gasuhr zum Ende der Messung in L
$\dot{V}_{Hauptgas}$	Hauptgasstrom in m^3/s
$\dot{V}_{Hauptgas,Ref}$	Hauptgasstrom in m^3/h
\dot{V}_{Ref}	Injektionsrate der Referenzsubstanz in $\mu L/h$
V_S	Volumen der Spritze in m^3
ΔV_S	Unsicherheit des Spritzenvolumens in m^3
V_{Start}	angezeigtes Volumen der Gasuhr zum Start der Messung in L
\dot{V}_{Subst}	Injektionsrate der zu verdampfenden Substanz in m^3/s
\dot{V}_T	Volumenstrom am Trichter in L/s
$w_{Hauptgas}$	Strömungsgeschwindigkeit des Hauptgasstromes in m/s
$\Delta w_{Hauptgas}$	Unsicherheit der Strömungsgeschwindigkeit des Hauptgasstromes in m/s
w_{SP}	Vortriebsgeschwindigkeit der Spritzenpumpe in m/s
Δw_{SP}	Unsicherheit der Vortriebsgeschwindigkeit in m/s
x	pi-Stufe

Griechische Buchstaben

η	dynamische Viskosität der Substanz in Pa s
θ	Kontaktwinkel der Flüssigkeit zur Kapillare in °
ρ	Dichte der Flüssigkeit in kg/m ³
ρ_{Ref}	Dichte der flüssigen Referenzsubstanz in kg/m ³
ρ_{Subst}	Dichte der flüssigen Substanz in kg/m ³
σ	Oberflächenspannung in N/m

Anhang G Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1 Geruchswahrnehmung schematisch nach [Schön & Hübner 1996].	3
Abbildung 2.2 Schematischer Aufbau des Riechapparates nach [Mücke & Lemmen 2010].	4
Abbildung 2.3 Standardtrichter für die Geruchsbewertung mit Vergleichsmaßstab; Bemaßungen in mm.	10
Abbildung 3.1 Auswahl unterschiedlicher Vergleichsmaßstäbe verschiedenartiger Konstruktionsweisen.	19
Abbildung 3.2 Rohdaten und bereinigte Daten der empfundenen Intensität im RV12 (a und b) und im RV14 (c und d); Markierungen (x) geben die jeweils maximale und minimale Einzelbewertung der Prüfer an.	21
Abbildung 3.3 Korrekte Nasenposition des Prüfers am Trichter sowie zwei häufig beobachtete, falsche Positionen – zu nah mit komplettem Abschluss des Trichters und zu weit entfernt, sodass der Prüfer Umgebungsluft mit einatmet. © A.John	27
Abbildung 4.1 Prüfequipment zur Bestimmung des Volumenstroms durch den Darbietungstrichter. a) Hitzdrahtanemometer im Laminarisierungsrohr; b) Laminarisierungsrohr im Trichter; c) vollständiger Messaufbau mit Trichter, Hitzdrahtanemometer, Laminarisierungsrohr und Almemo®-Ausgabegerät.	32
Abbildung 4.2 Probenahmestellen für PAD, PID, GC und FID mittig des Trichterquerschnittes.	33
Abbildung 4.3 Messung der Acetonkonzentration mit dem MicroFID.	34
Abbildung 4.4 Messung der Substanzkonzentrationen mit dem PID.	34
Abbildung 4.5 Messung der Acetonkonzentrationen mit dem PAD.	35
Abbildung 4.6 Probenahme mit Tenax®-Röhrchen und FLEC-Pumpe sowie Parallelmessung mit PID.	36
Abbildung 4.7 Schematischer Aufbau zur Referenzgasgenerierung und –darbietung mithilfe einer Kapillare und eines angelegten Differenzdrucks.	43
Abbildung 4.8 Ausschnitt des Darbietungssystems mit Steighöhe der Substanz durch den hydrostatischen Druck (h_H), Kapillareffekt (h_K) und äußerlich zugeführtem Differenzdruck der Pumpe (h_P).	45
Abbildung 4.9 Schematischer Aufbau zur Referenzgasgenerierung und –darbietung mit Spritze und Spritzenpumpe.	47
Abbildung 5.1 10-fache Wiederholungsmessung des Hauptgasvolumenstroms (mobil mit PC-Lüftern erzeugt) über je 20 Minuten; X = Mittelwert mit Wiederholstandardabweichung.	55
Abbildung 5.2 Mehrfachmessung (n=9) der Acetonkonzentrationen mit einem PID über jeweils 10 Minuten bei eingestellten 0, 5, 10 und 15 pi.	58
Abbildung 5.3 Mehrfachmessung (n=9) der Acetonkonzentrationen mit einem PAD über jeweils 10 Minuten bei eingestellten 0, 5, 10 und 15 pi.	59

Abbildung 5.4 Einzelbewertungen der empfundenen Intensität von Aceton mithilfe fünf untrainierter Prüfer und Kategorienskala.....	61
Abbildung 5.5 Bewertung der empfundenen Intensität von Aceton mit untrainierten Prüfern (n=4 bis 5).....	61
Abbildung 5.6 Einzelbewertungen der empfundenen Intensität von n-Butanol mithilfe sieben untrainierter Prüfer und Kategorienskala.....	62
Abbildung 5.7 Bewertung der empfundenen Intensität von n-Butanol mit untrainierten Prüfern (n=7).....	63
Abbildung 5.8 Einzelbewertungen der empfundenen Intensität von 2-Butanon mithilfe sechs untrainierter Prüfer und Kategorienskala.....	64
Abbildung 5.9 Bewertung der empfundenen Intensität von 2-Butanon mit untrainierten Prüfern (n=6).....	64
Abbildung 5.10 Einzelbewertungen der empfundenen Intensität von Ethylacetat mithilfe sechs untrainierter Prüfer und Kategorienskala.....	65
Abbildung 5.11 Bewertung der empfundenen Intensität von Ethylacetat mit untrainierten Prüfern (n=6).....	65
Abbildung 5.12 Einzelbewertungen der empfundenen Intensität von 3-Methyl-2-butanon mithilfe sechs untrainierter Prüfer und Kategorienskala.....	66
Abbildung 5.13 Bewertung der empfundenen Intensität von 3-Methyl-2-butanon mit untrainierten Prüfern (n=6).....	67
Abbildung 5.14 Aceton: Bewertungen der empfundenen Intensität mit linearer und logarithmischer Regression und Bestimmtheitsmaß R^2 unter Praxisbedingungen.....	73
Abbildung 5.15 n-Butanol: Bewertungen der empfundenen Intensität mit linearer und logarithmischer Regression und Bestimmtheitsmaß R^2 unter Praxisbedingungen.....	75
Abbildung 5.16 2-Butanon: Bewertungen der empfundenen Intensität mit linearer und logarithmischer Regression und Bestimmtheitsmaß R^2 unter Praxisbedingungen.....	78
Abbildung 5.17 Ethylacetat: Bewertungen der empfundenen Intensität mit linearer und logarithmischer Regression und Bestimmtheitsmaß R^2 unter Praxisbedingungen.....	81
Abbildung 5.18 3-Methyl-2-butanon: Bewertungen der empfundenen Intensität mit linearer und logarithmischer Regression und Bestimmtheitsmaß R^2 unter Praxisbedingungen.....	84
Abbildung 5.19 Gewährleistung einer korrekten Position des Kopfes am Trichter durch individuelle Abstandshalter an Stirn und Kinn.....	85
Abbildung 5.20 Aceton, 2-Butanon, Ethylacetat, 3-Methyl-2-butanon: Bewertungen der empfundenen Intensität mit linearer und logarithmischer Regression und Bestimmtheitsmaß R^2 unter eigener Leitung.....	89

Abbildung 5.21 Mittelwerte zur Bewertung der empfundenen Intensität unter eigener Leitung; Rohdaten (rot) und Daten zur Auswertung nach Boxplot Kriterium (blau).	90
Abbildung 5.22 Mehrfachmessung (n=9) der Substanzkonzentrationen (Ethylacetat, 2-Butanon, 3-Methyl-2-butanon) mit GC-FID; Mittelwerte und relativen Konzentrationen bezogen auf den Sollwert (rote Linie) und (relative) Standardabweichungen für Konzentrationsstufen, die rechnerisch 1, 3, 7 und 15 pi entsprechen.	95
Abbildung 5.23 absolute Verfahrensunsicherheit in mg/m³ nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz für 2-Butanon, Ethylacetat, 3-Methyl-2-butanon (Primärachse) und Aceton (Sekundärachse) in Abhängigkeit der rechnerischen pi-Stufe.	101
Abbildung B.1 10-fache Wiederholungsmessung des Hauptgasvolumenstroms (stationär generiert mit Druckluft und Druckregler) über je 20 Minuten; X = Mittelwert mit Wiederholstandardabweichung.	118
Abbildung B.2 Gegenüberstellung der Sollkonzentrationen, der modifizierten Sollkonzentrationen und der FID-Messwerte.	120
Abbildung B.3 Berechnete Acetonkonzentrationen in Abhängigkeit des angelegten Differenzdruckes und der fertigungstechnischen Toleranz der Kapillarinne Durchmesser von ± 5 µm.	120
Abbildung B.4 Berechnete Acetonkonzentrationen in Abhängigkeit des angelegten Differenzdruckes und der fertigungstechnischen Toleranz der Kapillarinne Durchmesser von ± 2 µm.	121
Abbildung C.1 Substanzkonzentration und Vortriebsgeschwindigkeit bei einer Injektionsrate von 1000 µL/h. a) 100 µL ILS Spritze b) 1000 µL ILS Spritze	125
Abbildung C.2 Substanzkonzentration und Vortriebsgeschwindigkeit bei einer Injektionsrate von 100 µL/h. a) 100 µL ILS Spritze b) 1000 µL ILS Spritze.	126
Abbildung D.1 Aceton: empfundene Intensität bewertet mit trainierten Prüfern und Acetonvergleichsmaßstab.	172
Abbildung D.2 n-Butanol: empfundene Intensität bewertet mit trainierten Prüfern und Acetonvergleichsmaßstab.	173
Abbildung D.3 2-Butanon: empfundene Intensität bewertet mit trainierten Prüfern und Acetonvergleichsmaßstab.	174
Abbildung D.4 Ethylacetat: empfundene Intensität bewertet mit trainierten Prüfern und Acetonvergleichsmaßstab.	175
Abbildung D.5 3-Methyl-2-butanon: empfundene Intensität bewertet mit trainierten Prüfern und Acetonvergleichsmaßstab.	176
Abbildung D.6 Messungen am Institut C unter eigener Leitung für Aceton, 2-Butanon, Ethylacetat und 3-Methyl-2-butanon.	177

Anhang H Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1 Ergebnisse aus den Ringversuchen 2012 und 2014 mit statistischen Werten aus Rohdaten und Daten nach Normauswertung.	22
Tabelle 4.1 Potenzielle Substanzen, deren Reinheit und Geruchsschwellen aus verschiedenen Literaturquellen. Unterstrichene Geruchsschwellenwerte wurden für die Bestimmung der Konzentrationsbereiche verwendet.	38
Tabelle 4.2 Potenzielle Referenzsubstanzen und jeweilige rechnerische, lineare Zusammenhänge basierend auf Geruchsschwellenwerten und der jeweiligen pi-Stufe x.	40
Tabelle 4.3 Berechnete Substanzkonzentrationen (c) und Injektionsraten (V) in Abhängigkeit der pi-Stufe und des Hauptgasvolumenstroms von 0,8 L/s am Trichterausgang.	48
Tabelle 4.4 Pi-Skala korreliert zur Verbalskala [Burdack-Freitag 2015] und mit bildhafter Charakterisierung zur Geruchsbewertung mit untrainierten Prüfern.	51
Tabelle 5.1 ILS-Spritzen zur Generierung von Substanz-Luft-Gemischen mit Angaben zum Volumen und zum Innendurchmesser der Spritzen und Kanülen.	56
Tabelle 5.2 Messergebnisse (n=9) für Aceton der pi-Stufen 0, 5, 10 und 15; Mittelwerte, maximale (relative) Standardabweichungen und Wiederholstandardabweichungen mit PID und PAD.	57
Tabelle 5.3 Annäherung der logarithmischen Regression mithilfe des Weber-Fechner-Gesetzes unter Verwendung vorgegebener und variabler Geruchsschwellenwerte für Aceton.	72
Tabelle 5.4 Annäherung der logarithmischen Regression mithilfe des Weber-Fechner-Gesetzes unter Verwendung vorgegebener und variabler Geruchsschwellenwerte für n-Butanol.	74
Tabelle 5.5 Annäherung der logarithmischen Regression mithilfe des Weber-Fechner-Gesetzes unter Verwendung vorgegebener und variabler Geruchsschwellenwerte für 2-Butanon.	76
Tabelle 5.6 Annäherung der logarithmischen Regression mithilfe des Weber-Fechner-Gesetzes unter Verwendung vorgegebener und variabler Geruchsschwellenwerte für Ethylacetat.	80
Tabelle 5.7 Annäherung der logarithmischen Regression mithilfe des Weber-Fechner-Gesetzes unter Verwendung vorgegebener und variabler Geruchsschwellenwerte für 3-Methyl-2-butanon.	83
Tabelle 5.8 Annäherung der logarithmischen Regression mithilfe des Weber-Fechner-Gesetzes unter Verwendung vorgegebener und variabler Geruchsschwellenwerte für 2-Butanon und 3-Methyl-2-butanon.	88
Tabelle 5.9 Vortriebsgeschwindigkeit der Spritzenpumpe mit Amplitude für vorgegebene Injektionsraten.	94
Tabelle 5.10 Dichte von Ethylacetat bei 21, 23 und 25°C [Gmehling et al. 2017].	99

Tabelle A.1 Probenbewertungen im Ringversuch 2012 mit Mittelwerten, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall und Anzahl der berücksichtigten Prüfer a) Rohdaten b) bereinigte Daten Stufe 1 (Rohdaten abzgl. Bewertungen von Prüfern mit nicht bestandener Acetonkalibrierung) c) bereinigte Daten Stufe 2 (bereinigte Daten Stufe 1 abzgl. Gesamtbewertungen mit Konfidenzintervall > 2,0 pi und Prüferanzahl < 8)	116
Tabelle A.2 Probenbewertungen im Ringversuch 2014 mit Mittelwerten, Standardabweichung, 90% Konfidenzintervall und Anzahl der berücksichtigten Prüfer a) Rohdaten b) bereinigte Daten Stufe 1 (Rohdaten abzgl. Bewertungen von Prüfern mit nicht bestandener Acetonkalibrierung) c) bereinigte Daten Stufe 2 (bereinigte Daten Stufe 1 abzgl. Gesamtbewertungen mit Konfidenzintervall > 2,0 pi und Prüferanzahl < 8)	117
Tabelle B.1 Berechnete und mit FID gemessene Acetonkonzentrationen in Abhängigkeit des angelegten Differenzdruckes. Mittelwerte, Wiederholstandardabweichungen und relative Wiederholstandardabweichungen auf Basis sechs unabhängiger Messreihen.	119
Tabelle C.1 Vortriebsgeschwindigkeiten und Konzentrationen mit (relativer) Standardabweichung in Abhängigkeit des Spritzenvolumens und der Injektionsrate	124
Tabelle D.1 Institut A : Charakterisierung der empfundenen Intensität von n-Butanol mithilfe sieben trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Rohdaten.	128
Tabelle D.2 Institut A : Charakterisierung der empfundenen Intensität von n-Butanol mithilfe sieben trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Interquartilsabstand (IQA) und Median \pm (IQA \cdot 1,5/2); Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Standardauswertung nach Prüferkalibrierung.	129
Tabelle D.3 Institut A : Charakterisierung der empfundenen Intensität von n-Butanol mithilfe sieben trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90% Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Auswertung nach Boxplot-Konzept	130

Tabelle D.4 Institut B : Charakterisierung der empfundenen Intensität von n-Butanol mithilfe sieben trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Rohdaten.	131
Tabelle D.5 Institut B : Charakterisierung der empfundenen Intensität von n-Butanol mithilfe sieben trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Standardauswertung nach Prüferkalibrierung.	132
Tabelle D.6 Institut B : Charakterisierung der empfundenen Intensität von n-Butanol mithilfe sieben trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Auswertung nach Boxplot-Konzept.....	133
Tabelle D.7 Institut A : Charakterisierung der empfundenen Intensität von 2-Butanon mithilfe neun trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Rohdaten.	134
Tabelle D.8 Institut A : Charakterisierung der empfundenen Intensität von 2-Butanon mithilfe neun trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Standardauswertung nach Prüferkalibrierung.....	135
Tabelle D.9 Institut A : Charakterisierung der empfundenen Intensität von 2-Butanon mithilfe neun trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Auswertung nach Boxplot-Konzept.....	136
Tabelle D.10 Institut B : Charakterisierung der empfundenen Intensität von 2-Butanon mithilfe zehn trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Rohdaten = Standardauswertung nach Prüferkalibrierung. ...	137
Tabelle D.11 Institut B : Charakterisierung der empfundenen Intensität von 2-Butanon mithilfe zehn trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Auswertung nach Boxplot-Konzept.....	138

Tabelle D.12 Institut C : Charakterisierung der empfundenen Intensität von 2-Butanon mithilfe neun trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Rohdaten.	139
Tabelle D.13 Institut C : Charakterisierung der empfundenen Intensität von 2-Butanon mithilfe neun trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Standardauswertung nach Prüferkalibrierung.....	140
Tabelle D.14 Institut C : Charakterisierung der empfundenen Intensität von 2-Butanon mithilfe neun trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Auswertung nach Boxplot-Konzept.....	141
Tabelle D.15 Institut D : Charakterisierung der empfundenen Intensität von 2-Butanon mithilfe acht trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Rohdaten.	142
Tabelle D.16 Institut D : Charakterisierung der empfundenen Intensität von 2-Butanon mithilfe acht trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Standardauswertung nach Prüferkalibrierung.....	143
Tabelle D.17 Institut D : Charakterisierung der empfundenen Intensität von 2-Butanon mithilfe acht trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Auswertung nach Boxplot-Konzept.....	144
Tabelle D.18 Institut A : Charakterisierung der empfundenen Intensität von Ethylacetat mithilfe acht trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Rohdaten.	145
Tabelle D.19 Institut A : Charakterisierung der empfundenen Intensität von Ethylacetat mithilfe acht trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Standardauswertung nach Prüferkalibrierung.	146

Tabelle D.20 Institut A : Charakterisierung der empfundenen Intensität von Ethylacetat mithilfe acht trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Auswertung nach Boxplot-Konzept.....	147
Tabelle D.21 Institut B : Charakterisierung der empfundenen Intensität von Ethylacetat mithilfe zehn trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Rohdaten = Standardauswertung nach Prüferkalibrierung; Auswertung nach Boxplot-Konzept.....	148
Tabelle D.22 Institut C : Charakterisierung der empfundenen Intensität von Ethylacetat mithilfe acht trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Rohdaten = Standardauswertung nach Prüferkalibrierung.....	149
Tabelle D.23 Institut C : Charakterisierung der empfundenen Intensität von Ethylacetat mithilfe acht trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Auswertung nach Boxplot-Konzept.....	150
Tabelle D.24 Institut D : Charakterisierung der empfundenen Intensität von Ethylacetat mithilfe acht trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Rohdaten.	151
Tabelle D.25 Institut D : Charakterisierung der empfundenen Intensität von Ethylacetat mithilfe acht trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Standardauswertung nach Prüferkalibrierung.	152
Tabelle D.26 Institut D : Charakterisierung der empfundenen Intensität von Ethylacetat mithilfe acht trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Auswertung nach Boxplot-Konzept.....	153

Tabelle D.27 Institut A : Charakterisierung der empfundenen Intensität von 3-Methyl-2-butanon mithilfe neun trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Rohdaten.	154
Tabelle D.28 Institut A : Charakterisierung der empfundenen Intensität von 3-Methyl-2-butanon mithilfe neun trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Standardauswertung nach Prüferkalibrierung.	155
Tabelle D.29 Institut A : Charakterisierung der empfundenen Intensität von 3-Methyl-2-butanon mithilfe neun trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Auswertung nach Boxplot-Konzept.	156
Tabelle D.30 Institut B : Charakterisierung der empfundenen Intensität von 3-Methyl-2-butanon mithilfe zehn trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Rohdaten.	157
Tabelle D.31 Institut B : Charakterisierung der empfundenen Intensität von 3-Methyl-2-butanon mithilfe zehn trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Standardauswertung nach Prüferkalibrierung.	158
Tabelle D.32 Institut B : Charakterisierung der empfundenen Intensität von 3-Methyl-2-butanon mithilfe zehn trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Auswertung nach Boxplot-Konzept.	159
Tabelle D.33 Institut C : Charakterisierung der empfundenen Intensität von Ethylacetat mithilfe neun trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Rohdaten nach Prüferkalibrierung; Auswertung nach Boxplot-Konzept.	160
Tabelle D.34 Institut D : Charakterisierung der empfundenen Intensität von Ethylacetat mithilfe neun trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab;	

	<p>statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Rohdaten = Auswertung nach Boxplot-Konzept.</p>	161
Tabelle D.35	<p>Institut A : Charakterisierung der empfundenen Intensität von Aceton mithilfe neun trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Rohdaten.</p>	162
Tabelle D.36	<p>Institut A : Charakterisierung der empfundenen Intensität von Aceton mithilfe neun trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Standardauswertung nach Prüferkalibrierung.....</p>	163
Tabelle D.37	<p>Institut A : Charakterisierung der empfundenen Intensität von Aceton mithilfe neun trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Auswertung nach Boxplot-Konzept.....</p>	164
Tabelle D.38	<p>Institut B : Charakterisierung der empfundenen Intensität von Aceton mithilfe zwölf trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Rohdaten = Standardauswertung nach Prüferkalibrierung = Auswertung nach Boxplot-Konzept.....</p>	165
Tabelle D.39	<p>Institut C : Charakterisierung der empfundenen Intensität von Aceton mithilfe neun trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Rohdaten = Standardauswertung nach Prüferkalibrierung = Auswertung nach Boxplot-Konzept.....</p>	166
Tabelle D.40	<p>Institut D : Charakterisierung der empfundenen Intensität von Aceton mithilfe acht trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Rohdaten.</p>	167
Tabelle D.41	<p>Institut D : Charakterisierung der empfundenen Intensität von Aceton mithilfe acht trainierter Prüfer und Vergleichsmaßstab; statistische Daten: Mittelwert, Differenz zwischen Soll- und Istwert, Standardabweichung, 90 % Konfidenzintervall sowie 1., 2. und 3. Quartil, Daten der Prüferkalibrierung mit Aceton. Auswertung nach Boxplot-Konzept.....</p>	168

Tabelle D.42 Anzahl Einzelbewertungen für n-Butanol, Anteil der Einzelbewertungen innerhalb $\pm 2 \sigma$ um den Mittelwert und mittlere Streuung innerhalb einzelner Messreihen.....	169
Tabelle D.43 Anzahl Einzelbewertungen für 2-Butanon, Anteil der Einzelbewertungen innerhalb $\pm 2 \sigma$ um den Mittelwert und mittlere Streuung innerhalb einzelner Messreihen.....	169
Tabelle D.44 Anzahl Einzelbewertungen für Ethylacetat, Anteil der Einzelbewertungen innerhalb $\pm 2 \sigma$ um den Mittelwert und mittlere Streuung innerhalb einzelner Messreihen.....	169
Tabelle D.45 Anzahl Einzelbewertungen für 3-Methyl-2-butanon, Anteil der Einzelbewertungen innerhalb $\pm 2 \sigma$ um den Mittelwert und mittlere Streuung innerhalb einzelner Messreihen.....	170
Tabelle D.46 Anzahl Einzelbewertungen für Aceton, Anteil der Einzelbewertungen innerhalb $\pm 2 \sigma$ um den Mittelwert und mittlere Streuung innerhalb einzelner Messreihen.....	170