Fraunhofer
IBP

Bauaufsichtlich anerkannte Stelle
für Prüfung, Überwachung und
Zertifizierung
Zulassung neuer Baustoffe, Bauteile
und Bauarten
Forschung, Entwicklung,
Demonstration und Beratung auf den
Gebieten der Bauphysik

Institutsleitung
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Gerd Hauser
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Klaus Sedlbauer

IBP-Bericht 001/2010/283

Bedarfsgerechte Lüftung durch eine ereignisgesteuerte Regelung mit spezialisierten Luftqualitätssensoren

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages unter dem Förderkennzeichen 0327388A gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

von:

Dr. Andrea Burdack-Freitag	(IBP – Abteilung BBH – Gruppe Sensorik)
Dr. Florian Mayer	(IBP – Abteilungsleiter BBH),
Dr. Andreas Schmohl	(IBP - BBH – Gruppe Sensorik),
Dr. Judit Angster	(IBP – Abteilung Akustik – Gruppe Photoakustik),
Dr. Andreas Miklos	(IBP – Abteilung Akustik – Gruppe Photoakustik),

Industriebeteiligung: AppliedSensor GmbH, Reutlingen (Dr. Heiko Ulmer, Dipl.-Chem. Simone Herberger)

Holzkirchen, 31. Dezember 2009

Stellvertretende Institutsleitung	Gruppenleiter	Bearbeiter
Dr. rer. nat. Klaus Breuer	Dipl.-Chem. Christian Scherer	Dr. rer. nat. Andrea Burdack-Freitag

Fraunhofer-Institut für Bauphysik
Nobelstraße 12 · D-70569 Stuttgart
Telefon +49 (0) 711/970-00
Telefax +49 (0) 711/970-3395
www.ibp.fraunhofer.de

Institutsteil Holzkirchen
Fraunhoferstr. 10 · D-83626 Valley
Telefon +49 (0) 8024/643-0
Telefax +49 (0) 8024/643-366
www.bauphysik.de

Projektgruppe Kassel
Gottschalkstr. 28a · D-34127 Kassel
Telefon +49 (0) 561/804-1870
Telefax +49 (0) 561/804-3187

Fraunhofer
IBP

Bauaufsichtlich anerkannte Stelle
für Prüfung, Überwachung und
Zertifizierung
Zulassung neuer Baustoffe, Bauteile
und Bauarten
Forschung, Entwicklung,
Demonstration und Beratung auf den
Gebieten der Bauphysik

Institutsleitung
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Gerd Hauser
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Klaus Sedlbauer

IBP-Bericht 001/2010/283

Bedarfsgerechte Lüftung durch eine ereignis-gesteuerte Regelung mit spezialisierten Luftqualitätssensoren

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages unter dem Förderkennzeichen 0327388A gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

von:

Dr. Andrea Burdack-Freitag	(IBP – Abteilung BBH – Gruppe Sensorik)
Dr. Florian Mayer	(IBP – Abteilungsleiter BBH),
Dr. Andreas Schmohl	(IBP - BBH – Gruppe Sensorik),
Dr. Judit Angster	(IBP – Abteilung Akustik – Gruppe Photoakustik),
Dr. Andreas Miklos	(IBP – Abteilung Akustik – Gruppe Photoakustik),

Industriebeteiligung: AppliedSensor GmbH, Reutlingen (Dr. Heiko Ulmer, Dipl.-Chem. Simone Herberger)

Holzkirchen, 31. Dezember 2009

Stellvertretende Institutsleitung	Gruppenleiter	Bearbeiter
Dr. rer. nat. Klaus Breuer	Dipl.-Chem. Christian Scherer	Dr. rer. nat. Andrea Burdack-Freitag

Fraunhofer-Institut für Bauphysik
Nobelstraße 12 · D-70569 Stuttgart
Telefon +49 (0) 711/970-00
Telefax +49 (0) 711/970-3395
www.ibp.fraunhofer.de

Institutsteil Holzkirchen
Fraunhoferstr. 10 · D-83626 Valley
Telefon +49 (0) 8024/643-0
Telefax +49 (0) 8024/643-366
www.bauphysik.de

Projektgruppe Kassel
Gottschalkstr. 28a · D-34127 Kassel
Telefon +49 (0) 561/804-1870
Telefax +49 (0) 561/804-3187

Die Verantwortung für die Abwicklung des Gesamtvorhabens und die fachliche Verantwortung liegen beim Fraunhofer-Institut für Bauphysik als Zuwendungsempfänger. Die fachliche Zuständigkeit für die Dotierung IAQ100 liegt beim Industriepartner.

Abkürzungsverzeichnis

BBH – Abteilung Bauchemie, Baubiologie, Hygiene
BMWi – Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
FID – Flammenionisationsdetektor
GCO – Gaschromatographie - Olfaktometrie
GCMS – Gaschromatographie – Massenspektrometrie
HP5 – unpolare Kapillarsäule
IAQ – Indoor Air Quality
IBP – Fraunhofer Institut für Bauphysik
LuQas - Luftqualitätssensor
MOX – Metalloxid
OV1701 – semipolare Kapillarsäule
PTJ – Projektträger Jülich
RBW – Raumblindwert
REA – Rauchgasenstschwefelungsanlage
SYSPAQ – System for Measuring Perceived Air Quality and Brand Specific Odors
TVOC – total volatile organic compound (Gesamtemissionen an VOCs)
TENAX – polymeres Adsorbermaterial zur Adsorption von VOCs
VOC – volatile organic compound (flüchtige, organische Verbindungen)

Inhalt

I. KURZDARSTELLUNG 7

I.1. Aufgabenstellung 7

I.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde 8

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens 8
I.3.1 Recherche bestehender Sensortechnologien und Messgrößen, sowie Ereignisdefinition 8
I.3.2 Analytik humaninduzierter Makrokomponenten und anthropogener Geruchstoffe in Korrelation zur Innenraumluftqualität 9
I.3.3 Entwicklung eines Sensors zur Steuerung von Lüftungen in Korrelation mit der empfundenen Luftqualität 9
I.3.4 Feldexperimente 10
I.3.5 Stand der Serienreife und Veröffentlichung 10

I.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde 11

I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen 12

II. EINGEHENDE DARSTELLUNG 13

II.A Ziele, Planung und Ablauf des Projektes 13
II.A - 1. Projektziele 13
II.A - 1.1 Gesamtziel des Vorhabens 13
II.A - 1.2 Wissenschaftliche und technische Arbeitsziele des Vorhabens 13
II.A - 1.3 Wirtschaftliche Arbeitsziele des Vorhabens 13
II.A - 1.4 Bezug zu förderpolitischen Zielen 14
II.A - 2. Zahlenmäßiger Verwendungsnachweis 14
II.A – 3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit 14
II.A – 4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans 15
II.A - 5. Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordene Fortschritte auf dem Gebiet bei anderen Stellen 15
II.A - 6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses 16

II.B Ergebnisse 17
II.B – 1. Überblick über die Arbeitpakete 17
II.B – 1.1 Analytik humaninduzierter VOCs 17
II.B – 1.1.1 Analytik der Makrokomponenten 17
II.B – 1.1.2 Analytik der Geruchsaktiven Verbindungen 18
II.B - 1.2 Entwicklung geeigneter Gassensoren 18
II.B – 1.2.1 Metalloxid-Halbleiter 18
II.B – 1.2.2 Photoakustische Detektion 19
II.B – 2. Analytik humaninduzierter VOCs in Korrelation zur empfundenen Luftqualität 20
II.B - 2.1 Einleitung 20
II.B - 2.1.1 Emissionen in der menschlichen Atemluft 20
II.B - 2.1.1.1 Qualitative Zusammensetzung der menschlichen Atemluft 20
II.B – 2.1.1.2 Quantitative Zusammensetzung der menschlichen Atemluft 24
II.B - 2.1.2 Emissionen der menschlichen Haut 26

II.B – 2.1.2.1 Emissionen der Achselregion 26
II.B – 2.1.2.2 Emissionen der gesamten Hautoberfläche 27
II.B - 2.1.3 Anthropogene Emissionen in der Umgebungsluft 30
II.B - 2.2 Problemstellung und Lösungsstrategie für die Analytik humaninduzierter Verbindungen 32
II.B - 2.3 Material und Methoden 34
II.B - 2.3.1 Probennahme 34
II.B - 2.3.2 Instrumente und Methoden 35
II.B – 2.3.2.1 Gaschromatographie-Massenspektrometrie 35
Identifizierung 35
Quantifizierung 35
II.B – 2.3.2.2 Gaschromatographie-Olfaktometrie 36
II.B – 2.3.3 Fallstudien 37
II.B – 2.3.3.1 Charakter und Grenzen der Fälle 37
II.B - 2.3.3.2 Fallstudien zur Identifizierung humaninduzierter Makrokomponenten und anthropogener Geruchsstoffe in vollbesetzten Räumen – Block 1 (Fälle 1 bis 14) 38
II.B - 2.3.3.3 Fallstudien zur Quantifizierung humaninduzierter Makrokomponenten und Identifizierung weiterer anthropogener Geruchsstoffe in vollbesetzten Räumen – Block 2 (Fälle 15 bis 27) 45
II.B – 2.4 Analytik der humaninduzierten Makrokomponenten 53
II.B – 2.4.1 Identifizierung humaninduzierter Makrokomponenten 53
II.B – 2.4.1.1 Hypothese 53
II.B – 2.4.1.2 Analyse der Innenraumluft von Leerräumen 54
II.B – 2.4.2.3 Analyse der vollbesetzten Räume 57
II.B – 2.4.2 Quantifizierung 63
II.B -2.4.2.1 Bestimmung der TVOC-Werte 63
TVOC-Werte des ersten Blocks (Fälle 1 bis 14) 65
TVOC-Werte des zweiten Blocks (Fälle 15 bis 25) 66
Fazit 68
II.B – 2.4.2.2 Quantifizierung der Makrokomponenten 70
Quantitative Charakterisierung aus Sicht der Raumfunktion 74
Quantitative Charakterisierung aus Sicht des Lüftungsstatus 78
Quantitative Schwellenwerte der humaninduzierten Makrokomponenten 80
II.B – 2.5 Analytik der humaninduzierten Geruchsstoffe 82
II.B – 2.5.1 Hypothese 82
II.B - 2.5.2 Identifizierung anthropogener Geruchsstoffe 83
II.B – 2.5.2.1 Geruchsstoffe der Leerräume 83
II.B – 2.5.2.2 Geruchsstoffe in den vollbesetzten Räumen 83
Signifikante anthropogene Geruchsstoffe 88
Hoch signifikante anthropogene Geruchsstoffe 89
Geruchsschwellen der anthropogenen Geruchsstoffe 90
Funktionelle Gruppen anthropogener Geruchsstoffe 90
Fazit für die Korrelation von geruchsaktiven Verbindungen mit der Luftqualität 91
II.B - 2.5.3 Geruchsaktive Verbindungen in Fällen unterschiedlicher Raumnutzung des zweiten Blocks (Fall 15 bis 26) 92
II.B. - 2.5.3.1 Fall 15 und 26: Geruchsstoffe während Veranstaltungen ohne besondere Vorkommnisse (lineare Chronologie) 92
II.B – 2.5.3.2 Fall 17, 19 und 24: Entwicklung von Geruchsstoffen während des Kochens und des Verzehrs von Speisen 95
II.B – 2.5.3.3 Fall 18, 21 und 25: Geruchsstoffentwicklung in den Toilettenräumen 97
II.B – 2.5.3.4 Fall 23: Geruchsstoffentwicklung in der Turnhalle 98
II.B. 2.5.3.5 Fazit für die Entwicklung von geruchsaktiven Substanzen unterschiedlicher Ereignisse 98
II.B - 2.5.4 Abschließende Bewertung der anthropogenen Geruchsstoffe in vollbesetzten Räumen 99

II.B – 2.6 Zusammenfassung der analytischen Ergebnisse 101
II.B – 3. Entwicklung eines Sensors zur ereignisgesteuerten Lüftung 103
II.B – 3.1 Evaluierung von Sensormesstechnologien für die Messung von Gasen 103
II.B – 3.1.1 Indirekte Messmethoden 104
II.B – 3.1.1.1 Infrarot 104
II.B – 3.1.1.2 Photoionisation 106
II.B – 3.1.1.3 Photoakustik 108
II.B – 3.1.2 Direkte Messmethoden 108
II.B – 3.1.2.1 Metalloxid-Gassensoren 108
Metalloxid-Halbleiter (MOX) 108
LUQAS II Triplesensor 109
II.B – 3.1.2.2 Sonstige direkte Gassensor-Techniken 111
Überblick 111
Anorganische Substrate 111
Organische und biochemische Substrate 112
Gassensor-Arrays („elektronische Nasen“) 114
II.B – 3.2 Photoakustik 117
II.B – 3.2.1 Spezifische Eigenschaften der photoakustischen Infrarot-Spektroskopie 117
II.B – 3.2.1.1 Absorption 117
II.B – 3.2.1.2 Strahlungsquellen und akustische Detektoren 117
Strahlungsquellen 118
Akustische Detektoren (Mikrophone) 120
II.B – 3.2.3 Anwendungsgebiete 120
II.B – 3.2.4 Problemstellung 121
II.B - 3.2.5 Recherchen in Spektrendatenbanken 122
II.B – 3.2.5.1 Datenbanken 122
II.B - 3.2.5.2 Spektrale Fenster in Luftproben 122
II.B – 3.2.5.3 Ergebnis der Auswertung der Spektrendatenbank 123
II.B – 3.2.5.4 Anforderungen der Spektralbereiche and die Strahlungsquelle 124
Photoakustischer Sensor mit Laserquelle 124
Photoakustischer Sensor mit thermischer Strahlungsquelle 124
II.B - 3.2.6 Photoakustische Experiment im Labor 125
II.B – 3.2.6.1 Experimenteller Aufbau und Durchführung 125
II.B – 3.2.6.2 Ergebnisse und Diskussion 126
II.B – 3.2.7 Zusammenfassung und Ausblick der photoakustischen Messungen 128
II.B – 3.3 Entwicklung eines Luftqualitätssensors auf Basis von Metalloxidhalbleitern 130
II.B – 3.3.1 Qualifizierung bestehender Systeme 130
II.B – 3.3.1.1 Headspace-Vorversuche 130
II.B – 3.3.1.2 Sensorreaktionen auf ausgewählte Substanzen im dynamischen Experiment 131
II.B – 3.3.2 Optimiertes IAQ100-Modul von AppliedSensor GmbH 135
II.B – 3.3.2.1 Spezifikation des IAQ-Sensors 135
II.B – 3.3.2.2 Feldtests 136
Fall 16: Betriebsversammlung 136
Fall 19: Kochgruppe in der Betriebsküche 137
II.B – 3.3.2.3 Zusammenfassung und Ausblick des bestehenden IAQ-Sensors von AppliedSensor GmbH 139
II.B - 3.3.3 Neuentwicklung eines schwefelselektiven Sensors 140
II.B - 3.3.3.1 Sensormaterial 140
Zusammensetzung 140
Dickschichtsensorenherstellung auf SnO_2 Basis 141
II.B – 3.3.3.2 Spezifikationen der Schwefelselektiven Sensoren unter Laborbedingungen 143
Laborexperimente zu Querempfindlichkeiten, Sensorverhalten und Matrixeffekte 143

Laborexperimente zu Korrelation der schwefelselektiven Sensoren mit der menschlichen Wahrnehmung 148
II.B. 3.3.3.3 Feldtests 155
Fall 26: Unterricht in einer Berufsschulklasse 155
Fall 27: Kochevent in einer Bauernhofküche 157
II.B – 3.3.3.4 Zusammenfassung und Ausblick des neu entwickelten, schwefelselektiven Sensors 159

III. ANHANG 160

III.A Verzeichnisse 160
II.A – 1.Tabellenverzeichnis 160
III.A – 2. Abbildungsverzeichnis 161
III.A – 3. Diagrammeverzeichnis 161
III.A – 4. Formelverzeichnis 163

III.A – 5. Literaturverzeichnis 164

III.B Weitere Anhänge 173
III.B – 1. Konzentrationen der Makrokomponenten a-Pinen, Limonen, Eukalyptol, Nonanal, Decanal der Fälle 15 bis 26 173
III.B – 2. Geruchsaktive Verbindungen während der Kochevents (Fall 17, 19 und 24) 178
III.B – 3. Geruchsaktive Verbindungen in den Toilettenräumen (Fall 18, 21 und 25) 184
III.B – 4. Geruchsaktive Verbindungen in der Turnhalle (Fall 23) 190
III.B – 5. Diagramme zur Spezifikation der Schwefelselektiven Sensoren 192
III.B – 5.1 Synthetische Luft als Background 192
III.B – 5.2 Ethanol als Background 193

I. Kurzdarstellung

I.1. Aufgabenstellung

Energiesparendes Bauen führt aufgrund des energetisch sinnvollen, reduzierten Wärme- und Luftaustausches zwischen Innen und Außen zu einer zunehmend schlechteren Luftqualität im Inneren von Gebäuden. Gerade in den Heizperioden steigen die Raumluftbelastungen auf ein extrem hohes Maß. Steigende CO_2-Gehalte, menschliche Ausdünstungen, Bauprodukt-Emissionen und hohe Luftfeuchtigkeit belasten die Innenraumluft. Als Folge davon muss gelüftet werden. Doch das bloße Öffnen von Fenstern ist energetisch gesehen nicht der geeignete Weg diesen Belastungen entgegen zu wirken. Ungefähr 30 % der Energie des Innenraums müssen aufgewendet werden, bzw. gehen verloren, um eine optimale Innenraumluftqualität zu erreichen. Besonders neue, gut wärmegedämmte Bauten, die nach der Energieeinsparverordnung (EnEV) konzipiert wurden, stellen hohe Anforderungen an das Lüftungsverhalten der Nutzer. Nach Angaben des BDH (*Bundesindustrieverband Deutschland Haus-, Energie- und Umwelttechnik 2009*) werden dafür sogar 50 % des Gesamtwärmebedarfs für die Aufheizung der notwendigen Frischluftversorgung benötigt. Ein unnötiges Dauerlüften verursacht noch weit höhere Verluste.

Die Anforderungen, die an moderne Lüftungssysteme gestellt werden, sind deshalb hoch. Bestehende mechanische Systeme, die graduell auf die Belastungen reagieren, sind unzureichend, da die Luftqualität im Inneren von den subjektiven Wahrnehmungen der Nutzer abhängig ist. Deshalb wird oft, trotz Belüftungssystems, manuell gelüftet. Ein einfaches Sensorsystem, das „ereignisgesteuert" eine Lüftung auf Basis einer individuell als „schlecht" empfundenen Luftqualität regelt, kann hier die Lösung sein. Die Qualität der Luft kann auf unterschiedliche Weise bestimmt werden. Eine schnelle und einfach zu handhabende Methode stellt die Detektion mittels Gassensoren dar. Zwar bestehen bereits einige Sensorsysteme (z.B. Metalloxidssensoren, Sensoren auf Polymerbasis), doch sind deren Einsatzmöglichkeiten aufgrund der differenzierten Empfindlichkeit auf spezielle Anwendungen (z.B. der Messung von hohen CO_2-Konzentrationen) begrenzt. Sensoren, die den komplexen menschlichen Geruchswahrnehmungen entsprechen, existieren bisher nicht. Wünschenswert wären Sensoren, die auf definierte Ereignisse schlecht empfundener Luftqualität (z.B. bei Überschreitung einer Konzentrationsschwelle eines bestimmten Stoffes) reagieren und bedarfsgerecht Lüftungssysteme regeln.

Die Anwendungsmöglichkeiten für ein solches Sensorsystem sind breit. Sie reichen vom reinen Privathaushalt (Nullenergiehäuser) über öffentliche Gebäude wie Schulen, Kaufhäuser oder Sportstätten, bis hin zu Fahrzeuginnenräumen. Weitere Anwendungen können zur Steuerung und Überwachung industrieller Prozesse sein, wie z.B. Detektion von Zielkomponenten zur energetischen Optimierung von

technologischen Prozessen (Kennzeichnung des Produktions-endpunktes, Ausströmung unerwünschter, toxischer Gase).

I.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Zur Bearbeitung der Problematik konnte das Fraunhofer-Institut für Bauphysik (IBP) auf langjährige und weitreichende Erfahrungen, sowie eine moderne, apparative Ausstattung zugreifen. In der Abteilung Bauchemie, Baubiologie, Hygiene (BBH) wurden bereits ähnlich strukturierte Themen behandelt.

So lagen grundlegende Kenntnisse mit dem Einsatz und der Weiterentwicklung, bzw. dem Training verschiedener Metalloxidsensoren vor (*Blaschke, Mair, Tille 2006*). Die damals verwendeten Sensoren reagierten durch Leitfähigkeitsmessungen sehr empfindlich auf unterschiedlich oxidierende und reduzierende Substanzen. Deren Sensitivität und Signalstabilität hingen stark von dem jeweiligen, eingesetzten Metalloxid ab. Es gab jedoch Hinweise auf Linearität der Signale, die eine Kalibrierung der Sensoren ermöglichen könnten.

Zur Klärung der definierten Geruchsereignisse standen umfangreiche, chemische Untersuchungen an. Für die Identifizierung der Leitsubstanzen, die charakteristisch für die schlecht empfundene Luftqualität sind, konnte am IBP auf eine umfassende Basis der notwendigen, analytischen Kenntnisse der Sensorik, Probennahme, Gewinnung von Aromaextrakten, Kenntnissen der Geruchsstoffe und deren Nachweise sowie instrumentellen Methoden (Gaschromatographie-Olfaktometrie, Gaschromatographie-Massen-spektrometrie) aufgebaut werden (*Mayer, Breuer 2000; Breuer, Mayer 2003; Mayer, Breuer 2006*).

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Gesamtvorhaben wurde in chronologisch aufeinanderfolgende Schwerpunkte unterteilt: Ereignisdefinition und Recherche bestehender Sensorsysteme, instrumentell-analytische Unter-suchungen, Sensorerprobung bestehender Systeme und Neuentwicklung.

I.3.1 Recherche bestehender Sensortechnologien und Messgrößen, sowie Ereignisdefinition

Es waren vertiefende Recherchen durchzuführen, um bestehende Sensorsysteme, deren Vor- und Nachteile (z.B. die Grenzen der Sensorempfindlichkeit des LuQas II – Tripelsensors), Technologien, Kosten und konkreten Anwendungsbereiche aufzuzeigen. Für noch

nicht ausgereifte Sensoren mussten die wissenschaftlichen und technischen Grundlagen zur deren Weiterentwicklung ermittelt werden. Hier konnte am IBP auf die Erfahrung in der Entwicklung und Anwendung bestehender Sensorsysteme aufgebaut werden. In der Literatur bekannte analytische Daten und Leitsubstanzen für definierte Ereignisse wurden herausgearbeitet und auf die Anwendbarkeit für das bestehende Forschungsvorhaben überprüft. Es wurden Ereignisse bestimmt (z.B. die Überschreitung der Konzentration eines Stoffes über eine entscheidende Geruchsschwelle), die den Nutzer dazu veranlassen würden, manuell zu lüften.

I.3.2 Analytik humaninduzierter Makrokomponenten und anthropogener Geruchstoffe in Korrelation zur Innenraumluftqualität

Auf Basis realer Ereignisse mit schlecht empfundener Luftqualität wurden Luftproben gesammelt und hinsichtlich der Bildung flüchtiger, organischer Verbindungen (sog. volatile organic compounds, VOCs) untersucht. Dabei wurde stets der optimale belüftete Status der Räume (Raumblindwerte) im Vergleich zum vollbesetzten Raum mit schlechter, humaninduzierter Luftqualität ermittelt. Die Gasprobennahme erfolgte mittels Festphasenadsorption auf geeigneten Adsorbens. Die Bewertung der Luftqualität erfolgte mittels Befragung betroffener Personen (Nutzer, hinzutretende Personen) oder anhand deutlicher Ereignisse (z.B. Einschlafen der Zuhörer, geruchsauffällige Ereignisse). Die VOCs und geruchsaktiven Stoffe wurden entlang einschlägiger Normen (*DIN ISO 16000-6, 2004*) bzw. wissenschaftlich anerkanntem Vorgehen (*Schieberle 1995, Liner 1996*) analysiert.

I.3.3 Entwicklung eines Sensors zur Steuerung von Lüftungen in Korrelation mit der empfundenen Luftqualität

Zur Steuerung der luftqualitätsbeeinflussenden Ereignisse, die ein Lüftungssystem regeln, sollte ein geeigneter, einfach zu bedienender und kostengünstiger Sensor entwickelt werden. Dabei wurden zwei vielversprechende, technologische Ansätze verfolgt.

Die erste Technologie der Metalloxid-Halbleiter (MOX-Sensor) versprach in relativ schneller Zeit einen kostengünstigen Sensor hervorzubringen. Es wurden zunächst bestehende Metalloxid-Sensoren der Firma AppliedSensor GmbH spezifiziert und der für die geforderte Anwendung der Detektion anthropogener VOCs optimalste Sensor qualifiziert. Aufgrund der geruchsanalytischen Erkenntnisse wurde ein schwefelselektiver Metalloxid-Halbleiter entwickelt.

Der zweite technologische Ansatz der photoakustischen Detektion wurde mit der Erkenntnis angegangen, eine noch relativ neue Technologie hinsichtlich der Messung von Spurengasen zu erforschen und deren prinzipiellen Aufbau, Einsatzmöglichkeiten, Messgrößen und Grenzen zu ermitteln. Ein unmittelbarer, industrieller Anschluss

wurde nicht geplant, da die Technologie immer noch zu wenig erprobt ist und die Bauteile relativ teuer sind.

Beide technologischen Ansätze wurden im Labormaßstab spezifiziert und zeigten für ausgewählte Zielsubstanzen gute Selektivitäten und Sensitivitäten. Es konnten konzentrations-abhängige Signale definiert werden, d.h. eine lineare Kalibration der Sensoren war möglich.

I.3.4 Feldexperimente

Ein im Labormaßstab qualifizierter MOX-Sensor und der neu entwickelte schwefelselektive Sensor wurden hinsichtlich deren Einsatzmöglichkeiten zur energiesparenden Regelung von Lüftungen in realen Fällen getestet. Parallel dazu wurden Gasproben für analytische Untersuchungen gesammelt, einzelne Ereignisse dokumentiert und die Luftqualität ermittelt um eine Korrelation der Parameter zu den Sensorsignalen zu erhalten. Der bestehende, im Projekt optimierte MOX-Sensor zeigte gute Korrelationen zu Ereignissen mit homogenem Verlauf von Veranstaltungen (z.B. folgende Chronologie: Leerraum füllt sich - Personen sind passiv - Raum leer sich oder wird belüftet), bei denen eine schlechte Luftqualität durch die Anwesenheit vieler Personen verursacht wurde. Bei besonderen, geruchsaktiven Vorgängen jedoch (z.B. Kochen) reagiert er nicht im erwünschten Maße.

Die Anzahl der Feldexperimente für den schwefelselektiven Sensor ist noch nicht genügend hoch um verifizierte Aussagen treffen zu können. Erste Hinweise jedoch sprechen für ein ähnliches Verhalten wie für den bereits qualifizierten MOX-Sensor, sowie darüber hinaus eine weitergehende Selektivität für geruchsaktive, humaninduzierte Vorgänge.

I.3.5 Stand der Serienreife und Veröffentlichung

Der bestehende MOX-Sensor ist bereits in Serienreife durch die Firma AppliedSensor GmbH und läuft derzeit in der Erprobungsphase am IBP in einem lüftungsgeregeltem Büroraum.

Für die Weiterentwicklung des schwefelselektiven Sensors besteht momentan kein zeitlicher und finanzieller Spielraum. Das IBP hat aber sehr großes Interesse daran, dass dieser Sensor weiterentwickelt wird, da seine Anwendungsmöglichkeiten über die reine Lüftungsregelung hinaus gehen könnten, z.B. für die Detektion von Deponie- und REA-Gasen, Steuerung der Prozesstechnologie von Gipsen oder auch der Steuerung von großindustriellen Öfen (Brennprozesse, Backöfen). Alle diese Vorgänge produzieren geruchsaktive, organische Schwefelverbindungen als Zielkomponenten.

Der photoakustische Sensor zeigte verschiedene Konzentrationsniveaus für Ethanol an. Von einem linearen Verhalten kann aber noch nicht gesprochen werden, da der Messaufbau zu viele Störgrößen (Hintergrundrauschen) enthielt. Aus den Ergebnissen konnten jedoch Erkenntnisse für weitere Messungen gewonnen werden. Von den Kosten her gesehen wird der photoakustische Sensor aufgrund seiner komplexen Bauteile langfristig mit dem MOX-Sensor nicht konkurrieren können. Er könnte aber eine neue Messmethode für die energetische Steuerung großindustrieller Prozesse mit variablen Zielgasen zu werden. Hierbei ist er durchaus konkurrenzfähig zu bestehenden Systemen.

Erste Präsentationen der Ergebnisse (humaninduzierte Makrokomponenten und der nahezu serienreife MOX-Sensor) erfolgten bereits im September 2009 auf dem Symposium „Healthy Buildings“ in Syracuse (USA). Der im Projekt optimierte MOX-Sensor (IAQ100-Modul) ist geistiges Eigentum der Firma AppliedSensor GmbH, welche ihn bereits auf einschlägigen Fachtagungen vorstellte.

Die Ergebnisse der Analytik werden in absehbarer Zeit in wissenschaftlichen Publikationen veröffentlicht.

I.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Sensoren, die Gase aufspüren, sind eine sehr innovative und junge Technologie. Es existierte bereits ein sehr breites Angebot an verschiedensten Gassensoren, die unterschiedlich empfindlich und selektiv auf verschiedene Gase reagieren. Am Markt und in der Forschung befindliche Gasdetektionssysteme beruhen weitestgehend auf zwei Messprinzipien, der Molekülanregung durch elektromagnetische Strahlung (z.B. Infrarot-Spektroskopie, Photoakustik), sowie der direkten Absorption der Moleküle an ein Medium (Widerstandsänderung von Halbleitern). Die häufigsten Anwendungen fanden sich in der Detektion von Gasen, die in sehr hohen Konzentrationen gesundheitsschädlich sind, wie CO_2, NO_X, O_2. Auch existierten so genannte elektronische Nasen, die spezifisch geeicht sind. Beispielsweise können elektronische Nasen den Reifegrad von Früchten durch extreme Zunahme der Ethylenkonzentration bestimmen oder die Zunahme giftiger und übel riechender Stoffe in Kanalisationen in Summe erfassen. Substanzen, wie einzelne, ereignisbezogene, unangenehme Geruchsstoffe, die in geringen Konzentrationen vorliegen, wurden üblicherweise noch nicht selektiv erfasst. Häufig waren die erhältlichen Sensorsysteme technologisch auch sehr aufwendig und teuer, so dass sich ein breiter Einsatz kaum lohnte.

Eine vorangegangene Studie, gefördert durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit, beschäftigte sich mit der Entwicklung und den Einsatz eines Sensors zur Bestimmung der Luftqualität auf Basis eines Zinnoxid-Halbleiters (*Kopiske et al. 2004*). Als so genannter Tripelsensor in Kombination mit der Bestimmung der Luftfeuchte und

einem Temperaturfühler (LUQAS II: Luftqualitäts-Sensor) wurde er in Wohnräumen und Schulen getestet. Da eine Überprüfung aller möglicher VOCs, die in der Innenraumluft vorkommen können, unter den gegebenen Testbedingungen nicht möglich war, erfolgte eine exemplarische Stoffauswahl (z.B. Hexanal, Limonen, Aceton, Toluol). Der Sensor sprach auf Einzelstoffe in unterschiedlichem Maße an und reagierte unterschiedlich empfindlich.

Eine weitere, viel versprechende Methode zur Online-Messung und schnellen Kontrolle ereignisbezogener Gasemissionen stellt die photoakustische Spektroskopie dar (*Miklós, Hess, Bozóki 2001*). Bei diesem Verfahren wird Infrarotlicht von Molekülen absorbiert und erzeugt Schallsignale, die von einem photoakustischen Sensor erkannt werden. Die Vorteile der Methode liegen in deren selektiven Signalen, dem zur Stoffkonzentration linearen Verhalten und der Empfindlichkeit auf geringe Konzentrationen. Handelsübliche photoakustische Sensoren sind bereits zur Messung spezieller Gase, z.B. von Ammoniak in Prozessgasen und im Atem, erhältlich. Jedoch wurden deren Selektivitäts- und Empfindlichkeitsverhalten, gegenüber Spurengasen, noch nicht untersucht.

I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Durch die verschiedenen, zur Lösung der Aufgabe notwendigen Kernkompetenzen, die am IBP vereinigt sind, konnte der Großteil der Entwicklungsarbeiten auch dort umgesetzt werden. In der Abteilung BBH (Gruppe Sensorik) in Holzkirchen wurden die analytischen Methoden zur Identifizierung humaninduzierter und Luftqualität beeinflussender Stoffe umgesetzt. Auch wurden hier die Halbleitergassensoren hinsichtlich ihrer Selektivität und Sensitivität spezifiziert, sowie die Feldexperimente geplant und durchgeführt. Die Abteilung Akustik (Gruppe Photoakustik) in Stuttgart brachte ihre Erkenntnisse hinsichtlich der Entwicklung des photoakustischen Sensors ein. Da von vornherein geplant war die Dotierung der Metalloxid-Halbleiter extern zu vergeben, wurde im Laufe des Projekts eine Kooperation mit dem Sensorhersteller AppliedSensor GmbH eingegangen. Ein bereits von ihm entwickelter Metalloxid-Sensor wurde mit Hilfe der analytischen Erkenntnisse am IBP spezifiziert. Des Weiteren entwickelte er zusammen mit dem IBP einen schwefelselektiven Sensor.

II. Eingehende Darstellung

II.A Ziele, Planung und Ablauf des Projektes

II.A - 1. Projektziele

II.A - 1.1 Gesamtziel des Vorhabens

Die empfundene Luftqualität als wichtiges Kriterium für das Wohlbefinden des Nutzers stellt hohe Herausforderungen an Lüftungssysteme, die vor allem unter energiesparenden Aspekten konzipiert werden. Ziel sollte es sein, aufbauend auf bekannten Technologien, ein einfaches und bezahlbares Sensorsystem zu entwickeln, welches auf in der Praxis häufig vorkommende Szenarien für eine schlecht empfundene Luftqualität (z.B. voll besetzte Räume, Schweißgerüche, Bratgeruch, usw.) reagiert und Lüftungssysteme regelt (= Ereignissteuerung).

II.A - 1.2 Wissenschaftliche und technische Arbeitsziele des Vorhabens

In einem ersten Schritt sollte definiert werden, welche häufig auftretenden Ereignisse im Inneren von geschlossenen, lüftungsgeregelten Räumen die Empfindung einer schlechten Luftqualität beim Nutzer auslösen.

Durch analytische Untersuchung von realen Fällen sollten die für die schlecht empfundene Luftqualität ursächlichen Geruchsstoffe, bzw. andere für die Szenarien wesentliche Stoffe humaninduzierte Makrokomponenten) herausgefunden werden.

Auf Basis bestehender Sensorsysteme (Stand der derzeitigen Technologie) sollte ein verlässliches Sensor- und Kontrollverfahren entwickelt werden, welches auf die Luftqualität beeinflussenden Stoffe reagiert und unter der Prämisse der Energieeffizienz Lüftungssysteme so regeln kann, dass sie den geruchlichen Wahrnehmungen der Nutzer soweit wie möglich entsprechen.

II.A - 1.3 Wirtschaftliche Arbeitsziele des Vorhabens

Der Luftaustausch zwischen Innen und Außen ist von entscheidender Bedeutung, sowohl für die Luftqualität des Innenraums, als auch für einen vernünftigen Energieverbrauch. Aufbauend auf den Ergebnissen des Forschungsvorhabens (Entwicklung eines geeigneten Sensors mit Detektion der identifizierten, anthropogenen Substanzen) sollten Lüftungssysteme energieeffizient gesteuert werden. Diese Systeme sollten für eine optimale Luftqualität sorgen, wie sie den Empfindungen des Nutzers (Beseitigung unangenehmer Gerüche) entspricht. Eine ereignisgesteuerte Lüftungskontrolle trägt gleichzeitig

zu Wohlbefinden und optimaler Energieeinsparung bei. Ein zuverlässiger einfach zu regelnder und bezahlbarer Sensor, der diese Bedingungen erfüllt, kann auf breite Zustimmung treffen.

Soweit der Stand am Ende des Projektes es erlaubt, sollte das neu entwickelte Sensorsystem zusammen mit Industriepartnern in Serienreife überführt werden, bzw. der noch notwendige Entwicklungsbedarf ermittelt werden.

II.A - 1.4 Bezug zu förderpolitischen Zielen

Der Projektträger Jülich förderte, im Auftrag des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie, Maßnahmen zur rationellen Energieverwendung. Unter der Prämisse des energetisch sinnvollen Umgangs mit Energie in Haushalten, sowie in kleinen und mittleren Betrieben werden zukunftsweisende Technologien unterstützt. Ausgehend von den Geruchswahrnehmungen des Nutzers selbst sollten Energie verschwendende, manuelle Lüftungsmaßnahmen trotz bestehender Lüftungssysteme vermieden werden. Der Nutzer selbst ist ein kritischer Partner in der Beurteilung, ob die Qualität der Luft als gut oder als schlecht bewertet wird. Die Entwicklung eines einfachen und kostengünstigen Sensorsystems, bzw. Verbesserung bestehender Systeme zur schnellen und energieeffizienten Regelung von mechanischen Lüftungen auf Basis einer als schlecht empfundenen Luftqualität wird diesen Anforderungen im hohen Maße gerecht.

II.A - 2. Zahlenmäßiger Verwendungsnachweis

Der zahlenmäßige Verwendungsnachweis (Schlussnachweis) wurde am 20. Juli 2009 an den Projektträger Jülich (z.H. Frau Gabriele Wende) unter dem Geschäftszeichen GZ: ERG – 02E203149805 weitergeleitet.

II.A – 3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Notwendigkeit ergibt sich unmittelbar aus der Aufgabenstellung – Energieeinsparung unter Berücksichtigung raumlufthygienischer und toxikologischer Aspekte.

Die Angemessenheit der geleisteten Arbeit ergibt sich aus der Herangehensweise an die Thematik.

Der Ansatzpunkt, dass zuerst die Innenraumluft beeinflussende Stoffe untersucht wurden und auf Basis dieser Erkenntnisse dann ein geeigneter Sensor entwickelt wurde, stellt eine bisher unübliche Vorangehensweise in der Entwicklung von VOC-Gasdetektionssystemen dar. Das bisherige Vorgehen war stets umgekehrt. Zuerst wurde der Sensor entwickelt, dann wurde er

spezifiziert und an die Fragestellungen angepasst. Die herkömmliche Methode ist historisch bedingt, da die Sensortechnologie häufig zuerst von physikalischer oder elektrotechnischer Seite entwickelt und dann erst auf deren (physikalische, biologische oder chemische) Einsatzfelder hin überprüft wurde.

Der Nachteil dieser Variante ist, dass die eigentlichen Messgrößen (Zielkomponenten) häufig nicht klar wurden, sondern die Sensoren lediglich auf definierte Anwendungen hin kalibriert wurden.

Die vorliegende Studie greift auf der Seite der Zielkomponenten an, bestimmt deren Parameter und ermittelt darauf aufbauend geeignete Messmethoden zur Detektion.

II.A – 4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Eine Serienreife ist lediglich für den bereits von der Firma AppliedSensor GmbH entwickelten und mit Hilfe des IBP spezifizierten MOX-Sensors (IAQ100-Modul) erreicht.

Der schwefelselektive Sensor zeigt zwar sehr gute Empfindlichkeiten, ist aber aufgrund ausstehender Spezifikationen und Validierungen noch nicht für den direkten industriellen Einsatz geeignet.

Der photoakustische Sensor steht noch in der Entwicklung. Er wird langfristig gesehen keine kostengünstige Alternative zu den Metalloxidsensoren darstellen, weist aber ein großes Potential hinsichtlich der energetischen Steuerung industrieller Prozesse auf.

Die genauen Details hinsichtlich der wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Anschlussfähigkeit können den jeweiligen Kapiteln (Photoakustik Kap. II.B – 3.2.7, Metalloxid-Halbleiter Kap. II.B – 3.3.2.3 und II.B – 3.3.3.4) entnommen werden.

II.A - 5. Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordene Fortschritte auf dem Gebiet bei anderen Stellen

Der LuQas II-Triplesensor wurde weiterentwickelt und wird derzeit von der Firma AL-Ko vertrieben. Eine detaillierte Darstellung kann dem Kapitel II.B – 3.1.2.1 entnommen werden.

Des Weiteren wurde im Jahr 2006 ein ähnlich gelagertes, aber wesentlich umfangreicheres Projekt, wie das vorliegende, angegangen unter dem Namen SYSPAQ mit mehreren Projektpartnern zur Entwicklung eines Multigas-Sensorarrays für die Detektion von Gasen in der Innenraumluft. Die Projektbeschreibung und der derzeitige Entwicklungsstand sind Kapitel II.B – 3.1.2.2 (Gassensor-Arrays „elektronische Nasen“) zu entnehmen.

II.A - 6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses

erfolgte Veröffentlichungen (als Anlage 1 und 2 beigelegt):

- Herberger S., Herold M., Ulmer H., Burdack-Freitag A., Mayer F.: „Improved perceived air quality by applying MOS sensor technology"; Proceedings of the „IndoorAir 2008", 11th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, 17. – 22. August 2008 in Kopenhagen (DK)

- Burdack-Freitag A., Rampf R., Mayer F., Breuer K.:" Identification of anthropogenic volatile organic compounds correlating with bad indoor air quality"; Proceedings of the „Healthy Buildings 2009", ISIAQ's 9th International Conference & Exhibition, 13. – 17. September 2009 in Syracuse (NY, USA)

geplante Veröffentlichungen:

- Herberger, Simone (eingereicht bei Building and Environment, derzeit im Review-Prozess): Herberger S., Herold M., Ulmer H., Burdack-Freitag A., F. Mayer: "Detection of human effluents by a MOS gas sensor in correlation to VOC quantification by GC/MS"

- Burdack-Freitag, Andrea (in Arbeit): "Identification of anthropogenic VOC emitted by humans in highly frequented rooms – a case study"

- Burdack-Freitag, Andrea (in Arbeit): "Induction of a bad air quality by odor active compounds emitted by humans in highly frequented rooms"

II.B Ergebnisse

II.B – 1. Überblick über die Arbeitpakete

Die Untersuchungen sind in zwei Blöcke gegliedert – in eine chemische Analytik und die technische Umsetzung der analytischen Ergebnisse in einen Sensor.

Der Fokus des ersten Blocks bezieht sich auf die chemische Analytik wichtiger humaninduzierter, chemischer Substanzen, sog. anthropogener Emissionen, die die Luftqualität in Räumen beeinflussen. Physikalische Einflussgrößen (Temperatur, Feuchte) wurden nur teilweise am Rande mit bestimmt, da diese Parameter Gegenstand anderer, bauphysikalischer Fragestellungen sind und hierzu hinlängliche Studien und leistungsstarke Sensoren existieren (siehe dazu einschlägige Bauvorschriften, Arbeitsplatzrichtlinien, etc.). Für die Zielsetzung der vorliegenden Studie waren physikalische Daten nebensächlich, da chemische Zielsubstanzen als Messgröße für geplante, ereignisanzeigende Sensoren notwendig waren. Sollte zu einem späteren Zeitpunkt ein geeigneter, chemischer Sensor vorliegen, so können potentielle Hersteller immer noch nach Bedarf existierende, physikalische Sensoren zusätzlich in die Schaltungen mit integrieren.

II.B – 1.1 Analytik humaninduzierter VOCs

Die Analytik der anthropogenen Emissionen setzt sich aus zwei unterschiedlichen Methoden zusammen.

II.B – 1.1.1 Analytik der Makrokomponenten

Im ersten Bereich wurden Substanzen, sog. Makrokomponenten, bestimmt, die mittels klassischer, instrumenteller Methoden der VOC-Analyse messbar waren. Diese Substanzen zeichneten sich durch hohe, relativ einfach zu bestimmende Konzentrationen aus, waren aber nur indirekt für die Luftqualität verantwortlich, da sie in der Regel nicht riechbar waren. Sie korrelierten lediglich mit einer schlechter werdenden Luftqualität, waren aber nicht deren Ursache. Sie wurden mit bestimmt, da sie für mögliche (Sensor-)Schwellenwerte eine quantifizierbare Datenbasis boten.

II.B – 1.1.2 Analytik der Geruchsaktiven Verbindungen

Der zweite Bereich war die Messung der geruchsaktiven Verbindungen, die direkte Ursache für eine schlechter werdende Luftqualität („Mief“) waren.

Geruchsstoffe unterscheiden sich von den Makrokomponenten in zwei charakteristischen Eigenschaften: Sie sind geruchsaktive, d.h. die menschliche Nase nimmt sie mittels ihrer Riechrezeptoren wahr und sie liegen üblicherweise in Konzentrationen vor, die unterhalb jeder instrumentellen Nachweisgrenze liegen. Die menschliche Nase reagiert auf diese Substanzen also empfindlicher als die Analytik. Zur Messung von anthropogenen Geruchsstoffen war eine spezielle Analytik gefordert, die der Aromaanalytik der Lebensmittelchemie entliehen wurde. Sie wurde den Anforderungen der Luftgütemessung entsprechend modifiziert (z.B. Umfang und Art der Probennahme, Medium Luft statt Lebensmittelmatrix, real-life-Bedingungen statt klar definierte Laborbedingungen).

II.B - 1.2 Entwicklung geeigneter Gassensoren

Der zweite Fokus der Studie lag auf der technischen Entwicklung eines Sensors, der selektiv auf die identifizierten, chemischen Substanzen reagierte und somit ein einfaches und schnell reagierendes Messinstrument für eine schlechter werdende Luftqualität darstellt. Zur Anwendung kamen zwei unterschiedliche Messverfahren – Gassensoren auf Basis von Metalloxid-Halbleitern und die Gasdetektion mittels Photoakustik. Die Grenzen anderer Messprinzipien sind für die vorliegenden Untersuchungen im entsprechenden Überblickskapitel über die Sensormesstechnologien (Kap. II.B – 3.1) dargestellt, einschließlich der beiden qualifizierten Technologien.

II.B – 1.2.1 Metalloxid-Halbleiter

Die eine Variante, auf der auch der Schwerpunkt der Untersuchungen lag, war die Entwicklung eines geeigneten Halbleitersensors auf Metalloxidbasis (MOX). Die Herausforderung war es, eine passende Metalloxidbeschichtung zu finden, die auf die identifizierten Substanzen anspricht. Der Vorteil dieser Methode lag darin, dass MOX-Sensoren möglichst zeitnah, in kostengünstiger und großer Zahl verfügbare Serienprodukte überführt werden können. Es wurden bestehende Metalloxidsensoren spezifiziert, sowie ein neuer schwefelselektiver Sensor entwickelt.

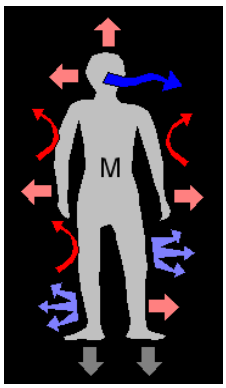
II.B – 1.2.2 Photoakustische Detektion

Die zweite Variante war die Umsetzung des Prinzips der Photoakustik, welches unter wissenschaftlichen Aspekten untersucht wurde. Dies ist eine noch recht junge Messmethode, die bisher nur für extrem hoch konzentrierte Gase erprobt wurde. Ihr Prinzip war jedoch so vielversprechend, dass zwar keine schnelle, industriell umsetzbare Messmethode erreicht wurde, jedoch die Erfahrungen aus der vorliegenden Studie eine Basis für weiterführende Forschungsansätze darstellt. Sicherlich wird die Photoakustik nie eine billige Variante für Lüftungsregelungen werden. Im Vergleich zu bereits existierenden Methode für die instrumentelle Analytik und für Online-Messmethoden in der industriellen Fertigung (z.B. Infrarotspektroskopie, Online-NMR's), deren Kosten hierfür ca. mehrere 10 T bis 500 T € betragen, könnte sie sich dauerhaft jedoch als kostengünstigere Variante erweisen (geschätzt 30 – 50 T €).

II.B – 2. Analytik humaninduzierter VOCs in Korrelation zur empfundenen Luftqualität

II.B - 2.1 Einleitung

Der Mensch beeinflusst seine Umgebung nicht nur durch aktives Handeln, sondern auch durch Emission von Gasen und Dämpfen, die durch biochemische Prozesse im Körper entstehen (*siehe Abbildung 1*). Diese Emissionen werden auf verschiedene physische Wege abgegeben:



→ oral/ nasal (Atemluft)

→ sekretorisch (Absonderungen von Hautdrüsen)

→ transpiratorisch (Schweiß)

→ perspiratorisch (Hautatmung)

→ urinal/ fäkal

Abbildung 1: Human beeinflusste Emissionen

In einer modernen Zivilisation treten neben den rein metabolistischen Vorgängen Emissionen hinzu, die aufgrund von Bekleidung und Pflege abgegeben werden. Bei Duftstoffen und Lösungsmitteln aus Weichspülern, Parfüms und anderen Drogerieartikeln ist gerade die emittierende Wirkung beabsichtigt, die geruchlich sehr stark wahrgenommen werden kann.

II.B - 2.1.1 Emissionen in der menschlichen Atemluft

II.B - 2.1.1.1 Qualitative Zusammensetzung der menschlichen Atemluft

Zur Beurteilung der **Emissionen der Atemluft** muss man zwischen eingeatmeter und ausgeatmeter Luft unterscheiden (*siehe Abbildung 2*).

Die **eingeatmete Luft** enthält die bekannten Makrokomponenten Sauerstoff, Stickstoff und in geringen Mengen Edelgase und Kohlendioxid. Daneben werden in kleinen Mengen an VOCs aus der Umgebungsluft eingeatmet, die normalerweise keinerlei Einfluss auf den menschlichen Körper haben und durch die Ausatmung unverändert wieder abgegeben werden. Bei der Ausatmung treten Stoffwechselprodukte hinzu. Die offensichtlichste und mengenmäßig am häufigsten auftretende Komponente ist das Kohlendioxid, welches als Abbauprodukt des Glucose-Stoffwechsel in den Zellen entsteht.

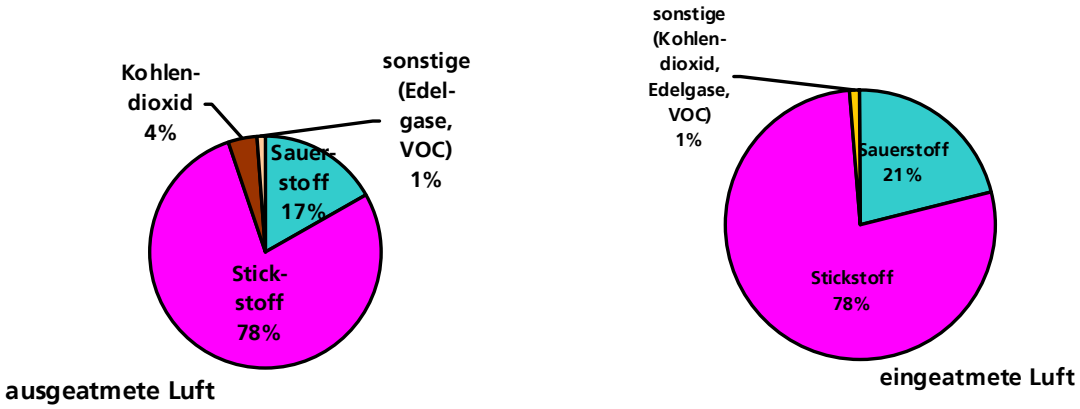


Abbildung 2: Zusammensetzung der eingeatmeten und ausgeatmeten Luft

Die **ausgeatmete Luft** enthält ca. 4 % CO_2. Neben dem Kohlendioxid werden jedoch auch eine ganze Reihe weiterer VOC's abgegeben, die aus dem Metabolismus stammen (*Pleil, Lindstrom 1995*). *Pauling et al. (1971)* beschrieben in einem gaschromatographisch gemessenen Kühlfallenextrakt von ausgeatmeter Luft mehrere hundert VOC-Signale.

Phillips et al. (1999) unterschieden zwischen **positiven und negativen, alveolaren Gradienten**, also zwischen Substanzen, die in der Atemluft im Vergleich zu der eingeatmeten Luft zu-, bzw. abnahmen (*siehe Diagramm 1*). Diese Vorgehensweise ist für die Analyse der Atemluft durchaus sinnvoll, da, wie bereits oben erwähnt, auch eine Vielzahl an VOC's aus der Umgebungsluft aufgenommen werden, die in keinem Zusammenhang mit dem menschlichen Metabolismus stehen. Diese Verbindungen gilt es von dem Spektrum der ausgeatmeten Luft abzuziehen um die relevanten Substanzen zu charakterisieren. Substanzen, die einen negativen, alveolaren Gradienten aufweisen, wurden entweder von den Körperflüssigkeiten adsorbiert, über andere metabolische Wege abgebaut und ausgeschieden oder verstoffwechselt und als Abbauprodukte oder Derivate der Ausgangsverbindungen ausgeatmet (*Phillips, Greenberg, Award 1994*). *Phillips et al. (1999)* beschrieben in ihren Studien die Identifizierung von nahezu 4000 organischen Verbindungen aus der Atemluft von 50 Testpersonen (Verteilung männliches/ weibliches Geschlecht nahezu gleich), wovon die meisten jedoch nur als einmalige, individuelle Substanzen auftraten.

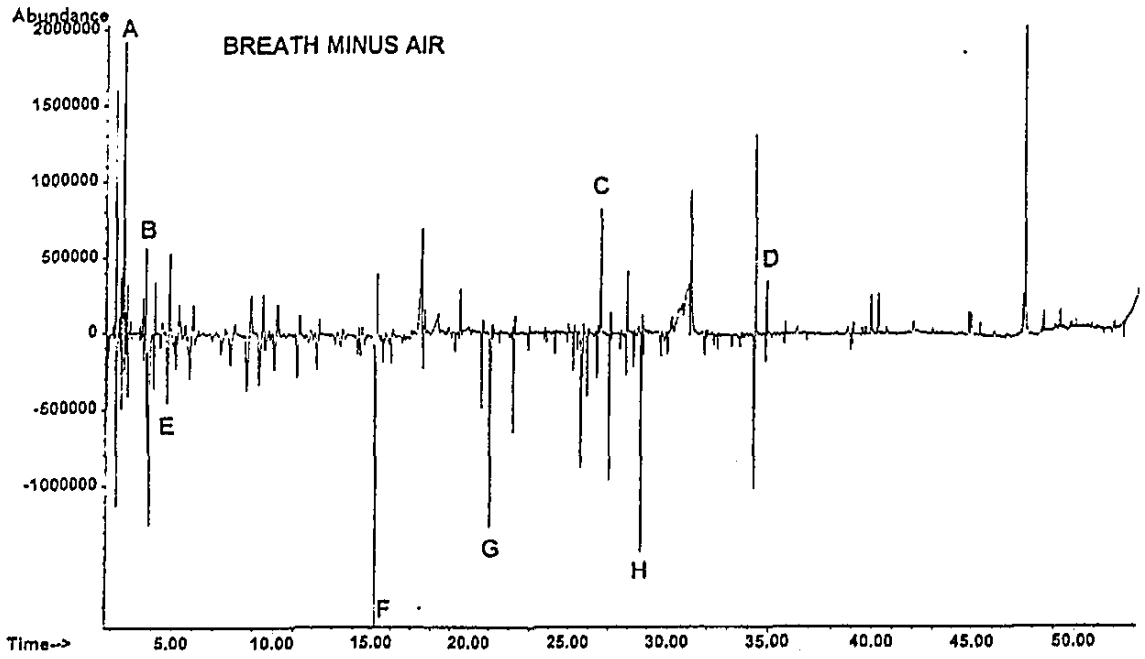
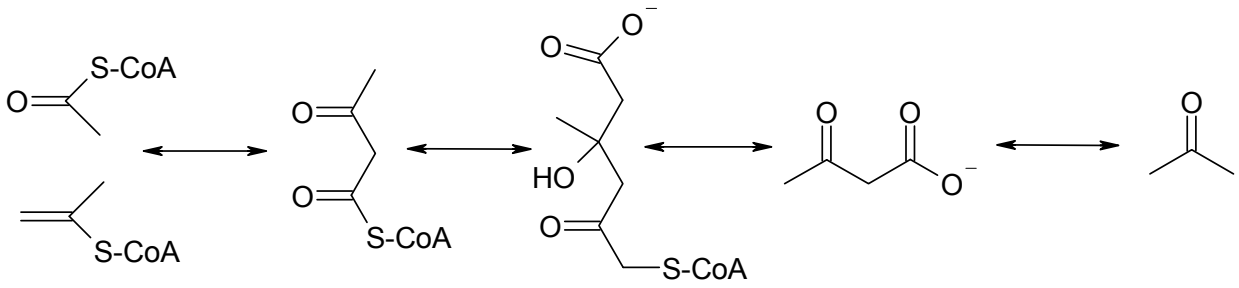


Diagramm 1: Positiver und negativer alveoler Gradient nach Phillips et al. (1999)

Die Substanzisolierung bei Phillips erfolgte in einem speziell entwickelten Gerät, welches die Atemluft der Probanden vortrocknen sollte. Die Verbindungen wurden mittels geeigneter Adsorbermaterialien isoliert und gaschromatographisch-massenspektrometrisch bestimmt. Sie identifizierten mehr als 200 Verbindungen mit positivem oder negativem alveolaren Gradienten, die in den meisten Atemproben gefunden wurden. Lediglich 27 Substanzen traten auf, die jeder Proband ausatmete. Die häufigsten Verbindungen waren den chemischen Substanzklassen verzweigte und unverzweigte Kohlenwasserstoffe, Benzol- und Naphthalinderivaten zuzuordnen. Darüber hinaus wurden einige wenige oxidierte Verbindungen nachgewiesen, wie z.B. Aceton, Essigsäure, Nonanal und Decanal. Es gab nur wenige Verbindungen, die einen hohen positiven alveolaren Gradienten zeigten und in nahezu allen Atemproben vorkamen. Es handelte sich dabei um die Verbindungen Isopren, Aceton, α,α-Dimethylphenylmethanol, 1-Methylethenylbenzol und Naphthalin. Die Herkunft der aromatischen Verbindungen konnte nicht geklärt werden. Vielleicht handelte es sich lediglich um Abbauprodukte von eingeatmeten VOC's. Aceton und Isopren sind menschliche Stoffwechselprodukte.

Aceton ist ein Abbauprodukt des Glucose-Metabolismus, welches bei der Decarboxylierung von überschüssigem Acetyl-CoA gebildet wird (*siehe Formel 1*) oder es kann aus einem Intermediat der Lipidperoxidation, dem Acetylaceton, stammen. Nachgewiesen wurde es erstmals in der Atemluft von Diabetes Mellitus Patienten (*Stewart, Boettner 1964*), da diese aufgrund des reduzierten Stoffwechsels vermehrt Ketonkörper bilden und kann für das Krankheitsbild als Markersubstanz dienen. Aceton wird jedoch auch in geringeren Konzentrationen vom normal gesunden Menschen gebildet.



Formel 1: Acetonmetabolismus aus Acetyl-CoA im menschlichen Körper

Alkane und methylverzweigte Alkane entstehen während der Sauerstoff-Radikal-Kettenreaktion der Lipidperoxdiation aus Fettsäuren und Isoprenderivaten. Sie steigen in ihrer Konzentration in der Atemluft signifikant bei Entzündungsreaktionen des Körpers an, die sich auf oxidativen Stress (z.B. bei Hyperoxie) rückführen lassen (*Phillips et al. 2003*). Charakteristische Verbindungen sind neben Isopren die Reihe der n-Alkane. Beispielsweise atmet der gesunde Mensch ca. 40 ng Pentan und 500 ng Isopren pro Liter Luft aus (*Mendis, Sobotka, Euler 1994*). Isopren selbst wurde schon früher als ein endogener Kohlenwasserstoff identifiziert (*Gelmont, Stein, Mead 1981*). Sein Vorkommen begründet sich auf den Mevalonsäure-Abbau während der Cholesterol-Synthese (*Stone et al. 1993*).

Die Untersuchung der Atemluft diente bisher vor allem der **klinischen Diagnostik**. Wie bei den oben genannten Beispielen bereits erwähnt, kann das verstärkte Auftreten bestimmter organischer Verbindungen als Erkennungszeichen für bestimmte Krankheiten herangezogen werden: z.B. schwefelorganische Verbindungen für Lungencarcinom, Lebercirrhose oder Halitose, Aceton für Diabetes melitus, Alkylamine für Urämie (*ADA 2003; Whittle et al. 2007*).

Gerade Kohlenwasserstoffe werden als Markersubstanz für oxidativen Stress betrachtet, d.h. für die Aktivität freier Radikale im Körper, die zellschädigende Wirkung haben und Krankheiten, wie Atemwegsbeschwerden und Autoimmunkrankheiten begleiten, sowie bei übermäßigem Alkohol- und Zigarettenkonsum gebildet werden. Auch beeinflusst das Alter der Probanden die Zusammensetzung der VOC's in der Atemluft. Mit zunehmendem Alter steigt die Konzentration der Kohlenwasserstoffe, was für einen verstärkten oxidativen Stress als typische Alterserscheinung spricht. Speziell die beiden leicht flüchtigen Verbindungen Ethan und Pentan werden als Markersubstanzen für oxidativen Stress diskutiert, da sie bei betroffenen Patienten in relativ hohen Konzentrationen auftreten können (*Keepkes, Lepage, Roy 1993; Wenqing, Yixiang 2006*).

II.B – 2.1.1.2 Quantitative Zusammensetzung der menschlichen Atemluft

Einen Überblick über die Konzentrationen einzelner Atemluftkomponenten ist der *Tabelle 1* nach *Fenske und Paulson (1999)* zu entnehmen.

Tabelle 1: VOC-Konzentrationen in ausgeatmeter Luft (nach Fenske, Paulson 1999)

Compound	Concentration Range (ppb)	Number of Subjects and Exposure Conditions[a]	Reference	Weighted Average[b] ppb (µg/m³)
Acetaldehyde	3–7	3; medical air 5 min. prior	9	18 (35)
	ND–89.5	8; zero air	13	
Acetone	656–836	3; medical air 5 min. prior	9	985 (2,330)
	930	1; room air	14	
	1,600	1; room air	8	
	1,700	1; room air	3	
	240–1,690	10; room air	16	
	1.2–1,880	8; zero air	13	
Butanone	6–26	40; room air	6	16 (47)
	8–10	3; medical air 5 min. prior	9	
1-Butene	ND–495	8; zero air	13	63 (140)
Dimethyl Sulfide	ND–46.5	8; zero air	13	12 (30)
Ethanol	1,000	46; not stated	4	
	37–207	10; room air	16	
	13–520	8; zero air	13	770 (1,400)
Ethyl Acetate	ND–116	8; zero air	13	17 (62)
Ethylene	ND–233	8; zero air	13	23 (26)
Furan	ND–78.4	8; zero air	13	14 (39)
Hexanal	9–13	3; medical air 5 min. prior	9	11 (45)
Isoprene	70–580	40; room air	6	210 (590)
	40–250	-; room air 1 hr. prior	16	
	245	1; room air	14	
	170	43; room air	10	
	12–49	5; room air	11	
	30–135	10; room air	this work	
	67–133	-	12	
	12–310	8; zero air	13	
Isopropanol	50–260	40; room air	6	150 (370)
	50–250	46; not stated	4	
	ND–145	8; zero air	13	
Methanol	400–2,000	4	5	330 (430)
	300	46; not stated	4	
	160–534	10; room air	16	
	1.3–34	8; zero air	13	
Methyl Ethyl Ketone	ND–45.3	8; zero air	13	10 (29)
Pentane	14	43; room air	10	12 (35)
	<5	10; room air	this work	
1-Pentene	ND–140	8; zero air	13	21 (60)
n-Propanol	ND–1,270	8; zero air	13	130 (320)

[a]In all cases, room air was reported to have negligible amounts of the detected compounds.
[b]This average assumes that all of the variation is due to differences between subjects.
ND: Not detected.

Sie stellten anhand verschiedener Literaturstellen und eigener Untersuchungen die gemessenen Konzentrationen einander gegenüber und zeigten auf, dass sich, je nach Messmethode (Probennahme, Instrumentarium) und Probandenzahl, die Konzentrationen erheblich unterschieden. Ausschlaggebend waren u.a. der Einfluss der Umgebungsluft (Raumluft, synthetische Luft, durch Straßenverkehr belastete Luft) und individuelle Faktoren, wie Gesundheitszustand, berufliche Belastungen (z.B. Staubarbeitsplätze) und Gewohnheiten (z.B. Raucher). Demzufolge ergaben sich große Schwankungsbreiten für einzelne Verbindungen: Isopren 12 - 580 ppb, Aceton 1,2 – 1880 ppb, Ethanol 13 – 1000 ppb und Methanol 160 – 2000 ppb. Ihrem Fazit zu Folge sind die Kontrolle der Zusammensetzung der eingeatmeten Luft und eine möglichst große Probandenzahl für die Messung der VOC-Konzentrationen ganz entscheidend, um individuelle Faktoren klein zu halten (statistische Absicherung).

Generell ist die Variation der VOC's im menschlichen Atem sehr groß. Die Verbindungen, die allen Menschen jedoch gleich sind und im Mittel die höchsten Konzentrationen zeigen, sind Isopren, Aceton, Ethanol und Methanol (*Wenging, Yixiang 2006*).

In einer umfassenden Studie zur diagnostischen Detektion wurde die Atemluft von 30 Probanden untersucht (*Grundmann 2005*). Die Gruppe war geschlechtsgemischt (14 weiblich, 13 männlich) und bestand aus 10 Rauchern und 20 Nichtrauchern. Die Probennahme erfolgte mittels eines adsorbtiven Probensammlers, der Feuchtigkeit zurückhielt. Die analysierten Atemproben bestanden aus Verbindungen endogener Stoffwechselprozesse und aus exogen eingeatmeten Substanzen. Die Substanzen mit den häufigsten Wiederfindungen (mind. 50 % der Probanden) waren 2-Methylbutan, Ethanol, Aceton, Isopren, Isopropanol, Benzol, Dimethylsulfid, 1-Propanol, Methylthioacetat, Toluol, Octan, Ethylbenzol, Xylol, α-Pinen, Ethylmethylbenzol, β-Pinen, Cymol, Limonen, Eukalyptol, wobei der Großteil davon aus exogener Herkunft stammen dürfte. Einen Abgleich zwischen Substanzen exogener Herkunft und endogenen Stoffwechselprodukten stellen sie durch Anwendung von zwei verschiedenen Methoden her.

Zum einen wurde die Umgebungsluft ohne Einfluss der Testpersonen untersucht, zum anderen wurden die Probanden mit definierter Testluft beatmet. Das Augenmerk wurde dabei jedoch nur auf einige ausgewählte Substanzen gelegt, die in quantifizierbaren Konzentrationen vorlagen. Die höchste Konzentration zeigte Aceton mit 520 µg/m³, gefolgt von Ethanol mit 130 µg/m^3 und Isopren mit 90 µg/m³. Limonen lag mit 30 µg/m³ vor und 2-Propanol mit 23 µg/m³. Daneben zeigten noch die Verbindungen Toluol (9 µg/m³), Benzol (9 µg/m^3), Xylol (14 µg/m³), α-Pinen (14 µg/m³) und 1-Propanol (12 µg/m³) etwas geringere Konzentrationen. Die Verbindungen Toluol und Benzol in der Atemluft ließen sich direkt auf exogene Quellen zurückführen, für die Verbindungen 1-Propanol, Limonen und α-Pinen wurde dies nur vermutet. Nachweisbaren metabolistischen Einflüssen unterlagen die Verbindungen Isopren, Aceton und 2-Propanol.

Darüber hinaus untersuchten sie, welche der gemessenen Substanzen aus der Atemluft in die Umgebung abgegeben wurden. Sie fanden signifikante Werte für einige Substanzen, deren Herkunft sich als eindeutig endogener Natur herausstellte. Dies waren die Verbindungen Ethanol, Aceton, 2-Propanol, Isopren, Dimethylsulfid, 1-Propanol und Limonen.

Tabelle 2 gibt einen Überblick über Konzentrationen der wichtigsten Verbindungen in der menschlichen Atemluft.

Tabelle 2: Emissionen in der menschlichen Atemluft

Verbindung	**Konzentrationen** [a]
Kohlendioxid	4 %
Aceton	1,2 – 1880 ppb
Isopren	500 ng/L, 12 – 580 ppb
Ethanol	13 – 1000 ppb
Methanol	160 – 2000 ppb
Pentan	5 ng/L

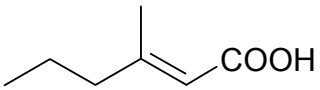
[a] Konzentrationen in der Atemluft (Dimension abhängig von Quellen im o.g.Text)

II.B - 2.1.2 Emissionen der menschlichen Haut

Die menschliche Haut emittiert neben Feuchtigkeit und anorganischen Salzen auch VOCs. Bekannte Vertreter sind Hormone und Pheromone, deren Wahrnehmung das soziale Leben der Säugetiere steuert. In wie weit das menschliche Verhalten von diesen Verbindungen gesteuert wird und welche Verbindungen tatsächlich beim Menschen Signalcharakter (Pheromone) besitzen, ist jedoch immer noch umstritten (*Kohl et al 2001*).

II.B – 2.1.2.1 Emissionen der Achselregion

Eine Körperregion, die sehr stark menschliche Gerüche und flüchtige Verbindungen produziert ist die Achselregion. Eine Untersuchung des menschlichen (Achsel-)Schweißes wiesen, neben flüchtigen Steroiden, eine ganze Reihe an organischen Säuren, Alkoholen und Lactonen nach (*Meijerink et al. 2000*). Bei den Säuren handelte sich dabei überwiegend um methylverzweigte, ungesättigte Fettsäuren. Vor allem die Verbindung (E)-3-Methyl-2-hexensäure (*siehe Formel 2*) erwies sich als wichtigste geruchsaktive Verbindung, die für typischen beißenden Schweißgeruch verantwortlich gemacht wird.

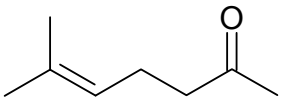


Formel 2: (E)-3-Methyl-2-hexensäure

Nicht der menschliche Stoffwechsel ist für starken Schweißgeruch der organischen Säuren verantwortlich, sondern mikrobielle Aktivität auf der Körperoberfläche. Als Vorstufe werden vom Menschen ausgeschiedene Androsteron-Derivate und Lipide (Talg) diskutiert. (*Zeng et al. 1991*). Neben Fettsäuren wird auch die Milchsäure produziert. Die Kombination aus beiden mit Ammoniak erwies sich im Experiment als Reizgeruchsstoff für Mückenarten (*Williams et al 2006*).

II.B – 2.1.2.2 Emissionen der gesamten Hautoberfläche

Nicht nur der Achselschweiß ist eine Quelle für Emissionen des Körpers, sondern generell die gesamte Haut. Jeder Mensch hat eine einzigartige Zusammensetzung der Chemie auf der Hautoberfläche, verursacht durch individuelle, biochemische Prozesse und Gewohnheiten (z.B. Essgewohnheiten). Dies wiederum bedingt für jeden Menschen einen charakteristischen Körpergeruch. Beispiele für individuelle, flüchtige (geruchsaktive) Verbindungen sind Ketone (wie 6-Methyl-5-hepten-2-on, *siehe Formel 3*) und kürzerkettige Kohlenwasserstoffe (z.B. Decan). Jedoch gibt es ein sehr großes Spektrum an Verbindungen, die nahezu bei jedem Menschen identisch sind: kürzerkettige Aldehyde (Nonanal, Decanal, Octanal) und langkettige Kohlenwasserstoffe (Tetra-, Penta- und Hexadecan; *Ostrovskaya et al. 2001*).

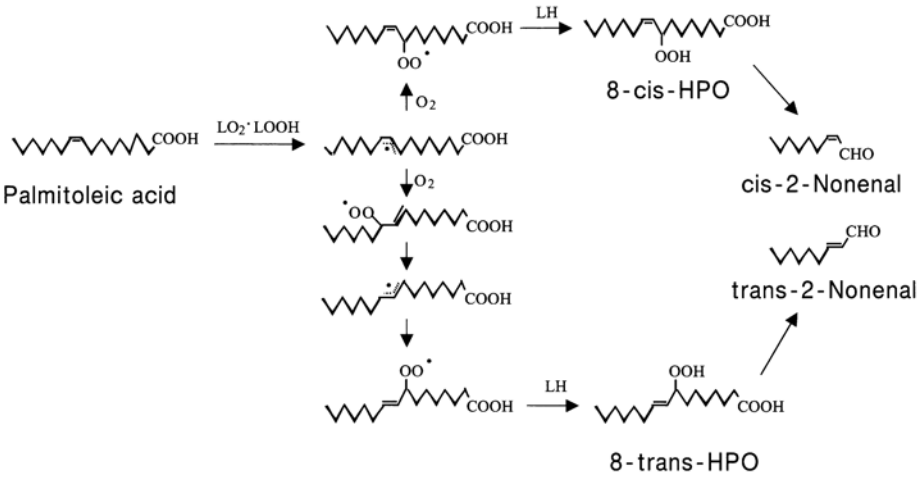


Formel 3: 6-Methyl-5-hepten-2-on

Generell kann unterschieden werden zwischen längerkettigen Lipidabbauprodukten, wie ungesättigte Aldehyde (z.B. (E)-2-Nonenal, (E,E)-2,4-Decadienal) und Fettsäuren, die überwiegend von talgsekretierenden Drüsen in Körperhöhlen (Achsel, Genitalbereich), Haaren, Handinnenflächen und Fußsohlen gebildet werden, sowie zwischen Terpenen und gesättigten Aldehyden (Hexanal, Heptanal, Undecanal) aus Schweißdrüsen (hauptsächlich Feuchtigkeit abbgebend) auf der ganzen Körperoberfläche. In der Forensik werden Hunde, aufgrund ihres ausgeprägten Geruchssinnes, zur Unterscheidung von Individuen und menschlichen Geruchsspuren eingesetzt. Um diese Fähigkeit zu objektivieren und nachzuweisen, dass es tatsächlich große Unterschiede im menschlichen Geruchsspektrum gibt, wurden stellvertretend zwei männliche

Probanden auf die Entwicklung von flüchtigen Verbindungen hin untersucht (*Curran, Rabin, Furton 2005*). Äußere Einflüsse, wie Duftstoffe aus Deos und Weichspülern, waren zu unterbinden. Somit durften sie sich nur mit geruchsfreien Seifen reinigen und bestimmte Kleidung tragen. Die Probennahme erfolgte in der Achselhöhle. Identifiziert wurden VOCs, die teilweise als geruchsaktive Verbindungen bekannt waren. Es gab Verbindungen, die beide Probanden aufwiesen: (E)-2-Nonenal, Geranylaceton, Benzylalkohol, Dodecansäure, Heptadecan, Octadecan, Undecenal. Die Probanden unterschieden sich jedoch auch merklich im (Geruchs-) Spektrum. Bei einem Probanden wurden überwiegend Hydroxyverbindungen nachgewiesen (Phenol, Phenylethylacetat und β-Citronellol), der zweite Proband zeigte hauptsächlich Aldehyde ((E)-2-Octenal, (E,E)-2,4-Decadienal, (E,E)-2,4-Nonadienal, Benzaldehyd und Citral). Darüber hinaus unterschieden sie sich noch in langkettigen Kohlenwasserstoffen.

Das Alter der Person scheint für die Bildung von Hautemittenten ebenfalls eine Rolle zu spielen. Eine japanische Arbeitsgruppe (*Haze et al. 2001*) untersuchte mit Hilfe von 22 Probanden unterschiedlichen Alters (von 26 bis 75 Jahre) die Bildung von flüchtigen und eventuell geruchsaktiven Verbindungen. Die Versuchspersonen trugen ein zuvor mit Ethanol gereinigtes Hemd und durften sich nur mit geruchlosen Waschlotionen reinigen. Anschließend wurde das Hemd in einem gasdichten Beutel (TEDLAR®) gegeben, die flüchtigen Verbindungen aus dem Gasraum über dem Hemd (Headspace-Analysis) isoliert und gaschromatographisch-massenspektrometrisch identifiziert. Sie identifizierten über die gesamte Testgruppe hinweg einige Kohlenwasserstoffe (z.B. Decan), Alkohole (z.B. 1-Butanol, 2-Ethylhexanol), Essig- und Buttersäure, die Ketone 4-Methyl-2-pentanon und 6-Methyl-5-heptanon, sowie einige Aldehyde (homologe Reihe Hexanal bis Decanal). Als spezifisches Merkmal für den Altersunterschied der Probanden wude die Verbindung 2-Nonenal identifiziert, welche nur in der Altersgruppe der über 40-jährigen nachzuweisen war. Die Bildung des fettig, grün riechenden Geruchsstoffs wurde untersucht (*siehe Formel 4*). Als Vorstufe wurden Palmitoleinsäure und Vaccensäure nachgewiesen, beides Vertreter der ω7-Fettsäuren, die über den Bildungsweg der Lipidautoxidation die Verbindung generieren.



Formel 4: Bildung von 2-Nonenal auf der menschlichen Hautoberfläche nach Haze et al. (2001)

Die männliche und die weibliche Haut unterscheiden sich ebenfalls im VOC-Spektrum. Eine Studie stellte das Gaschormatographiespektrum eines männlichen und eines weiblichen Probanden gegenüber. Das Spektrum des weiblichen Probanden wies einige längerkettige Alkohole (Dodecanol, Hexadecanol) und höhere Konzentrationen an Aldehyden und Geranylaceton mit auf. Für das Spektrum des männlichen Probanden wurde eine größere Anzahl an schwefelhaltigen Substanzen analysiert, jedoch konnte deren chemische Struktur nicht identifiziert werden (*Soini et al. 2006*).

Curran et al. (2005) griffen die Erkenntnis der geschlechtsspezifischen Unterschiede anhand einer größeren Probandenzahl auf (4 männliche und 4 weibliche Probanden). Der Schweiß der Testpersonen wurde auf sterilen Pat's gesammelt und mittels SPME-Analyse (Solid Phase Micro Extraction) untersucht. Jeder Proband zeigte ein individuelles (Geruchs-)Schema. Weibliche und männliche Probanden unterschieden sich jedoch nicht so stark in der Art der Verbindungen, als viel mehr in den Konzentrationen der einzelnen Substanzen. Beispielsweise zeigten die männlichen Probanden höhere Konzentrationen an langkettigen Fettsäureestern (z.B. Propandisäuremethylester und Methyltridecanoat). Die von *Haze et al. (2001)* gezeigten altersspezifischen Unterschiede an 2-Nonenal konnten sie nicht bestätigen, da die untersuchten Probanden durchweg junge Erwachsene um die 20 Jahre waren und trotzdem die Verbindung emittierten. Jedoch muss darauf hingewiesen werden, dass im Unterschied zu Haze et al., die die Emissionen des gesamten Oberkörpers untersuchten, hier nur der Achselschweiß untersucht wurde. Sieben Verbindungen wurden von allen Testpersonen emittiert: Decanal, Methyldodecanoat, Nonanal, Methyloctanoat, Phenol, Tetradecan und Methyltertdecanoat.

In hoch zivilisierten Kulturen muss man jedoch mit der Analyse von flüchtigen Verbindungen und Gerüchen auf der Körperoberfläche vorsichtig sein. Da nahezu alle Drogerie- und Kosmetikartikel aromatisiert sind, finden sich sehr viele Parfümrückstände auf der

Haut. Typische Verbindungen von aufgetragenen Geruchsstoffen, die im Headspace (Kopfraum) über der Haut gefunden werden sind blumige Noten, wie z.B. Linalool, Jasmon, und süße Komponenten, wie Zimtsäurederivate und Vanillin, aber auch pheromonähnliche Strukturen, wie Ambrox und Patchoulialkohol (*Mookherjee et al. 1998*).

II.B - 2.1.3 Anthropogene Emissionen in der Umgebungsluft

Aus den Erkenntnissen menschlicher Ausdünstungen stellt sich die Frage, welche Stoffe als detektierbare Größen abgegeben werden und die Umgebungsluft beeinflussen, besonders in Hinsicht auf eine als schlecht oder unangenehm empfundene Luft. Gibt es Stoffe, die die Anwesenheit von Menschen charakterisieren?

Wang veröffentlichte bereits *1975* eine Studie zu sog. „Bioeffluenten" in Hörsälen. Die Luftproben wurden im Belüftungssystem bei der Zu- und Ableitung auf geeignete Adsorbentien entnommen und analysiert. Da es sich um mehrere Vorlesungen mit genügend hoher Studentenzahl (ca. 80 Probanden) handelte, die beprobt wurden, sind seine Messungen als statistisch abgesichert zu betrachten. Als Bioeffluenten identifizierte er die Alkohole Methanol, Ethanol, Phenol und Amylalkohol, die Carbonylverbindungen Aceton, Acetaldehyd und 3-Pentanon, die Säuren Essigsäure und Buttersäure, den Ester Ethylacetat, sowie Toluol. Er beschrieb zwar die Messung des Leerraumes um einen Raumblindwert festlegen zu können (Emissionen der Bestuhlung, Teppichböden, Wandfarbe, etc.), doch gab er die Emissionen als nahe Null an, was bei Innenräumen als äußerst unwahrscheinlich erscheint. Aufgrund ihrer hohen Konzentrationen wurden Methanol (40-50 ppb), Ethanol (20-40 ppb) und Aceton (20-30 ppb) als Hauptprodukte menschlicher Emissionen angesehen. Für Methanol gab er jedoch große Schwankungsbreiten von nahezu „Null" bis zu den Maximalwerten an. Er schloss hierbei auf den Einfluss von zuvor verzehrten Speisen.

Flugzeughersteller ließen mögliche Kontaminanten in Flugzeuginnenräumen untersuchen (*BEST-Studie 2002*), um gesundheitliche Gefährdungen für Passagiere ausschließen zu können. Neben Subtanzen, deren Herkunft eindeutig den Innenraumausstattungen zuzuordnen waren, wurden auch Stoffe aufgelistet, die primär auf metabolistischen Vorgängen begründet waren und somit von den Passagieren und der Crew stammen mussten. Darunter fanden sich neben den bereits bekannten Humanemittenten, wie Alkohole und Aldehyde, auch die schwefeligen Mercaptane Methan-, Ethan- und Propanthiol, sowie die fäkalischen Verbindungen Indol (1-Benzopyrrol) und Skatol (3-Methylindol).

In *Tabelle 3* wird ein Überblick über die beiden Studien gegeben.

Tabelle 3: Humanemissionen in der Umgebungsluft

Umgebung	**Verbindungen**
Hörsaal (Konzentrationen in ppb, soweit vorhanden) gemäß *Wang 1975*	Acetaldehyd, Aceton (20 – 30), Amylalkohol, Buttersäure, Essigsäure, Ethanol (20 – 40), Ethylacetat, Methanol (40 – 50), 3-Pentanon, Phenol, Toluol
Flugzeug (Konzentrationen in mg/Tag pro Person) gemäß *BEST 2002*	<u>anorganische Verbindungen:</u> Ammoniak (250), Kohlendioxid ($8{,}8 \times 10^5$), Kohlenmonoxid (33,3), Wasserstoff (50) <u>organische Verbindungen:</u> Acetaldehyd (0,08), Aceton (0,13), 1-Butanol (1,33), Ethanol (4,0), Ethanthiol (0,83), Indol (25,0), Methan (600), Methanol (1,42), Methanthiol (0,83), 2-Methylpropanol (1,2), Octansäure (9,17), 2-Oxopropansäure (208,3), Pentanal (0,83), Pentansäure (0,83), Propanthiol (0,83), Skatol (25,0)

II.B - 2.2 Problemstellung und Lösungsstrategie für die Analytik humaninduzierter Verbindungen

In allen oben genannten Studien wurden VOCs untersucht, die vom Menschen abgegeben wurden, sei es durch metabolistische Vorgänge (Hautrespiration, Sektretion und Atmung) oder durch sekundär auf der Haut aufgebrachte Stoffe (Parfüm, Deo, Kosmetik). Daneben wurde untersucht, ob flüchtige Stoffwechselprodukte in die Umgebungsluft abgegeben wurden. Die Verbindungen Aceton, Isopren, einige Alkohole, Aldehyde und Schwefelverbindungen konnten nachgewiesen werden.

Bei der Analyse der Atemluft trat eine Problematik deutlich in Erscheinung. Die eingeatmete Luft enthielt eine Vielzahl an VOCs, die das Spektrum der Atemluft veränderten und direkte Rückschlüsse auf metabolistische Vorgänge erschwerten. Diesem Problem begegnete man auf zwei Wegen. Zum einen wurde die Umgebungsluft unabhängig von dem Einfluss der Testpersonen untersucht und Atemluft und Umgebungsluft gegeneinander ausgemittelt. Der andere Lösungsweg bestand darin, Testpersonen definierte Prüfluft einatmen zu lassen.

Aus den genannten Studien ist zwar ersichtlich geworden, dass der Mensch Emissionen an die Umgebungsluft abgibt. In wie weit er aber diese beeinflusst, und vor allem in Hinblick auf eine als „schlecht“ wahrgenommene Luftqualität hin verändert, wurde nicht deutlich. Bisher wurden nur Verbindungen nachgewiesen, die mit den gängigen Methoden zur Bestimmung von VOCs (Gaschchromatographie, Massenspektrometrie, HPLC, IR, usw.) als relativ hoch konzentrierte Komponenten (Makrokomponenten) nachweisbar waren. Eine Korrelation aus empfundener Luftqualität und nachweisbaren, anthropogenen Substanzen wurde nicht hergestellt. Für die Untersuchung der Umgebungsluft auf humaninduzierte Verbindungen bietet sich eine ähnliche Vorgehensweise an, wie bei der ausmittelnden Atemluftanalyse. Die optimale Innenraumluft (frisch belüftet, ohne menschliche Emissionen) wird von der anthropogen beeinflussten Umgebungsluft abgezogen.

Die Qualität der Luft wird vor allem durch die Wahrnehmung von (unangenehmen) Gerüchen beeinflusst. Geruchsaktive Verbindungen sind häufig Stoffe, die bereits in sehr geringen Konzentrationen wahrgenommen werden können (Spurenkomponenten), da sie sich durch niedrige Geruchsschwellen auszeichnen. Diese Konzentrationen bewegen sich jedoch in Bereichen, die von den üblichen Messmethoden nicht erfasst werden. Anwendung findet hierbei die Methode der Gaschromatographie-Olfaktometrie (GCO), welche sich durch die Kombination instrumenteller Analytik mit der menschlichen Wahrnehmung auszeichnet, d.h. die menschliche Nase dient als Detektor.

Um die empfundene Luftqualität zu charakterisieren, sollte eine Korrelation aus wahrgenommenen, geruchsaktiven Verbindungen und mit üblichen Methoden detektierbaren, nicht notwendigerweise geruchsaktiven Makrokomponenten hergestellt werden. Eine als unangenehm empfundene Luftqualität sollte also einerseits auf die Bildung von humaninduzierten Makrokomponenten, die in messbaren, höheren Konzentrationen vorliegen, hin untersucht werden und andererseits auf Komponenten, die ursächlich für die Wahrnehmung sind - niedriger konzentrierte, geruchsaktive Verbindungen.

II.B - 2.3 Material und Methoden

II.B - 2.3.1 Probennahme

Insgesamt wurden 27 unterschiedliche reale Fälle (Fallbeschreibung siehe Kapitel II.B – 2.3.3) hinsichtlich anwesender Personen (Anzahl, Alter, Geschlecht) und Umgebungsbedingungen (Grad der Fluktuation, Speisen/ Getränke, Umgebungstemperatur, Lüftungsraten) auf die Emission VOCs und Geruchsstoffen hin untersucht. Die Probennahme erfolgte auf TENAX-Adsorber-Röhrchen.

Für die Bestimmung der VOCs (Makrokomponenten) wurden 2 Normliter (NL) mittels eines Gasprobennehmers (Pumpe DESAGA GS 301) mit einem Fluss von 0,1 NL/min auf TENAX TA® (SUPELCO ATD Tubes 89 x 6 mm) gesammelt und nach thermischer Desorption mittels GCMS (Gaschromatographie-Massenspektrometrie) analysiert.

Für die Bestimmung der geruchsaktiven Verbindungen wurden 2 NL (Fluss 0,1 NL/min) mittels des o. g. Gasprobennehmers auf TENAX TA® (VARIAN TCT Tubes 159 x 6 mm) gesammelt und nach thermischer Desorption mittels Gaschromatographie gekoppelt mit einem FID und einem „Sniffing-Port" (GCO) analysiert.

Zur Identifizierung der Humanemissionen wurden stets mehrere Probenröhrchen gezogen. Je nach örtlicher Begebenheit wurde der Leerraum entweder vor oder nach der jeweiligen Veranstaltung beprobt. Dazu wurde vor der Probennahme frisch gelüftet, danach Fenster und Türen geschlossen und gewartet, bis die Raumemissionen (von Wänden, Böden, Möbel, usw.) wieder ins Gleichgewicht gebracht wurden (Äquilibrierungszeit, ca. ½ - 1 h, je nach Begebenheit).

Während der Veranstaltungen wurden Proben für die Identifizierung zum Zeitpunkt einer deutlich schlechten Luftqualität gezogen. Als Anhaltspunkt für die Beurteilung einer als schlecht empfundenen Luft und den geeigneten Probennahmezeitpunkten diente zum einen die Befragung der anwesenden Personen, zum anderen auch die Beobachtung Anwesender. Bei Vorträgen war ein günstiger Zeitpunkt mit den Probennahmen zu starten, wenn die Zuhörer langsam in Müdigkeit verfielen. Zur Quantifizierung wurden mehrfach Proben im chronologischen Verlauf von Veranstaltungen gezogen.

Soweit es die gegebenen Umstände erlaubten, blieben Fenster und Türen geschlossen.

Für die massenspektrometrischen Analysen musste je Probennahmezeitpunkt mindestens ein TENAX-Röhrchen beladen werden, für die olfaktometrischen Bestimmungen mussten es mindestens zwei Röhrchen sein (für die Analytik auf zwei unterschiedlich polaren Säulen).

II.B - 2.3.2 Instrumente und Methoden

II.B – 2.3.2.1 Gaschromatographie-Massenspektrometrie

Die VOCs wurden mittels GCMS-FID analysiert (GC 6890N Network mit Ofenraumkühlung, MSD 5973 inert, Agilent Technologies Deutschland GmbH). Die Adsorberröhrchen wurden thermisch desorbiert (Turbomatrix, PerkinElmer LAS Deutschland GmbH). Die chromatographische Trennung erfolgte auf einer Kapillarsäule HP-5 MS 50 m x 0,32 mm x 0,52 µm bei folgendem Temperaturprogramm: 40 °C/ 5 min – (5 °C min^{-1}) - 250 °C/ 0 min - 25 °C min^{-1} - 305 °C / 10 min. Das Splitverhältnis betrug 2:1 bei einem konstanten Fluss von 4 mL/ min.

Identifizierung

Zur Lokalisierung der neu gebildeten VOCs, während des Zustandes der Vollbesetzung, wurden deren Signale im Vergleich zu den Raumblindwerten semiquantitativ ausgewertet (FID-Flächenintegrale ins Verhältnis gesetzt). Die Raumblindwerte wurden von den Spektren der vollbesetzten Räume abgezogen und nur die Substanzen herausgestellt, die sich im Verhältnis zu den Raumblindwerten neu gebildet hatten, oder zumindest deutlich zunahmen.

Diese Methode ist in Anlehnung an die Bestimmung der Atemluftanalyse bei der die eingeatmete Luft von der ausgeatmeten Luft abgezogen wird um die metabolistischen Vorgänge darzustellen.

Die Strukturen der neu gebildeten Substanzen wurde massenspektrometrisch ermittelt und mittels der MS-Datenbank NIST Mass Spectral Search Progam Version 2.0 (von National Institute of Standards and Technology, USA) ausgewertet. Die Verifizierung der analysierten Substanzen erfolgte durch Injektion der Reinsubstanzen in das GCMS-System als Referenz zum Vergleich der Massenspektren und Retentionszeiten.

Quantifizierung

Um die als signifikant ermittelten, humaninduzierten Makrokomponenten quantitativ zu erfassen wurden sie gegenüber einer externen Kalibriergerade für die jeweilige Substanz bestimmt. Es wurden drei Verdünnungsreihen der Substanzen Aceton, Ethanol, Isopren, α-Pinen, Limonen, Eukalyptol, Nonanal und Decanal aus den jeweiligen Stammlösungen mit Konzentrationen von ca. 500 µg/ ml im Verhältnis 1:10 erstellt, d.h. Verdünnungen mit den Konzentrationen 50 µg/ ml, 5 µg/ ml und 0,5 µg/ ml. Von der Stammlösung und jeder Verdünnungsstufe wurden 100 µl auf ein frisch ausgeheiztes TENAX-Adsorberröhrchen appliziert und die Flächenintegrale mittels GC-MS-FID bestimmt. Für jede Substanz erhielt man somit vier Kalibrationswerte aus denen Eichgeraden erstellt wurden. Die

gemessenen Flächenintegrale der jeweiligen Substanzen in den Realproben wurden mit Hilfe der Kalibratrionsgeraden auf die in den Proben enthaltenen Konzentrationen zurückgerechnet.

II.B – 2.3.2.2 Gaschromatographie-Olfaktometrie

Für die olfaktometrische Analyse wurden die TENAX-Röhrchen am Injektor (Chrompack TCT/PTI Injector) eines Gaschromatographen (HP 5890 Series II) thermisch desorbiert und die Probengase gaschromatographisch an einer unpolaren HP5-Kapillarsäule getrennt. Am Ende der Gaschromatographie-Säule wurde der Gasstrom aufgeteilt. Ein Teil floss zu einem FID, der zweite Teil zu einem Sniffing-Port. Der Gasstrom am Sniffing-Port wurde durch einen erfahrenen Probanden abgerochen. Dieser markierte parallel zum FID-Detektorsignal die geruchsaktiven Stellen und beschrieb die Geruchsqualitäten. Die relativen Retentionszeiten (Retentionsindizes oder Kovat-Indizes) der geruchsaktiven Substanzen wurden gegenüber einer zuvor in den Gaschromatographen injizierten n-Alkanreihe (von Hexan bis Octadecan) bestimmt. Der gesamte Vorgang wurde an einer semipolaren OV1701-Kapillarsäule wiederholt. Anhand der Retentionsindizes der einzelnen, geruchsaktiven Substanz an beiden Säulen (HP5 und OV1701) und dem Geruchseindruck konnten Rückschlüsse auf die chemische Struktur der Verbindung geschlossen werden. Durch Injektion der entsprechenden Referenzsubstanz wurden diese Hinweise verifiziert. Es wurden die geruchsaktiven Verbindungen aufgeklärt, die im Gegensatz zur Blindprobe entweder neu hinzugetreten waren, oder deutlich in der Intensität stiegen. Die Intensitäten wurden auf einer Skala von „0“ bis „3“ bewertet, wobei folgendes Bewertungsschema angewendet wurde:

→ „0“ – keine Wahrnehmung,

→ „1“ – schwache Wahrnehmung,

→ „2“ – deutliche Wahrnehmung,

→ „3“ – sehr starke Wahrnehmung des Geruchseindrucks.

Die angewandte Methode wurde von den in der Lebensmittelchemie und –industrie anerkannten aromachemischen Verfahren abgeleitet (*Schieberle 1995, Liner 1996*) und für die Erfordernisse der Analyse relevanter Raumluftgerüche modifiziert.

II.B – 2.3.3 Fallstudien

II.B – 2.3.3.1 Charakter und Grenzen der Fälle

Es handelte sich in allen Fällen um Feldstudien des realen Lebens und keine definierten Rahmenbedingungen im Labormaßstab. Dies barg sowohl Vorteile als auch Risiken in sich.

Ein deutlicher Vorteil lag in der Lebensnähe der Proben. Es wurden die Fälle in all ihren Varietäten erfasst und bilden somit die Realität ab. Damit wurden keine „künstlichen" Ereignisse erzwungen.

Das Risiko lag darin, dass unbekannte Parameter hinzutraten, die die Ergebnisse verfälschen könnten. Dieses Risiko streute man durch genügend hohe Fallzahlen mit verschiedensten Eventcharakter. Anhand dieser Fallvarietäten wurden Gemeinsamkeiten ermittelt.

Für die Verallgemeinerung der Fälle ist es jedoch sehr wichtig, auch deren Grenzen zu kennen. Die deutlichste Grenze der gemessenen Realproben lag im kulturellen Umfeld. Die Fälle sind ausnahmslos in Deutschland gemessen worden, das heißt, sie bildeten allenfalls den westlichen, mitteleuropäischen Kulturkreis ab.

Eine weitere Begrenzung lag in der Bewertung der Luftqualität. Da es sich in den meisten Fällen um bereitwillige Unterstützung von Veranstaltern (z.B. Symposien, Tagungen) und Institutionen des öffentlichen Lebens (z.B. Schulen, Hörsäle) handelte und die Events nicht durch die Probennahme gestört werden durften, musste auf eine statistische Evaluierung der Luftqualität verzichtet werden, da sie den Ablauf der Veranstaltungen gestört hätten. Eine schlechter werdende Luftqualität wurde durch offensichtliche Ereignisse, wie Einschlafen der Zuhörer, „Naserümpfen" oder Befragung von hinzutretenden Personen, aufdringlicher Essensgeruch oder durch Hinweise der umgebenden Personen auf eine schlechte Luftqualität abgeschätzt. Der letzte Punkt der Evaluierung ist *nach Fanger und Berg-Munch (1983)* sehr kritisch zu sehen, da die direkt betroffenen Personen an die Umgebungsbedingungen adaptiert sind. Eine deutliche und unbeeinflusste Aussage könne nur durch externe Personen gegeben sein. Es wurde jedoch der Zeitpunkt einer sehr schlechten Luftqualität für die Probensammlung zur Identifizierung gewählt, d.h. auch adaptierte „Nasen" konnten dies erkennen, allerdings erst zu einem wesentlich späteren und höheren Level.

Die Fälle selbst lassen sich in zwei Blöcke unterteilen. Der erste Block von Fall 1 bis 14 diente zur Erfassung aller möglichen VOCs und Gerüche, die in den Räumen emittiert wurden, und zur Identifizierung der für eine schlechter werdende Raumluftqualität verantwortlichen Verbindungen. Durch statistische Methoden wurden diejenigen Verbindungen aufgeklärt, die allen Fällen gleich waren und die parallel mit den menschlichen Einflüssen verliefen. Die gewählten Probennahmezeitpunkte waren demzufolge auch so gewählt, dass es klar unterscheidbare Raumluftqualitäten gab.

Der zweite Block von Fall 15 bis 27 baute auf den Erkenntnissen des ersten auf. Es wurden gezielt die identifizierten Humanemittenten in der Umgebungsluft entlang einer chronologischen Reihenfolge in den Events quantifiziert. Die Ereignisse innerhalb einer Sammlung wurden dokumentiert und mit den Quantifizierungsdaten korreliert. Für Gerüche wurde ein Verlauf der einzelnen, funktionellen Gruppen entlang zunehmender oder abnehmender Intensitäten aufgezeigt.

II.B - 2.3.3.2 Fallstudien zur Identifizierung humaninduzierter Makrokomponenten und anthropogener Geruchsstoffe in vollbesetzten Räumen – Block 1 (Fälle 1 bis 14)

Die Probennahmen für die Identifizierungsexperimente erfolgten zu markanten Zeitpunkten, an denen sich die Raumluftqualität deutlich änderte. Üblicherweise wurde, soweit möglich, der frisch belüftete und äquilibrierte Leerraum beprobt. Weitere Probennahmezeitpunkte waren deutliche Eventwechsel, wie Essen servieren, viele Leute betreten den Raum oder deutliche Ermüdungserscheinungen der Probanden. Soweit die Fälle dies zuließen wurden die Proben in einer deutlich schlechter werdenden Luftqualität gezogen („Mief", „Luft zum Schneiden"). Die Bewertung der Raumluftqualität wurde von den Aussagen der umgebenden Personen oder von Personen, die kurzfristig von Außen hinzu kamen, abhängig gemacht.

Fall 1: Schlafzimmer

Probennahmebedingungen:

Die Probennahme erfolgte am 7. Feb. 2006.

Das Schlafzimmer wurde am Vorabend frisch belüftet und leer beprobt. Die Probennahme des unbelüfteten Zimmers mit 2 anwesenden Personen (m/w) erfolgte um ca. 3 Uhr nachts. Der Raum selbst war relativ groß, weitere Einflüsse (z.B. Getränke, besondere Raumeinflüsse) waren ausgeschlossen.

Luftqualität:

Die Luftqualität wurde im Laufe der Nacht deutlich schlechter bewertet.

Fall 2: Projektbesprechung 1 im Hermann-Reiher-Saal (IBP)

Probennahmebedingungen:

Bei einem Treffen am 9. Feb. 2006 waren 30 Personen (alters- und geschlechtgemischt) anwesend.

Die Probennahmen erfolgte vor dem Treffen im frisch belüfteten Leerraum und unmittelbar nach dem Treffen, als die Personen den Raum verlassen hatten. Während des Treffens war der Raum vollbesetzt und wurde nicht belüftet. Es wurden Kaffee und alkoholfreie Getränke serviert, sowie Gletschereisbonbons ausgeteilt.

Luftqualität:

Die Luftqualität wurde als deutlich schlecht beurteilt, es roch zudem auffallend nach den Gletschereisbonbons.

Fall 3: Projektbesprechung 2 im Hermann-Reiher-Saal (IBP)

Probennahmebedingungen:

Bei einem Treffen am 15. Feb. 2006 waren 30 Personen (alters- und geschlechtgemischt) anwesend. Die Probennahmen erfolgte vor dem Treffen im frisch belüfteten Leerraum und unmittelbar nach dem Treffen, als die Personen den Raum verlassen hatten. Während des Treffens war der Raum vollbesetzt und wurde nicht belüftet. Es wurden Kaffee, alkoholfreie Getränke und Essen serviert.

Luftqualität:

Die Luftqualität wurde als deutlich schlecht beurteilt, es roch zudem nach Essen.

Fall 4: Vortrag in einem Weinkontor

Probennahmebedingungen:

Die Probennahme erfolgte am 8. März 2006 während mehrerer Vorträge vor 130 anwesenden Personen (überwiegend mittleren Alters, geschlechtsgemischt). Der Raum war voll besetzt und zeigte selbst keine Auffälligkeiten bezüglich der Baumaterialien. Er wurde im Vorfeld jedoch sehr häufig für Weinproben eingesetzt. Es wurde der Leerraum vor der Veranstaltung beprobt und nach ca. 1,5 h Vortragszeit, als die Luft deutlich schlechter wurde. Während der Vorträge wurden Kaffee, alkoholfreie und alkoholhaltige Getränke gereicht.

Luftqualität:

Die Zuhörer beurteilten im Laufe der Vorträge die Luftqualität als deutlich schlechter werdend.

Einige Zuhörer zeigten deutliche Ermüdungserscheinungen.

Fall 5: Vortrag in einem Saal mit offenem Sichtdachstuhl

Probennahmebedingungen:

Bei dem Ereignis handelte es sich um mehrere, zusammenhängende Vorträge am 22. März 2006.

Der Raum wurde kürzlich modernisiert. Er zeichnete sich durch viele Holzelemente (offene Träger, Panelen usw.) aus. Während des Vortrages waren 80 Personen (überwiegend mittleren Alters, hauptsächlich männlichen Geschlechts) anwesend, womit der Raum vollbesetzt war. Die Probennahmezeitpunkte waren vor dem Vortrag im Leerraum und nach ca. 1,5 h Vortrag, als die Luft deutlich schlechter wurde und die anwesenden Personen Ermüdungserscheinungen zeigten. Während des Vortrages wurden alkoholfreie Getränke gereicht.

Luftqualität:

Die Zuhörer beurteilten im Laufe der Vorträge die Luftqualität als deutlich schlechter werdend.

Fall 6: IBP-Flugzeuglabor

Probennahmebedingungen:

Die Probennahme erfolgte am 28. April 2006 im Inneren des Flugzeuglabors (A320 Kabine, Baseline). Anwesend waren ca. 50 Personen (alters-/ geschlechtgemischt). Die Lüftung lief. Die Probennahme erfolgte für die massenspektrometrischen Analysen zu vier verschiedenen Zeitpunkten. Die Raumblindwerte wurden kurz vor dem Boarding gesammelt. Zwei Probennahmezeitpunkte für die VOC-Analyse waren vor dem Service von Speisen. Die beiden anderen Zeitpunkte waren während des Verzehrs von Speisen und Getränke, sowie kurz danach. Die Probennahmen für die olfaktometrischen Messungen erfolgten vor und nach dem Essen.

Luftqualität:

Die Luftqualität wurde als schlecht beurteilt. Während des Essens und danach waren die Essensgerüche deutlich wahrnehmbar und wurden von den anwesenden Personen als eher störend beurteilt.

Fall 7: Vorlesung im Hörsaal

Probennahmebedinungen:

Es wurde am 26. Juni 2006 ein Hörsaal beprobt. Der Hörsaal war mit ca. 60 Personen zur Hälfte besetzt (Studenten ca. 25 Jahre, geschlechtgemischt), nahm während des Vorlesungszeitraums auf ca. 40 Personen ab. Während der Vorlesung lief ständig die Lüftung. Die Probennahmen erfolgten vorher für die Blindprobe, sowie zu unterschiedlichen Zeiten der Vorlesung. Während der Veranstaltung standen an wenigen Plätzen Kaffeetassen.

Luftqualität:

Die Luftqualität war durchgängig gleich schlecht. Der Leerraum zeigte bereits eine schlechte Luftqualität. Die Effektivität der Lüftung wurde von alle Befragten als dürftig beurteilt.

Fall 8: Unterricht in einem Gymnasium

Probennahmebediungen:

Es wurde am 19. Juli 2006 ein Klassenzimmer untersucht, welches mit 34 Personen (hauptsächlich Schüler 14 – 16 Jahre) sehr voll besetzt war. Da die Außentemperaturen sehr hoch waren, wurden die Fenster geöffnet. Die Fensterlüftung war an der Türseite (Probennahmeort) nicht wahrzunehmen. Die Probennahmen erfolgten vorher, sowie zu zwei unterschiedlichen Zeitpunkten während der Unterrichtsstunde und danach.

Luftqualität:

Die Luftqualität wurde im Laufe des Unterrichts als zunehmend schlechter werdend beurteilt. Zudem wurde die Aufmerksamkeit und Leistungsfähigkeit der Schüler zunehmend schlechter. Sie zeigten deutliche Ermüdungserscheinungen.

Fall 9: **Betriebsratssitzung**

Probennahmebedinungen:

Während der Betriebsratssitzung am 31. Aug. 2006 wurden Luftproben genommen. Es waren 6 Personen anwesend (alters-/ geschlechtgemischt). Die Probennahme erfolgte vorher, sowie zu zwei Zeitpunkten in der Mitte und gegen Ende des Treffens. Die Außentemperaturen waren relativ hoch. Die Raumeinflüsse waren sehr stark, da es sich um einen neu renovierten Raum mit schmutzabweisendem Teppich handelte, der chemische Verbindungen aus der Raumluft adsorbieren konnte (Senkeneffekt). Die Fenster waren durchwegs geschlossen.

Luftqualität:

Die Luftqualität wurde trotz relativ hoher Außentemperaturen und geschlossener Fenster als durchgängig gut bewertet.

Fall 10: **Abteilungsbesprechung**

Probennahmebedingungen:

Die Probennahme erfolgte am 5. Sept. 2006 in einem Büroraum, der mit 14 Personen (geschlechtgemischt, 25 bis 38 Jahre) sehr voll besetzt war. Die Fenster waren geschlossen. Die Außentemperaturen waren relativ warm. Sonst waren keine weiteren Einflüsse zu verzeichnen. Probennahmezeitpunkte waren kurz vor dem Treffen im frisch belüfteten Büroraum und nach ca. 1 h Zusammenkunft.

Luftqualität:

Die Luftqualität wurde zunehmend als schlecht aber nicht als einschläfernd empfunden.

Fall 11: **Unterricht in einer Grundschule**

Probennahmebedingungen:

Es wurde am 27. Sept. 2006 ein Klassenzimmer mit Grundschülern beprobt (17 Schüler ca. 9 bis 10 Jahre und drei Erwachsene/ geschlechtgemischt). Das Klassenzimmer war relativ voll besetzt, die Lüftung lief schwach. In dem Raum waren sehr viele Grünpflanzen. In der 1. Unterrichtsstunde wurden mehr Stillarbeitsphasen durchgeführt, in der 2. Unterrichtsphase war mehr Aktivität (Bewegung) von den Schülern gefordert.

Luftqualität:

Die Schüler beurteilten die Luftqualität als zunehmend schlecht.

Fall 12: Einweihung Helmut-Künzelsaal (IBP)

Probennahmebedingungen:

Die Probennahme erfolgte am 13. Okt. 2006 in einem neu errichteten Vortragsraum. Er zeichnet sich durch Einsatz sehr vieler Holzelemente (Panelen, offene Träger) aus. Da der Tag relativ warm war, wurden einige Fenster geöffnet. Während der Veranstaltung waren ca. 60 Personen (alters-/ geschlechtgemischt) anwesend. Der Raum war damit voll besetzt. Die Probennahmen erfolgten kurz vor der Veranstaltung im Leerraum und während der Vorträge (ca. 1 h nach Beginn). Es wurden alkoholfreie Getränke und Kaffee ausgeschenkt. Im Nebenraum wurde ein Buffet aufgebaut, dessen Gerüche schwach in den Raum strömten.

Luftqualität:

Die Luftqualität wurde als durchgängig gut empfunden.

Fall 13: Vortrag im Helmut-Künzelsaal (IBP)

Probennahmebedingungen:

Die Probennahme erfolgte am 24. Okt. 2006 zu einer Veranstaltung, die im selben Raum stattfand wie Fall 12. Die Fenster waren geschlossen, jedoch lief die Lüftung schwach. Es waren ca. 60 Personen, überwiegend männlich, mittleren Alters anwesend. Der Raum war damit nahezu vollbesetzt.

Die Blindprobe wurde kurz vor Beginn der Veranstaltung im frisch gelüfteten Leerraum gezogen.

Luftqualität:

Die Luftqualität wurde als zunehmend schlecht beurteilt.

Fall 14: Büro im Cargo-Bereich eines Flughafens

Probennahmebedingungen:

Beprobt wurde am 9. Nov. 2006 ein relativ großer Büroraum am Flughafen. Dieser Raum zeichnet sich durch eine sehr hohe Fluktuation aus. Im Laufe der Probennahme waren zwischen 2 und 12 Personen anwesend (2 weibliche, 10 männliche Personen, altersgemischt). Eine Phase zeichnete sich durch geringere Fluktuation aus, bis maximal 4 Personen, und eine Phase höherer Fluktuation bis 12 Personen. In der Phase der höheren Fluktuation wurde auch häufiger die Tür geöffnet, wodurch im geringen Maße ein Luftwechsel stattfand.

Der Leerraum wurde vor Dienstbeginn im frisch gelüfteten Zustand beprobt.

Luftqualität:

Die Luftqualität wurde als durchgängig schlecht beurteilt. Sie war nur bei geöffnetem Fenster erträglich.

II.B - 2.3.3.3 Fallstudien zur Quantifizierung humaninduzierter Makrokomponenten und Identifizierung weiterer anthropogener Geruchsstoffe in vollbesetzten Räumen – Block 2 (Fälle 15 bis 27)

Die Probennahmen erfolgten entlang einer chronologischen Abfolge. Soweit die Bedingungen es zuließen, wurde zu Beginn der Veranstaltungen eine Blindprobe im frisch belüfteten und äquilibrierten Leerraum gezogen. Die Ereignisse innerhalb der einzelnen Probennahmen wurden dokumentiert und im Anschluss mit den Quantifizierungsergebnissen und Geruchsintensitäten korreliert.

Fall 15: Tagungsraum in einem Hotel

Probennahmebedingungen:

Die Probennahme erfolgte über eine zweitägige Veranstaltung am 22./23. Mai 2007. Der Tagungsraum (ca. 60m²) war holzgetäfelt, eine Verbindungstüre führte in den Speisesaal. Es waren zwischen 32 und 36 Personen (alters- und geschlechtsgemischt) anwesend. Während der Veranstaltung wurden alkoholfreie Getränke und Kaffee gereicht.

Der zweite Veranstaltungstag war sehr heiß. Eine Türe ins Freie wurde zeitweise geöffnet.

Luftqualität:

Sie wurde im Laufe der Veranstaltungen zunehmend schlechter

Probennahme-zeitpunkte	Ereignisse
22.05.07 08:00	Raumblindwert
22.05.07 14:00	geschlossener Raum, 32 Personen
22.05.07 14:50	geschlossener Raum, 32 Personen
23.05.07 09:00	Tür ins Freie offen, 36 Personen
23.05.07 09:45	Tür ins Freie offen, 36 Personen
23.05.07 11:10	Tür ins Freie offen, 36 Personen
23.05.07 12:35	Raum geleert

Fall 16: Betriebsversammlung im Künzelsaal (IBP)

Probennahmebedingungen:

Die Probennahme erfolgte 22.06.2007 im selben Saal des Falles 12. Es waren 70 Personen (alters- und geschlechtsgemischt) anwesend. Einige Fenster waren ständig leicht gekippt. Manche Personen führten Kaffeetassen mit sich.

Luftqualität:

Die Raumluftqualität wurde während der Veranstaltung zunehmend schlechter.

Probennahme-zeitpunkte	Ereignisse
09:15	Raumblindwert
10:00	Fenster gekippt, wenig Kaffeegeruch
10:30	Fenster gekippt, Fluktuation
11:00	Fenster gekippt
11:30	Raum leert sich
12:00	Raum leer

Fall 17: Kochereignis in einer Betriebskantine

Probennahmebedingungen:

Die Probennahme erfolgte am 19.07.2007 in der Küche (ca. 50 m²) einer Betriebskantine. Es waren 5 weibliche Personen anwesend. Ein Fenster war leicht gekippt. Gemessen wurde über drei Intervalle: von 8:30 bis 11: Uhr reine Kochaktivität, 11:30 bis 12:30 Essensausgabe (Anzahl der speisenden Personen ca. 100 im Nebenraum der Küche), ab 12:30 Reinigung.

Luftqualität:

In der Küche war es warm und stickig. Es gab aber wenig Geruchsbelästigung durch die Speisenzubereitung.

Probennahme-zeitpunkte	Ereignisse
08:30	Marinieren, Fleisch in Ofen, Frittieren
09:00	Frittieren, Fleisch im Ofen
09:30	Obst zubereiten, Fleisch im Ofen
10:00	Fleisch im Ofen, Abfüllen von Ketchup
10:30	Zitrusduft, Fleisch im Ofen
11:00	Frittieren, Fleisch im Ofen
11:30	Essensausgabe an Ausgabefenster
12:00	außerhalb Mittagessen
12:30	Schließen des Ausgabefensters
13:00	Entsorgung der Speisenreste
13:30	Entsorgung der Speisenreste, Reinigung der Kantine

Fall 18: Damentoilette

Probennahmebedingungen:

Die Probennahme erfolgte am 02.08.2007 in einem Toilettenraum. Dieser war zweigeteilt in die eigentliche Toilette (ca. 5 m^2) und einem Waschraum davor (ca. 5 m^2). Das Fenster war geschlossen. Der Probennahmeort war im Waschraum vor der Toilette.

Luftqualität:

Die Luft wurde als verbraucht aber gut bezeichnet. Es waren kaum typische Toilettengerüche wahrnehmbar. Mit der Zeit nahm ein Seifengeruch deutlich zu.

Probennahme-zeitpunkte	Ereignisse
09:42	2 Toilettengänge
10:12	2 Toilettengänge
10:42	3 Toilettengänge
11:12	kein Toilettengang
11:42	4 Toilettengänge
12:12	2 Toilettengänge

Fall 19: Kochereignis in der IBP Institutsküche

Probennahmebedingungen:

Die Probennahme erfolgte am 08.08.2007 in der IBP Institutsküche (ca. 50 m²). Es wurde Fleisch in der Pfanne zubereitet. Die Probennahme erfolgte unmittelbar in der Nähe der Dunstabzughaube. Es waren zwischen 10 und 20 Personen (alters- und geschlechtsgemischt) anwesend.

Luftqualität:

Die Luft wurde zunehmend schlechter. Zudem stiegen Brat- und Essensgerüche deutlich an.

Probennahme-zeitpunkte	Ereignisse
11:34	Raumblindwert
12:00	20 Personen, Grillen und Braten von Fleisch
12:20	20 Personen, Kartoffeln kochen
12:40	10 Personen, Braten von Fleisch
13:05	10 Personen, Braten von Fleisch, Bohnen kochen
13:25	Raum leert sich

Fall 20: Biologie Büro

Probennahmebedingungen:

Die Probennahme erfolgte am 09.08.2007 in einem Büroraum (12 m²) neben einem Mikrobiologielabor. Es war zunächst eine Person anwesend, das Fenster war gekippt. Danach füllte sich der Raum mit insgesamt drei Personen, das Fenster wurde geschlossen.

Luftqualität:

Die Luftqualität wurde als zunehmend schlechter werdend beurteilt.

Probennahme-zeitpunkte	Ereignisse
12:35	Fenster offen, 1 Person
13:05	Fenster geschlossen, 3 Personen
13:35	Fenster geschlossen, 3 Personen
14:05	Fenster geschlossen, 3 Personen
14:35	Fenster geschlossen, 3 Personen
15:05	Fenster geschlossen, 3 Personen

Fall 21: Herrentoilette 1

Probennahmebedingungen:

Die Probennahme erfolgte am 14.08.2007 in einem Toilettenraum mit zwei Toiletten (ca. 6 m²) und vorgelagertem Waschraum (ca. 6 m²). Die Fenster waren geschlossen. Die Tür zum Waschraum war ständig offen. Der Probennahmeort war im Waschraum.

Luftqualität:

Die Luft wurde als verbraucht bezeichnet. Typische Toilettengerüche waren nur schwach wahrnehmbar. Eine automatische Lüftungsanlage lief auf sehr niedrigem Niveau.

Probennahme-zeitpunkte	Ereignisse
09:20	Raum leer, Fenster offen
09:50	kein Toilettengang
10:25	1 Toilettengang
10:51	1 Toilettengang
11:22	2 Toilettengänge

11:53	4 Toilettengänge

Fall 22: Projektbesprechung in einem Büroraum

Probennahmebedingungen:

Die Probennahme erfolgte am 08.01.2008 in einem 15 m² großen Büroraum. Die Fenster waren geschossen. Insgesamt waren zwischen einer und 5 Personen anwesend.

Luftqualität:

Die Luftqualität wurde zunehmend schlechter.

Probennahme-zeitpunkte	Ereignisse
13:04	Raumblindwert
14:29	Raum füllt sich, 4 Personen
14:51	Service von Kaffee, 5 Personen
15:12	4 bis 5 Personen
15:33	4 Personen
15:55	4 Personen
16:17	Service von Kaffee, 4 Personen
16:38	Raum leer sich
16:59	Raum leer, kurze Fensterlüftung
17:23	1 Person

Fall 23: Turnhalle

Probennahmebedingungen:

Die Probennahme erfolgte am 28.01.2008 in einer ca. 600 m² großen (ca. 5 m Höhe) Turnhalle. Zuvor liefen bereits Sportveranstaltungen. Die eigentliche Probennahe erfolgte während einer Judo-Veranstaltung in der 16 Kinder und zwei Trainer, sowie zwei Personen des IBP anwesend waren.

Luftqualität:

Aufgrund vorheriger Sportveranstaltungen konnte kaum gelüftet werden (nur kurzzeitige Zwischenlüftung möglich. Die Raumluftqualität war von Anfang an schlecht, wurde aber aufgrund sehr heftiger sportlicher Aktivitäten im Laufe der Veranstaltung noch schlechter.

Probennahme-zeitpunkte	Ereignisse
16:31	relativer Raumblindwert
16:55	Raum füllt sich, Mattenaufbau
17:16	Sport (Warmlauf, Ringen)
17:37	Trinkpause, auffallend trockene Luft, Augen brennen
17:58	hohe sportliche Aktivität, schlechte Luft
18:19	Pause, Tür offen, deutlicher Luftzug wahrnehmbar
18:40	hohe Fluktuation (häufiges Türöffnen), schlechte Luft
19:01	Sport (Ringen), schlechte Luft
19:22	Sport und kurze Trinkpause, extrem schlechte Luft
19:45	geringe Fluktuation und Sport, schlechte Luft
20:06	Stretching, schlechte Luft

Fall 24: Kochereignis in einer Werkstattküche

Probennahmebedingungen:

Die Probennahme erfolgte am 14.03.2008 in einer Küche (ca. 15 m²) neben einer Metallwerkstatt. Während des Kochens waren zwischen einer und 3 Personen anwesend. Zum Mittagessen waren 7 Personen anwesend.

Luftqualität:

Es waren deutliche Brat- und Kochgerüche wahrnehmbar.

Probennahme-zeitpunkte	Ereignisse
11:07	Raumblindwert
11:30	Hackfleisch zubereiten, deutlicher Zwiebelgeruch, Fluktuation
11:51	Hackfleisch zubereiten, deutlicher Zwiebelgeruch, Fluktuation
12:13	Salat vorbereiten, Braten, Fluktuation
12:34	Braten, Kochen, deutlicher Bratengeruch, Fluktuation
12:56	Mittagessen, vollbesetzt
13:18	Mittagessen, vollbesetzt

Fall 25: Herrentoilette 2

Probennahme:

Die Probennahe erfolgte am 22.04.2008 in demselben Toilettenraum wie Fall 21. Der Fall war in nahezu allen Bedingungen gleich, unterschied sich jedoch hinsichtlich eines Parameters. Es erfolgte zusätzlich eine Raumbeduftung mit einem Raumparfüm (Geruchsqualität „Winterfrisch“).

Luftqualität:

Die Luft wurde trotz Raumparfüm als stickig bezeichnet. Teilweise waren typische Toilettengerüche wahrnehmbar.

Probennahme-zeitpunkte	Ereignisse
12:50	Raumblindwert
13:12	1 Toilettengang
13:33	leichter Toilettengeruch
13:54	4 Toilettengänge
14:20	2 Toilettengänge
14:41	3 Toilettengänge
15:03	leichter Toilettengeruch, 3 Toilettengänge
15:26	1 Toilettengang
15:50	3 Toilettengänge

Fall 26: Berufsschule

Probennahme:

Die Probennahme erfolgte am 13.03.2009 in einem Unterrichtsraum (ca. 50 m²) einer Berufsschule. Insgesamt waren 38 Personen (geschlechtsgemischt) anwesend. Im Laufe des Unterrichts ereignete sich bis auf vereinzelten Verzehr von Obst oder Getränken nicht viel.

Luftqualität:

Ab Zeitpunkt der Raumbesetzung wurde die Luftqualität sehr schnell schlecht.

Probennahme-zeitpunkte	Ereignisse
08:00	Raumblindwert
08:30	vollbesetzt
09:00	vollbesetzt
09:30	vollbesetzt
10:00	vollbesetzt

Fall 27: Kochereignis in einer Bauernhofküche

Probennahme:

Die Probennahme erfolgte am 23.03.2009 in einer historischen Bauernhofküche. Während des Kochens waren zwischen zwei und 5 Personen anwesend. Zum Mittagessen füllte sich der Raum mit 11 Personen. Der Raum wurde erst ganz zum Schluss gelüftet.

Dieser Fall diente zur abschließenden Bewertung beider Metalloxidsensoren (IAQ-100 von AppliedSensor GmbH und schwefelselektiver Sensor des IBP)

Luftqualität:

Der Raum wies trotz vorherigem Lüften bereits zu Beginn eine geruchliche Grundlast auf, da der Raum über Jahrzehnte hinweg mit einem Holzofen betrieben wurde.

Probennahme-zeitpunkt	Ereignisse
09:27	frisch belüfteter Raum, Fleisch anbraten, abwechselnd zwischen 2 und 5 Personen anwesend
09:47	Kohl putzen, schneiden, Fleisch im Ofen, Rotweinaufguss
10:15	Kohl dünsten
10:35	Kartoffeln schälen, kochen, Zitronen abreiben
10:56	Zitronen auspressen, Orangensaft erhitzen, Dessert zubereiten
11:20	Kohl würzen, Kartoffeln pürieren
11:45	Kartoffelteig mit Gewürzen vermengen und zu Brätlingen verarbeiten, anbraten
12:05	Fleisch aus Ofen, Sauce zubereiten
12:27	abschließende Würzung, Raum füllt sich mit 11 Personen
12:48	Mittagessen
13:09	Dessert wird serviert
13:39	Ende Mittagessen, Fenster wird geöffnet

II.B – 2.4 Analytik der humaninduzierten Makrokomponenten

II.B – 2.4.1 Identifizierung humaninduzierter Makrokomponenten

Zur Bestimmung der humaninduzierten Makrokomponenten wurden VOCs bestimmt, die in so hohen Konzentrationen/ Gehalten vorlagen, dass sie gaschromatographisch-massenspektrometrisch detektiert werden konnten. Üblicherweise waren das Substanzen, die in Konzentrationen größer 1 bis 10 µg/m³ (häufig > 100 µg/m³) vorlagen.

II.B – 2.4.1.1 Hypothese

Aufgrund von früheren Studien zur Atemluftanalyse und Emissionen der Haut (siehe Kapitel II.B – 2.1.1 und II.B – 2.1.2) konnten zwar einige anthropogene Substanzen prognostiziert werden, die sich in der Umgebungsluft wiederfinden sollten, doch war bis dato nicht klar, ob sie potent genug waren die Qualität der Innenraumluft deutlich zu beeinflussen.

Außerdem war nicht bekannt, ob die Humanemittenten nicht auch identisch waren mit den Emissionen der Innenraumausstattungen, das heißt, ob es überhaupt einen signifikanten Substanzunterschied zwischen Innenraumemissionen und humaninduzierten Substanzen gab. Einzige bekannte Ausnahmen waren das CO_2 und das Aceton.

Es wurde vermutet, dass sich höher konzentrierte, organische Substanzen aus der menschlichen Atemluft in der Raumluft wiederfinden lassen, als da wären Aceton, Isopren, Ethanol, Methanol und Pentan (*vgl. Kapitel II.B – 2.1.1.2 Quantitative Zusammensetzung der menschlichen Atemluft, Tabelle2: Emissionen in der menschlichen Atemluft*). Die Hautemittenten lagen in sehr geringen Konzentrationen vor. Diesbezüglich wurde vermutet, dass sie kaum zu finden waren. Einen Beweis für diese Vermutung gab es bis zur vorliegenden Studie nicht.

Die Methode um den menschlichen Einfluss in Innenräumen aufzuklären, wurde der Atemluftanalyse entliehen. Es fand eine Subtraktion der gemessenen VOCs des frisch belüfteten und äquilibrierten Leerraums (Raumblindwert) von den VOCs des hochfrequentierten, vollbesetzten Raumes statt. Durch statistische Auswertungen wurde der menschliche Einfluss gekennzeichnet.

II.B – 2.4.1.2 Analyse der Innenraumluft von Leerräumen

Um den menschlichen Einfluss herausstellen zu können, fand zunächst eine Analyse der Emissionen der Innenraumausstattung statt. Soweit es die Organisation der Realfälle erlaubte, wurden die Leerräume vor den Veranstaltungen beprobt. Dazu wurden sie frisch belüftet, die Fenster geschlossen und der Raum für eine gewisse Zeit äquilibriert (mind. ½ Stunde) um ein Gleichgewicht zwischen Innenraumluft und Emissionen der Innenraumausstattung wieder herzustellen. Die VOCs des Gleichgewichtszustandes stellten das Hintergrundrauschen des Raumes (Blindprobe) dar.

Frühere, nicht repräsentative Studien gaben ein paar Hinweise auf die Größenordnungen der vorhandenen VOC-Belastungen in Innenräumen (*Lebensministerium 2009*). Gefunden wurden Substanzen aus den unterschiedlichsten funktionellen Gruppen. Die größten Gruppen bildeten aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe, sowie Glycolether. Daneben wurden aber auch chlorierte Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone, Ester, Terpene, Aldehyde und Siloxane identifiziert. Die mengenmäßigen Größenordnungen einzelne Innenraumkomponenten waren im kleinen ppb-Bereich (ca. 1 bis 50 µg/m³) angegeben, d.h. das Grundrauschen sollte erwartungsgemäß gering sein.

In *Tabelle 4* sind die identifizierten Innenraumemissionen der Leerräume für die Fälle 1 bis 14 angegeben. Die meisten der identifizierten Substanzen lagen für den unbesetzten Zustand in viel geringeren Konzentrationen vor als im vollbesetzten, humaninduzierten Zustand. Ein paar Substanzen erwiesen sich später als hoch signifikant für menschlichen Einfluss. Ihr gelegentliches Vorkommen in Leerräumen lässt sich dadurch erklären, dass es sich bei allen Fällen um Räume handelte, die der täglichen Nutzung unterlagen. Eine gewisse Anreicherung durch vorhergehende Humanemissionen konnten also nicht verhindert werden. Dazu hätten die Räume vollkommen von menschlichen Einflüssen „sterilisiert" sein müssen, wie es unter Laborbedingungen möglich gewesen wäre. Dies war aber aufgrund der Intention der vorliegenden Studie nicht notwendig, da die vorherige Nutzung der Räume ebenfalls zum Grundrauschen zählte. Wichtig war es den für die einzelnen Räume optimalen Lüftungsstatus als Blindwert zu erreichen.

In einigen wenigen Fällen zeigten manche Substanzen im Leerraum höhere Konzentrationen als während des Nutzungsfalls, bzw. verschwanden durch den menschlichen Einfluss vollständig. Dies galt vor allem für die Verbindungen Hexanal, 2-Butanon, 2-Ethylhexanol, Butylacetat und Pentan. Diese Substanzen sind als klassische Bauproduktemissionen bekannt (*Horn et al. 2007*).

Tabelle 4: Fall 1 bis 14 VOC der Leerräume (Raumblindwerte)

Verbindung	**Fall** [a]														**Gesamt-vorkommen RBW** [b]	**Konz.-Maximum im RBW** [c]
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**		
Isopren	○	○	○	○	○	○	●	○	○	○	○	○	○		13	**1**
Limonen	○	○	○	○		○	●	○		○	○	●	○	○	12	**2**
Hexanal	○	○	●				●	○	○	○	○	●	○	○	11	**3**
Decanal	○	○	○	○		○	○		○	○		●	○	○	11	**1**
Nonanal	○	○	○	○		○	○		○	○	○	●		○	11	**1**
Toluol					●	○	○	○	○	○	○	●	○	○	10	**2**
Aceton	○			○			○	○	○	○	○	○	○	○	10	
Essigsäure	○				○		○	●	○	○	○	○	●		9	**2**
Ethylbenzol						○	○	○	○	○	○	●	○	○	9	**1**
α-Pinen	○			○		○			○	○	○	●	○	○	9	**1**
o-Xylol						○	○	○	○	○	○	●	○	○	9	**1**
m-/p-Xylol						○	○	○	○	○	○	●	○	○	9	**1**
2-Butanon		○	○		○			●	○			●	●	○	8	**3**
2-Ethylhexanol	○	●	●				○	●		○	○			○	8	**3**
Ethanol	●			○		○		○	○		○		○	○	8	**1**
Butylacetat	●			○					○		○	●	●	●	7	**4**
Styrol						○	●			○	○	●	○	○	7	**2**
Eucalyptol	●			○				○			○		○	●	6	**2**
3-Caren	○								○		○	●	○	○	6	**1**
Pentan		●			●		●	●			○				5	**4**
β-Pinen									○		○	●	○	○	5	**1**
Octanal	○								○			●	○	○	5	**1**
1-Butanol								●	○	○					3	**1**
6-Methyl-5-hepten-2-on	○			○		○									3	
Methoxypropanol					○					○	○				3	
Butoxyethanol								●			○				2	**1**

N-Methylpyrrolidon												●	○		2	**1**
Methylpentan					●										1	**1**
Nonan					●										1	**1**
Ethylacetat									○						1	
Furfural											○				1	
Isopropanol										○					1	
Linalool											○				1	
p-Menth3-on											○				1	
Methylisobutylketon													○		1	
Pentanal										○					1	
Propandiol											○				1	

a) Substanz im Leerraum vorhanden: ○ gleich oder niedriger konzentriert als im vollbesetzten Raum, ● deutlich höher konzentriert als im vollbesetzten Raum

b) Anzahl der Fälle in denen Substanz bereits im Leerraum (RBW – Raumblindwert) vorhanden ist

c) Anzahl der Fälle in denen Substanz im Leerraum (RBW) höher konzentriert ist als im vollbesetzten Raum, d.h. Substanz nimmt im vollbesetzten Zustand ab

II.B – 2.4.2.3 Analyse der vollbesetzten Räume

Zunächst wurden alle neu gebildeten Makrokomponenten in den Einzelereignissen 1 bis 14 identifiziert. Die einzelnen Verbindungen wurden statistisch über alle Ereignisse hinweg erfasst und deren Signifikanz für die Anwesenheit von Personen bestimmt (*siehe Tabelle 5*).

Es traten bei den Ereignissen sehr viele Verbindungen auf, die als Einzelereignisse gedeutet werden konnten, bzw. nicht im direkten Zusammenhang mit menschlicher Anwesenheit standen, sondern damit vergesellschaftet waren (z.B. intensive Parfüms, Speisen und Getränke). So können beispielsweise sehr viele Terpene (z.B. β-Pinen, Linalool, p-Menth-3-en) und höherkettige Alkohole (z.B. Butoxyethanol, 1-Butanol) auf Raumeinflüsse wie Holzvertäfelungen oder Grünpflanzen zurückgeführt werden. Auch kann das verstärkte Auftreten von offensichtlichen Materialemissionen, wie Toluol, Xylol oder 2-Ethylhexanol, auf erhöhte Raumemission durch leicht erhöhte Temperatur bei der Anwesenheit von vielen Personen gedeutet werden. Offensichtlich wird dieser indirekte Einfluss anhand des Falls 2, welcher in *Diagramm 2* dargestellt ist. Hier wurden Gletschereisbonbons verteilt, was sich sehr deutlich sowohl geruchlich als auch massenspektrometrisch nachweisen ließ. Die größte Signalintensität zeigten die dementsprechenden Aromastoffe 2- und 3-Methylbutylacetat.

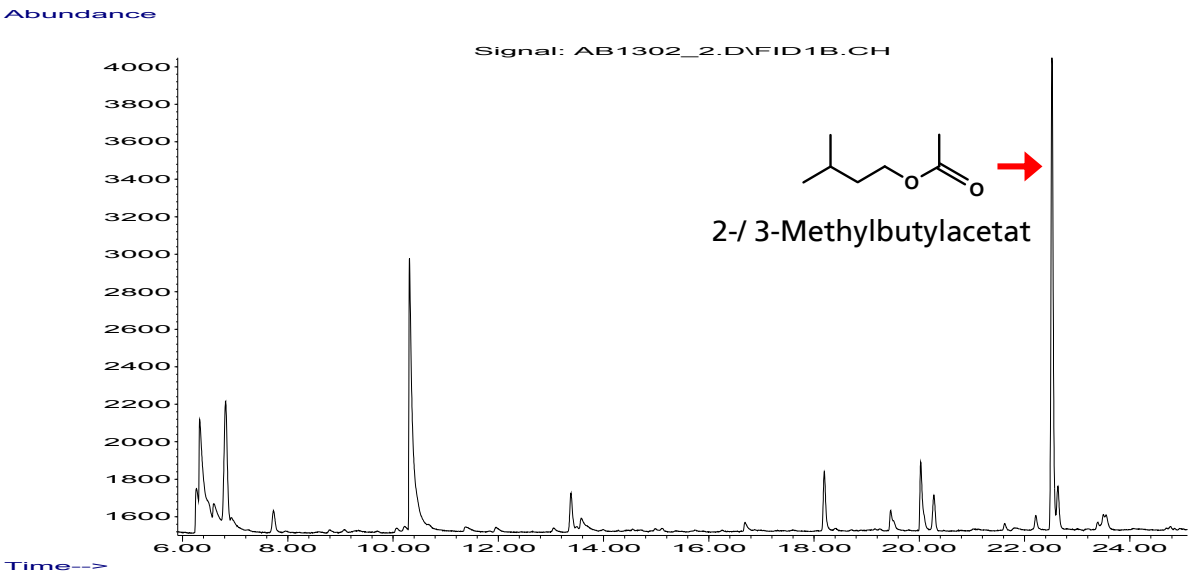


Diagramm 2: GC-MS-Lauf des Falls 2 – Projektbesprechung im vollbesetzten Hermann-Reiher-Saal (IBP)

Da es sich um höchst unterschiedliche Ereignisse hinsichtlich der Zusammensetzung, Anzahl und Geschlecht der anwesenden Personen, dem Ausmaß der Fluktuation und Lüftungsraten, sowie den Umgebungstemperaturen handelte, variierten auch die Emissionen stark. Trotzdem ließen sich einige Verbindungen manifestieren, die nahezu über allen Ereignissen gleich waren. Anhand der Anzahl des

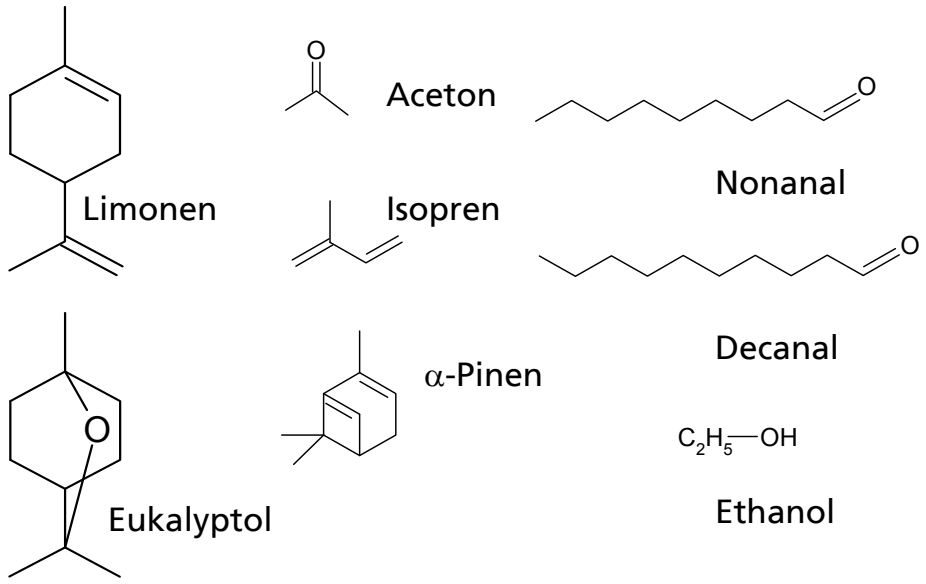
Vorkommens und der maximal erreichbaren Anzahl (statistisch max. richtige Antworten) wurde die Signifikanz der Verbindungen für die menschliche Anwesenheit anhand des Signifikanzniveaus bestimmt.

Die Grenzen der einzelnen zugeordneten Signifikanzniveaus sind abhängig von der maximal möglichen Anzahl richtiger Antworten. Für die vorliegenden 14 Ereignisse kann somit eine Verbindung als signifikant für die Anwesenheit von Personen betrachtet werden, wenn sie in mindestens 9 Fällen aufgetreten ist. Für mindestens 11 Fälle kann die Verbindung sogar als hochsignifikant bezeichnet werden.

Nach dieser Definition ergaben sich 9 Verbindungen, die mit der Anwesenheit von Menschen korrelierten: Eukalyptol, Hexanal und -Pinen zeigten signifikante Werte; Aceton, Isopren, Decanal, Ethanol, Limonen und Nonanal waren hoch signifikant.

Die pauschale Korrelationsaussage ist jedoch kritisch zu sehen. Hexanal korrelierte per Definition mit dem anthropogenen Einfluss, doch tritt Hexanal auch verstärkt in höheren Konzentrationen in Leerräumen auf. Die tatsächliche Herkunft von Hexanal kann also nicht abschließend geklärt werden. Die Validität für Hexanal als Humanemittent ist somit nicht gegeben.

Die Strukturen der signifikanten (und validierten), humaninduzierten Makrokomponenten sind in den *Formeln 5* angegeben.



Formel 5: Signifikante, humaninduzierte Makrokomponenten

Die Herkunft von Aceton, Isopren und Ethanol ließen sich, wie in der Einleitung bereits erwähnt, eindeutig aus der Atemluft ableiten. Die anderen Substanzen konnten teilweise aus der Atemtätigkeit oder durch Respiration und Transpiration der Haut stammen.

Beachtet werden muss auch, dass die gemessenen Substanzen nur im Rahmen des gegebenen Kulturraumes stellvertretend waren. Einige Substanzen, wie z.B. Limonen und Eukalyptol, müssen nicht notwendigerweise auf metabolistische Herkunft zurückführbar sein. Vielmehr konnten sie auch, wie es in der westlichen Welt üblich ist, durch den flächendeckenden Einsatz von Aromastoffen in Drogerieartikeln und Kosmetika (Deos, Weichspüler, Shampoos) von den Personen in die Raumluft abgegeben werden.

Anschließend an diese signifikanten Substanzen grenzte ein Bereich mit Verbindungen, welche relativ häufig auftraten (in der Hälfte aller Fälle). Diese Substanzen waren durchweg als klassische Bauproduktemissionen bekannt. Ihr intensiveres Auftreten kann durch sekundären, menschlichen Einfluss erklärt werden, wie die Steigerung der Temperatur und Feuchte durch eine hohe Anzahl an Personen.

Die Luftqualität der gemessenen Einzelereignisse wurde unterschiedlich bewertet. 11 Ereignisse zeigten eine deutlich schlechter werdende Luftqualität (Fälle 1-6, 8, 10, 11, 13, 14), ein Ereignis zeigte eine unverändert schlechte Luftqualität, d.h. der Leerraum wurde bereits als unangenehm bewertet (Fall 7), zwei Ereignisse zeigten eine gute Luftqualität (Fälle 9, 12).

Besonders auffällig war der Fall 12 – die Einweihung eines neu errichteten Saals. Nahezu alle Substanzen nahmen im vollbesetzten Zustand ab. Es war auch einer der wenigen Fälle in denen die Luftqualität als durchwegs gut beurteilt wurde. Der Raum zeichnete sich durch seine Innenraumelemente und den Lüftungsstatus aus. Durch eine nach oben hin offene Bauweise (Sichtdachstuhl) und viele als angenehm riechend empfundene Holzelemente, sowie häufiges Öffnen der Fenster wurde eine optimale Belüftung und Raumluftqualität erreicht, trotz eines relativ warmen Tages und vieler anwesender Personen.

Die gute Luftqualität von Fall 9 – die Betriebsratsitzung – kann auf den ersten Blick nicht erklärt werden, da die Anzahl der identifizierten Verbindungen sehr hoch war. Anhand der Einzelauswertungen der MS-Signalintensitäten unterschied sich der Fall jedoch deutlich von den Fällen mit schlechter Luftqualität. Die Zunahme der einzelnen Verbindungen im vollbesetzten Raum fiel im Vergleich zum Leerraum nur sehr moderat aus (nur 1- bis 1,5-fach höher, im Vergleich dazu mind. 2- bis 10-fach höher für schlechte Luftqualität). Charakteristisch für diesen Raum war die neue Einrichtung des Raumes mit einem schmutzabweisenden Teppich, der vermutlich Senkeneffekte der VOCs trotz Vollbesetzung und eines relativ warmen Tages bewirkte.

Der Fall zeigt sehr deutlich, dass für eine abschließende Bewertung des menschlichen Einflusses auf die Innenraumluftqualität die Quantifizierung der Humanemittenten im Innenraum nötig ist.

Das alleinige Auftreten einer der signifikanten, humaninduzierten Verbindungen in der Raumluft kann nicht als Hinweis für schlechter werdende Luftqualität aufgrund menschlicher Aktivitäten gewertet werden. Vielmehr können nur das gemeinsame Auftreten mehrerer Makrokomponenten zusammen und deren deutliche quantitative Zunahme den tatsächlichen Einfluss kennzeichnen.

Tabelle 5: Fall 1 bis 14 Identifizierungen der humaninduzierten Makrokomponenten

Verbindung	Fall [a]														Gesamt-vorkommen [b]	Signifikanz-niveau α [c]
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14		
Aceton	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	14	0,1 %
Isopren	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	13	0,1 %
Decanal	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+		+	+	12	0,1 %
Ethanol		+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	12	0,1 %
Limonen	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+		+	+	12	0,1 %
Nonanal	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+		+	+	12	0,1 %
Eukalyptol		+	+	+	+	+		+		+	+	+			9	5 %
Hexanal [d]	+	+				+		+	+	+	+		+	+	9	5 %
α-Pinen	+		+	+		+		+	+	+	+			+	9	5 %
2-Butanon	+	+	+		+	+	+			+				+	8	n.s.
Butylacetat		+	+	+		+	+	+	+		+				8	n.s.
Ethylbenzol						+	+	+	+	+	+		+	+	8	n.s.
Toluol						+	+	+	+	+	+		+	+	8	n.s.
o-Xylol						+	+	+	+	+	+		+	+	8	n.s.
m-/p-Xylol						+	+	+	+	+	+		+	+	8	n.s.
Essigsäure	+				+	+	+		+	+	+				7	n.s.
2-Ethyl-1-hexanol	+					+	+		+	+	+			+	7	n.s.
3-Caren	+		+						+		+		+	+	6	n.s.
6-Methyl-5-hepten-2-on	+	+		+		+		+		+					6	n.s.
Styrol						+				+	+	+	+	+	6	n.s.
Octanal	+								+				+	+	4	n.s.
β-Pinen						+				+	+			+	4	n.s.
1-Butanol	+								+	+					3	n.s.
Butoxyethanol	+										+			+	3	n.s.
Ethylacetat			+			+			+						3	n.s.
Methoxypropanol					+					+	+				3	n.s.
Methylisobutylketon				+					+				+		3	n.s.

2,3-Butandion							+	+							2	n.s.
Furfural							+				+				2	n.s.
Pentanal	+									+					2	n.s.
Butandiol	+														1	n.s.
cis-Caran		+													1	n.s.
Diisopropylketon	+														1	n.s.
Dimethyltrisulfid			+												1	n.s.
Isopropanol										+					1	n.s.
Linalool											+				1	n.s.
Menthol						+									1	n.s.
p-Menth-3-on											+				1	n.s.
2-Methylbutylacetat		+													1	n.s.
3-Methylbutylacetat		+													1	n.s.
Propandiol											+				1	n.s.
Tetrachlorethan	+														1	n.s.

a) + Substanz im vollbesetzten Raum höher konzentriert als im Leerraum

b) Anzahl der Fällen in denen Substanz im Vergleich zu Leerraum zugenommen hat

c) Signifikanzniveau bezogen auf max. 14 richtige Antworten: $\geq$ „9“ α 5 % (die Verbindung ist für die Anwesenheit von Personen signifikant), $\geq$ „10“ α 1 %, $\geq$ „11“ α 0,1 % (die Verbindung ist für die Anwesenheit von Personen hoch signifikant), n.s. nicht signifikant

d) Hexanal ist per Definition signifikant für die Anwesenheit von Personen, aber auch für sonstige nicht näher definierte Ereignisse (siehe Tabelle Leerraum), d.h. die Verbindung ist für die Anwesenheit von Personen nicht valide

II.B – 2.4.2 Quantifizierung

Als Basis für die Quantifizierung dienten die Erkenntnisse der Identifizierung. Es wurden die 8 signifikanten, anthropogenen Substanzen – Aceton, Isopren, Ethanol, Limonen, α-Pinen, Eukalyptol, Nonanal und Decanal – für weitere Fälle 15 bis 26 quantifiziert, sowie die TVOC-Gehalte (total volatile organic compounds, Gesamtemissionen an VOCs) der Fälle 1 bis 25 (alle Fälle der Identifizierung, Fall 15 bis 25 der Quantifizierung) bestimmt.

II.B -2.4.2.1 Bestimmung der TVOC-Werte

In einigen Diskussionen werden die Gesamtemissionen an VOCs als Leitparameter zur Messung der Inneraumluftqualität sowohl in Konkurrenz als auch in Korrelation zu CO_2 herangezogen. Laut *Umweltbundesamt (2008)* gibt es Richtwerte für die Konzentration an TVOCs in Innenräumen. Eine Ad-Hoc-Kommission überarbeitete die bestehende Richtlinie (*Seifert 1999*) hinsichtlich der Beurteilung des Lüftungsstatus und der Raumluftqualität in Schulgebäuden und empfahl 5 Stufen der Raumluftbewertung:

Stufe 1: Die hygienischen Unbedenklichkeitsgrenzen für die Innenräume liegt demzufolge bei TVOC-Werten < 0,3 mg/m³.

Stufe 2: Bis 1 mg/m³ ist es ebenfalls noch unbedenklich, jedoch besteht ein erhöhter Lüftungsbedarf.

Stufe 3: 1 bis 3 mg/m³ sind hygienisch auffällig, jedoch für einen begrenzten Zeitraum tolerabel (weniger als 12 Monate Aufenthalt).

Stufe 4: Bei 3 bis 10 mg/m³ ist der Raum maximal einen Monat mit erhöhter Lüftung nutzbar.

Stufe 5: Ab 10 bis 25 mg/m³ ist die Raumluftqualität nicht akzeptabel und nur vorübergehend bei verstärkter Lüftung zu nutzen.

Grenzwert: Werte größer 25 mg/m³ sind nicht mehr tolerabel, da neurotoxische Reaktionen auftreten.

Die Bestimmung der TVOC-Werte wurde an die Methode gemäß Norm *DIN ISO 16000-6:2004* angelehnt. Darin werden alle VOCs bestimmt, die auf TENAX adsorbiert und mittels einer unpolaren (HP5-) Chromatographiesäule in einem GC-FID-System (Gaschromatograph gekoppelt mit Flammenionisationsdetektor) bestimmt werden. Für eine Aussage, ob die Innenraumbelastung über den Grenzen liegt, werden alle gemessenen VOCs innerhalb des Intervalls von Hexan bis Octadecan erfasst.

Das Prinzip der Messung wurde in der vorliegenden Studie angewendet. Jedoch fand eine Modifikation hinsichtlich der Erfassung sehr leicht flüchtiger organischer Verbindungen (very volatile organic compounds, VVOC) statt.

Das Gesamtintegral über die gemessen Massenspektren aller VOCs bis zum Octadecan wurde sowohl für die Raumblindwerte als auch für alle Ereignisse im hochfrequentierten Zustand bestimmt. Darin eingeschlossen waren alle VVOCs, die mittels TENAX adsorbiert wurden und kleinere Retensionszeiten als Hexan aufwiesen. Dies stellte eine Erweiterung der Norm dar, die erst bei der Retentionszeit von Hexan mit dem Flächenintergral beginnt. Da sich jedoch zeigte, dass vor allem die Verbindungen mit kleineren Retentionszeiten als Hexan (Aceton, Ethanol, Isopren) für die Bewertung der Raumluftqualität wichtig waren, wurde das Intervall auf alle messbaren VVOCs erweitert.

Es muss in diesem Zusammenhang ganz klar herausgestellt werden, dass aufgrund der Messmethode die TVOC-Werte in den meisten Fällen deutlich über den laut Norm tolerierbaren Grenzen lagen. Doch ist dies nicht auf unzulässige Emissionen in den Räumen zurückzuführen, sondern lediglich auf die Intervallerweiterung zur Bestimmung des Flächenintegrals.

Die TVOC-Werte wurden stets parallel zu den eigentlichen Messungen für die Fälle 1 bis 25 bestimmt (*siehe Tabelle 6*). Im letzten Fall wurde auf eine Bestimmung aus zwei Gründen verzichtet. Erstens zeigte sich mit Hilfe der ersten 25 Fälle ein statistisch verifizierbarer Trend. Zweitens fand kurz vor Messung des Falls 26 eine instrumentelle Systemumstellung des GC-FID-Systems statt, die eine Vergleichbarkeit der Fälle hinsichtlich der TVOC-Messung nicht mehr zuließ. Da Fall 26 jedoch hauptsächlich dazu diente, die neu entwickelten Metalloxidsensoren zu spezifizieren, konnte auf dessen TVOC-Werte verzichtet werden.

Die Anzahl der TVOC-Werte für die einzelnen Fälle variierte wegen der Gesamtzahl der Messzeitpunkte. Für die Fälle 1 bis 14 lagen deutlich weniger Messzeitpunkte vor als für die Fälle 15 bis 25, da die ersten Fälle der Identifizierung wichtiger, humaninduzierter Makrokomponenten dienten und nur die auffälligen Ereignisse einer deutlichen Luftqualitätsänderung detektiert wurden.

Der zweite Block diente der quantitativen Dokumentation eines chronologischen Verlaufs der Makrokomponenten in Korrelation mit den darin eingeschlossenen Ereignissen, sowie der Korrelation mit den Signalen der zu entwickelnden Metalloxidsensoren.

TVOC-Werte des ersten Blocks (Fälle 1 bis 14)

Zunächst wurden die Fälle 1 bis 14 betrachtet, bei denen ein klarer Unterschied in den Probennahmebedingungen lag. Es wurde deutlich zwischen unbesetzten, frisch belüfteten Räumen (Raumblindwerte) und vollbesetzten, hochfrequentierten Räumen unterschieden, d.h. man hatte entweder den Zustand 0 ohne Nutzung oder den Zustand 1 volle Belastung durch Innenraum- und Humanemissionen.

Anhand der Gesamtintegrale der einzelnen Ereignisse im Vergleich zu den Blindwerten war ein gewisser Trend zur Zunahme der TVOC-Gehalte durch menschlichen Einfluss erkennbar, der jedoch nicht notwendigerweise immer Bedingung war. Es traten Fälle auf, bei denen der Raumblindwert deutlich höher lag als im vollbesetzten Raum (Fälle 5, 7, 8, 12). Hier kann nur vermutet werden, dass andere Raumeinflüsse in den Leerräumen dominierten, z.B. in neu (renovierten) Räumen oder frisch gereinigten Räumen, oder aber dass die Emissionen, die von Außen durch Belüftung zugeführt wurden, höher waren als im Innenraum.

Ebenso korrelierte eine gute Luftqualität nicht notwendigerweise mit einer Abnahme an TVOC-Gehalten. Dies wird deutlich, wenn man die Fälle 9 und 12 vergleicht. In beiden Fällen wurde die Luftqualität als durchgängig gut beurteilt. In Fall 12 zeigte sich auch eine starke Abnahme der TVOC-Gehalte im Laufe der Veranstaltung. Im Fall 9 jedoch nahmen die TVOC-Werte sehr stark zu.

Anhand der Grundlasten in den Räumen zeigte sich ebenfalls keine Korrelation von Luftqualität und TVOC-Werten. Es wurden sowohl Räume hoher als auch niedriger Grundlast mit einer schlechten Luftqualität bewertet. Umgekehrt wurden Räume mit gut bewertet, die durchgängig hohe Emissionswerte zeigten.

Fall 6 (IBP-Fluglabor) demonstriert sehr anschaulich, dass ein Ereignis, welches aufgrund der Wahrnehmung starker Geruchseindrücke eigentlich hohe TVOC-Gehalte vermuten ließ - nämlich der Verzehr von Speisen - das Gegenteil bewirkte. Um 10 Uhr (Probennahmezeitpunkt 3) wurden den Flugzeuginsassen Speisen serviert. Es wurde auch über störende Essensgerüche geklagt. Die Geruchsemissionen hielten sich bis zum Ende des Fluges (ca. 13 Uhr) penetrant im Flugzeug. Die TVOC-Gehalte indes sanken deutlich ab dem Zeitpunkt der Essenseinnahme.

TVOC-Werte des zweiten Blocks (Fälle 15 bis 25)

Die Fälle 15 bis 25 müssen im Einzelnen betrachtet werden, da sich innerhalb der Fälle die Ereignisse änderten. Hier wurden gezielt Fälle ausgewählt/ konstruiert, bei denen eine schlechte Luftqualität zu erwarten war. Diese Prämissen bewiesen sich im Laufe der Veranstaltungen für fast alle Fälle.

Für Fall 15, der Tagung im Hotel, wurden die Proben über zwei Tage gesammelt. Es fand an jedem Tag vor Beginn der Veranstaltung eine Probennahme im frisch belüfteten, äquilibrierten Leerraum statt. Die Raumblindwerte waren an beiden Tagen nahezu identisch (Probe 0 - 281 µg/m³, Probe 3 - 259 µg/m³), d.h. der Raumblindwert konnte bestätigt werden. Am ersten Tag wurde im geschlossenen Raum gemessen. Die TVOC-Werte stiegen deutlich an. Am zweiten Tag wurde aufgrund des sehr warmen Tages bei geöffnetem Fenster gemessen. Hier blieben die TVOC-Werte am Morgen, wo die Tagestemperatur noch gemäßigt war, im niedrigen Bereich, stiegen dann aber mit zunehmender Tageshitze. Der TVOC-Gehalt korrelierte hier deutlich mit der Raumbesetzung und den Tagestemperaturen.

Im Fall 16, der Betriebsversammlung, war der Raumblindwert bereits recht hoch. Da es sich um einen neu gebauten Vortragsraum handelte, emittierte die Innenraumausstattung noch per se. Trotz gekipptem Fenster stiegen die TVOC-Werte mit zunehmender Raumbesetzung und sanken wieder während der Raum sich leerte. Der vollständig verlassene Raum zeigte sogar niedrigere Emissionswerte als der Raumblindwert. Dies war auf die geöffneten Fenster zurückzuführen. Hier korrelierte der TVOC-Gehalt mit der Raumbesetztung.

Der Fall 17, das Kochen in einer Betriebskantine mit Essensausgabe, zeigte ein widersprüchliches Verhalten. Während das Essen zubereitet wurde, nahmen die TVOC-Belastungen des Raumes deutlich zu. Am höchsten waren sie während der Frittiervorgänge und des Schälens von Orangen. Beim Orangenschälen waren die Belastungen durch Zitrusdüfte im Raum sehr hoch, diese wurden aber aufgrund der Geruchsqualität als nicht störend empfunden. Viel auffälliger aber war der Zeitpunkt der Essensausgabe. Die Luftqualität verbesserte sich schlagartig durch Öffnen des Ausgabefensters, da ein leichter Luftzug in die Küche strömte. Die TVOC-Werte hingegen stiegen sehr stark an. Eine Korrelation von TVOC und Luftqualität konnte nicht festgestellt werden.

In der Damentoilette, Fall 18, änderte sich die Luftqualität kaum. Es wurden trotz geschlossenem Fenster kaum typische Toilettendüfte wahrgenommen. Lediglich ein leichter Seifengeruch breitete sich aus. Die Luftqualität wurde als verbraucht aber gut bewertet. Die TVOC-Gehalte waren durchgängig niedrig. Hier korrelierte ein niedriger TVOC-Gehalt mit einer relativ guten Luftqualität.

Während des ersten Kochevents, dem Braten und Grillen von Fleisch – Fall 19, war der Raumblindwert zwar niedriger als während des Kochens. Er stieg jedoch nur moderat an, obwohl die Kochaktivitäten

sehr heftig waren und sich ein sehr störender Bratgeruch entwickelte. Eine Korrelation konnte hier also auch nur eingeschränkt festgestellt werden.

Im Fall 20, der Messung in einem engen Büroraum, war bei niedriger Raumbesetzung und geöffnetem Fenster der TVOC-Gehalt extrem niedrig. Er stieg bei höherer Raumbesetzung und geschlossenem Fenster nur moderat an. Die Luftqualität hingegen wurde deutlich schlechter. Auch hier korrelierten TVOC und Luftqualität kaum.

Bei der Messung auf der ersten Herrentoilette (Fall 21) schwankten die TVOC-Wert fast durchwegs um 1100 µg/m³, unabhängig davon, ob es sich um den frisch belüfteten Leerraum oder um Toilettengänge handelte. Auch hier konnte keine Korrelation festgestellt werden.

Während des Vortrages im Fall 22 stieg der TVOC-Wert deutlich mit zunehmender Vortragsdauer. Es handelte sich um einen sehr kleinen, bereits mit wenigen Leuten vollbesetzten Raum. Es wurde Kaffee gereicht. Die Raumluftqualität wurde deutlich schlechter. Mit Verlassen des Raumes und kurzzeitiger Fensterlüftung sank der TVOC-Wert bis nahezu an den Raumblindwert. Hier korrelieren TVOC und dauerhafte Vollbesetzung.

Der Fall 23, die Probennahme in der Turnhalle, erwies sich hinsichtlich der Erfassung eines Raumblindwertes schwierig, da die Halle vor dem Messintervall ebenfalls durchgängig genutzt wurde. Der Raumblindwert war als solcher nicht zu werten. Der 5. Messpunkt kann als Raumblindwert angesehen werden, da hier eine Lüftung durch Öffnung der Türe stattfand. Die Lüftung war jedoch nicht ausreichend genug um niedrigere Emissionswerte zu erhalten. Insgesamt fällt auf, dass die TVOC-Werte sehr hoch waren. Sie korrelierten sehr gut mit einer intensiven körperlichen Anstrengung der Turner. Die extreme Höhe der Werte an sich kam vermutlich auch durch mangelnde Lüftung und somit Anreicherung der TVOCs aus den vorhergehenden Veranstaltungen zustande.

Während des zweiten Kochevents Fall 24 in einer Werkstattküche korrelierte der TVOC-Wert mit einer intensiven Kochaktivität, dem Braten von Fleisch. Der nachfolgende Verzehr hingegen führte zu niedrigeren Werten. Dieses Verhalten stand im Widerspruch zu Fall 19, dem ersten Kochevent. Im ersten Fall zeigte die Kochaktivität kaum eine Erhöhung der TVOC-Werte an. Das unterschiedliche Verhalten kann lediglich darauf zurückgeführt werden, dass beim Kochen in der Werkstattküche weitere Raumeinflüsse eine Rolle spielten, die durch Temperatur und Feuchte vom Kochgut freigesetzt wurden. Eine Interpretation der Einflüsse auf die TVOC-Werte war demzufolge sehr schwierig.

Im Fall 25 der Messung in der zweiten Herrentoilette streuten die TVOC-Werte auffallend. Eine Tendenz hinsichtlich der Häufigkeit von Toilettengängen war nicht ersichtlich. Sie waren insgesamt deutlich höher als im Fall 21. Es handelte sich in beiden Fällen um denselben Probenahmeort, d.h. es musste ein Unterschied von erster zu zweiter

Messung vorhanden sein. Der auffallendste Unterschied war, dass im vorliegenden Fall 25 Duftöle aufgestellt wurden. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass der Raum kurz vorher geputzt wurde und noch Reste der Reinigungsmittel in der Raumluft vorhanden waren. Unabhängig von der eigentlichen Ursache, kann darüber spekuliert werden, dass eher nicht-humaninduzierte Einflüsse für die TVOC-Werte verantwortlich waren.

Fazit

Der TVOC-Gehalt ist also weniger ein Kennzeichen für die Luftqualität an sich. Er ist im eingeschränkten Maß ein Wert für die Raumbesetzung durch Individuen und für den Lüftungsstatus. Die Grenzen dabei lagen jedoch in Ereignissen, in denen aufgrund von sehr deutlich wahrnehmbaren Geruchsbelästigungen eine schlechte Luftqualität entstand, wie dem Kochen oder Verzehr von Speisen und Getränken. In fast allen genannten Ereignissen mit starker Geruchsentwicklung zeigte sich keine nachvollziehbare Korrelation zwischen steigendem TVOC-Wert und schlechter Luftqualität.

Ganz deutlich erwies sich der TVOC-Gehalt aber als Messgröße für die vom Menschen unbeeinflussten Raumemissionen der Innenraumausstattung und weiterer Emissionsquellen wie Putzmittel, Pflanzen, belastete Außenluft. Je neuer der Raum war, umso höhere Grundlasten wies er auf.

Die Humanemissionen wirkten sich erst auf den TVOC-Gehalt aus, wenn deren Konzentrationen deutlich höher lagen als die der Raumeinflüsse.

Eine generelle Regel, die besagt, dass menschliche Emissionen auch die Gehalte an TVOC in vollbesetzten Räumen steigen lassen, kann somit nicht abgeleitet werden!

Tabelle 6: TVOC-Werte aller Ereignisse der Fälle 1 bis 25

Fall		Konzentrationen [µg/m³]										
Nr.	Probennahmezeitpunkte	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Schlafzimmer (-) [b)]	301	411									
2	Projektbesprechung 1 (-)	203	344									
3	Projektbesprechung 2 (-)	203	403									
4	Weinkontor (-)	244	299									
5	Ziegelwerk (-)	585	533									
6	Flugzeug (-)	146	922	369	219	153	150					
7	Hörsaal (-)	232	209	198								
8	Gymnasium (-)	304	144	243								
9	Betriebsrat (+)	972	1824	1418								
10	Abteilungsbesprechung	265	478									
11	Grundschule (-)	674	957	1257								
12	Saaleinweihung (+)	3210	1838									
13	Handwerkskammer (-)	2220	2931	2935								
14	Cargo-Büro (-)	347	394	402								
15	Tagungsraum im Hotel [c)]	281	666	646	259	347	536	702	873			
16	Betriebsversammlung	931	1103	1167	1167	830	418					
17	Kantine	628	903	1006	818	1092	1295	1571	1124	1219	1043	1010
18	Damentoilette	634	598	656	694	621	645					
19	Kochgruppe	1053	1181	1217	1119	1086	1130					
20	Büro	1165	1172	1215	1266	1268	1278					
21	Herrentoilette 1	1084	1070	1079	1115	1271	1130					
22	PTJ Vortrag	1801	4614	4612	4494	4805	4931	6512	5793	2087	2254	
23	Turnhalle [d)]	6693	6443	6046	7319	7260	4094	6025	7652	7462	7721	8251
24	Kochevent private Küche	1423	2898	3099	4747	5891	4315	1563				
25	Herrentoilette 2	1503	1469	1875	2035	2322	1979	2426	1876	2233		

a) „0“ Raumblindwerte, „1“ bis max. „10“ voll besetzte Räume

b) in Klammern angegebenen Zeichen entsprechen Luftqualitätsbewertungen: + gute Luftqualität, - schlechte Luftqualität

c) Fall 15: Probennahmezeitpunkte 0 bis 2 entspricht Tag 1, 3 bis 7 entspricht Tag 2, d.h. Probennahmenzeitpunkt 3 ist weiterer Raumblindwert

d) Fall 23: Raumblindwert nicht reliabel, da Halle vor Event durchgängig für sportliche Aktivitäten genutzt wurde. Messpunkt 5 entspricht eher Blindwert, da hier durch Türöffnung gelüftet wurde.

II.B – 2.4.2.2 Quantifizierung der Makrokomponenten

Einige mittels klassischer, instrumenteller Analytik detektierbare VOCs erwiesen sich als (hoch) signifikant für den Einfluss des Menschen auf die Raumluftqualität (Aceton, Isopren, Ethanol, α-Pinen, Limonen, Eukalyptol, Nonanal und Decanal). Sie korrelierten mit der Anwesenheit von Personen, den Aktivitäten und beeinflussten dadurch die qualitative Zusammensetzung der Innenraumluft. Die TVOC-Gehalte der Fälle, die nicht primär von der Innenraumausstattung beeinflusst waren, ließen den Schluss zu, dass auch die Konzentrationen der anthropogenen VOCs einen entscheidenden Einfluss auf die Raumluftqualität haben. Quantifiziert wurden die signifikanten, anthropogenen Substanzen in einem zweiten Block (Fall 15 bis 25 und Fall 26).

Die Substanzen ließen sich hinsichtlich ihrer Konzentrationsklassen in zwei Gruppen unterteilen. In eine Gruppe sehr hoch konzentrierter Verbindungen mit Werten von 100 bis weit über 1000 µg/m³ (ppm-Bereich) – Aceton, Isopren, Ethanol- und eine Gruppe mit relativ niedrigen Konzentrationen von ca. 1 bis max. 100 µg/m³ (ppb-Bereich) – α-Pinen, Limonen, Eukalyptol, Nonanal, Decanal. Die quantitativen Unterschiede spiegelten die Herkunft der anthropogenen Substanzen wieder. Die drei gewählten, höher konzentrierten Verbindungen waren Atemluft originär. Da diese die Haupteinflussnahme des Menschen auf die Raumluft darstellt, ist es nur konsequent, dass sie sich auch in hohen Konzentrationen wiederfinden ließen. Die fünf niedriger konzentrierten Verbindungen stammten nur zu einem geringen Teil aus respiratorischen Vorgängen, viel mehr jedoch von Vorgängen auf der Hautoberfläche (Perspiration, Transpiration, Sekretion und mikrobieller Abbau von Zellbestandteilen und Lipiden), bzw. von Kosmetika und Weichspülern. Da deren Einfluss hinsichtlich der Absonderung von gasförmigen Stoffen sehr beschränkt ist, ließen sich diese Substanzen auch nur im geringeren Maße in der Umgebungsluft wiederfinden.

Die humaninduzierten Verbindungen verhielten sich bis auf markante Einzelevents in der Tendenz ähnlich. Daher wird der Fokus der Gesamtbetrachtung hauptsächlich auf die drei hoch konzentrierten Verbindungen Aceton, Isopren, Ethanol gelegt (*siehe Tabelle 7 bis 9*). Die detaillierten Werte aller Komponenten sind dem Anhang zu entnehmen (*Siehe Anhang III.B – 1. Tabelle 22 bis 26*).

Jeder Fall besitzt eine eigene Historie (Art der Aktivitäten, Lüftungsstatus, Fluktuationsgrad, Service, usw.), deren Besonderheiten einer Einzelbetrachtung bedürften. An dieser Stelle ist es jedoch nicht möglich auf jeden einzelnen Fall explizit einzugehen. Eine Einzelbewertung der Fälle inklusive der niedriger konzentrierten Substanzen findet im Anhang statt. Hier ist es vielmehr notwendig die Gemeinsamkeiten der Fälle, respektive deren charakteristische Unterschiede herauszustellen.

Tabelle 7: Konzentrationen Ethanol in der Innenraumluft der Fälle 15 bis 26 (zweiter Block)

Fall	Konzentrationen Einzelereignisse [µg/m³]										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
15	0,00	105,66	50,17	0,94	1,30	1,78	1,32				
16	25,83	26,07	22,13	13,78	18,98	0,00					
17	53,42	35,97	50,00	77,24	48,08	32,21	47,89	33,03	45,21	40,58	24,30
18	281,00	197,00	207,50	206,88	219,50	274,50					
19	69,80	533,38	223,63	386,38	468,63	231,50					
20	78,20	78,95	271,00	965,00	707,00	459,38					
21	285,63	467,50	742,50	276,75	671,13	386,88					
22	0,93	19,59	22,76	20,87	24,58	25,98	24,53	24,68	11,17	11,97	
23	348,65	1383,84	2047,34	2427,99	2303,63	0,00	1250,20	2165,66	2057,71	1646,84	1599,06
24	63,90	250,40	258,10	321,50	274,30	779,60	846,80				
25	84,60	391,50	437,40	461,40	481,30	577,90	534,20	570,20	551,50		
26	38,02	80,44	127,38	111,47	89,41						

Tabelle 8: Konzentrationen Aceton in der Innenraumluft der Fälle 15 bis 26 (zweiter Block)

Fall	Konzentrationen Einzelereignisse [µg/m³]										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
15	0,00	153,44	141,29	9,38	10,03	53,03	9,67				
16	296,33	303,37	349,71	269,83	210,98	3,40					
17	0,69	184,72	126,08	117,25	135,20	48,77	267,61	6,73	255,04	251,86	64,16
18	252,11	274,04	257,43	269,93	267,07	309,50					
19	67,25	220,07	251,61	264,86	317,71	252,46					
20	301,18	243,68	212,57	250,96	261,82	207,18					
21	343,46	343,46	424,00	352,54	713,18	296,57					
22	0,00	224,66	314,65	281,49	360,70	348,69	349,95	370,18	7,17	8,06	
23	615,59	1649,70	1819,16	1862,70	1691,49	821,12	1756,15	1894,17	2408,12	2472,12	2629,95
24	21,90	154,70	235,90	278,30	128,10	496,40	480,70				
25	6,40	29,70	35,10	41,00	43,30	187,00	139,90	187,20	231,80		
26	0,39	44,13	61,63	67,02	53,83						

Tabelle 9: Konzentrationen Isopren in der Innenraumluft der Fälle 15 bis 26 (zweiter Block)

Fall	Konzentrationen Einzelereignisse [µgm³]										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
15	0,00	12,96	11,93	0,00	1,55	13,28	1,07				
16	37,99	57,81	80,91	58,57	43,76	0,54					
17	33,01	12,45	18,07	39,43	52,15	13,22	63,78	1,00	35,60	18,27	13,71
18	14,47	13,25	20,00	21,49	21,21	25,94					
19	8,23	14,73	21,58	20,79	7,11	9,58					
20	7,30	15,37	13,74	10,71	9,99	7,28					
21	10,71	18,74	2,73	6,69	13,21	8,74					
22	0,00	364,56	657,29	803,45	973,53	1049,62	1061,45	1069,86	0,00	0,00	
23	792,35	1774,02	2086,96	2423,70	2251,28	0,00	2309,30	2487,76	2923,46	2990,76	3264,96
24	7,40	39,20	56,10	74,20	80,50	114,90	113,70				
25	8,80	45,50	57,70	71,70	99,20	122,50	121,00	112,00	115,40		
26	2,75	16,70	43,04	45,16	36,66						

Quantitative Charakterisierung aus Sicht der Raumfunktion

Zunächst einmal lassen sich die Fälle hinsichtlich ihrer Funktion, respektive Konzentrationsverläufe einordnen. Einige Fälle wiesen eine nachvollziehbare, homogene Chronologie auf. Deren Konzentrationsverlauf zeigte eine lineare Entwicklung. Bei einigen Fällen änderte sich kaum etwas. Die Konzentrationen alternierten um einen Mittelwert (teilweise Konzentrations-Plateaus). Einige Fälle schwankten stark in ihrem Verhalten. Deren Konzentrationsverläufe schwankten ebenfalls deutlich.

Konzentrationskurven mit linearer Entwicklung

Es gab fünf Fälle (Fall 15, 16, 20, 22, 26), die eine deutlich homogene Entwicklung mit klarem Ablaufschema durchliefen, sowie einen Fall, der sich im Grad der Aktivität von den fünf Fällen unterschied, aber ebenso eine klare Chronologie aufwies (Fall 23). In den ersten fünf Fällen handelte es sich entweder um Tagungen, Vorlesungen, Unterricht oder reine Bürotätigkeit. Die Fälle zeigten eine klare Struktur – Raumblindwert, Betreten des Raumes durch Personen und Platz nehmen, Zuhören oder Schreibtischtätigkeit, und ggf. Verlassen des Raumes. Außer, dass vielleicht Kaffee oder Erfrischungsgetränke zusätzlich in den Räumen waren, änderte sich nicht viel.

Die Atemluftkomponenten zeigten dementsprechendes Verhalten. Während der Raumblindwertmessung waren sie sehr niedrig konzentriert oder kamen überhaupt nicht vor, stiegen während der Raumbesetzung kontinuierlich an und sanken bei Verlassen des Raumes und ggf. Lüftung wieder. Soweit viele Messpunkte vorlagen, zeigte sich, dass die Werte im Laufe der Veranstaltungen gegen ein Maximum konvergierten, nach Erreichung eines Maximums teilweise im geringen Maße sanken und sich danach auf hohem Niveau einpendelten. Die höchsten Konzentrationen, die hierbei erreicht wurden, schwankten je nach Fall und Substanz zwischen 50 und 1500 µg/m³. Mit Zunahme der Konzentrationen trat eine konstante Verschlechterung der Raumluftqualität ein.

Diagramm 3 verdeutlicht die lineare Entwicklung der drei ausgewählten Makrokomponenten mit zunehmender Dauer des Unterrichts im Fall 26 des vollbesetzten Klassenzimmers.

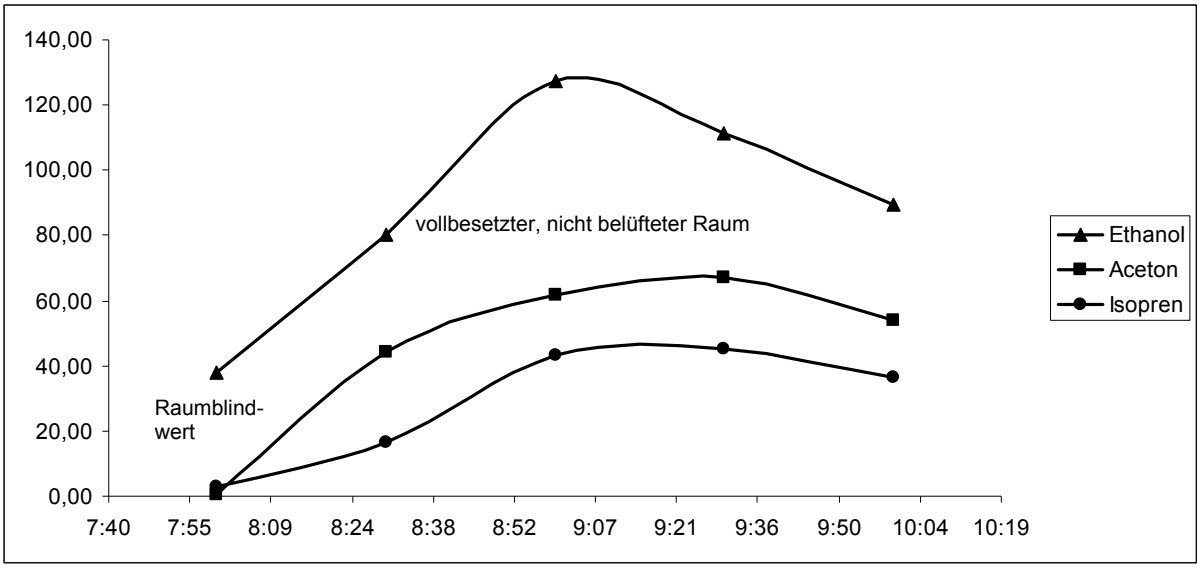


Diagramm 3: Konzentrationen von Ethanol, Aceton und Isopren im Fall 26 (Berufsschule)

Dass es offensichtlich kaum eine Grenze der Konzentrationen nach oben gab, zeigte Fall 23 in der Turnhalle, der ebenfalls einen relativ homogenen Verlauf aufwies. Wie bereits oben unter den TVOC-Messungen näher erläutert, war es schwierig einen Raumblindwert zu erhalten (vorherige Nutzung der Turnhalle). Die Konzentrationen der Substanzen begannen bereits bei einem sehr hohen Wert (zwischen 300 und 800 µg/m³ für Aceton, Isopren, Ethanol). Der Verlauf der Konzentrationskurven korrelierte ebenfalls mit dem o.g. Muster – Betreten des Raumes, kontinuierlicher Konzentrationsanstieg während der Vollbesetzung, Abnahme der Konzentration während Lüftung und Verlassen des Raumes. Hinzu trat neben der reinen Raumbesetzung noch die körperliche Anstrengung. Diese bewirkte offensichtlich verstärkte respiratorische Vorgänge (erhöhte Atmung bei körperlicher Anstrengung) und damit einhergehend, erhöhte Emissionswerte für Atemluft-VOCs und VOCs aus Schweißabsonderungen bis über 3000 µg/m³ für einzelne Verbindungen.

Konzentrationskurven mit alternierendem Verhalten

Der zweite Funktionsbereich betraf die Messungen in den Toilettenräumen. Die Raumluftqualität änderte sich in allen drei gemessen Fällen (18, 21, 25) kaum. Sie wurde als verbraucht bezeichnet, deutliche Toilettengerüche waren kaum wahrnehmbar. Da die Toiletten regelmäßig nur von einzelnen Personen besucht wurden, schwankten die Ereignisse ständig zwischen den Zuständen: leerer Raum, Tür öffnen/ schließen, Nutzung, Tür öffnen/ schließen, leerer Raum, usw. Die Konzentrationen von Aceton, Ethanol und Isopren verhielten sich ebenso. Sie alternierten mit unterschiedlichen Amplituden ständig um einen Mittelwert, bzw. bildeten ein konstantes Plateau.

Konzentrationen mit schwankendem Kurvenverhalten

Für den letzten Funktionsbereich konnte sich hinsichtlich der Ereignisse kein geregeltes Verhalten feststellen lassen. Es handelte sich um die Fälle, in denen gekocht wurde (17, 19, 24). Hier muss das Verhalten der einzelnen Substanzen explizit beleuchtet werden, wobei aufgrund der geringen Anzahl der Fälle nur Tendenzen, aber keine Regeln aufgestellt werden können.

Isopren, Aceton und Ethanol stiegen gemeinsam an, wenn sich die Räume mit Personen füllten, die zum Essen kamen. Während des Kochens selbst musste zwischen Braten von Fleisch, Erhitzen von Fett oder fettigen Lebensmitteln und sonstigen Aktivitäten unterschieden werden.

Pauschal betrachtet kann resümiert werden, dass das Braten von Fleisch eher einen Anstieg von Ethanol bewirkte, das Frittieren in Fett eher einen Anstieg von Isopren. Aceton zeigte hinsichtlich der Kochaktivitäten keine Korrelation. Sonstige Aktivitäten waren in den genannten Fällen die Zubereitung von Zitrusfrüchten oder das Putzen der Räume. Die Konzentrationen von Aceton stiegen eher mit solchen Ereignissen an. Letztlich kann für diesen Bereich kein abschließendes Kurvenverhalten für die Konzentrationen aufgezeigt werden. Das *Diagramm 4* veranschaulicht für den Fall 19 (Kochgruppe) sehr deutlich das voneinander unabhängige Verhalten der signifikanten Substanzen.

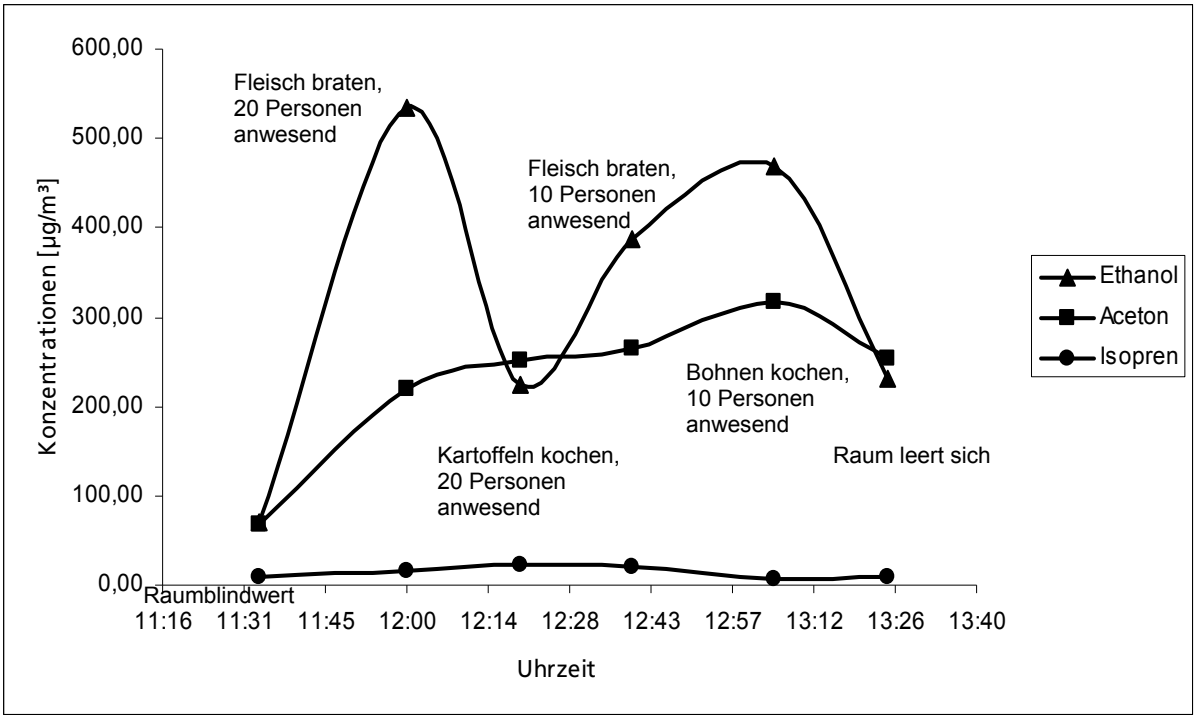


Diagramm 4: Konzentrationsverlauf von Ethanol, Aceton und Isopren im Fall 19 Kochgruppe

Da dieser Bereich sehr stark von Gerüchen beeinflusst war, korreliert die schlechte Luftqualität eher mit deren Wahrnehmung. Die Konzentrationen von Gerüchen lagen jedoch in Bereichen, die mit den üblichen klassischen Analysemethoden nicht erfassbar waren.

Fazit für die Schwellenwerte aus Sicht der Fallstruktur

Eine Korrelation aus Raumluftqualität und Konzentrationen humaninduzierter VOCs konnte also nur zufriedenstellend für die Fälle mit klarer Struktur festgestellt werden. Dies waren Fälle bei denen die Räume zunächst leer sind und sich danach mit Personen füllten. Hier korrelierten die Luftqualität und die Humanemissionen ganz klar mit zunehmender Raumbesetzung und Dauer der Veranstaltungen.

Die absoluten Konzentrationen der Emissionen spielen für die Luftqualität weniger eine Rolle, sondern die deutliche Veränderung der quantitativen Zusammensetzung der Humanemissionen. Für praktische Anwendungen heißt dies, dass es für den optimal belüfteten Leerraum ein Grundplateau gibt, welches stufenweise mit der Raumbesetzung ansteigt, also eine relative Konzentrationsänderung findet statt. Einhergehend korreliert eine schlechter werdende Raumluftqualität.

Quantitative Charakterisierung aus Sicht des Lüftungsstatus

Die Belüftung eines Raumes wurde auf verschiedenen Wegen bewirkt. Dies konnte manuell durch Öffnen von Fenstern oder Türen oder auch durch automatische Lüftungsregelung erfolgen. Eine hohe Fluktuation beeinflusste die Raumbelüftung ebenfalls, da durch ständiges Öffnen und Schließen von Türen, sowie Luftzug durch die Bewegung von Personen ein Luftwechsel stattfand.

Anhand des Lüftungsstatus konnten für jede Substanz drei Ebenen/ Schwellen der Raumluftqualität in Korrelation zu den Konzentrationen der anthropogenen VOCs definiert werden. Es wurden hierzu alle ähnlichen Einzelereignisse zusammengefasst und kategorisiert. Die drei erhaltenen Kategorien waren 1. Ereignisse, die die Raumblindwerte (optimaler Lüftungsstatus) beschrieben, 2. Ereignisse mit deutlicher Fluktuation (auch Verlassen der Räume) oder deutlichen Zwischenlüftungen und 3. Ereignisse mit vollbesetzten, nicht gelüfteten Räumen. Die Mittelwerte aller Fälle sind in *Diagramm 5* dargestellt.

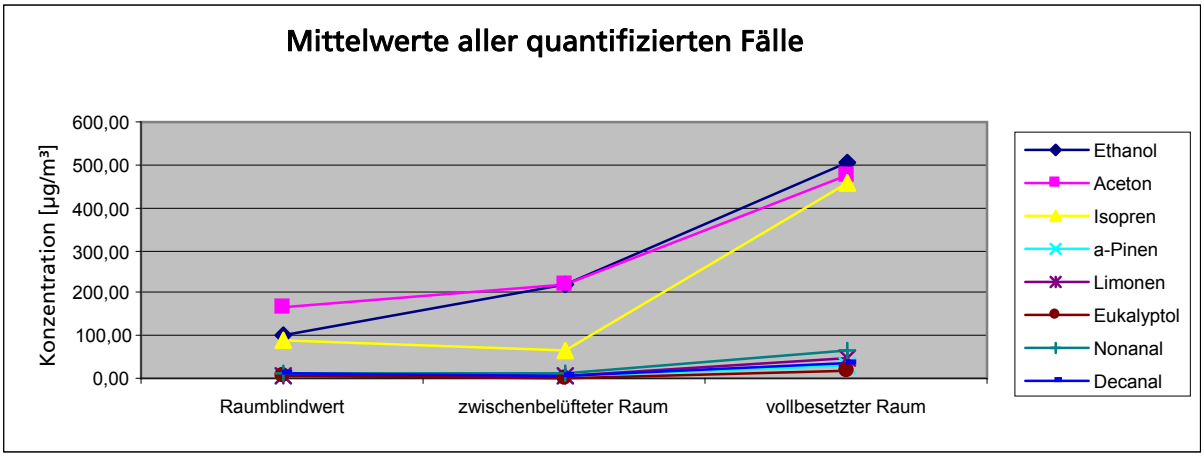


Diagramm 5: Mittelwerte der Raumblindwerte, zwischenbelüfteter Räume (durch automatische Lüftungssteuerung, kurzzeitiges Fenster-/Türenöffnen, Verlassen des Raumes, hohe Fluktuation) und vollbesetzten Räume für die Fälle 15 bis 25

Konzentrationen der Raumblindwerte

Die Raumblindwerte für die drei Hauptkomponenten Ethanol, Aceton und Isopren lagen zwischen 0 µg/m³ (nicht vorhanden) und einzelnen Werten, die teilweise höher waren als die Mittelwerte der vollbesetzten Räume (ca. 300 bis 800 µg/m³). Im Mittel lagen sie jedoch bei 100 bis 200 µg/m³ je nach Substanz. Die Standardabweichungen waren mit (+/-) 200 µg/m³ auffallend hoch. Insgesamt betrachtet wurden im Falle der Raumblindwerte für alle acht signifikanten Substanzen sehr niedrige Werte gemessen (teilweise 0 µg/m³ und knapp darüber).

Dies bestätigte noch einmal die Erkenntnis, dass diese Substanzen nicht von der Innenraumausstattung stammen konnten, sondern erst durch menschliche Emissionen hinzutraten.

Konzentrationen der lüftungsbeeinflussten Räume

Die Konzentrationen der Räume, die durch manuelle Lüftung, Verlassen des Raumes oder durch hohe Fluktuation gekennzeichnet waren, lagen im Mittel 1,5 bis 2-fach so hoch wie die des Leerraumes (bis auf Isopren). Die Schwankungsbreiten waren ähnlich der der Leerräume (+/- 200 µg/m³). Die niedrigsten, gemessenen Konzentrationen für die durch irgendeine Form der Lüftung beeinflussten Räume (Fluktuation, geöffnete Fenster, usw.) waren nahezu „Null". Dies hing jedoch stark von der Dauer des Einflusses ab.

Die höchsten, gemessenen Konzentrationen waren substanzspezifische Einzelereignisse. Isopren erreichte im Fall 22 (Projektbesprechung in kleinem Büroraum) die höchsten Konzentrationen in dem Zeitintervall, in dem der Raum verlassen wurde. Betrachtet man die zugehörigen Untersuchungen des vollbesetzten Raums, so kann nur gefolgert werden, dass sich Isopren hier sehr stark anreicherte und aufgrund der raumspezifischen Architektur kaum eine Durchlüftung beim Verlassen des Raumes stattfand. Erst mittels Fenster-Öffnung sank der Wert auf nahezu „Null".

Aceton zeigte die höchste Konzentration für einen durchlüfteten Raum im Fall 23, der Turnhalle. Hier waren jedoch die Ausgangskonzentrationen des nicht belüfteten Raumes extrem hoch, dass eine kurzzeitige Raumlüftung auch nur ein bedingtes Absinken zuließ.

Für Ethanol waren für den belüfteten Zustand die Konzentrationen im Falle der Herrentoilette (Fall 21) am höchsten. Da dies eine markante Ausnahme zu den anderen Ethanolkonzentrationen darstellt, die Ereignisse aber die gleichen waren (ständige Fluktuation), kann nur darüber spekuliert werden, ob die betreffende Person, die die Fluktuation verursachte, ein intensives Deo aufgelegt hatte.

Konzentrationen der vollbesetzten Räume

Im Mittel lagen die Konzentrationen der vollbesetzten Räume für die drei ausgewählten Substanzen um die 500 µg/m³, d.h. sie lagen ca. 3 bis 10-fach über den Raumblindwerten. Die Schwankungsbreiten waren mit Werten von 600 bis ca. 900 µg/m³ sehr groß. Die niedrigsten, gemessenen Konzentrationen waren für alle drei Substanzen teilweise nahezu „Null". Vergleicht man die Konzentrationen allerdings innerhalb einer Reihe, so zeigte sich, dass im Falle einer sehr niedrigen, substanzspezifischen Konzentration die anderen, signifikanten Verbindungen sehr hohe Konzentrationen aufwiesen.

Die höchsten, gemessenen Konzentrationen lagen im Fall 23, der Turnhalle, für Aceton, Ethanol und Isopren sogar im mehrstelligen ppb-Bereich (2000 bis 3500 µg/m³). Hier trafen die Faktoren Vollbesetzung und sehr starke körperliche Aktivität zusammen.

Fazit für die Schwellen der Luftqualitätsmessung

Absolute Werte für eine schlechte Luftqualität konnten kaum angegeben werden. Vielmehr müssen die Änderungen der Konzentrationen im Vergleich zu den Raumblindwerten betrachtet werden. Hier wird auf das „Fazit aus Sicht der Fallstruktur" verwiesen, da sich dieses erneut bestätigte.

Quantitative Schwellenwerte der humaninduzierten Makrokomponenten

Die Konzentrationen der humaninduzierten Verbindungen beeinflussen die Luftqualität ganz entscheidend. Für eine Betrachtung der Schwellenwerte einer guten/ schlechten Luftqualität war es jedoch ganz entscheidend, um welche Art von Ereignis es sich handelt. Dementsprechend konnte das Konzept der Korrelation von Ereignis und Luftqualität angewendet werden oder war nicht anwendbar.

Anwendbare Fälle: direkt proportionales Verhalten von Ereignis, Konzentration der Makrokomponenten und Luftqualität

Für klar strukturierte Fälle mit einer linearen Entwicklung, wie es beispielsweise während Tagungen, im Unterricht oder auch während Sportveranstaltungen vorkamen, entwickelten sich die Konzentrationen der anthropogenen Substanzen auch proportional mit der Chronologie. Dieses proportionale Verhalten galt für alle signifikanten Verbindungen gleichermaßen. Sie korrelierten gemeinsam mit der Luftqualität, d.h. sie zeigten ein voneinander abhängiges Verhalten, welches jedoch teilweise etwas zeitverzögert eintrat. Für spätere praktische Anwendungen ist es insofern durchaus zulässig, wenn man nur eine gut detektierbare Substanz als Zielkomponente wählt.

Das Konzept der Anwendbarkeit galt aber auch für Ereignisse mit sich ständig wiederholendem Muster, wie es während der Messung in den Toilettenräumen vorkam. Wobei hier fast ausnahmslos von einer mittleren Luftqualität gesprochen wurde, d.h. weder „gut" noch „schlecht".

Mit Hilfe der Stadien des Lüftungsstatus ließen sich für diese Ereignisse drei Plateaus beschreiben (*siehe Tabelle 10*).

- Der optimal belüftete Leerraum (frisch belüftet und äquilibriert) wird als Grundniveau mit sehr guter Luftqualität betrachtet.

- Ein Konzentrationsbereich, der ca. 1,5- bis 2-fach über dem Grundniveau liegt ist mit einer mittleren, noch akzeptablen Luftqualität vergesellschaftet.

- Konzentrationen, die ab 3-fach über dem Grundniveau liegen, korrelieren mit einer eher schlechten Luftqualität, wobei der Wert, je höher er steigt (bis 10-fach darüber), eine umso schlechtere Luftqualität bedingt. Für die praktische Anwendung kann also der Bereich der schlechten Luftqualität nochmals in mehrere Intervalle unterteilt werden (z.B. 3- bis 5-fach darüber schlechte Luftqualität, ab 5-fach sehr schlechte Luftqualität).

Tabelle 10: Konzentrationsniveaus der Luftqualität für Ereignisse mit linearer Chronologie

Luftqualität	**sehr gut**	**mittel**	**schlecht**	**sehr schlecht**
Status	optimal belüfteter Leerraum	vollbesetzter, belüfteter Raum, hohe Fluktuation (Luftzug) oder kürzlich geleerter Raum	vollbesetzter, nicht belüfteter Raum mit normalem Nutzerverhalten	vollbesetzter, nicht belüfteter Raum mit zusätzlichen Belastungen (Dauer der Veranstaltung, körperliche Anstrengung)
Konzentrations-niveau	Grundniveau „0“	1,5- bis 2-fach über Grundniveau	3- bis 5-fach über Grundniveau	ab 5-fach über Grundniveau

<u>Nicht anwendbare Fälle</u>: keine Korrelation aus Luftqualität und Makrokomponenten

Der Anwendbarkeit der Konzentrationsniveaus waren Grenzen gesetzt. Es gab Fälle mit ständig wechselnden Ereignissen, die aber auch eine schlechte Luftqualität verursachten. Konkret waren dies die Kochevents. Hier wurde die schlechte Luftqualität eindeutig durch die Kochgerüche verursacht. Die humaninduzierten Makrokomponenten verhielten sich inkonsistent. Ihre Konzentrationen schwankten ständig und unabhängig voneinander.

II.B – 2.5 Analytik der humaninduzierten Geruchsstoffe

Das Konzept der humaninduzierten Makrokomponenten zeigte deutlich auf, dass bei der Aufklärung der Luftqualität beeinflussenden Faktoren der klassischen Analyse klare Grenzen gesetzt waren. Soweit es sich um abgegrenzte Fälle mit linearer Chronologie handelte (Tagungen, Unterricht, Büroarbeit,…) und die Raumemissionen, respektive sonstige Einflüsse (Parfüm, Pflanzen, frisch geputzter Raum,…) nicht dominanter als die Humanemissionen waren, verhielten sich die Humanemissionen direkt proportional zur Luftqualität. Die Konzentrationen dieser Substanzen korrelierten zwar mit einer schlechten Luft, waren aber nicht deren alleinige Ursache.

Makrokomponenten selbst, sind nur in Ausnahmefällen, bzw. in sehr hohen Konzentrationen geruchsaktiv. Daher müssen für die Wahrnehmung einer schlechten Luftqualität noch andere Faktoren eine Rolle spielen.

Deutlich wurde dies in Fällen, in denen neben der reinen Anwesenheit von Menschen noch weitere Faktoren der menschlichen Aktivität hinzutraten, wie z.B. der Verzehr von Speisen und Getränken, Kochen, Schweiß durch körperliche Anstrengung oder die Körperhygiene. In den Fällen mit Kochaktivität wurde dies sehr deutlich, da die Quantifizierung der Makrokomponenten widersprüchliche Ergebnisse lieferte. Neben den klassischen VOCs spielten offensichtlich die geruchsaktiven Verbindungen eine wichtige Rolle.

Die Wahrnehmung von Gerüchen ist einer der rudimentärsten Sinne des Menschen. Das Geruchszentrum im Hirnstamm ist eng mit der emotionalen Wahrnehmung vernetzt, d.h. Gerüche können Gefühle beeinflussen. Dies bedeutet nicht notwendigerweise, dass angenehme Gerüche ein Wohlbefinden verursachen, im umgekehrten Fall verursachen intensive Fehlgerüche jedoch Beschwerden. Dies tritt sehr augenfällig in vollbesetzten Räumen auf, wenn Personen von außerhalb hinzutreten und die Nase rümpfen.

II.B – 2.5.1 Hypothese

Bei den Makrokomponenten ging es rein um den quantitativen Einfluss humaninduzierter Verbindungen auf die Raumluftqualität. Demzufolge waren die wichtigsten Substanzen auch Atemluft originär.

Im Falle der Geruchsstoffe treten weniger die absoluten Konzentrationen in den Vordergrund, sondern vielmehr das geruchliche Potential, d.h. die Intensität des Geruchs gegenüber einem Vergleichswert (z.B. Wahrnehmung gegenüber der Geruchsschwelle). Da Geruchsstoffe bereits in Spuren (ppb- und teilweise ppt-Bereich) riechen, wird vermutet, dass die Herkunft der Gerüche vielschichtiger ist als bei den Makrokomponenten.

Die am intensivsten, riechenden Körpersekrete sind fäkaler Natur oder stammen aus mikrobiellen Vorgängen auf der Hautoberfläche. Die Atemluft spielt dabei eine eher untergeordnete Rolle.

Zivilisatorische Einflüsse dürfen ebenfalls nicht außer Acht gelassen werden. Neben rein biochemischen Vorgängen könnten die Humanemittenten auch von Drogerieprodukten und Kosmetika stammen.

Das Spektrum der identifizierten Humangeruchsstoffe in der Umgebungsluft wird erwartungsgemäß sehr breit sein. Trotzdem lassen sich vermutlich einige Substanzen oder Substanzklassen ausmachen, die mit einer schlechten Luftqualität korrelieren, bzw. deutliche Fehlgerüche verursachen.

II.B - 2.5.2 Identifizierung anthropogener Geruchsstoffe

Während der Fälle 1 bis 14 (Block 1) wurden neben der Bildung von humaninduzierten Makrokomponenten auch geruchsaktive Substanzen aufgeklärt. Der Fokus lag hierbei auf Geruchsstoffen, die in den Leerräumen nicht oder nur in ganz geringen Geruchsintensitäten vorkamen (keine bis sehr schwache Wahrnehmung) und im vollbesetzten Raum neu gebildet wurden, bzw. sehr hohe Geruchsintensitäten entwickelten (deutliche bis sehr starke Wahrnehmung).

II.B – 2.5.2.1 Geruchsstoffe der Leerräume

In den Leerräumen trat eine Vielzahl an unterschiedlichsten Geruchsstoffen auf. Da die Innenraumausstattung, die Vorgeschichte und der Verwendungszweck der Räume jedoch völlig unterschiedlich waren, konnte keine Tendenz hinsichtlich der einzelnen Raumgerüche festgestellt werden. Daher wurde in jedem Einzelfall lediglich der geruchliche Status des Leerraumes ohne nähere Aufklärung der Geruchsstoffe ermittelt und dies als Grundrauschen für die vollbesetzten Räume herangezogen.

II.B – 2.5.2.2 Geruchsstoffe in den vollbesetzten Räumen

Zur Ermittlung neu gebildeter Geruchsstoffe während der Phase der Vollbesetzung wurden die Leerraumgerüche von den Gerüchen des vollbesetzten Raumes abgezogen. Die Geruchseindrücke wurden auf einer Skala von „0“ keine Wahrnehmung, „1“ schwache Wahrnehmung, „2“ deutliche Wahrnehmung bis „3“ sehr starke Wahrnehmung bewertet.

Einige Verbindungen waren zwar schon im Leerraum vorhanden, stiegen jedoch während der Vollbesetzung stark an. In diesen Fällen wurde der Intensitätsunterschied der beiden Zustände ermittelt (z.B. Leerraum schwache Wahrnehmung Note 1, vollbesetzter Raum deutliche Wahrnehmung Note 2 – Differenz 1). Diese Art der Anwendung ist zwar aus Sicht der Testgütekriterien nicht notwendigerweise reliabel, erwies sich aber in den vorgegebenen Fällen als durchaus praktikabel, da lediglich die Unterschiede in der Geruchswahrnehmung aufgezeigt werden sollten und keine absoluten Werte nötig waren. Außerdem konnten keine unterschiedlichen Volumina der Raumemissionen für Verdünnungsreihen gesammelt werden, da keine zeitgleiche Probennahme unterschiedlicher Volumina möglich war. Jedes Ereignis war für sich einmalig. Durch statistischen Abgleich jedoch konnten Tendenzen in der Emission von anthropogenen Geruchsstoffen aufgezeigt werden.

Alle detektierten Geruchsstoffe sind mit dem Geruchseindruck, dem Vorkommen in den verschiedenen Fällen und der jeweiligen Geruchsintensität in *Tabelle 11* angegeben.

Als signifikante Aromastoffe, die menschliche Emissionen, bzw. die Anwesenheit von Personen kennzeichnen, wurden sechs Aromastoffe identifiziert.

Tabelle 11: Entwicklung humaninduzierter Geruchsstoffe in vollbesetzten Räumen (Block 1: Fall 1 bis 14)

Geruchsstoffe	**Geruchseindruck**	**Geruchsintensitäten** [a) b)]														**Häufigkeit (X/14)**
		1 (-)	**2 (-)**	**3 (-)**	**4 (-)**	**5 (-)**	**6 (-)**	**7 (+/-)**	**8 (-)**	**9 (+)**	**10 (-)**	**11 (-)**	**12 (+)**	**13 (-)**	**14 (-)**	
gesättigte Aldehyde																
Butanal	malzig									1			2	2		**3**
Decanal	citrusartig	2	2	2		2		2								**5**
Hexanal	grasig	2	2	2	2	2	2	2	1		2	3	1	1	1	**13** [c)]
3-Methylbutanal	malzig		2	3			2	2	2	2					1	**7**
Methylpropanal	malzig						3	2	1	2	1	2	2			**7**
Nonanal	citrusartig	2						2	2	1		2	2	2	3	**8**
Octanal	citrusartig	2	3	3		2	2	1		2						**7**
Pentanal	grün					2								2		**2**
ungesättigte Aldehyde																
(E,E)-2,4-Decadienal	fettig				1	1										**2**
(Z)-4-Heptenal	verrottet			2		2	2	2	1	1		3	1		3	**9** [c)]
(E,E)-2,4-Nonandienal	fettig							1								**1**
(E,Z)-2,6-Nonadienal	gurkenartig				2	2			1		1	1			3	**6**
(E)-2-Nonenal	fettig					2	2	1				1	2	1	2	**7**
(Z)-2-Nonenal	fettig	2			1		3	2	2			1			3	**6**
(E)-2-Octenal	fettig						1	2					2			**3**
Ketone																
Aceton	frisch						3	1	2	1			2	2		**5**
2,3-Butandion	buttrig			2			1	1	2		1	2	1	2	1	**9** [c)]
(E)-6-Methyl-5-hepten-2-on	nussig, grün	2		2				2	1		2	1	1	2	2	**9** [c)]
1-Nonen-3-on	pilzig		2	2		2						1	3		1	**6**
2-Octanon	schimmlig, fruchtig				2	2	1	2		2			1	3	3	**8**
1-Octen-3-on	pilzig	1	3	2		2	2	1		1						**7**

organische Säuren																
Buttersäure und/ oder 2-Methylpropansäure	schweißig				12										2	**3**
Essigsäure	sauer	2	2			2						2			1	**5**
2-/3-Methylbuttersäure	schweißig											2		2	2	**3**
organische Schwefelverbindungen																
Diethylsulfid	kohlartig		1			1			1					1		**4**
Diethylthiophen	schweflig, verbrannt				1	2	1					2	2		1	**6**
Diisopropyldisulfid	schweflig		2		1	1										**3**
Dimethyldisulfid	knoblauchartig				2	2		1	1							**4**
Dimethyltrisulfid	knoblauchartig		3		1	1								2		**4**
Ethylpentyldisulfid	zwieblig	1														**1**
Ethylpropylsulfid	zwieblig												2	1		**2**
2-Furfurylthiol	kaffeeartig	2	2						1				2	2		**5**
Isobutylisopropyldisulfid	zwieblig	1	2		1	1										**4**
3-Methyl-2-buten-1-thiol	bierfahnenartig	2	3	2	2	2	2	1	2		1		2	2	3	**12** [c)]
2-Methyl-3-furanthiol	fleischig				2	2		1	1		1	3			3	**7**
3-(Methylthio)-propanal (Methional)	kartoffelartig		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	**13** [c)]
Ester																
Ethyl-2-methylbutanoat	fruchtig			2		2	2	2							2	**5**
Ethyl-3-methylbutanoat	fruchtig	1				1		2	2		1					**5**
Methy-2-/3-methylbutanoat	fruchtig	1	2	2	1											**4**

sonstige Verbindungen																
2-Acetyl-1-pyrrolin	röstig					2	2	2	1			2			3	**6**
1,8-Cineol (Eukalyptol)	eukalyptusartig			2	1	2	1				1	2	2	2		**8**
3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5)-furanon (Sotolon)	liebstöckelartig	2	3				3	2	2						1	**6**
2-Methoxyphenol (Guajacol)	rauchig	1	2	2					2			2	2	3		**7**

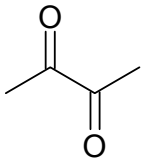
a) Fälle 1- 14: (-) unangenehm empfundene Luftqualität, (+/-) zum Blindwert unveränderte (schlechte) Luftqualität, (+) angenehm empfundene Luftqualität

b) Intensität: 1 wahrnehmbarer Unterschied zum Raumblindwert, 2 deutliche Zunahme des Geruchs, 3 sehr starke Geruchszunahme

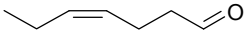
c) ▢ Signifikante Aromastoffe für menschliche Anwesenheit (Signifikanzniveau $\alpha \leq 5\%$)

Signifikante anthropogene Geruchsstoffe

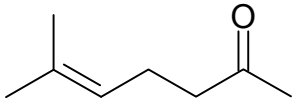
Mit jeweils 9 Ereignissen von 14 maximal erreichbaren, wurden die Verbindungen (Z)-4-Heptenal, (E)-6-Methyl-5-hepten-2-on und 2,3-Butandion identifiziert (*siehe Formeln 6*).



2,3-Butandion



(Z)-4-Heptenal



6-Methyl-5-hepten-2-on

Formel 6: Struktur signifikanter, anthropogener Geruchsstoffe

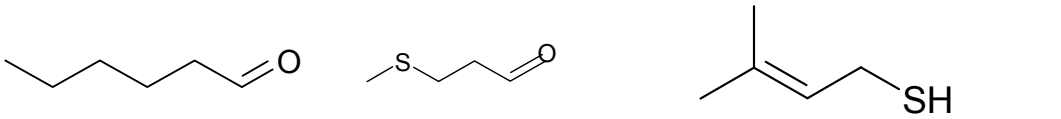
(Z)-4-Heptenal weist in geringen Konzentrationen einen sahnigen Geruch auf, wohingegen es in höheren Konzentrationen unangenehm, wie verrottetes Laub, riecht. Bisher wurde der Geruchsstoff in Milcherzeugnissen, wie Butterschmalz (*Widder, Grosch 1994*) und Käse (*Marilley, Casey 2004*), sowie Fischölen nachgewiesen (*Josephson, Lindsay 1987, Pokorny 1990*), trat jedoch meistens als Fehlaromastoff auf. Seine Bildung erklärt sich aus der Lipidperoxidation mehrfach ungesättigter Fettsäuren. Zur Diskussion stehen sowohl autoxidative Prozesse als auch biosynthetische Wege durch mikrobielle Tätigkeit. Die humanbedingte Herkunft könnte durch mikrobielle Tätigkeit auf der Hautoberfläche erklärt werden. Hautoberflächen besiedelnde Mikroorganismen sind in der Lage Lipide (hier Triglyceride, Fettsäuren) durch enzymkatalysierte Oxidation zu flüchtigen (ungesättigten) Aldehyden abzubauen.

6-Methyl-5-hepten-2-on vermittelt einen grünen, nussartigen Geruchseindruck. In der Natur fungiert es als Pheromon einiger Insektenarten. Es dient sowohl als Alarmpheromon, wie z.B. bei Spinnen (*Allan, Elgar, Capon 1996*), oder auch als Sexualpheromon (Blum, Brand 1972), wie bei Käfern (*Dickens et al. 2002*). Moskitos werden u.a. auch von in menschlichem Schweiß vorkommenden 6-Methyl-5-hepten-2-on angelockt (*Meijerink et al. 2000*).

2,3-Butandion, auch Diacetyl genannt, hat einen süßlichen, butterartigen Geruch. Somit ist es auch Bestandteil des natürlichen Buttergeruchs. Sein Vorkommen wurde beispielsweise in Butter, (*Schieberle et al. 1993*), Sauerteig (*Kirchhoff, Schieberle 2001*) und Kaffee (*Grosch 1996*) bestätigt. Gebildet wird es aus der Aldolkondensation von Acetaldehyd (als Abbauprodukt der Aminosäure Serin) und dem Pyrolyseprodukt Hydroxyacetaldehyd (als Abbauprodukt von Sacchariden; *Hofmann, Schieberle 1998*). Die Biosynthese des Geruchsstoffes lässt sich auf Kettenverlängerung (via Acetoin) und enzymatische Oxidation von Pyruvat aus dem Glucosestoffwechsel zurückführen (*Gatfield 1986*). Es konnte nachgewiesen werden, dass eine Streptokokkenart den Biosyntheseweg generiert (*Speckmann, Collins 1968*).

Hoch signifikante anthropogene Geruchsstoffe

Die Verbindungen Hexanal, Methional (3-Methylthio-propanal) und 3-Methyl-2-buten-1-thiol können mit 12, bzw. 13 Ereignissen von maximal 14 als hochsignifikant für Humanemissionen betrachtet werden (*siehe Formeln 7*).



Hexanal Methional 3-Methyl-2-buten-1-thiol

Formel 7: Struktur hoch signifikanter, anthropogener Geruchsstoffe

Hexanal, welches grün, grasig riecht, ist ein klassisches Abbauprodukt der Lipidperoxidation und weit in der Natur verbreitet (z.B. frisch geschnittenes Gras und Laub, verschiedene Früchte, Nussöle; *Belitz, Grosch 2001*). Mögliche Bildungswege (Talgproduktion) wurde bereits bei der o.g. Verbindung (Z)-4-Heptenal diskutiert.

Methional, welches kartoffelartig riecht, stammt aus dem Abbau der Aminosäure Methionin. Sein Vorkommen via nicht-enzymatischem Weg (Erhitzungsprozesse) wurde beispielsweise in gebratenem Fleisch, Tomatenmark und als Fehlaroma in Milch nachgewiesen. Die enzymatische Bildung erfolgt über Desaminierung und Decarboxylierung von Methionin mit Hilfe von Mikroorganismen. Bei der Herstellung von Wein und Bier konnte dieser Bildungsweg nachgewiesen werden (*Belitz, Grosch 2001*). Möglicherweise spielen auch beim Menschen enzymatische Prozesse durch vermehrte Mikroorganismentätigkeit (z.B. beim Abbau von Speisen) eine Rolle.

Der Fehlgeschmack von Bier beruht auf der Bildung von 3-Methyl-2-buten-1-thiol (*Schieberle, Komarek 2002*). Als Vorstufen konnten die Aminosäure Cystein und Isohumulen identifiziert werden. Da der Geruchsstoff eine extrem niedrige Geruchsschwelle besitzt (ca. 0,002 µg/m³ Luft), wird er auch in Spuren wahrgenommen. Möglicherweise spielen hierbei die kulturellen Gewohnheiten (Bier als „Grundnahrungsmittel“) eine Rolle, so dass der Geruchsstoff signifikant auftritt. Er wurde nämlich bei nahezu allen Ereignissen detektiert, bis auf zwei markante Probennahmefälle. Der erste Fall (Fall 9) wurde mit einer als gut bewerteten Luftqualität gekennzeichnet. Hier wurde ein neu renovierter Raum mit einem schmutzabweisenden Teppichboden beprobt. Der mögliche Senkeneffekt des Bodens wurde bereits diskutiert. Der zweite Fall (Fall 11) zeigte deutliche Unterschiede in der Zusammensetzung der anwesenden Personen zu den anderen Fällen. Die Probennahme fand in einer Grundschule mit Schülern des Alters 9 bis 10 statt. Hier kann noch von keinerlei Alkoholgenuss ausgegangen werden.

Geruchsschwellen der anthropogenen Geruchsstoffe

Die Geruchsschwellen dieser Substanzen sind sehr niedrig. Dies bedeutet auch, dass die Konzentrationen in denen sie vorlagen sehr gering und mit klassischen Analysemethoden kaum bestimmbar waren. In *Tabelle 12* sind die Geruchsschwellen in Luft angegeben.

Tabelle 12: Geruchsschwellen signifikanter, humaninduzierter Geruchsstoffe

Geruchsstoff	**Geruchsschwelle µg/m³ Luft**	***bibliographische Quelle***
2,3-Butandion	15-30	*Blank 1990*
(Z)-4-Heptenal	ca. 1	*eigene Untersuchungen*
Hexanal	30	*Guth 1991*
Methional	0,1-0,2	*Blank 1990*
6-Methyl-5-hepten-2-on	ca. 10	*eigene Untersuchungen*
3-Methyl-2-buten-1-thiol	<< 1	*eigene Untersuchungen*

Funktionelle Gruppen anthropogener Geruchsstoffe

Zur besseren Anschaulichkeit wurden die Geruchsstoffe nach chemischen Gruppen sortiert. Es ergaben sich 7 Hauptgruppen: gesättigte und ungesättigte Aldehyde, Ketone, schwefelhaltige Verbindungen (Thiole und Sulfide), Säuren, Ester und sonstige Geruchsstoffe.

Diese Gruppierung erschien als sinnvoll, da sich die Ereignisse zwar in den einzelnen Geruchsstoffen stark unterschieden, es sich jedoch hinsichtlich der chemischen Gruppen klare Tendenzen zeigten. Gesättigte Aldehyde, Ester und Ketonen traten in mehr oder minder allen Fällen gleichmäßig auf.

Eine als schlecht bewertete Luftqualität korreliert mit anderen funktionellen Gruppen.

Zunächst war generell das verstärkte Vorkommen von geruchsaktiven Verbindungen hinsichtlich Intensität und Anzahl. Darüber hinaus war die chemische Natur der Geruchsstoffe ausschlagebend. Eine als **schlecht bewertete Luftqualität** korrelierte hauptsächlich mit den drei chemischen Gruppen **ungesättigte Aldehyde, schwefelhaltige Verbindungen und organische Säuren**. Dabei konnten entweder eine Gruppe extrem ausgeprägt sein, z.B. Fall 5 schwefelhaltige Verbindungen (Vortrag mit 80 Personen), oder es trat ein Zusammenspiel mehrere Gruppen in Erscheinung, z.B. Fall 14 ungesättigte Aldehyde und Säuren (Raum mit hoher Fluktuation).

Fall 9 (Senkeneffekt des Teppichbodens), der durchweg mit einer als gut empfundenen Luftqualität bewertet wurde, wies generell das Merkmal des Geruchsstoffmangels auf.

Der zweite Fall, der mit einer guten Luftqualität bewertet wurde, war Fall 12. Hierbei handelte es sich um einen Vortrag mit 60 Personen, einige Fenster waren geöffnet. Von einem Mangel an Geruchsstoffen konnte in diesem Fall nicht gesprochen werden, doch zeigten sich in den als kritisch gesehenen Gruppen (ungesättigte Aldehyde, Schwefelverbindungen, Säuren) sehr wenige Geruchsstoffe, wohingegen die meisten Geruchsstoffe den Gruppen Ketonen und gesättigte Aldehyde zugeordnet werden konnten. Diese Geruchsstoffe waren zwar teilweise in hohen Intensitäten vorhanden, doch wurden deren Geruchsqualitäten eher angenehm (grün, citrusartig, pilzig, nussig) und als nicht störend empfunden.

Fazit für die Korrelation von geruchsaktiven Verbindungen mit der Luftqualität

Als **(hoch) signifikant für die Anwesenheit von Personen** wurden sechs Geruchsstoffe identifiziert, deren Herkunft aus biochemischen Vorgängen im Körper des Menschen oder der Hautoberfläche erklären lassen.

(Z)-4-Heptenal und **Hexanal** wird via mikrobiellen Lipidabbau auf der Hautoberfläche gebildet, **2,3-Butandion** aus der Biosynthese von Pyruvat im Glucosestoffwechsel.

6-Methyl-5-hepten-2-on wird mit dem menschlichen Schweiß ausgeschieden.

3-(Methylthio-)propanal (Methional) ist ein Desaminierungs- und Decarboxylierungsprodukt der Aminosäure Methionin.

Die Herkunft von **3-Methyl-2-buten-1-thiol** ist vermutlich ein kulturelles Nebenprodukt, da es Bestandteil der „Bierfahne“ ist.

Für die Beurteilung der Luftqualität war es jedoch praktikabler funktionelle Gruppe zu charakterisieren:

- **Keinen Einfluss auf die Luftqualität** hatten die Gruppen **gesättigte Aldehyde, Ketone und Ester**. Ihr Geruch wurde eher frisch und fruchtig und wird somit als angenehm empfunden.

- **Einen deutlichen Einfluss auf die Luftqualität** hatten die Gruppen ungesättigte Aldehyde, organische Schwefelverbindungen und organische Säuren. Je höher deren Geruchsintensitäten waren, umso schlechter wurde die Luftqualität

- Daneben traten einige Verbindungen auf, die sich in keiner Gruppe zusammenfassen ließen (**sonstige Verbindungen**, wie 2-Acetyl-1-pyrrolin, Eukalyptol). Sie **beeinflussen die Luftqualität nur, wenn ihre Geruchsintensitäten extrem hoch** und somit als störend empfunden wurden.

II.B - 2.5.3 Geruchsaktive Verbindungen in Fällen unterschiedlicher Raumnutzung des zweiten Blocks (Fall 15 bis 26)

In einem weiteren Schritt wurde der chronologische Verlauf der geruchsaktiven Stoffe für verschiedene Raumnutzungen untersucht um eine Korrelation aus einzelnen Ereignissen/ Aktivitäten der agierenden Personen mit der Entwicklung geruchsaktiver Stoffe zu erhalten.

In neun weiteren Fällen wurden Proben für die Messung von Geruchsstoffen gezogen. Dies waren die Fälle 15, 17 bis 19, 21 und 23 bis 26. In Fall 16 (Betriebsversammlung), 20 (Büro) und Fall 22 (Projektbesprechung) konnten aus organisatorischen Gründen keine Geruchsproben gesammelt werden. Es wurden die Geruchsstoffe sowohl in den Leerräumen als auch im vollbesetzten Zustand identifiziert, d.h. es fand keine Subtraktion der Raumblindwerte von den vollbesetzten Räumen statt. Die Fälle ließen sich hinsichtlich der Nutzung in vier Kategorien einteilen: Veranstaltungen ohne besondere Vorkommnisse, Kochereignisse, Toilettenräume und eine Sportveranstaltung.

II.B. - 2.5.3.1 Fall 15 und 26: Geruchsstoffe während Veranstaltungen ohne besondere Vorkommnisse (lineare Chronologie)

Fall 15, die Tagung im Hotel, fand über zwei Tage statt. Die Proben für die Geruchsmessung wurden ausschließlich am ersten Tag gezogen. Alle identifizierten Geruchsstoffe sind in *Tabelle 13*. angegeben.

Während der Tagung traten keine besonderen Ereignisse auf. Der Leerraum wurde frisch belüftet und äquilibriert. Die Personen betraten den Raum und es wurden Vorträge gehalten. Alkoholfreie Getränke und Kaffee wurden serviert. Die Raumluftqualität nahm deutlich im Laufe der Veranstaltung ab. Die meisten geruchsaktiven Substanzen schwankten in ihrer Intensität. Eine deutliche, lineare Intensitätszunahme konnte für die funktionellen Gruppen organische Schwefelverbindungen und ungesättigte Aldehyde festgestellt werden, welche unangenehme schwefelige und fettige Gerüche entwickelten.

Der Fall 26, der Probennahme während des Unterrichts in einer Berufsschulklasse, entsprach einem linearen Verlauf von frisch belüftetem Leerraum, Betreten des Raumes und anhaltendem Unterricht ohne besondere Ereignisse (*siehe Tabelle 14*). Die meisten Geruchsstoffe waren im Leerraum auch kaum vorhanden, stiegen in der Intensität relativ rasch mit zunehmender Besetzung an und hielten sich danach konstant auf hohem Niveau, bzw. sanken zum Schluss nur im geringen Maße ab. Einige wenige Substanzen blieben konstant auf gleichem Niveau. Lediglich die Gruppe der sonstigen Verbindungen verzeichnete Intensitätsabnahmen. Auffallend war die deutliche, geruchliche Entwicklung von fruchtigen Estern. Gelegentlich verzehrten einige Schüler Obst.

Tabelle 13: Entwicklung von geruchsaktiven Verbindungen während der Tagung in einem Hotel (Fall 15)

Geruchsqualität	Geruchsstoff	Geruchsintensitäten [a)]		
		Raumblind-wert	32 Personen, LQ schlechter werdend	32 Personen, LQ schlecht
		8:30 Uhr	14:20 Uhr	15:10 Uhr
gesättigte Aldehyde				
malzig	Methylpropanal	0	1	2
malzig	3-Methylbutanal	0	2	0
citrusartig	Octanal	1	3	2
citrusartig	Nonanal	1	0	2
citrusartig	Decanal	2	0	2
Ketone				
buttrig	2,3-Butandion	1	2	1
grün	1-Hexen-3-on	1	2	0
pilzig	1-Octen-3-on	1	2	0
nussig	6-Methyl-5-hepten-2-on	2	0	0
pilzig	1-Nonen-3-on	1	0	0
organisches Schwefelverbindungen				
schwefelig, zwiebelig	Diethylsulfid	2	2	2
bierfahne	3-Methyl-2-buten-1-thiol	0	0	2
fleischig	2-Methyl-3-furanthiol	2	2	2
kartoffelartig	3-(Methylthio)-propanal	0	0	2
schwefelig	5-Methyl-2-furfurylthiol	2	2	2
Ester				
citrusartig, fruchtig	Ethylbutanoat	0	2	2
fruchtig	Ethyl-3-methylbutanoat	0	2	0
fruchtig	Ethyl-2-methylbutanoat	1	2	0
ungesättigte Aldehyde				
fett grün	(Z)-2-Nonenal	1	1	2
gurkenartig	(E,Z)-2,6-Nonandienal	0	1	2
fettig	(E)-2-Nonenal	2	1	1
fettig	(E,E)-2,4-Nonandienal	0	1	2
fettig	(E)-2-Decenal	0	1	2
sonstige Verbindungen				
sauer, schweißig	Propansäure	0	2	2
popkornartig	2-Acetyl-1-pyrrolin	1	1	2
grün	α-Pinen	0	0	0
fruchtig	Diethylmalonat	0	2	0
blumig	Linalool	1	0	0
maggiartig	3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-	2	0	0

	furanon			

Tabelle 14: Entwicklung von geruchsaktiven Verbindungen im Laufe eines Unterrichts (Fall 26)

Geruchsqualität	**Geruchsstoff**	**Geruchsintensität** [a]				
		Raum-blind-wert	**mit 38 Personen vollbesetzter Raum, LQ zunehmend stickiger**			
		8:00 Uhr	**8:30 Uhr**	**9:00 Uhr**	**9:30 Uhr**	**10:00 Uhr**
organische Schwefelverbindungen						
fäkalisch	Ethanthiol	1	0	0	2	2
zwieblig	Propanthiol	0	0	0	1	1
fleischig	2,5-Dimethyl-3-furanthiol	0	0	0	0	2
kartoffelartig	3-Methylthiopropanal	0	2	1	1	1
knoblauchartig	Dimethyltrisulfid	0	2	2	2	1
Ketone						
buttrig	2,3-Butandion	1	1	2	2	2
plastikartig	1-Hexen-3-on	0	2	2	2	2
pilzig	1-Octen-3-on	2	2	2	2	2
Ester						
fruchtig	Ethylbutanoat	2	2	2	2	2
fruchtig	Ethyl-2-methylbutanoat	0	2	2	2	2
fruchtig	Ethyl-3-methylbutanoat	0	0	0	2	2
fruchtig	Methyl-2-/3-methylbutanoat	0	2	2	2	2
gesättigte Aldehyde						
grasig	Hexanal	1	2	2	2	2
citrusartig	Octanal	0	0	0	2	2
citrusartig	Nonenal	1	2	0	0	1
citrusartig	Decanal	0	0	0	2	0
ungesättigte Aldehyde						
fettig	(Z)-2-Nonenal	0	0	1	2	0
fettig	(E)-2-Nonenal	0	1	2	2	2
fettig	(E)-/(Z)-2-Decenal	0	0	2	2	2
sonstige Verbindungen						
röstig	2-Acetyl-1-pyrrolin	0	2	2	0	0
eukalyptusartig	1,8-Cineol	0	0	2	0	0
erdig	Pyrazin-Derivat	2	2	2	2	2
süß	Pyrazin-Derivat	0	0	2	2	2
rauchig	2-Methoxyphenol	2	2	2	0	1
sauer	Essigsäure	2	0	0	0	0

a) Intensität: 0 nicht wahrnehmbar, 1 schwach wahrnehmbarer Geruch, 2 deutlich wahrnehmbarer Geruch, 3 sehr stark wahrnehmbarer Geruch; ▢ Zunahme der Geruchsintensität im Laufe der Veranstaltung

II.B – 2.5.3.2 Fall 17, 19 und 24: Entwicklung von Geruchsstoffen während des Kochens und des Verzehrs von Speisen

Die Probennahme in der Kantinenküche des Falls 17 durchlief drei Intervalle. Das erste Intervall von 8:30 bis 11:00 Uhr bezog sich auf die reine Kochaktivität in der Küche in der fünf Köche anwesend waren. Das zweite Intervall war die Zeit der Essensausgabe von 11:30 bis 12:30 Uhr. Das Ausgabefenster wurde geöffnet, viele Personen kamen und gingen. Das dritte Intervall war nach Schließen des Ausgabefensters ab 12:30 Uhr. Die Kantine wurde gereinigt und das Geschirr gespült.

Da sich während dieses Events insgesamt 45 Geruchsstoffe entwickelten, werden an dieser Stelle nur die markanten Verbindungen beschrieben. Die vollständige Aufstellung kann dem Anhang entnommen werden (*siehe Kapitel III.B – 2, Tabelle 27*).

Vom Verlauf der Intensitäten verzeichneten nahezu alle geruchsaktiven Verbindungen eine ähnliche Kurve. Sie nahmen während des Kochens zu, zeigten ein Minimum um 10:00 Uhr und nahmen dann bis 11:30 sehr stark zu. Dies entsprach auch den Vorgängen während des Kochens. Zunächst entwickelten sich sehr starke Gerüche aufgrund von Würzen und Braten von Fleisch und Frittieren von Pommes Frites. Zwischen 9:30 bis 10:30 wurden Beilagen und Nachspeisen ohne große Kochaktivitäten vorbereitet. Ab 10:30 Uhr wurde erneut frittiert und das Fleisch aus dem Ofen genommen.

Die Intensitäten sanken während der Essensausgabe deutlich und stiegen danach nur teilweise wieder an. Am Ende der Reinigung waren die meisten geruchsaktiven Stoffe nur noch mit sehr niedrigen Intensitäten vorhanden.

Dieser Verlauf war sehr charakterisitisch für die organischen Schwefelverbindungen, gesättigten und ungesättigten Aldehyde. Auch der Bereich sonstige Verbindungen, in dem sehr viele typische Koch-/ Brataromastoffe (z.B. 2-Acetyl-1-pyrrolin, Sotolon) vertreten waren, zeigte einen ähnlichen Kurvenverlauf. *Diagramm 6* zeigt exemplarisch den Intensitätsverlauf für die gesättigten Aldehyde während des Falls 17.

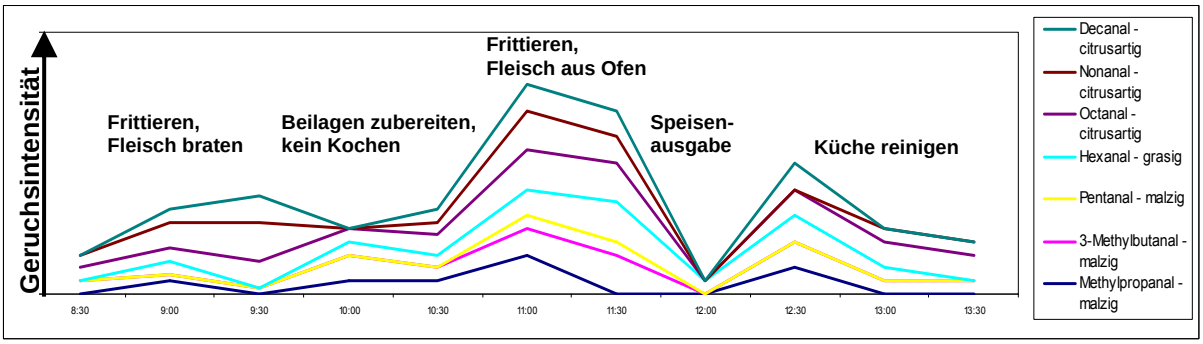


Diagramm 6: Geruchsaktive, gesättigte Aldehyde des Falls 17

Der Kurvenverlauf der Geruchsstoffe während der Kochaktivität in der Betriebsküche von Fall 19 war ähnlich dem der Kantine Fall 17 (*siehe Kapitel III.B – 2, Tabelle 28*). Nahezu alle Geruchsstoffe aus den Gruppen organische Schwefelverbindungen, gesättigte und ungesättigte Aldehyde, sowie sonstige Verbindungen (vertreten durch Brat- und Kocharomen) zeigten zu Beginn niedrige Geruchsintensitäten und stiegen mit dem Braten von Fleisch an. Dazwischen trat ein Intensitätsminimum auf, welches mit dem Kochen von Kartoffeln korrelierte. Hier fanden keinerlei Brat- oder Frittiervorgänge statt. Am Ende der Kochaktivitäten und nach Verzehr der Speisen verließen die meisten Personen den Raum. Es wurde gelüftet. Nahezu alle Geruchsstoffe sanken wieder auf niedrige Geruchsintensitäten ab. Das *Diagramm 7* zeigt exemplarisch den Verlauf der Geruchsstoffentwicklung für die ungesättigten Aldehyde.

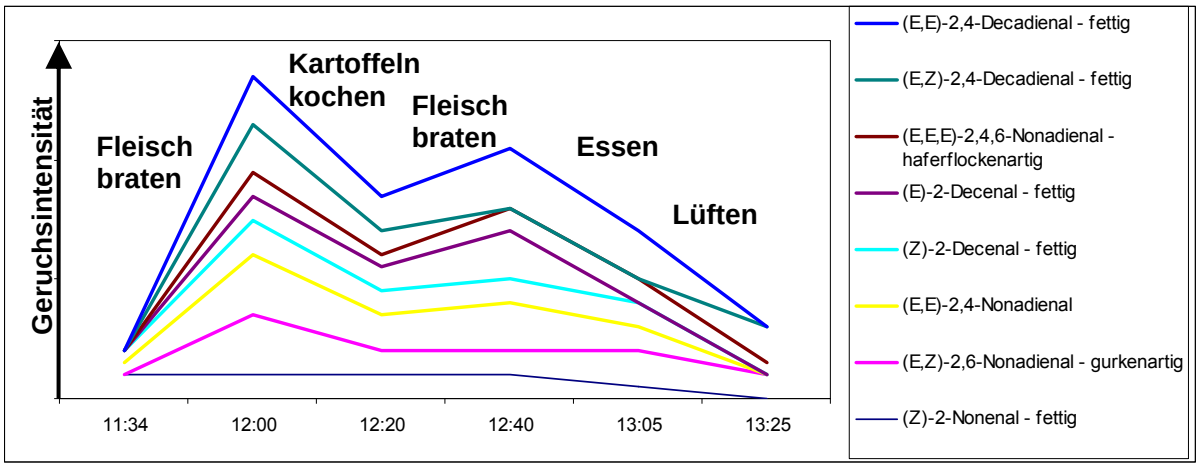


Diagramm 7: Geruchsaktive, ungesättigte Aldehyde des Falls 19

Im Fall 24, dem Kochevent in einer privaten Küche, wurde in einer engen Kochnische gekocht. Ab Beginn der Messungen wurde Fleisch gebraten. Die Luft war stickig, Brat- und Kochgerüche waren deutlich zu riechen. Die Geruchsstoffe verhielten sich dementsprechend. Nahezu alle relevanten Geruchsstoffe (Sulfide, Thiole, ungesättigte

Aldehyde, Röstaromen) waren auf konstant hohem Geruchsintensitäts-Niveau (*siehe Kapitel III.B – 2, Tabelle 29*).

II.B – 2.5.3.3 Fall 18, 21 und 25: Geruchsstoffentwicklung in den Toilettenräumen

Die Luftqualität in den Toilettenräumen wurde als verbraucht bezeichnet, jedoch nicht unangenehm. Es waren kaum typische Toilettengerüche vorhanden. Lediglich ein leichter Seifengeruch entwickelte sich im Laufe der Messungen. Die gemessenen Geruchsstoffe verhielten sich in alle Fällen ähnlich. Ihre Intensitäten schwankten ständig ohne ersichtliche Tendenz. In *Diagramm 8* ist die geruchliche Entwicklung der organischen Schwefelverbindungen im Fall der Damentoilette exemplarisch dargestellt.

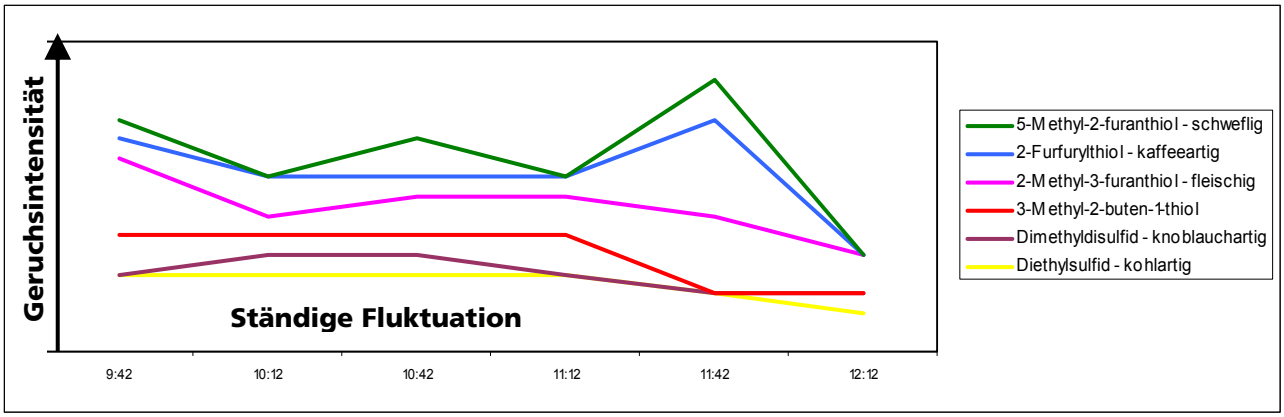


Diagramm 8: Geruchsaktive, organische Schwefelverbindungen des Falls 18

In zwei Punkten unterschieden sich die drei Untersuchungen in den Toilettenräumen. In der Damentoilette war der Seifengeruch sehr deutlich wahrnehmbar. Die zugehörigen Aromastoffe Linalool und Geraniol, welche beide blumig rochen, nahmen in den Geruchsintensitäten auch deutlich zu.

Dasselbe galt für die zweite Messung in der Herrentoilette (Fall 25). Hier wurde ein Duftstoff zudosiert. Auch hier fand sich Linalool mit höheren Intensitäten.

Dieselbe Herrentoilette wurde zu einem früheren Zeitpunkt ohne Raumbeduftung beprobt. Auffallend war hier, dass sich im Laufe der Messungen organische Säuren mit sauren und schweißigen Geruchseindrücken sehr stark entwickelten, sowie der sehr unangenehm fäkalisch riechende Geruchsstoff 3-Methylindol (Skatol) auftrat (*alle Geruchsstoffe der Fälle 18, 21 und 25 siehe Kapitel III.B – 3, Tabellen 30 – 32*).

Offensichtlich bewirkte in den beiden anderen Fällen die Raumbeduftung ein Maskieren der unangenehmen Gerüche.

II.B – 2.5.3.4 Fall 23: Geruchsstoffentwicklung in der Turnhalle

In der Turnhalle, Fall 23, konnte vor dem eigentlichen Event nicht gelüftet werden, da zuvor ebenfalls Sportveranstaltungen stattfanden. Demzufolge zeigten nahezu alle Geruchsstoffe deutlich wahrnehmbare Geruchsintensitäten von Beginn der Messung an und änderten sich kaum, d.h. sie blieben nahezu konstant auf gleichem Niveau (*siehe Kapitel III.B – 4, Tabelle 33*). Gegen 18:20 wurde kurzzeitig gelüftet. Dies wirkte sich nur auf wenige Substanzen aus. Zu dieser Zeit verzeichneten die Essig- und Buttersäure, sowie das (Z)-2-Nonenal und Dimethyltrisulfid ein Minimum. Das *Diagramm 9* verdeutlicht deren Verhalten.

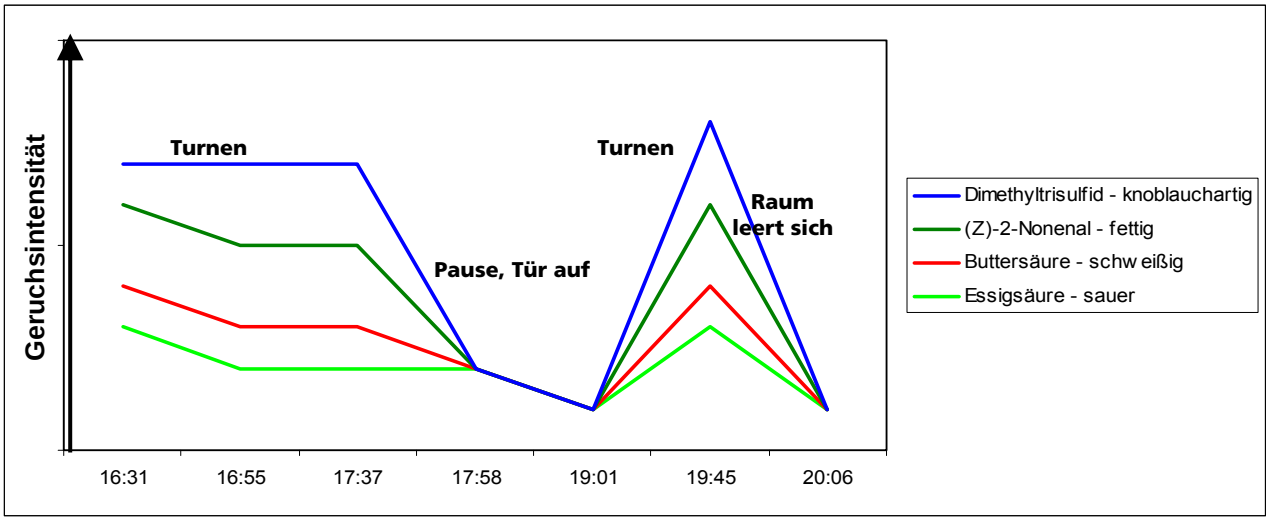


Diagramm 9: Ausgewählte, geruchsaktive Verbindungen des Falls 23

II.B. 2.5.3.5 Fazit für die Entwicklung von geruchsaktiven Substanzen unterschiedlicher Ereignisse

Generell bewirkte eine ausreichende Raumlüftung auch eine deutliche Abnahme fast aller geruchsaktiven Verbindungen und somit eine gute Luftqualität.

Mit zunehmender Raumbesetzung und Nutzung wurde die Luftqualität schlechter und die Geruchsstoffe stiegen auf hohe Intensitäten an. **Die schlechte Luftqualität wurde auch hier von organischen Schwefelverbindungen und ungesättigten Aldehyden geprägt.** Hinzu traten je nach Nutzung noch organische Säuren, wie es bei der Turnhalle der Fall war, oder sonstige auffallende Verbindungen, wie z.B. die blumigen Geruchsstoffe in der Toilette, welche die unangenehmen Fäkalgerüche maskierten.

In fast allen Fällen kamen die **sechs signifikanten Humangeruchsstoffe** vor. **Je intensiver jedoch die zusätzlichen**

Aktivitäten waren, umso geringer wurde ihre Bedeutung. Im besonderen Maß galt dies für die Kochaktivitäten. Signifikante, humaninduzierte Geruchsstoffe wurden hier teilweise vollständig von dominanten Brat- und Kocharomen überlagert.

II.B - 2.5.4 Abschließende Bewertung der anthropogenen Geruchsstoffe in vollbesetzten Räumen

Es gab **sechs signifikante Humangeruchsstoffe**, welche deutlich mit der Anwesenheit von Personen korrelierten und deren Herkunft aus dem menschlichen Metabolismus erklärbar ist. Diese waren das butterartig riechende **2,3-Butandion**, das grasig riechende **Hexanal**, das verrottet riechende **(Z)-4-Heptenal**, das fruchtig-nussig riechende **6-Methy-5-hepten-2-on**, das bierfahneartig riechende **3-Methy-2-buten-1-thiol** und das kartoffelartig riechende **3-(Methylthio)-propanal (Methional)**. Da diese Stoffe aber funktionell unabhängige Geruchsstoffe sind und teilweise sehr niedrige Geruchsschwellen besitzen, ist es schwierig, sie mit klassischen Analysemethoden zu bestimmen.

Für die praktische Anwendung und der Messung mittels eines Luftqualitätssensors bietet sich vielmehr an, den Fokus auf funktionelle Gruppen zu legen und die darin vorkommenden Geruchstoffe in Summe zu messen.

Mit einer schlechter werden Luftqualität durch menschliche Aktivität korrelieren vor allem organische Schwefelverbindungen und ungesättigte Aldehyde. Ihre Geruchsqualitäten (z.B. zwieblig, knoblauchartig, fettig) werden in der Regel auch als störend empfunden.

Die Gemeinsamkeit schwefelorganischer Verbindungen (Thiole, Sulfide, Disulfide) liegt in der besonderen Struktur der frei zugänglichen Elektronenpaare des Schwefels (Zugriff auf höhere Atomorbitale möglich). Diese bewirken spezielle Angriffsmöglichkeiten für schwefelselektive Metalloxide.

Die Gemeinsamkeit der ungesättigten Aldehyde liegt in der Stellung der Doppelbindung zur Carbonylgruppe (konjugierte Systeme delokalisierter π-Bindungen). Optische Detektoren reagieren sehr empfindlich und selektiv auf diese Strukturen.

II.B – 2.6 Zusammenfassung der analytischen Ergebnisse

Zur Beurteilung der Parameter in vollbesetzten Räumen mit einer als schlecht beurteilten Luftqualität wurden 26 reale Fälle hinsichtlich der Entwicklung von humaninduzierten Verbindungen untersucht. Dabei wurden sowohl klassische VOCs bestimmt, welche als humaninduzierte Makrokomponenten in Erscheinung traten, als auch anthropogene Geruchsstoffe. In allen Fällen erfolgte eine Evaluierung der Luftqualität, bzw. deren Entwicklung im Laufe der Veranstaltung. Besondere Ereignisse, wie z.B. Service von Speisen, Türen/ Fenster öffnen oder auffällige geruchliche Wahrnehmungen, wurden dokumentiert und mit den identifizierten Verbindungen in Korrelation gesetzt.

Die Methode, die zur Identifizierung und Quantifizierung der Makrokomponenten zum Einsatz kam, war die klassische VOC-Analytik mittels Gaschromtatographie-Massenspektrometrie (teilweise gekoppelt mit Flammenionisationsdetektor). Zur Identifizierung der geruchsakiven Verbindungen wurde eine Analytik angewandt, die von der Aromachemie im Bereich der Lebensmittelanalytik abgeleitet wurde. Das Konzept der GCO kennzeichnete sich durch Kombination der klassischen VOC-Analytik mit der menschlichen Wahrnehmung von Gerüchen.

Die Bestimmung der gesamten TVOC-Gehalte ergab keine signifikante Korrelation zwischen menschlicher Aktivität und deren Anstieg. Vielmehr erwiesen sich die TVOC-Werte als Markersubstanzen für Einflüsse der Innenraumausstattung oder sonstiger, nicht-Personen gebundener Effekte, wie z.B. Emissionen aus Raumreinigern, Pflanzen oder frisch renovierte Räume.

Einzelne humaninduzierte Verbindungen erwiesen sich jedoch sehr deutlich als Kennzeichen für die Anwesenheit von Personen. Deren Anstieg korrelierte je nach Fallstruktur mit einer schlechten Luftqualität.

Als wichtige, signifikante Makrokomponenten, die menschliche Anwesenheit kennzeichneten und in deutlich quantifizierbaren Konzentrationen vorlagen, zeichneten sich Aceton, Isopren, Limonen, Nonanal, Decanal, Ethanol, Eukalyptol und α-Pinen aus. Die Verbindungen lassen sich überwiegend aus dem menschlichen Metabolismus (Atmung, Transpiration und Respiration), bzw. durch Mikroorganismentätigkeit auf der menschlichen Hautoberfläche ableiten.

Es zeigte sich, dass die Luftqualität nicht durch eine einzige identifizierte, signifikante Makrokomponente bestimmt wurde, sondern durch das quantitative Auftreten dieser Verbindungen. Häufig traten auch Stoffe auf, die nicht menschlicher Natur, sondern werkstofftechnischer Herkunft waren (z.B. Toluol, Xylol, Butylacetat, 2-Butanon). Ihr Auftreten war zwar nicht signifikant, aber in Summe gehäuft. Ihre Herkunft leitete sich indirekt durch verstärkte

Materialemission als Funktion der Erhöhung der Raumtemperatur und Feuchte aufgrund menschlicher Aktivität in vollbesetzten Räumen ab.

Die Korrelation der Makrokomponenten mit der Luftqualität unterliegt deutlichen Grenzen. Das Konzept stimmte nur mit Fällen überein, die eine klare, homologe Chronologie aufwiesen, wie z.B. Betreten eines Tagungsraumes durch Personen, Vorträge über eine gewisse Dauer, Abschluss der Veranstaltung und Lüften der Räume.

In Fällen mit deutlichen Geruchsereignissen, wie z.B. Zubereiten von Speisen, ergaben sich widersprüchliche Ergebnisse, d.h. das Konzept der humaninduzierten Makrokomponenten konnte nicht angewendet werden, da die Luftqualität durch andere Parameter beeinflusst wurde.

Für alle Fälle anwendbar war jedoch das Konzept der anthropogenen Geruchsstoffe.

Signifikante Geruchsstoffe, die menschliche Aktivität signalisieren, waren das sahnig bis verrottet riechende (Z)-4-Heptenal, das buttrig riechende 2,3-Butandion, das fruchtig-nussig riechende (E)-6-Methyl-5-hepten-2-on, das grasig riechende Hexanal, das kartoffelartig riechende 3-(Methylthio-)propanal (Methional) und das nach Bierfahne riechende 3-Methyl-2-buten-1-thiol. Deren Herkunft lässt sich aus dem menschlichen Metabolismus erklären. Darüber hinaus traten unzählige, weitere Geruchsstoffe als nicht signifikante Verbindungen auf, häufig sogar nur bei einem einzigen Ereignis.

Gruppiert man die identifizierten, geruchsaktiven Verbindungen ein, so zeigte sich, dass einige funktionelle Gruppen gehäuft auftraten. Die häufigsten Gruppen waren gesättigte und ungesättigte Aldehyde, Ketone, Sulfide und Thiole (schwefelorganische Verbindungen), sowie Säuren und Ester. Eine als schlecht wahrgenommene Luftqualität korrelierte generell mit einer sehr hohen Anzahl an geruchsaktiven Verbindungen und vor allem mit der Häufung von Verbindungen aus den Gruppen ungesättigte Aldehyde, Säuren und schwefelhaltige Komponenten. Dabei traten entweder sehr viele Verbindungen innerhalb einer Gruppe auf oder es summierten sich Verbindungen aus allen drei genannten Gruppen.

Eine Häufung von Verbindungen aus den Gruppen gesättigte Aldehyde, Ketone und Ester generierten trotz einer sehr hohen Anzahl an geruchsaktiven Verbindungen, eher eine als gut wahrgenommene Luftqualität. Das Selbe galt auch für generelle Geruchsstoffarmut, wenn nur sehr wenige Geruchsstoffe in der Umgebungsluft vorkamen.

II.B – 3. Entwicklung eines Sensors zur ereignisgesteuerten Lüftung

II.B – 3.1 Evaluierung von Sensormesstechnologien für die Messung von Gasen

Für die Messung gasförmiger Stoffe mittels Sensoren bieten sich verschiedene physikalisch-chemische Prinzipien an. Ausschlaggebend für die Wahl der geeigneten Technologie ist die Natur des Gases. Dies erfolgt unter verschiedenen Gesichtspunkten:

- Konzentration: Makrokomponente (Prozentbereich bis ppm) oder Spurengas (ppb-Bereich und darunter)
- Dampfdruck: er läuft proportional zur Konzentration eines Gases
- anorganisches oder organisches Gas, z.B. CO_2 oder CH_4
- funktionelle Gruppe, z.B. Amin, Thiol
- reduzierendes oder oxidierendes Gas, z.B. H_2 oder O_2
- undefinierte Zusammensetzung des Backgrounds (wie Umgebungsluft), klar definierter Hintergrund (Prüfgas) oder Einzelkomponente, z.B. nur Ethanol
- Anregungsart und –zustand, z.B. ionisierbares Gas, Molekülorbitalstruktur, Molekülschwingungen
- Affinitäten: polar oder unpolar, π-Bindungen, aromatisch oder aliphatisch

Diese Punkte beeinflussen die Sensitivität und Selektivität der Messmethode besonders in Hinblick auf Querempfindlichkeiten mit Begleitsubstanzen, sowie den technischen und finanziellen Aufwand zur Detektion des gemessenen Signals. Auch wird von der Natur des Gases die Wahl der Filter und Membranen bestimmt, die nur selektiv Substanzen oder substanzspezifische Reaktionen durchlassen, sowie nicht erwünschte Querempfindlichkeiten/ Begleitsubstanzen ausschließen sollen.

Am Markt und in der Forschung befindliche Sensorsysteme beruhen weitestgehend auf zwei grundlegende Prinzipien. Im ersten System werden die Moleküle durch hier nicht näher definierte elektromagnetische Strahlung in einen Erregungszustand versetzt und senden ein optisches oder akustisches Signal definierter Wellenlänge aus, wie z.B. bei der Infrarot Spektroskopie. Das zweite Prinzip macht sich die Bindung des zu messenden Moleküls mit einem Substrat zunutze und verändert dessen Eigenschaften, wie z.B. organisch leitende Polymere. Es wird also zwischen einer indirekten Messung der Molekülantwort und der direkten Messung des Moleküls unterschieden.

II.B – 3.1.1 Indirekte Messmethoden

Elektromagnetische Strahlung wird von einem Atom oder Molekül absorbiert und versetzt diese in einen angeregten Zustand, bzw. Schwingung. Die Antworten auf diesen Anregungszustand sind entweder die Aussendung von Teilchen (Photonen, Ionen, Elektronen) oder von Wellen. Das Spektrum der Strahlung und ausgesandten Wellen reicht von kurzwelliger γ-Strahlung bis hin zu langwelligen Radiowellen, wobei sich für die Anregung von Gasen einige charakteristische Wellenlängenbereiche etabliert haben (*siehe Abbildung 3*)

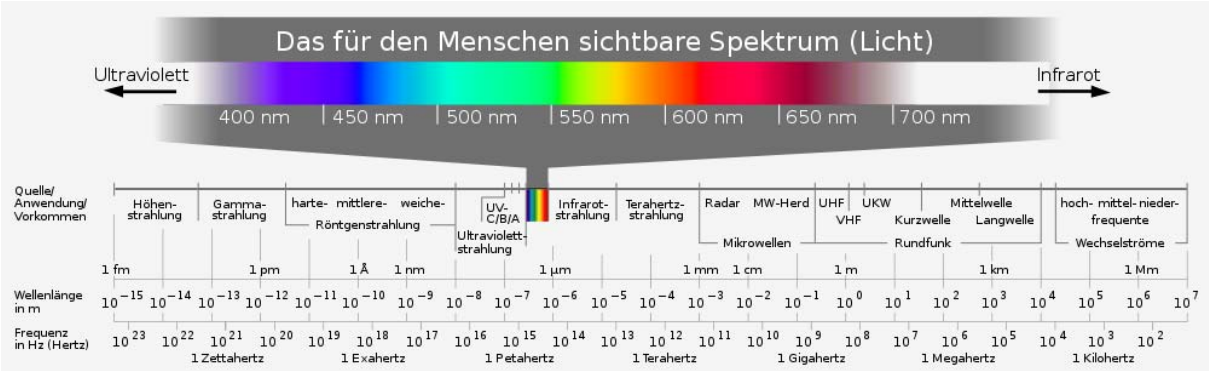


Abbildung 3: Wellenlängen und Frequenzen elektromagnetischer Strahlung (Quelle: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/15/Electromagnetic_spectrum_c.svg, Dez. 2009)

II.B – 3.1.1.1 Infrarot

Eine der wichtigsten Gasdetektionsarten stellt die Anwendung der Infrarot Spektroskopie dar. Der Spektralbereich reicht von 780 nm bis 10^6 nm. Für die Messung von Gasen werden dabei die Bereiche direkt anschließend an den sichtbaren, roten Bereich eingesetzt, da gasförmige Moleküle in diesem Bereich charakteristisch und selektiv absorbieren. Es handelt sich um die Bereiche von 780 bis 1400 nm, welcher als Nah-Infrarot-Bereich bezeichnet wird (NIR-A) und das kurzwellige Infrarot von 1400 bis 3000 nm (NIR-B), welche sich besonders für die Gasdetektion mittels Sensoren anbietet. Die mittleren Infrarotbereiche bis 50 µm (MIR) finden hauptsächlich in der instrumentellen Analytik Anwendung.

Das Molekül wird in verschiedene Schwingungen versetzt. Bei den Valenzschwingungen schwingt die Molekülbindung in Richtung der Bindung durch wechselnde Abstandsänderung. Bei der Deformationsschwingung ändert sich der Bindungswinkel. Grundlegende Bedingung für die IR-Aktivität ist ein permanentes Dipolmoment im Ruhezustand des Moleküls. Je größer das Molekül und je mehr verschiedene Bindungsarten es besitzt umso mehr Absorptionsbanden sind messbar. Gemessen werden können die Temperaturänderung des Gasmoleküls, da es durch Anregung in einen

höheren Energiezustand versetzt wird und die Absorption der charakteristischen Wellenlängen.

Der Aufbau eines IR-Messgerätes besteht aus einer Strahlungsquelle, einer Messzelle und einem Detektor. Die Strahlungsquelle ist entweder ein thermischer Strahler aus dessen Spektrum mittels eines Monochromators gerichtete, definierte Wellenlängenbereiche gefiltert werden oder es handelt sich um IR-LEDs. Die Gasmesszelle/ Küvette besteht aus einem lichtdurchlässigen, nicht absorptiven Material mit Gaseinlass und -auslass. Üblich sind anorganische, halogenierte Salze wie NaBr, LiF. Vor dem Detektor werden IR-Filter geschaltet. Eingesetzt werden hauptsächlich Interferenzfilter, die auf die Absorptionsbreite des zu detektierenden Gases eingestellt werden. Damit wird eine optimale Intensität der Strahlungsabsorption gewährleistet und mögliche Querabsorptionen durch störende Gase können minimiert werden.

Zur Detektion werden thermische Detektoren und Quantendetektoren verwendet. Thermische Detektoren reagieren durch Aufheizung des Sensorelements mittels der IR-Strahlung und ändern ihre elektrischen Eigenschaften, z.B. Thermoelemente, elektromagnetische Halbleiter. Quantendetektoren absorbieren Photonen, z.B. photomagnetische Halbleiter.

Prinzipiell unterscheidet man zwischen **dispersiven und non-dispersiven (NDIR) IR-Gassensoren**. Die Unterscheidung hängt von der Art der optischen Filter ab, welche die zu messende Wellenlänge aus der Infrarotquelle isolieren. Dispersive Systeme nutzen optische Prismen oder Spiegel, die das Licht in verschiedene Bereiche von Wellenlängen streuen. Non-dispersive Systeme filtern diskrete Wellenlängenbereiche heraus. Nahezu alle Geräte zur Gasanalyse sind non-dispersive Systeme, da die einzelnen Bauteile kostengünstiger sind als für dispersive Systeme. Lediglich in der klassischen instrumentellen Strukturanalyse finden dispersive Systeme noch Verwendung, wobei auch diese mittlerweile durch die FTIR-Technik (Fourier-Transformation) verdrängt werden (*Schmale 2000; Chou 2000; Bassam, Pickrell, Wang 2006*).

IR Gassensoren sind am deutschen Markt gut etabliert. Die Kosten hängen von dem zu bestimmenden Zielgas ab, da die Sensoren im Vorfeld geeicht und im laufenden Betrieb kalibriert werden müssen. Die einfachsten und günstigsten Systeme mit einem Preis ab ca. 50 € sind für Kohlendioxid erhältlich. Die Messung von VOCs erfordert mehr Aufwand und sind in der simpelsten Ausstattung ab ca. 250 € zu beziehen. Je nach Genauigkeit, Empfindlichkeit und Variabilität des Gerätes steigen die Preise jedoch weit über 100 T€. Am deutschen Markt erhältlich sind komplette Geräte z.B. von den Firmen Dräger, J. Dittrich Electronic, Siemens Diodenlaser, Heraeus und MB Systemtechnik. Von diversen Forschungseinrichtungen sind integrierbare Bauteile (IR-Platinen) erhältlich. Die Messbereiche werden in allen Fällen im höheren ppm- bis Prozentbereich

angegeben. Übliche Zielgase sind CO_2, CO, NO_x, SO_2, niedrige Kohlenwasserstoffe und der gesamte TVOC-Gehalt.

II.B – 3.1.1.2 Photoionisation

Die Photoionisation ist ein Teilaspekt des photoelektrischen Effektes. Der Effekt beschreibt die Absorption eines Photons an ein Elektron, welches aufgrund des erlangten höheren Energieniveaus aus einem Atom oder metallischen Leitungsband gelöst werden. Der atomare oder molekulare Photoeffekt wird als Photoionisation bezeichnet. Die hierzu nötige Strahlungsenergie muss die Bindungsenergie des Elektrons übersteigen. Dies gelingt ab dem kurzwelligen, ultravioletten Wellenlängenbereich (200 – 400 nm). Ultrakurzwellige, hochfrequente Röntgen- (0,01 – 10 nm) oder γ-Strahlung (0,0001 – 0,01 nm) werden nur im medizinischen und sicherheitstechnischen Bereich, sowie in der Forschung angewendet.

Das Kernstück eines Photoionisationsdetektors (PID) ist eine Messkammer, in der das einströmende Gas mit hochenergetischem UV-Licht bestrahlt und ionisiert wird. An diese Kammer wird ein elektrisches Feld angelegt. Liegen ionisierte Teilchen vor, so wird ein messbarer Stromfluss induziert. Nicht ionisiert werden übliche Luftbestandteile wie N_2, O_2, CO_2, H_2O und Edelgase, da sie sehr hohe Ionisierungsenergien benötigen. Diese stören den Messaufbau nicht, weshalb niedrig konzentrierte Spurengase sehr gut detektiert werden können.

Der eingestrahlte Wellenlängenbereich wird von der PID-Lampe bestimmt. Eingesetzt werden Wasserstoff- (4,9 eV), Deuterium- (10,2 eV), Xenon- (8,4 und 9,6 eV), Krypton- (10,0 und 10,6 eV) und Argondampflampen (11,7 eV). Da diese Lampen sehr teuer (ca. 100 bis 1000 €) sind werden sie hauptsächlich nur in Laboratorien eingesetzt. Für die Messkammer ist ein spezielles Glas aus nicht-UV-absorbierendem MgF_2 oder LiF nötig.

Die Messung des Ionisierungspotentials ist charakteristisch für jede Substanz und erfordert eine bestimmte Gasentladungslampe. Aromaten und Amine erfordern niedrigere Energieniveaus (9,5 eV), Ammoniak, Ethanol und Aceton mittlere Energien (zwischen 9,5 und 10,6 eV) und Acetaldehyd, Formaldehyd und Methanol benötigen hohe Energien (10,6 bis 11,7 eV). Der Messaufbau muss auch regelmäßig auf die zu messende Substanz geeicht werden. Das Minimum der Konzentrationsbereiche variieren je nach Substanz zwischen 20 ppm für Benzol bis 3000 ppm für Ethanol (*Liess, Leonhardt 2003; Matz, Hunte, Schroeder 2000; Chou, 2000*).

Komplette, portable Geräte sind ab ca. 2000 € erhältlich, je nach Empfindlichkeit aber auch deutlich höher. Anbieter am deutschen

Markt sind z.B. die Firmen Dräger, MSA-Auer, Schambeck, MLU-Monitoring und Heraeus.

II.B – 3.1.1.3 Photoakustik

In jüngerer Zeit wird von wissenschaftlicher Seite wieder eine Methode zur Detektion von Spurengasen diskutiert, die eine Kombination aus Licht und akustischer Welle darstellt - die Photoakustik. Das Bauprinzip des Detektors ist sehr einfach. Im Vergleich zur klassischen Gasdetektion mittels IR-Spektroskopie verspricht die photoakustische Spektroskopie langfristig gesehen eine preiswertere Messmethode zu werden, da jetzt schon alle Bauelemente, mit Ausnahme der Strahlungsquelle, sehr günstig zu beschaffen sind. Es ist auch zukünftig damit zu rechnen, dass sich die Technologie potentieller Strahlungsquellen zu einem billigeren Massenprodukt hin entwickeln wird.

Detaillierte Ausführungen sind *Kapitel II.B – 3.2* zu entnehmen.

II.B – 3.1.2 Direkte Messmethoden

Das zu messende Molekül (Analyt) adsorbiert an ein Substrat und ändert dessen Oberflächeneigenschaften durch chemische oder physikalische Wechselwirkungen (z.B. Oxidation, Quellung, elektrische oder magnetische Flussänderungen). In der Regel handelt es sich um elektrochemische Halbleitersensoren mit definiertem Grundwiderstand. Bei der Auswahl der geeigneten Materialien spielen neben den Charakteristika der zu messenden Substanz auch die Eigenschaften des Substrats eine wichtige Rolle. Substrat und Analyt stellen ein wechselseitiges System dar. Das eingesetzte Substrat, welches das elektrisches Grundpotential bildet, variiert von rein anorganischen Materialien bis zu rein biochemischen: Metalle, Metalloxide/ -salze, Keramiken, Organometallverbindungen, Kunststoffpolymere, Enzyme. In der Regel sollte das Material reversibel mit dem Analyten reagieren und regenerierbar sein. Zudem muss es ein kalibrierbares System sein, das heißt es reagiert proportional mit zunehmender Analytlast. Im Idealfall reagiert das Substrat selektiv und sensitiv auf den Analyten. Querempfindlichkeiten mit Störkomponenten sollten minimiert werden.

II.B – 3.1.2.1 Metalloxid-Gassensoren

<u>Metalloxid-Halbleiter (MOX)</u>

Sauerstoffhaltige, oxidierende Moleküle aus der Umgebung adsorbieren an die Metalloxid-Oberfläche und werden dort reduziert. Umgekehrt dient bereits adsorbierter Sauerstoff auf der Oberfläche zur Oxidation reduzierender Verbindungen. Je nach Bauart diffundieren die Substanzen auch in das Substrat.

Das Prinzip der MOX-Gassensoren beruht auf der Änderung der Leitfähigkeit durch oxidative oder reduktive Vorgänge. Im Falle der

Reduktion eines Analyten werden Elektronen aus dem Inneren des Substrats entzogen und verringern dessen Ladungsträgerdichte. Die Leitfähigkeit des Halbleiters wird gesenkt. Umgekehrt verdichten reduzierende Analyte (werden selbst oxidiert) die Ladungsträgerdichte des Substrats und bewirken eine Leitfähigkeitssteigerung.

Das Kernstück eines MOX-Sensors ist eine Keramik, die zur Aktivierung und Regeneration beheizt werden kann. Zur Messung des Widerstands ist der Keramikkörper zwischen zwei Elektroden geschaltet. Klassische Sensormaterialien sind SnO_2, WO_3 und ZnO. Im Einsatz sind aber auch andere Oxide, wie z.B. Fe_2O_3, TiO_2, Ga_2O_3. Auch geht die Entwicklung über die klassische Oxidstruktur hin zu Carbiden und Nitriden hinaus.

Zur Erhöhung der Selektivität und Empfindlichkeit des Sensors auch auf nicht-sauerstoffhaltige Substanzen werden die MOX mit verschiedenen Substanzen dotiert. Die Dotierung erfolgt mit Nebengruppenelementen oder Halbmetallen, die auf höhere Orbitalniveaus zugreifen können und in verschiedenen Oxidationsstufen stabil sind, wie z.B. Pt, Pd, Cu, Sb.

Die Empfindlichkeit und Selektivität des MOX-Sensors hängt neben der Art der Dotierung und und der Substrate ganz entscheidend von der Kristallstruktur des Substrats (z.B. nanokristallin, amorph, Fehlstellen) und von der Betriebstemperatur (üblich sind 200 bis 400 °C) ab. Die Konzentrationsniveaus werden je nach Analyten im unteren ppm-Bereich angegeben.

Die Messmethode wurde für CO und CO_2-Messungen entwickelt. Es etablierte sich mittlerweile aber ein breites Feld an unterschiedlichsten Substanzklassen, z.B. Kohlenwasserstoffe, Alkohole, NH_3, NO_X (*Nitz, Parlar 2003; Chou 2000; Baumbach, Schütze 2005; Wieche 2007; Wöllenstein 2009*).

Das Angebot an Metalloxid-Sensoren auf dem deutschen Markt ist sehr überschaubar. Etabliert haben sich die Firma wie AppliedSensor, UST Umweltsensortechnik, e2v gas sensors, BlueSens Gas Sensors und Dittrich. Des Weiteren bieten verschiedene wissenschaftliche Einrichtungen speziell dotierte Halbleitergassensoren auf Anfrage an.

LUQAS II Triplesensor

Hintergrund

In einem Vorläuferprojekt wurde ein Sensorsystem entwickelt, das soweit möglich alle relevanten Parameter, die für die Innenraumluftqualität verantwortlich sind, erfasst. Kernstück dieses Sensors war neben Temperatur- und Feuchtesensoren ein Metalloxid-Halbleiter für die Messung von Luftschadstoffen. Der vollständige Projektname lautete: „LUQAS II (Triplesensor) – Reduzierung des Energiebedarfs Raumlufttechnischer Anlagen durch den Einsatz von Triplessensoren zur Erfassung von luftqualitätsbestimmenden

Parametern“. Das Projekt war ein Teilkonzept des FIA-Verbundvorhaben „Energetische Verbesserung der Bausubstanz“, gefördert vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) und betreut vom Projektträger Jülich (PTJ). Initiator und Antragssteller war die Fa. Elektronik Technologie RUMP GmbH (ETR). Beteiligt waren verschiedene industrielle und institutionelle Partner.

Ziel des Projektes war es, einen Sensor zu erhalten, der den Luftzustand in Innenräumen erfasst und Lüftungsanlagen energieoptimiert, unter Berücksichtigung von Behaglichkeits- und Sicherheitsaspekten, zu steuern. Die dabei ermittelten Parameter Lufttemperatur, Luftfeuchte und VOCs wurden elektronisch erfasst und ein Algoritmus berechnet. Der Luftfeuchte- und Temperatursensor war ein etabliertes und kalibriertes Messsystem. Auf dessen Funktionsweise wird im Folgenden nicht mehr eingegangen. Die unbekannte Variable des Triplesensors war der Metalloxid-Halbleiter (*Wetzel 2002; E.T.R. et al. 2005; Knissel, Großklos 2008*).

Charakterisierung des MOX-Sensors

Der eingesetzte MOX-Gassensor war ein SnO_2 Halbleiter-Sensor. Die Sensitivität und Selektivität des Sensors wies verschiedene Charakteristika auf. Mit zunehmender Umgebungsfeuchte sank der elektrische Leitwiderstand und bewirkte einen Sensordrift. Dieses Problem konnte durch einen entsprechenden Algorithmus behoben werden. Der Sensor reagierte selektiv auf oxidierbare Gase wie Alkohol und Aceton, sowie diverse Aromaten. Eine Querempfindlichkeit zu Wasserstoff bestand. Unpolare Kohlenwasserstoffe wurden sehr schlecht detektiert. Durch Variation der Betriebstemperatur wurden unterschiedliche Sensitivitäten und Selektivitäten erreicht. Mit steigender Betriebstemperatur sank die Empfindlichkeit für oxidierende Gase und stieg für Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid. Es wurde ein optimaler Betriebsmodus von 330 °C ermittelt, der für Raumluft-VOC repräsentativ sein sollte.

Kritik

Als Kalibriergas wurde Cyclohexan unreflektiert verwendet. Dieses Gas wurde als repräsentativ für Innenraumemissionen erachtet. Ein Zusammenhang mit relevanter Literatur oder eigenen Messungen der Raumluftqualität wurde aber nicht hergestellt.

Die Kalibrierung erfolgte anhand einer linearen Interpolation mittels vier Konzentrationspunkten. Das Signal verlief proportional zu den eingesetzten Konzentrationen. Die geringste gemessene Konzentration war 2,5 mg/m³. Nach den Richtlinien für Innenraumluftqualität (*Seifert 1999*) liegt dieser Wert bereits im Bereich von „hygienisch bedenklich“, d.h. für die Festlegung einer

minimalen, und qualitativ sehr guten Raumluft ist der Wert bereits zu hoch. Es fehlt bei der Messung also ein optimaler Bezugswert.

Real-Life-Experimente (Feldversuche) fanden nur im eingeschränkten Maß statt. In den gezeigten Beispielen reagierte der Sensor zwar auf einzelne Ereignisse (wie z.B. Fenster öffnen, Personen betreten den Raum). Er reagierte im Vergleich zu parallel laufenden CO_2-Sensoren sogar schneller und zeigte deutlich mehr Events an. Fraglich ist in einem Fall das widersprüchliche Verhalten des MOX-Gasssensors zu CO_2. CO_2 korrelierte mit zunehmender Raumbesetzung. Der Metalloxid-Halbleiter zeigte bei Vollbesetzung bessere Werte als im Leerraum. Das Fazit dieses Versuchs war, dass der Sensor nicht-personenbezogene Raumemissionen messe.

Die tatsächliche Luftqualität wurde in keinem der dargestellten Feldversuche, weder durch hedonische Bewertung, noch durch Messung der VOC ermittelt. Das eigentliche Ansprechverhalten des Sensors wurde somit also nicht ersichtlich.

Derzeitiger Entwicklungsstand

Der LUQAS II Triplesensor wird mittlerweile über die Fa. AL-KO unter dem Namen „AirQualitizer" vertrieben und steuert routinemäßig eine Lüftungsanlage in zwei Modell-Niedrigenergiehäusern.

II.B – 3.1.2.2 Sonstige direkte Gassensor-Techniken

Überblick

Die eingesetzten Materialien für direkte Gassensoren variieren, wie bereits eingangs erwähnt, von rein anorganisch bis hin zu biochemischen Substraten. Auch hier bedingen sich Analyt und Substrat wechselseitig.

Anorganische Substrate

Reine Metalle (Pt, Pd) finden in der Gassensortechnik lediglich Anwendung als Leitungsträger und Dotiermaterial.

Weiter verbreitet sind Substrate auf Basis von Quarzkristallen. Sie gehören zur Gruppe der massensensitiven Sensoren. Die wichtigsten Vertreter sind Schwingquarze und Oberflächenwellenleiter. Es handelt sich in beiden Fällen um Sensoren, die auf den piezoelektrischen Effekt basieren. Der piezoelektrische Effekt beschreibt das Phänomen, dass sich bei Verformung (Ausdehnung, Quellung, Längenänderung) von Festkörpern ein elektrisches Potential messbar ändert. Umgekehrt verändert sich die Form eines Körpers bei Anlegung einer äußeren

Spannung. Das bekannteste piezoelektrische Material ist Quarz. Der Effekt tritt aber auch beispielsweise bei Turmalin, Kalium-Natriumtatrat oder Blei-Zirkonat-Titanat-Keramiken auf.

Schwingquarze führen in einem elektrischen Feld Deformationsschwingung aus. Der einfachste Aufbau ist ein dünnes Quarzplättchen, welches zwischen zwei Elektroden kontaktiert wurde. Bei Adsorption von Analyten auf die Quarzoberfläche ändert sich das Gewicht des Quarzes. Bei Anlegung von Wechselstrom stellt sich eine Vibrationsfrequenz ein, die indirekt proportional zum Gewicht verläuft. Die Schwingung sinkt mit zunehmender Masse an Analyten. Die Empfindlichkeit des Sensors ist sehr hoch. Es werden Detektionslimits von durchschnittlich 100 ppb beschrieben. Werte unter 1 ppb sind dennoch auch noch möglich. Die Selektivität des Sensors ist jedoch sehr schlecht. Prinzipiell spricht er undifferenziert auf Verbindungen mit freien Elektronenpaaren an. Der bevorzugte Analyt ist H_2O, welches jeden anderen Analyten verdrängt. Im eigentlichen Sinne eignet sich der Sensor für die Messung von Spurenfeuchte im Bereich kleiner ppm und für VOC-Summenwerte. Schwingquarze sind im kleinen Euro-Bereich extrem günstig am Markt zu beziehen und werden dementsprechend häufig angeboten.

Oberflächenwellenleiter, auch bezeichnet als Surface Acoustic Wave (SAW), sind im Prinzip baugleich zu den Schwingquarzen. An deren Enden werden lediglich akustische Signale abgetastet. Zur Überwindung des undifferenzierten Verhaltens bei der Adsorption von Analytmolekülen wird die Oberfläche der SAW-Sensoren mit einem semi-selektiven Polymer beschichtet. Eine übliche Beschichtung ist Polydimethylsiloxan (PDMS), wie sie für die Absorption von VOC in der klassischen analytischen Chemie verwendet wird. Durch Variation der Beschichtung kann eine unterschiedliche Selektivität erreicht werden. SAW-Sensoren für die Gasmesstechnik sind derzeit noch kaum serienmäßig zu erhalten. Ihre Bedeutung ist eher noch rein wissenschaftlicher Natur.

(*Bücking, Barie, Rapp 2006; Buff 2009; Holm 2003; Neubig 1997*)

Organische und biochemische Substrate

Organische und biochemische Sensoren bedienen sich der Absorptionsfähigkeit von gasförmigen Stoffen an organischen Polymeren, bzw. Enzymen. Der prinzipielle Aufbau dieser Sensoren besteht aus einer leitenden Membran, welche definiert Moleküle absorbiert, zwei Elektroden, die die Leitfähigkeit der Membran messen, und, im Falle organischer Polymere, einem Heizelement zur thermischen Regeneration. Häufig werden zusätzlich Transduktoren (Magnetwandler) zur Verstärkung des Sensorsignals mit eingesetzt. Der Analyt wird von der Membran absorbiert und verändert deren Eigenschaften, wie z.B. die ionische Beladung, die Quellungseigenschaften, die räumliche Anordnung. Damit einher läuft eine Änderung des elektrochemischen Potentials. Die Membran

reagiert selektiv und sensitiv nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip auf bestimmte Moleküle. Deren Diffusionsfähigkeit ist jedoch begrenzt, d.h. die Analytkonzentration darf nicht zu hoch sein, um eine Überladung des Sensors zu verhindern. Auch beeinträchtigen gewisse Begleitsubstanzen die Kapazität der Membran und können diese sogar schädigen.

Im Falle organischer Polymere, auch Halbleiterpolymere genannt, unterscheidet man zwischen extrinsisch und intrinsisch leitenden Polymeren. Extrinsisch leitende Polymere erhalten ihre Leitfähigkeit aufgrund von leitenden Füllstoffen wie Graphit, pulvrige Metalle oder Metalloxide. Das Polymer selbst ist ein Isolator (z.B. Epoxidharz, Polyester, Teflon) und dient als Trägermatrix. Intrinsisch leitende Polymere hingegen leiten von ihrer inneren Struktur aus. Das elektrochemische Potential dieser Polymere wird durch entsprechende Dotierung der Oberfläche des Polymers mit Elektronen erreicht. Die Bedingung für die Leitfähigkeit ist die Elektronenbeweglichkeit an den Molekülen. Somit kommen nur ionische Verbindungen oder Verbindungen mit ausgedehnten π-Elektronensystemen in Frage. Häufige eingesetzte Polymere sind Polyacetylen, Polypyrrol, Polyanilin oder Polythiophen. Die Sensoren reagieren auf Analytmolekülen, die einen Elektronentransfer zulassen. Hierzu sind starke Elektronendonatoren, wie NH_3, HCl und H_2S, oder starke Elektronenakzeptoren, wie NO_2, CO oder I_2, nötig. VOCs, welche über freie π-Elektronen verfügen (z.B. Benzol, Toluol), zeigten im Laborversuch ebenfalls ein schwaches elektrochemisches Potential. Durch Modifizierung der Seitenketten oder durch Zugabe verschiedener Additive zum Polymer kann hohe Selektivität erreicht werden. Die Sensitivität der chemischen Sensoren wird im kleinen ppm-Bereich angegeben. Für die Ammoniakdetektion liegt sie sogar im ppb-Spurenbereich.

Enzymatische Sensoren (Biosensoren) reagieren spezifisch auf Moleküle und Ionen in wässrigen Medien und sind demnach nicht für die Gasanalyse geeignet. Allerdings gibt es mittlerweile erste Ansätze zur Kombination aus Polymer und Biomolekül, sog. Copolymerisate von intrinsisch leitenden Polymeren.

(*Bai, Shi 2007; Kaden, Berthold, Jahn 2003; Kurzenknabe 2003; Holm 2003*)

Aufgrund des noch weitgehend unbekannten Responsverhaltens der polymerbasierten Halbleitergassensoren finden sie nur im eingeschränkten Maße Anwendung in der Wissenschaft.

Gassensor-Arrays („elektronische Nasen“)

Definition

Die Kombinationen verschiedener gassensitiver Sensoren mit datentechnischer Mustererkennung werden Gassensor-Arrays genannt. Idealerweise werden Gassensoren mit unterschiedlichem Responsverhalten zusammengeschaltet. Dem Array werden unterschiedliche Materialien oder Stoffe präsentiert (z.B. verschiedene Obstsorten, unterschiedliche Bodenbeläge). Jeder singuläre Sensor hat ein individuelles Sensitivitäts- und Selektivitätsverhalten. Die Gesamtheit der Sensoren spricht auf die Materialien unterschiedlich an und spiegelt für jede Einzelpräsentation ein Muster wieder. Bevorzugterweise wird dem Sensor-Array nicht eine einzelne Substanz präsentiert sondern ein Stoffgemisch, welches quantitativ und qualitativ erfasst werden kann. Im Idealfall reagiert das Array linear auf das Gemisch (z.B. linear entlang des Reifegrades von Obst). Der Realfall weist aber deutliche Verschiebungen hinsichtlich der Geschwindigkeit des Ansprechverhaltens, der Drift und der Langzeitstabilität der Einzelsensoren auf und ist anfällig gegenüber Querempfindlichkeiten. Eine lineare Kalibration ist daher schwierig. Vielmehr wird anhand von Geruchseinheiten kalibriert. Das zu bestimmende Material oder Gasgemisch wird in unterschiedlichen Konzentrationen präsentiert. Die erhaltenen Signalintensitäten werden interpoliert. Einen Absolutwert oder gar eine Nachweisgrenze für eine Geruchseinheit anzugeben ist nicht möglich, da der Wert eine materialspezifische Kenngröße ist.

Vielerorts kursiert der Begriff „elektronische Nase“, wobei dieser eher irreführend ist. Eine elektronische Nase beschränkt sich im Vergleich zur menschlichen Geruchswahrnehmung lediglich auf das Zusammenspiel vieler Sensoren zu einem Muster. Damit ist die Analogie aber schon vorbei. Das Gassensor-Array ist nicht universell zur Geruchsmessung einsetzbar. Vielmehr muss es in einem definierten Rahmen kalibriert werden. Sind jedoch die technischen Rahmenbedingungen und Variablen bekannt, so ist das Array ein hervorragendes Werkzeug für online-Monitoring in vielfältigster Weise. Gerade in der Lebensmittelüberwachung (Reifeprozesse, Röstgrade, Fermentationsprozesse) und in der Prozesskontrolle technischer Materialien (Ausschluss toxischer Gase, Qualitätskontrolle von Rohstoffen, Lösungsmittelreste in Polymermaterialien) werden „elektronische Nasen“ schon weitgehend eingesetzt.

Aufgrund der Komplexität eines Gassensor-Arrays und der elektronischen Datenerfassung sind diese am Markt nur relativ teuer zu beziehen (im fünfstelligen Euro-Bereich). Die Kosten für eine „elektronische Nase“ steigen, je aufwendiger der Aufbau des Arrays (Anzahl und Art der singulären Sensoren) und die Kalibrationsmethode sind. Kommerziell erhältlich sind „elektronische Nasen“ von den Firmen AlphaMOS und GSG (Anwendung des Konzepts MOSES II der Universität Tübingen).

Alle anderen Varianten sind teilweise GC/MS-gekoppelte Individualanfertigungen wissenschaftlicher Institute (z.B. SOMMSA-Verfahren des Instituts für Angewandte Physik der Universität Bonn, MS-nose-technology an der Universität Gent - Belgien). Am Forschungszentrum Karlsruhe befindet sich derzeit eine kostengünstige, elektronische Mikronase (KAMINA) in der Validierungsphase (*Boeker et al. 2003; Boeker 2001; Forschungszentrum Karlsruhe 2009; Garrigues, Nesa 2003; Boilot et al. 2003; Bücking, Oppermann, Steinhart 2003; Bücking, Haugen, Steinhart 2003; Lemme 2002; 17, Heinert, Felde 2003; Dirinck, Van Leuven, Dirinck 2009*).

Projekt SYSPAQ

Die Messung der Innenraumluftqualität stellt eine Herausforderung der eigenen Art dar, da sich Innenräume entlang ihrer Funktion sowohl in der Qualität als auch in der Quantität der Emissionen unterscheiden. Seit September 2006 läuft am Hermann-Rietschel-Instiut an der Technischen Universität Berlin ein sehr umfangreiches EU-Forschungsvorhaben, an dem mehrere Institutionen beteiligt sind, zum Thema „Multigassensorsystem zur Messung der empfundenen Luftqualität – SYSPAQ (System for Measuring Perceived Air Quality and Brand Specific Odours". Ziel ist es ein Messgerät zu entwickeln, welches die empfundene Luftqualität und Geruchsintensität bestimmt, sowie markenspezifische Gerüche erkennt. Dieses Forschungsvorhaben ist wesentlich aufwendiger gestaltet als das vorliegende Projekt und unterscheidet sich in drei wesentlichen Merkmalen:

1. In der SysPAQ-Studie werden die Emissionen unter definierten Laborbedingungen gemessen. Im vorliegenden Projekt beziehen sich die identifizierten Emissionen auf reale Ereignisse. Der Vorteil der Laborstudie liegt in den klar abgrenzbaren Parametern, welche im Feldversuch eine unbekannte Größe sein können. Der Vorteil der Realproben liegt in der authentischen Abbildung der Realität.

2. Die Analyse der Innenraumluft-Emissionen findet nicht hinsichtlich humaninduzierter Markersubstanzen und anthropogenen Gerüchen statt. Vielmehr werden reale Emissionen aus Baumaterialien, Gebäudeinnenräumen und Fahrzeuginnenräumen einem Testpanel zur sensorischen Prüfung präsentiert. Die Probanden bewerten die empfundene Luftqualität anhand von Akzeptanz- und Hedonikskalen und die Geruchsintensität der Realproben. Parallel dazu werden dieselben Proben einem Sensorarray präsentiert und datentechnisch erfasst. Kernstück dieser Messung ist die Entwicklung eines „Geruchsraumes (Odour Space)". Dabei sollen material-/ innenraumspezifische Gerüche in einem Schema ähnlich eines Farbkreises angeordnet werden.

3. Ein innovatives Sensorsystem (Array) mit zugehöriger Software wird auf Basis des Geruchsraumes entwickelt, validiert und kalibriert. Dieses Array beansprucht ein weit größeres Anwendungsfeld als die

der humaninduzierten Substanzen. Es soll die vollständige, empfundene Luftqualität in Gebäuden- und Fahrzeuginnenräumen abbilden, komplette raumlufttechnische Anlagen steuern, markenspezifische Materialien aus Bauprodukten und Fahrzeugkabinen charakterisieren und deren Produktionsprozesse überwachen (*Müller et al. 2008; Müller et al. 2007*).

II.B – 3.2 Photoakustik

II.B – 3.2.1 Spezifische Eigenschaften der photoakustischen Infrarot-Spektroskopie

II.B – 3.2.1.1 Absorption

Photoakustische Gassensoren verwenden die molekülspezifische Absorption des (i. d. R.) Infrarot-Lichts durch die Gasmoleküle. Deshalb gehört die photoakustische Gasdetektion zu den spektroskopischen Verfahren wie z. B. die dispersive und die nicht dispersive optische Absorptionsspektroskopie. Die absorbierte Lichtenergie wird durch komplizierte Relaxationsprozesse in Wärme umgewandelt. Im Falle der periodischen oder gepulsten Bestrahlung (Amplitudenmodulation; AM) wird ein akustisches Signal erzeugt, dessen Intensität proportional zur Anzahl der absorbierenden Moleküle im Gas – d. h. zur Konzentration der absorbierenden Spezies – und zur Lichtenergie ist. Die Linearität zwischen Konzentration und PA-Signal ist über mehr als 5 Größenordnungen gegeben.

Neben der Amplitudenmodulation besteht die Möglichkeit der Wellenlängenmodulation (WM). Das Signal ist umso größer, je stärker sich die Absorption mit der Wellenlänge ändert, d. h. je schärfer die Absorptionslinie ist. Die WM hat damit gegenüber der AM einen entscheidenden Vorteil. Wenn bei einer Zielsubstanz eine scharfe Absorptionslinie vorhanden ist, so erhält man ausschließlich von dieser ein Signal, selbst wenn in der Gasprobe eine große Anzahl anderer Stoffe mit breiten Absorptionsbanden im gleichen spektralen Bereich vorkommen. Bei breiten Absorptionsbanden ist die WM jedoch nicht anwendbar.

Die Sensitivität der Spurengasanalytik mittels Photoakustik hängt stark von den spektroskopischen Eigenschaften des Zielmoleküls ab. Demzufolge werden einige Gase besser detektiert (z.B. SF_6 unter Laborbedingungen mittels CO_2-Laser im ppt-Bereich), wohingegen andere Substanzen höhere Nachweisgrenzen aufweisen (z.B. Dinitrotoluol mittels desselben Lasers im ppm-Bereich). Die Überlappung von Laserlicht und Absorptionsbande entscheidet dabei wesentlich über die Nachweisgrenze. Deshalb werden in klassischen Laborversuchen häufig Moleküle verwendet, die mit zur Verfügung stehenden, kommerziell erhältlichen Lasern angeregt werden (*Harren et al. 2000*).

II.B – 3.2.1.2 Strahlungsquellen und akustische Detektoren

In der Vergangenheit wurde die photoakustische Infrarot-Spektroskopie hauptsächlich für die Detektion kleiner Moleküle eingesetzt, bei denen die Rotationslinien spektral aufgelöst sind (Ammoniak, Methan, Eth(yl)en, Ozon, Stickoxide, Lachgas, Kohlendioxid). Durch Auswahl geeigneter Rotations-Schwingungslinien und einer darauf abgestimmten schmalbandigen Lichtquelle kann die

Anregung sehr selektiv erfolgen. Indem hierfür Laserlicht eingesetzt wird, kann die hohe Selektivität mit einer hohen Empfindlichkeit verknüpft werden. Sollen mehrere Gaskomponenten bestimmt werden, so wird für jede einzelne ein dafür ausgewählter Laser benötigt. Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung einer abstimmbaren Laserquelle, die über die Absorptionslinien der nachzuweisenden Gemische abgestimmt werden kann. Da die verfügbaren Laser relativ teuer sind, kann der Preis für einen solchen Mehrkomponenten-PA-Gassensor nicht niedrig sein. Breitbandige Lichtquellen, wie z. B. thermische Strahler, sind für rotationsaufgelöste Absorptionslinien wenig geeignet, da das Überlappungsintegral aufgrund der geringen Lichtintensität (pro Wellenzahleinheit) und der schmalen Linienform (ca. 0,1 cm^{-1}) sehr gering ist.

Herkömmliche photoakustische Detektoren haben folgenden Aufbau:

- Modulierte Laserquelle bzw. OPO-Lichtquelle (Optical Parametric Oscillator)

- Photoakustische Zelle mit einfachem Lichtdurchgang durch einen Resonator

- Detektion des Schalldrucks mittels Mikrophon

Aufgrund dieses einfachen Aufbaus sind photoakustische Detektoren bei vergleichbarer Empfindlichkeit wesentlich billiger als Geräte auf Basis der optischen Absorptionsspektroskopie. Der Preis eines empfindlichen, selektiven photoakustischen Detektors wird zum weitaus größten Teil durch die Strahlungsquelle (kann bis zu 90 % des Detektorpreises ausmachen) limitiert. Mikrophone sind sehr preisgünstige Detektoren und haben darüber hinaus den Vorteil, dass sie ein sehr stabiles Antwortsignal ausgeben und nicht laufend kalibriert werden müssen (*Miklós, Hess, Bozóki 2001*).

Einen umfangreichen Überblick über mögliche Strahlungsquellen gibt *Sigrist (2003*). Im Folgenden werden technologisch anwendbare Bauteile erläutert.

Strahlungsquellen

Diodenlaser

Diodenlaser für den Nahinfrarotbereich sind schon gut etabliert. Da der Absorptionsquerschnitt in diesem Wellenzahlbereich, in dem die Kombinations- und Obertonschwingungen liegen, sehr klein ist, besteht ein großes Interesse nach Laserquellen, die im mittleren Infrarot arbeiten und ohne Kühlung mit flüssigem Stickstoff auskommen. Quantum Cascade Laser erfüllen diese Ansprüche, sie sind seit einigen Jahren verfügbar. Die Technologie ist noch nicht so gut ausgereift wie im Fall der Nahinfrarotdiodenlaser, aber die bisherigen Erfahrungen sind zufrieden stellend. Ein Vergleich zwischen einem

Telekomunikationslaser bei 1,65 µm (6061 cm^{-1}) und einem Quantum Cascade Laser bei 7,9 µm (1266 cm^{-1}) ergab bei Methan eine Verbesserung der Nachweisgenze von 150 ppb auf 3 ppb, also um den Faktor 50 (*Grossel et al. 2006*). Die Absorption von Isopren ist bei 6175 cm^{-1} etwa 500-mal schwächer als bei 906 cm^{-1}.

Thermische Strahler

Thermische Strahler sind wesentlich günstigere Strahlungsquellen als Laser oder OPOs. Die Gesamtlichtleistung ist proportional zu T^4 (T = Temperatur in K), das Maximum der Leitungsdichte liegt je nach Temperatur des Strahlers im sichtbaren (höhere Temperaturen um 6000 K), im Nahinfrarot- (mittlere Temperaturen um 4000 K) oder im mittleren Infrarotbereich (niedrigere Temperaturen um 2000 K).

Wenn nur ein schmaler Wellenzahlbereich des ausgestrahlten Lichts herausgefiltert und für die Absorption verwendet wird, steht nur eine relativ kleine Lichtleistung zur Verfügung. Der verwertbare Anteil an der Gesamtlichtleistung liegt in der Größenordnung von 0,6 bis 0,006 % bei einem 50 cm^{-1}-Fenster und von 10^{-5} bis 10^{-7} bei einem 0,1 cm^{-1}-Fenster (z. B. für selektive, rotationsaufgelöste IR-Banden). Da in der Forschung nur selten mit Molekülen gemessen wurde, die keine rotationsaufgelöste Banden besitzen, erscheinen in der Literatur fast ausschließlich Systeme mit Laser- oder OPO-Strahlungsquellen. Im Fall von breiten Absorptionsbanden haben thermische Strahler gegenüber schmalbandigen Lichtquellen (Laser) den Vorteil, dass die Absorption in einem größeren Spektralbereich erfolgen kann. Bei breiten Banden (40 cm^{-1}) im oberen Wellenzahlbereich (6200 cm^{-1}) und hohen Strahlertemperaturen (6500 K) können bei Systemen mit einem thermischen Strahler etwa 120 mW Lichtleistung genutzt werden, so dass unter Umständen eine bessere Empfindlichkeit wie mit Systemen, die mit einem Laser als Strahlungsquelle arbeiten (Größenordnung: etwa 5 bis 50 mW), erreicht werden kann. Im unteren Wellenzahlbereich ist der Absorptionsquerschnitt der Moleküle zwar deutlich größer, die Lichtleistung ist hier jedoch wesentlich geringer, so dass der oben erwähnte Faktor 500 zwischen der Absorption von Isopren bei 906 cm^{-1} und der bei 6175 cm^{-1} je nach Strahlertemperatur überkompensiert werden kann. Im Fall der thermischen Strahler ist zur Optimierung der Selektivität die Verwendung von optischen Filtern dienlich. Neben dem Produkt aus Absorptionsquerschnitt und Lichtleistung ist daher auch von entscheidender Bedeutung, ob für die betreffenden Spektralbereiche optische Filter erhältlich sind.

Akustische Detektoren (Mikrophone)

Die für die photoakustische Detektion verwendeten Mikrophone sind entweder Kondensator- oder Elektretmikrophone.

Kondensatormikorphon

Das Kondensatormikrophon ist der einzige Mikrophontyp, der für eine Absolutmessung des Schalldrucks geeignet ist. Es besteht aus einem Kondensator, dessen eine Elektrode von einer hauchdünnen, leichten Membran gebildet wird, die Gegenelektrode dagegen ist massiv und schwer. Der Schalldruck setzt die Membran in Bewegung, dadurch ändert sich die Kapazität zwischen den beiden Elektroden. Die Kapazität des Mikrophons wird mit folgender Gleichung beschrieben:

$$U = \frac{U_0 y}{d}$$

Wenn die Mikrophon-Kapazität mit einer Gleichspannung U_0 versorgt ist, ändert sich auch die Spannung. Die Ausgangsspannung U (die Änderung der Vorspannung U_0) ist proportional zur mittleren Auslenkung y der Membran, wobei d der Abstand zwischen beiden Elektroden ist.

Elektretmikrophon

Das Elektretmikrophon ist ein Spezialfall des Kondensatormikrophons, aber statt einer Vorspannung wird ein permanent polarisiertes Material (Elektret) als Gegenelektrode verwendet. Dieser Mikrophontyp ist viel billiger als Kondensatormikrophone und kann einfach miniaturisiert werden. Miniatur-Elektretmikrophonen sind z. B. in Hörgeräten verwendet. Sie sind zwar nicht für die Bestimmung des Absolutwerts des Schallpegels geeignet, aber sie können gut für Relativmessungen verwendet werden. Typische Empfindlichkeitswerte liegen zwischen 10 mV/Pa und 300 mV/Pa. In den an der Universität Heidelberg entwickelten photoakustischen Detektoren wurden Mikrophone der US-Firma Knowles Acoustics mit Empfindlichkeiten um 100 mV/Pa verwendet.

II.B – 3.2.3 Anwendungsgebiete

Die Anwendungsmöglichkeiten photoakustischer Detektion sind heute noch relativ begrenzt und eher für wissenschaftliche Zwecke geeignet. Der Nachweis von kleinmolekularen Schwefel- und Stickstoffmolekülen (SO_2, NO_x, H_2S, N_2O, NH_3) sowie von CO und CO_2 in der Umweltanalytik und bei Verbrennungsprozessen (z.B. Rauchgas und Fahrzeugabgase)

wird diskutiert. Ein weiteres wissenschaftliches Einsatzgebiet liegt im Biomonitoring und in der Medizin (z.B. Reifungsprozesse von Früchten, Untersuchung von Stoffwechselprozessen in Pflanzen, Tieren und Menschen, Atemluftanalytik; *Harren et al. 2000*).

Es gibt auch schon kommerziell erhältliche Detektoren (Innova Airtech Instruments (DK) „Innova"-Gas Detection mit Breitbandquelle, www.innova.dk; PAS-Tech Gasanalytik(D) „Laserbasierter Photo-akustischer Gas-Sensor", www.pas-tech.de). Die Hersteller hingegen schränken deren Einsatzmöglichkeiten auf sehr kleine Moleküle ein. Anwendungen für den Breitbanddetektor sind Kontrolle von Prozessgasen (v.a. CO_2 und TVOC-Summenparameter) bei fermentativen Prozessen. Die Anwendungen des Laserbasierten Detektors liegen in der Messung von industriellen Spurengasen im niedrigmoleklaren Bereich (z.B. Methan, Ammoniak, Kohlenmonoxid) und in der Medizintechnik zur diagnostischen Atemanalyse. Nach Auskunft des Herstellers wird die Technologie von Anwendern geschätzt, da sie im Vergleich zu anderen Detektionsmethoden wenig störanfällig ist (hoch selektiv und geringe Querempfindlichkeiten) und deren großer Dynamikbereich (von ppb- bis Prozent-Bereich) einen breiten Einsatz erlaubt.

II.B – 3.2.4 Problemstellung

Auf Basis der identifizierten und signifikanten Humanemittenten wurde der Fokus auf die drei Makrokomponenten mit den höchsten Konzentrationsbereichen, Ethanol, Aceton und Isopren, gelegt. Deren nachgewiesene metabolische Herkunft aus der Atemluft gewährleistet eine gute Korrelation mit den Änderungen der Luftqualität durch die Anwesenheit von Menschen.

Von diesen Substanzen wurden in einem ersten Schritt die Infrarotspektren aus Datenbanken dahingehend analysiert, welchen Bereich aus diesem Spektren hinsichtlich Querempfindlichkeit mit anderen Substanzklassen am Besten geeignet sind. Diesbezüglich waren die zwei eingangs erwähnten Modulationsvarianten (Amplituden- und Wellenlängenmodulation) in die Betrachtung mit einzubeziehen. Während sich schmalbandige Absorptionsbanden für die Wellenlängenmodulation eigen, ist man bei der Amplitudenmodulation darauf angewiesen, dass im selben Wellenlängenbereich keine Absorption durch Störkomponenten, wie sie in komplexen Gasmischungen durchaus vorkommen können, stattfindet.

II.B - 3.2.5 Recherchen in Spektrendatenbanken

II.B – 3.2.5.1 Datenbanken

Für die Recherche stand folgende, kommerziell verfügbare Datenbank zur Verfügung: **Vapor phase infrared spectral library, Pacific Northwest National Laboratory, USA**

Neben den Spektren von Isopren, Ethanol, Aceton, Wasser und CO_2 wurden die folgenden Spektren in den Vergleich einbezogen: n-Decan, n-Undecan, Methanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 2-Ethyl-1-hexanol, 2-Butoxyethanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol-methylether, Limonen, 1-Hexen, Methyl-isobutylketon, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Trimethylbenzol, Styrol, Benzaldehyd, Essigsäure, Hexansäure, Ethylacetat, Butylacetat, Ethoxyethylacetat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Acetaldehyd, Acrolein, Crotonaldehyd, Isobutyraldehyd, Isobutenal, Methanthiol, 1-Propanthiol, 2-Propanthiol und 2-Mercaptoethanol.

Die IR-Spektren dieser Moleküle wurden im Bereich von 600 cm^{-1} bis 6500 cm^{-1} dahingehend untersucht, ob charakteristische Merkmale für die selektive Anregung der potentiellen Zielmoleküle Isopren, Ethanol und Aceton existieren.

II.B - 3.2.5.2 Spektrale Fenster in Luftproben

Aufgrund der hohen Konzentrationen an Wasser (etwa 10.000 ppm) und CO_2 (etwa 350 ppm, in Innenräumen bis etwa 2.000 ppm) und der sehr intensiven Absorptionslinien dieser Moleküle können spektrale Bereiche, in denen diese das IR-Licht absorbieren, nicht für die Spurengasanalytik (< 10 ppm) in der Innenraumluft eingesetzt werden. Zwischen diesen Bereichen existieren jedoch spektrale Fenster, die zunächst durch Auswertung des Wasser- und des CO_2-Spektrums ermittelt wurden:

→ Fenster 1: 900 cm^{-1} (CO_2) bis 1100 cm^{-1} (H_2O)

→ Fenster 2: 2400 cm^{-1} (CO_2) bis 2850 cm^{-1} (H_2O)

→ Fenster 3: 4200 cm^{-1} (H_2O) bis 4800 cm^{-1} (CO_2)

→ Fenster 4: 4900 cm^{-1} (CO_2) bis 4920 cm^{-1} (CO_2)

→ Fenster 5: 5700 cm^{-1} (H_2O) bis 6500 cm^{-1} (Ende der Datenbank-Spektren)

Durch die Komplexität des Wasserspektrums treten aber auch innerhalb dieser Fenster schmale, schwache Banden auf. Dies bedeutet aber für die Analytik von Innenraumluft, dass bei sehr hoher absoluter Luftfeuchtigkeit (heißer, schwüler Sommertag, keine Ventilation) eine Spurengasdetektion erschwert ist.

II.B – 3.2.5.3 Ergebnis der Auswertung der Spektrendatenbank

Ethanol scheint einer der aussichtsreichen Kandidaten als Zielmolekül zu sein. Die Schwingungsbande im Bereich zwischen 4912 cm^{-1} und 4922 cm^{-1} ist ausreichend selektiv; interferierende Komponenten liegen nur in Ausnahmefällen in Konzentrationen vor, die überhaupt mit dem Detektor nachweisbar wären. Bei Verwendung eines thermischen Strahlers kann die Nachweisgrenze bei etwa 1 ppm liegen.

Aceton ist für schnelle spektroskopische Verfahren als Zielmolekül ungeeignet, da keine ausreichend charakteristischen spektroskopischen Merkmale vorhanden sind und die Carbonylbande (auch die Obertonschwingung) mit starken Wasserlinien interferieren.

Für Isopren konnte im spektralen Fenster zwischen 4696 cm^{-1} bis 4706 cm^{-1} (Fenster 3) ein Bereich gefunden werden, der für den Eingangs genannten Zweck geeignet sein könnte. Die Querempfindlichkeit zu Terpenen (z. B. zu Limonen, häufig in Reinigungsmitteln) kann zwar umgangen werden, dennoch besteht immer eine Querempfindlichkeit zu anderen Molekülen mit Doppelbindung (z. B. zu Styrol). Im Fenster 5 liegt ein weiterer Bereich (6170 cm^{-1} bis 6180 cm^{-1}), der für Isopren ausreichend selektiv sein könnte, hier ist aber mit einer Interferenz mit schwachen Wasserlinien zu rechnen.

Am besten geeignet in Bezug auf Selektivität und Absorptionskoeffizient scheint die Isoprenlinie bei 906,3 cm^{-1} in Kombination mit der Wellenlängenmodulation zu sein. Die Modulation der Wellenzahl ist bei einem Quantum Cascade Laser einfach durchzuführen, zudem steht eine hohe Laserleistung (bis zu 1 W) zur Verfügung. Eine Querempfindlichkeit besteht lediglich – und in geringem Ausmaß – mit Ethanol und Aceton. Da diese beiden Substanzen ebenfalls signifikante Humanemittenten sind und mit der Anwesenheit von Menschen korrelieren, stellt diese Querempfindlichkeit kein Problem dar.

Die Auswertung der Spektrendatenbank ergaben als mögliche selektive Absorptionswellenzahlbereiche die in *Tabelle 15* angegebenen spektralen Bereiche:

Tabelle 15: Mögliche Spektralbereiche

spektraler Bereich		Zielmolekül	Modulationsart [a]
von [cm^{-1}]	bis [cm^{-1}]		
906,3	906,7	Isopren	WM
4912	4922	Ethanol	AM
6170	6180	Isopren	AM

[a] WM = Wellenlängenmodulation; AM = Amplitudenmodulation

II.B – 3.2.5.4 Anforderungen der Spektralbereiche and die Strahlungsquelle

Photoakustischer Sensor mit Laserquelle

Die Verwendung eines Lasers ist für die schmale Isoprenlinie bei 906,3 cm^{-1} vorteilhaft. Aufgrund der scharfen Absorptionskante wird ein sehr kleines spektrales Fenster für die Anregung benötigt (<< 0,2 cm^{-1}); diese Bedingung erfüllt ein Diodenlaser. Die Wellenlängenmodulation erfolgt bei einem Quantum Cascade Laser mit Hilfe der Steuerungselektronik des Lasers. Der Systemaufbau kann daher sehr einfach sein und es können weitgehend bewährte, etablierte Technologien eingesetzt werden. Ein weiterer Grund für die Bevorzugung des Lasers ist, dass thermische Strahler bei 906,3 cm^{-1} nur eine geringe Leistungsdichte aufweisen. Eine Verbreiterung des Anregungsfensters zur Steigerung der Lichtintensität führt bei der Wellenlängenmodulation nicht zu einer Verbesserung der Empfindlichkeit.

Ein photoakustischer Sensor mit einem wellenlängenmodulierten Quantum Cascade Laser und einer einfachen Messzelle mit einem Mikrophon als Detektor wäre sehr empfindlich. Aufgrund des geringen Backgrounds bei der Wellenlängenmodulation kann mit einem solchen Sensor eine Nachweisgrenze im unteren ppt-Bereich (ng/m^3) erhalten werden. Da Isopren ein ubiquitäres Molekül ist, das von zahlreichen Pflanzen ausgeschieden wird und daher zumindest in Räumen mit Grünpflanzen immer vorhanden sein dürfte, ist zu erwarten, dass die Nachweisgrenze des Systems weit besser als nötig sein wird. Die hohe Empfindlichkeit und das geringe Grundrauschen dieses Sensors sind dagegen prinzipiell immer von Vorteil. Das einzige Problem stellt der Preis eines solchen Systems dar.

Photoakustischer Sensor mit thermischer Strahlungsquelle

Für die Isopren- und Ethanollinien oberhalb von 4900 cm^{-1} können kostengünstigere, thermische Strahler mit Interferenzfiltern eingesetzt werden. Die Amplitudenmodulation kann bei Miniaturstrahlern direkt durch den Stromfluss bzw. die angelegte Spannung, ansonsten mit einem Chopper oder einem Octagonspiegel durchgeführt werden. Der Sensor besteht im einfachsten Fall aus einem Miniaturstrahler, einer Linse, zwei fixen Interferenzfiltern, einer Messzelle mit einem Mikrophon und der Auswertungselektronik. Eine thermische Strahlungsquelle hat den Vorteil, dass mehrere spektrale Bereiche erfasst werden können, wodurch die Selektivität erhöht wird. Für niedrigere Wellenlängenbereiche ist der thermische Strahler aufgrund der geringeren Lichtleistung nicht geeignet.

II.B - 3.2.6 Photoakustische Experiment im Labor

II.B – 3.2.6.1 Experimenteller Aufbau und Durchführung

Der schematische Aufbau ist in *Abbildung 4* dargestellt. Eingesetzt wurden ein Helmholzresonator (Zelle genannt, *siehe Abbildung 5*), zwei Gasküvetten (im Folgenden Küvetten genannt), zwei Infrarot-Breitbandemitter (Calsensors, Laser Components GmbH, Deutschland), ein Octagon-Spiegel bzw. ein Chopper, ein Lock-In-Verstärker und ein Gasdosierungssystem mit Massenflussreglern verwendet. Die Zelle ist mit einem Mikrophon ausgestattet. Das Wellenlängenmaximum der Breitbandemitter liegt bei 2,5 µm. Der Lock-In-Verstärker wurde extern mit dem Chopper als Referenz synchronisiert. Alternativ wurde der Motor des Octagonspiegels mit dem TTL-Signal des Lock-Ins synchronisiert. Die Strahlung einer Quelle ging durch eine Küvette mit reinem Stickstoff (Q1), die der zweiten durch eine Küvette, die mit der Zielkomponente Ethanol gesättigten Stickstoff enthielt (Q2). Durch abwechselndes Durchleiten der Strahlung der beiden Quellen Q1 und Q2 durch die Zelle wird in dieser ein photoakustisches Signal erzeugt, wenn sich darin Moleküle befinden, die in den modulierten spektralen Bereichen (Ethanolspektrum) Absorptionsbanden besitzen.

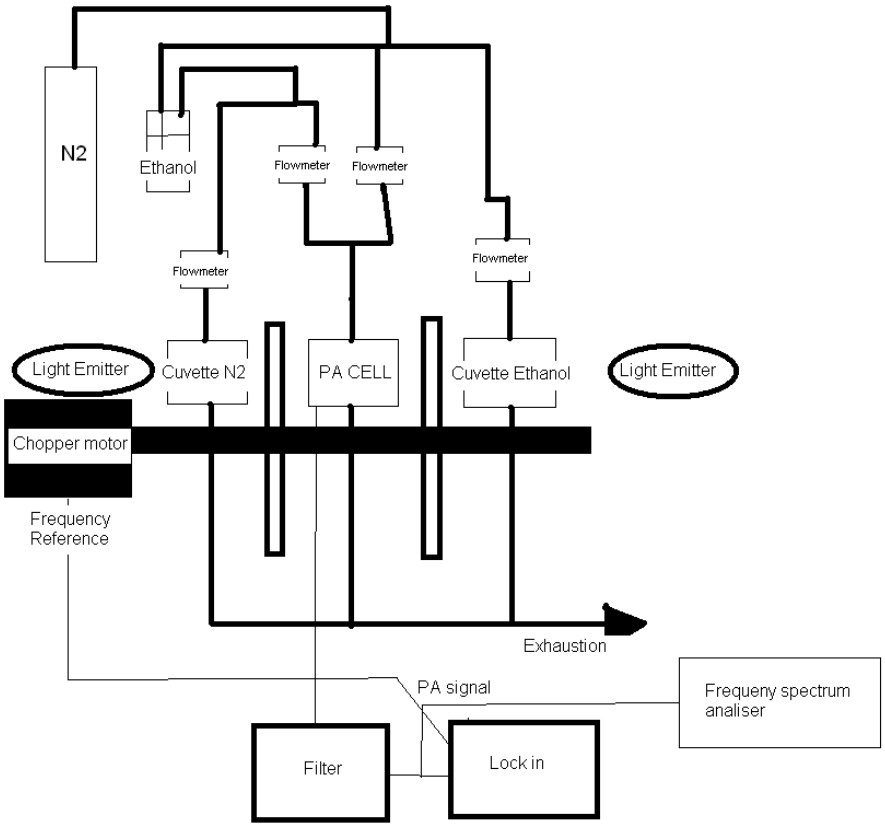


Abbildung 4: Messsystem mit Chopper-Modulation

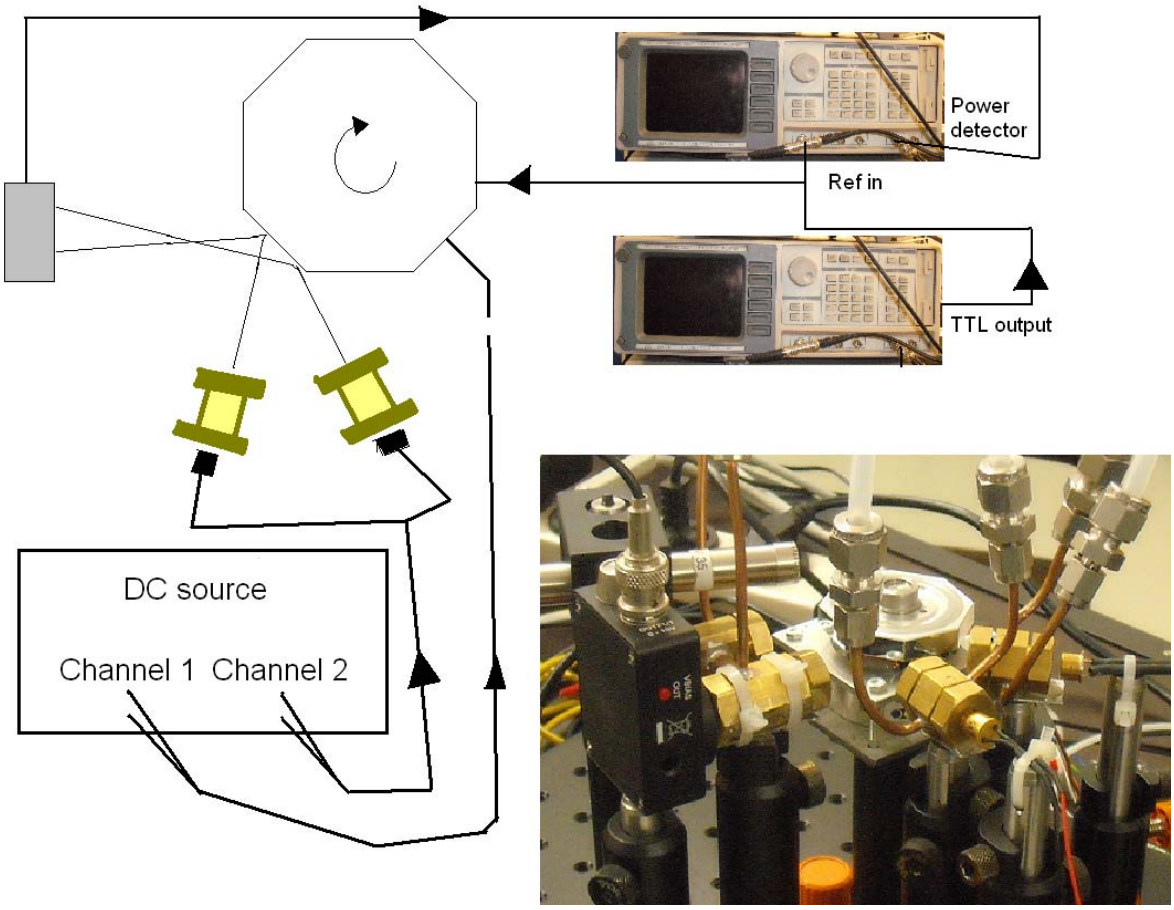


Abbildung 5: Messsystem mit Octagonspiegel zur Strahlungsmodulation.

II.B – 3.2.6.2 Ergebnisse und Diskussion

In *Diagramm 10* sind Spektren mehrerer thermischer Strahlungsquellen zu sehen. Das Emissionsmaximum liegt in allen Fällen bei 5,25 µm bzw. 1900 cm^{-1}. In den selektiven Bereichen um 906,5 cm^{-1} (11,03 µm), 4917 cm^{-1} (2,034 µm) oder 6175 cm^{-1} (1,619 µm) ist die Leistungsdichte leider relativ gering. Im Wellenzahlbereich von 906,3 cm^{-1} bis 906,8 cm^{-1} beträgt die Lichtleistung etwa 20 nW. Ein Teil der Strahlung wird in diesem Bereich durch die Fenstermaterialien absorbiert. Durch Verwendung von entspiegelten Zinkselenidfenstern kann die Strahlungsausbeute deutlich erhöht werden, jedoch ist dieses Fenstermaterial wesentlich teurer. In den oberen selektiven Wellenzahlbereichen weisen andere thermische Strahlungsquellen, z. B. Glühbirnen oder Halogenstrahler, eine höhere Strahlungsdichte auf.

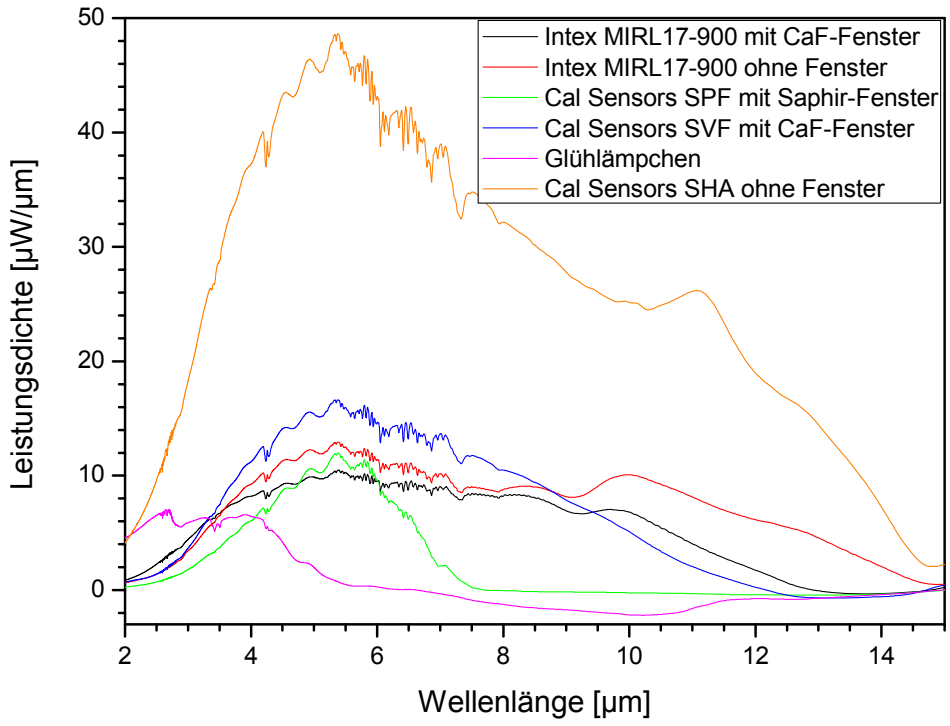


Diagramm 10: Emissionsspektrum sechs verschiedener Strahlungsquellen.

Das Messsystem des eingesetzten Aufbaus funktionierte prinzipiell. In *Diagramm 11* ist eine Kalibrationsgerade zum Messaufbau mit Chopper-Modulation zu sehen. D. h. es ist möglich, mittels thermischer Strahler, der molekülspezifischen Absorption eines Teils der Strahlung sowie eines Choppers eine modulierte, molekülspezifische IR-Strahlung zu erhalten.

Ein großes Problem stellten die kohärenten Geräusche der Modulationsgeräte dar. Der Octagonspiegel und insbesondere der Chopper erzeugten zu viel Lärm und Erschütterungen. Des Weiteren hatten die eingesetzten Breitbandemitter eine zu geringe Leistung. Da keine kommerziell erhältlichen optischen Filter gefunden werden konnten, war eine ausgewählte Modulation in bestimmten, optimalen Wellenlängenbereichen nicht durchführbar.

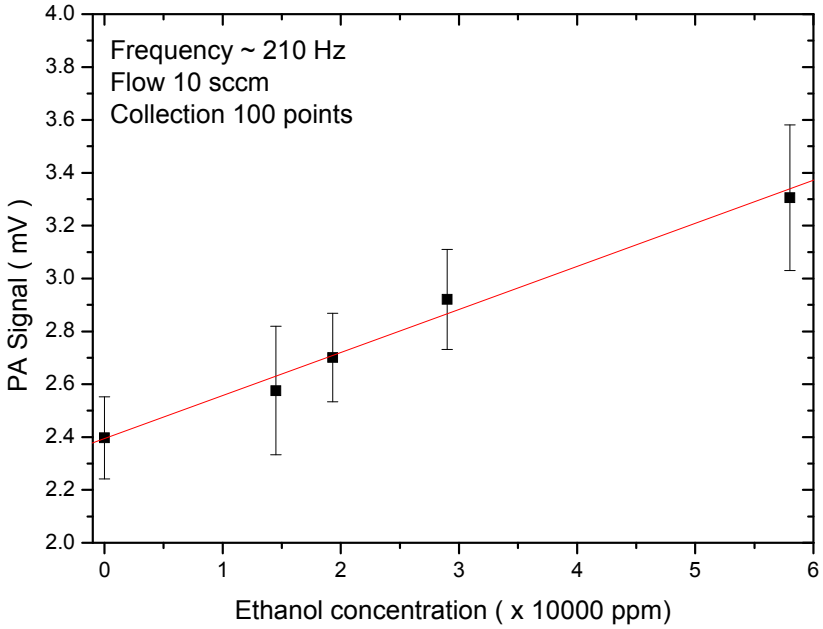


Diagramm 11: Photoakustisch bestimmte Kalibrationskurve für Ethanol

Der bisherige Aufbau lässt viele Verbesserungen zu. Die kohärenten Geräusche lassen sich durch ein im Vakuum betriebenen Octagonspiegel eliminieren. Die Erschütterungen, die über die Halterung auf die Mikrophone übertragen werden, können durch angepasste Schwingungsdämpfung deutlich reduziert werden. Durch den Einsatz einer Differentialzelle kann zudem das Hintergrundsignal vom Gesamtsignal abgezogen werden, so dass der Verstärker das photoakustische Signal gezielt verstärken kann. Die Qualität des Spiegelmotors kann verbessert werden, indem die exakte Einhaltung der Drehfrequenz gewährleistet wird.

II.B – 3.2.7 Zusammenfassung und Ausblick der photoakustischen Messungen

Aufgrund der hohen Entwicklungskosten für einen wellenlängenangepassten Quantum Cascade Laser konnten keine Experimente mit einer Laserquelle in Kombination mit Wellenlängenmodulation durchgeführt werden. Mit diesem System wäre die größtmögliche Empfindlichkeit und Selektivität möglich. Für die Wellenlängenmodulation in Kombination mit einer thermischen Strahlungsquelle wären Spezialanfertigungen der optischen Filterkomponenten benötigt worden. Beide Ansätze sind sehr vielversprechend, konnten aber aufgrund des beschränkten Budgets nicht getestet werden.

Der Preis eines photoakustischen Detektors wird in erster Linie durch den Preis der Strahlungsquelle und gegebenenfalls bestimmter optischer Komponenten vorgegeben. Zurzeit ist ein Detektor mit Laserquelle nicht für einen kostengünstigen Sensor geeignet,

mittelfristig könnte sich dies aber ändern, da die Quantum Cascade Laser mit der Zeit bestimmt preisgünstiger werden. Weiterhin könnte eine neue Anwendung, wie bei der Detektion von organischen Spurengasen, die eine größere Zahl der Herstellung impliziert, auch zu preiswerteren Produkte führen. Auch die Entwicklung von Breitbandstrahlungsquellen sollte beobachtet werden.

Die Kombination aus thermischem Strahler und Amplituden-modulation ohne Beschränkung auf einen kleinen Wellenlängenbereich, d. h. ohne optische Filter (Breitband-Photoakustik), stellt einen sehr preisgünstigen Detektor dar, dessen Selektivität und Empfindlichkeit jedoch nicht ausreicht, um in Raumluft eingesetzt werden zu können, da hier eine sehr große Anzahl von Molekülen in sehr geringer Konzentration vorliegen. Um einen selektiven Detektor zu erhalten, müssten die nicht-selektiven, aber strahlungsintensiveren Wellenlängenbereiche (3,35-3,45 µm und 8-10 µm) optisch herausgefiltert werden. Weiterhin ist auch möglich, ein photoakustisches System mit interferometrischer Modulation zu entwickeln (*Miklos, Angster, Dubovski 2009*). In diesem Fall würde die Strahlungsleistung durch ein kleines Michelson-Interferometer ohne akustische Geräusche oder Erschütterungen moduliert. Solch ein neues System könnte auch deutlich preiswerter werden.

Auch wenn die photoakustische Detektion auf absehbare Zeit kein System für einen kostengünstigen Sensor zur Messung der Innenraumluftqualität und Steuerung von Lüftungsanlagen ist, so verspricht sie doch neue Einsatzmöglichkeiten. Gerade bei speziellen Anwendungen, wie z. B. die Online-Überwachung von Reifeprozessen bei der Lagerhaltung von Früchten oder von Fermentationsprozessen, wäre die Breitband-Photoakustik sehr viel versprechend, da sie jetzt schon deutlich kostengünstiger als bestehende Online-Systeme ist. Solche Prozesse könnten hinsichtlich klar definierter Zielgase (z.B. Ethanol) energetisch optimiert werden und gezielt in die Prozesstechnologie eingreifen. Hierbei ist jedoch noch erheblicher Forschungs- und Entwicklungsbedarf nötig. Die vorliegenden Studien stellen eine gute Basis hinsichtlich der aufgetretenen Erkenntnisse des prinzipiellen Aufbaus und der Grenzen für weiterführende Untersuchungen dar.

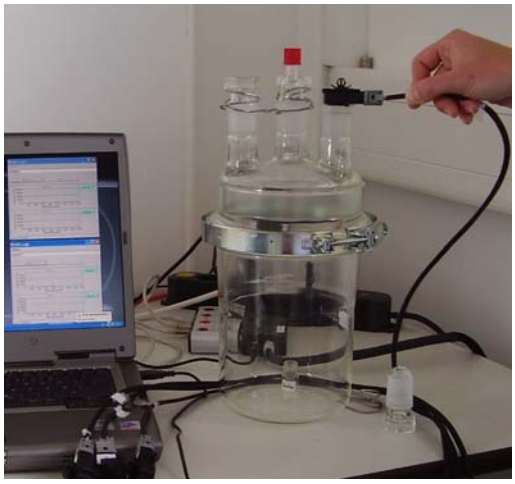
II.B – 3.3 Entwicklung eines Luftqualitätssensors auf Basis von Metalloxidhalbleitern

II.B – 3.3.1 Qualifizierung bestehender Systeme

12 verschieden dotierte, bestehende Metalloxidsensoren (MOX) auf Basis von Platin- und Palladiumoxiden der Firma AppliedSensor GmbH wurden hinsichtlich deren Einsatzfähigkeit auf die Fragestellung der Messung von Luftqualität bestimmenden Substanzen untersucht. Da es sich bei den MOX-Sensoren um bisher noch nicht spezifizierte Sensoren handelte, wurden deren Ansprechverhalten und Querempfindlichkeiten untersucht (Selektivität und Sensitivität) um den für die Luftqualitätsmessung optimalen Sensor herauszustellen. Hierzu wurden die Sensoren am IBP durch diverse Vorversuche spezifiziert. Die endgültige Sensorauswahl, deren Optimierung und Spezifizierung erfolgte durch AppliedSensor.

II.B – 3.3.1.1 Headspace-Vorversuche

Mittels eines Headspace-Schnelltests, dargestellt in *Abbildung 6*, konnte gezeigt werden, dass die meisten Sensoren sowohl auf die Aldehyde Acetaldehyd und Propanal, sowie die Alkohole Ethanol und Methanol reagierten, als auch auf konjugierte Doppelbindungen, wie sie für Isopren relevant sind. Das Ansprechverhalten auf Ketone, v.a. Aceton, war nur bedingt vorhanden. Auf langkettige Moleküle (ca. ab C4-Einheiten), sämtliche leicht flüchtige Alkane und cyclische Verbindungen, sowie nicht-sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen (z.B. Sulfide, Thiole, Amine…) reagierten die vorhandenen MOX-Sensoren nicht oder nur im minimalem Maße.



positives Ansprechverhalten: 1,3-Pentadien (Isoprenderivat), Ethanol, Methanol, Acetaldehyd, Propanal

bedingt positives Ansprechverhalten: Aceton, 2-Butanon

negatives Ansprechverhalten: Sulfide, Thiole, Amine, Nitrile, Terpene, Ester, langkettige Aldehyde, langkettige Ketone, Alkane, cyclische Verbindungen

Abbildung 6: Headspace-Schnelltest der Metalloxidsensoren

II.B – 3.3.1.2 Sensorreaktionen auf ausgewählte Substanzen im dynamischen Experiment

Am IBP wurden Versuche durchgeführt, welche zum Ziel hatten, die Reaktion unterschiedlich dotierter Metalloxidsensoren auf ausgewählte Einzelsubstanzen definierter Konzentration zu erfassen. Als Testsubstanzen wurden Verbindungen ausgewählt, die unterschiedliches Ansprechverhalten zeigten und leicht zu dosieren waren: Butylacetat (negativ), Aceton (bedingt), Butanon (bedingt), und Propanal (sehr gut) ausgewählt. Die Darbietung erfolgte in einer speziell adaptierten Versuchseinrichtung, welche es ermöglichte, die Substanzen kontinuierlich in einen Gasstrom zu dosieren und diesen dann einem Prüfgefäß zuzuleiten. In dem Prüfgefäß befanden sich die zu untersuchenden Sensoren. Der Aufbau ist schematisch in *Abbildung 7* dargestellt.

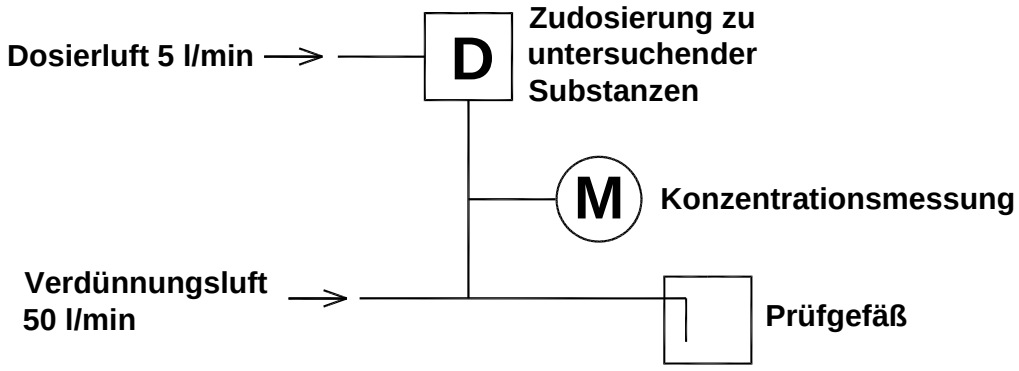


Abbildung 7: Schematischer Aufbau der Dosiereinrichtung zur Messung des Ansprechverhaltens von MOX-Sensoren

Für den ersten Versuch mit 2-Butanon wurde zur Versorgung mit Dosierluft trockene kohlenwasserstofffreie Pressluft verwendet. Die Verdünnungsluft wurde über ein Taupunktbad befeuchtet. 2-Butanon wurde kontinuierlich mit zunehmenden Konzentrationen bis maximal 2 ppm zudosiert.

Das Ergebnis einer Messung mittels verschieden empfindlicher Metalloxidsensoren ist in *Diagramm* 12 dargestellt. Gemessen wurden die Temperatur innerhalb des Messaufbaus, die relative Luftfeuchte und die Sensorwiderstände. Wie sich zeigte, reagierten die Sensoren sehr empfindlich auf die Änderung der relativen Luftfeuchte, welche durch Zugabe der trockenen Dosierluft in die befeuchtete Verdünnungsluft auftrat. Zudem trat eine deutliche Sensordrift auf, der von AppliedSensor mittels eines neuen elektronischen Algorithmus behoben werden konnte.

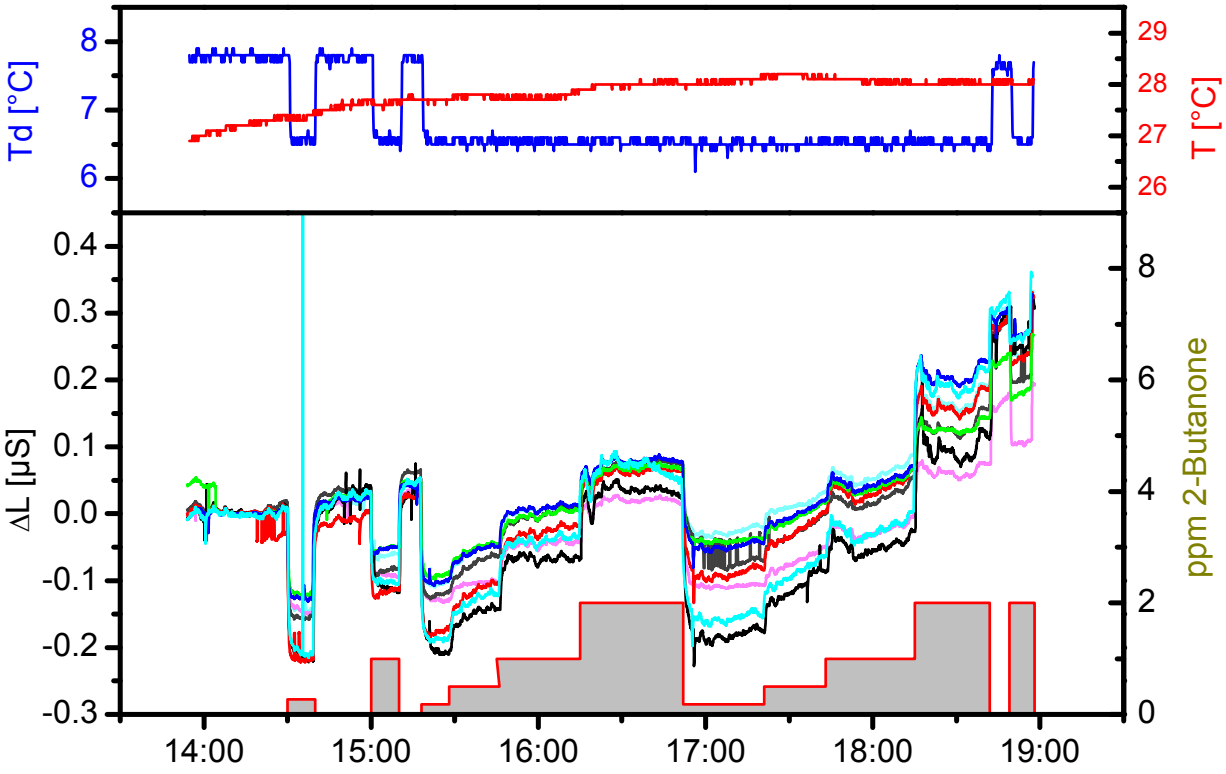


Diagramm 12: Detektion von verschiedenen Konzentrationen von 2-Butanon Metalloxidsensoren

Zur Vermeidung der Feuchteeinflüsse wurde für die folgenden Versuche die Dosierluft ebenfalls befeuchtet. Zusätzlich wurde die Prüfsubstanz nicht mehr kontinuierlich zugegeben, sondern intervallweise in verschiedenen Konzentrationen um das Abklingverhalten der Sensoren festzustellen. Die zudosierten Konzentrationsbereiche sind in *Tabelle 16* einzeln für jede Substanz angegeben. Die Schwankungen in den Intervallen sind systembedingt. Punktuell wurde auch Kohlenmonoxid zur Leistungskontrolle der Sensoren zudosiert, da alle verwendeten MOX-Sensoren darauf sehr selektiv reagierten.

Tabelle 16: Konzentrationsbereiche der zudosierten Prüfsubstanzen

Prüfsubstanz	Propanal	2-Butanon	Butylacetat	Aceton
Konzentration-bereich [ppm]	0,7 – 22,9	3,6 – 7,3	2,1 – 51,5	1,5 – 12,3

Die Ergebnisse der Messungen sind in den beiden nachfolgenden *Diagrammen 13 und 14* dargestellt. Im oberen Teil sind jeweils die Konzentrationen der einzelnen Substanzen angegeben, so wie sie zudosiert wurden. Im unteren Teil beider Diagramme sind die Reaktionen ausgewählter MOX-Sensoren dargestellt.

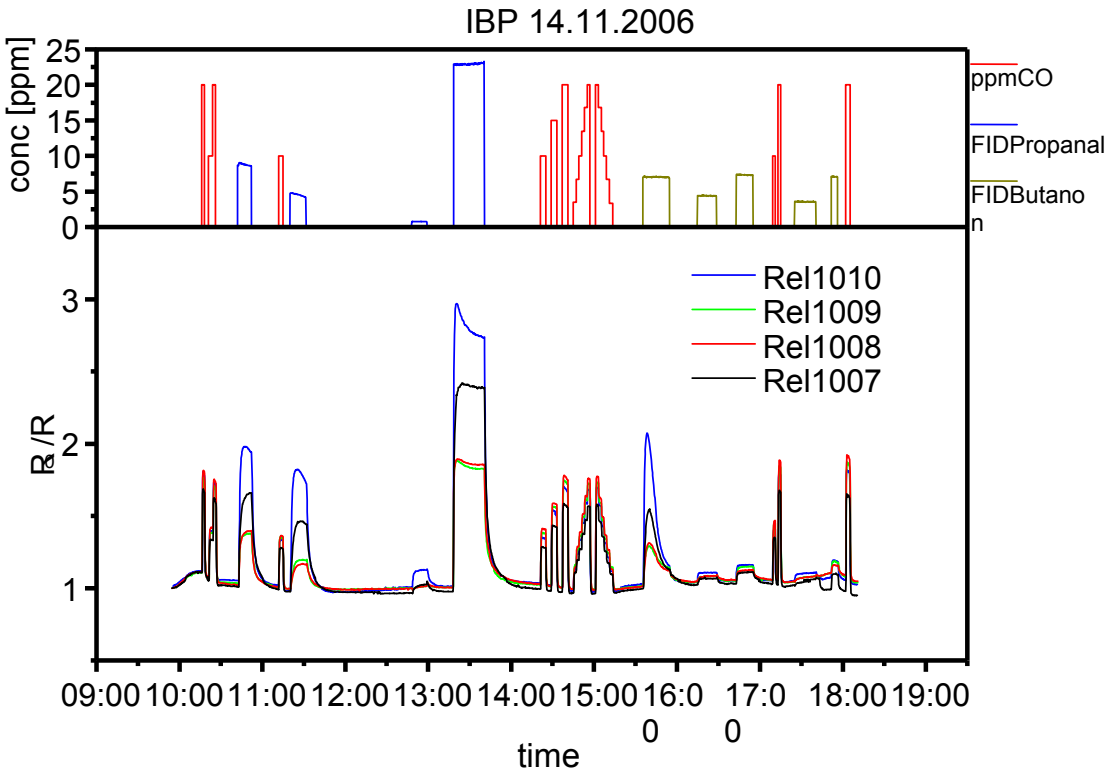


Diagramm 13: MOX-Sensorreaktionen auf die Zudosierung von Propanal und 2-Butanon

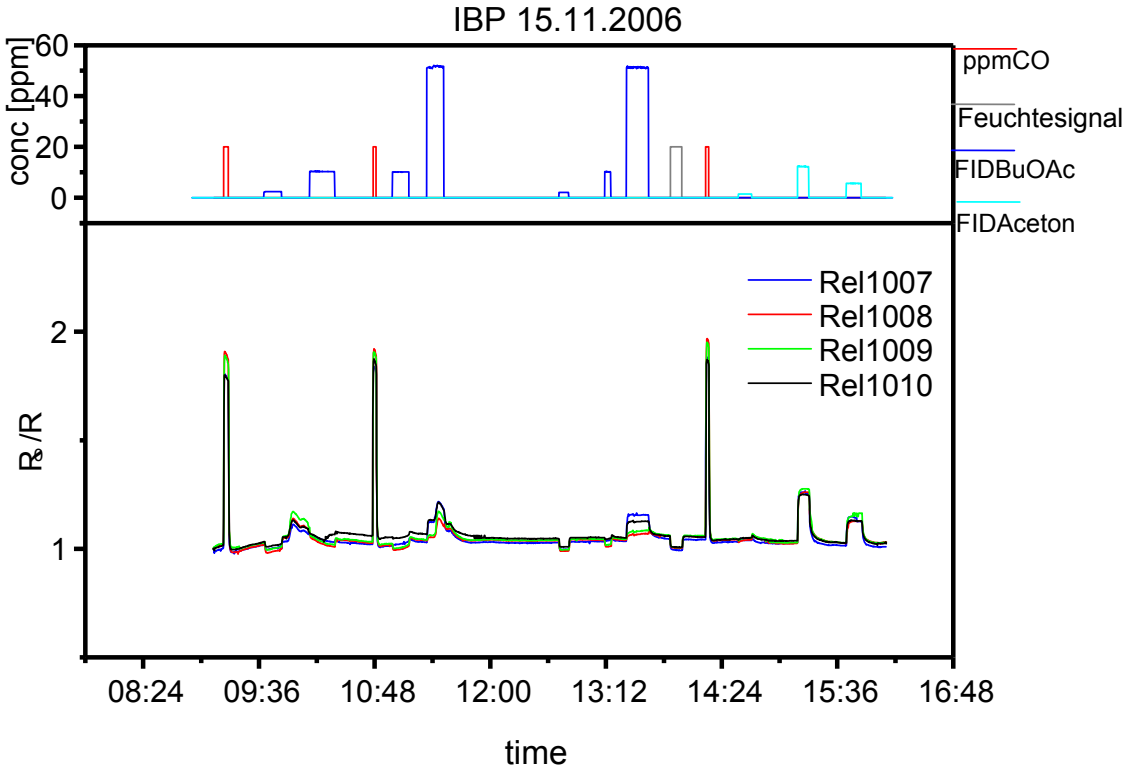


Diagramm 14: MOX-Sensorreaktionen auf die Zudosierung von Butylacetat und Aceton

Wie sich zeigte, reagierten alle Sensoren selektiv auf Kohlenmonoxid CO. Die meisten reagierten sehr empfindlich auf Propanal mit sehr schnellem Abklingverhalten. Hier konnten zudem lineare Konzentrationsplateaus bestimmt werden. Im geringeren Maße reagierten sie auf 2-Butanon und Aceton, jedoch mit schwieriger zu bestimmenden Plateaus und längerem Abklingverhalten. Auf Butylacetat reagierten sie fast nicht.

Da die Sensoren linear auf Propanal reagierten, wurde überprüft, ob Menschen in der Lage sind, in den gemessenen Konzentrationsbereichen und entlang der definierten Plateaus auch geruchliche Unterschiede wahrnehmen zu können.

Die Ergebnisse der sensorischen Untersuchungen mittels eines Probandenpanels von 14 Personen sind in *Diagramm 15* aufgetragen. Es zeigte sich ebenfalls ein linearer Verlauf der geruchlichen Wahrnehmung. Das bedeutet im Umkehrschluss, dass die ausgewählten MOX-Sensoren mit der menschlichen Wahrnehmung der Geruchsintensität korrelieren.

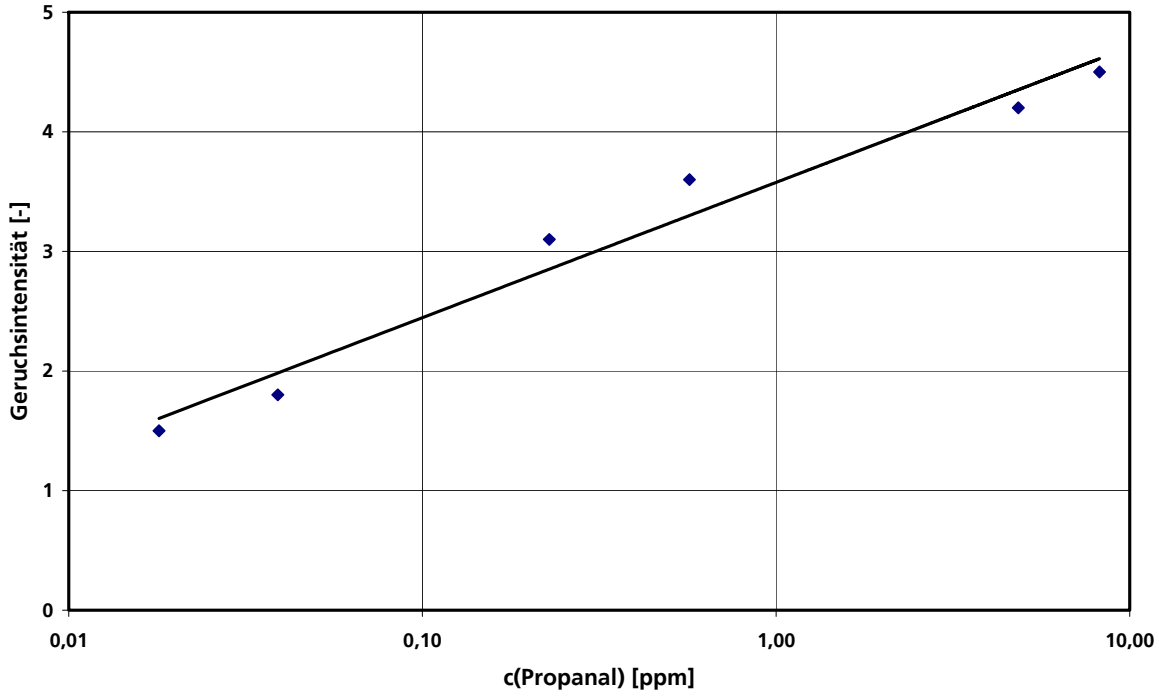


Diagramm 15: Bestimmung des Geruchsintensitätsverlaufs von Propanal für sechs Konzentrationen im Bereich 0,04 – 8,2 ppm, Panel von 14 Probanden.

Fazit

Die ausgewählten MOX-Sensoren reagierten selektiv und sensitiv auf niedermolekulare sauerstoffhaltige Substanzen oder Verbindungen mit konjugierten π-Systemen. Sie reagierten direkt proportional auf die geruchliche Wahrnehmung ausgewählter selektiver Substanzen und zeigten ein lineares Verhalten gegenüber verschiedenen

Konzentrationsstufen. Eine weitere Optimierung der Sensoren und Spezifikation erfolgte durch die Firma AppliedSensor GmbH selbst.

II.B – 3.3.2 Optimiertes IAQ100-Modul von AppliedSensor GmbH

II.B – 3.3.2.1 Spezifikation des IAQ-Sensors

Das von der AppliedSensor GmbH entwickelte IAQ100-Modul zur Überwachung der humaninduzierten Luftqualität (*siehe Abbildung 8*), basierend auf einem einzigen halbleitenden Metalloxidsensor auf Zinnoxid-Basis dotiert mit 3 % Palladium, zeigt bei den zahlreichen, in Kooperation mit dem IBP mit entsprechender Referenzanalytik durchgeführten Feldtests, deutlich die Vorteile zur Luftgüteüberwachung des Moduls gegenüber anderen auf dem Markt befindlichen Messsystemen.

Abbildung 8: IAQ100-Sensormodulbestandteile – Gehäuse und Platine mit mikrostrukturiertem Metalloxidsensor

Eine gute Korrelation mit den vom IBP identifizierten und quantifizierten Leitkomponenten in vollbesetzten Räumen und folglich eine größere Nähe zur empfundenen Raumluftqualität gegenüber einer auf CO_2 als Luftqualitätsindikator basierenden Messung konnte erreicht werden.

Der implementierte, empirische Algorithmus zur Signalauswertung, der dem Driftverhalten entgegenwirkt und somit eine Nachkalibrierung verhindert, ermöglicht zudem ein proportionales Verhalten zur CO_2-Raumluftkonzentration. Der CO_2-Gehalt der menschlichen Atmung korreliert dabei mit dem erzeugten VOC-Gehalt. Das entwickelte Sensormodul vereinigt folglich beides, Detektion anthropogener Makrokomponenten und Korrelationsberechnung mit dem CO_2–Gehalt in einem Raum.

Im Vergleich zu anderen Messsystemen ermöglichen die geringe Größe des Moduls sowie der niedrige Energieverbrauch eine kostengünstige und energiesparende Installation in zahlreichen Anwendungen wie z.B. Lüftungsanlagen. Bedarfsgerechte Lüftung basierend auf VOC-Detektion ermöglicht Energie- und Kosteneinsparungen bei gleichzeitiger Verbesserung der Innenraumluft.

Fall 16: Betriebsversammlung

Das erste Beispiel soll die Effizienz des entwickelten Sensormoduls zur Luftqualitätsüberwachung in vollbesetzten Räumen ohne nennenswerte menschliche Aktivität verdeutlichen. Das unterste Schaubild aus *Diagramm 16* zeigt das Rohsignal, das vom Metalloxidsensor während der Veranstaltung aufzeichnet (Leitfähigkeit G ([µS]) und als Eingangswert für die folgenden Berechnungen entsprechend dem empirisch eingeführten Auswertealgorithnmus verwendet wird. Das Schaubild in der Mitte zeigt das nach dem Auswertealgorithmus berechnete Sensorsignal (Vorausberechnung von CO_2 Äquivalenteinheiten in ppm) mit einer bei 350 ppm CO_2-Konzentration festgelegten Basislinie im Vergleich zum wahren CO_2-Gehalt im Raum. Die perfekte Korrelation zwischen vorausberechneter und gemessener CO_2-Konzentration sowie die gleichzeitige Detektion von VOCs werden ersichtlich.

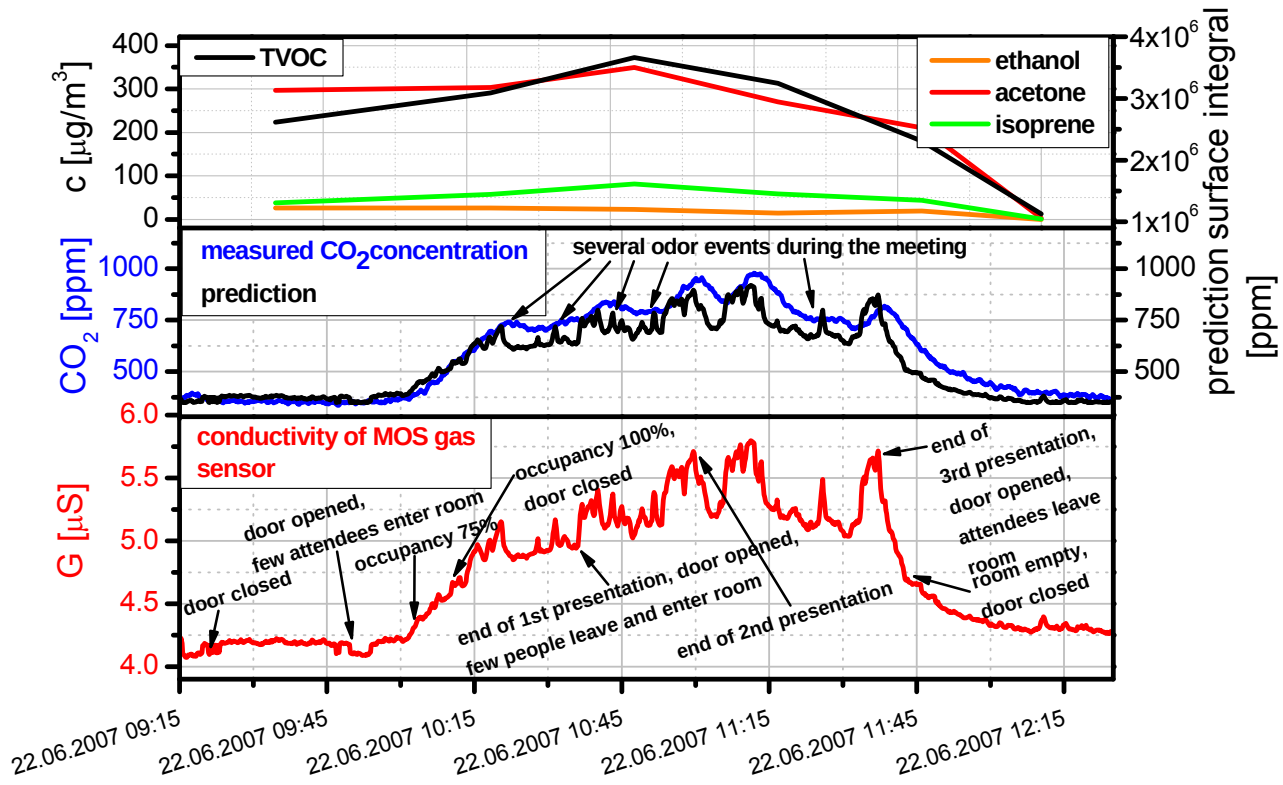


Diagramm 16: unten: Rohsignal des MOX-Gassensors im Verlauf des Falls 16, mitte: Korrelationsberechnung aus Sensorsignal mit gemessenem CO_2-Gehalt, oben: Konzentrationen von Ethanol, Aceton und Isoprene, sowie TVOC-Gehalt

Gegenüber dem CO_2-Referenzsensor weißt das IAQ100-Modul eine größere Sensitivität und ein schnelleres Reaktionsvermögen hinsichtlich auftretenden Änderungen in der Innenraumluft auf, z.B. zu Zeitpunkten an denen Personen den Raum betreten oder verlassen. Es zeigt sich eine perfekte Korrelation des IAQ100-Moduls mit dem Verlauf der vom IPB identifizierten und quantifizierten Leitkomponenten für menschliche Anwesenheit, die in einem sehr hohen Konzentrationsbereich (meist >100 $\mu g/m^3$) in der Innenraumluft auftraten. Dies galt insbesondere für Ethanol, Acetone und die TVOC-Gehalte.

Fall 19: Kochgruppe in der Betriebsküche

Dieses Event (*siehe Diagramm 17*) soll die Effizienz des entwickelten Sensormoduls zur Luftqualitätsüberwachung bei einer typisch menschlichen Aktivität, dem Kochen, wo viele VOCs und geruchsaktive Verbindungen gebildet werden, die die empfundene Raumluftqualität beeinflussen, aufzeigen. Der Sensor wurde direkt oberhalb der Dunstabzugshaube installiert. Die Gasprobennahme erfolgte 1,5 m neben dem Herd.

Das unterste Schaubild zeigt das Rohsignal, das vom Metalloxidsensor während des Events aufzeichnet wird (Leitfähigkeit G ([μS]) und analog zum oben genannten Beispiel als Eingangswert für die folgenden Berechnungen entsprechend dem Auswertealgorithmus verwendet wird. Das Schaubild in der Mitte zeigt wiederum das nach dem Auswertealgorithmus berechnete Sensorsignal (Vorausberechnung von CO_2-Äquivalenteinheiten in ppm) mit einer bei 350 ppm CO_2-Konzentration festgelegten Basislinie im Vergleich zum wahren CO_2 Gehalt im Raum.

Der große Vorteil des IAQ100-Moduls zur Luftqualitätsüberwachung bei menschlicher Aktivität gegenüber der Messung des reinen CO_2-Gehalts als Indikator für Luftqualität zeigt sich hierbei deutlich. Aufgrund der Tatsache, dass ein CO_2-Sensor nur den vom menschlichen Metabolismus in den Raum emittierten CO_2-Gehalt erfassen kann und somit nur eine Korrelation zur Personenzahl im Raum hergestellt werden kann, ist der MOX-Gassensor in der Lage, sowohl VOCs, die vom menschlichen Körper und menschlichen Aktivitäten abgegeben werden, als auch punktuell auftretende VOCs (wie sie z.B. beim Kochen entstehen) zu detektieren. Mit Hilfe des Auswertealgorithmus besteht zudem eine direkte Korrelation des vorausberechneten CO_2-Gehalts zum tatsächlich gemessenen (*Diagramm 17, Mitte*). Somit ermöglicht das IAQ100-Modul eine genauere Überwachung der Innenraumluftqualität, die näher an der vom Menschen empfundenen Raumluftqualität liegt als es durch eine reine Messung des CO_2-Gehalts ermöglicht wird.

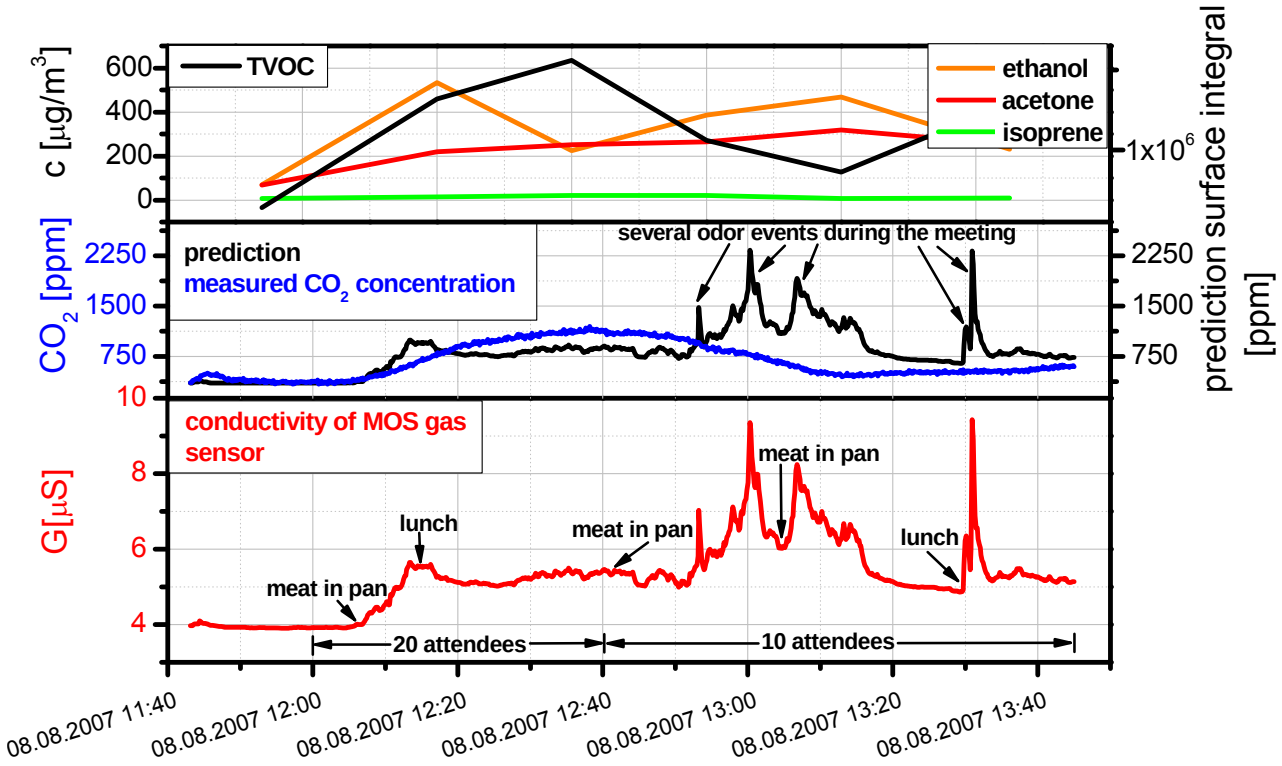


Diagramm 17: unten: Rohsignal des MOX-Sensors im Verlauf des Falls 19. mitte: Korrelation von vorausberechnetem Sensorsignal mit gemessenem CO_2-Gehalt. oben: Konzentrationen von Ethanol, Aceton, Isoprene und TVOC-Gehalt

Der obere Teil des *Diagramm 17* zeigt die gute Korrelation des Sensorsignals mit dem Verlauf der vom IPB identifizierten und quantifizierten, signifikanten Leitkomponenten Ethanol und Aceton, die zwei Zeitpunkte im Verlauf des Kochevents kennzeichnen (um ca. 12:10 und zwischen 12:40-13:15 Uhr) zu denen die meisten VOCs und geruchsaktiven Verbindungen produziert werden. Zu diesen Zeitpunkten wird Fleisch gebraten und man kann insbesondere einen Konzentrationsanstieg von Ethanol und Aceton feststellen, der den Kochaktivitäten zugeschrieben werden kann. Hier zeigt sich auch, dass der tatsächlich gemessene CO_2-Gehalt nicht mit der Geruchsentwicklung korreliert. Der IAQ-Sensor jedoch eine sehr gute Korrelation darstellt.

Der Verlauf des TVOC-Gehalts während des Kochevents unterstreicht die Feststellung, dass eine als schlecht empfundene Raumluftqualität nicht notwendigerweise mit der Zunahme des TVOC-Gehalts korrelieren muss. Signifikanter für die empfundene Raumluftqualität ist das gehäufte Auftreten der vom IBP ermittelten Makrokomponenten, die gut mit den erhaltenen MOX-Sensorsignalen korrelieren.

Ein weiterer großer Vorteil der MOX-Gassensortechnologie im Vergleich zu anderen analytischen Methoden zur Innenraumluftqualitätsüberwachung wird ebenfalls ersichtlich, nämlich das schnelle Ansprechverhalten und die Echtzeittauglichkeit. Sobald

der Bratvorgang des Fleisches um 12:05 Uhr beginnt, wird eine Änderung der Leitfähigkeit beim IAQ-Sensor induziert.

II.B – 3.3.2.3 Zusammenfassung und Ausblick des bestehenden IAQ-Sensors von AppliedSensor GmbH

Aufgrund der Tatsache, dass moderne Menschen ungefähr 90% ihres Lebens in geschlossenen Räumen verbringen und 40% der gesamten Energie in Europa für die Klimatisierung und Lüftung von Gebäuden aufgewendet wird, steigt zunehmend das Interesse an energieeffizienter bedarfsgerechter Lüftung im Hinblick auf eine bessere empfundene Raumluftqualität und weniger Gesundheitsprobleme, wie z.B. Asthma und Allergien, die laut WHO durch Innenraumluftverschmutzungen bei inadäquater Lüftung verursacht werden (*WHO 2002*). Die Fragen zur Energieverbrauchsminimierung der Lüftung bei gleichzeitiger Erhaltung (oder gar Verbesserung) des Raumklimas werden zwar an Fachtagungen thematisiert (z.B. air infiltration and ventilation center, *www.aivc.org, Dez. 2009*). Bis zum heutigen Zeitpunkt existieren jedoch in der EU keine Richtlinien oder Normen zur Innenraumluftqualität.

AppliedSensor wird aufgrund dieser Kenntnisse und aufgrund des Drucks seitens der Lüftungsindustrie seinen Schwerpunkt auf die Weiterentwicklung des bestehenden Sensormoduls, sowie dessen Optimierung bezüglich Energieeinsparungsmöglichkeiten bei bedarfsgerechter Lüftung legen.

Die laufende Weiterentwicklung des IAQ100-Moduls der Firma AppliedSensor zum IAQ2000-Modul unter Verwendung einer neuen Hardware ermöglicht zahlreiche weitere Installations- und Anwendungsmöglichkeiten. Das IAQ2000-Modul bietet somit Vorteile zur Luftgüte-überwachung gegenüber anderen auf dem Markt befindlichen Messsystemen, die größtenteils auf einer für die empfundene Raumluftqualität unzureichenden CO_2-Messung basieren.

II.B - 3.3.3 Neuentwicklung eines schwefelselektiven Sensors

Basierend auf den Ergebnissen der GCO-Messungen, bei denen eine als schlecht wahrgenommene Luftqualität mit dem Auftreten humaninduzierter geruchsaktiver Substanzen aus bestimmten Substanzklassen in Verbindung gebracht werden konnte, sollte ein Sensormaterial entwickelt werden, das sowohl eine gute Korrelation zu den identifizierten humaninduzierten Makrokomponenten aufweist, als auch die Möglichkeit bietet, gleichzeitig schwefelhaltige Verbindungen bis an den Geruchsschwellenwert zu detektieren, d.h. eine erhöhte Selektivität bezüglich schwefelhaltiger Verbindungen gegenüber dem bereits entwickeltem IAQ100-Modul aufweißt.

II.B - 3.3.3.1 Sensormaterial

Zusammensetzung

Aufgrund einer eingehenden Literaturrecherche bezüglich neuer Materialien zur Detektion schwefelhaltiger Verbindungen (*Liu et al. 2003; Park et al.1995; Shimizu et al. 2000; Malyshev, Pislyakov1998*) wurden die unten aufgeführten neu entwickelten Dickschichtsensormaterialen (*siehe Tabelle 16*) bei vier unterschiedlichen Betriebstemperaturen (200°C, 250°C, 300°C und 350°C) auf mikrostrukturierten Substraten mit unterschiedlichen Elektrodenstrukturen auf ihre Funktionalität im Labor getestet und spektroskopisch untersucht. Als besonders schwefelselektiv erwiesen sich klassische (Halb-) Edelmetalle.

Tabelle 17: Dotierungen der Schwefelselektiven Sensoren

Nr.	**Sensorname**	**Beschreibung** [a)]
1	SnO_2	undotiertes Zinnoxid
Dotierung mit einer Edelmetallsorte		
2	Pd3	Zinnoxid mit 3 % Palladium dotiert
3	Pd0	Zinnoxid mit 0,2 % Palladium dotiert
4	Pt0	Zinnoxid mit 0,2 % Platin dotiert
5	Cu5	Zinnoxid mit 5 % Kupfer dotiert
6	Cu2	Zinnoxid mit 2 % Kupfer dotiert
7	Ag3	Zinnoxid mit 3 % Silber dotiert
8	Ag1	Zinnoxid mit 1 % Silber dotiert
Mischdotierungen		
9	PdCu	Zinnoxid mit 3 % Pd und 1 % Kupfer dotiert
10	PtCu	Zinnoxid mit 0,2 % Pt und 1 % Kupfer dotiert
11	PdAg	Zinnoxid mit 3 % Pd und 1 % Silber dotiert
12	PtAg	Zinnoxid mit 0,2 % Pt und 1 % Silber dotiert

a) alle Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprozent (wt)

Dickschichtsensorenherstellung auf SnO_2 Basis

Das Flussdiagramm von *Abbildung 9* fasst die Herstellung von SnO_2 Dickschichtsensoren basierend auf einer modifizierten Sole-Gel Methode zusammen. Die Herstellung des Sensors kann unterteilt werden in Pulverherstellung (dotiertes Pulver) und die Herstellung des Sensors basierend auf diesem Pulver.

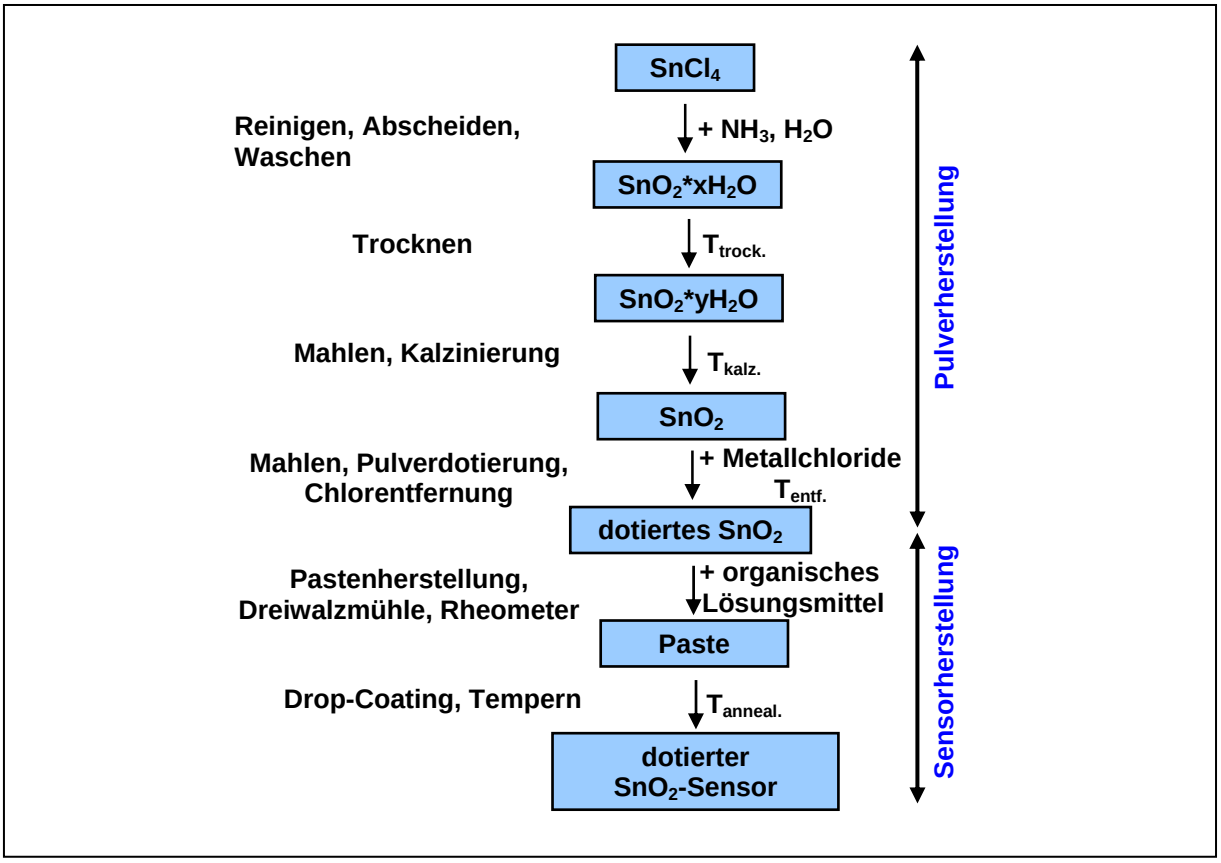


Abbildung 9: Ablaufschema der Pulver- und Pastenherstellung für SnO_2-Halbleiter

Herstellung der Vorstufe durch eine chemische Reaktion zwischen NH_3 und $SnCl_4$

Als Ausgangsmaterial wurde hochreines, wasserfreies $SnCl_4$ (Merck) verwendet. Die Reinigung der Chemikalie erfolgte durch Destillation von $SnCl_4$ in trockener Umgebung zur Entfernung von Hydrolyseprodukten und Verschmutzungen.

Eine wässrige eisgekühlte Lösung wurde unter Rühren zu einer eisgekühlten, wässrigen Lösung von NH_3 gegeben. Um überschüssiges Chlorid und NH_3 zu entfernen wurde mehrere Male mit voll entsalztem Wasser gewaschen. Die Suspension wurde zentrifugiert und bei 80°C getrocknet. Dadurch wurde der Prekursor, das hydratisierte SnO_2, erhalten. Der zweite Schritt war die Kalzinierung des Prekursors bei definierten Temperaturrampen. Dabei wurde das restliche Wasser entfernt und das Kornwachstum mit einer ganz bestimmten Größenverteilung initiiert. Das erhaltene SnO_2 Pulver enthielt sehr

große Agglomerate, welche die Präparation einer homogenen Paste erschwerten. Eine inhomogene Paste konnte Risse in der sensitiven Schicht bewirken. Daher wurden die Pulver und die Prekursoren vor der Pastenherstellung vermahlen.

Optimierung des Sensormaterials

Zur Erhöhung der Selektivität, der Sensitivität, der Geschwindigkeit des Ansprech- und Abklingverhaltens wurden die Sensormaterialien (Substrate) dotiert. Die Dotierung erfolgte durch Imprägnierung des kalzinierten SnO_2 mit Metallchloriden wie $PtCl_4$, $PdCl_2$. Entsprechende Anteile Metallchlorid und Wasser wurden unter Rühren gemischt. Aufgrund der Tatsache, dass die vorausgegangene Kalzinierung die Korngröße bestimmte, fand die Dotierung überwiegend an der Oberfläche der einzelnen Körner mit einer mehr oder weniger homogenen Verteilung statt (Abhängig von der Größe der Substratkristalle). Ein letzter Tempervorgang überführte die Chloride in Metalle.

Sensorherstellung

Um kontinuierliche sensitive Schicht zu erzeugen, musste SnO_2 Pulver in eine homogene Paste überführt werden. Unter Rühren wurde das Pulver mit einem organischen Lösungsmittel versetzt und mit einer Dreiwalzmühle gemahlen. Die Kontrolle der Viskosität der Paste erfolgte mit einem Rheometer. Angewandt wurde die Methode des Drop-Coating zu Beschichtung der vorgereinigten Wafer (Träger des Substrats). Danach wurde bei 80°C getrocknet. Es erfolgte ein letzter Temperprozess mit definierten Temperaturrampen zur Entfernung des Lösungsmittels und der festen Anbindung der Schicht an den Träger.

In *Abbildung 10* ist der Aufbau eines fertig entwickelten SnO_2-Halbleitersensors dargestellt.

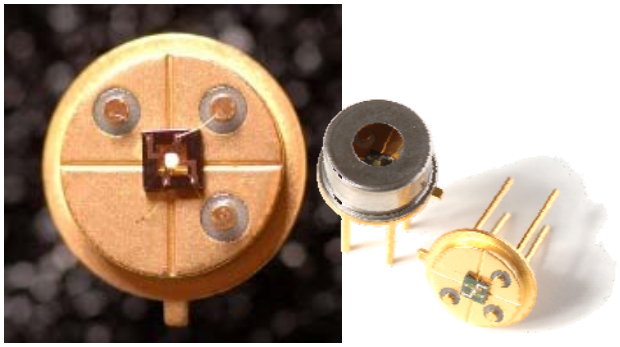


Abbildung 10: SnO_2-Halbleitersensor

II.B – 3.3.3.2 Spezifikationen der Schwefelselektiven Sensoren unter Laborbedingungen

Stellvertretend für alle humaninduzierten Schwefelverbindungen (div. Thiole und Sulfide) wurden Ethanthiol mit einen Geruchsschwellenwert (Erkennungsschwelle) von 0,3 - 0,9 ppb und Diethylsulfid mit einen Geruchsschwellenwert (Erkennungsschwelle) von 8 - 9 ppb für die Korrelation der Sensorwiderstände und der Konzentrationen im Vergleich zur Geruchsintensität gewählt (*Van Gemert 2003*).

Des Weiteren wurden die Sensoren hinsichtlich folgender physikalisch-chemischer Eigenschaften untersucht:

- Querempfindlichkeiten zu anderen VOCs
- Sensorverhalten gegenüber Ethanthiol, Diethylsulfid und H_2S
- Matrixeffekte in synthetischer Luft und Ethanol

<u>Laborexperimente zu Querempfindlichkeiten, Sensorverhalten und Matrixeffekte</u>

Zur Entwicklung eines Sensormaterials, das sowohl eine gute Korrelation zu den identifizierten humaninduzierten Leitkomponenten aufweist und gleichzeitig schwefelhaltige Verbindungen bis an den Geruchsschwellenwert detektiert, d.h. eine erhöhte Selektivität bezüglich schwefelhaltiger Verbindungen aufweißt, wurden alle Sensormaterialien hinsichtlich Querempfindlichkeiten zu anderen VOCs in einem höheren Konzentrationsbereich (Konzentration von 1 ppm) an der Gasmischanlage getestet. Um eine Aussage über das Sensorverhalten (Sensitivität, Sensorgeschwindigkeit, Betriebs-temperatur...) bei Gasbeaufschlagung mit den ausgewählten, schwefelorganischen Verbindungen und H_2S in einer Makrokomponenten dominierten Matrix treffen zu können, wurden diese mit einer Konzentration von 0,45 ppm in synthetischer Luft als Matrix und in einer 3 ppm Ethanolmatrix (Verhältnis 1/7 von Matrix/Trägergas N_2) bei RT und einer relativen Feuchte von ~ 50% r.h. an einer Gasmischanlage von AppliedSensor GmbH getestet.

Matrix synthetische Luft

Die verschieden dotierten Sensoren reagierten unterschiedlich stark auf die drei Referenzgeruchsstoffe Diethylsulfid, Ethanthiol und H_2S (0,45 ppm in synthetischer Luft). Die Selektivität und Sensitivität der Sensoren konnte durch unterschiedliche Betriebstemperaturen gesteigert werden. Von Interesse war das Ansprechverhalten hinsichtlich des initiierten Widerstands. *Tabelle 18* stellt die Prioritäten hinsichtlich der Empfindlichkeit der einzelnen Sensoren dar.

Tabelle 18: Sensorempfindlichkeit in synthetischer Luft als Matrix

Referenzsubstanz	**Sensitivität** [a)]
	gut > mittel > schlecht
Dietyhlsulfid	PtAg 250 °C > SnO_2 250 °C > SnO_2 350 °C >Ag1 350 °C > SnO2 300 °C > (Pd3 350 °C, PdAg 250 °C, Pd0 250 °C)
Ethanthiol	PtAg 250°C > SnO_2 250°C > PtAg 350°C > PdAg 250°C > PtAg 300°C > SnO_2 350°C > Pd3 350°C > Ag1 350°C > SnO_2 300°C
H_2S	PtAg 250°C > PdAg 250°C > PtAg 300°C > SnO_2 350°C > SnO_2 300°C > Ag1 350°C > Pd3 350°C > SnO_2 250°C > PtAg 350°C

a)Beurteilungskriterium: starke Widerstandsabnahme in Abhängigkeit von Sensormaterial und Betriebstemperatur

Ein weiteres wichtiges Beurteilungskriterium ist neben der Empfindlichkeit der Sensoren deren Ansprech- und Abklingverhalten. *Diagramm 18* verdeutlicht exemplarisch die Sensorgeschwindigkeit bei einer hohen Konzentration an schwefelorganischen Verbindungen in Abhängigkeit der jeweiligen Dotierung und der Betriebstemperatur.

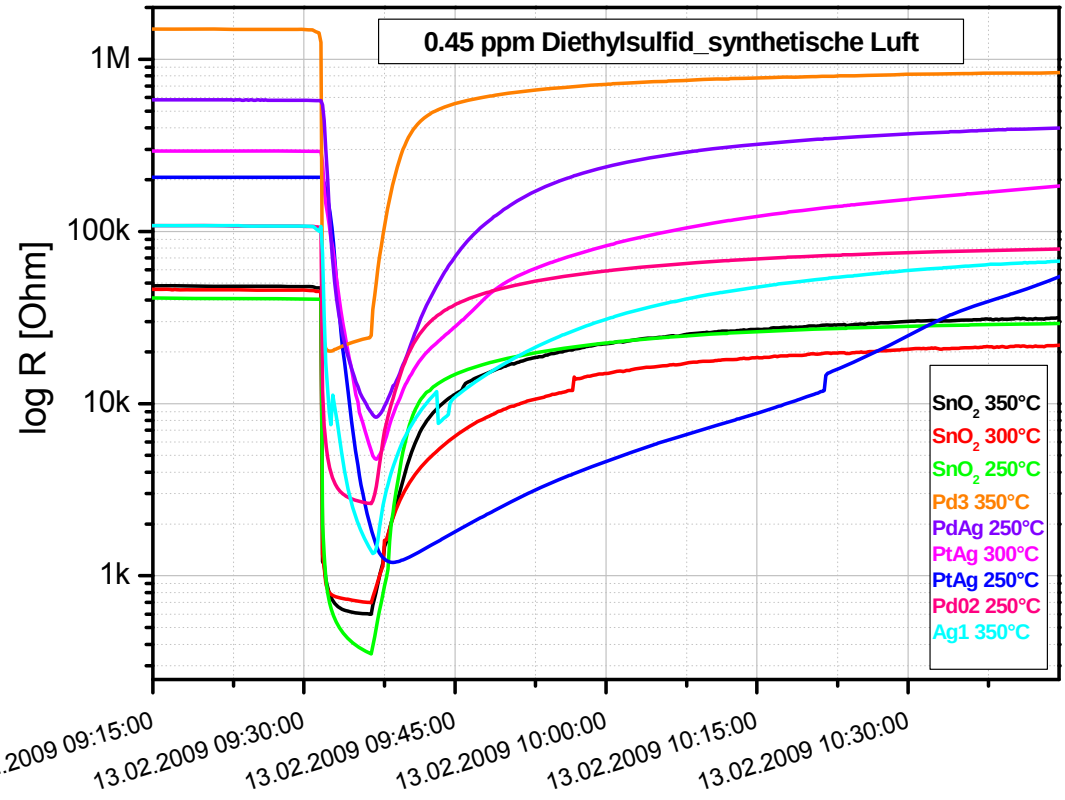


Diagramm 18: Einfluss des Dotierungsmaterials und der Betriebstemperatur auf die Sensorgeschwindigkeit bei Zudosierung von Diethylsulfid in synthetischer Luft

Deutlich zu erkennen ist daraus sowohl das schlechte Ansprechverhalten als auch die lange Sensorerholungsphase im Fall der silberdotierten Materialien im Vergleich zum undotierten Basismaterial SnO_2. Besonders das sensitivste Material PtAg bei 250 °C Betriebstemperatur zeigte ein verzögertes Ansprechverhalten und eine extrem lange Regenerationsphase (Abklingen).

Weitere Diagramme sind dem Anhang zu entnehmen (*siehe Kapitel III.B – 5.1, Diagramme 28 und 29*).

Aus beiden Kriterien Sensitivität und Ansprech- und Abklingverhalten erwiesen sich die **undotierten SnO_2-Sensoren** als am Besten geeignet für die Matrix synthetische Luft zur Detektion von Diethylsulfid, Ethanthiol und H_2S.

Ethanolmatrix

Da Ethanol als eine der wichtigsten Makrokomponenten identifiziert wurde, interessierte die Querempfindlichkeit des Sensors mit Ethanol, bzw. ob die schwefelselektiven Sensoren in der Lage sind zusätzlich neben der reinen Anwesenheit von Personen auf sonstige Ereignisse zu reagieren, die daneben eine schlechten Luftqualität generierten.

In *Tabelle 19* sind die Sensormaterialien und die optimalen Betriebstemperaturen hinsichtlich des Empfindlichkeit in einer mit Ethanol belasteten Matrix (stellvertretend für viele VOCs) angegeben.

Tabelle 19: Sensorempfindlichkeit in Ethanol als Matrix

Referenzsubstanz	**Sensitivität** [a]
	gut > mittel > schlecht
Dietyhlsulfid	PtAg 250°C > PtAg 300°C > SnO_2 250°C > Ag1 350°C > PtAg 350°C > Pd3 350°C > Pt0 250°C > Ag1 300°C > Pd0 250°C
Ethanthiol	PtAg 300°C > PtAg 350°C > undotiertes SnO_2 200°C > undotiertes SnO_2 250°C > Ag1 350°C > Pt02 250°C > Ag1 300°C > PtAg 250°C > Cu5 250°C > Pd02 250°C
H_2S	- [b]

a) Beurteilungskriterium: starke Widerstandsabnahme in Abhängigkeit von Sensormaterial und Betriebstemperatur
b) für H_2S gab es für keinen der getesteten Sensoren eine Änderung des Widerstandes in Ethanolmatrix, d.h. die Sensoren reagierten nicht

Diagramm 19 veranschaulicht exemplarisch die Widerstands-änderungen verschiedener Sensoren und deren Abklingverhalten in einer Ethanol belasteten Matrix für die Referenzsubstanz Diethylsulfid. Weiter Diagramme sind dem Anhang zu entnehmen (*siehe Kapitel III.B – 5.2, Diagramme 30 und 31*).

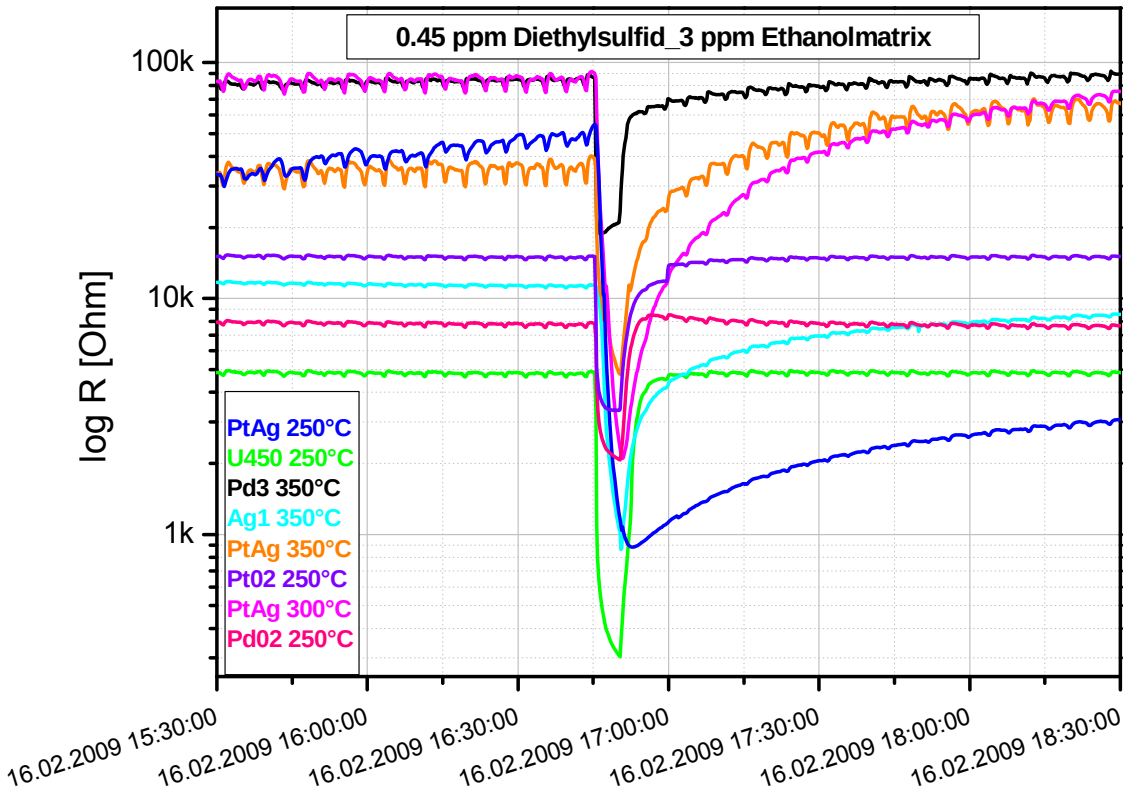


Diagramm 19: Einfluss des Dotierungsmaterials und der Betriebstemperatur auf die Sensorgeschwindigkeit bei Zudosierung von Diethylsulfid in einer Ethanolmatrix

Auch in Ethanol als Matrix bestätigt sich aufgrund der Beurteilung von Sensitivität, Ansprech- und Abklingverhalten **undotiertes SnO_2** als sensitivstes und selektivstes Material für die Detektion von Diethylsulfid und Ethanthiol. H_2S kann mit den entwickelten Sensormaterialien in einer mit VOCs belasteten Luft nicht detektiert werden.

Optimales Sensormaterial: undotiertes SnO_2

Undotiertes SnO_2 scheint das vielversprechendste Sensormaterial zur Detektion von organischen Schwefelverbindungen in einer mit Makrokomponenten belasteten Matrix zu sein.

Vergleich der Matrizes synthetische Luft und Ethanol

Diagramm 20 fasst die Sensorsignale für die Gasbelastung von undotiertem SnO_2 mit 0,45 ppm Diethylsulfid, Ethanthiol und H_2S an synthetischer Luft im Vergleich zum stark erniedrigten Sensorsignal bei Gasbelastung mit der gleichen Konzentration in einer 3 ppm Ethanolmatrix zusammen.

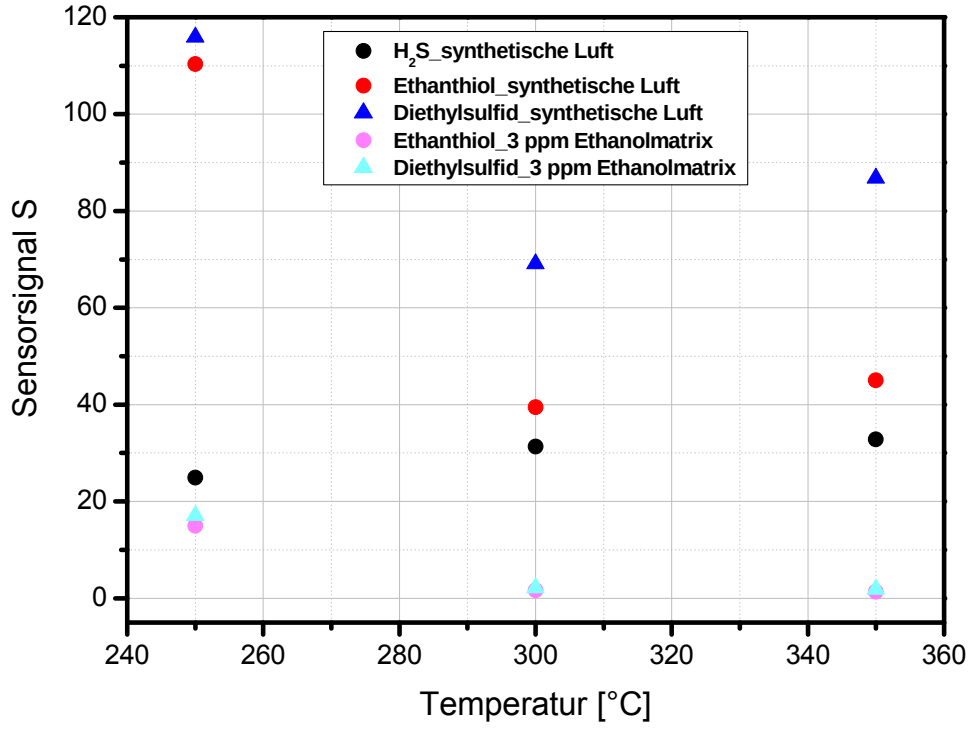


Diagramm 20: Sensorsignale für die Gasbelastung mit 0,45 ppm Diethylsulfid, Ethanthiol und H_2S an synthetischer Luft im Vergleich zur Gasbelastung mit der gleichen Konzentration in einer 3 ppm Ethanolmatrix

Vergleich des undotierten SnO2-Sensors mit etabliertem IAQ100-Sensor

Auch anhand der Versuche zur Querempfindlichkeit der neuen Sensormaterialien mit verschiedenen VOCs (Toluol, Butylacetat, Ethanol) und CO bei einer Konzentration von 1 ppm lässt sich undotiertes SnO_2 als vielversprechenstes Material konstatieren. In *Diagramm 21* ist die Querempfindlichkeit zu den getesteten Analyten von undotiertem SnO_2 im Vergleich zu dem im IAQ100-Modul verwendeten Pd3-Metalloxidsensor gezeigt. Insbesondere bei einer Betriebstemperatur von nur 250°C weißt der undotierte Sensor eine sehr geringe Querempfindlichkeit zu den getesteten Analyten und eine hohe Selektivität bezüglich der getesteten organischen Schwefelverbindungen auf.

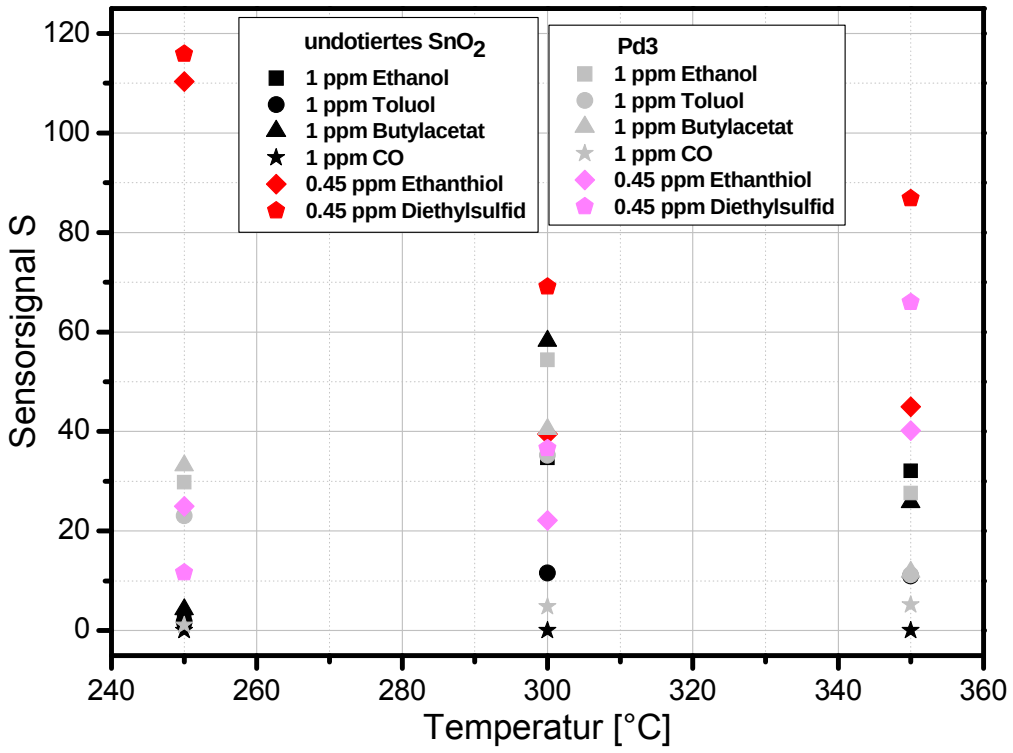


Diagramm 21: Querempfindlichkeit von SnO_2 und Pd3 bei Gasbelastung mit 1 ppm der aufgeführten Analyte an der Gasmischanlage bei einer relativen Feuchte von 50%

Laborexperimente zu Korrelation der schwefelselektiven Sensoren mit der menschlichen Wahrnehmung

Versuchsdurchführung

Am IBP wurden Messungen mit 80 unterschiedlich dotierten und bei unterschiedlichen Temperaturen betriebenen Sensoren gegenüber verschiedenen Konzentrationen von Diethylsulfid (Konzentrationen 7,5 ppb, 16,2 ppb, 35 ppb, 76,7 ppb, 642 ppb mittels FID bestimmt) und Ethanthiol (Konzentrationen 0,7 ppb, 4,3 ppb, 8,4 ppb, 21,4 ppb, 126,1 ppb) untersucht. Die niedrigsten Konzentrationen lagen dabei stets im Bereich der Geruchsschwellenwerte. Die Prüfgase wurden in einer Gasmischanlage zudosiert (Fluss 1,7 L/min, 50 % r.h.) und von 8 Probanden hinsichtlich der Geruchsintensität bewertet.

40 der am IBP getesteten Sensoren wurden vor den Messungen eine Woche lang an der Gasmischanlage bei 50% r.h. an synthetischer Luft betrieben (Einlaufphase), während mit den anderen 40 Sensoren bereits Querempfindlichkeitsversuche im Vorfeld (vier-monatige Betriebsdauer der Sensoren) stattgefunden hatten. Zusätzlich wurden einige der Sensoren mit einem Pulsmodus betrieben.

Die Bewertung der Geruchsintensität der einzelnen Konzentrationsstufen von Diethylsulfid und Ethanthiol erfolgte

anhand der einschlägigen *VDI-Richtlinie 3882 (1992*). Die Skala zur Bewertung der Geruchsintensität verlief entlang folgendem Schema:

- 0 – kein Geruch wahrnehmbar
- 1 – sehr schwach wahrnehmbarer Geruch
- 2 – schwach wahrnehmbar
- 3 – deutlich wahrnehmbar
- 4 – stark wahrnehmbar
- 5 – sehr stark wahrnehmbar
- 6 – extrem stark wahrnehmbarer Geruch

Abbildung 11 veranschaulicht den prinzipiellen Versuchsaufbau der Gasmischanlage sowie die geruchliche Bewertung der verschiedenen Konzentrationen durch Probanden

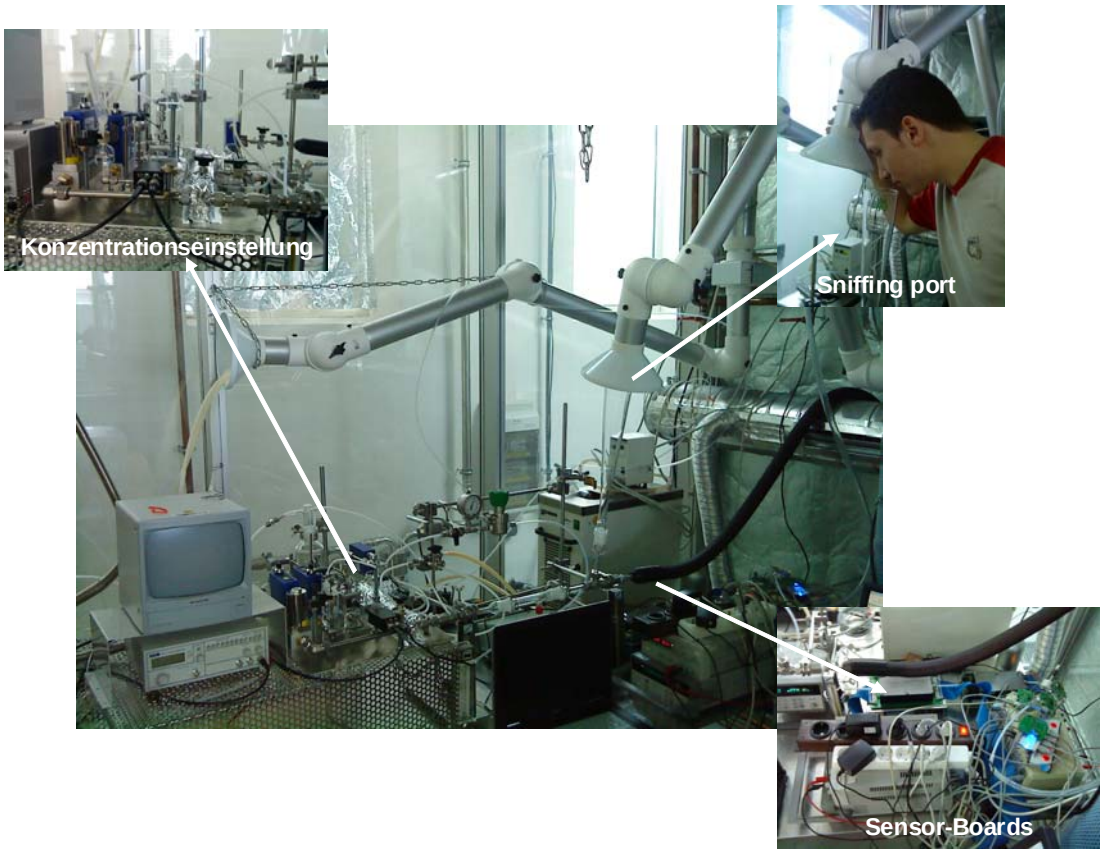


Abbildung 11: Versuchsaufbau zur Bewertung der Korrelation von Geruchsintensität und Sensoreffizienz

Diethylsulfid als Referenzgeruchsstoff

Die mittleren Geruchsintensitäten für Diethylsulfid sind in *Tabelle 20* angegeben und in *Diagramm 22* veranschaulicht. Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Konzentration und Geruchsintensität. Ab einem bestimmten Konzentrationsniveau konvergierte die geruchliche Wahrnehmung.

Tabelle 20: Diethylsulfidkonzentrationen und Mittel der bewerteten Geruchsintensiät

Stufe	Konzentration [ppb]	Geruchsintensität
1	7,5	0.5
2	16,2	1.8
3	35	3
4	76,7	3.5
5	642	3.9

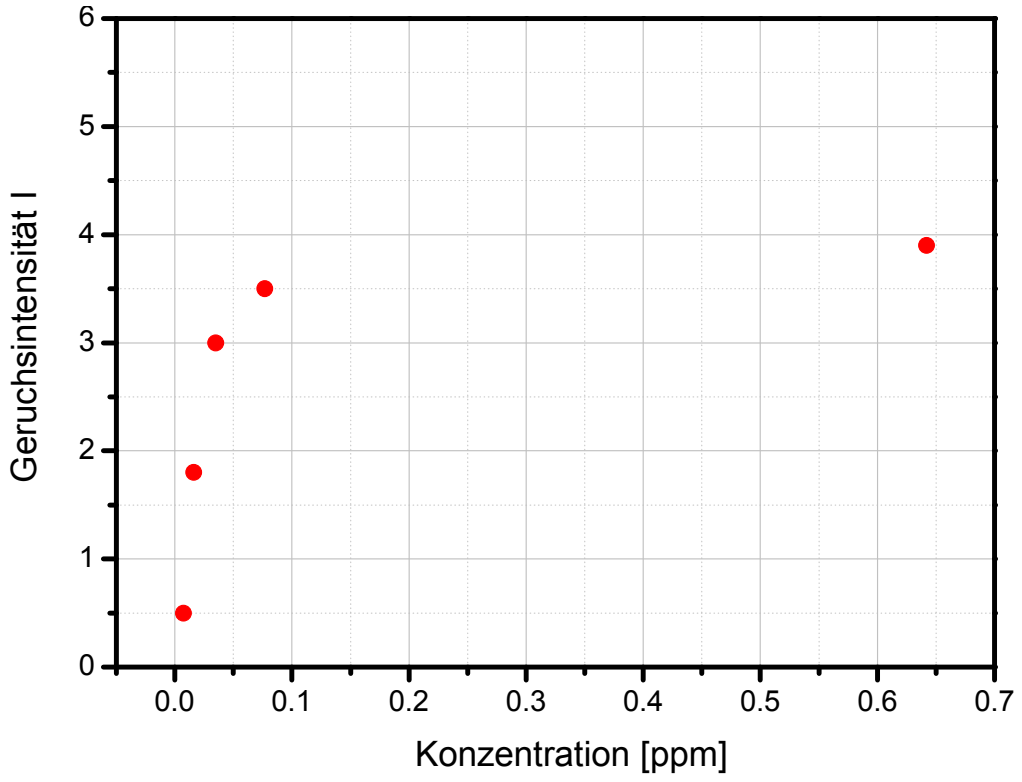


Diagramm 22: Mittlerer Bewertung der Geruchsintensitätsbewertung von 8 Probanden gegenüber der mit dem FID eingestellten Konzentration von Diethylsulfid

Die Sensorsignale reagierten unterschiedlich stark auf die einzelnen Konzentrationsniveaus. Ein exemplarischer Auszug ist *Diagramm 23* zu entnehmen.

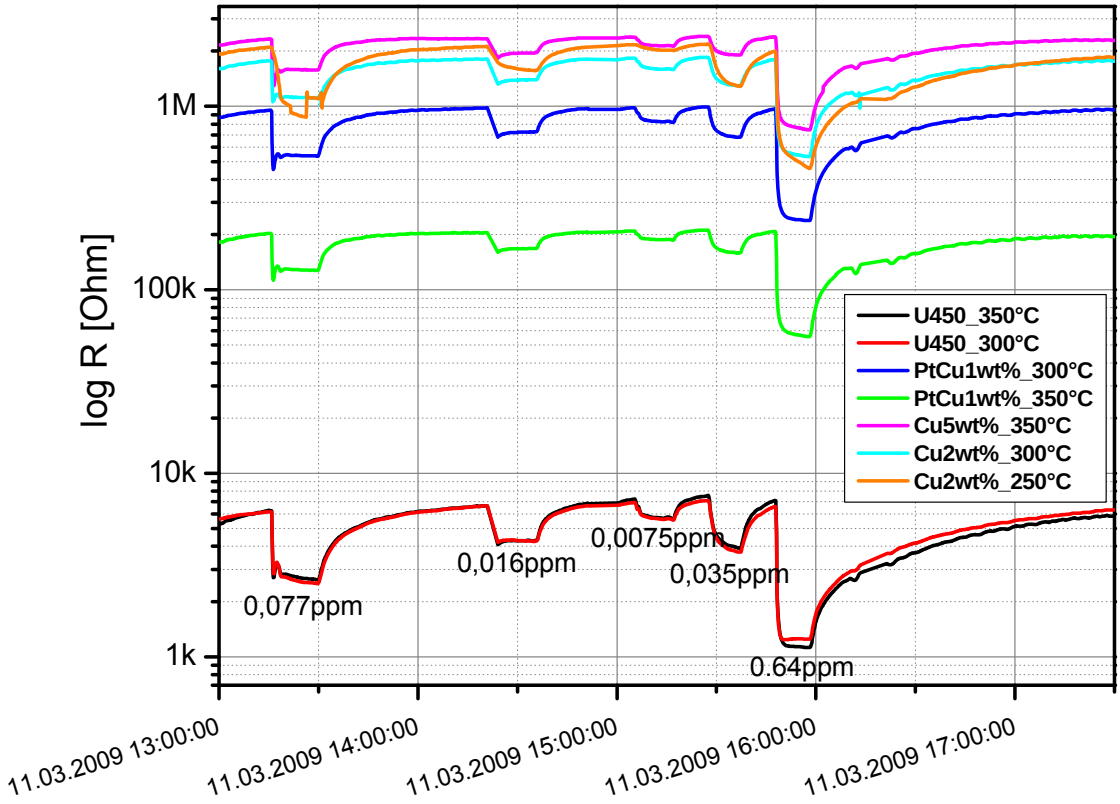


Diagramm 23: Referenzdaten unterschiedlicher Sensoren bei der jeweiligen Betriebstemperatur an der Gasmischanlage beim Einbringen von Diethylsulfid in unterschiedlichen Konzentrationen

Für die niedrigste mit dem FID eingestellte Diethylsulfidkonzentration von 7,5 ppb (Wert knapp unter Geruchsschwellenwert von 8 – 9 ppb), die von den Probanden mit einer Geruchs-intensität von 0,5 (zwischen nicht wahrnehmbar und sehr schwach wahrnehmbar) bewertet wurde, ergab die Auswertung der Sensorsignale und der Sensorgeschwindigkeiten aller 80 Sensoren folgende Auswahl hinsichtlich der Dotierung und der Betriebstemperatur von schwefelselektiveren Sensoren:

SnO_2 350°C, SnO_2 300°C, Cu2 350°C , Cu2 300°C, Cu5 350°C, Cu5 300°C, Pt02 350°C, Pt02 300°C, PtCu 350°C, PtCu 300°C

Das größte Sensorsignal bei einer Temperatur von 250°C wurde für Cu2 dotiert erhalten wobei jedoch das Ansprech- und Abklingverhalten bei dieser Temperatur relativ schlecht war. Für gepulsten Betriebsmodus wurde keine Verbesserung im Sensorverhalten erreicht.

Der Verlauf der Sensorsignale korrelierte gut mit der Geruchsintensität bei ansteigender Konzentration.

Für die höchste mit dem FID eingestellte Diethylsulfidkonzentration von 642 ppb, die von den Probanden mit einer Geruchsintensität von 3,9 (stark wahrnehmbar) bewertet wurde, ergab sich bezüglich der

Sensorsignale folgende Priorität des Sensormaterials und der Betriebstemperatur:

PdAg 250°C > PtAg 300°C > PtAg 250°C > SnO_2 250°C > Ag1 300°C > Pd02 250°C > Ag1 350°C > PtAg 350°C > Pt02 350°C

Die Sensormaterialien und jeweiligen Betriebstemperaturen stimmten dabei weitgehend mit den Ergebnissen überein, die bei den Messungen mit einer Diethysulfidlkonzentration von 0,45 ppm unter den Laborexperimente zu Querempfindlichkeiten, Sensorverhalten und Matrixeffekten erhalten wurden.

Ethanthiol als Referenzgeruchsstoff

Die Bewertung der Geruchsintensitäten von Ethanthiol zeigte einen ähnlichen Kurvenverlauf wie für Diethylsulfid (linearer Bereich mit anschließender Konvergenz). In *Tabelle 21* und *Diagramm 24* wird das Verhalten verdeutlicht.

Tabelle 21: Ethanthiolkonzentration und Mittel der bewerteten Geruchsintensiät

Stufe	Konzentration [ppb]	Geruchsintensität
1	0,7	0,4
2	4,3	1
3	8,4	1,8
4	21,4	3,6
5	126,1	4,9

Für die niedrigste mit dem FID eingestellte Ethanthiolkonzentration von 0,7 ppb (Geruchsschwellenwert 0,3- 0,9 ppb), die von den Probanden mit einer Geruchsintensität von 0,4 bewertet wurde, konnte keine Aussage bezüglich des Sensorverhaltens getroffen werden, da diese unter Berücksichtigung des Verhaltens gegenüber höheren Konzentrationen wahrscheinlich nur auf eine Änderung im Messsystem reagierten. Deshalb muss zur Abschätzung der Sensorsensitivität die Konzentration von 4,3 ppb, die von den Probanden mit einer Geruchsintensität 1 (sehr schwach wahrnehmbar) bewertet wurde, als niedrigste Konzentration herangezogen werden.

Diagramm 25 veranschaulicht die Widerstandsabnahmen einzelner exemplarischer Sensoren hinsichtlich unterschiedlicher Konzentrationen von Ethanthiol.

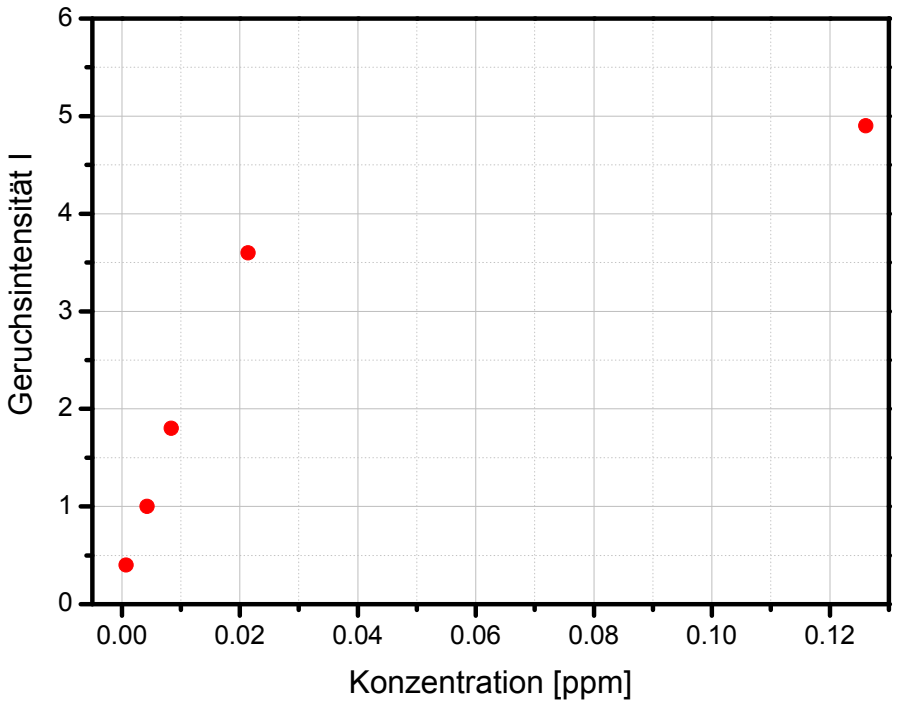


Diagramm 24: Mittlerer Bewertung der Geruchsintensitätsbewertung von 8 Probanden gegenüber der mit dem FID eingestellten Konzentration von Ethanthiol

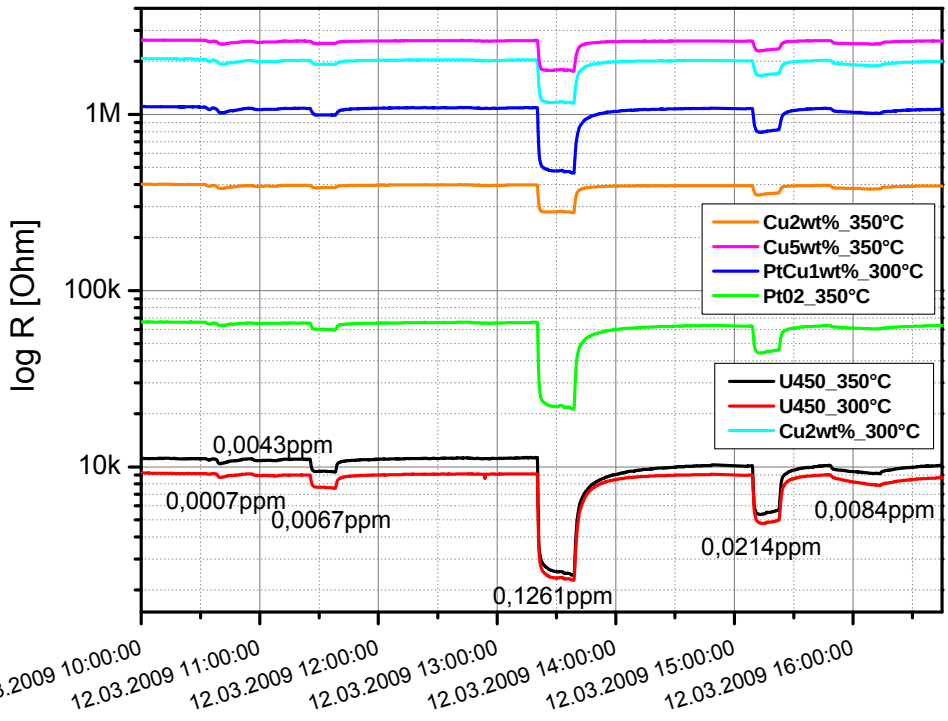


Diagramm 25: Referenzdaten unterschiedlicher Sensoren bei der jeweiligen Betriebstemperatur an der Gasmischanlage beim Einbringen von Ethantiol in unterschiedlichen Konzentrationen

Die Auswertung der Sensorsignale und der Sensorgeschwindigkeiten aller 80 Sensoren ergab folgende gleichwertige Auswahl hinsichtlich der Dotierung und der Betriebstemperatur schwefelselektiverer Sensoren:

SnO_2 350°C, SnO_2 300°C, Cu2 350°C, Cu2 300°C, Cu5 350°C, Cu5 300°C, Pt0 350°C, PtCu 300°C

Kein Signal wurde im Fall aller anderen Dotierungen, sowie bei allen Sensoren bei einer Betriebstemperatur von 250°C erhalten. Bezüglich der Sensorsignale ergab sich für die zweitniedrigste Konzentration von 8,4 ppb folgende gleichwertige Auswahl geeigneter Sensormaterialien und Betriebstemperaturen:

SnO_2 350°C, SnO_2 300°C, SnO_2 250°C, Cu2 350°C, Cu2 300°C, Cu2 250°C, Cu5 350°C, Cu5 300°C, Pt0 350°C, PtCu 300°C

Für die höchste mit dem FID eingestellte Ethanthiolkonzentration von 126,1 ppb, die von den Probanden mit einer Geruchsintensität von 4,9 (sehr stark wahrnehmbarer Geruch) bewertet wurde, ergab sich bezüglich der Sensorsignale folgende Priorität des Sensormaterials und der Betriebstemperatur:

PtAg 250°C > PdAg 250°C > PtAg 300°C > SnO_2 350°C > SnO_2 300°C > PtAg 350°C > Pt0 250°C

Optimales Sensormaterial: undoterites SnO_2 und Kupfer dotiertes SnO_2

Die unter Laborbedingungen durchgeführten Messungen ergaben als vielversprechenstes Material zur Detektion von organischen Schwefelverbindungen bis an den Geruchsschwellenwert undotiertes SnO_2 bei einer Betriebstemperatur von 350°C. Auch die mit Kupfer dotierten Sensoren wiesen unter Laborbedingungen eine erhöhte Schwefelselektivität auf und scheinen bei weiterer Optimierung durchaus geeignet.

Die mit Kupfer dotierten Sensoren zeichneten sich durch eine sehr stabile Basislinie an synthetischer Luft und an Raumluft aus. Ein wesentlicher Nachteil lag jedoch darin, dass die mit Kupfer dotierten Sensoren einen zu hohen Basiswiderstand aufwiesen. Mit anderen Edelmetallen dotierte, sowie Mischdotierungen wiesen insbesondere beim Betrieb an Raumluft starke Basislinienschwankungen, Instabilitäten und lange Erholungszeiten bei Gasbeaufschlagung auf.

II.B. 3.3.3.3 Feldtests

In Anlehnung an die Laborexperimente, denen zufolge undotiertes SnO_2 eine erhöhte Schwefelselektivität und insbesondere bei 250°C eine geringe Querempfindlichkeit zu anderen VOCs aufweist, wurde bei den Feldtests eine Betriebstemperatur des Sensors von 250°C gewählt. Im Vergleich dazu wurde der Metalloxidsensor IAQ100 mit eingesetzt, welcher für die Detektion der Makrokomponenten optimiert wurde. Die gewählten Feldtests waren zum einem eine Messung in einem Klassenzimmer (Fall 26 Berufsschule) und ein erneutes Kochevent (Fall 27 Bauernhofküche).

Fall 26: Unterricht in einer Berufsschulklasse

Der Probennahmeort war ein voll besetzter Unterrichtsraum in einer Berufsschule (*siehe Abbildung 12*). In *Diagramm 26* sind der Verlauf des Luftqualitätssensors, der für die Detektion der Makrokomponenten entwickelt wurde, sowie der Verlauf des schwefelselektiven Sensors in Korrelation zur Luftqualität dargestellt. Parallel dazu sind die Konzentrationen der vier anthropogenen Makrokomponenten Ethanol, Isopren, Aceton und Limonen aufgetragen.

Die Luftqualität wurde im Laufe des Unterrichts deutlich schlechter. Die Makrokomponenten erreichten in der Mitte der Schulstunde ein Maximum, nahmen danach im geringen Maße ab und erreichten dann ein relativ hohes Konzentrationsplateau. Dieses Verhalten wurde auch für ähnlich geartete Fälle festgestellt, in denen die Luftqualität lediglich durch die Anwesenheit von vielen Personen ohne sonstige Aktivitäten beeinflusst wurde (Tagungen, Vorlesungen). Am Ende des Unterrichts verließen die meisten Schüler den Raum, die Fenster wurden geöffnet und bewirkten eine deutlich bessere Luftqualität. Beide Sensorsignale korrelierten deutlich mit der wahrgenommenen Luftqualität. Sie bildeten den Verlauf der Luftqualität deutlich besser ab als die Makrokomponenten. Dies bestätigt im Umkehrschluss wiederum, dass nicht nur die humaninduzierten Makrokomponenten für die Luftqualität verantwortlich waren, sondern auch die geruchsaktiven Verbindungen.

IAQ-Sensor, schwefelselektiver Sensor und die Luftqualität korrelierten in diesem Fall sehr gut miteinander.

Abbildung 12: Unterricht in einer Berufsschulklasse (Fall 26)

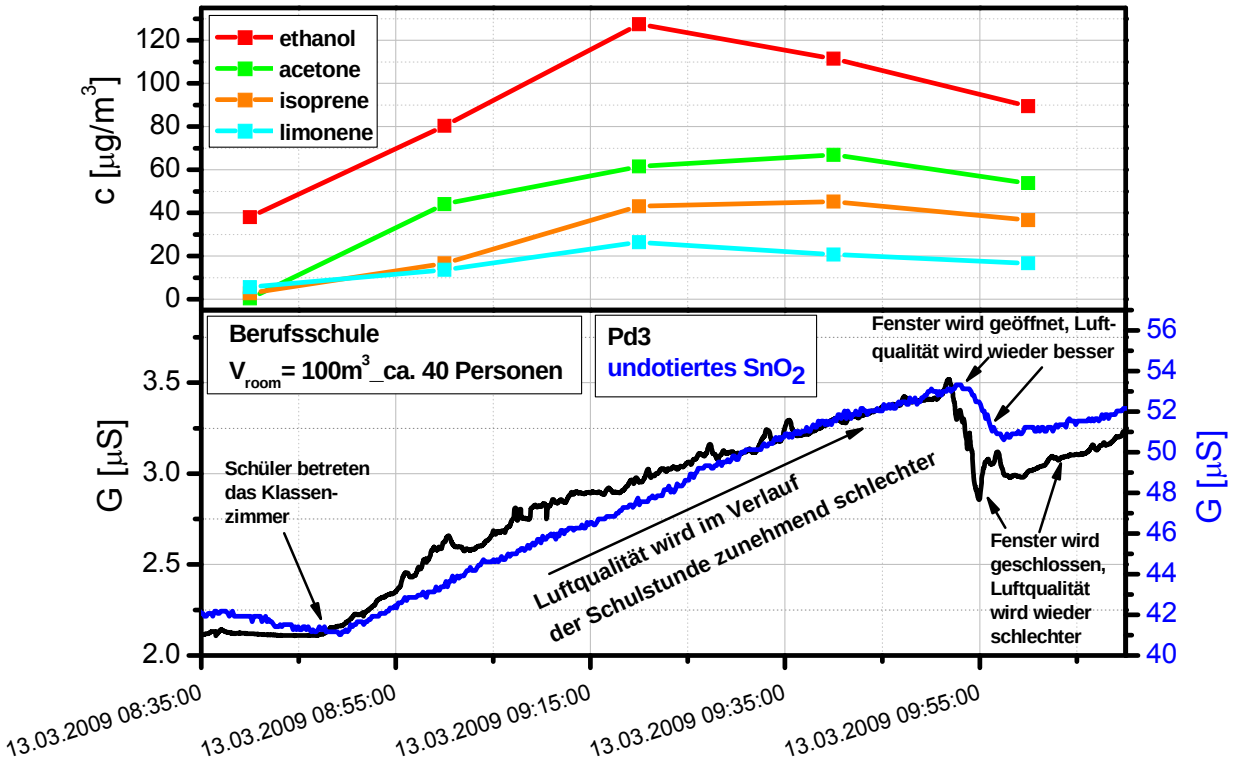


Diagramm 26: Vergleich der Sensorperformance des IAQ 100-Sensors und des undotiertem SnO_2-Gassesnsors in einem Klassenzimmer sowie die Korrelation zu identifizierten humaninduzierten Leitkomponenten und der Luftqualität

Fall 27: Kochevent in einer Bauernhofküche

Fall 27 ist exemplarisch für Ereignisse zu sehen, bei denen neben der menschlichen Anwesenheit noch weitere luftqualitätsbeeinflussende Aktivitäten des Menschen hinzukommen. Ab ca. 9:30 wurde gekocht (Braten, Kraut, Orangendessert). Bis dahin hielten sich überwiegend zwei bis gelegentlich fünf Personen im Raum auf. Ab ca. 12:30 kamen 11 Personen zum Mittagessen. Die Schwierigkeit in diesem Fall lag darin, dass der Küchenraum (*siehe Abbildung 13*) sehr alt war und bereits eine sehr starke geruchlich Grundlast aufwies.

Abbildung 13: Messung der Luftqualität während eines Kochevents in einer Bauerhofküche (Fall 27)

Als Makrokomponente wurde Ethanol quantifiziert, dessen Verlauf in *Diagramm 27* dargestellt ist. Auffallend war bei dieser Messung, dass Ethanol lediglich mit der Kochaktivität korrelierte aber nicht mit der Anwesenheit von Personen. Es nahm ab dem Zeitpunkt an dem der Braten mit Rotwein aufgegossen wurde (ca. 10:00 Uhr) ein extrem hohes Maximum ca. 3500 µg/m³) an und klang im Laufe des Tages ab. Vermutlich war dieses einmalige Ereignis so dominant, dass nachfolgendes humaninduziertes Ethanol keinen Einfluss auf die Innenraumluftkonzentration mehr hatte.

Der Verlauf der Sensorreaktionen ist ebenfalls in *Diagramm 27* dargestellt. Der optimierte IAQ-100-Sensor (Pd3) zeigte ein dauerhaft hohes Niveau bis zu dem Punkt der Raumlüftung am Schluss (Fenster öffnen). Da, wie eingangs erwähnt, die Grundlast des Raumes sehr hoch war, bildete dieser Sensor eher die TVOC-Gehalte ab.

Der schwefelselektive Sensor mit dem undotierten SnO_2 hingegen spiegelte eher die Entwicklung während des Kochvorgangs wieder. Er korrelierte mit dem Fleisch anbraten und Aufgießen zu Beginn. Zwischendurch wurde das Abreiben einer Zitronenschale angezeigt,

welches geruchlich sehr deutlich im Raum wahrgenommen wurde, klang während geruchlich unauffälliger Zubereitungen (Kartoffel reiben, Creme anrühren) ab und zeigte dann den Zeitpunkt in dem sich der Raum mit Personen füllte und das Mittagessen eingenommen wurde wieder an. Das Öffnen der Fenster bewirkte eine Regeneration des Sensormaterials.

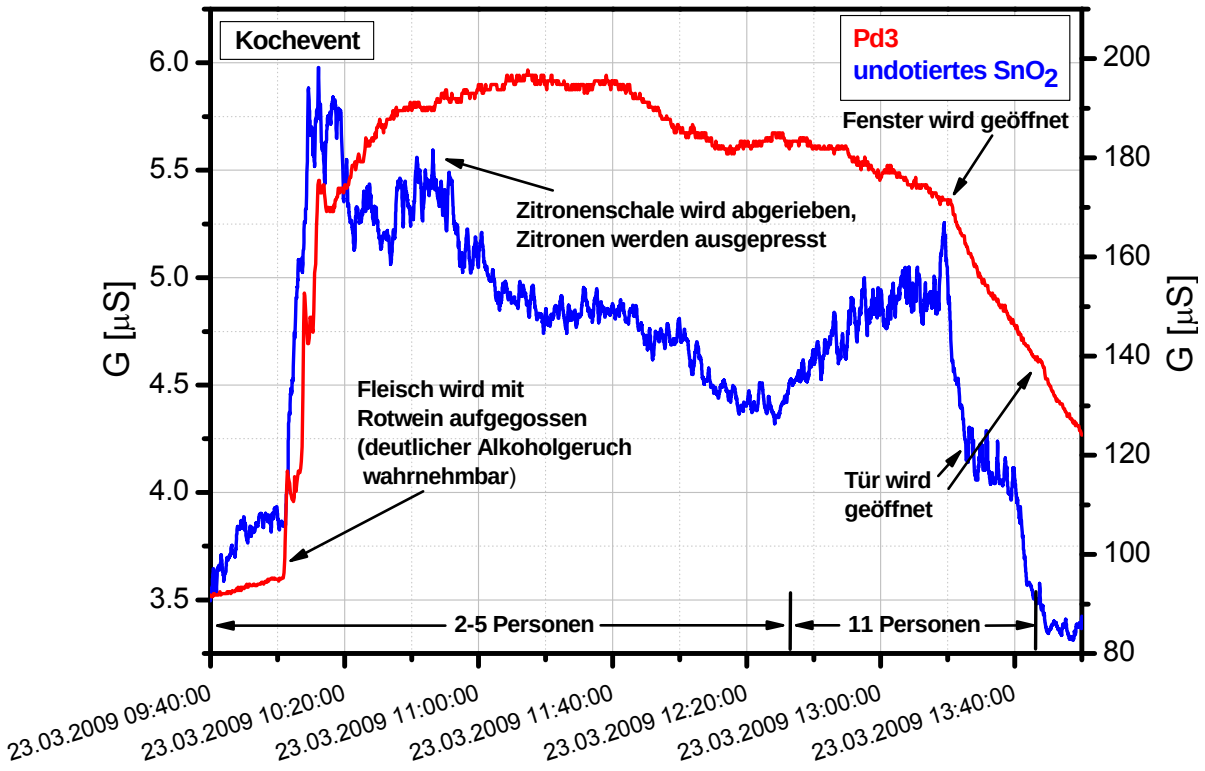


Diagramm 27: Vergleich der Sensorperformance von Pd3 und undotiertem SnO_2 bei einem Kochevent in einer Bauernhofküche

Der IAQ-Sensor und der schwefelselektive Sensor zeigten kein korrelierendes Verhalten an. Jeder Sensor spiegelte eine andere Messgröße wieder. Der IAQ-100-Sensor korrelierte eher mit der maximalen Raumluftbelastung, der schwefelselektive Sensor in diesem Fall eher mit den Aktivitäten. Außerdem zeigte sich, dass der verwendete Betriebsmodus noch Optimierungsbedarf hat.

II.B – 3.3.3.4 Zusammenfassung und Ausblick des neu entwickelten, schwefelselektiven Sensors

Unter Laborbedingungen mit synthetischer Luft konnten Sensormaterialien gefunden werden, die eine erhöhte Selektivität bezüglich schwefelhaltiger Verbindungen im Vergleich zu dem im bestehenden Luftgütemodul verwendeten Pd3-Metalloxidsensor aufweisen. Eine gute Korrelation zur Geruchsintensität bis an den Geruchsschwellenwert im Fall von Diethylsulfid konnte für undotiertes $SnO_{2,}$ sowie einige kupferdotierte Materialien unter Laborbedingungen erreicht werden.

Querempfindlichkeitsversuche zu Innenraum-VOCs, sowie Messungen der einzelnen Schwefelkomponenten in einer Ethanolmatrix, sollten Aussagen zur Kombinationsmöglichkeiten der gewünschten Sensoreigenschaften, d.h. einer Korrelation zu humaninduzierten Leitkomponenten unter gleichzeitiger erhöhter Selektivität gegenüber schwefelhaltigen Verbindungen bis an den Geruchsschwellenwert ermöglichen. Auch anhand der hierbei erhaltenen Ergebnisse ließ sich undotiertes SnO_2 als geeignetstes Sensormaterial konstatieren.

Die Feldexperimente zeigten auch aufgrund der geringen Anzahl an Fällen nur bedingte Korrelation zwischen dem bestehenden IAQ-Sensor zur Luftgüteüberwachung und dem neu entwickelten schwefelelektiven Sensor. Es besteht noch dringender Forschungsbedarf hinsichtlich der Validierung (höhere Anzahl an Feldtest, Spezifikation von Schwellenwerten) und der Reliabilität („welche Ereignisse misst er überhaupt?“) des Sensors. Auch bedarf die Leistungsfähigkeit des Sensors noch weiterer Entwicklungsarbeit.

III. Anhang

III.A Verzeichnisse

II.A – 1.Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: VOC-Konzentrationen in ausgeatmeter Luft (nach Fenske, Paulson 1999) 24
Tabelle 2: Emissionen in der menschlichen Atemluft 26
Tabelle 3: Humanemissionen in der Umgebungsluft 31
Tabelle 4: Fall 1 bis 14 VOC der Leerräume (Raumblindwerte) 55
Tabelle 5: Fall 1 bis 14 Identifizierungen der humaninduzierten Makrokomponenten 61
Tabelle 6: TVOC-Werte aller Ereignisse der Fälle 1 bis 25 69
Tabelle 7: Konzentrationen Ethanol in der Innenraumluft der Fälle 15 bis 26 (zweiter Block) 71
Tabelle 8: Konzentrationen Aceton in der Innenraumluft der Fälle 15 bis 26 (zweiter Block) 72
Tabelle 9: Konzentrationen Isopren in der Innenraumluft der Fälle 15 bis 26 (zweiter Block) 73
Tabelle 10: Konzentrationsniveaus der Luftqualität für Ereignisse mit linearer Chronologie 81
Tabelle 11: Entwicklung humaninduzierter Geruchsstoffe in vollbesetzten Räumen (Block 1: Fall 1 bis 14) 85
Tabelle 12: Geruchsschwellen signifikanter, humaninduzierter Geruchsstoffe 90
Tabelle 13: Entwicklung von geruchsaktiven Verbindungen während der Tagung in einem Hotel (Fall 15) 93
Tabelle 14: Entwicklung von geruchsaktiven Verbindungen im Laufe eines Unterrichts (Fall 26) 94
Tabelle 15: Mögliche Spektralbereiche 123
Tabelle 16: Konzentrationsbereiche der zudosierten Prüfsubstanzen 132
Tabelle 17: Dotierungen der Schwefelselektiven Sensoren 140
Tabelle 18: Sensorempfindlichkeit in synthetischer Luft als Matrix 144
Tabelle 19: Sensorempfindlichkeit in Ethanol als Matrix 145
Tabelle 20: Diethylsulfidkonzentrationen und Mittel der bewerteten Geruchsintensiät 150
Tabelle 21: Ethanthiolkonzentration und Mittel der bewerteten Geruchsintensiät 152
Tabelle 22: Konzentrationen α-Pinen in der Innenraumluft der Fälle 15 bis 26 (zweiter Block) 173
Tabelle 23: Konzentrationen Limonen in der Innenraumluft der Fälle 15 bis 26 (zweiter Block) 174
Tabelle 24: Konzentrationen Eukalyptol in der Innenraumluft der Fälle 15 bis 26 (zweiter Block) 175
Tabelle 25: Konzentrationen Nonanal in der Innenraumluft der Fälle 15 bis 26 (zweiter Block) 176
Tabelle 26: Konzentrationen Decanal in der Innenraumluft der Fälle 15 bis 26 (zweiter Block) 177
Tabelle 27: Geruchsstoffe des Falls 17 (Kochereignis in einer Betriebskantine) 178

Tabelle 28: Geruchsstoffe des Falls 19 (Kochereignis in der IBP-Institutsküche) 180
Tabelle 29: Geruchsstoffe des Falls 24 (Kochereignis in einer Werkstattküche) 182
Tabelle 30: Geruchsstoffe des Falls 18 (Damentoilette) 184
Tabelle 31: Geruchsstoffe des Falls 21 (Herrentoilette 1) 186
Tabelle 32: Geruchsstoffe des Falls 25 (Herrentoilette 2) 188
Tabelle 33: Geruchsstoffe des Falls 23 (Turnhalle) 190

III.A – 2. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Human beeinflusste Emissionen 20
Abbildung 2: Zusammensetzung der eingeatmeten und ausgeatmeten Luft 21
Abbildung 3: Wellenlängen und Frequenzen elektromagnetischer Strahlung (Quelle: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/15/Electromagnetic_spectrum_c.svg, Dez. 2009) 104
Abbildung 4: Messsystem mit Chopper-Modulation 125
Abbildung 5: Messsystem mit Octagonspiegel zur Strahlungsmodulation. 126
Abbildung 6: Headspace-Schnelltest der Metalloxidsensoren 130
Abbildung 7: Schematischer Aufbau der Dosiereinrichtung zur Messung des Ansprechverhaltens von MOX-Sensoren 131
Abbildung 8: IAQ100-Sensormodulbestandteile – Gehäuse und Platine mit mikrostrukturiertem Metalloxidsensor 135
Abbildung 9: Ablaufschema der Pulver- und Pastenherstellung für SnO_2-Halbleiter 141
Abbildung 10: SnO_2-Halbleitersensor 142
Abbildung 11: Versuchsaufbau zur Bewertung der Korrelation von Geruchsintensität und Sensoreffizienz 149
Abbildung 12: Unterricht in einer Berufsschulklasse (Fall 26) 156
Abbildung 13: Messung der Luftqualität während eines Kochevents in einer Bauerhofküche (Fall 27) 157

III.A – 3. Diagrammeverzeichnis

Diagramm 1: Positiver und negativer alveoler Gradient nach Phillips et al. (1999) 22
Diagramm 2: GC-MS-Lauf des Falls 2 – Projektbesprechung im vollbesetzten Hermann-Reiher-Saal (IBP) 57
Diagramm 3: Konzentrationen von Ethanol, Aceton und Isopren im Fall 26 (Berufsschule) 75
Diagramm 4: Konzentrationsverlauf von Ethanol, Aceton und Isopren im Fall 19 Kochgruppe 76
Diagramm 5: Mittelwerte der Raumblindwerte, zwischenbelüfteter Räume (durch automatische Lüftungssteuerung, kurzzeitiges Fenster-/Türenöffnen, Verlassen des Raumes, hohe Fluktuation) und vollbesetzten Räume für die Fälle 15 bis 25 78
Diagramm 6: Geruchsaktive, gesättigte Aldehyde des Falls 17 96
Diagramm 7: Geruchsaktive, ungesättigte Aldehyde des Falls 19 96

Diagramm 8: Geruchsaktive, organische Schwefelverbindungen des Falls 18 97
Diagramm 9: Ausgewählte, geruchsaktive Verbindungen des Falls 23 98
Diagramm 10: Emissionsspektrum sechs verschiedener Strahlungsquellen. 127
Diagramm 11: Photoakustisch bestimmte Kalibrationskurve für Ethanol 128
Diagramm 12: Detektion von verschiedenen Konzentrationen von 2-Butanon Metalloxidsensoren 132
Diagramm 13: MOX-Sensorreaktionen auf die Zudosierung von Propanal und 2-Butanon 133
Diagramm 14: MOX-Sensorreaktionen auf die Zudosierung von Butylacetat und Aceton 133
Diagramm 15: Bestimmung des Geruchsintensitätsverlaufs von Propanal für sechs Konzentrationen im Bereich 0,04 – 8,2 ppm, Panel von 14 Probanden. 134
Diagramm 16: unten: Rohsignal des MOX-Gassensors im Verlauf des Falls 16, mitte: Korrelationsberechnung aus Sensorsignal mit gemessenem CO_2-Gehalt, oben: Konzentrationen von Ethanol, Aceton und Isoprene, sowie TVOC-Gehalt 136
Diagramm 17: unten: Rohsignal des MOX-Sensors im Verlauf des Falls 19. mitte: Korrelation von vorausberechnetem Sensorsignal mit gemessenem CO_2-Gehalt. oben: Konzentrationen von Ethanol, Aceton, Isoprene und TVOC-Gehalt 138
Diagramm 18: Einfluss des Dotierungsmaterials und der Betriebstemperatur auf die Sensorgeschwindigkeit bei Zudosierung von Diethylsulfid in synthetischer Luft 144
Diagramm 19: Einfluss des Dotierungsmaterials und der Betriebstemperatur auf die Sensorgeschwindigkeit bei Zudosierung von Diethylsulfid in einer Ethanolmatrix 146
Diagramm 20: Sensorsignale für die Gasbelastung mit 0,45 ppm Diethylsulfid, Ethanthiol und H_2S an synthetischer Luft im Vergleich zur Gasbelastung mit der gleichen Konzentration in einer 3 ppm Ethanolmatrix 147
Diagramm 21: Querempfindlichkeit von SnO_2 und Pd3 bei Gasbelastung mit 1 ppm der aufgeführten Analyte an der Gasmischanlage bei einer relativen Feuchte von 50% 148
Diagramm 22: Mittlerer Bewertung der Geruchsintensitätsbewertung von 8 Probanden gegenüber der mit dem FID eingestellten Konzentration von Diethylsulfid 150
Diagramm 23: Referenzdaten unterschiedlicher Sensoren bei der jeweiligen Betriebstemperatur an der Gasmischanlage beim Einbringen von Diethylsulfid in unterschiedlichen Konzentrationen 151
Diagramm 24: Mittlerer Bewertung der Geruchsintensitätsbewertung von 8 Probanden gegenüber der mit dem FID eingestellten Konzentration von Ethanthiol 153
Diagramm 25: Referenzdaten unterschiedlicher Sensoren bei der jeweiligen Betriebstemperatur an der Gasmischanlage beim Einbringen von Ethantiol in unterschiedlichen Konzentrationen 153
Diagramm 26: Vergleich der Sensorperformance des IAQ 100-Sensors und des undotiertem SnO_2-Gassesnsors in einem Klassenzimmer sowie die Korrelation zu identifizierten humaninduzierten Leitkomponenten und der Luftqualität 156

Diagramm 27: Vergleich der Sensorperformance von Pd3 und undotiertem SnO_2 bei einem Kochevent in einer Bauernhofküche 158
Diagramm 28: Einfluss des Dotierungsmaterials und der Betriebstemperatur auf die Sensorgeschwindigkeit bei Zudosierung von Ethanthiol in synthetischer Luft 192
Diagramm 29: Einfluss des Dotierungsmaterials und der Betriebstemperatur auf die Sensorgeschwindigkeit bei Zudosierung von H_2S in synthetischer Luft. 192
Diagramm 30: Einfluss des Dotierungsmaterials und der Betriebstemperatur auf die Sensorgeschwindigkeit bei Zudosierung von Ethanthiol in Ethanol (Teil 1) 193
Diagramm 31: Einfluss des Dotierungsmaterials und der Betriebstemperatur auf die Sensorgeschwindigkeit bei Zudosierung von Ethanthiol in Ethanol (Teil 2) 193

III.A – 4. Formelverzeichnis

Formel 1: Acetonmetabolismus aus Acetyl-CoA im menschlichen Körper 23
Formel 2: (E)-3-Methyl-2-hexensäure 27
Formel 3: 6-Methyl-5-hepten-2-on 27
Formel 4: Bildung von 2-Nonenal auf der menschlichen Hautoberfläche nach Haze et al. (2001) 29
Formel 5: Signifikante, humaninduzierte Makrokomponenten 58
Formel 6: Struktur signifikanter, anthropogener Geruchsstoffe 88
Formel 7: Struktur hoch signifikanter, anthropogener Geruchsstoffe 89

III.A – 5. Literaturverzeichnis

ADA Council on Scientific Affairs: „Oral malodor“, The Journal of the American Dental Association (JADA), 134, Feb. 2003, 209-214; C.L. Whittle, S. Fakharzadeh, J. Eades, G. Preti: Human Breath Odors and Their Use in Diagnosis, Annals of the New York Academy of Science, 1098, 2007, 252-266

Alfeeli B., Pickrell G., Wang A.: „Sub-Nanoliter Spectroscopic Gas Sensors“, Sensors, 2006, 6, 1308-1320

Allan R.A., Elgar M.A., Capon R.J.: “Exploration fo an Ant Chemical Alarm Signal by the Zodariid Spider Habronestes bradleyi Walckenaer“; Proceedings of Biological Sciences, 1996, 263(1366), 69-73

Bai H., Shi G.: „Gas Sensors Based on Conducting Polymers“, Sensors, 2007, 7, 267-307

Baumbach M., Schütze A.: „Mikrostrukturierte Gassensoren mit nanostrukturierten gassensitiven Schichten“, magazin forschung, 2005, 2, 36-43

Belitz H.D., Grosch W., Schieberle P.: „Lehrbuch der Lebensmittelchemie“; 2001, 5. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 189-192, 342-344

BEST: “The Airliner Cabin Environment and the Health of Passengers and Crew”; Bord on Environmental Studies and Toxicology (BEST), 2001

Blank I.: „Intensive Geruchsstoffe von Lindenhonig“; Dissertation an der Technischen Universität München, 1990

Blaschke M., Mair S., Tille T.: “Gas sensor array for monitoring the perceived car cabin air quality”; Sensors Journal 2006

Blum M.S., Brand J.M.: „Social Insect Pheromones: Their Chemistry and Function“; American Zoologist, 1972, 12, 553-576

Breuer K., Mayer E.: „Bewertung und Aufklärung von Materialgerüchen als Voraussetzung für Produktverbesserungen; in: Sensorische Prüfung von Produkten für den Innenraum. Methoden – Geruchsstoffe –Bewertung“; WKI-Bericht Nr. 38, Braunschweig und Dresden, Februar 2003

Boeker P.: „Chemosensorik und Geruchsmessung“ Agrartechnische Forschung, 2001, 7(4), 77-81

Boeker, P. Hamacher, D. Mannebeck, P. Wimmer, G. Horner: „Methodik und Technik der Online-Geruchsmessung“, Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft, 2003, 63, 7/8, 283-289

Boilot P., Mifsud J.C., Venzal S., Labreche S., Beziau J.F., Saintigny M.L., Joneaux A.: „Analysis of Polymer Textile Films and Foams by Electonic Nose“, GC/MS and Sensory Panel, Proceedings of the 5th Workshop „Odours and emissions of Plastic Materials, 7./ 8. April 2003 in Kassel

Bücking M., Oppermann I., Steinhart H.: „High resolution gas chromatography - selective odorant measurement by multisensor array (HRGC/SOMSA) - recent developments“; In: Quéré J.L., (Ed.) Flavour research at the dawn of the twenty-first century: Proceedings of the 10th Weurman Flavour Research Symposium, 24.-28.06.2002, Beaune, France, Lavoisier, London, 2003, S.524-527

Bücking M., Haugen J.E., Steinhart H.: „Classification of peanuts by wet chemical analysis, instrumental methods, electronic nose devices and sensory analysis“, In: J.L. Le Quéré (Ed.) Flavour research at the dawn of the twenty-first century : Proceedings of the 10th Weurman Flavour Research Symposium, 24.-28.06.2002, Beaune, France, Lavoisier, London, 2003, S.528-531

Bücking M., Barie N., Rapp M.: „A novel electronic nose based on miniaturized SAW sensor arrays coupled with SPME enhanced headspace-analysis and its use for rapid determination of volatile organic compounds in food quality monitoring“, Sensors and Actuators B, 2006, 114, 482-488

Buff W.: „Saw Sensors for direct and remote Measurement“, www.sentec-elektronik.de/downloads/sawsensors.pdf, Technische Universität Ilmenau, 11/2009

Bundesindustrieverband Deutschland Haus-, Energie- und Umwelttechnik e.V.: „Informationsblatt Nr. 18. Wohnungslüftung“ März 2009

Chou J. (Ed.): „Hazardous Gas Monitors. A Practical Guide to Selection, Operation and Applications. Chapter 3. Catalytic Combustible Gas Sensors“, New York (USA), 2000

Chou J. (Ed.): „Hazardous Gas Monitors. A Practical Guide to Selection, Operation and Applications. Chapter 5. Infrared Gas Sensors“, New York (USA), 2000

Chou J. (Ed.): „Hazardous Gas Monitors. A Practical Guide to Selection, Operation and Applications. Chapter 6. Photoionization Detectors“, New York (USA), 2000

Curran A.M., Rabin S.I., Furton K.G.: “Analysis of the Uniqueness and Persistence of Human Scent”; Forensic Science Communications, 2005, 7(2), 1-15

Curran A.M., Rabin S.I., Prada P.A., Furton K.G.: “Comparison of the Volatile Organic Compounds Present in Human Odor Using SPME-GC/MS”; Journal of Chemical Ecology, 2005, 31(7), 1607-1619

Dickens J.C., Oliver J.E., Hollister B., Davis J.C., Klun J.A.: "Breaking a paradigma: male-produced aggregation pheromone for the Colorado potato beetle"; The Journal of Experimental Biology, 2001, 205, 1925-1933

DIN ISO 16000-6:2004: „Indoor air – Part 6: Determination of volatile organic compounds in´indoor and test chamber air by active sampling on TENAX-TA® sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS/FID". DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin 12/2004

Dirinck I., Van Leuven I., Dirinck P.: „Hyphenated Electronic Nose Technique for Aroma Analysis of Foods and Beverages", LC/GC europe. solutions for separation scientists, 2009, 22(19), 525-531

E.T.R. Elektronik Technologie RUMP GmbH, UST Umweltsensorik GmBH, Insitiut für angewandte Thermodynamik und Klimatechnik Universität Duisburg-Essen, JCI Regelungstechnik GmBH, Steinbeis Transferzentrum Sensorik & Neue Technologien: „LUQAS II Triplesensor", Abschlussbericht des Verbundprojekts, FIA-Projekt – Forschungs- und Informations-Austausch unterstützt durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit (BMWA) und Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMWF), Nov. 2005

Fanger, P.O., Berg-Munch, B.: „Ventilation and Body Odour"; Tagungsband, An Engineering Foundation Conference on Management of Atmospheres in Tightly Enclosed spaces, ASHRAE, Atlanta (1983) page 45–50

Fenske J.D., Paulson S.E.: "Human Breath Emissions of VOCs"; Journal of Air & Waste Management, 1999, 49, 594-598

Forschungszentrum Karlsruhe: „KAMINA – Elektronische Mikronasen für intelligente Massenprodukte", www.fzk.de/pmt, 11/2009

Garrigues S., Nesa D.: „Odours of interior trim cars materials: Comparison of results obtained by human assessors and electronic nose", Proceedings of the 5th Workshop „Odours and emissions of Plastic Materials, 7./ 8. April 2003 in Kassel

Gatfield I.I.: "Generation of flavor and aroma components by microbial fermentation and enzyme engineering technology"; In: Parliment H., Croteau R. (eds).: Biogeneration of Aromas; American Chemical Society, Washingtion (USA), 1986, 310-322

Gelmont D., Stein R.A., Mead J.F.: "Isoprene – The main hydrocarbon in human breath"; Biochemical and Biophysical Research Communications, 1981, 99(4), 1456-1460

Gemert Van L. J.: "Odour Thresholds, Compilations of odour threshold values in air, water and other media" (Edition 2003), Oliemans Punter & Partners BV, The Netherlands, p. 50 and p. 59

Grosch W.: „Warum riecht Kaffee so gut?“; Chemie in unserer Zeit, 1996, 30(3), 126-133

Grossel A., Zeninari V., Joly L., Parvitte B., Courtois D., Durry G.: „New improvements in methane detection using a Helmholtz resonant photoacoustic laser sensor: A comparison between near-IR diode laser and mid-IR quantum cascade laser“; Spectrochimica Acta Part A, 2006, 63, 1021-1028

Grundmann A.: „Untersuchungen zur Eignung von Atemluft als Diagnosematrix mittels Gaschromatographie in Kombination mit adsorptiver Anreicherung und massenspektrometrischer Detektion“; Dissertationsschrift am Institute for Analytical Sciences (ISAS) der Universität Dortmund, 2005

Guth H.: „Verderb von Sojaöl unter Einwirkung von Licht und Sauerstoff“; Dissertation an der Technischen Universität München, 1991

Harren F.J.M., Cotti G., Oomens J., te Lintel Hekkert S.: „Photoacoustic Spectroscopy in Trace Gas Monitoring“, in Meyers R.A. (Ed.): Encyclopedia of Analytical Chemistry, Chichester 2000 (UK), 2203-2226

Haze S., Gozu Y., Nakamura S., Kohno Y., Sawano K., Ohta H., Yamazaki K.: “2-Nonenal Newly Found in Human Body Odor Tends to Increase with Aging”; The Journal of Investigative Dermatology, 2001, 116(4), 520-524

Heinert L., Felde N.: „Einsatz von Halbleitergassensoren zur Erkennung von Röst-, Brat- und Backvorgängen in der Lebensmittelindustrie (SPAN)“, Infobörse. Mikrosystemtechnik. Informationsreihe der VDI/VDE-Technologiezentrum Informationstechnik GmbH, 2003, 43

Hofmann T., Schieberle P.: “2-Oxopropanal, Hydroxy-2-propanone, and 1-Pyrroline – Important Intermediantes in the Generation of in the Roast-Smelling Food Flavour Compounds 2-Acetyl-1-pyrroline and 2-Acetyltetrahydropyridine“; Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1998, 46, 2270-2277

Holm F.: „Sensoren für Lebensmittelqualität“, Sonderveröffentlichung des EU Verbundprojekts Flair Flow Europe 4 (FFE 4) kleine und mittlere Unternehmen n°4 der FoodGroup Denmark, 1/2003

Horn W., Jann, O., Kasche J., Bitter F., Müller D., Müller B.: „Umwelt- und Gesundheitsanforderungen an Bauprodukte - Ermittlung und Bewertung der VOC-Emissionen und geruchlichen Belastungen“, Texte des Umweltbundesamt, 16/2007

Josephson D.B., Lindsay R.C.: “Retro-Aldol Degradations of Unsaturated Aldehydes: Role in the Formation of c4-Heptenal from t2,c6-Nonadienal in Fish, Oyster and Other Flavors“; Journal of American Oil Chemists Society, 1987, 64(1), 132-138

Kaden H., Berthold M., Jahn H.: „Organische Polymere als funktionelle Werkstoffe für chemische Sensoren“, Materialwissenschaft und Werkstofftechnologie, 2003, 34, 249-253

Kirchhoff E., Schieberle P.: “Determination of key aroma compounds in the crumb of a three-stage sourdough rye bread by stable isotope dilution assay and sensory studies”; Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49, 4304-4311

Kneepkens C.M.F., Lepage G., Roy C.C.: “The potential of the hydrocarbon breath test as a measurement of lipid peroxidation”; Free Radical Biology and Medicine, 1994, 17(2), 127-160

Knissel J., Großklos M.: „Bedarfsgerecht Lüften. Volumenstrom regelung und Fensteröffnungszustand“, Sanität & Heizungstechnik, 2008, 10, 64-67

Koistinen K., Kotzias D., Kephalopoulus S., Schlitt C., Carrer P., Jantunen M., Kirchner S., McLaughlin J., Mølhave L., Fernandes E. O., Seifert B.: “The INDEX project: executive summary of a European Union project on indoor air pollutants”, Allergy 2008, Vol. 63, pp. 810-819. 2008 European Comission – Joint Research Center, Journal compilation

Kohl J.V., Atzmueller M., Fink B., Grammer K.: “Human Pheromones: Integrating Neuroendocrinology and Ethology”; Neuroendocrinology Letters, 2001, 22, 309-321

Kopiske G., Imann C., Clausnitzer K.D., Siemers U., Lamas M.L., Weis N.: „Wissenschaftliche Begleitung sowie Verifizierung einer Lüftungsampel für den Einsatz im Mietwohnungsbau und in Schulen. Teilkonzept 2: Luqas II (Tripelsensor); Verbundprojekt: Energetische Verbesserung der Bausubstanz“; gefördert durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit, Bremen, August 2004

Koistinen K., Kotzias D., Kephalopoulus S., Schlitt C., Carrer P., Jantunen M., Kirchner S., McLaughlin J., Mølhave L., Fernandes E. O., Seifert B.: „The INDEX project: executive summary of a European Union project on indoor air pollutants”; Allergy 2008, Vol. 63, pp. 810-819. 2008 European Comission – Joint Research Center, Journal compilation.

Kurzenknabe T.: „Mikrostrukturierte Sensoren für die pH-Wert-Bestimmung auf Basis von dünnen, intrinsisch leitfähigen Polyanilinschichten“, Dissertation an der Universität Kassel – Universität des Landes Hessen, Januar 2003

Lebensministerium.at: „Richtlinie zur Bewertung der Luftqualität von Innenräumen“, Österreichisches Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, V/4, 12.01.2009

Lemme H.: „Sensor schnuppert Bratenduft. „Elektronische Nasen“ überwachen Lebensmittel“, Elektronik, 2002, 17, 42-48

Liess M., Leonhardt M.: „New operation prinziple for ultra-stable photo-ionization detectors“, Measurement Science and Technology, 2003, 14, 427-432

Liner L.E.: „Statement on the Identification in Nature of Flavoring Substances Made by the Working Group on Methods of Analysis of the International Organisation of the Flavour Industry (IOFI)“, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1996, 44(10), Editorial

Liu J., Huang X., Ye G., Liu W., Jiao Z., Chao W., Zhou Z., Yu Z.: „H_2S Detection Sensing Characteristic of CuO/SnO_2 Sensor“, Sensors (2003), pp. 110-118

Malyshev V.V., Pislyakov A.V.: "SnO_2-based thick-film-resistive sensor for H_2S detection in the concentration range of 1–10 mg m^{-3}", Sensors and Actuators B 47, (1998), pp. 181–188

Marilley L., Casey M.G.: "Flavours of Cheese-Products: metabolic pathways, analytical tools and identification of producing strains"; International Journal of Food Microbiology, 2004, 90, 139-159

Matz G., Hunte T., Schroeder W.: „Hand-portable gas-detector array (GDA) for rapid field detection and identification of chemical threat“, Field Analytical Chemistry & Technology, 2000, 4(4), 195-203

Mayer F., Breuer K.: „Geruchsstoffe von Bauprodukten in Innenräumen. Gaschromatographisch-olfaktometrische Untersuchung des Materialgeruchs eines Parkettbodens“; Bauphysik, 2000, 22(2), 96-100

Mayer F., Breuer K.: „Material odor-odoractive compounds identified in different materials - the surprising similarities with certain foods, possible sources and hypotheses on their formation“, Indoor Air, 2006, 16(5), 373-382

Meijerink J., Braks M.A.H., Brack A.A., Adam W., Dekker T., Posthumus M.A., Van Beek T.A., Van Loon J.J.A.: "Identification of Olfactory Stimulants for Anopheles gambiae from Human Sweat Samples"; Journal of Chemical Ecology, 2000, 26(6), 1367-1382

Mendis S., Sobotka P.A., Euler D.E.: "Pentane and Isoprene in Expired Air from Humans: Gas-Chromatographic Analysis of Single Breath"; Clinical Chemistry, 1994, 40(8), 1485-1488

Miklós A., Hess P., Bozóki Z.: "Application of acoustic resonators in photo-acoustic trace gas analysis and metrology"; Review of Scientific Instruments, 2001, 72(4), 1937-1955

Miklós A., Angster J., Dubovski Z.: "Photoacoustic Gas Analyser with Interferometric Modulation". Patent-Vorlage Anmeldungsnummer: 09 000 625.5 FPL-Fallnummer: 09F50022-IBP, 2009

Mookherjee B.D., Patel S.M., Trenkle R.W., Wilson R.A.: "Fragrance Emission from the Skin. A study of molecular diffusion"; Cosmetics & Toiletries, 1998, 113, 53-60

Müller B., Dahms A., Müller D., Knudsen H.N., Afshari A., Wargocki P., Olesen B., Berglund B., Ramalho O., Goschnick J., Jann O., Horn W., Nesa D., Chanie E., Ruponen M.: „A European Project SysPAQ", Proceedings of Clima 2007 WellBeinig Indoors, 10.-14 Juni, Helsinki (Finnland)

Müller B., Bitter F., Müller D., Knudsen H.N., Wargocki P., Olesen B., Berglund B., Ramalho O., Häringer D., Jann O., Horn W., Nesa D., Chanie E., Ruponen M.: „Multigassensorsystemen zur Messung der empfundenen Luftqualität, SysPAQ, KI Kälte Luft Klimatechnik, 2008, Oktober, 36-40

Neubig B., Briese B. (Ed.): „Das große Quarzkochbuch. Kapitel 9. Quarzfilter und Oberflächenwellenfilter (SAW)", Feldkirchen 1997

Nitz S., Parlar H.: „Einsatz von MS-Sensoren zur Bestimmung von Geruchsemmisionen", 5th Workshop „Odour and Emissions of Plastic Materials", Kassel, April 7-8, 2003

Ostrovskaya A., Landa P.A., Sokolinsky M., Rosalia A.D., Maes D.: "Study and Idendificaion of Volatile Compounds from Human Skin"; Journal of Cosmetic Science, 2001, 147-148

Park H.S., Shin H. W., Yun D. H., Hong H., Han C., Lee K., Kim S.: „Tin oxide micro gas sensor for detecting CH_3SH", Sensors and Actuators B 24-25, (1995), pp. 478-481

Pauling L., Robinson A.B., Teranishi R., Cary P.: "Quantitative Analysis of Urine Vapor and Breath by Gas-Liquid Partition Chromatography"; Proceedings of the National Academy of Sciences (USA), 1971, 68, 2374-2376

Phillips M., Greenberg J., Awad J.: "Metabolic and environmental origins of volatile organic compounds in breath"; Journal of Clinical Pathology, 1994, 47, 1052-1053

Phillips M., Herrera J., Krishnan S., Zain M., Greenberg J., Cataneo R.N.: "Variation in volatile organic compounds in the breath of normal humans"; Journal of Chromatography B, 1999, 729, 75-88

Phillips M., Cataneo R.N., Greenberg J., Grodman R., Gunawardena R., Naidu A.: "Effect of oxygen on breath markers of oxidative stress"; European Respiratory Journal, 2003, 21, 48-51

Pleil J.D., Lindstrom A.B.: "Collection of a single alveolar exhales breath for volatile organic compounds analysis"; American Journal of Industrial Medicine, 1995, 28, 109-121

Pokorny J.: „Einfluss der Lipidveränderung auf den Geschmack und das Aroma von Lebensmittel“; Food/ Nahrung, 1990, 34(10), 887-897

Schieberle P., Gassenmeier K., Guth H., Sen A., Grosch W.: „Character impact odour compounds in different kinds of butter“; Lebensmittel-Wissenschaft und –Technologie, 1993, 26, 347-356

Schieberle P.: “New developments in Methods for Analysis of Volatile Flavor Compounds and their Precursors”; in: Characterization of Food: Emerging Methods, Chapter 17, 1995, 403-431

Schieberle P., Komarek D.: “Changes in key aroma compounds during natural beer aging”; In: Cadwallader K.R., Weenen H. (eds): Freshness and Shelf Life of Foods; 2002, ACS Symposiums Series 836, American Chemical Society, Washington (USA), 70-79

Schmale U.: „Entwicklung eines langzeitstabilen Niedrigenergie-IR-Gassensors“, Dissertation der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 12/2000

Seifert B.: „Richtwerte für die Innenraumluft. Die Beurteilung der Innenraumluft mit Hilfe der Summe der flüchtigen organischen Verbindungen (TVOC-Werte)“, Bundesgesundheitsblatt – Gesundheitsforschung – Gesundheitsschutz, 1999, 42, 270-278

Sigrist M.W.: „Trace gas monitoring by laser photoacoustic spectroscopy and related techniques (plenary)“; Review of Scientific Instruments, 2003, 74(1), 486-490

Shimizu Y., Kai S., Takao Y., Hyodo T., Egashira M.: “Correlation between methylmercaptan gas-sensing properties and its surface chemistry of SnO_2-based sensor materials”, Sensors and Actuators B 65, (2000), pp. 349–357

Soini H.A., Bruce K.E., Klouckova I., Brereton R.G., Penn D.J., Novotny M.V.: “In Situ Surface Sampling of Biological Objects and Preconcentration of Their Volatile for Chromatographic Analysis”; Analytical Chemistry, 2006, 78, 7161-7168

Speckmann R.A., Collins E.B.: “Diacetyl Biosynthesis in Streptococcus diacetilactis and Leuconostoc citrovorum”; Journal of Bacteriology, 95(1), 174-180

Steward R.D., Boettner E.A.: “Expired-Air Acetone in Diabetes Mellitus”; The New England Journal of Medicine, 1964, 270, 1035-1038

Stone B.G., Besse T.J., Duane W.C., Dean E., DeMaster E.G.: “Effect of regulating cholesterol biosynthesis on breath isoprene excretion in men”; Lipids, 1993, 28(8), 705-708

Umweltbundesamt: „Leitfaden für die Innenraumhygiene in Schulgebäuden“, Innenraumlufthygiene-Kommission des Umweltbundesamtes, Berlin 2008

VDI-Richtlinie 3882: „Olfaktometrie – Bestimmung der Geruchsintensität“, Verein deutscher Ingeneure, Okt. 1992

Wang T.C.: “A Study of Bioeffluents in a College Classroom”; ASHRAE Transactions, 1975, 81(1), 1-12

Wetzel R.: „Neues Mischgas-Sensorsystem für bedarfsgeregelte Lüftungssysteme“, KI Luft- und Klimatechnik, 2002, 10, 493-498

WHO: “The worlds health report 2002: reducing risks, promoting healthy life”, World Health Organization. Geneva, Switzerland

Widder S., Grosch W.: „Study on the cardboard off-flavour formed in butter oil“; Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und –Forschung; 1994, 198, 297-301

Williams C.R. , Ritchie S.A., Russell R.C., Eiras A.E., Kline D.L.., Geier M.: „Geographic Variation in Attraction to Human Odor Compounds by Aedes aegypti Mosquitoes (Diptera: Culicidae): A Laboratory Study“; Journal of Chemical Ecology, 2006, 32(8), 1573-1561

Wenqing C., Yixiang D.: “Breath Analysis: Potential for Clinical Diagnosis and Exposure Assessment”; Clinical Chemistry, 2006, 52(5), 800-811

Wieche G.: „Metalloxid-Gassensoren mit Siliziumcarbid Mictro-Hotplate“, Dissertation an der Technischen Universität Berlin, 2007

Wöllenstein J.: „Metalloxid-Gassensoren. Multi-Sensorsystem für die Prozess- und Umweltmesstechnik“, Fraunhofer Institut Physikalische Messtechnik (IPM), www.ipm.fraunhofer.de/fhg/Images/metallsensor-dt_tcm91-16346.pdf; 11/2009

Zeng X.N., Leyden J.J., Lawley H.J., Sawano K., Nohara I., Preti G.: “Analysis of Characteristic odors from Human Male Axillae”; Journal of Chemical Ecology, 1991, 17(7), 1469-1492

III.B Weitere Anhänge

III.B – 1. Konzentrationen der Makrokomponenten a-Pinen, Limonen, Eukalyptol, Nonanal, Decanal der Fälle 15 bis 26

Tabelle 22: Konzentrationen α-Pinen in der Innenraumluft der Fälle 15 bis 26 (zweiter Block)

Fall	Konzentrationen Einzelereignisse [µg/m³]										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
15	0,63	0,70	0,68	0,73	0,69	0,58	0,34				
16	1,29	2,00	1,92	1,90	1,27	0,63					
17	0,79	0,91	0,83	0,78	1,47	1,26	2,99	1,02	1,42	1,17	0,66
18	1,58	1,65	1,78	1,99	2,00	1,80					
19	1,01	3,03	4,10	2,54	1,24	2,01					
20	0,99	1,56	2,71	3,22	3,17	3,23					
21	1,92	1,56	2,37	2,15	3,01	2,78					
22	0,48	31,47	37,12	38,99	41,37	43,53	50,92	55,17	1,72	2,04	
23	32,01	92,31	89,64	101,95	106,13	0,00	102,31	109,97	116,94	118,61	119,49
24	1,50	9,70	72,00	163,10	144,50	149,60	132,70				
25	0,70	2,80	3,10	3,90	4,30	4,60	4,80	5,00	5,10		
26	0,44	1,03	1,34	1,55	1,20						

Tabelle 23: Konzentrationen Limonen in der Innenraumluft der Fälle 15 bis 26 (zweiter Block)

Fall	Konzentrationen Einzelereignisse [µg/m³]										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
15	0,49	2,94	2,44	0,61	1,09	1,80	1,19				
16	1,10	1,66	2,61	1,54	0,87	0,28					
17	7,73	15,50	11,13	11,86	14,70	10,81	16,15	7,70	10,08	15,38	12,86
18	2,60	2,20	2,02	1,60	1,73	1,39					
19	0,73	4,11	12,50	8,88	1,45	2,29					
20	0,54	0,68	0,90	0,93	0,92	1,34					
21	0,80	0,66	0,64	1,03	1,64	1,57					
22	0,62	42,54	47,11	48,31	52,45	54,96	60,16	60,76	2,03	2,61	
23	50,73	123,25	131,56	147,44	157,05	0,00	154,07	168,86	178,39	186,28	195,85
24	17,90	80,50	122,20	80,80	227,90	243,10	316,10				
25	1,60	6,70	7,90	8,00	14,80	14,10	14,90	16,00	16,90		
26	5,62	13,67	26,50	20,68	16,67						

Tabelle 24: Konzentrationen Eukalyptol in der Innenraumluft der Fälle 15 bis 26 (zweiter Block)

Fall	Konzentrationen Einzelereignisse [µgm³]										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
15	0,44	0,82	0,86	0,43	0,91	0,96	0,64				
16	0,33	1,38	1,33	1,15	0,86	0,21					
17	0,29	0,65	0,68	0,46	1,07	0,52	0,92	0,68	0,78	0,64	0,35
18	0,49	0,49	0,44	0,54	0,59	0,60					
19	0,25	1,39	3,19	1,05	0,49	2,59					
20	0,57	0,62	0,84	0,97	1,52	1,51					
21	1,71	2,90	2,90	3,63	1,87	1,89					
22	0,16	15,67	19,81	17,68	18,65	19,08	18,99	18,27	0,75	0,82	
23	34,86	95,96	76,64	82,81	92,29	0,00	93,13	95,95	116,53	126,53	145,11
24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00				
25	1,50	5,50	5,20	5,10	6,70	5,80	6,00	5,80	5,90		
26	0,74	1,62	4,19	5,79	3,63						

Tabelle 25: Konzentrationen Nonanal in der Innenraumluft der Fälle 15 bis 26 (zweiter Block)

Fall	Konzentrationen Einzelereignisse [µg/m³]										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
15	2,96	9,17	11,04	2,51	3,60	10,22	9,69				
16	4,26	11,68	13,70	14,22	12,09	8,03					
17	7,16	14,15	16,85	12,19	17,47	24,60	36,22	19,10	22,55	23,29	18,39
18	2,24	2,43	2,94	2,59	2,09	2,60					
19	1,20	1,71	3,19	2,57	1,63	1,72					
20	2,24	7,99	8,89	10,85	9,96	9,01					
21	7,58	10,48	2,81	3,19	8,24	8,21					
22	0,30	17,03	23,96	22,20	20,94	23,25	23,90	26,09	1,19	1,53	
23	92,14	336,89	287,04	323,71	321,87	72,67	325,81	339,35	341,65	384,37	357,54
24	9,10	29,70	67,50	43,20	137,70	135,50	61,10				
25	5,80	18,00	16,00	14,40	17,20	19,60	18,80	16,90	17,40		
26	0,34	0,57	6,28	6,27	5,16						

Tabelle 26: Konzentrationen Decanal in der Innenraumluft der Fälle 15 bis 26 (zweiter Block)

Fall	Konzentrationen Einzelereignisse [µg/m³]										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
15	2,52	2,96	8,15	2,09	2,77	8,22	10,00				
16	1,63	2,79	7,83	7,31	2,90	2,09					
17	2,28	8,90	9,99	2,66	11,24	9,81	15,11	11,76	12,66	11,38	12,08
18	1,31	1,48	1,94	1,58	1,05	1,62					
19	0,70	1,02	1,02	1,38	0,87	0,74					
20	1,99	7,81	2,60	8,24	2,82	7,99					
21	2,95	2,46	2,76	2,83	3,02	7,65					
22	0,26	1,99	2,28	2,44	2,11	2,40	2,34	2,59	1,27	1,49	
23	68,58	213,17	127,05	175,78	178,72	0,00	208,54	200,46	222,07	275,06	239,83
24	7,50	26,90	49,20	36,60	44,90	34,70	31,60				
25	4,40	13,00	14,30	11,60	18,40	19,10	15,60	16,50	13,10		
26	0,00	0,46	0,40	0,43	0,50						

III.B – 2. Geruchsaktive Verbindungen während der Kochevents (Fall 17, 19 und 24)

Tabelle 27: Geruchsstoffe des Falls 17 (Kochereignis in einer Betriebskantine)

Geruchsqualität	Geruchsstoff	Geruchsintensität [a)]										
		8:30	9:00	9:30	10:00	10:30	11:00	11:30	12:00	12:30	13:00	13:30
gesättigte Aldehyde												
malzig	2-Methylpropanal	0	1	0	1	1	3	0	0	2	0	0
malzig	3-Methylbutanal	1	0,5	0,5	2	1	2	3	0	2	1	1
malzig	Pentanal	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0
grasig	Hexanal	0	1	0	1	1	2	3	1	2	1	0
citrusartig	Octanal	1	1	2	1	1,5	3	3	0	2	2	2
citrusartig	Nonanal	1	2	3	0	1	3	2	0	0	1	1
citrusartig	Decanal	0	1	2	0	1	2	2	0	2	0	0
ungesättigte Aldehyde												
plastik	(E)-2-Pentenal	0	0,5	0	0,5	0	0	0	0	2	0,5	0
verrottet	(Z)-3-Heptenal	0	0,5	0	0	0,5	1,5	2	0	0	0	0
fettig, grün	(Z)-2-Octenal	0	1	0	0,5	0	1	0	0	1	2	0
fett, grün	(E)-2-Octenal	0	1	0	0	0	1	1	0	0	0	0
fett, grün	(Z)-2-Nonenal	1	1	2	1,5	1	3	1	1	2	3	2
fettig	(E)-2-Nonenal	1	1	1	2	3	3	3	3	2	3	3
fettig, schmalzig	(Z)-2-Decenal	1	2	2	2	2	3	0	2	3	2	1
fettig, grün	(E)-2-Decenal	0	0,5	0	0	0,5	2	3	1	2	1	0
gurkenartig	(E,Z)-2,4-Nonandienal	0,5	2	1	1	2	3	2	2	3	3	3
fettig	(E,E)-2,4-Nonandienal	0	0	0	0	0	0	3	1	0	0	0
haferflockenartig	(E,E,E)-2,4,6-Nonantrienal	0,5	1	0,5	0,5	1,5	2	3	1	2	0	0
fettig, schmalzig	(E,Z)-2,4-Decadienal	0	0	0	1	0	2	0	0	0	0	0
fettig, schmalzig	(E,E)-2,4-Decadienal	0,5	1	1	2	3	3	3	3	3	2	1
haferflockenartig	Decatrienal	0	0	0	0	1	0	3	0	0	0	0
metallisch	trans-4,5-Epoxy-(E)-2-decenal	0,5	2	2	1	3	3	3	3	3	3	2
Ketone												
buttrig	2,3-Butandion	0,5	1	1	1	3	3	3	3	2	1	0,5
nussig	6-Methyl-5-hepten-3-on	1	0,5	0	1	0	0	1	2	2	1	0
schimmelig	2-Octanon	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0

plastik	1-Hexen-3-on	1,5	1	2	1	3	1	2	2	2	0	1
pilzig	1-Octen-3-on	2	0,5	1	2	3	3	3	3	3	2	3
pilzig	1-Nonen-3-on	0	0	0,5	0,5	1	1	3	0	1	0	0
schwefelige Verbindungen												
schwefelig, zwiebelig	Diethylsulfid	0	1	1	2	2	3	0	2	2	2	1
schwefelig, fäkal	Dimethyltrisulfid	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1
bierfahne	3-Methyl-2-buten-1-thiol	0	0	0	0	0	0	2	0	2	1	1
kartoffelartig	3-(Methylthio)-propanal (Methional)	0	1	1	0,5	0,5	1	3	1	2	0	0
kaffeeartig	2-Furfurylthiol	0	0	0	0	1	0	1	0	2	0	0
fleischig	2-Methyl-3-furanthiol	1	1	0	1	2	3	3	1	3	1	2
schwefelig, zwiebelig	5-Methyl-2-furanthiol	1	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0
klassische Röstaromen												
popkornartig	2-Acetyl-1-pyrrolin	0	2	1	0	0,5	2	3	3	1	0	2
erdig, röstig	2-Isopropyl-3-methylpyrazin	0	1	0,5	0	0	1	2	0	0	0	0
erdig	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin	0	0	0	0	1	0	3	0	0	0	0
rauchig, phenolisch	2-Methoxyphenol (Guajacol)	0	1	0	0	0	3	3	0	3	1	2
süß, röstig	3-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon (Furaneol)	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
maggiartig	3-Hydroxy-3,5-dimethyl-2(5H)-furanon (Sotolon)	1	1	0	0	0	3	3	0	3	1	0
sonstige Verbindungen												
fruchtig	Ethyl-3-methylbutanoat	0,5	0	0,5	1	0	0	1	0	0	0	0
fruchtig	Ethyl-2-methylbutanoat	0	0	2	1	0	0	1	0	0	0	0
wachsartig, blumig	Linalool	1	1	3	1	3	3	2,5	0	0	0	2
paprikaartig	2-Isobutyl-3-methoxypyrazin	1	0,5	0	1	0	3	1	0	3	2	0

a) 0 – nicht wahrnehmbar, 1 – schwach wahrnehmbar, 2 – deutlich wahrnehmbar, 3 – sehr stark wahrnehmbarer Geruch

Tabelle 28: Geruchsstoffe des Falls 19 (Kochereignis in der IBP-Institutsküche)

Geruchsqualität	**Geruchsstoff**	**Geruchsintensität** [a)]					
		11:34	**12:00**	**12:20**	**12:40**	**13:05**	**13:25**
gesättigte Aldehyde							
malzig	2-Methypropanal	0	1,5	1	1	0,5	0
malzig	3-Methylbutanal	0	1,5	0,5	2	1,5	1,5
grasig	Hexanal	0	2	1,5	1	0,5	0
citrusartig	Octanal	0,5	1,5	1	1	1,5	1
citrusartig	Nonanal	0,5	1,5	1	1	1	1
citrusartig	Decanal	0	1	0,5	1,5	2	2,5
ungesättigte Aldehyde							
fettig	(Z)-2-Nonenal	1	1	1	1	0,5	0
fettig	(Z)-2-Decenal	0,5	1,5	1	1	1	0
fettig	(E)-2-Decenal	0	1	1	2	0	0
gurkenartig	(E,Z)-2,6-Nonadienal	0	2,5	1	1	1,5	1
gurkenartig	(E,E)-2,4-Nonadienal	0,5	2,5	1,5	2	1	0
fettig	(E,Z)-2,4-Decadienal	0	2	1	0	0	1,5
fettig	(E,E)-2,4-Decadienal	0	2	1,5	2,5	2	0
haferflockenartig	(E,E,E)-2,4,6-Nonadienal	0	1	0,5	1	1	0,5
metallisch	trans-4,5-Epoxy-(E)-2-decenal	0,5	3	1,5	2	3	2
Ketone							
butterartig	2,3-Butandion	1	1	0	2	0,5	0,5
nussig, fruchtig	6-Methyl-5-hepten-2-on	0,5	2	0	0	1,5	0
pilzig	1-Octen-3-on	1	1,5	2	2	1,5	1
pilzig	1-Nonen-3-on	0,5	1,5	0	0	1	0
schwefelhaltige Verbindungen							
schweflig, röstig	Diethylsulfid	0	2	1	1	0	1,5
schweflig	2-Methyl-2-propanthiol	0	2	0,5	2	0	1
schweflig, zwieblig	2-Methyl-1-propanthiol	2	2,5	2	2	1,5	0
bierfahnenartig	3-Methyl-2-buten-1-thiol	0,5	1	1	1	0	0
fleischig	2-Methyl-3-furanthiol	1	2,5	1,5	2	2	0

schweflig, zwieblig	5-Methyl-2-furanthiol	0	2	1	2	1	1
kartoffelartig	3-(Methylthio)-propanal (Methional)	0	2,5	1,5	2	2,5	1
kaffeeartig	2-Furfurylthiol	0	0	0	1	1	0
schweflig, röstig	Sulfid/ Thiol	0	2	1	1	0,5	0,5
schweflig, zwieblig	Sulfid/ Thiol	0	1	1	2	0,5	0
schweflig, faulig	Suflid/ Thiol	0	1	2	0	0	0
schweflig, zwieblig	Sulfid/ Thiol	0	1,5	3	2	0	0
sonstige Verbindungen (inklusive klassischer Röstaromen)							
sauer	Essigsäure	0	2	0	0	0	0
fruchtig	Ethyl-2-methylbutanoat	1,5	2	1,5	2,5	1,5	0
röstig	2-Acetyl-1-pyrrolin	0,5	2	0,5	1,5	1,5	0
erdig	Ethyldimethylpyrazin	1	2,5	0,5	2	2	0,5
paprikaartig	2-Isobutyl-3-methoxypyrazin	1	1	2	2,5	1	1
rauchig	Guaiacol (2-Methoxyphenol)	1	1	1	1	0	0
süß, karamellartig	Furaneol (4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon)	2	2,5	0,5	2,5	1,5	0
liebstöckelartig	Sotolon (3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanon)	1,5	2,5	1	2,5	2,5	0,5

a) 0 – nicht wahrnehmbar, 1 – schwach wahrnehmbar, 2 – deutlich wahrnehmbar, 3 – sehr stark wahrnehmbarer Geruch

Tabelle 29: Geruchsstoffe des Falls 24 (Kochereignis in einer Werkstattküche)

Geruchsqualität	Geruchsstoff	Geruchsintensiät [a)]				
		11:07	11:36	12:23	12:44	13:14
gesättigte Aldehyde						
malzig	3-Methylbutanal	0	1	0	3	2
frisch	Acetaldehyd	0	0	0	1	1
malzig	Pentanal	1	0	2	2	2
grasig	Hexanal	2	2	2	3	2
citrusartig	Nonanal	0	1	0	2	2
citrusartig	Decanal	1	2	0	2	2
citrusartig	Undecanal	0	0	2	2	0
seifig	Dodecanal	2	2	0	2	0
ungesättigte Aldehyde						
fettig	(E)-2-Heptenal	0	0	2	2	2
fettig	(E)-2-Octenal	0	2	2	2	2
fettig	(E)-2-Decenal	0	0	0	2	2
fettig	(E,E)-2,6-Nonadienal	1	2	2	2	2
metallisch	trans-4,5-Epoxy-(E)-2-nonenal	0	0	0	2	2
metallisch	trans-4,5-Epoxy-(E)-2-decenal	1	1	0	1	1
Ketone						
lösungsmittelartig	Aceton	0	0	0	1	1
buttrig	2,3-Butandion	2	2	2	3	2
fruchtig, nussig	6-Methyl-5-hepten-2-on	1	3	2	2	2
pilzig	1-Nonen-3-on	1	1	1	2	2
schwefelhaltige Verbindungen						
stechend, zwieblig	Diethylsulfid	2	0	0	1	1
kartoffelartig, schweflig	Dimethyltrisulfid	0	0	0	2	2
zwieblig	1-Methylthio-2-buten	0	2	2	2	2
zwieblig, knoblauchartig	Propanthiol	0	0	2	3	2
zwieblig	2-Methyl-2-propanthiol	0	2	2	2	2
fleischig	3-Methyl-3-mercapto-1-butanol	0	0	0	2	2
kartoffelartig	3-Methylthiopropanal (Methional)	2	2	3	3	3
zwieblig, kartoffelartig	3-Methylthiopropanol (Methionol)	0	0	0	2	2

zwieblig, roh	Sulfid/ Thiol	0	2	2	2	2
zwieblig, röstig	Sulfid/ Thiol	0	2	2	2	2
johannisbeerartig, schweflig	Sulfid/ Thiol	0	3	2	2	2
klassische Röstaromastoffe						
röstig	(Pyrazin)	0	0	0	3	2
stechend, verbrannt	(Pyrazin)	0	0	1	2	2
muffig, erdig	(Pyrazin)	3	2	2	2	2
bitter, verbrannt	(Pyrazin)	1	1	0	1	1
popcornartig	2-Acetyl-2-thiazolin	0	0	0	1	2
süß, karamellartig	4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3-(2H)-furanon (Furaneol)	0	0	2	2	2
liebstöckelartig	3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanon (Sotolon)	2	0	1	2	1
sonstige Verbindungen						
alkoholisch	Ethanol	0	1	0	1	0
sauer	Essigsäure	0	1	0	0	2
schweißig	Buttersäure	1	1	0	2	2
fruchtig	Ethyl-2-methylpropanoat	0	0	0	2	2
fruchtig	Ethylbutanoat	1	1	0	2	2
vanilleartig	4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (Vanillin)	0	2	1	0	0
phenolisch, pferdestallartig	4-Methoxyphenol (p-Kresol)	0	1	0	1	0
schuhcremeartig	Dimethylbenzol (Xylol)	0	0	0	2	2

a) 0 – nicht wahrnehmbar, 1 – schwach wahrnehmbar, 2 – deutlich wahrnehmbar, 3 – sehr stark wahrnehmbarer Geruch

III.B – 3. Geruchsaktive Verbindungen in den Toilettenräumen (Fall 18, 21 und 25)

Tabelle 30: Geruchsstoffe des Falls 18 (Damentoilette)

Geruchseindruck	**Aromastoff**	**Geruchsintensitäten [a)]**					
		9:42	**10:12**	**10:42**	**11:12**	**11:42**	**12:12**
gesättigte Aldehyde							
malzig	2-Methylpropanal	1	0,5	0	0	0,5	0
malzig	3-Methylbutanal	1	0	0	0,5	0,5	0
malzig	2-Methylbutanal	1	0	0	0,5	0	0
grasig	Hexanal	1	0,5	0,5	0,5	0	0
citrusartig	Octanal	1	0,5	1	0	1	0,5
citrusartig	Nonanal	1	1	1	0	0	2
citrusartig	Decanal	0,5	0	0	2	0	0
seifig	Undecanal	1,5	0,5	1,5	0	0	0
ungesättigte Aldehyde							
fettig	(Z)-2-Nonenal	0	0,5	1	1,5	1,5	0
fettig	(E)-2-Nonenal	1	0	1	1	0	0
gurkenartig	(E,Z)-2,6-Nonadienal	1	0	0	1	0	0
Ketone							
buttrig	2,3-Butandion	1	1	2	1	1,5	0
nussig, fruchtig	6-Methyl-5-hepten-2-on	0,5	0,5	0,5	0	0	0
plastikartig	1-Hexen-3-on	1	1	0,5	1	2	1
pilzig	1-Nonen-3-on	0,5	0,5	0,5	1	1	0,5
pilzig	1-Octen-3-on	1	1	1	1,5	1,5	2
schwefelhaltige Verbindungen							
schwefelig, zwiebelig	Diethylsulfid	2	2	2	2	1,5	1
schwefelig	Dimethyldisulfid	0	0,5	0,5	0	0	0,5
schwefelig	Methantiol	0	0	0	0	1	0
schwefelig	Ethanthiol	0	0	0	0	1	0
bierfahnenartig	3-Methyl-2-buten-1-thiol	1	0,5	0,5	1	0	0
fleischig	2-Methyl-3-furanthiol	2	0,5	1	1	2	1
schweflig	5-Methyl-2-furanthiol	0,5	0	1	0	1	0
kaffeeartig	2-Furfurylthiol	0,5	1	0,5	0,5	2,5	0

sonstige Verbindungen							
fruchtig	Ethyl-2-methylbutanoat	2	1	2	1	0	0
fruchtig, orangenartig	Ethyl-2-methylpentanoat	1	1	1	1	2	0
popkornartig	2-Acetyl-1-pyrrolin	0,5	0	1,5	1	1,5	1
röstig, karmellartig	4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon (Furaneol)	1	0	2	1,5	1	0
rauchig	2-Methoxphenol (Guajacol)	0,5	0	1	2	1	2
liebstöckelartig	3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanon (Sotolon)	1	1	2	2	2,5	0
blumig	Linalool	0	0,5	2	2	0	0
blumig	Geranial	0	1,5	1	2	0	0

a) 0 – nicht wahrnehmbar, 1 – schwach wahrnehmbar, 2 – deutlich wahrnehmbar, 3 – sehr stark wahrnehmbarer Geruch

Tabelle 31: Geruchsstoffe des Falls 21 (Herrentoilette 1)

Geruchsqualität	Geruchsstoff	Geruchsintensität [a)]					
		9:20	9:50	10:25	10:51	11:22	11:53
gesättigte Aldehyde							
malzig	2-Methylpropanal	0	0	1	0	0,5	0,5
malzig	3-Methylbutanal	0	0	0	0,5	0	1
grasig	Hexanal	1	0,5	1	1	0	0
citrusartig	Octanal	0	0,5	0	1	1	1
citrusartig	Nonanal	2	1,5	1	0,5	2	1
ungesättigte Aldehyde							
fettig	(Z)-2-Nonenal	1,5	0	1	1	2	1,5
fettig	(E)-2-Nonenal	0	0	1	1	2	0
gurkenartig	(E,Z)-2,6-Nonandienal	1	0	1	1	1	0
fettig	(E,E)-2,4-Nonadienal	1,5	1	1	1	1	1
grün, fettig	2-Undecenal	0,5	0,5	0	0	0,5	0
Ketone							
buttrig	2,3-Butandion	1	1	1	1	1	1
nussig, fruchtig	6-Methyl-5-hepten-2-on	1	1	1	0	0	0
plastikartig	1-Hexen-3on	1,5	1	1	1	1,5	0
pilzig	1-Octen-3-on	2	1,5	2	1	1	1
pilzig	1-Nonen-3-on	1	0,5	1	0	1,5	1
schwefelhaltige Verbindungen							
schwefelig, zwiebelig	Diethylsulfid	2	1	1	1	1	2
fleischig	2-Methyl-3-furanthiol	1,5	1	1,5	1	1	1
organische Säuren							
sauer	Essigsäure	0	0	0	1	0	0,5
schweißig	2-Methylpropansäure	0,5	0	0	0,5	1	0
schweißig	3-Methylbuttersäure	0	0	0	0	0,5	1,5
schweißig	2-Methylbuttersäure	0	0	1	0	2	1,5
schweißig	Octansäure	0	0	0	0	0	1,5
schweißig	Nonansäure	0	0	0	0	0	1
sonstige Verbindungen							
fruchtig	Ethyl-2-methylbutanoat	1	1,5	1,5	2	0	0

fruchtig	Ethylpropanoat	0	0	0,5	0	2	1,5
popkornartig	2-Acetyl-1-pyrrolin	1	1,5	1	1	1	1
süß, karamellartig	4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon (Furaneol)	2,5	1	1,5	0	0	1
liebstöckelartig	3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanon (Sotolon)	2,5	1,5	2,5	1	2	2
fäkalisch	3-Methylindol (Skatol)	1	0	1,5	0,5	0,5	1,5

a) 0 – nicht wahrnehmbar, 1 – schwach wahrnehmbar, 2 – deutlich wahrnehmbar, 3 – sehr stark wahrnehmbarer Geruch

Tabelle 32: Geruchsstoffe des Falls 25 (Herrentoilette 2)

Geruchsqualität	Geruchsstoff	Geruchsintensität [a)]					
		12:50	13:12	13:33	13:54	14:20	14:41
gesättigte Aldehyde							
malzig	3-Methylbutanal	0	0	0	0	2	0
grün	Pentanal	0	0	0	2	2	0
grün	Hexanal	2	2	2	2	2	2
citrusartig	Decanal	2	2	1	1	2	1
ungestättigte Aldehyde							
verrottet	(Z)-4-Heptenal	0	0	0	2	1	1
fettig	(Z)-2-Decenal	0	1	2	2	0	2
fettig	(Z)-2-Nonenal	0	2	2	0	0	0
fettig	(E)-2-Nonenal	2	0	2	2	2	0
fettig	(E,E)-2,4-Decadienal	0	0	0	0	2	0
metallisch	trans-4,5-Epoxy-(E)-2-nonenal	2	0	2	1	2	2
Ketone							
buttrig	2,3-Butandion	1	1	1	1	1	2
plastikartig	1-Hexen-3-on	2	1	1	2	2	2
pilzig	1-Octen-3-on	0	2	2	2	0	0
schwefelhaltige Verbindungen							
schwefelig	Dimethyltrisulfid	0	0	0	2	3	3
fäkalisch	Ethanthiol	0	0	0	2	0	0
bierfahnenartig	3-Methyl-2-buten-1-thiol	0	0	0	2	0	0
fleischig	2-Methyl-3-furanthiol	0	0	0	2	0	0
kartoffelartig	3-Methylpropanal (Methional)	0	1	2	1	2	1
kartoffelartig, ammoniakalisch	3-Methylthio-1-propylamin	1	2	2	3	2	1
sonstige Verbindungen							
fruchtig	Ethyl-2-methylbutanoat	2	2	2	2	2	2
muffig	Pyrazin	0	2	2	2	0	0
bitter	Pyrazin	2	2	3	1	2	0
phenolisch	Phenolderivat	2	2	1	0	0	1
süß, karamellartig	4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3-(2H)-furanon (Furaneol)	0	2	2	2	2	2

liebstöckelartig	3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanon (Sotolon)	1	2	1	2	2	2
rauchig	2-Methoxyphenol (Guajacol)	0	2	1	2	1	2
blumig	Linalool	0	2	2	2	2	3
holzig	Terpen	0	0	0	0	2	2

a) 0 – nicht wahrnehmbar, 1 – schwach wahrnehmbar, 2 – deutlich wahrnehmbar, 3 – sehr stark wahrnehmbarer Geruch

III.B – 4. Geruchsaktive Verbindungen in der Turnhalle (Fall 23)

Tabelle 33: Geruchsstoffe des Falls 23 (Turnhalle)

Geruchsqualität	Geruchsstoff	Geruchsintensität [a)]						
		16:31	17:00	17:30	18:00	19:00	19:32	20:00
gesättigte Aldehyde								
grasig	Hexanal	2	3	2	2	2	2	1
citrusartig	Octanal	2	2	2	2	2	3	3
citrusartig	Nonanal	2	2	2	2	2	2	3
ungesättigte Aldehyde								
kunststoffartig	(E)-2-Pentenal	2	2	1	2	2	2	3
verrottet	(Z)-4-Heptenal	1	1	1	1	1	2	2
fettig	(Z)-2-Nonenal	2	2	2	0	0	2	0
fettig	(E)-2-Nonenal	2	2	2	2	2	2	0
Ketone								
buttrig	2,3-Butandion	1	2	2	2	2	2	1
pilzig	1-Octen-3-on	2	2	2	2	2	2	3
pilzig	1-Nonen-3-on	0	0	0	0	0	2	2
schwefelhaltige Verbindungen								
fäkalisch	Dimethyldisulfid	0	0	1	1	1	1	3
zwiebelig	Dimethyltrisulfid	1	2	2	0	0	2	0
fäkalisch	Ethanthiol	0	1	2	2	1	0	1
bierfahnenartig	3-Methyl-2-buten-1-thiol	0	0	0	0	0	2	2
fleischig	2-Methylfuranthiol	2	2	1	1	1	3	0
kartoffelartig	3-(Methylthio)-propanal (Methional)	2	2	2	2	1	2	2
kartoffelartig	3-(Methylthio)-propanol (Methionol)	0	0	0	1	2	3	0
sonstige Verbindungen								
sauer	Essigsäure	3	2	2	2	1	3	1
schweißig	Buttersäure	1	1	1	0	0	1	0
fruchtig	Ethylbutanoat	2	2	1	2	1	2	0
früchtig	Ethyl-2-methylbutanoat	2	2	1	2	2	3	3
fischig	Amin	0	1	0	1	2	0	0

erdig	Pyrazin	2	2	1	1	1	2	1
röstig	2-Acetyl-1-pyrrolin	0	0	1	2	0	2	3
süß, karamellartig	Furaneol-Derivat	2	2	2	2	1	3	3
pferdestallartig	4-Methylphenol (p-Kresol)	2	1	2	2	2	1	0
liebstöckelartig	3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanon (Sotolon)	1	2	1	1	2	3	0

a) 0 – nicht wahrnehmbar, 1 – schwach wahrnehmbar, 2 – deutlich wahrnehmbar, 3 – sehr stark wahrnehmbarer Geruch

III.B – 5. Diagramme zur Spezifikation der Schwefelselektiven Sensoren

III.B – 5.1 Synthetische Luft als Background

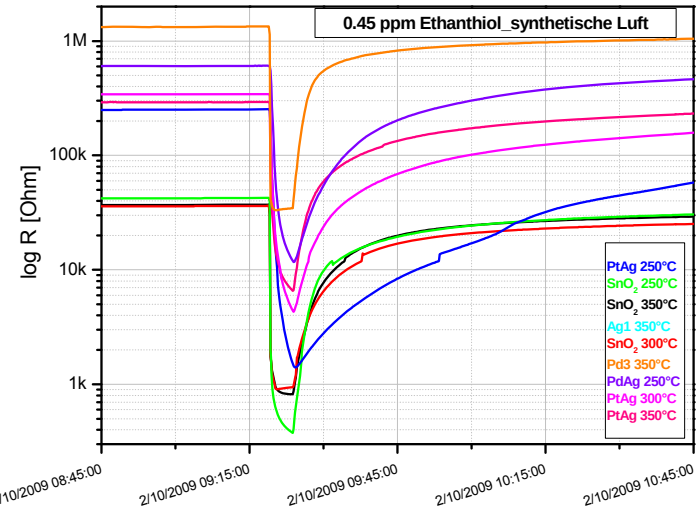


Diagramm 28: Einfluss des Dotierungsmaterials und der Betriebstemperatur auf die Sensorgeschwindigkeit bei Zudosierung von Ethanthiol in synthetischer Luft

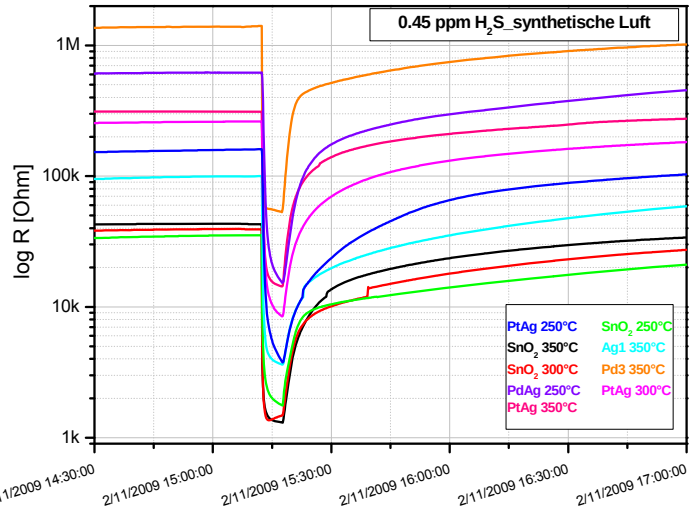


Diagramm 29: Einfluss des Dotierungsmaterials und der Betriebstemperatur auf die Sensorgeschwindigkeit bei Zudosierung von H_2S in synthetischer Luft

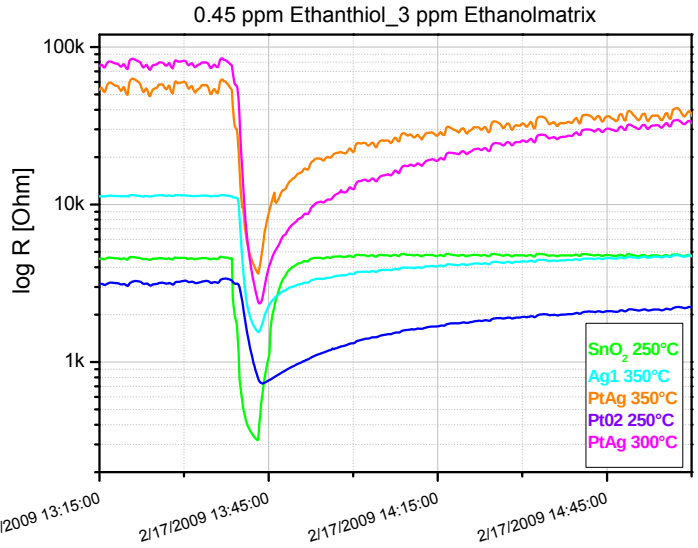


Diagramm 30: Einfluss des Dotierungsmaterials und der Betriebstemperatur auf die Sensorgeschwindigkeit bei Zudosierung von Ethanthiol in Ethanol (Teil 1)

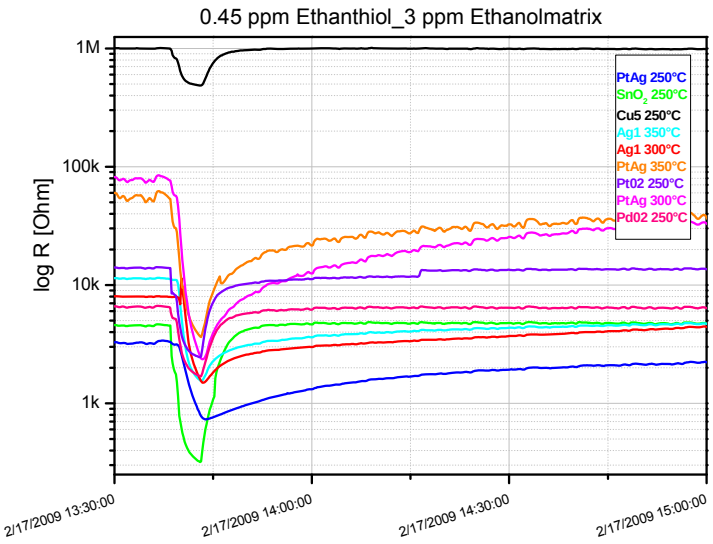


Diagramm 31: Einfluss des Dotierungsmaterials und der Betriebstemperatur auf die Sensorgeschwindigkeit bei Zudosierung von Ethanthiol in Ethanol (Teil 2)