

Michael Czerny und Peter Schieberle, Garching,
Babara Maier, Gisbert Riess, Andreas Gronauer und Hans Schön, Freising

Identifizierung von Geruchsstoffen in Schweinestall-Luft

Die kontinuierliche und objektive Beurteilung der Intensität geruchsbelästigender Stoffe aus landwirtschaftlichen Quellen ist derzeit nicht eindeutig möglich, da einerseits die geruchsaktiven Verbindungen noch weitgehend unbekannt sind und andererseits die Messtechnik noch nicht ausreichend empfindlich ist. In dieser Arbeit wird ein neuer Ansatz vorgestellt, durch Kombination instrumentell-analytischer und olfaktometrischer Methoden diejenigen Verbindungen zu identifizieren, die den Geruch von Schweinestall-Luft ursächlich hervorrufen und die Geruchsbelästigung auslösen.

o.Univ.-Prof. Dr. rer.nat. Peter Schieberle ist Direktor und Dr. Michael Czerny ist wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, Lichtenbergstr. 4, 85748 Garching, e-mail: czerny@ch.tum.de.

Diese Veröffentlichung entstand aus der Zusammenarbeit der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie und der Abteilung Umwelttechnik der Landnutzung (Dr. agr. Andreas Gronauer) an der Bayer. LA für Landtechnik (Direktor: Prof. Dr. agr. Dr. h.c. Hans Schön), Am Staudengarten 3, 85354 Freising, e-mail: maierb@tec.agrar.tu-muenchen.de. Die Arbeiten seitens der Landtechnik wurden finanziert vom Bayer. StMLuU.

Schlüsselwörter

Geruchsstoffe, Luft, Schweinestall

Keywords

Odourants, air, pig houses

Literatur

Literaturhinweise sind unter LT 01505 über Internet <http://www.landwirtschaftsverlag.com/landtech/lo-cal/fliteratur.htm> abrufbar.

Aufgrund der ansteigenden Besiedlungsdichte einerseits sowie wachsender Ansprüche an die Luftqualität andererseits ist die objektive Erfassung unerwünschter Gerüche und deren Intensitätsbestimmung zu einer wichtigen Aufgabe umwelttechnischer Forschung geworden.

Vielfach wurden, auch in der LANDTECHNIK, bereits Ergebnisse über Geruchsmessungen an Ställen veröffentlicht, bei denen zumeist die sogenannte Olfaktometrie eingesetzt wurde. Daneben wurden kontinuierliche Messungen mit Chemosensoren durchgeführt, die durch eine Korrelation mit olfaktometrischen Daten zum sogenannten „Geruchsmonitoring“ [1] führten. Beide Methoden eignen sich zwar sehr gut zur Erfassung von Gerüchen, sie ergeben jedoch Summenparameter, mit denen es nicht möglich ist, die für Stallgerüche verantwortlichen Verbindungen zu charakterisieren.

An der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in Garching wurde in den vergangenen 20 Jahren ein Konzept entwickelt, das es gestattet, diejenigen Verbindungen in Geruchsquellen (Lebensmittel, Früchte, thermisch behandelte Rohstoffe, Röstgase) zu ermitteln, die auch vom Menschen geruchlich wahrnehmbar sind [2]. Mit dieser Methode wurde im vorliegenden Beitrag am Beispiel der Schweinestall-Luft eine Charakterisierung geruchspotenter Einzelverbindungen vorgenommen. Solche Ergebnisse können zukünftig wichtige Informationen für neue Geruchsmesssysteme liefern.

Material und Methode

Schweinestall

Das Gebäude des untersuchten Versuchsbetriebes enthält zwei konventionell betriebene Abteile à 200 Mastschweineplätze. Während der Messungen waren 200 Schweine im untersuchten Abteil. Die Fütterung erfolgte als Breifütterung, die Entmistung nach dem Stau-Schwemmverfahren.

Chemikalien

Die in Tabelle 1 angegebenen Verbindungen 1, 2 sowie 5 bis 8 wurden als Referenzverbindungen von der Fa. Aldrich (Steinheim) bezogen.

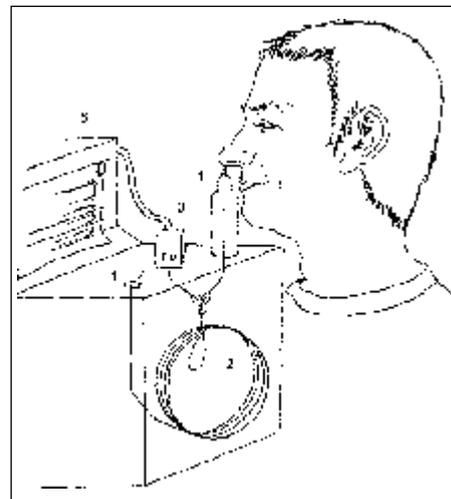


Bild 1: Aufbau eines Kapillargaschromatographie/Olfaktometrie-Systems; 1 Injektor; 2 Kapillarsäule; 3 Flammenionisationsdetektor; 4 Schnüffelausgang; 5 Schreiber

Fig. 1: Scheme of a high resolution gas chromatography/olfactometry equipment: 1 injector; 2 capillary column; 3 flame ionisation detector; 4 sniff opening; 5 writing implement

Kapillargaschromatographie/Olfaktometrie (GC/O)

GC/O wurde mit einem Gaschromatographen Typ 5160 (Carlo Erba, Hofheim) durchgeführt. Dabei wurden Kapillarsäulen DB-5 und DB-FFAP (30 m • 0,32 mm, 0,25 µm Filmdicke, J & W Scientific, Folsom, USA) verwendet. Die Proben wurden bei 40 °C auf die Säule aufgegeben. Nach 2 min wurde die Temperatur mit 6 °C/min auf 230 °C erhöht und für 5 min gehalten. Die Flussrate des Helium-Trägergasstroms betrug 2 ml/min. Am Ende der Kapillarsäule wurde der Gasstrom, wie in Bild 1 dargestellt, geteilt (1:1, v/v) und in einen Flammen-Ionisations-Detektor (FID) und einen Schnüffelausgang [3] geleitet.

Kapillargaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS)

Die massenspektroskopischen Untersuchungen wurden nach [4] durchgeführt.

Aromaextraktverdünnungsanalyse (AEVA)

Der Stallluftextrakt (siehe Probennahme) wurde an einer Vigreux Säule (40 • 1 cm) und mittels Mikrodestillation [4] auf etwa 0,1 ml konzentriert. Das Konzentrat wurde schrittweise mit Dichlormethan (1:2, v/v) verdünnt und alle Verdünnungen mittels

GC/O an den oben beschriebenen Kapillarsäulen untersucht [2].

Ergebnisse

Probennahme

Zur Untersuchung geruchsaktiver Verbindungen mittels GC/O wird ein Extrakt benötigt, der alle flüchtigen Verbindungen einer Probe enthält. Zu diesem Zweck wurde die in Bild 2 dargestellte Anlage entwickelt und in einem Schweinestall aufgebaut. Die Anlage besteht aus einer Waschflasche (1), die mit Lösungsmittel (2; als Adsorbens) gefüllt und mit einer zweiten Glasflasche (3) verbunden ist. Nach Schließen des Ventils 4 und Kühlen der Glasfalle mit flüssigem Stickstoff (5) entsteht durch Kondensation der in 3 enthaltenen Luft ein geringer Unterdruck, wodurch über das Ansaugrohr der Waschflasche Stall-Luft in das Lösungsmittel gesogen und darin angereichert wird. Das Gemisch gelangt dann in die Glasfalle (3), wo Lösungsmittel und die flüchtigen Verbindungen der Stallluft ausfrieren. Dadurch wird ein kontinuierlicher Volumenstrom von etwa 0,3 l/min erreicht, der mit einem Durchflussmesser (Firma Q-Cal) bestimmt wurde. Für die Untersuchungen wurden insgesamt 50 l Schweinestall-Luft kondensiert.

Durch Öffnen des Ventils 4 und Entfernen des flüssigen Stickstoffs wurde die ausgefrorene Luft entfernt. Der gefrorene Extrakt wurde aufgetaut und mit dem verbleibenden Lösungsmittel aus der Waschflasche 2 vereinigt. Dieser Extrakt wurde aufkonzentriert und im Folgenden zur Analyse der geruchsaktiven Bestandteile verwendet.

Tab. 1: Ergebnisse der Aromaextrakt-Verdünnungsanalyse eines Schweinestall-Luft-Extraktes

Table 1: Results of aroma extract dilution analysis of extracted pig house air

Nr.	Verbindung ^a	Geruchsqualität	FFAP	RI ^b	DB-5	FD ^c
1	4-Methylphenol (p-Kresol)	fäkalisch	2071	1078	256	
2	3-Methylindol (Skatol)	fäkalisch	2475	1395	256	
3	Unbekannt	fäkalisch	2206	1163	64	
4	Unbekannt	fäkalisch	2094	1107	16	
5a/b	2-/3-Methylbuttersäure	schweißig	1652	-	8	
6	Dimethyltrisulfid ^d	nach Knoblauch	1348	-	4	
7	Essigsäure	nach Essig	1443	-	4	
8	Buttersäure	schweißig	1612	-	4	
9	Unbekannt	holzig	2541	1447	4	

a Die Verbindung wurde durch Vergleich der Retentions-Indices an den Kapillarsäulen DB-5 und DB-FFAP, dem Massenspektren (EI) und der Geruchsqualität mit den Eigenschaften der Referenzsubstanz identifiziert.

b Retentions-Index (RI), bestimmt an den stationären Phasen FFAP (free fatty acid phase) und DB-5 (Silicone Duraband-5) nach [5].

c Verdünnungs- (FD: Flavor dilution-) Faktor.

d Das MS-Signal der Verbindung war für eine eindeutige Interpretation zu schwach. Die Verbindung wurde daher auf Grundlage der verbleibenden Kriterien (s. Fußnote a) identifiziert.

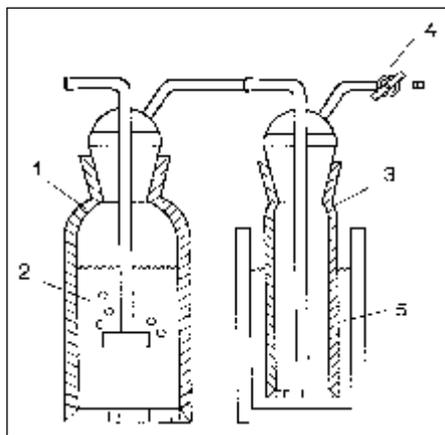


Bild 2: Anlage zur Gewinnung eines Luftextraktes; 1 Waschflasche; 2 Lösungsmittel; 3 Glasfalle; 4 Ventil; 5 flüssiger Stickstoff

Fig. 2: Facility to isolate volatiles from pig house air: washing flask (1); solvent (2); trapping flask (3); valve (4); liquid nitrogen (5)

Aromaextrakt-Verdünnungsanalyse

Zur Differenzierung geruchsaktiver und geruchloser Verbindungen durch GC/O wurden die flüchtigen Bestandteile des Extraktes an einer Kapillarsäule aufgetrennt (Bild 1). Die am Kapillarende austretenden Verbindungen wurden zeitgleich einem Flammenionisationsdetektor (FID) mit Schreiber, der das GC-Chromatogramm aufzeichnete, und einem Schnüffelausgang zugeführt, an dem der Eluentenstrom von einer Person abgerochen wurde (GC/O). Durch diese Kombination der Kapillargaschromatographie und der Olfaktometrie (GC/O) konnten während des GC-Laufes neun Regionen lokalisiert werden, in denen Gerüche auftraten (Tab. 1). Die Gerüche wurden als fäkalisch (1-4), schweißig (5a/b, 8), knoblauchartig (6), essigartig (7) und holzig (9) beschrieben.

Da die relativen Intensitäten der Geruchsstoffe durch das Abriechen des Original-extraktes nicht zu beurteilen sind [2], wurde der Extrakt schrittweise verdünnt und die Verdünnungen weiteren GC/O-Analysen unterworfen, bis keiner der Gerüche mehr wahrgenommen werden konnte. Die Geruchsintensität einer Verbindung wird dabei als FD- (Flavor dilution-) Faktor angegeben und ist als die höchste Verdünnungsstufe definiert, in der der Geruchstoff gerade noch wahrgenommen wurde [2].

Die Ergebnisse (Tab. 1) zeigen, dass die Verbindungen 1 und 2 noch in sehr hohen Verdünnungen (FD 256) zu riechen waren, und lassen vermuten, dass diese Komponenten eine wichtige Rolle für den Schweinestallgeruch spielen. Identifizierungs-Experimente ergaben, dass es sich bei den Geruchsstoffen um 4-Methylphenol (p-Kresol) und 3-Methylindol (Skatol) handelt. Mit FD-Faktoren von 64 und 16 wurden zwei weitere, fäkalisch riechende Verbindungen (3, 4) detektiert, deren Strukturen bisher nicht aufgeklärt werden konnten. Die Geruchsstoffe 5-8, für die die FD-Faktoren 4 und 8 bestimmt wurden, konnten als Dimethyltrisulfid, 2- und 3-Methylbuttersäure sowie Essig- und Buttersäure identifiziert werden. Die Struktur der Verbindung 9 blieb offen.

Schlussfolgerungen

Durch Aromaextraktverdünnungsanalysen, bei der instrumentell-analytische und olfaktometrische Methoden kombiniert werden, konnten in der Luftprobe eines Schweinestalls neun Geruchsstoffe detektiert und deren relativer Beitrag zum Gesamtgeruch abgeschätzt werden. Danach dominieren 4-Methylphenol und 3-Methylindol mit fäkalischen Noten den Geruch des Schweinestalls (Bild 3). Als weitere geruchsaktive Verbindungen wurden kurzkettige Carbonsäuren sowie Dimethyltrisulfid erkannt.

Die Ergebnisse zeigen, dass mit den angewandten Methoden Gerüche aus landwirtschaftlichen Quellen auf eine geringe Anzahl an Verbindungen reduziert werden können, die für einen Geruch oder eine Geruchsbelästigung hauptverantwortlich sind. Diese Geruchsstoffe eignen sich dann als Indikatoren, mit denen unerwünschte Emissionen zukünftig objektiv erfasst und bestimmt werden können.

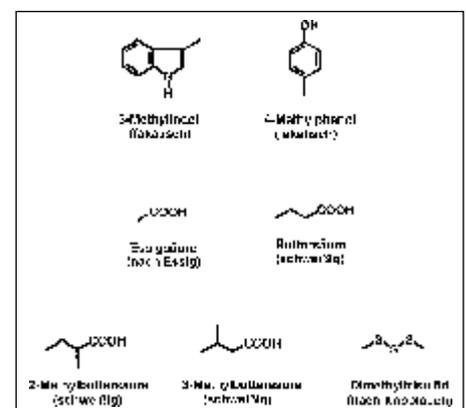


Bild 3: Wichtige Geruchsstoffe in der Luft von Schweinestall

Fig. 3: Odourants identified in pig house air