

# Veränderung der Odorierungsmerkmale von Brenngas

## Modification de l'odeur du gaz combustible

Naturellement inodore, le gaz naturel distribue par reseau en Suisse est additionne de tetrahydrothiophene (THT) en tres petites concentrations. Cet agent odoriferant lui confere une forte odeur de gaz de houille, ce qui permet aux habitants de constater immediatement toute fuite. Cependant, les specialistes de la SSGE subodorent une modification de cette odeur lorsque le gaz naturel diffuse ä travers des sols contamines par des huiles minerales: eile se transformerait alors en odeur douceätre.

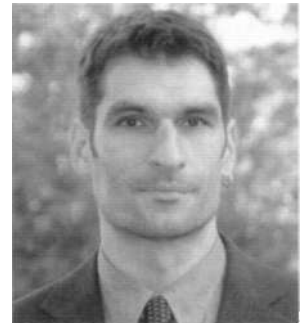
Cette hypothese a ete confirmee par des essais de diffusion ä travers plusieurs sols (teneur organique: 6,6 - 11,4 %; taux de contamination varies).

## Change of Odor Characteristics of Fuel Gas

For safety reasons, very small amounts of tetrahydrothiophene (THT) have been added to the natural gas distributed through pipelines in Switzerland. The aim of this is to give the naturally odorless gas a strong smell of mineral coal gas so that inhabitants will be warned of gas leaks. In any case, the experts at SGWA suspected that this typical smell would be lost when the natural gas flows through soils that are contaminated with mineral oils and that the odor would be replaced with a pleasant one.

This suspicion was confirmed when flow tests were carried out with different type of soil (organic share: 6.6-11.4 %: various contaminants).

Jean-Marc Stoll



**Dem in der Schweiz durch Gasleitungen verteilten Erdgas wird aus Sicherheitsgründen Tetrahydrothiophen (THT) in sehr kleinen Konzentrationen zudosiert. Damit wird erreicht, dass das an sich geruchlose Erdgas einen starken Steinkohlengasgeruch erhält und somit bei Leckagen durch Bewohner bemerkt wird. Allerdings vermuten Fachleute des SVGW, dass dieser typische Geruch beim Durchströmen des Erdgases von mit Mineralölen kontaminierten Böden verloren gehen und durch einen süsslichen Geruch ersetzt werden kann.**

**Diese Vermutung wurde mit Durchströmversuchen mit verschiedenen Böden (organischer Anteil: 6,6-11,4 %; verschiedene Kontaminationen) bestätigt.**

## 1. Einleitung

Die in der schweizerischen Gasindustrie verwendeten Brenngase wie Erdgas (Methan), Propan und Butan sind von Natur aus geruchlos und können ohne entsprechende Hilfsmittel durch den Menschen nicht wahrgenommen werden. Die schweizerische Gesetzgebung gibt jedoch vor, dass die Wahrnehmung von geruchlosen Brenngasen durch einen einheitlichen Geruch sichergestellt werden muss.

Als Geruchsbeigabe werden diesen Brenngasen von den Gasverbänden, den Gasversorgungen und von den Flüssiggaslieferanten so genannte *Odoriermittel* beigemischt. Bei diesen Odoriermitteln handelt es sich um schwefelhaltige Kohlenwasserstoffe, die in ihrem Geruch ähnlich wie faule Eier oder faule Kar-

toffeln sind. In der Schweiz wird für das Erdgas *Tetrahydrothiophen* (THT) verwendet, bei den Flüssiggasen so genannte *Mercaptane*<sup>1</sup>.

Vor ein paar Jahren ereignete sich in der Schweiz trotzdem ein schwerer Unfall mit Erdgas. Aus einem Leck in einer Gasleitung war Erdgas ausgetreten, durch den umliegenden, mit Mineralölen kontaminierten Boden in den Keller eines Gebäudes geströmt und hatte sich dort angesammelt, bis es nach rund drei Wochen zur Explosion mit fatalen Folgen kam. Obwohl das Erdgas in der Leitung odorisiert war, wurde der typische Gasgeruch von den Bewohnern des Hauses nicht wahrgenommen. Wahrgenommen wurde hingegen ein anderer, süsslicher Geruch, der aber leider nicht mit Erdgas in Verbindung gebracht wurde. Die Fachleute des SVGW nehmen an, dass sich der Geruch des THT beim Durchströmen des Bodens in den süsslichen Geruch verändert hatte.

Es ist bekannt, dass austretendes Erdgas beim Durchströmen des Bodens, der die Gasleitung umgibt, seinen typischen Geruch mehr oder weniger verlieren kann. Dieser Verlust kann vor allem bei tonigen oder siltigen Böden, bei hoher Verdichtung und bei hoher Feuchtigkeit gross sein. Unklar ist hingegen das Auftreten des süsslichen Geruchs. Dieser könnte von chemisch verändertem THT stammen, auf eine Kombination von THT mit anderen Substanzen zurückzuführen sein oder nur aus der Mineralölkontamination stammen und somit mit dem THT keinen Zusammenhang haben. Die Fachleute des SVGW vermuten, dass sich der Geruch des THT beim Durchströmen des kontaminierten Bodens derart verän-

dert hat, dass er nicht mehr als typischer Gasgeruch wahrgenommen wurde. Falls diese Annahme zutrifft, so würde das bedeuten, dass das THT bei Gasleitungen, die durch mineralölkontaminierten Boden führen, seine Warnfunktion nicht mehr wahrnehmen kann. In solchen Fällen wäre allenfalls eine andere Massnahme nötig, um Bewohner vor einer drohenden Gefahr zu warnen.

## 2. Aufgabenstellung

Das Verhalten von THT in Erdgas beim Durchströmen von mit Mineralöl kontaminiertem Boden soll untersucht werden. Dazu soll im Labor eine *Versuchsanlage* gebaut werden, mit der Gas durch eine Bodenprobe geleitet und anschliessend analysiert werden kann. Als Gas soll mit THT versetztes Erdgas und/oder mit THT versetzter Stickstoff verwendet werden. Als Bodenprobe sollen verschiedene Böden, die mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen kontaminiert wurden, verwendet werden.

Insbesondere sollen die folgenden Fragen beantwortet werden:

- Kann die beobachtete «Umwandlung» des THT-Geruchs in einen süsslichen Geruch im Labor nachvollzogen werden?
- Wird dabei das THT von einer anderen Substanz/Substanzgruppe überlagert, oder wird es durch andere Substanzen ersetzt?

## 3. Grundlagen

### 3.1 Erdgas

Das in der Schweiz verteilte Erdgas besteht zur Hauptsache aus Methan (im Mittel 90,8 Vol.-%) sowie aus weiteren Kohlenwasserstoffen (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>: im Mittel 5,1 Vol.-%). Bei einer Durchschnittsdichte von 0,79 kg/m<sup>3</sup>

ist Erdgas leichter als Luft (relative Dichte gemessen mit der Luftdichte: ca. 0,62).<sup>2</sup>

### 3.2 Tetrahydrothiophen

Tetrahydrothiophen (THT) ist eine farblose, leicht flüchtige Flüssigkeit und bereits in einer Konzentration von 0,001 ppm riechbar (starker Steinkohlengasgeruch) (Tab. 1). Deshalb und weil es chemisch stabil ist, wird THT als Odorierungsmittel im ansonsten geruchlosen Erdgas eingesetzt. Ein allfälliger Rohrleitungsdefekt wird somit durch die menschliche Nase erfassbar. In der Schweiz enthält odorisiertes Erdgas rund 8,0 mg/m<sup>3</sup> mehr Schwefel als unodorisiertes Erdgas. Die durchschnittliche THT-Konzentration im Erdgas beträgt somit 22 mg/m<sup>3</sup>.<sup>2</sup>

## 4. Rahmenbedingungen

### 4.1 Böden

Für die Versuche wurden zwei verschiedene Bodenproben verwendet. *Probe A* stammte aus einer Baustelle beim Eishockey-Stadion Rapperswil aus einer Tiefe von ca. 1,5 m. *Probe B* stammte aus einem Rosenbeet (Humus, Oberboden) in der Umgebung der HSR Hochschule für Technik Rapperswil. Für die Versuche wurde jeweils nur der Korngrössen-Anteil < 2 mm eingesetzt.

Für die Klassierung der Proben wurden der *Trockenverlust*, der *Glühverlust* und die *Korngrössenverteilung* bestimmt. Die Resultate dieser Bestimmungen sind in *Tabelle 2* zusammengefasst. Die verwendeten Methoden sind anschliessend erläutert.

#### 4.1.1 Trockenverlust

Zirka 1 g feuchte Bodenprobe wurde in einem sauberen und trockenen Porzellantiegel eingewogen und darauf im Ofen bei 105-110 °C während zwei Stunden bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Probe wurde zum Abkühlen mitsamt dem Tiegel in einen Exsikkator gestellt. Nach dem Abkühlen wurde die Probe erneut gewogen. Aus der Differenz des Gewichts vor und nach dem Trocknen wurde der Trockenverlust bestimmt.

#### 4.1.2 Glühverlust

Die getrocknete Probe wurde während vier Stunden bei 500 °C im Ofen verglüht und danach zum Abkühlen mitsamt dem Tiegel in einen Exsikkator gestellt. Nach dem Abkühlen

<sup>1</sup> SVGW, Technisches Inspektorat des Schweizerischen Gasfaches, Lehrgang Gaslecksuche.

<sup>2</sup> SVGW, Merkblatt G 2004/2: Eigenschaften des in der Schweiz verteilten Erdgases.

HAUPTARTIKEL | ARTICLE DE FOND

wurde die Probe gewogen. Aus der Differenz des Gewichts vor und nach dem Glühen wurde der Glühverlust bestimmt.

4.1.3 Korngrößenverteilung

Zirka 50 g Bodenprobe wurde während acht bis zwölf Stunden bei 105-110 °C getrocknet. Danach wurde die Bodenprobe mittels Sieben in die Fraktionen <0,5, 0,5-1, 1-2, 2-5 und >5 mm aufgetrennt. Die einzelnen Fraktionen wurden gewogen. Für die Experimente wurden nur die Fraktionen bis 2,0 mm verwendet.

4.1.4 Kontaminierte Böden

Um eine Kontamination der untersuchten Böden zu simulieren, wurde (falls nicht anders vermerkt) 1 g Boden mit 0,02 mf der jeweiligen Chemikalie versetzt. Die so kontaminierte Probe wurde in einem verschlossenen Röhrchen während 24 Stunden geschüttelt.

4.2 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien sind in *Tabelle 3* mit ihren physikalischen Grössen aufgelistet.

4.3 Spritzeninjektions-System

Um Stickstoff mit THT zu versetzen, wurde das Spritzeninjektions-System (SIS) aus *Abbildung 1* verwendet. Auf der rechten Seite sieht man die 25 µMnjektions-Spritze, die das THT mit einer Geschwindigkeit von 0,3 oder 1,0 µr/h kontinuierlich in den Stickstoffstrom drückt. Der Stickstoff aus der Gasflasche unten links strömt mit einem Fluss von 150 oder 200 mt/Min. über einen Teflon-Schlauch zur Spritze. In einer Mischkammer werden Stickstoff und THT gemischt und dann über einen heizbaren Schlauch zur Versuchsapparatur geleitet.

4.4 Versuchsapparatur A

Bei den Versuchen mit *Stickstoff-THT-Gemischen* wurde die Apparatur in *Abbildung 2* verwendet. Die eingesetzten Schläuche bestanden aus Teflon, die Verzweigungsstücke aus Polyethylen oder Polypropylen. Das Stickstoff-THT-Gemisch wurde mit einem Fluss von normalerweise 150 mf/Min. über eine Bodensäule (in Glasrohr) geleitet und konnte entweder direkt nach der Mischapparatur beprobt werden oder nachdem es über die Bodensäule geströmt war. Um ein Austreiben des Bodens zu verhindern, wurde der Boden mit Glaswolle festgeklemmt. Für die Probenahme wurden die in *Kapitel 4.6* beschriebenen Tenax-Röhrchen verwendet.

4.5 Versuchsapparatur B

Bei den Versuchen mit *Erdgas* aus der Gasleitung wurde die Apparatur in *Abbildung 3* verwendet. Wie bei der Versuchsapparatur A bestanden die eingesetzten Schläuche aus Teflon, die Verzweigungsstücke aus Polyethylen oder Polypropylen. Das Erdgas konnte entweder vor oder nach der Bodensäule beprobt werden. Während der Zeit, in der

Gas durch die Bodensäule strömte, aber nicht beprobt wurde, wurde das Erdgas mit einem Bunsenbrenner verbrannt. Für die Probenahme wurden die in *Kapitel 4.6* beschriebenen Tenax-Röhrchen verwendet.

4.6 Tenax-Röhrchen

Tenax (= Handelsbezeichnung) ist ein poröses Polyphenylenoxid auf der Basis von 2,6-Diphenylphenol,

<b>Tetrahydrothiophen (THT)</b>		Siedepunkt	116 – 119 °C
Molekulargewicht	88,2 g/Mol	Schmelzpunkt	-96 °C
Molekülformel	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S	Dichte	1,00 g/mf

Tab. 1 Eigenschaften von Tetrahydrothiophen (THT).

Probe	Boden A	Boden B
Probennahmestelle	Eishockeystadion	Rosenbeet HSR
Tiefe	ca. 1,5 m unter Erdoberfläche	Oberboden
Trockenverlust	35,8 %	12,2 %
Glühverlust	6,6 %	11,4 %
<b>Korngrößenverteilung</b>		
< 0,5 mm	11,9 %	39,8 %
0,5 – 1,0 mm	15,2 %	16,8 %
1,0 – 2,0 mm	33,2 %	22,9 %
2,0 – 5,0 mm	32,3 %	10,4 %
> 5,0 mm	7,4 %	10,0 %

Tab. 2 Eigenschaften der verwendeten Bodenproben.

Substanz	Molmasse (g)	Formel	Sdp. (°C)	Dichte (g/cm <sup>3</sup> )
Benzol	78,1	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	80	0,874
Toluol	92,1	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	110 - 111	0,865
n-Pentan	72,1	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	35 - 36	0,626
n-Oktan	114,2	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	125 - 127	0,703
Hexan	86,2	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	30 - 60	0,656
Paraffin		C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> / n>20	69	0,655
THT	88,2	SC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	116 - 119	1,000

Tab. 3 Verwendete Chemikalien mit physikalischen Grössen.

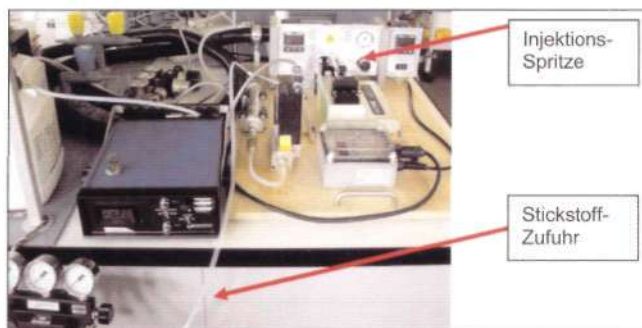


Abb. 1 Spritzeninjektions-System (SIS) für das Versetzen von Stickstoff mit THT.

das starke adsorptive Eigenschaften für flüchtige organische Substanzen aufweist. Für die Extraktion von THT aus Erdgas oder Stickstoff wurden Glasröhrchen (ca. 5 cm lang, Durchmesser ca. 4 mm) mit Tenax gefüllt und an beiden Enden mit Glaswolle verstopft. Vor jedem Gebrauch wurden diese Röhrchen mit einem Konditionierungsofen bei 320 °C während zwei Stunden unter Stickstoff ausgeheizt. Das Auskühlen auf Raumtemperatur erfolgte ebenfalls unter Stickstoff. Nach der

Konditionierung wurden die Röhrchen luftdicht gelagert und innerhalb von acht Stunden verwendet.

**4.7 Gaschromatograph-FID/ODP**

Alle THT-Analysen wurden mit einem kalibrierten Gas-Chromatographen (Abb. 4) durchgeführt. Die Probenaufgabe erfolgte für flüssige Proben mit dem *Kaltaufgabesystem* (Cold Injection System CIS). Dabei wurde die Probe mittels Mikrospritze direkt in die Trennsäule injiziert. Auf Tenax sorbierte Proben wurden



Abb. 4 Gas-Chromatograph mit den zwei Detektoren FID und ODR

mit der *Thermo-Desorptions-Unit* (TDU) aufgegeben. Durch Aufheizen der TDU wurde das THT dabei vom Tenax desorbiert und in der anschließenden Kühlfalle fokussiert. Durch schnelles Aufheizen der Kühlfalle wurde das THT anschliessend innerhalb von wenigen Sekunden in die Trennsäule injiziert, was eine sehr scharfe Trennung der Signale zur Folge hatte. Die Trennung der Substanzen erfolgte mit einer 30 m langen Säule (HP-5, 5 % Phenylmethylsiloxan, Innendurchmesser: 0,322 mm, Filmdicke: 0,25 µm, Produkt-Nr. 19091J-413). Nach der Auftrennung wurden die Substanzen parallel mit einem konventionellen FID-Detektor und mit einem ODP (*Olfactory Detection Port*) analysiert. Beim ODP fließt das aufgetrennte Gasgemisch über eine dünne Kapillare durch einen Trichter, in den der Analytiker seine Nase halten kann.

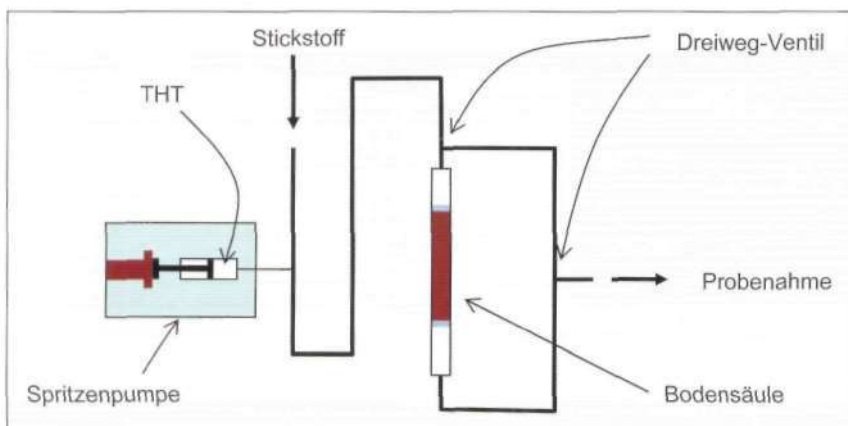


Abb. 2 Versuchsanlage A (für Stickstoff-THT-Gemische).

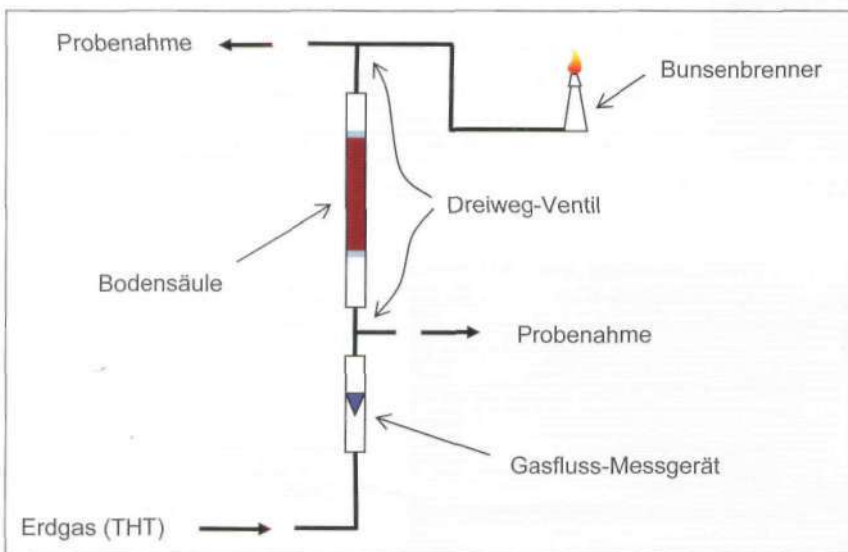


Abb. 3 Versuchsanlage B (für Erdgas).

**5. Versuchsbeschreibung und -durchführung**

**5.1 Experimente mit dem Stickstoff-THT-Gemisch**

**5.1.1 Temperatur des SS**

Mit dem Spritzeninjektions-System aus Abbildung 1 kann ein Gas (in dieser Untersuchung Stickstoff N<sub>2</sub>) mit einer Verunreinigung (in dieser Untersuchung THT) versetzt werden. Die Verunreinigung wird dabei mit einer Mikrospritze in einer heizbaren Mischkammer in den Gasstrom eingespritzt. Um Unregelmäßigkeiten der THT-Konzentration im Stickstoff zu verhindern, ist es wichtig, die Mischkammer bei der optimalen Temperatur zu betreiben. Deshalb wurde eine Serie von



Versuchen bei verschiedenen Mischkammer-Temperaturen (25, 50, 150 °C) durchgeführt. Die Mikrospritze mit dem THT wurde mit einer Geschwindigkeit von 0,3 µl/h in den Stickstoffstrom entleert. Das Stickstoff-THT-Gemisch wurde nach dem Spritzeninjektionssystem mit einem Gasfluss von 200 ml/Min. jeweils während fünf Minuten durch ein Tenax-Röhrchen geleitet. Das im Tenax adsorbierte THT wurde danach mittels *Gas-Chromatograph* (GC) analysiert. Nach jeweils 25 Minuten wurde das Gas-Gemisch durch das nächste Tenax-Röhrchen geleitet.

5.1.2 Durchbruchzeit

Mit den unter 5.7./ ermittelten Bedingungen wurde das Stickstoff-THT-Gemisch durch verschiedene Mengen von Boden A (30 g, 20 g, 5 g, 1 g), jeweils mit und ohne Benzin-Kontamination, geleitet. Dabei wurde ein Teil des THTs durch den Boden adsorbiert. Nach der Bodensäule wurde der Gasstrom alle ca. 20 Minuten während jeweils fünf Minuten durch ein Tenax-Röhrchen geleitet, um das THT auf Tenax zu adsorbieren. Die Tenax-Röhrchen wurden anschliessend mit dem GC analysiert. Daraus wurde ermittelt, wie stark das THT durch den Boden adsorbiert wurde bzw. wann der Durchbruch erfolgte (Tab. 4).

5.1.3 Einfluss verschiedener Boden-Typen

Um den Einfluss von verschiedenen Boden-Typen auf das Verhalten von THT in der Bodensäule zu untersuchen, wurden die zwei verschiedenen Bodentypen A und B mit dem Stickstoff-THT-Gemisch und als Vergleich nur mit Stickstoff durchströmt (Tab. 4). Nach dem Durchströmen des Bodens wurden die THT-Konzentration und die im Stickstoff vorhandenen Gerüche erfasst.

5.1.4 Einfluss von Benzin

Mit den unter 5.1.1 und 5.1.2 ermittelten Bedingungen (Tab. 4) wurden Versuche mit benzinkontaminiertem Boden durchgeführt. Dabei wurde das Stickstoff-THT-Gemisch durch mit Benzin kontaminierten Boden A (und als Vergleich durch unbelasteten Boden) geleitet. Nach dem Boden wurde das Gemisch während jeweils fünf Minuten durch Tenax-Röhrchen geleitet. Die Tenax-Röhrchen wurden anschliessend im GC analysiert. Nach erneuten fünf Minuten wurde ein neues Tenax-Röhrchen in den Gas-Strom gehängt und nach fünf Minuten analysiert.

Versuch	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Trägergas	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Erdgas	Erdgas
Gasfluss (ml/Min)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	150	150
Spritzengeschwindigkeit (µl/h)	0,3	1,0	0,3	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	-	-
Dauer der Probenahme (Min)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Bodenmenge (g)	1, 5, 20, 30	1	1	1	1	1	1	1	1	700	30
<b>Kontamination in 1 g Boden</b>											
Benzin	14 mg		0,02 ml							0,00/0,02/0,04 ml	14 mg
Oktan				0,02 ml							
Pentan					0,02 ml						
Toluol						0,02 ml					
Benzol							0,02 ml				
Paraffin								0,02 ml			

Tab. 4 Versuchsbedingungen für die Bodensäule-Versuche.

5.1.5 Einfluss von weiteren Kohlenwasserstoffen

Analog zu den Versuchen unter 5.1.4 mit Benzin, aber mit höherer THT-Konzentration, wurden Versuche mit Oktan, Pentan, Toluol und Benzol in der Bodensäule (Boden A) durchgeführt. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 4 aufgelistet.

5.1.6 Einfluss von Paraffin

Analog zu den Versuchen unter 5.1.5 mit verschiedenen Kontaminationen wurden Versuche mit dem schwerflüchtigen Paraffin (C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>, wobei n>20) in der Bodensäule (Boden A) durchgeführt. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 4 aufgelistet.

5.1.7 Einfluss der Benzin-Konzentration

Analog zu den Versuchen unter 5.7.5 mit verschiedenen Kontaminationen wurden Versuche mit verschiedenen Benzin-Konzentrationen in der Bodensäule (Boden A) durchgeführt. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 4 aufgelistet.

5.2 Experimente mit Erdgas (aus der Leitung)

5.2.1 Untersuchung mit grosser Bodensäule (700 g Boden)

Analog zu den Versuchen mit dem Stickstoff-THT-Gemisch wurden Versuche mit Erdgas aus der Gasleitung durchgeführt. Dabei wurde zunächst eine grosse Bodensäule (Boden A, 40 mm X 800 mm) mit Erdgas durchströmt. In regelmässigen Abständen wurde das Gas während fünf Minuten durch ein Tenax-Röhrchen geleitet. Dieses wurde anschliessend im GC analysiert. In Tabelle 4 sind die Versuchsbedingungen zusammengefasst.

5.2.2 Untersuchungen mit kleiner Bodensäule (30 g Boden)

Weil beim Versuch mit der grossen Bodensäule (700 g) auch nach fünf Stunden noch kein THT durch die Bodensäule hindurchgelangte, wurde der folgende Versuch mit weniger Boden (Boden A, 30 g) durchgeführt. Einmal wurde unkontaminierter Boden mit Erdgas durch-

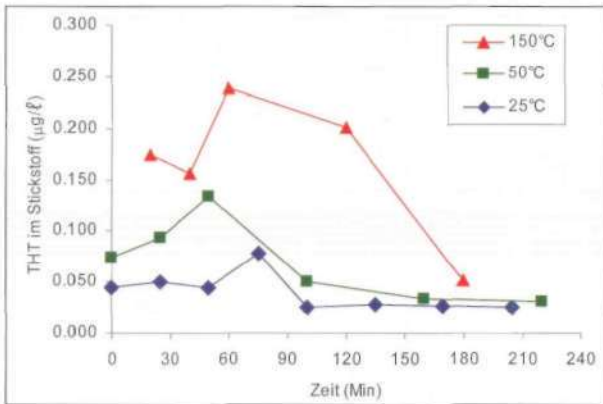


Abb. 5 Verlauf der THT-Konzentration im Stickstoff bei verschiedenen Mischkammer-Temperaturen.

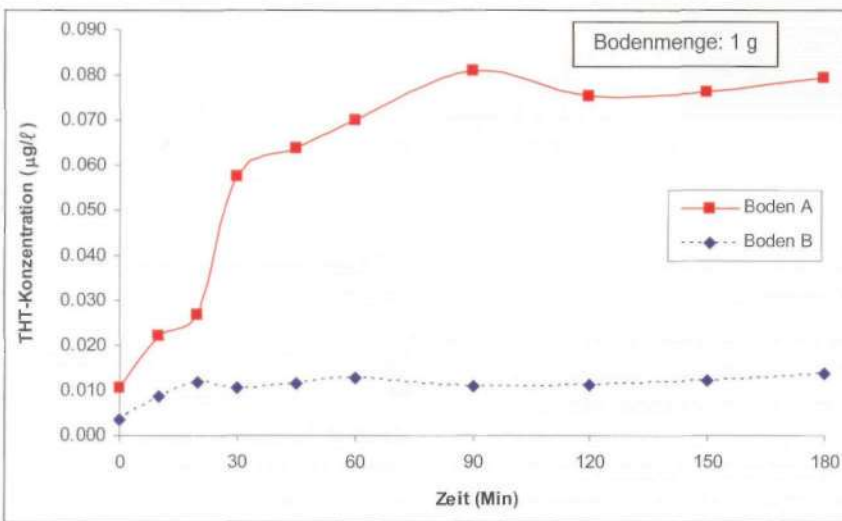


Abb. 6 Verlauf der THT-Konzentration abhängig vom durchströmten Boden.

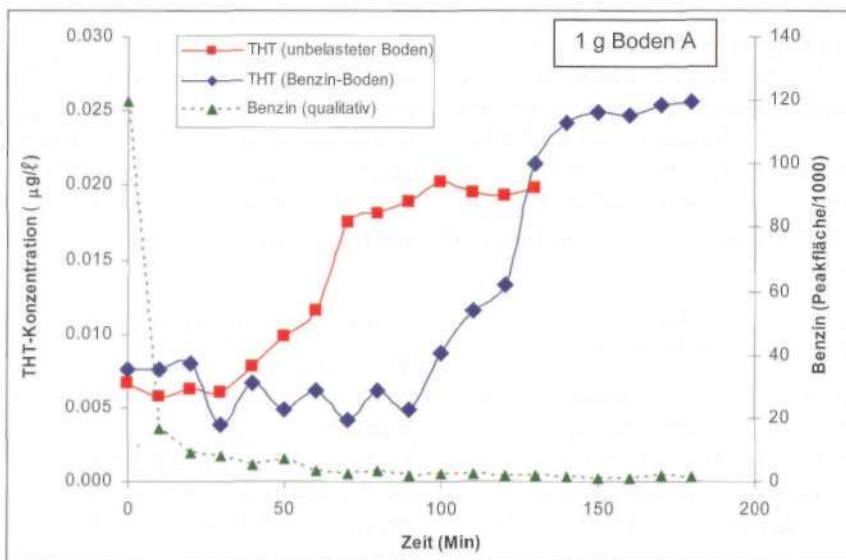


Abb. 7 Verlauf der THT-Konzentration bei unbelastetem bzw. mit Benzin kontaminiertem Boden.

strömt, das zweite Mal mit Benzin kontaminierter Boden. Wie beim vorhergehenden Versuch wurde das Gas in regelmässigen Abständen während fünf Minuten durch ein Tenax-Röhrchen geleitet. Dieses wurde anschliessend im GC analysiert. In *Tabelle 4* sind die Versuchsbedingungen zusammengefasst.

## 6. Ergebnisse und Auswertung

### 6.1 Experimente mit dem Stickstoff-THT-Gemisch

#### 6.1.1 Temperatur des SS

Bei hohen Temperaturen zeigte die THT-Konzentration im Stickstoff-Strom während der ersten Stunde einen steigenden Verlauf, danach sank die Konzentration innerhalb von ca. drei Stunden auf Null (in *Abb. 5* für die ersten drei Stunden aufgezeigt). Offensichtlich wurde dabei das leicht flüchtige THT aus der Mikrospritze heraus verdunstet, bevor es in den Stickstoff-Strom hineingedrückt wurde. Je tiefer die Temperatur der Mischkammer gewählt wurde, desto kleiner war der beschriebene Effekt. Bei Raumtemperatur (25 °C) war nur noch eine kleine Schwankung feststellbar - die THT-Konzentration im Stickstoff-Strom sank relativ schnell auf die im SIS eingestellte Konzentration von 0,025 µg/l und blieb über einen grossen Zeitraum konstant. Für die folgenden Versuche wurde deshalb die Temperatur der Mischkammer auf 25 °C eingestellt.

#### 6.1.2 Durchbruchzeit

Die Versuchsserien mit 30 g und 20 g Boden wurden nach vier Stunden abgebrochen, weil während dieser Zeit kein THT durch den Boden gelangte. Offensichtlich wurde das THT durch den Boden so stark adsorbiert, dass der Durchbruch erst später erfolgt wäre.

Bei den kleineren Mengen (5 g und 1 g) war am Anfang nach der Bodensäule auch kein THT im Gasstrom messbar. Nach ca. zwei bis drei Stunden (ohne Zusatz) bzw. nach ca. drei bis vier Stunden (mit Benzin) war der Boden dann aber mit THT gesättigt und THT konnte mit den Tenax-Röhrchen aufgefangen und im GC analysiert werden. Für die folgenden Versuche wurde deshalb eine Bodenmenge von 1 g für die Bodensäulen verwendet.

#### 6.1.3 Einfluss verschiedener Boden-Typen

Beim *Boden A* strömte am Anfang des Versuchs mit dem THT-Stickstoff-Gemisch nur wenig THT durch die Bodensäule. Nach ca. 30

# HAUPTART

Minuten erfolgte der Durchbruch und das THT erreichte im aus der Bodensäule austretenden Gas die Ausgangskonzentration. Im austretenden Gas waren anfänglich ein süßlicher Geruch, der Geruch von geröstetem Fleisch und der Geruch nach Fäkalien feststellbar. Nach ca. 30 Min. wurden diese Gerüche durch den Geruch von THT verdrängt.

Beim *Boden B* waren die gleichen Gerüche auch feststellbar, aber die THT-Konzentration im austretenden Gas blieb während der ganzen Versuchsdauer von drei Stunden auf tiefem Niveau (Abb. 6).

Bei den Vergleichsexperimenten, bei denen Stickstoff ohne THT durch die Bodensäulen strömte, wurde nur der Geruch nach geröstetem Fleisch festgestellt. Der süßliche Geruch und der Geruch nach Fäkalien waren nicht feststellbar.

## 6.1.4 Einfluss von Benzin

Die detaillierte Untersuchung des Verhaltens von THT in der Bodensäule (Abb. 7) zeigt, dass sowohl im Fall des unbelasteten als auch im mit Benzin kontaminierten Boden schon am Anfang des Versuchs ein kleiner Teil von THT durch den Boden durchströmte und weder adsorbiert noch chemisch verändert wurde. Der Durchbruch wurde nach einer (unbelasteter Boden) bzw. zwei Stunden (mit Benzin kontaminierter Boden) erreicht. Durch die Benzin-Kontamination wurde die Sorptionskapazität des Bodens also rund verdoppelt.

Während des Durchfließens des Gases durch den Boden wurde ein Teil des Benzins verdampft und mit dem Gas aus dem Boden getragen. In den ersten zehn Minuten des Versuchs war dieser Teil speziell ausgeprägt (Abb. 7). Nach ca. einer Stunde war im Gas nach dem Boden nur noch sehr wenig Benzin nachweisbar. Trotzdem war der Unterschied zwischen dem unbelasteten und dem mit Benzin kontaminierten Boden in der Zeit zwischen ein und zwei Stunden markant. Offensichtlich war ein wesentlicher Anteil des Benzins im Boden gebunden und konnte dort das THT aus dem Stickstoff-Strom heraus binden oder chemisch verändern. Erst nach zwei Stunden waren die zusätzlichen Sorptionsplätze vom Benzin alle besetzt und das THT strömte unverändert durch die Bodensäule hindurch.

Im Vergleich zum unbelasteten Boden roch das austretende Gas beim mit Benzin kontaminierten Boden verstärkt süßlich, nach geröstetem Fleisch und nach Fäkalien.

## 6.1.5 Einfluss von weiteren Kohlenwasserstoffen

Die Versuche mit Oktan, Pentan, Toluol und Benzol zeigten ähnliche Resultate wie die Versuche mit Benzin. Erneut enthielt bei allen Versuchen das Gas nach der Bodensäule schon von Anfang an THT. Der Durchbruch erfolgte beim unbelasteten Boden aufgrund der höheren THT-Konzentration im Gas schon

nach 20 Minuten. Beim leicht flüchtigen Pentan erfolgte der Durchbruch nach 90 Minuten, während die schwerer flüchtigen Kohlenwasserstoffe Oktan und Toluol erst nach drei Stunden keine Sorptionswirkung mehr zeigten. Beim benzolkontaminierten Boden wurde nach drei Stunden immer noch ein wesentlicher Teil des THT im Boden zurückgehalten. Wie beim Benzin enthielt das austretende Gas auch

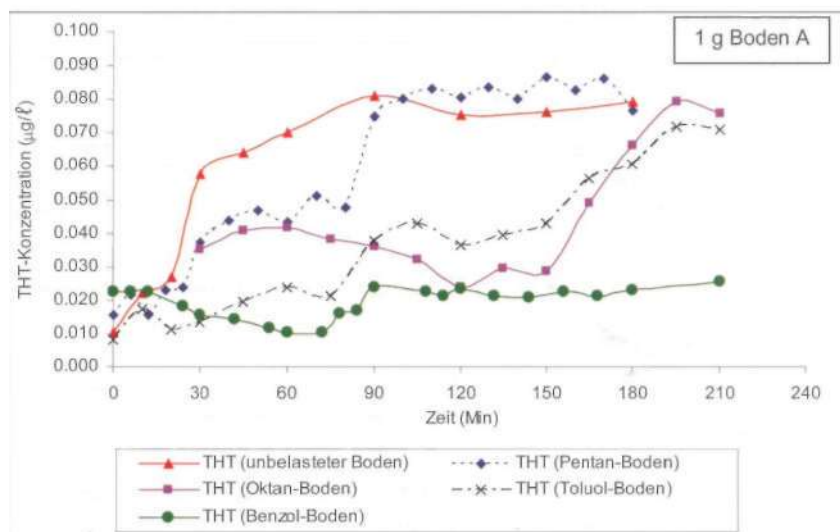


Abb. 8 Verlauf der THT-Konzentration bei unbelastetem bzw. mit Oktan, Pentan, Benzol oder Toluol kontaminiertem Boden.

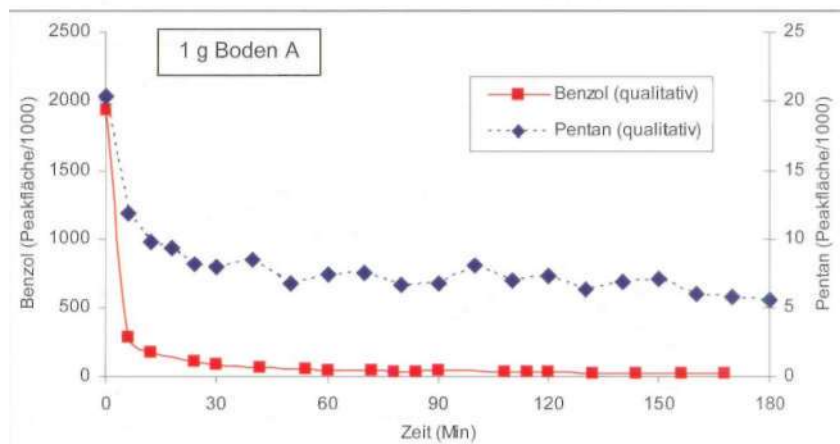


Abb. 9 Qualitativer Verlauf der durch das Stickstoff-THT-Gemisch aus der Bodensäule ausgetragenen Kohlenwasserstoffe.



bei Pentan und Benzol in den ersten zehn Minuten viel verdampfte Kohlenwasserstoffe, danach nur noch wenig (Abb. 8).

Im Fall von Pentan sank die Sorptionswirkung des Bodens schon kurz nach dem Absinken des Pentan-Gehalts im Gas, was möglicherweise bedeutet, dass im Boden kein Pentan mehr vorhanden war, um das THT zu adsorbieren. Beim Benzol allerdings war kein Zusammen-

hang feststellbar zwischen dem Absinken des Benzol-Gehalts im Gasstrom und der Sorptionswirkung des Bodens. Ähnlich wie beim Benzin (Versuch 6.1.4) blieb vermutlich ein gewisser Anteil der Kontamination im Boden und bewirkte dort eine höhere Reaktivität in Bezug auf das THT (Abb. 9).

In Bezug auf den Geruch war kein Einfluss durch die Kohlenwasserstoff-Kontaminationen feststellbar:

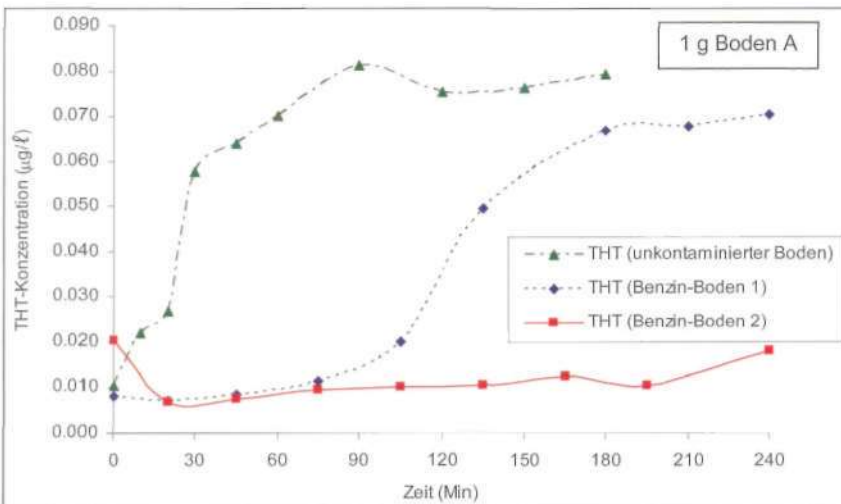


Abb. 10 Verlauf der THT-Konzentration abhängig von der Benzin-Konzentration.

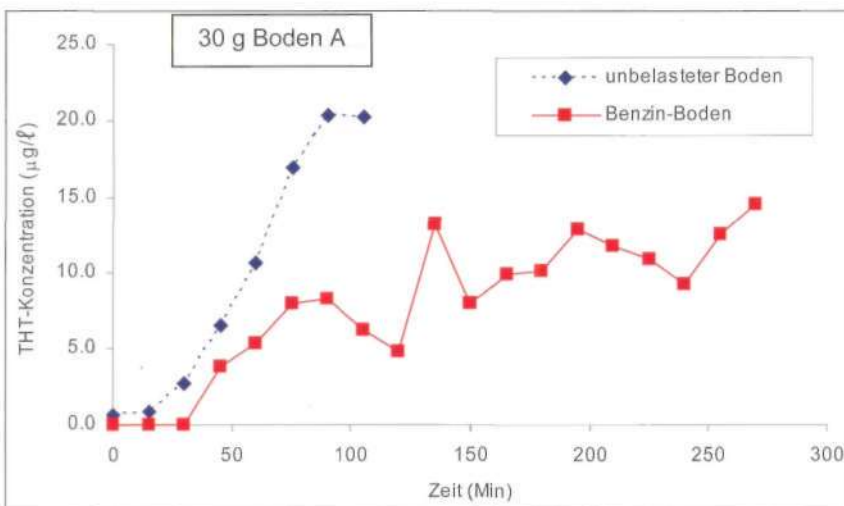


Abb. 11 Verlauf der THT-Konzentration mit und ohne Benzin-Kontamination.

Bei allen Kontaminationen roch das austretende Gas gleich wie beim unkontaminierten Boden (süßlich, geröstetes Fleisch, Fäkalien).

6.1.6 Einfluss von Paraffin

Im mit Paraffin kontaminierten Boden verhielt sich das THT ähnlich wie im unkontaminierten Boden: Am Anfang strömte nur wenig THT durch die Bodensäule, aber schon nach rund 30 Minuten stieg der THT-Anteil im austretenden Gas an. Nach rund zwei Stunden war die Ausgangskonzentration erreicht. Im Gegensatz dazu wurde das THT im benzinkontaminierten Boden deutlich länger zurückgehalten. Der Durchbruch war hier erst nach ca. drei Stunden erreicht.

6.1.7 Einfluss der Benzin-Konzentration

Wie schon in den vorhergehenden Versuchen festgestellt, bewirkte eine Kontamination des Bodens mit Benzin, dass das THT im Vergleich zum unkontaminierten Boden länger zurückgehalten wurde (Abb. 10). Beim Versuch mit der verdoppelten Benzin-Kontamination vergrößerte sich dieser Effekt noch, so dass der Durchbruch nach vier Stunden noch nicht erreicht war. Geruchlich hatte die Verdoppelung der Benzin-Kontamination aber keinen Effekt auf das aus der Bodensäule austretende Gas.

6.2 Experimente mit Erdgas (aus der Leitung)

6.2.1 Untersuchung mit grosser Bodensäule (700 g Boden)

Während der ganzen Versuchsdauer konnte kein THT im austretenden Gas nachgewiesen werden. Die grosse Bodenmenge hatte somit genügend Sorptionskapazität, um das ganze THT aus dem Gasstrom zu adsorbieren.

6.2.1 Untersuchungen mit kleiner Bodensäule (30 g Boden)

In Abbildung 11 ist der Verlauf der THT-Konzentration im Erdgas nach Durchströmen der unkontaminierten Bodensäule und der mit Benzin kontaminierten Bodensäule aufgezeichnet. Im unkontaminierten Boden wurde der Durchbruch vom THT wie schon in den vorhergehenden Versuchen relativ schnell erreicht. Im Gegensatz dazu stieg die THT-Konzentration im mit Benzin kontaminierten Boden nach 30 Minuten nur langsam an, so dass der vollständige Durchbruch auch nach vier Stunden noch nicht erreicht war. Während der ersten 45 Minuten, als noch kein oder nur wenig THT durch die Säule drang, war im Gasge-



misch ein süsslicher Geruch feststellbar, der ab 30 Minuten aber langsam durch den THT-Geruch verdrängt wurde. Beim unkontaminierten Boden war am Anfang gar kein Geruch feststellbar, ab 30 Minuten ebenfalls der THT-Geruch.

## 7. Interpretation und Diskussion

Der Versuch mit verschiedenen Boden-Typen zeigte, dass der Boden mit mehr organischem Kohlenstoff (*Boden B*) einen deutlich stärkeren Effekt auf das THT hatte als der Boden mit weniger organischem Kohlenstoff (*Boden A*). Vermutlich wurde das THT durch die organischen Bestandteile im Boden adsorbiert, oder es fand eine chemische Reaktion statt, d.h. dass sich das THT also in eine andere Substanz umwandelte. Aufgrund der vorliegenden Resultate lässt sich nicht abschliessend entscheiden, welche der beiden Varianten richtig ist, der Effekt ist aber bei beiden Varianten derselbe: Das THT wird aus dem Erdgas entfernt und nimmt danach seine Funktion als «Gas-Melder» nicht mehr wahr.

Durch die Kontamination des Bodens mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen wurde dieser Effekt verstärkt - und zwar umso mehr, je weniger flüchtig die Kontaminationen waren. Zusätzlich verstärkt wurde der Effekt bei aromatischen Kontaminationen (wie Benzol) im Vergleich zu linearen Alkanen (wie Pentan). Diese beiden Effekte lassen sich vermutlich darauf zurückführen, dass im Laufe der Versuche ein grösserer Anteil der weniger flüchtigen und/oder aromatischen Substanzen im Boden blieb und die solcherart kontaminierten Böden somit einen grösseren Anteil an Sorptionsplätzen für das THT aufwiesen. Der Boden unter einer ehemaligen Tankstelle dürfte eine grosse Menge an aromatischen, nicht sehr tief siedenden Kohlenwasserstoffen wie Benzol enthalten und somit einen sehr grossen Effekt auf das THT ausüben.

Ein Vergleich der verschiedenen Experimente untereinander zeigt, dass die Kapazität, THT aufzunehmen, beim gleichen Boden stark variieren kann. Während beim Versuch mit 1 g Boden und dem THT-Stickstoff-Gemisch pro Gramm Boden rund 0,5 µg THT aufgenommen wurden, waren es beim Versuch mit 30 g Boden und dem Erdgas aus der Leitung rund 7 µg THT pro Gramm Boden. Es scheint daher wahrscheinlich, dass die effektive THT-Konzentration im verwendeten Erdgas tiefer war als die den Berechnungen zugrunde liegende

schweizerische Durchschnittskonzentration. Zusätzlich sind drei weitere Gründe für den beobachteten Unterschied plausibel:

- Die grösseren Querschnittsflächen bei den Proben mit 30 g Boden hatten eine kleinere Strömungsgeschwindigkeit zur Folge, was die Adsorption möglicherweise begünstigte.
- Möglicherweise waren die verwendeten Böden nicht vollständig homogen, d.h. bei den einen Versuchen war möglicherweise mehr organischer Kohlenstoff in den Proben als bei den anderen.
- Vermutlich bildeten sich bei den sehr kleinen Bodenproben von 1 g schneller bevorzugte Kanäle innerhalb der Bodensäule, so dass die Gasgemische schneller und mit weniger Kontakt durch die Bodensäulen diffundieren konnten als bei den grösseren Proben.

In Bezug auf die Gerüche im Gas zeigten sich schon beim Durchströmen von Stickstoff durch unkontaminierten Boden Effekte: Der Stickstoff erhielt sowohl nach dem Boden A als auch nach dem Boden B einen Geruch nach geröstetem Fleisch. Zusätzlich zeigten die Chromatogramme Signale von aus dem Boden desorbierten Substanzen. Enthielt der Stickstoff zusätzlich noch THT, so wurden im austretenden Gas auch ein süsslicher Geruch und der Geruch nach Fäkalien feststellbar. Während der Geruch nach geröstetem Fleisch somit nur durch den Boden erzeugt wurde, waren der süssliche Geruch und der Geruch nach Fäkalien eine Folge der Interaktion von THT und Boden. Die Intensität des Geruchs und somit die Stärke der Interaktion zwischen Boden und THT nahm beim mit Benzin kontami-

nierten Boden noch zu, während die anderen untersuchten Kontaminationen keinen zusätzlichen Effekt bewirkten. Allerdings muss man auch beachten, dass die Intensität von Gerüchen von der Befindlichkeit der aufzeichnenden Person abhängt und somit Versuche, die im Abstand von Tagen oder sogar Wochen durchgeführt wurden, nur bedingt miteinander verglichen werden können.

Die Beobachtung, dass der süssliche Geruch und der Geruch nach Fäkalien innerhalb eines Versuchs nicht abnahmen, deutet darauf hin, dass die Ursache dieser zwei Gerüche nicht desorbierende Substanzen waren, sondern Reaktionsprodukte von THT. Die Konzentrationen der desorbierenden Substanzen müssten nämlich im Laufe des Versuchs abnehmen, während die Konzentration von THT bzw. dessen Reaktionsprodukte konstant bleiben. Auf der anderen Seite wurde bei fast allen Versuchen nach einer gewissen Zeit der Punkt erreicht, an dem das THT durch die Bodensäule drang und somit vollständig oder nahezu vollständig durch den Boden strömte. Ab diesem Zeitpunkt war nur noch der Geruch von THT feststellbar; die anderen Gerüche wurden nicht mehr festgestellt. Somit ist für die Entstehung des süsslichen Geruchs und des Geruchs nach Fäkalien vermutlich ein *zweistufiger Prozess* verantwortlich: Als erstes wird das THT durch die organischen Bestandteile im Boden adsorbiert. In einem zweiten Schritt dann reagiert das THT zu einem oder mehreren Folgeprodukten mit einem süsslichen Geruch und mit dem Geruch nach Fäkalien. Dieser zweite Schritt bedingt vermutlich eine gewisse Aufenthaltszeit des THT im Boden. Falls das THT im Boden nicht mehr adsorbiert wird, scheint der zweite Schritt nicht

**Massnahmen / Empfehlungen**

Aufgrund der Resultate der Untersuchungen zur «Veränderung von Odorierungsmerkmalen von Brenngas» empfiehlt es sich, gefährdete Objekte zu identifizieren (Gefährdungsanalyse) und durch spezielle Massnahmen zu schützen. Eine Gefährdung im Sinne der vorliegenden Studie besteht dann, wenn eine alte Gasleitung aus Stahl oder Grauguss (die somit anfällig auf Korrosion ist) durch einen stark mit Mineralölen kontaminierten Boden (z. B. bei einer Tankstelle) führt. Als spezielle Schutzmassnahmen werden vorgeschlagen:

- Häufige und regelmässige Routinekontrollen. Gefährdete Objekte sollten durch die Fachleute der Gasversorgung regelmässig auf Leckagen kontrolliert werden.
- Ersetzen von alten Gasleitungen aus Stahl oder Grauguss. Das sowie geplante Ersetzen der durch Korrosion gefährdeten Leitungen sollte prioritär bei gefährdeten Standorten durchgeführt werden.
- eventuell auch Sensibilisierung der Bewohner auf den süsslichen Geruch. Beim Auftreten eines süsslichen Geruchs sollten sich die Bewohner unverzüglich an die Fachleute der Gasversorgung wenden.

mehr abzulaufen, weil die Aufenthaltszeit des THT im Boden zu klein wird. Das THT strömt dann unverändert durch den Boden. Der Effekt der organischen Kontaminationen im Boden wäre in diesem Fall in erster Linie, dass das THT stärker adsorbiert wird. Ob der Reaktionspartner des THT im zweiten Schritt die organische Kontamina-

tion ist (z. B. Benzin) oder organische Bestandteile des Bodens, lässt sich aufgrund der durchgeführten Experimente nicht feststellen. Aufgrund der durchgeführten Versuche konnte somit die Vermutung der Fachleute des SVGW bestätigt werden, dass der Geruch von odorisiertem Erdgas (THT-Geruch) beim Durchströmen von mit Mineralöl-

bestandteilen kontaminiertem Boden durch einen süsslichen Geruch ersetzt wird, der nicht mehr mit Erdgas in Verbindung gebracht wird. Die durchgeführten Versuche deuten darauf hin, dass dieser Effekt schon bei unkontaminiertem Boden stattfindet, dort aber weniger lange anhält als beim kontaminierten Boden. Bei Erdgasleitungen, die durch mit Mineralölkontaminierten Boden führen, ist davon auszugehen, dass das THT im Erdgas bei Leckagen der Gasleitungen seine Warnfunktion nicht mehr wahrnehmen kann. In diesen Fällen (wie z.B. Wohnhäusern mit Tankstellen im Parterre) sollte der Schutz der Bewohner somit durch andere Mittel sichergestellt werden (*Kasten*).

**Keywords**

Gasodorierung - Tetrahydrothiophen (THT) • Durchströmversuche - Erdgas - Geruchmessung

**Adresse der Autoren**

Jean-Marc Stoll, Prof. Dr.  
[jstoll@hsr.ch](mailto:jstoll@hsr.ch)

Hongyong Xu

HSR Hochschule für Technik Rapperswil  
UMTEC Institut für Umwelt- und  
Verfahrenstechnik  
Oberseestrasse 10  
CH-8640 Rapperswil  
Tel.+41 (0)55 222 43 11  
Fax+41 (0)55 222 48 61