

FTIR-Spektroskopie als Untersuchungsinstrument in der Altlastenbearbeitung

Methodenentwicklung – Potenziale – Ausblick

Thomas Engel, Bernd Steinweg, Britta Stumpe, Bernd Marschner

1 Einleitung

„Zu bemerken ist noch, dass Straßenbäume einige Fuß von der Asche entfernt bleiben müssen, da diese, mit den Wurzeln in Berührung kommend, die Bäume ertötet.“ Eine Erkenntnis, die 1865 in einem Vortrag über die „Verwendung der bei der Eisen- und Zinkfabrikation gewonnenen Nebenprodukte“ beim Architekten-Verein zu Berlin vorgestellt wurde [1]. Diese historische Gefährdungseinschätzung galt dabei den aus Muffelöfen stammenden Zinkschlacken (sog. „Räumaschen“) – und nicht den ebenfalls im Straßen- und Wegebau verwendeten Hochofenschlacken. Im Gegenteil: von Letzteren war bekannt, dass „... sie durch atmosphärische Einflüsse zu Staub zerfallen, ein leidliches Düngemittel [abgeben].“ [ebenda].

Heute, rd. 150 Jahre später, liegen detailliertere Erkenntnisse über Eigenschaften, Toxizität und Gefährdungspotenziale von (Boden-)Materialien und (Schad-)Stoffen vor; Bewertung, Umgang und Verbleib werden im Bodenschutz-, Wasser- und Abfallrecht schutzgut-spezifisch geregelt. Dohlen und Steinweg [2] machen in Ihrem Artikel die Notwendigkeit einer differenzierten Ansprache von im Gelände angetroffenen technogenen Substraten sowohl für eine effiziente Probenauswahl als auch der (Erst-)Bewertung bei einer Gefährdungsabschätzung deutlich. In der Praxis kann die organoleptisch-makroskopische Identifikation von im Boden angetroffenen Substraten durch Vermischungs-, Verwitterungs- und Alterungsprozesse unter genannten Umständen schwierig sein und ist selbst von Fachleuten z.T. nur mit detaillierterer Kenntnis über Herkunft oder Standortumfeld möglich.

Im Folgenden sollen die Möglichkeiten eines neu entwickelten Verfahrens der Fourier Transform Infrared-Spektroskopie, kurz FTIR-Spektroskopie, im Hinblick auf das Erkennen und Charakterisieren von technogenen Substraten vorgestellt werden. Diese Methode zählt seit langem zu den Standarduntersuchungsverfahren der pharmazeutischen und chemischen Industrie; ihr Einsatz liegt hier vor allem in den Bereichen der Qualitätssicherung und Prozessanalytik. In den vergangenen Jahren wurden bereits erste bodenkundliche Fragestellungen unter Verwendung von IR-Spektroskopie im nahen infraroten Bereich (NIR) und mittleren infraroten Bereich (MIR) untersucht. So wurde beispielsweise getestet, ob die Klassifikation von Böden unter Verwendung der IR-Spektroskopie im MIR-Bereich möglich ist [3]. Diese Unter-

suchungen haben gezeigt, dass die Vorhersage von Schwermetallgehalten innerhalb belasteter Böden möglich ist [4]. Die Vorteile spektroskopischer Verfahren liegen darin, dass sehr geringe Mengen Analyse-material (< 200 mg) benötigt werden, die ohne Zusatz von Chemikalien, sehr schnell (< 2 Stunden zwischen Probeneingang und Ergebnis) in großer Stückzahl untersucht und ausgewertet werden können.

Zur Validierung der Methode wurden in dieser Arbeit insgesamt 44 Proben aus vier Schlacken- und einem Aschetyp unterschiedlichen Alters, geographischer Herkunft und Gefährdungspotenzial ausgewählt. Ziel ist, das Potenzial der FTIR-Spektroskopie für Anwendungsfelder sowohl in der Altlastenbearbeitung, als auch der Überwachung und Qualitätskontrolle der zukünftig neu eingeführten Ersatzbaustoffverordnung [5] auszumachen.

2 Material und Methoden

2.1 Ausgewählte Substrate

Die ausgewählten Substrate stammen aus in-situ-Funden im Rahmen von Gefährdungsabschätzungen untersuchter Flächen mit Verdacht auf Altlasten oder schädlichen Bodenveränderungen im westlichen Nordrhein-Westfalen. Ihr Alter lässt sich zwischen 20 und 60 Jahre abschätzen; ihre geographische Herkunft liegt im Großraum Ruhrgebiet, Niederrhein und dem Aachen-Stolberger Revier.

Die Hochofen- und Stahlwerksschlacken (HOS und SWS) wurden dabei im ersten Untersuchungsschritt (siehe Kapitel 3.2) zunächst gemeinsam als Eisenhütenschlacken (EHS) charakterisiert. Eine weitere Differenzierung der SWS nach Ihrem Herstellungsprozess erfolgte im Rahmen dieser Arbeit nicht; gemäß Alter und Herkunft (s. o.) ist davon auszugehen, dass es sich v.a. um Linz-Donawitz- und Siemens-Martin-Schlacken handelt. Unter Zinkschlacken (ZkS) werden hier die entstehenden Rückstände aus der pyrometallurgischen Zinkgewinnung zusammen gefasst. Diese können aus dem Muffelverfahren (sog. „Räumaschen“, Verfahren angewandt bis 1971), dem Imperial-Smelting-Prozess (IS-Schlacken, Verfahren angewandt 1965–2005 in Duisburg) oder dem Wälzofenprozess (Wälzofenschlacken, Verfahren bis heute angewandt) stammen. Bei den untersuchten Gießereischlacken (GS) handelt es sich um glasig erstarrte Kupolofenschlacken; die Müllverbrennungaschen stammen aus der Hausmüllverbrennung.

Parameter	Hochfenschlacke	Stahlwerksschlacke	Zinkschlacke	Gießereischlacke	Müllverbrennungssasche
Arsen	2	1	185	3	21
Blei	3	10	510	3	1.860
Cadmium	0,2	0,2	2,3	0,2	32
Chrom	12	1.300	42	25	200
Benzo[a]pyren	0,05	0,03	0,05	k. A.	0,05

Tabelle 1:
Darstellung ausgewählter Stoffgehalte (Gesamtgehalte, mg/kg) der in der Arbeit untersuchten Substrate (Daten aus [6] und eigene Untersuchungen).

Tabelle 1 zeigt typische Größenordnungen von Gesamtschadstoffgehalten der untersuchten technologischen Substrate; hierbei werden die stark unterschiedlichen Gefährdungspotenziale der einzelnen Substrate deutlich.

Im Rahmen der vorliegenden Fragestellung wurden die Reinsubstrate der obengenannten technologischen Substrate FTIR-spektroskopisch untersucht.

2.2 Grundlagen der FTIR-Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie, also die Untersuchung eines Analysats unter Verwendung infraroter Strahlung, unterscheidet die Untersuchung der von einer Probe durchgelassenen Strahlung. Zudem besteht die Möglichkeit eine Probe auf Basis der reflektierten Strahlung zu untersuchen. Die hier untersuchten Proben wurden mittels Absorptionsspektroskopie, also der Interpretation der absorbierten Strahlung analysiert. Die Absorptionsspektren basieren auf dem Lambert-Beerschen-Gesetz (vgl. Formel 1).

$$E = \varepsilon(\nu) c d$$

E = Extinktion; ε = (dekadischer Extinktionskoeffizient);
 c = Konzentration; d = Schichtdicke

Das Lambert-Beersche-Gesetz besagt, dass die Absorption von IR-Strahlung von der Konzentration und der Schichtdicke der Probe abhängig ist.

Da das Probenmaterial aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften nicht in Transmission analysiert werden konnte, erfolgte die Analyse in diffuser Reflexion (DRIFT). Die diffuse Reflexion erfolgt an ideal rauen Oberflächen. Bei diesem Messprinzip erfolgt die Messung durch Fokussierung des IR-Strahls mittels Ellipsoidspiegel auf das Probenmaterial, welches sich in Aluminiummesstiegeln befindet (Böcker 1997). Nachdem das Probenmaterial mit der IR-Strahlung in Interaktion getreten ist, wird die nicht absorbierte IR-Strahlung von der Probenoberfläche zurück auf den Ellipsoidspiegel reflektiert. Dieser Ellipsoidspiegel sammelt die reflektierte IR-Strahlung, die über Umlenkspiegel zum MCT-Detektor des FTIR-Spektroskops gelenkt wird. Der beschriebene Strahlenverlauf kann in *Abbildung 1* nachvollzogen werden.

Die IR-Strahlungsquelle („Source“) wird über einen konkaven Reflektor gebündelt und auf die Apertur gelenkt. Die Apertur minimiert Strahlungsstreuungen und lenkt den IR-Strahl auf das Michelson-Interferometer, welches in FTIR-Spektroskopen Verwendung findet. Durch Passieren des Interferometers wird der IR-Strahl moduliert und im Anschluss über einen Umlenkspiegel in das Mikrotitermodul HTS-XT- (→ x) zum Hochdurchsatz-Screening gelenkt. Hier trifft der modulierte IR-Strahl auf einen Ellipsoidspiegel, welcher den IR-Strahl auf das Probenmaterial fokussiert. Dadurch werden charakteristische Schwingungen innerhalb des Moleküls angeregt [7]. Nicht absorbierte infrarote Strahlung wird von der Probenoberfläche diffus reflektiert. Diese reflektierte Strahlung wird mittels

Die IR-Strahlungsquelle („Source“) wird über einen konkaven Reflektor gebündelt und auf die Apertur gelenkt. Die Apertur minimiert Strahlungsstreuungen und lenkt den IR-Strahl auf das Michelson-Interferometer, welches in FTIR-Spektroskopen Verwendung findet. Durch Passieren des Interferometers wird der IR-Strahl moduliert und im Anschluss über einen Umlenkspiegel in das Mikrotitermodul HTS-XT- (→ x) zum Hochdurchsatz-Screening gelenkt. Hier trifft der modulierte IR-Strahl auf einen Ellipsoidspiegel, welcher den IR-Strahl auf das Probenmaterial fokussiert. Dadurch werden charakteristische Schwingungen innerhalb des Moleküls angeregt [7]. Nicht absorbierte infrarote Strahlung wird von der Probenoberfläche diffus reflektiert. Diese reflektierte Strahlung wird mittels

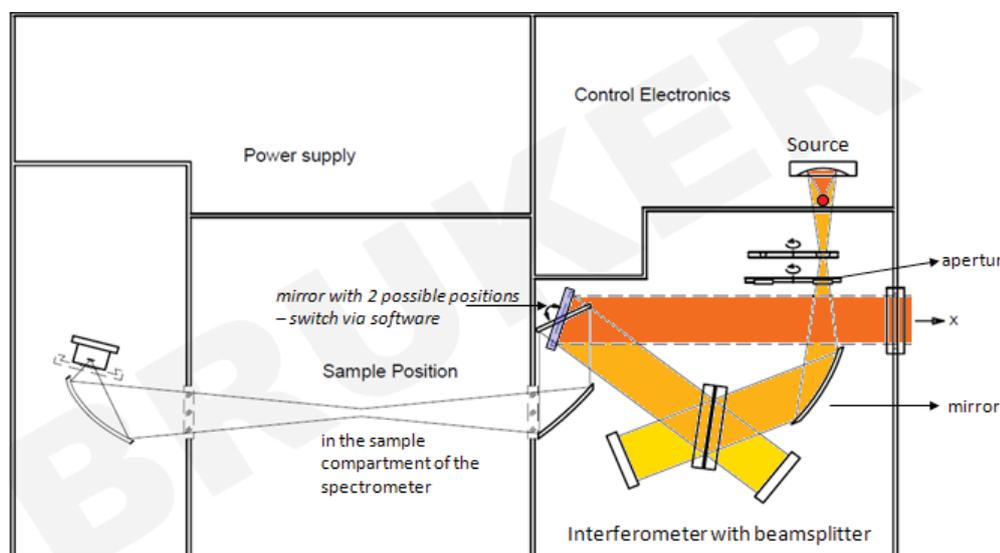


Abbildung 1:
IR-Strahlenverlauf innerhalb des Bruker Tensor 27 mit HTS-XT-Zusatzmodul
Quelle: Fa. Bruker Optik GmbH (verändert)

FTIR-Spektroskopie als Untersuchungsinstrument in der Altlastenbearbeitung

Parabolspiegel auf den Detektor des Spektroskops gelenkt und in ein elektrisches Signal umgewandelt, das Interferogramm. Durch die mathematische Umrechnung des Interferogramms mit Hilfe des Fourier-Algorithmus erhält man das Spektrum der untersuchten Probe. Die Messung der Proben mitsamt Erfassung der Spektren erfolgte mit einem „Bruker Tensor 27“ in Kombination mit dem Zusatzmodul „HTS-XT“ sowie der Software OPUS Version 6.5 (Fa. Bruker Optics, Ettlingen).

2.3 Probenaufbereitung

Zunächst wurde das untersuchte Probenmaterial analysenfein gemahlen. Diese Aufbereitung erfolgte unter Verwendung einer Schwingscheibenmühle, mit der die z.T. sehr harten Schlacken und Aschen gemahlen wurden. In einem zweiten Schritt wurde das Probenmaterial 60 Minuten bei 105°C im belüfteten Trockenschrank getrocknet. Ziel dieses Vorbereitungsschrittes ist, oberflächlich gebundenen, atmosphärischen Wasserdampf aus dem Probenmaterial zu entfernen. Atmosphärischer Wasserdampf verursacht Verfälschungen – sogenannte Störbanden – in den Spektren der jeweiligen Proben [8]. Im Anschluss werden die Probengläschen mittels dazugehörigen Kunststoffdeckeln verschlossen und in einem Exsiccator abgekühlt.

3 Schritte und Ergebnisse der Methodenentwicklung

3.1 Messung der Proben

Zur Sicherstellung der Repräsentativität der Probenspektren für die einzelnen Substrate wurde jede der 44 Einzelproben in fünf Parallelen gemessen. Hierzu wurden fünf Aluminiummesstiegel mit dem Probenmaterial eines Substrates befüllt. Für die Befüllung eines Aluminiumtiegels wurden 222,17 mm³ Probenmaterial benötigt.

Die vorbereiteten Proben werden anschließend FTIR-spektroskopisch untersucht. Hierzu wird jede Parallele einer Probe, mit einer Auflösung von 2 cm⁻¹, 120 mal gescannt. Aus diesen 120 Scans wird mittels Mittelwertbildung ein Spektrum mit 1867 Datenpunkten erzeugt. Die Berechnung der für die statistische Auswertung notwendigen Mittelwertspektren aus jeweils fünf Einzelspektren erfolgte in der Software OPUS 6.5 der Firma Bruker Optics, Ettlingen automatisch. Die Mediane der 44 untersuchten Spektren sind substratspezifisch in *Abbildung 2* dargestellt.

Es zeigt sich, dass die Spektren – entsprechend ihrer Substratzugehörigkeit – typische, jeweils unterschiedliche Verläufe aufweisen. Vor allem im Fingerprint-Bereich, dem Bereich zwischen 1500 und 400 cm⁻¹ weisen die Mediane der Gießereischlacken (GS), Hochofenschlacken (HOS), Stahlwerksschlacken (SWS) und Zinkschlacken (ZkS) Unterschiede auf und differenzieren sich so von den Müllverbrennungaschen (MVA). In einem weiteren Schritt galt es diese visuell erkennbaren Unterschiede statistisch zu beschreiben und somit die Grundlage für eine statistische Klassifizierung zu schaffen.

3.2 Statistische Auswertung

Die statistische Auswertung der Spektren erfolgte in mehreren Schritten eines iterativen Prozesses.

3.2.1 Hauptkomponentenanalyse

Spektren beinhalten eine Fülle an Informationen. Diese Informationen liegen in Form von 1.867 Datenpunkten vor und stellen somit das Spektrum dar. Diese Fülle an Informationen kann in Abhängigkeit der jeweiligen Fragestellung mit verschiedensten statistischen Verfahren analysiert werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Frage nachgegangen, ob die Identifikation technogener Substrate un-

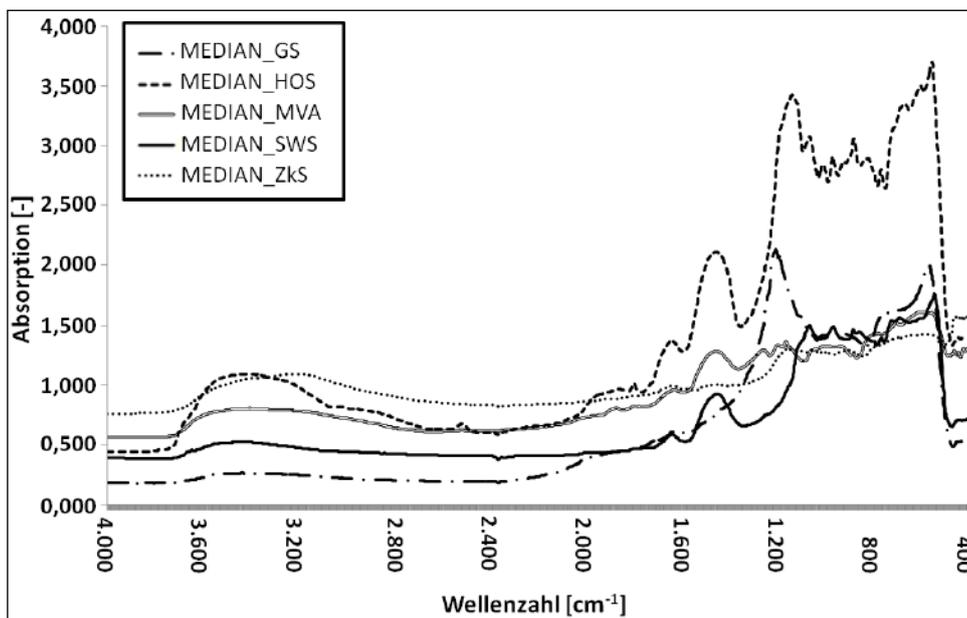


Abbildung 2:
FTIR-Spektren der technogenen Substrate
GS = Gießereischlacke;
HOS = Hochofenschlacke;
MVA = Müllverbrennungasche;
SWS = Stahlwerksschlacke;
ZkS = Zinkschlacke

ter Verwendung der FTIR-Spektroskopie möglich ist. Zur Beantwortung dieser Fragestellung wurden unter Anwendung der Hauptkomponentenanalyse Modelle erstellt, welche die Substratgruppen der Gießereischlacken, Eisenhüttenschlacken (Hochfenschlacken + Stahlwerksschlacken), Zinkschlacken und Müllverbrennungsaschen repräsentativ beschreiben. Bei der Hauptkomponentenanalyse werden aus der Fülle der Informationen (Variablen) eines Spektrums diejenigen Variablen extrahiert, welche die Substratgruppe charakterisieren. Diese charakterisierenden Variablen werden zu latenten, also künstlichen Variablen zusammengefasst. Das Prinzip der Hauptkomponentenanalyse ist in *Abbildung 3* dargestellt.

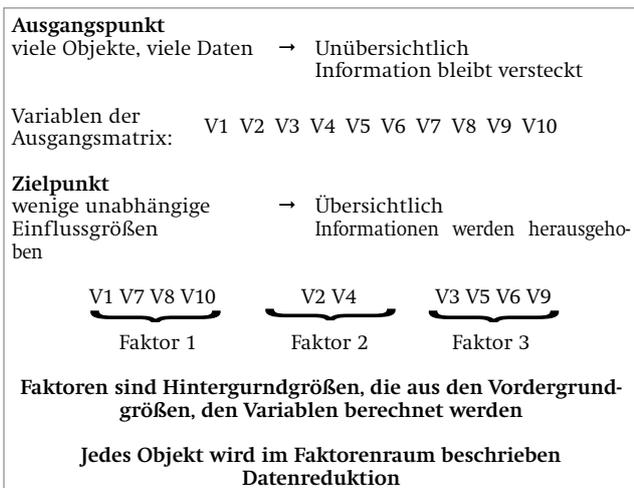


Abbildung 3:
Prinzip der Hauptkomponentenanalyse nach [9]

Als erste Untersuchung wurde eine Hauptkomponentenanalyse über alle Spektren durchgeführt. Ziel dieser Analyse ist es, aus dem Spektrum die jeweils substrattypisch-relevanten Informationen zu extrahieren. Aus dieser Extraktion resultieren künstliche, selbst nicht messbare Variablen, die das jeweilige Substrat optimal beschreiben. Folglich kommt es zu einer Reduzierung der Daten. Gleichzeitig beschreiben diese künstlichen Variablen die Substrate besser als jede einzelne Variable [9]. Das Ergebnis dieser Hauptkomponentenanalyse ist in einem Scoreplot dargestellt (*Abbildung 4*).

Der dargestellte Scoreplot zeigt, dass Hauptkomponente 1 (PC1) 70 % und Hauptkomponente 2 (PC2) 20 % der originalen Varianz der Probenspektren erklären. Somit können durch zwei Hauptkomponenten 90 % der originalen Varianz dargestellt werden. Es zeigt sich zudem, dass sich in diesem ersten Untersuchungsschritt substratspezifische Gruppen ausbilden ließen, die darauf schließen lassen, dass die Ergebnisse statistisch klassifizierbar sind. So zeigen sich ausgebildete Gruppen für die Gießereischlacken (GS) in direkter Nachbarschaft zu den Müllverbrennungsaschen (MVA) und den Eisenhüttenschlacken (EHS; diese umfassen die Hochofen- und Stahlwerksschlacken). Als vierte Gruppe ist die Gruppe der Zinkschlacken (ZkS) deutlich von den anderen Substraten abgesetzt.

In einem nächsten Schritt wurden aus den gemessenen Spektren sog. Hauptkomponentenmodelle erzeugt, welche die einzelnen technologischen Substrate statistisch beschreiben. Hierzu wurde das statistische Instrument der Hauptkomponentenanalyse genutzt. Das Ergebnis stellen die substratspezifischen Hauptkomponentenmodelle dar. Im Rahmen der untersuch-

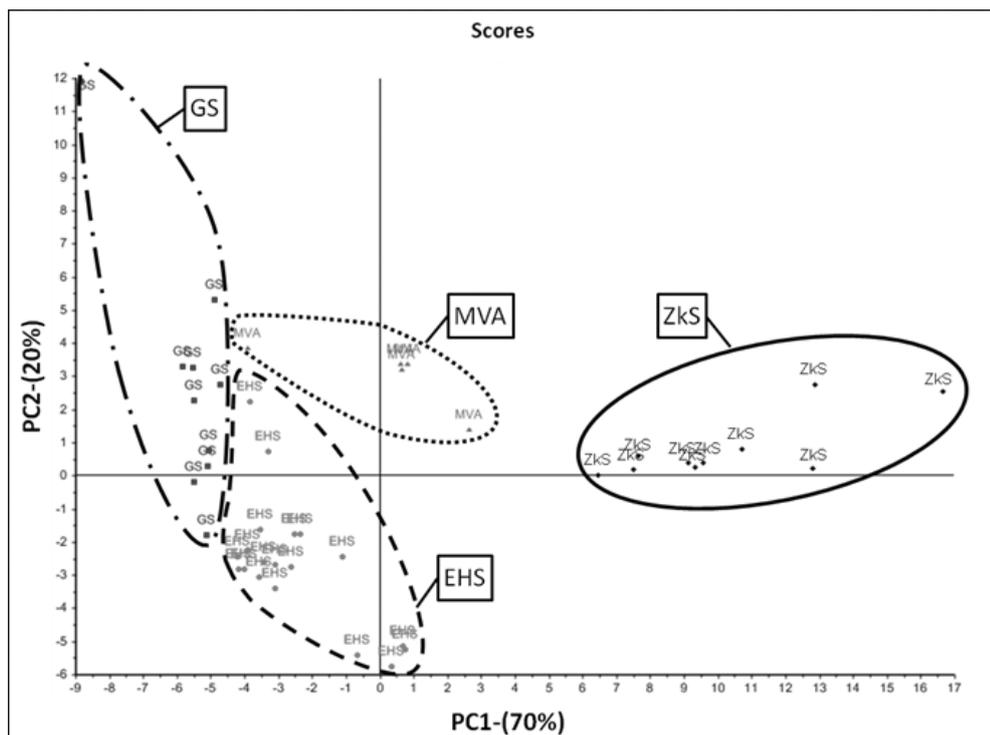


Abbildung 4:
Scoreplot – PC1 (70 %) und PC2 (20 %) aller Spektren
GS = Gießereischlacke;
EHS = Eisenhüttenschlacke;
MVA = Müllverbrennungsasche;
ZkS = Zinkschlacke

FTIR-Spektroskopie als Untersuchungsinstrument in der Altlastenbearbeitung

ten Fragestellung wurden die vier Hauptkomponentenmodelle PCA_GS (Gießereischlacken), PCA_EHS (Eisenhüttenschlacken), PCA-MVA (Müllverbrennungsgaschen) sowie PCA_ZkS (Zinkschlacken) entwickelt.

3.2.2 Erste Klassifikation

Die Klassifikation der 44 Einzelspektren erfolgte unter Verwendung der SIMCA-Klassifikation. Der Begriff SIMCA ist eine Abkürzung für „Soft Independent Modeling of Class Analogy“. Die SIMCA Klassifikation baut auf der in 3.2.1 vorgestellten Hauptkomponentenanalyse auf. Die Klassifikation der Spektren erfolgte auf Basis der geometrischen Distanz in Bezug auf den Klassenschwerpunkt (Zentroid) der erstellten Hauptkomponentenmodelle.

Auf Basis der extrahierten Hauptkomponentenmodelle erfolgte in einem zweiten Schritt der statistischen Auswertung die Klassifikation der einzelnen Spektren zu den vier möglichen Hauptkomponentenmodellen. Die Klassifikation der Spektren erfolgte mittels SIMCA-Klassifikation. Der Begriff SIMCA bezeichnet die Zuordnung einer unbekannt Probe zu einem Hauptkomponentenmodell in Abhängigkeit zum geometrischen Abstand [10]. Hier wird dem Prinzip „Je geringer der Abstand, desto höher die Wahrscheinlichkeit der Substratzugehörigkeit“ gefolgt. Als Ergebnis gilt festzuhalten, dass bei einer Wahrscheinlichkeit der Substratzugehörigkeit von 99,9% insgesamt zwölf von 44 Proben (entspricht 27%) fehlerhaft klassifiziert wurden. Hierbei wurden sieben Gießereischlacken, vier Eisenhüttenschlacken und eine Müllverbrennungsgasche falsch klassifiziert (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2: Vorhersagegenauigkeit der einzelnen Substrate in Prozent – Erste Klassifikation

		GS	EHS	MVA	ZkS
Gießereischlacke	GS	30	70	0	0
Eisenhüttenschlacke	EHS	17	83	0	0
Müllverbrennungsgasche	MVA	0	20	80	0
Zinkschlacke	ZkS	0	0	0	100

3.2.3 Verbesserung der Klassifikation durch Analyse der Discrimination Power

Auf Grundlage des relativ schlechten Klassifikationsergebnisses wurde eine weitere Untersuchungshypothese aufgestellt. Diese geht davon aus, dass nicht alle 1867 Wellenzahlen aus denen sich ein Spektrum zusammensetzt für die Klassifikation relevant sind.

Die in 3.2.2 vorgestellte SIMCA-Klassifikation liefert verschiedene, auswertbare Teilergebnisse. Neben dem Parameter „Class membership“ steht auch das Teilergebnis „Discrimination Power“ zur Verfügung. Die Discrimination Power (DP) gibt in numerischer Form Aufschluss darüber, in wie weit jeder einzelne der insgesamt 1867 Datenpunkte eines Spektrums für die

Abgrenzung und Beschreibung des jeweiligen Hauptkomponentenmodells relevant ist. Somit erlaubt dieses Teilergebnis Aussagen über die Relevanz der Datenpunkte und somit die Untersuchung der aufgestellten Untersuchungshypothese.

Für jede mögliche Hauptkomponentenmodellpaarung wird die Discrimination Power separat berechnet und ausgegeben. Für jede der sechs möglichen Modellpaarungen wurde die Discrimination Power individuell ausgewertet. In einem ersten Untersuchungsschritt wurde der höchste Discrimination Power-Wert gesucht. Für die Untersuchungshypothese wurde die Bedingung festgelegt, dass der Datenpunkt eine Discrimination Power von \geq Zweidrittel des höchsten DP-Wertes der jeweiligen Modellpaarung erfüllen muss. Betrag der höchste DP-Wert beispielsweise für die Modellpaarung Gießereischlacke – Müllverbrennungsgasche etwa 300, so musste mindestens eine DP von 200 vorliegen, um den Datenpunkt als charakterisierend anzusehen.

Die so identifizierten Datenpunkte wurden bei der zweiten Berechnung der Hauptkomponentenmodelle verwendet. Hieraus resultierten die Modelle PCA_GS2, PCA_EHS2; PCA_MVA2 und PCA_MHS.

In einem dritten Untersuchungsschritt wurde versucht durch Auswertung des Parameters „Discrimination Power“ die aufgestellte Hypothese zu bestätigen und somit das Klassifikationsergebnis einer zweiten SIMCA-Klassifikation zu verbessern. Die dimensionslose Discrimination Power gibt Aufschluss über die Relevanz jeder Wellenzahl für die Bildung des Hauptkomponentenmodells [11]. Hierzu wurde für jedes Modell der höchste DP-Wert gesucht. Auf dessen Basis wurde eine DP von \geq Zweidrittel dieses Wertes als Relevanzgrenze festgelegt. Die Analyse mit Hilfe der substratspezifischen DP ergab, dass 181 der 1867 Wellenzahlen eines Spektrums für die Klassifikation von Relevanz sind. Dies entspricht einem prozentualen Anteil von lediglich 9,7%.

3.2.4 Zweite Klassifikation

Auf Basis der als relevant analysierten Wellenzahlen wurde eine zweite SIMCA-Klassifikation durchgeführt. Hierzu wurden innerhalb einer erneuten Hauptkomponentenanalyse, unter ausschließlicher Verwendung der relevanten Wellenzahlen, neue Hauptkomponentenmodelle erzeugt. Hier wurden ebenfalls nur die relevanten Wellenzahlen für die Klassifikation verwendet. Das Ergebnis der zweiten SIMCA-Klassifikation zeigt eine signifikante Verbesserung des Klassifikationsergebnisses. So wurden mit einer Ausnahme alle übrigen Proben korrekt klassifiziert. Es wird deutlich, dass die Spektren charakterisierende Wellenzahlbereiche aufweisen und diese durch die entwickelte Methode identifiziert werden können. Diese Identifikation ermöglicht die Verbesserung des Klassifikationsergebnisses der zweiten SIMCA-Klassifikation.

Es zeigt sich, dass die Klassifikation auf Basis der relevanten Wellenzahlen zu einer signifikanten Verbesserung des Klassifikationsergebnisses führt. Lediglich

eine von 44 Proben (entspricht 2%) wurde bei einer Substratzugehörigkeit von 99,9% falsch klassifiziert (vgl. Tabelle 3).

Es wird erkennbar, dass die Ergebnisse der SIM-CA-Klassifikationen von den Qualitäten der berechneten Hauptkomponentenmodelle abhängig sind. Dabei steht die Güte der Hauptkomponentenmodelle im direkten Zusammenhang mit der Qualität und Quantität der Ausgangsspektren der jeweiligen Substrate.

Tabelle 3: Vorhersagegenauigkeit der einzelnen Substrate in Prozent – Zweite Klassifikation

		GS	EHS	MVA	ZkS
Gießereischlacke	GS	100	0	0	0
Eisenhüttenschlacke	EHS	5	95	0	0
Müllverbrennungssasche	MVA	0	0	100	0
Zinkschlacke	ZkS	0	0	0	100

3.2.5 Identifizierung einzelner Mineralphasen mittels Peakauswertung

Ergänzend zu den durchgeführten FTIR-spektroskopischen Messungen wurden die untersuchten Schlacken mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) auf ihre Mineralogie untersucht. Die folgenden Minerale konnten für die untersuchten Schlacken nachgewiesen werden.

Es zeigt sich, dass ausschließlich die Stahlwerksschlacken (SWS) die beiden eisenhaltigen Minerale Brownmillerit und Wüstit sowie das Mineral Larnit beinhalten. Es ist davon auszugehen, dass die vorhandenen calcium- und magnesiumhaltigen Minerale aus der Zugabe der Schlackenbildner resultieren.

In einem ergänzenden Schritt wurde untersucht, ob den Peaks der Schlacken charakteristische Mineralphasen zugeordnet werden können. Zu diesem Zweck wurden die Peaks der Schlacken mit charakterisierenden Peaks aus der Literatur verglichen [12]. Die Auswertung erfolgte in Form einer Tabelle. Hierzu wurde den in der Literatur angegebenen Wellenzahlen, zur Erzeugung eines Balkendiagramms, ein Zahlenwert von 3 zugeordnet. Die anschließende Auswertung erfolgte visuell durch Überlagerung des Spektrums und des Balkendiagramms (vgl. Abbildung 5)

Für das Substrat mit den, im Abstand betrachtet, meisten identifizierten Mineralen, den Metallhüttenschlacken, lies sich für alle Spektren an Position 1.639,215 cm^{-1} das Mineral Wollastonit identifizieren. Dieser Peak liegt allerdings außerhalb des Fingerprint-Bereiches, der zwischen 1500 und 400 cm^{-1} festgelegt ist. Innerhalb des Fingerprint-Bereiches gestaltete sich die Identifikation vorhandener Peaks allerdings schwierig, da es häufig zu Überschneidungen der Minerale untereinander kommt.

Für die Eisenhüttenschlacken, repräsentiert durch die Hochofenschlacken und Stahlwerksschlacken, lies sich ebenfalls Wollastonit an der Position 1.639,215 cm^{-1} nachweisen. Allerdings ist dieses Mineral für drei Stahlwerksschlacken und für alle Hochofenschlacken mit Ausnahme von drei Proben nachweisbar. Dieser Peak kann aufgrund der Trocknung des Probenmaterials mit großer Wahrscheinlichkeit als Wollastonit zugeordnet werden und nicht als Störbande flüssigen Wassers, welche sich bei 1640 cm^{-1} befindet. Für die Spektren der Hochofenschlacken war zudem ein Peak in dem Wellenzahlbereich 968,101 bis 964,244 cm^{-1} erkennbar, welcher ebenfalls auf Wollastonit zurückzuführen war. Dagegen ist Wollastonit für alle Spektren der Stahlwerksschlacken bei 1.060,669 cm^{-1} eindeutig zu identifizieren. Das Mineral Larnit, welches innerhalb der untersuchten Schlacken als charakte-

phases	minerals	chemical structure	substrate			
			GS	HOS	SWS	ZkS
silicate	Quarz	SiO_2	X	X		X
calcium silicate	Wollastonit	CaSiO_3	X	X	X	X
	Pseudowollastonit					
	Larnit	Ca_2SiO_4			X	
calcium magnesium silicate	Akermanit	$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$		X	X	X
	Merwinite	$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$		X	X	X
calcium aluminium silicate	Gehlenit	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$				X
	Brownmillerit	$\text{Ca}_2(\text{AlFe}_3)_2\text{O}_5$			X	
aluminium silicate	Mullit	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$				X
iron oxide	Wüstit	FeO			X	
zink calcium silicate	Hardystonite	$\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$				X
zink metal		Zn				X

Tabelle 4: Mineralogische Hauptbestandteile des untersuchten Probenmaterials

FTIR-Spektroskopie als Untersuchungsinstrument in der Altlastenbearbeitung

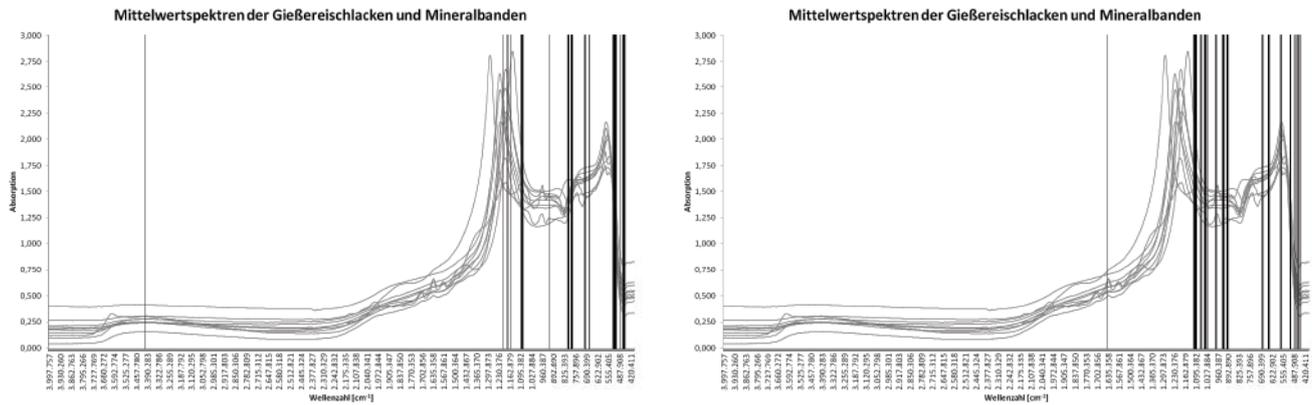


Abbildung 5: Mineralphasenauswertung am Beispiel Gießereischlacken; Quarz (links); Wollastonit (rechts)

ristisch für Stahlwerksschlacken identifiziert wurde, konnte für alle Spektren mit Ausnahme einer Probe bei 850.464 cm⁻¹ nachgewiesen werden.

Den untersuchten Gießereischlacken konnten ebenfalls durch Wollastonit verursachte Peaks zugeordnet werden (vgl. Abbildung 5). Diese Peaks sind an den Positionen 970,030 und 570,833 cm⁻¹ zu finden. Für drei Proben ist zudem ein Peak an der Position 1.639,215 cm⁻¹ zu finden. Im Rahmen der durchgeführten Spektrenanalyse fiel das hohe Maß der Parallelität der Spektren auf, die auf Gießereischlacken basieren, die nicht aus in-situ-Funden im Boden stammen. Zudem sind diese Proben als relativ jung anzusehen. Die vorliegende Parallelität könnte ein Indiz für die nicht stattgefundene Verwitterung gegenüber den übrigen Gießereischlacken sein. Hieraus kann gefolgert werden, dass Verwitterungsprozesse in den gewonnenen Spektren durch die Verschiebung der mineralcharakterisierenden Peaks zu sehen sind.

4 Potenziale und Ausblick für die Praxis

Die vorgestellte entwickelte Methode zeigt, dass eine Klassifikation der untersuchten technogenen Substrate aus Böden und Altlasten mittels FTIR-Spektroskopie prinzipiell möglich ist. Hierzu werden in einem iterativen Prozess charakterisierende Bereiche der einzelnen Probenspektren extrahiert und mittels statistischer Analyseverfahren ausgewertet. Es ist davon auszugehen, dass sich die Zuverlässigkeit der Substratidentifizierung noch deutlich steigern lässt, wenn ein größerer Probandatensatz für die Kalibrierung verfügbar ist. Damit bietet die Methode der FTIR-Spektroskopie die Möglichkeit innerhalb kurzer Zeit, kostengünstig eine Fülle an Informationen von nur schwer identifizierbaren Substraten/Materialien – auch mit unbekannter Herkunft – zu sammeln und auszuwerten.[13]

Im Rahmen der Altlastenbearbeitung können diese Informationen zur Beantwortung verschiedener Fragestellungen hilfreich sein. So zeigen Steinweg und Günther [6], dass sich bei gesicherter Identität von im Boden angetroffener Substrate sowohl Gesamtschadstoffgehalt als auch die resorptionsverfügbaren Anteile abschätzen lassen. Mit dieser Kenntnis kann einzelfall-

spezifisch im Rahmen einer Gefährdungsabschätzung auf zeit- und kostenintensive Laboranalysen verzichtet werden. Die zunehmende Erkenntnis, dass auch die häufig bodenfremde Substrate enthaltenen Stadtböden (Technosole) Bodenfunktionen erfüllen können [14], rückt die Notwendigkeit der Erkennung und Charakterisierung der technogenen Substrate auch vor diesem Hintergrund weiter in den Vordergrund.

Im Hinblick auf die geplante Ersatzbaustoffverordnung [5] besitzt die Methode das Potenzial als kostengünstiges Untersuchungsinstrument zur Qualitätssicherung im Rahmen des Einbaus von Ersatzbaustoffen Verwendung zu finden. Gleichzeitig ist es möglich, die FTIR-Spektroskopie für die Beweissicherung von Ablagerungen oder eingebauter Materialien unbekannter Herkunft zu nutzen.

Aufbauend auf den vorgestellten Ergebnissen wird z.Zt. in weiteren Arbeitsschritten evaluiert, ob und inwieweit die Identifikation technogener Substrate auch innerhalb von Boden-/Substratgemischen möglich ist. Um die Auswertung der Spektren zu erleichtern, wird zur Zeit ein Programmpaket erstellt, das unter dem freien Statistikprogramm R läuft. Darüber hinaus wird untersucht, welche Potenziale die FTIR-Spektroskopie als Untersuchungsinstrument in weiteren angewandten Fragestellungen, wie etwa der Archäologie und Archäometallurgie bestehen.

5 Literatur

- [1] Zeitschrift für das Bauwesen (1865): Verwendung der bei der Eisen- und Zinkfabrikation gewonnenen Nebenprodukte zu baulichen Zwecken - Vortrag Hr. Bönisch. Mitteilungen aus den Vereinen – Architektenverein zu Berlin. Jahrgang XV, Heft VII-X, S. 384–388.
- [2] Dohlen, M. & B. Steinweg (2009): Aschen und Schlacken: Identifizierung und Charakterisierung in der Bodenkundlichen Praxis. altlasten spektrum, 18, 5, 243–251.
- [3] Linker, R. (2008): Soil Classification Via Mid-infrared Spectroscopy. In: IFIP AICT 259 (2), S. 1137–1146
- [4] Siebielec, G., G.W. McCarty, T.I. Stuczynski & J.B. Reeves (2004): Near- and Mid-Infrared Diffuse Reflectance Spectroscopy for Measuring Soil Metal Content. In: J. Environ. Qual. 33 (6), S. 2056–2069.
- [5] Ersatzbaustoffverordnung (Verordnung der Bundesregierung – Arbeitsentwurf vom 6.1.2011): Verordnung über Anforderungen an den Einbau von mineralischen Ersatzbaustoffen in technischen Bauwerken. In: Verordnung zur Festlegung von Anforderungen für das Einbringen und das Einleiten von Stoffen in

- das Grundwasser, an den Einbau von Ersatzbaustoffen und für die Verwendung von Boden und bodenähnlichem Material. Artikel 2, S. 7–90.
- [6] Steinweg, B. & P. Günther (2011): Resorptionsverfügbarkeit von schadstoffbelasteten Bodenmaterialien und Baustoffen (natürliche und technogene Substrate) in Stadtböden. *altlasten spektrum*, 20, 6, 245–250.
 - [7] Skrabal, P. (2009): *Spektroskopie: Eine Methodenübergreifende Darstellung vom UV- bis zum NMR-Bereich*. UTB, Stuttgart.
 - [8] Günzler, H. & H.-U. Gremlich (2003): *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*, 4. vollst. überarb. und aktualis. Aufl., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
 - [9] Kessler, Waltraud (2007): *Multivariate Datenanalyse für die Pharma-, Bio- und Prozessanalytik*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
 - [10] Henrion, R. & G. Henrion (1995): *Multivariate Datenanalyse. Methodik und Anwendung in der Chemie und verwandten Gebieten*. Springer, Berlin.
 - [11] Esbensen, K.H. (2006): *Multivariate data analysis – in practice*. 5. Aufl., repr., Oslo.
 - [12] Gadsden, J. A. (1975): *Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds*. London
 - [13] Investition Gerät ca. 40.000 €, Verbrauchskosten < 0,50 €/Probe, Zeitbedarf Trocknen, Mahlen, Einfüllen (Laborant): 2 h bei 10 Proben, Auswertung (wiss.Mitarbeiter): 1 h bei 10 Proben.
 - [14] Lehmann, A. & K. Stahr (2007): Nature and significance of anthropogenic urban soils. *J. Soils Sediments* 7 (4), S. 247–260.

Anschrift der Autoren:

Thomas Engel (Geogr., M.Sc.)
Dr. Britta Stumpe (Dipl.-Geogr.)
Prof. Dr. Bernd Marschner
Geographisches Institut der
Ruhr-Universität Bochum
AG Bodenkunde/Bodenökologie
44780 Bochum

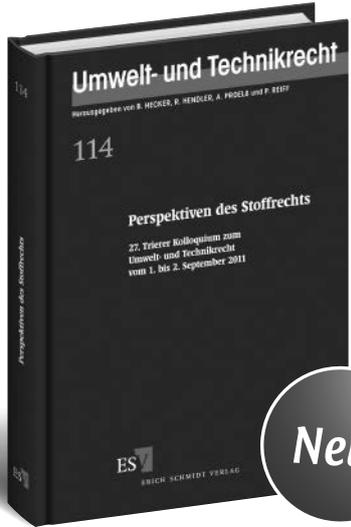
E-Mail:
info@thomasengel.net
britta.stumpe@rub.de
bernd.marschner@rub.de

Dr. Bernd Steinweg (Dipl.-Geogr.)
Stadt Mönchengladbach
Untere Bodenschutzbehörde
Rathaus Rheydt
41236 Mönchengladbach

E-Mail:
bernd.steinweg@moenchengladbach.de

UMWELT- UND TECHNIKRECHT

Risikobewertung und -bewältigung im Stoffrecht



Dieses Buch dokumentiert für Sie alle Vorträge und Diskussionsberichte des 27. Trierer Kolloquiums zum Umwelt- und Technikrecht, das dem Thema „**Perspektiven des Stoffrechts**“ gewidmet war. Die Zielrichtung des Kolloquiums bestand darin, die Erörterung von stoffrechtlichen Grundsatzfragen mit Informationen und kritischen Betrachtungen zu aktuellen Entwicklungen zu verbinden und hierbei auch einen Blick über den juristischen Tellerrand hinaus zu werfen.

Perspektiven des Stoffrechts

27. Trierer Kolloquium zum Umwelt- und Technikrecht vom 1. bis 2. September 2011

Herausgegeben von **Prof. Dr. Bernd Hecker**, **Prof. Dr. Reinhard Hendler**, **Prof. Dr. Alexander Proelß** und **Prof. Dr. Peter Reiff**
Wissenschaftliche Leitung: **Prof. Dr. Reinhard Hendler**
2012, 234 Seiten, fester Einband, € (D) 79,-, ISBN 978-3-503-13609-4
Umwelt- und Technikrecht, Band 114

Kostenfrei aus dem deutschen Festnetz bestellen: 0800 25 00 850

Weitere Informationen:
 www.ESV.info/978-3-503-13609-4



ERICH SCHMIDT VERLAG
Auf Wissen vertrauen

Erich Schmidt Verlag GmbH & Co. · KG Genthiner Str. 30 G · 10785 Berlin · Tel. (030) 25 00 85-265 · Fax (030) 25 00 85-275 · ESV@ESVmedien.de · www.ESV.info