

Nachweis des Brandbeschleunigers Brennspritus

Evidence of the fire accelerator methylated spirits

Klaus Steinbach

Kurzfassung

Der Nachweis von Ethanol sowie der Vergällungsmittel 2-Butanon, 3-Methyl-2-butanon und 5-Methyl-3-heptanon konnte nach Abbrand in Abhängigkeit von den vorgegebenen Randbedingungen (Holzart, Grad der Zerkleinerung, Brenndauer, Brennen ohne Brandbeschleuniger, Probenahme und Analysenmethode) erreicht werden. Bei den untersuchten Holzarten Fichte, Kiefer, Buche und Eiche ist ein Nachweis des Brandbeschleunigers Brennspritus möglich, wenn eine Verfremdung der Ergebnisse wie infolge Pyrolyse sicher ausgeschlossen werden kann. Ein Nachweis des Brandbeschleunigers Brennspritus gilt dann als gesichert, wenn alle vier Komponenten im ausreichenden Maße gefunden wurden.

Abstract

The detection of ethanol and denaturant 2-butanone, 3-methyl-2-butanone and 5-methyl-3-heptanone able after the burn, and depending on the given boundary conditions (tree species, degree of crushing, burning time, burning without an accelerant, Sampling and analysis method) could be achieved. Among the investigated wood species of spruce, pine, beech and oak is a proof of fire accelerator methylated spirits is possible if an alienation of the results as a result pyrolysis can be safely ruled out. Proof of fire accelerator methylated spirits is considered to be secured if all four components were found in sufficient degree.

0 Vorbemerkungen

Im Zusammenhang mit der Ermittlung von Brandentstehungsursachen stellt sich bei Brandstiftungen oft die Frage nach der Art des zur Anwendung gebrachten Brandbeschleunigers. So werden hierbei vor allem relativ problemlos beschaffbare brennbare Flüssigkeiten wie Otto-Kraftstoff, Dieseldieselkraftstoff, Farb- und Lackverdünner u. a. bzw. aus derartigen Stoffen herstellbare Gemische als Brandbeschleuniger verwendet. Gelegentlich wird aber auch Brennspritus als Brandbeschleuniger eingesetzt. Brandbeschleuniger werden im Allgemeinen für die Inbrandsetzung von brennbaren festen Stoffen benutzt, weil deren Zündeigenschaften eine Inbrandsetzung mit einer Zündquelle in Form einer offenen Flamme nur sehr eingeschränkt ermöglichen. Ziel einer Brandlegung ist in Verbindung mit dem Einsatz von Brandbeschleunigern sehr schnell und sehr umfassend den eigentlichen Hauptbrandstoff in Brand zu setzen. Im Zuge der sich anschließenden Verbrennung kommt es bei der Mehrzahl aller Brandlegungen genau zu dieser Entwicklung. Im Ergebnis werden die in einem Brandobjekt befindlichen Brandstoffe nicht nur in Brand gesetzt, sondern sie verbrennen bei der Mehrzahl der Brände oft nahezu vollständig. Bei der Ermittlung der Brandursache wird, wenn die Brandursache nicht auf direktem Wege ermittelt werden kann, in der Regel unter Anwendung des Eliminationsverfahrens (Ausschluss anderer Möglichkeiten) auf eine mögliche Brandursache geschlossen. Hierbei können sowohl Brandspurenbilder als auch Ausschließungsgründe auf den Einsatz von Brandbeschleuniger führen. Neben einer Vordetektion mittels Handgeräten (PID, FID) oder dem Einsatz von Brandmittelspürhunden ist es notwendig, relevante Bereiche zu beproben, wobei die Proben ordnungsgemäß zu verpacken und auf dem schnellsten Weg einer Untersuchung zuzuführen sind. Im Rahmen der sich anschließenden analytischen Arbeiten kommt es aber nicht nur darauf an, den möglichen Brand-

beschleuniger nachzuweisen, sondern diesen auch gegen andere Möglichkeiten wie z. B. Pyrolyseprodukte abzugrenzen. Dies ist oftmals mit sogenannten Fingerprints in Form eines analytischen Nachweises von charakteristischen und eindeutigen von im Brandbeschleuniger enthaltenen Inhaltsstoffen möglich (Peakmustererkennung). Deren Nachweis gestattet durch Pyrolyse entstehende und teilweise mit dem Brandbeschleuniger vergleichbare bzw. sehr ähnlich „aussehende“ Stoffe auszuschließen. Ein umfangreicher Untersuchungsbericht liegt am IdF Sachsen-Anhalt vor.

1 Analytische Verfahren bei der Branduntersuchung

Die an der Brandstelle gesicherten Proben werden mittels geeigneter analytischer, d. h. chemisch-physikalische, Methoden untersucht. Diese werden überwiegend in kriminaltechnischen sowie Fachlaboratorien durchgeführt und können im Rahmen der gesamten Brandursachenfeststellung in entscheidendem Maße beitragen. Zur Untersuchung werden verschiedene analytische Methoden eingesetzt. Am häufigsten sind dabei die gaschromatographischen und gaschromatographisch-massenspektrometrischen Verfahren.

2 Spiritus

Als Spiritus wird ein Ethanol-Rohdestillat mit einem Ethanol-Gehalt von mind. 80 Mass-% bezeichnet, aus dem einerseits durch Rektifikation Primasprit (96 %-ig) u. a. für Trinkzwecke gewonnen werden kann, andererseits durch Zusatz von Vergällungsstoffen Industrialkohol wie Brennspritus hergestellt wird. Hinsichtlich einer Vergällung (1) wird ausgeführt:

Zur Vergällung von 100 l Alkohol werden u.a. folgende Vergällungsmittel zugelassen:

1,0 l Methyläthylketon (MEK), bestehend aus 95 bis 96 Mass-% MEK, 2,5 bis 3 Mass-% Methylisopropylketon (MIPK) und 1,5 bis 2 Mass-% Ethylisooamylketon (5-Methyl-3-heptanon).

3 Pyrolyse und Verbrennung

Grundsätzlich ist Pyrolyse als ein Prozess zu verstehen, dessen Verlauf und die zu erwartenden Endprodukte sehr stark von den jeweiligen Randbedingungen bestimmt werden. Unter Pyrolyse, dem wesentlichsten Schritt für die Freisetzung von brennbaren Gasen und Dämpfen beim Brennen fester Stoffe, ist die Zersetzung bei hohen Temperaturen (400 bis 700 °C) auch unter Sauerstoffausschluss zu verstehen. Bei dieser (thermischen) Spaltung chemischer Verbindungen wird durch hohe Temperaturen, d. h. mit der aus der „Umgebung“ resultierenden Wärme ein Bruch der chemischen Bindungen innerhalb der bei festen Stoffen in der Regel großen Moleküle erzwungen. Erfolgt die Pyrolyse infolge einer Wärmerückführung aus den Flammen einer ablaufenden Verbrennung, verbrennen die freiwerdenden Pyrolysegase direkt und tragen unmittelbar zur Ausbildung einer stabilen Verbrennung bei. Ein Teil der hierbei freiwerdenden Wärme wird durch konvektive Wärme und Strahlungswärme in Richtung Brandstoffoberfläche übertragen und bildet somit die Grundlage für einen Fortbestand des Pyrolysevorganges. Ist die Wärmerückführung zu gering, kommt der Pyrolysevorgang zum Erliegen und die Flammen können verlöschen. Im Zuge der Pyrolyse kommt es insbesondere bei nicht-schmelzbaren Feststoffen wie Holz zur Ausbildung einer Kohleschicht, die im weiteren Brandverlauf teilweise bis nahezu vollständig verbrennen kann.

Betrachtet wurde die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte bei der Pyrolyse von Holz bzw. ähnlichen Stoffen im Zuge von technischen Verfahren und bei Bränden unter Beteiligung von Holz. Insbesondere wurden die analytischen Nachweise von Pyrolyseprodukten betrachtet, wie sie sich bei

unterschiedlichen Hölzern unter verbrennungsähnlichen Pyrolysebedingungen bilden können und von Untersuchungen im Zusammenhang mit der Verwendung des Brandbeschleunigers Brennspritus und sich daraus entwickelnder Brände.

3.1 Pyrolyse als technisches Verfahren

Ganz allgemein gilt, dass bei technischen Pyrolyseprozessen von Abfallholz bzw. ähnlichen Naturstoffen insbesondere solche Randbedingungen wie Temperatur, Sauerstoffkonzentration, Feuchtigkeit, das Spektrum der eingesetzten Stoffe, pH-Wert u. a. maßgeblich für den Verlauf der Pyrolyse und die erhaltenen Endprodukte sind.

Hinsichtlich des Nachweises von Ethanol bzw. der im Spiritus enthaltenen Vergällungsmittel, MEK, MIPK und 5-Methyl-3-heptanon, ergeben sich in Auswertung der Ergebnisse von technischen Pyrolyseprozessen mit Holz folgende grundsätzliche Aussagen:

- Innerhalb einer Vielfalt von Verbindungen werden auch die Grundsubstanz des Brennspritus, das Ethanol, und das Vergällungsmittel, das MEK, gefunden
- In Abhängigkeit von dem gewählten Pyrolyseverfahren bewegen sich die Angaben für Ethanol in Höhe von 3,6 % und für MEK in Höhe von 0,9 % im Pyrolyseöl. Über das Vorhandensein von MIPK und 5-Methyl-3-heptanon wird in den ausgewerteten Quellen nicht berichtet.

3.2 Untersuchung von Pyrolyseprodukten beim Brand/Pyrolyseexperiment

Bisher wurden nur sehr wenige Untersuchungsergebnisse über den Zusammenhang Pyrolyseprodukte und Inhaltstoffe des Brennspritus bei dessen analytischen Nachweis als Brandbeschleuniger in der Literatur gefunden. Es war deshalb auch notwendig, solche Quellen auszuwerten, in denen vor allem die Pyrolysegasanalytik im Vordergrund stand und der explizite Zusammenhang zum Nachweis als Brandbeschleuniger keine Rolle spielte.

So wurde in (2) der Einfluss der Brandgutzusammensetzung und der Verbrennungsbedingungen auf die Entstehung mittel- und schwerflüchtiger organischer Braundrauchinhaltsstoffe untersucht, wobei mittels GC/MS u.a. MEK nachgewiesen wurde. Im Rahmen der Laboruntersuchungen (3) mit der Zielstellung einer Bestimmung der Bestandteile des Brennspritus wurden mehrere Holzarten pyrolysiert und beprobt. Hierbei wurden Holzspäne in einem offenen Vial mit der Bunsenbrennerflamme erhitzt, die Vial verschlossen und mittels SMPE (Solid Phase Micro Extraction - Festphasen-Mikroextraktion) beprobt. Die Proben wurden anschließend mittels eines GC/MS-Analysengerätes untersucht. Die unter Bezug auf den vorliegenden Erkenntnistand getroffene Vermutung wurde hinsichtlich des Nachweises des MEK bestätigt. Nicht nachgewiesen werden konnten weder das MIPK, das 5-Methyl-3-heptanon noch das Ethanol.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Qualifizierung von Halbleiter-Gassensoren für die Detektion spezifischer organischer Rauchgaskomponenten (4) wurden die Pyrolyseprodukte unterschiedlicher mittels GC/MS-Analytik untersucht wurden. Hierbei wurde u. a. bei Buchenholz sowohl das MEK als auch das MIPK gefunden, wobei sich der Nachweis von MIPK als grenzwertig darstellte. Bei Untersuchungen an Fichtenholz wurden die vorgenannten Substanzen nicht identifiziert. In (5) wird geschlussfolgert, dass die Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte im Wesentlichen eine Funktion der Holzart und der Pyrolysebedingungen ist. Hinsichtlich des Einfluss der Holzart wurde u. a. das Splint- und Kernholz der mitteleuropäischen (Wald)Kiefer (*Pinus silvestris* L.) untersucht. Hinsichtlich einer im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen interessierenden Wiederfindung der vorgenannten Brennspritusinhaltsstoffe kann festgestellt

werden, dass zwar u. a. das MIPK im Splintholz der Kiefer, in der Fichte und auch im Kernholz der Eiche nachgewiesen wurde. Gefunden wurde aber bei Kiefer das 3-Methyl-3-buten-2-on dass aber absolut nicht identisch mit dem MIPK ist. Beachtenswert ist aber die Tatsache, dass insbesondere das MIPK vorzugsweise bei Laubhölzern gefunden wurde. Wesentlich ist bei diesen Untersuchungen auch die Tatsache, dass die Pyrolyseprodukte aus dem Grenzbereich zwischen intaktem und pyrolysiertem Holz „abgesogen“ wurde, d. h. die Pyrolyseprodukte mussten die sicher stoffverändernd wirksame heiße Pyrolysekohleschicht nicht mehr passieren. Wie nachhaltig sich die Holzart bzw. die Zusammensetzung eines holzartigen Brandstoffs u.a. auf die betrachteten Spiritusbestandteile auswirkt, zeigt (6). In (7) wird über den Nachweis u. a. von **MIPK** bei Vegetationsversuchsbränden verwiesen, wobei als Brandstoff die Kiefer *Pinus pinea* L.– Mittelmeerkiefer, bestehend aus 20 Mass.-% Nadelmasse und 80 Mass.-% Holzmasse, eingesetzt wurden. Beim Vergleichsbrandstoff Weizenstroh wurde **kein** MIPK nachgewiesen. Auf den Einfluss der stark terpenhaltigen Nadelmasse wird nicht eingegangen. Berichtet wird weiterhin über den Einfluss der konkreten Gehölzspezies und ihr Wuchsstandort auf die Zusammensetzung der Inhaltsstoffe. Untersuchungen zum analytischen Nachweis von Vergällungsmitteln des Brennspiritus und von Ethanol im Zusammenhang mit Holzbränden (8) führten zu einem positiven Ergebnis. Hierbei wurden die in der Schweiz üblichen Rezepturen für vergällten Alkohol bestätigt, wobei insbesondere alle Vergällungsmittel identifiziert wurden. Untersuchungen (9) zum Abbrand von Kiefern- und Buchenholz nach Spiritusapplikation erbrachten im Ergebnis Ethanol und MEK. Der „Nichtnachweis“ von MIPK wird dem Effekt der „Überlagerungen“ durch andere Substanzen zugeschrieben.

Da die Reste von Brandbeschleunigern vor allem in der Feststoffmatrix der Brandrückstände gefunden werden, wäre die Kohlebildung beim Holz ebenfalls ausführlich zu behandeln, doch kann darauf aus Platzgründen nur kurz eingegangen werden. Grundsätzlich gilt, eine Vergleichbarkeit zwischen der Aktivkohle, die auch als Adsorbens für analytische Zwecke eingesetzt wird, und einer im Brand entstandenen Kohleschicht ist nicht vorhanden. Dies betrifft insbesondere die brandbedingte Beladung dieser begrenzt adsorptiv wirksamen Oberflächen im Vergleich zur chemisch reinen Aktivkohle. Dies bedeutet, dass die in der BUE-Literatur beschriebene „Rekondensation“ im Sinne eines adsorptiven Sammelns von Pyrolyseprodukten an verkohlten Brandstoffoberflächen nur bedingt richtig ist. Dies gilt umso mehr, da trotz Ablöschens eines Brandes in einem Raum die „bauliche Hülle“, d. h. die Oberfläche, nicht schlagartig abkühlt, um eine „Rekondensation“ zu ermöglichen.

4 Eigene Untersuchungen

Im Rahmen von Voruntersuchungen wurden Proben aus dem Brandrauch von Holzbränden auf Tenaxröhrchen genommen und mittels mobilem GC/MS EM 640 nach der am IdF Sachsen-Anhalt üblichen Standard-Einsatz-Methode untersucht. Neben der Probenahme aus dem Rauchgas wurden die verbleibenden Verbrennungsrückstände ebenfalls untersucht. Diese Rückstände wurden in mit Aluminium kaschierte Folienbeutel eingebracht und gasdicht verschlossen. Anschließend wurden die Asservate am LKA Sachsen-Anhalt mittels SPME beprobt und mittels GC/MS-Gerät untersucht.

Sowohl die Untersuchungen der Rauchgasproben und als auch die durchgeführten Analysen an den Brandrückständen erbrachten keinen Nachweis zu Ethanol, MEK sowie MIPK.

In einem zweiten Untersuchungsschritt wurden Brand-, Lösch- und Pyrolyseversuche an den ausgewählten Hölzern Buche, Eiche, Fichte und Kiefer gemäß nachfolgendem Programm durchgeführt und die Rückstände anschließend mittels

GC/MS untersucht (10). Für die Brand- und Pyrolyseversuche wurden Probestücke in den Abmessungen 15x15x100 mm eingesetzt. Die Hölzer waren über 2 Jahre an der Luft getrocknet. Die Brandversuche wurden unter Verwendung der vorgenannten Hölzer durchgeführt, wobei zum einen die Brandzündung mittels eines Propanbrenners erfolgte. Der Brand wurde nach Entwicklung eines Vollbrandes mittels Wasser gelöscht. Die Brandversuche erfolgten zum anderen unter Verwendung der vorgenannten Hölzer und einer Brandzündung nach Applikation von Brennspritus. Auch hier wurde der Brand nach Entwicklung eines Vollbrandes mittels Wasser gelöscht. Bei den Pyrolyseversuchen wurden jeweils drei Probestücke der vorgenannten Holzarten bei 300 sowie 500 °C in einem Muffelofen pyrolysiert und anschließend abgekühlt, wobei der Muffelofen zwischen den einzelnen Pyrolyseversuchen auf 1000 °C erhitzt wurde. Weiterhin wurden jeweils zwei unbenutzte Probestücke ebenfalls in mit Aluminium kaschierte Folienbeutel eingebracht und gasdicht verschlossen. In einem letzten Untersuchungsschritt wurden die Löschwasserrückstände, die sich nach dem Löschen der Versuchbrände ergaben, in analytisch reinen Behältern gesammelt und anschließend analysiert. Alle Brandproben wurden nach ihrer Abkühlung in mit Aluminium kaschierte Folienbeutel eingebracht und gasdicht verschlossen. Ihre Untersuchung erfolgte am LKA Sachsen-Anhalt mittels GC-MS, wobei ihre Beprobung nach o. g. Methodik erfolgte.

Als Adsorbens wurde die vorgenannte SPME-Faser (grau) eingesetzt, wobei die Probenahme durch Anstechen der Folienbeutel bzw. bei den Löschwasserrückständen der Gläserverschlüsse bei 70 °C nach einer Temperierungszeit von 30 Minuten erfolgt (Extraktion aus dem Probendampfraum). Die Aufgabe der Probe auf das Analysengerät kann auf Grund der hierbei einzuhaltenden Randbedingungen näherungsweise mit einer Direktaufgabe verglichen werden. Folgende Ergebnisse wurden gefunden:

- Im Ergebnis der Untersuchungen wurde festgestellt, dass im Asservat Brennspritus die Substanzen Ethanol (1), MEK (2), MIPK (3) und 5-Methyl-3-heptanon (4) enthalten waren.
- Im Asservat Buche (frisch geschnitten) wurde Ethanol analysiert.
- Die Analysen der Asservate Fichte und Eiche (frisch geschnitten) sowie die Asservate Fichte, Buche, Kiefer und Eiche aus den Brandversuchen mit Zündung durch einen Propanbrenner erbrachten hinsichtlich der Inhaltsstoffe des Brennspritus negative Befunde.
- In den Asservaten Fichte sowie Kiefer, auf die Brennspritus appliziert worden war, wurde Ethanol identifiziert. Darüber hinaus im Asservat Kiefer auch das 5-Methyl-3-heptanon.
- In den Asservaten Buche sowie Eiche, auf die Brennspritus appliziert worden war, wurden alle Inhaltsstoffe des Brennspritus nachgewiesen. Dies zeigte sich auch bei Wiederholungen.
- Die Asservate Buche und Fichte enthielten nach Applikation geringerer Mengen Brennspritus nur Spuren von Ethanol.
- Bei der Untersuchung des Löschwassers in Verbindung mit Buche wurden mit einer Einschränkung alle Inhaltsstoffe des Brennspritus gefunden. Die gilt mit Einschränkungen auch für die Fichte sowie die Kiefer, wobei hier das MIPK nicht gefunden wurde.
- Im Asservat Kiefer mit Propanbrenner gezündet wurden keine Brennspritus-inhaltsstoffe nachgewiesen.
- Alle anderen Asservate, insbesondere die der Pyrolyse ausgesetzten Hölzer, erbrachten negative Befunde.

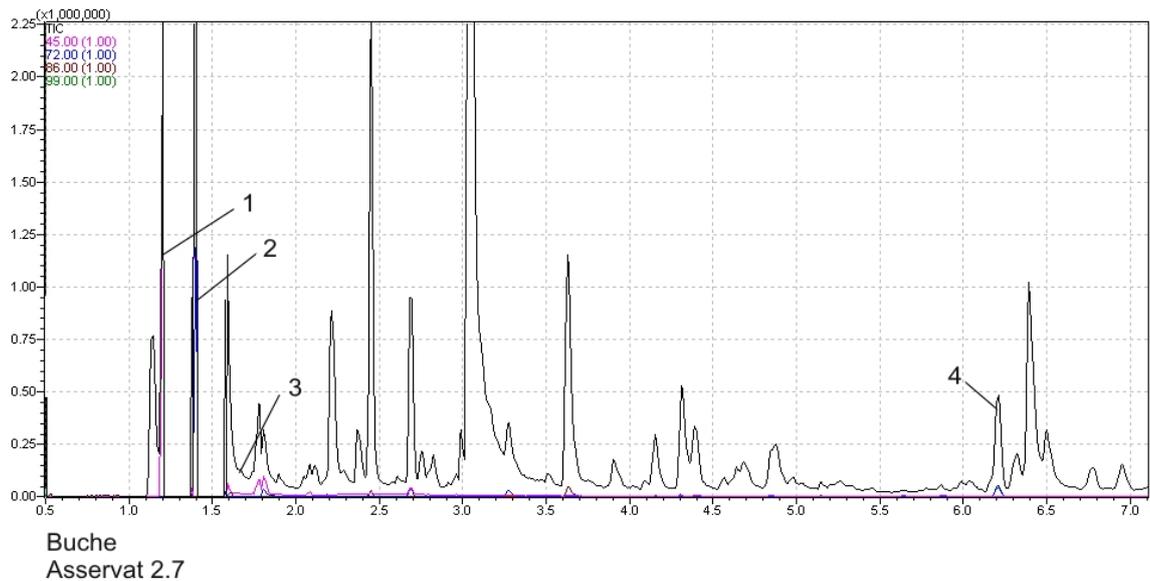


Abb. 1: Gaschromatogramm mit Nachweis von Ethanol (1), MEK (2), MIPK (3) und 5-Methyl-3-heptanon (4)

5 Grundlagen zum analytischen Nachweis eines Brandbeschleunigers

Hinsichtlich des analytischen Verfahrens der MS-Identifikation nach vorhergehender GC-Trennung muss ausgeführt werden, dass die Findung und zweifelsfrei sichere Identifikation vor allem auch Kenntnisse darüber verlangt, inwieweit auf der Grundlage der gesuchten chemischen Verbindung bestimmte Molekülbruchstücke entstehen können, die signifikant charakteristisch sind (Fragmentierung). So gilt es festzuhalten, dass der Nachweis von MIPK nur sicher ist, wenn die Fragmente mit der Massezahl 86 (ionisierte Ausgangsverbindung $[C_5H_{10}O]^+$) und 71 (durch eine bei dieser chemischen Struktur bevorzugt zu erwartende α -Spaltung und ein entstehendes Fragment $[C_4H_7O]^+$ - ist auf die primäre Abspaltung einer Methylgruppierung zurückzuführen) sowie zwei Fragmente mit der weniger spezifischen Massezahl 43 ($[C_3H_7]^+/[C_2H_3O]^+$) gefunden werden. Dieser Peak mit der Massezahl 43 tritt auch bei anderen Ketonen auf, bei denen sich bedingt durch ihre chemische Struktur das Fragment $[C_2H_3O]^+$ bilden kann. Sie erfolgt bei derartigen Ketonen immer neben der Carbonylgruppe (CO-Gruppe) und dem Kohlenwasserstoffrest (beim MIPK hier Isopropyl-Gruppe). Aber nur in Verbindung mit dem Fragment mit der Massezahl 71 ist dies eindeutig, denn die Massezahl 43 tritt, wie vorgenannt, auch bei anderen Ketonen auf, z. B. auch beim MEK. Genau so strukturabhängig wie die Fragmentierung bei den Ketonen verläuft diese bei den primären Alkoholen, wie dem, Ethanol. Die Fragmentierung erfolgt immer unter Bildung des wichtigsten Fragments mit der Massezahl 31, nämlich dem Fragment $CH_2=OH^+$. Fehlt dieses Fragment, liegt kein primärer Alkohol vor. Das LKA Sachsen-Anhalt bezieht sich bei seinen Wertungen nicht auf das Fragment mit der Massezahl 31.

Ein weitreichendes Problem ist die Festlegung einer zuverlässigen Methodik zur Probenahme. Gemäß Quelleauswertung wurde mit unterschiedlichsten Adsorbentien gearbeitet. So ist z. B. der Gebrauch von graphitierter Aktivkohle durchaus in den zurückliegenden Jahren eine gängige Methode gewesen. Graphitierte Kohle ist ein sehr universelles Adsorptionsmedium und bestens geeignet zur Adsorption von Brandgasen, da Verbindungen mit unterschiedlichster Polarität und Flüchtigkeit erfasst werden können. Selbst kleinste Mengen können angereichert und bestimmt werden. Dabei ist die Wiederfindungsrate hoch und die Reproduzierbarkeit gut. Aktivkohle hätte zwar eine noch höhere Adsorptions-

fähigkeit als graphitierte Kohle, wäre aber als Adsorbens weniger geeignet, da sich Brandgaskomponenten von diesem Adsorbens nicht so gut desorbieren lassen. Graphitierte Aktivkohle adsorbiert sauerstoffhaltige Verbindungen wie Ethanol aber auch andere polare Substanzen wie Aceton in einem solchen Maße, dass deren thermische Desorbierbarkeit bei für derartige Verbindungen günstigen Temperaturen hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität eher ungünstig ist. Die Stoffe können bei solchen Temperaturen nur eingeschränkt desorbiert werden und stehen somit nur im eingeschränkten Maße für die nachfolgende Analyse zur Verfügung. Das kann hinsichtlich des Ethanols bedeuten, dass Ethanol einerseits in den gesicherten Proben noch in Größenordnungen für eine analytische Nachweisführung vorhanden sein kann, andererseits kann es bedingt durch seine ungenügende Desorbierbarkeit nicht nachgewiesen werden. Diese Einschränkungen sind durch den Analytiker zwingend zu beachten. Mit der gegenwärtig stark verbreiteten SPME-Probenahme-technik steht nicht nur eine gut handhabbare Methodik sondern auch ein Vielzahl an Produkten zur Verfügung. Bei der Probenahme wird eine beschichtete Faser mit der Matrix in Kontakt gebracht. Der Analyt reichert sich hierbei nach den Gesetzmäßigkeiten der Verteilung und/oder Adsorption in der Schicht an. Man erreicht auf elegante Art eine saubere Trennung von Analyt und Matrix, die grundlegend für eine exakte Bestimmung des Analyten ist. Bei der Verwendung von anderen Adsorbentien stellt sich die Probenaufgabe teilweise als Problem hinsichtlich der thermischen Stabilität des Analyten bei hohen Temperaturen und wie vorgenannt der Desorbierbarkeit grundsätzlich dar. In diesem Zusammenhang ist mit der Mikrowellen-Thermodesorption auch eine erfolversprechende Technologie entwickelt worden. Im Gegensatz zu konventionellen Thermodesorbern, bei denen die thermische Energie direkt auf das Adsorptionsröhrchen gelangt, wird beim Mikrowellen-Thermodesorber die Energie ausschließlich auf das Packungsmaterial im Adsorptionsröhrchen übertragen. Dadurch bildet sich kein Temperaturgradient, weshalb keine Refokussierung (Kryofokussierung) erforderlich ist und direkt in die GC-Säule desorbiert werden kann. Darüber hinaus ist diese Form der Desorption äußerst schonend, weshalb auch thermisch weniger stabile Stoffe sehr gut untersucht werden können. Darüber hinaus können Desorptionszeit und Desorptionsenergie variiert bzw. entsprechend der zu untersuchenden Substanzen optimiert werden.

6 Ergebnisdiskussion

Ein anerkanntes und zuverlässiges Analysenverfahren zum Nachweis von flüssigen Brandbeschleunigern stellt die GC/MS-Analyse als eine Methode chromatographischer Verfahren dar, deren Grundansatz im bewussten „Auftrennen“ in verschiedenste Substanzen besteht und in Verbindung mit einem geeigneten Detektor einen Nachweis gestattet. Folgende Zielstellungen werden dabei verfolgt:

- Sind Rückstände brennbarer Flüssigkeiten (Brandbeschleunigungsmittel) nachweisbar?
- Um welche Flüssigkeit handelt es sich?
- Sind Individualmerkmale vorhanden, die weitere Aussagen, z. B. Materialvergleiche, ermöglichen?

Es besteht die Zielstellung, in Form der Erfassung eines Gesamtspektrums aller aus der Probe entsprechend der auf den Probenhintergrund abgestimmten Gerätefahrweise nachweisbaren Substanzen eine analytische „Vorbetrachtung“ durchzuführen, wobei in einem zweiten Schritt ein Nachweis von Individualmerkmalen erfolgt. Es macht ausdrücklich keinen Sinn, wenn für theoretisch mögliche Brandbeschleuniger signifikante Inhaltsstoffe nicht nachgewiesen werden können, diese Art Brandbeschleuniger analytisch weiter zu verfolgen. Die Methodik des analytischen Nachweises von Individualmerkmalen, sogenannter Fingerprints, entspricht genau der vorgenannten Zielstellung. Bei den brennbaren Flüssigkeiten handelt es sich überwiegend um Flüssigkeitsmischungen, die teilweise aus einer Vielzahl von

Einzelverbindungen bestehen können. Die bei der Untersuchung erzeugten Chromatogramme enthalten eine Vielzahl von Peaks, die durch Rauschen, Matrixeffekte und Pyrolyseverbindungen erhöht bzw. erniedrigt sein können. Eine Komponentenbestimmung durch allein durch einen Massenspektrenvergleich mit Bibliotheksspektren ist deshalb häufig nicht ausreichend für die Identifizierung einer brennbaren Flüssigkeit. Ist ein Nachweis möglich, dann besteht die wissenschaftliche Aufgabe darin, diesen Nachweis über Spektrenvergleiche abzusichern. Die Auswertung solcher Chromatogramme und die Zuordnung der Komponenten zu einem bestimmten Flüssigkeitsgemisch kann über die Peak-Muster-Erkennung, das Extracted Ion Profiling (EIP) und die Target Compound Chromatography (TCC) in Form einer „händischen“ Peak-Muster-Erkennung erfolgen. Bei der Peak-Muster-Erkennung werden die Retentionszeit-Abfolge und die relativen Intensitäten der Peaks in den Total-Ionen-Chromatogrammen einer GC/MS-Untersuchung durch visuellen Vergleich mit unter gleichen Konditionen aufgenommenen Chromatogramme von Vergleichssubstanzen ausgewertet. Die oftmals beim Nachweis des Brandbeschleunigers Spiritus vorgefundene Erwartung, dass das MIPK auch nachweisbar sein müsste, wenn das MEK, gefunden wurde, kann derzeit mit den während der brandbedingten Holzpyrolyse ablaufenden Reaktionen nicht erklärt werden. Den Nachweis von Ethanol und der vorgenannten Vergällungsmittel auf eine Anwesenheit von Anstrichstoffen zurückzuführen, für deren Verarbeitung das Lösungsmittel Brennspiritus verwendet wird, kann nur für Schellack gelten. Bei anderen Anstrichstoffen finden weder Spiritus noch seine Vergällungsmittel Verwendung. Weiterhin muss eingeschätzt werden, dass derzeit kein sicherer Nachweis über das brandbedingte Auftreten von MIPK bei reinen Holzbränden, abgesehen bei der Pyrolyse bestimmter Hölzer wie Buche, Kernholz der Eiche, Fichte und Splintholz der Kiefer (*Pinus sylvestris* L.) im Labormaßstab, vorliegt. In diesem Zusammenhang zu berücksichtigende Einflüsse solcher Faktoren wie Holzart (Kernholz, Splintholz), Stammhöhe, Baumspezies und damit im Zusammenhang stehende Unterschiede in Menge und Zusammensetzung der Holzinhaltstoffe wie Terpeninöle und Harzsäuren sind zu berücksichtigen, wenngleich hierzu noch zu wenige Untersuchungsergebnisse vorliegen. Das Auftreten von MIPK bei Bränden unter Beteiligung anderer, nichtholzartiger Brandstoffe kann nahezu sicher ausgeschlossen werden. Im Falle eines sich ergebenden Verdachts der Verwendung eines Brandbeschleunigers (Spurenbild, mehrere Brandentstehungsbereiche) ist eine Vorortuntersuchung angezeigt, weil allein bei einer ungeprüften Beprobung von Brandräumen, bei denen der Verdacht der Verwendung eines Brandbeschleunigers angezeigt ist, Fehler unterlaufen können. Dass bei der Festlegung der Beprobungsorte vorrangig eine Orientierung am Spurenbild erfolgt, ist normal. So bietet sich hierfür ein Abscannen der Brandräume mit einem Photoionisationsdetektor (PID) an. Auch kann ein Einsatz von Brandmittelspürhunden erfolgen, wobei bei dieser Variante vorausgesetzt werden muss, dass der eingesetzte Brandmittelspürhund auch auf den hier interessierenden Brennspiritus hinreichend konditioniert sein muss. Hier hat der Ermittler letztendlich zu entscheiden, durch eine Vielzahl von Proben in Verbindung zu einer möglichen Brandlegung an insbesondere mehreren voneinander getrennten Orten einen Nachweis zu erhalten. Im Übrigen muss von der kriminaltechnischen Praxis ausgegangen werden, dass nicht gezielt nach **den** sondern **einem** Brandbeschleuniger gesucht und auch analysiert wird.

Als interessant erwies sich die Feststellung, dass im gelagerten aber frisch angeschnittenen unbehandelten Buchenholz Ethanol nachgewiesen werden konnte. Zwar wurde zuerst eine Verschleppung von Brennspiritus bei der Probenahme vermutet, doch wurde bei drei zeitlich unabhängig voneinander genommenen Proben Ethanol nachgewiesen. Die Vergällungsmittel des Brennspiritus wurden nicht nachgewiesen. Eine Literaturrecherche ergab als Erklärung, dass mikrobielle Prozesse über Pilze, Bakterien in Verbindung mit bestimmten Enzymen

insbesondere zur Verstoffwechslung des Holzlignins führen, die auch bei **Fichte** aber **speziell bei Buche** zur Bildung von Ethanol führten (11).

7 Schlussfolgerungen

- Der Nachweis des Brandbeschleunigers Brennspritus gilt dann als sicher, wenn sowohl die Hauptkomponente Ethanol als auch die Vergällungsmittel MEK, MIPK und 5-Methyl-3-heptanon z. B. durch eine GC/MS-Analyse bestimmt werden konnten.
- Fehlt insbesondere die Hauptkomponente Ethanol kann ein Nachweis des Brandbeschleunigers Brennspritus dann noch angenommen werden, wenn die vorgenannten Komponenten MEK, MIPK und die weitere Vergällungskomponente im Brennspritus, das 5-Methyl-3-heptanon, sicher bestimmt wurden und für das Fehlen des Ethanols eine sachliche Begründung gegeben werden kann. Darüber hinaus ist eine ausreichende Begründung hinsichtlich möglicher Entstehungsmöglichkeiten zu geben, um z. B. bei bestimmten Holzarten das Freiwerden der nachzuweisenden Substanzen infolge Pyrolyse auszuschließen.
- Der alleinige Nachweis von MIPK ist nicht als ausreichend anzusehen, vor allem aus den vorgenannten Gründen und der Tatsache, dass sein quantitativer Anteil im Brandbeschleuniger Brennspritus sehr niedrig ist.
- Hinsichtlich eines gesicherten Nachweises erscheinen die Probenahmemethoden im Labor wie SPME (wie vorgenannt in Form spezieller Fasermaterialien für polare Substanzen) und Adsorbentien wie graphitierte Aktivkohle geeignet zu sein, wenn eine gute Desorbierbarkeit der zu bestimmenden Stoffe bei relativ niedrigen Desorptionstemperaturen garantiert ist.
- Hinsichtlich des Erreichens eines ausreichend sicheren Qualitätsstandard für den Nachweis des Brandbeschleunigers Brennspritus sind insbesondere die Methoden der Probenahme und Probenaufbereitung den aktuellen Standards anzupassen und z. B. durch Ringversuche zu verifizieren. Hierbei sind solche Einflüsse wie Holzart, Pyrolyse des Holzes im Brandfall, Vielfältigkeit der Brandstoffe in einem Brandraum u. a. zu berücksichtigen.
- Vor der eigentlichen Probenahme am Ereignisort ist das Absuchen der Brandorte mittels portabler Geräte wie PID bzw. durch speziell konditionierte Brandmittelspürhunde insbesondere bei Spurenbildern, die auf mehrere Brandentstehungsbereiche, den Ausschluss technischer Ursachen u. a. hinweisen, abzusichern.

Literatur

- (1) Branntweinsteuerverordnung vom 21. Januar 1994, BGBl I 1994, 104, Textnachweis ab: 29. 1.1994, Stand: Zuletzt geändert durch Art. 3 V v. 13. 9.2004, S. 2334
- (2) Bräutigam, A.: Einflüsse der Brandgutzusammensetzung und der Verbrennungsbedingungen auf die Entstehung mittel- und schwerflüchtiger organischer Braundrauchinhalstoffe. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2000
- (3) Wagner, W.: Untersuchungen zur Pyrolysegaszusammensetzung bei der Pyrolyse von Hölzern am LKA Thüringen - Persönliche Mitteilung
- (4) Eberheim, A.: Qualifizierung von Halbleiter-Gassensoren für die Detektion spezifischer organischer Rauchgaskomponenten, Inauguraldissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, 2003
- (5) Lingens, A.: Untersuchung des Abbrandes und der Brandgase ausgewählter Holzarten in Abhängigkeit vom chemischen und strukturellen Holzaufbau, Dissertation, TU München, 2003
- (6) Tsuchiya, Y.: Air quality problems inside a house following a fire. J. Fire Science, Vol 10 1992, S. 58 bis 71



- (7) Ciccioli et. al.: Determination of volatile organic compounds (VOC) emitted from biomass burning of Mediterranean vegetation species by GC-MS, Analytical Letters (2001), 34(6), 937-955.
- (8) Rochaix, VT.; Champod, C.; Lennard, C.: The detection and identification on denatured alcohol in fire debris samples. Institut de Police Scientifique et de Criminologie, University of Lausanne, Switzerland,
- (9) Wirts: Gutachtliche Stellungnahme zum Nachweis von Brandbeschleunigern auf Basis von Spiritus durch LKA PTU 31
- (10) Pflüger, G.; Steinbach, K.: Brandversuche und GC/MS-Untersuchungen von Holzproben zwecks Nachweis des Brandbeschleunigers Spiritus. Bericht, IdF und LKA Sachsen-Anhalt, März 2008
- (11) Maier, T.: Konservierung von Rundholz unter Sauerstoffabschluss – Folienkonservierung. Inauguraldissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br., 2005