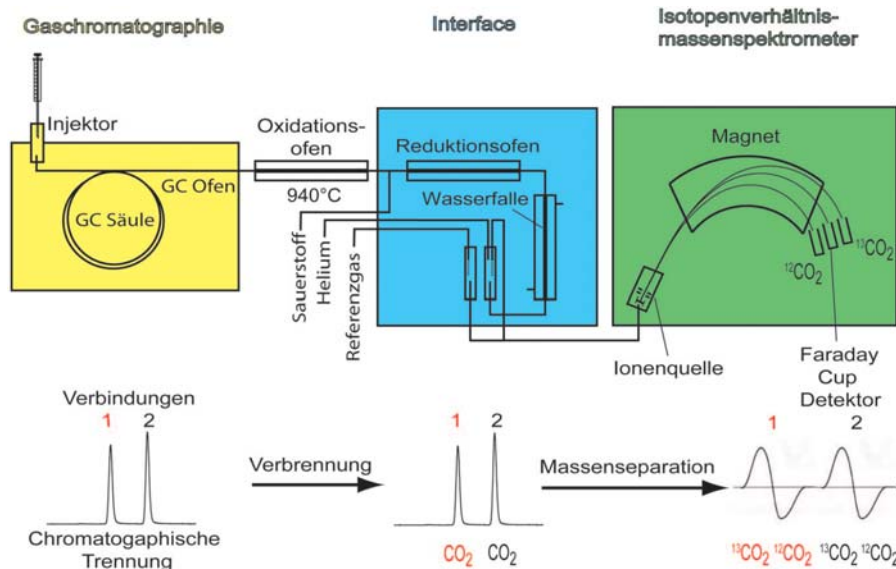


# Isotopenanalyse – ein neues Werkzeug in der Umweltanalytik

*Die substanzspezifische Isotopenanalytik ist vor allem aus zwei Bereichen bekannt: aus der Authentizitätskontrolle in der Lebensmittelüberwachung und aus der Dopinganalytik im Sport. Weniger bekannt sind die Anwendungen aus der Umweltanalytik – etwa bei der Altlastensanierung an Industriestandorten.*



**Abb. 1.**  
*Aufbau eines GC/  
IRMS-Systems für  
die substanz-  
spezifische  
Isotopenanalyse.*

● In der Geochemie ist die Analyse der Isotopenzusammensetzung flüssiger und fester Proben seit Jahrzehnten verbreitet, etwa um die Entstehung von Gesteinen zu untersuchen. Dabei wird die Probe in eine geeignete Form zur Messung überführt; dies sind bei den leichten Elementen Konversionsgase wie  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}$ , die mit der Isotopenmassenspektrometrie (IRMS) gemessen werden können.

### Isotopenanalyse von Einzelstoffen

● Deutlich jünger als Isotopenanalytik an Gesamtproben ist die Bestimmung der Isotopenzusammen-

setzung an Einzelstoffen nach direkter Kopplung mit Trennverfahren und kontinuierlicher Konversion zu den Messgasen (Abbildung 1). Den Verlust an Präzision im Vergleich zu den Standardverfahren machen ein erheblich besserer Probendurchsatz und der Informationsgewinn durch Messung der Einzelsubstanzen mehr als wett. Daher haben die Verfahren der substanzspezifischen Isotopenanalyse in den letzten zehn Jahren an Bedeutung gewonnen.<sup>1)</sup>

Bekannt ist dies vor allem in zwei Bereichen: bei der Authentizitätsprüfung von Lebensmitteln, hier dient die Isotopenanalytik z.B. zum Nachweis der Honigverfälschung,

und bei der Dopinganalytik im Sport. Diese Anwendung war im letzten Jahr durch einige spektakuläre Fälle, darunter den des Tour-de-France-Siegers Floyd Landis und den des Weltrekordhalters im 100-Meter-Lauf Justin Gatlin, Gegenstand der Diskussion. Beide Sportler wurden mit Isotopenanalytik des Testosteronmissbrauchs überführt.

Beide Fälle, Lebensmittel- und Dopinganalytik, nutzen, dass sich chemisch sonst gleiche Substanzen unterschiedlicher Herkunft in ihrer Isotopenzusammensetzung unterscheiden können (beispielsweise Zucker von C3- und C4-Pflanzen, die sich in ihrem Photosynthesemechanismus und so in ihrer Isotopenzusammensetzung unterscheiden, sowie körpereigenes und synthetisches Testosteron).

### Herkunftsunterscheidung

● Die Herkunftsunterscheidung anhand der Isotopenzusammensetzung wird auch für die Umweltanalytik immer wichtiger, denn sie bietet die Möglichkeit, Verursacher von punktuellen Kontaminationen zu identifizieren. Dies können beispielsweise zwei Industriebetriebe sein, die auf dem gleichen Areal ähnliche Schadstoffe freigesetzt haben. So ließen sich an einem deutschen

Industriestandort mindestens sieben verschiedene Emittenten für chlorierte Ethene ermitteln; neben der Isotopenzusammensetzung wurden für die Untersuchung hydrogeochemische Parameter und ein reaktives Stofftransportmodell herangezogen.<sup>2)</sup> In den USA ist die IRMS bereits eine wichtige Stütze eines neuen Wissenschaftszweiges, der Umweltforensik.<sup>3)</sup>

Regional und auch weltweit lassen sich Quellen von atmosphärischen Schadstoffen wie Spurengasen und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) identifizieren und anhand von Isotopenmassenbilanzen sogar budgetieren. Ein Beispiel: Die Budgetierung bekannter Quellen und Senken von Chlormethan ergibt ein globales Defizit von etwa 50% auf der Quellseite, das heißt, die Hälfte der Chlormethanquellen ist unbekannt. Atmosphärisches Chlormethan weist im globalen Durchschnitt einen  $\delta^{13}\text{C}$ -Gehalt von  $-36,7\text{‰}$  auf, und auch die durchschnittliche Isotopenzusammensetzung der wichtigsten Quellen ist bekannt. Anhand einer Kohlenstoff-Isotopenmassenbilanz lässt sich daher abschätzen, dass die fehlende Quelle im Mittel eine Isotopenzusammensetzung von circa  $-42\text{‰}$  aufweist. Kürzlich haben Harper et al.<sup>4)</sup> Pilze und Pflanzen identifiziert, die im Laufe der Biosynthese tatsächlich Chlormethan einer ähnlichen Isotopenzusammensetzung emittieren und deren Bedeutung als Quelle bisher offenbar unterschätzt wurde.

Bei der Untersuchung von PAK-Quellen in Umweltproben wurden Unterschiede zwischen Perylen und Naphthalin festgestellt. Für Naphthalin bestanden keine isotopischen Unterschiede zwischen Böden der gemäßigten Klimazone und tropischen Böden. Für Perylen war dies der Fall, und aufgrund der isotopischen Ähnlichkeit in tropischen Böden und Termitennestern wurde auf eine überwiegend biogene Bildung des Perylens geschlossen.<sup>5)</sup> Warum gerade Perylen biogen gebildet wird, ist noch unbekannt. →

## Schadstoffabbau charakterisieren und quantifizieren

● Besonders bei der Sanierung von Boden und Grundwasser an Altlasten und Altstandorten hat die Isoto-

penanalyse von Einzelstoffen in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen.

Immer häufiger werden bei der Altlastensanierung passive In-situ-Verfahren angewandt, da sie wirt-

### ● Die Isotopen-Nomenklatur

In der Isotopenmassenspektrometrie werden in aller Regel keine absoluten Gehalte der einzelnen Isotope angegeben, sondern die Verhältnisse von schwerem zu leichtem Isotop  $R_x$  (z. B.  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  oder  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  etc.) in einer Probe oder einer Verbindung. Um diese Verhältnisse über längere Zeiträume und zwischen Laboratorien vergleichbar zu machen, wird dieses Verhältnis auf einen internationalen Referenzstandard bezogen. Im Falle von Kohlenstoff ist das Referenzmaterial aus historischen Gründen Pee Dee Belemnite (PDB), ein Fossil aus der Kreidezeit. Bevor dieses Material erschöpft war, unternahm die Internationale Atomenergieorganisation erhebliche Anstrengungen, ein

synthetisches Material zu erzeugen, das in seiner Isotopenzusammensetzung dem ursprünglichen PDB gleicht. Dieses Material, auch Vienna PDB genannt, steht heute als primäre Referenz zur Verfügung, ebenso wie verschiedene Materialien für andere Elemente. Da die Unterschiede in der natürlichen Isotopenzusammensetzung des Referenzmaterials  $R_{reference}$  und der Probe  $R_x$  sehr klein sind, wird das Verhältnis beider Werte mit 1000 multipliziert und das Ergebnis in Promille angegeben. Dies führt zu der im Text verwendeten  $\delta$ -Nomenklatur:

$$\delta_x = \left( \frac{R_x - R_{reference}}{R_{reference}} \right) \cdot 1000$$

### ● Bioabbau und Rayleigh-Gleichung

Biochemische Prozesse wie der mikrobielle Abbau von Schadstoffen haben meist eine signifikante Verschiebung der Isotopenzusammensetzung von Edukt und Produkt zur Folge. Die chemischen Bindungen zwischen leichten Isotopen eines Elements (z. B.  $^{12}\text{C}$  oder  $^1\text{H}$ ) werden aufgrund geringerer Bindungsenergie leichter gespalten als die zwischen schweren Isotopen ( $^{13}\text{C}$  bzw.  $^2\text{H}$ , kinetischer Isotopeneffekt). Als Folge dieser Isotopenfraktionierung wird das neu gebildete Produkt isotopisch leichter, während sich die schweren Isotope im Laufe der Reaktion im Edukt anreichern. Anhand der Änderung der Isotopenverhältnisse lässt sich die Transformation von organischen Verbindungen in der Umwelt nachweisen und von Prozessen wie Verdünnung, Evapo-

ration und Sorption unterscheiden. In einigen Fällen ist auch die Quantifizierung möglich. In der Regel beschreibt die Rayleigh-Gleichung die kinetische Isotopenfraktionierung quantitativ:

$$1000 \ln \left( \frac{R_t}{R_0} \right) = \varepsilon \ln f$$

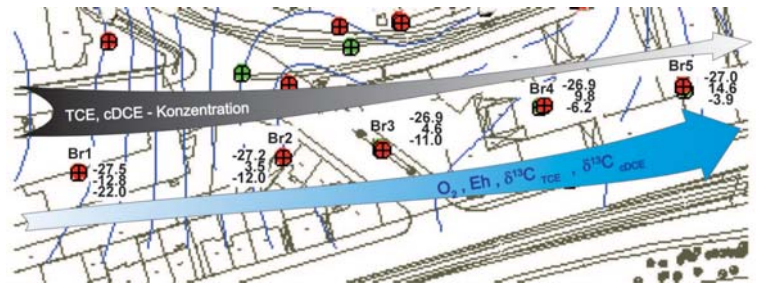
$f$  ist der Anteil der residualen Eduktfraktion,  $R_0$  und  $R_t$  stellen die Isotopenverhältnisse zum Zeitpunkt 0 bzw.  $t$  dar. Die Isotopenfraktionierung wird anhand des Anreicherungsfaktors  $\varepsilon$  in ‰ quantifiziert. Der so ermittelte Anreicherungsfaktor  $\varepsilon$  wird mit Anreicherungsfaktoren, die unter definierten Bedingungen im Laborexperiment ermittelt wurden, verglichen. Dies erlaubt Rückschlüsse auf die Art der Abbauprozesse sowie deren Effizienz.

schaftlicher sind und die Ressourcen effizienter nutzen als Verfahren, bei denen oft über lange Zeiträume kontaminiertes Wasser abgepumpt und ex situ behandelt wird. Unter In-situ-Verfahren versteht man Methoden, die Verunreinigungen direkt im Untergrund abbauen, entweder durch natürliche oder durch stimulierte Prozesse (etwa durch Zufuhr eines terminalen Elektronenakzeptors oder Einbau reaktiver Wände).

Oft ist ein schlüssiger Nachweis des In-situ-Abbaus jedoch schwierig. Eine genaue Kenntnis und Quantifizierung der im Untergrund ablaufenden Abbauprozesse ist jedoch unerlässlich, um den Erfolg einer Sanierung abschätzen zu können. Herkömmliche Ansätze basieren auf einer Massenbilanzierung der Schadstoffe und ihrer Abbauprodukte im Grundwasser. Im Feld lässt sich ein Schadstoffabbau durch eine Massenbilanzierung allerdings selten zuverlässig quantifizieren, bedingt durch lange Beobachtungszeiträume (je nach Schadstoff mehrere Jahre) und Heterogenitäten im Grundwasserleiter.<sup>6)</sup>

Eine Konzentrationsabnahme allein reicht als Nachweis nicht aus, da diese auch durch Prozesse, die den Schadstoff nicht beseitigen, wie Evaporation, Verdünnung und Sorption verursacht werden kann. Auch der Nachweis von Abbauprodukten im Grundwasser ist kein Beweis für einen Schadstoffabbau, da diese in erheblichen Mengen bereits im Ausgangsprodukt selbst vorhanden sein können.<sup>7)</sup> Hier kann die Isotopenanalyse von Einzelstoffen dazu dienen, Abbauprozesse zu quantifizieren und aufzuklären.<sup>8)</sup>

Abbildung 2 zeigt einen Kartenausschnitt des erwähnten Industriestandortes mit der örtlich begrenzten Schadstofffahne von einem der sieben Emittenten. Die Auswertung der im Feld ermittelten Konzentrations- und Isotopendaten mit der Rayleigh-Funktion (Abbildung 3) ergab einen Anreicherungsfaktor von  $-20,1\%$  für Trichlorethylen (TCE).<sup>2)</sup> Dieser ähnelt dem in einer Laborstudie ermittelten Faktor von  $-18,2\%$  (57% Abbau) bis  $-20,7\%$



(93% Abbau) bei der aeroben Umsetzung von TCE.<sup>9)</sup> Daher ist der Konzentrationsrückgang von TCE im Wesentlichen auf mikrobiellen, aeroben In-situ-Abbau zurückzuführen.

Das ebenfalls stark an  $^{13}\text{C}$  angereicherte *cis*-Dichlorethylen (*cis*-DCE) spricht für weitergehenden Abbau. Da in keiner der Messstellen Vinylchlorid (VC) gefunden wurde, ist davon auszugehen, dass der aerobe Abbau weiter zu Ethen, Ethan oder direkt zur Mineralisierung führt. Im Gegensatz dazu wird Perchlorethylen, das die etwa bei Br. 1 beginnende oxische Zone (Abbildung 2) erreicht hat, nicht weiter abgebaut. Der Konzentrationsrückgang ist hier ausschließlich durch Zustrom unbelasteten Wassers verursacht.

## Weitere Entwicklungen

Die niedrige Detektor-Sensitivität der verwendeten Instrumente beschränkt die Methode derzeit auf Proben mit Massenkonzentrationen im  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ -Bereich. In der Umweltanalytik ist es oft aber notwendig, in einem niedrigen Konzentrationsbereich die Isotopenzusammensetzungen von Einzelstoffen zu bestimmen. Daher zielen neue Arbeiten darauf, Anreicherungsmethoden aus der Konzentrationsanalytik auf die Isotopenanalytik zu übertragen.<sup>10,11)</sup> Dabei ist allerdings das Gesamtverfahren auf seine inhärente Isotopenfraktionierung für jede Verbindung zu validieren. Auch die Frage nach der Definition von konzentrationsbasierten Nachweisgrenzen in der

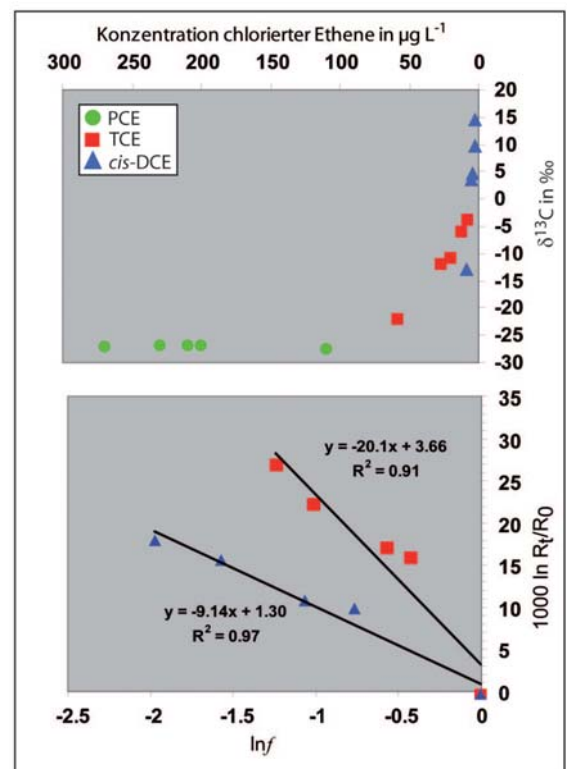


Abb. 2.  
**Schadstoffgehalte und geochemische Parameter entlang des Abstromprofils im kontaminierten Grundwasserleiter. Zusätzlich sind die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der einzelnen Verbindungen aufgeführt (von oben nach unten: PCE, TCE, cis-DCE in ‰ gegen VPDB).**

Isotopenanalytik stellt sich erst im Zuge dieser neuen Entwicklungen. Die Bestimmung der Isotopenzusammensetzung mehrerer Elemente („multidimensionale Isotopenanalytik“) ist besonders bei heterogenen Feldstandorten oft für eine eindeutige Interpretation hilfreich,<sup>12)</sup> wird bisher unter anderem aus Kostengründen aber noch kaum genutzt.

Kopplungen mit der Flüssigchromatographie hätten für nicht GC-gängige Verbindungen ein enormes Potential, nicht nur in der Umweltanalytik. Bisher verfügbar ist lediglich ein Interface zur Bestimmung der C-Isotopenzusammensetzung an hochkonzentrierten wässrigen Proben.<sup>13)</sup>

Torsten C. Schmidt, Maik A. Jochmann,  
Duisburg-Essen  
Michaela Blessing, Tübingen  
torsten.schmidt@uni-due.de

Abb. 3.  
**Im oberen Diagramm sind die Konzentrations- und Isotopendaten aller Verbindungen entlang des in Abbildung 2 dargestellten Grundwasserleiters aufgetragen. Im unteren Diagramm sind Konzentrations- und Isotopendaten für TCE und cis-DCE entlang des Abstrompfades entsprechend der Rayleigh-Gleichung aufgetragen. Die Steigung der Regressionsgeraden ergibt den Anreicherungsfaktor  $\epsilon$ .**

- 1) T. C. Schmidt, L. Zwank, M. Elsner, M. Berg, R. U. Meckenstock, S. B. Haderlein, *Anal. Bioanal. Chem.* 2004, 378, 283–300.
- 2) M. Blessing, S. B. Haderlein, T. C. Schmidt, unveröffentlicht.
- 3) R. D. Morrison, *Environmental Forensics: Principles and Applications*, CRC Press, Boca Raton, 2000.
- 4) D. B. Harper, R. M. Kalin, J. T. G. Hamilton, C. Lamb, *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, 3616–3619.
- 5) W. Wilcke, M. Krauss, W. Amelung, *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36, 3530–3535.
- 6) M. Schirmer, J. F. Barker, *Ground Water Monitor. Rem.* 1998, 18, 113–122.
- 7) L. Zwank, T. C. Schmidt, S. B. Haderlein, M. Berg, *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36, 2054–2059.
- 8) R. U. Meckenstock, B. Morasch, C. Griebler, H. H. Richnow, *J. Contam. Hydrol.* 2004, 75, 215–255.
- 9) J. A. C. Barth, G. Slater, C. Schuth, M. Bill, A. Downey, M. Larkin, R. M. Kalin, *Appl. Environ. Microbiol.* 2002, 68, 1728–1734.
- 10) L. Zwank, M. Berg, T. C. Schmidt, S. B. Haderlein, *Anal. Chem.* 2003, 75, 5575–5583.
- 11) M. A. Jochmann, M. Blessing, S. B. Haderlein, T. C. Schmidt, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2006, 20, 3639–3648.
- 12) L. Zwank, M. Berg, M. Elsner, T. C. Schmidt, S. B. Haderlein, R. P. Schwarzenbach, *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 1018–1029.
- 13) M. Krummen, A. W. Hilker, D. Juchelka, A. Duhr, H. J. Schluter, R. Pesch, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2004, 18, 2260–2266.