

Beitrag zum Vortrag:

„Das Problem der kleinen Mengen – Auswirkung auf Training und Qualifizierung“

Fallbeispiel Überprüfung von Luftproben aus Fracht mittels Spürhund

Christopher Becher, Markus Holtmann, Ramona Makarow, Philine Hepperle, Prof. Dr. Peter Kaul, Dr. Stephan Convent

1 Einleitung

Die Kontrolle von Fracht auf Explosivstoffe durch eine Überprüfung von zuvor entnommenen Luftproben durch Spürhunde (auch bekannt als REST-Verfahren; engl.: „*Remote Explosive Scent Tracing*“) unterscheidet sich deutlich vom herkömmlichen Kontrollprozess mit Spürhunden. Beide Verfahren sind unter festgelegten Bedingungen auf europäischer Ebene zur Kontrolle von Luftfracht zugelassen. Ziel der im nachfolgenden dargestellten Versuche ist es, einen Eindruck von den Unterschieden im Prozess zu erhalten. In diesem Dokument wird jedoch nicht auf den Kontrollprozess als solches eingegangen, sondern die Durchführung der Tests und ihre Ergebnisse vorgestellt und diskutiert.

Es werden Luftproben an Fracht oder Fahrzeugen mit eingebrachten Explosivstoffen genommen, um diese Sprengstoffspürhunden für eine Bewertung bereitzustellen. Seitens der Hochschule werden im begrenzten Umfang instrumentell-analytische Referenzmessungen durchgeführt. Die Versuche mit den Hunden erfolgen in wechselseitiger Abstimmung. Explosivstoffe, Testobjekte und Spürhundeteams werden durch die Luftfrachtsicherheit Service GmbH (LFS) zur Verfügung gestellt. Die Ergebnisse dieses Fallbeispiels werden vorgestellt und diskutiert.

2 Durchführung

Zur besseren Verständlichkeit der Ergebnisse wird in diesem Kapitel das Testobjekt (Kapitel 2.1) und der Versuchsprozess bestehend aus Probenahme (Kapitel 2.2), Spürhundearbeit (Kapitel 2.4) und instrumentell-analytischer Referenzmessungen (Kapitel 2.5) inklusive deren Bewertung (Kapitel 2.3) genauer beschrieben.

2.1 Testobjekte

Es werden Luftproben auf Filtern von der Umgebung, sowie von einem Testfahrzeug genommen. Das Testfahrzeug weist dabei wechselnde Beladung auf:

- a. Palletten mit kommerzieller Fracht
- b. Palletten mit kommerzieller Fracht und 1 kg Semtex 1A
- c. Leeres Fahrzeug mit einer 480 g TNT Boosterladung

Das Testfahrzeug sowie die Position der eingebrachten Explosivstoffe sind dargestellt.



Abbildung 1: Links: Testfahrzeug bei laufender Luftprobenahme; Mitte: 1 kg Semtex 1A eingebracht hinter dem rechten Radkasten des Fahrzeugs zusammen mit Beiladung auf Paletten; rechts: TNT-Boosterladung (480 g) eingebracht an der Wand zur Fahrerkabine ohne zusätzliche Beiladung (Quelle: HBR).

Darüber hinaus werden Luftproben unmittelbar oberhalb des Gasraumes von loseem, unverpacktem TNT entnommen sowie Filter mit in Lösungsmittel gelöstem TNT definiert kontaminiert.

2.2 Probenahme

Als Filter werden flache Edstahlgewebe mit Tenax® TA Beschichtung sowie Papierfilter des Sprengstoffspurendetektors Ionscan 500 DT genutzt.

Die Edstahlfiler wurden im Rahmen des EU-Projektes C-BORD (BES-09-2014: Supply Chain Security topic 2: *Technologies for inspections of large volume freight, grant agreement no: 653323*) für die Anreicherung von Emissionen aus Explosivstoffen und Drogen entwickelt. Die Luftprobenahme erfolgt mit dem für das genannte Projekt entwickelten Probenahmesystem.



Abbildung 2: C-BORD Messwagen bei der Luftprobenahme aus einem See-Container (Quelle: H-BRS).

Die Probenahmedauer beträgt jeweils 10 min bei einem Volumenstrom von 100 L/min.

Es werden in unmittelbarer Nähe der Explosivstoffe sowie an den Objekten selbst Wischproben mit Acetonitril/Wasser (50/50) befeuchteten Polyurethan-Wischern genommen. Bei der Wischprobenahme wird in etwa eine Fläche von 10 x 10 cm (100 cm²)

beprob. Unter Laborbedingungen werden mit den lösungsmittelfeuchten Polyurethanwischern (PU-Wischer) bei glatten, nicht saugenden Oberflächen Wiederfindungsraten von circa 60 % bezogen auf die Ursprungskontamination auf der Oberfläche erzielt.

2.3 Bewertung der Luftprobenahmen

Bewertung durch Spürhunde:

Die auf den beschichteten Stahlgewebefiltern angereicherten Luftproben werden Sprengstoffspürhunden zusammen mit Verleitungen in einer Differenzierungsstrecke zur Bewertung angeboten.



Abbildung 3: Differenzierungsstrecke aus Kalksandsteinen. Die zu bewertenden Proben befinden sich im Loch in der Mitte der Steine (Quelle: HBRs).

Die Bewertung durch die Hunde erfolgt teilweise „Single-Blind“. Das bedeutet: Dem Spürhundeteam ist die Lage der mutmaßlich sprengstoffhaltigen Filterprobe und der Verleitungen nicht bekannt. Der Versuchsbeobachter kennt hingegen die Lage der mutmaßlich sprengstoffhaltigen Probe.

Der Versuchsbeobachter beobachtet die Bewertung der Differenzierungsstrecke aus mehreren Metern Abstand. Das Ergebnis der Bewertung durch den Spürhund (Anzeige/keine Anzeige) wird nur durch den Hundeführer festgestellt. Manche Hundeführer führen mehr als einem Hund. Da die Prüfstrecke zwischen den Durchläufen nicht verändert wird, ist für die zweiten Durchgänge des Hundeführers mit einem anderen Hund die Bedingungen des „Single-Blind“ nicht mehr gegeben.

2.4 Beschreibung der Spürhunde

Alle eingesetzten Hunde (5 Malinois, 1 Deutscher Schäferhund, 1 unbekannt; Alter: 2,5 - 8 Jahre) sind als freilaufende Sprengstoffspürhunde ausgebildet. 4 der Hunde verfügten

über eine zum Zeitpunkt der Versuche gültige Zulassung als Sprengstoffspürhund für die Kontrolle von Luftfracht.

Alle eingesetzten Hunde sind mit der Arbeit an einer Differenzierungsstrecke vertraut. Zu Beginn eines jeden Versuchstages wird die grundsätzliche Einsatzfähigkeit der Spürhunde mit einer in einer Differenzierungsstrecke eingebrachten Explosivstoffprobe (Semtex 1A) überprüft. Dabei gelten die in Abschnitt 2.3 genannten eingeschränkten „Single-Blind“ Bedingungen. Der Explosivstoff wird durch einen der Hundeführer zur Verfügung gestellt.

2.5 Instrumentell-analytische Untersuchung der PU-Wischer und einzelner Stahlgewebefilter

Wischer aus Polyurethan („PU-Wischer“) werden mit 3 mL, Stahlgewebefilter mit 6 mL Acetonitril/Wasser-Gemisch (50/50) für 15 min im Ultraschallbad extrahiert. Die Extrakte werden anschließend jeweils mit einem 0,45 µm Nylon Spritzenvorsatzfilter filtriert, in 1,5 mL-Analysenvials überführt und mittels LC-MSⁿ analysiert.

3 Ergebnisse

Im nachfolgenden werden die Ergebnisse der einzelnen Versuchstage (1 – 2) in den Kapiteln 3.1 und 3.2 dargestellt.

3.1 Erster Versuchstag 1 (11. Juli 2018):

- a. Erkennungstest mit 1 kg Semtex 1A versteckt in einer Lagerhalle zwischen Frachtgut. Anzeigen des Versuchsdurchgangs:

Richtig-positiv: 5/6 Hunden
Falsch-positiv: 0/6 Hunden
Falsch-negativ: 1/6 Hunden

Das Semtex 1A wurde für die Versuche frisch beschafft und wird nachfolgend in das Testfahrzeug eingebracht. Da diese spezielle Probe den Hunden noch nicht bekannt ist, wird überprüft, ob die Hunde eventuell z.B. aufgrund von produktionsbedingten Schwankungen in der Zusammensetzung Schwierigkeiten mit der Detektion dieser Probe haben.

- b. Erkennungstest mit 10 g Semtex 1A zusammen mit 4 Verleitungen in offenen Rollrandgläsern versteckt in einer Lagerhalle zwischen Frachtgut. Anzeigen des Durchgangs:

Richtig-positiv: 7/6 Hunden
Falsch-positiv: 1/7 Hunden
Falsch-negativ: 0/7 Hunden

Die falsch-positive Anzeige erfolgt mit einem Team, bei dem der Hundeführer aufgrund eines vorherigen richtigen Durchgangs mit einem anderen Hund die Lage des Explosivstoffes bekannt war. Dennoch kam es zu falsch-positiven Anzeigen bei unterschiedlichen Positionen mit Verleitungen.

- c. Bewertung Luftfilter aus Transporter mit 1 kg Semtex 1A. Die Einwirkzeit im Transporter mit Beiladung beträgt 2 h 10 min bei 20 – 25 °C. Die Bewertung erfolgte in einer Differenzierungsstrecke mit 6 Positionen aus Kalksandsteinen. Die Differenzierungsstrecke enthält 4 Verleitungen bestehend aus Stahlgewebefiltern nach Probenahme an der Fracht in der Umgebung bzw. nach Handhabung durch Hundeführer.

Richtig-positiv: 0/7 Hunden
Falsch-positiv: 0/7 Hunden
Falsch-negativ: 7/7 Hunden

Teilweise zeigen die Hunde verstärktes Interesse an einzelnen Proben, obwohl es zu keiner Anzeige kommt. Dabei ruft eine Verleitung bei zwei, die eigentliche Probe nur bei einem Hund besonderes Interesse hervor.

- d. Instrumentell-analytische Untersuchung der Luftprobe auf Stahlgewebefilter nach 2 h 30 min Einwirkzeit, sowie der Wischproben von
- Seitenwand des Fahrzeugs Innen, circa 1 – 10 cm oberhalb des Explosivstoffes
 - Alufolie circa 1 – 10 cm neben Explosivstoff
 - primäre Kunststofffolienverpackung des Explosivstoffes.

Luftfilter: < Nachweisgrenze
Fahrzeug: < Nachweisgrenze
Alufolie: < Nachweisgrenze
Primäre Verpackung: 6 ng (Nanogramm)

3.2 Zweiter Versuchstag (12. Juli 2018)

- a. Erkennungstest mit 10 g Semtex 1A zusammen mit 4 Verleitungen. Differenzierungsstrecke (versteckt unter Holzschubladen).

Richtig-positiv: 5/7
Falsch-positiv: 2/7
Falsch-negativ: 0/7

Die falsch-positiven Anzeigen erfolgen beide bei einem persönlichen Gegenstand des jeweiligen Hundeführers. Erneutes Ansetzen des Hundes führt zu einer richtigen Anzeige. Die richtigen Anzeigen werden aber nicht gewertet.

- b. Bewertung der Luftfilter aus Transporter nach Beladung mit 480 g TNT-Booster. Die Einwirkzeit im Transporter ohne Beiladung beträgt circa 16 h bei 15 - 25 °C. Die Bewertung durch die Spürhunde erfolgt erneut in einer Differenzierungsstrecke (6 Positionen) aus Kalksandsteinen. Die Differenzierungsstrecke enthält 4 Verleitungen bestehend aus Stahlgewebefiltern nach Probenahme an der Fracht in der Umgebung bzw. nach Handhabung durch Hundeführer.

Richtig-positiv: 0/7
Falsch-positiv: 0/7
Falsch-negativ: 7/7

- c. Instrumentell-analytische Untersuchung der Luftprobe auf Stahlgewebefilter nach 16 h Einwirkzeit, sowie der Wischproben von
- Seitenwand Fahrzeug innen, circa 1 – 10 cm oberhalb des Explosivstoffes
 - Alufolie circa 1 – 10 cm neben Explosivstoff
 - Kunststoffhülle des Boosters.

Luftfilter: < Nachweisgrenze
Fahrzeug: < Nachweisgrenze
Alufolie: < 6 ng TNT
Kunststoffhülle: TNT: 13 ng, PETN: 228 ng, HMX: 9 ng, RDX: 24 ng

4 Diskussion

Versteckte Explosivstoffe oder in einer Differenzierungsstrecke eingebrachte Explosivstoffe im Gramm-Bereich wurden von den Spürhunden beim direkten Absuchen überwiegend gefunden. Luftproben von in einem Transporter eingebrachten Strengstoffen wurden hingegen von den Spürhunden nicht erkannt.

Hierfür kommt eine Reihe von Gründen in Frage. So wurden die Hunde zuvor ausschließlich mit losen Explosivstoffen, jedoch nicht auf Sprengstoffspuren ausgebildet. Tatsächlich wurde bei mindestens einem Hund die Anzeige von Sprengstoffrückständen an älteren Ablageorten abtrainiert. Das Training der Hunde war daher eventuell ungeeignet für die Detektionsanforderung. Die für die Überprüfung der Filter genutzten Versuchsanordnungen waren hingegen für die Spürhunde nicht gänzlich ungewohnt.

Auf den Luftfiltern kann auch mittels Flüssigchromatographie-Tandem-Massenspektrometrie keine Explosivstoffspuren nachgewiesen werden. Dies kann an einer unzureichenden Luftprobenahme bzw. Anreicherung auf dem Filter liegen. Jedoch konnten nach Ablauf der Einwirkzeit auch in unmittelbarer Nähe zum versteckten Explosivstoff nur in einem Fall eine nicht quantifizierbare Sprengstoffspur nachgewiesen werden. Eine handhabungsbedingte Verunreinigung kann hier jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Allgemein ist das Abdampfverhalten und die Konzentration der relevanten Stoffe in der Gasphase von einer Vielzahl von Faktoren abhängig. Beispielsweise:

- Art des Stoffes
 - o Dampfdruck des Stoffes
- Menge
- Verpackung
 - o Art der Verpackung(en)
 - o Sorgfalt des Verpackenden
- Weitere Ladung
 - o Sorptive Eigenschaften der zusätzlichen Ladung
 - o Menge und damit einhergehend: Verringerung des freien Luftvolumens im Frachtobjekt und Einschränkung der freien Luftzirkulation
- Frachtobjekt
 - o Größe des Frachtobjektes (freies Luftvolumen, Menge an zusätzlicher Fracht)
 - o Art des Frachtobjektes (Geometrie, Luftwechselrate mit der Umgebung)
- Position des versteckten Ziel-Materials zum Punkt der Probennahme
- Transportbedingungen
 - o Temperatur
 - o Vibrationen
 - o Einwirkdauer

Der kumulative Effekt dieser Faktoren kann gegenwärtig nur sehr begrenzt vorhergesagt werden, beeinflussen aber die Gasphasenkonzentration eines versteckten Zielstoffes im

Frachtraum über viele Größenordnungen (Nacson, 2012) (Mora, 2013) (Hargather & al., 2011) (SEDET, 2012) (Bethke, Goedecke, & Jahnke, 2012). Insgesamt stehen hierzu kaum experimentelle Daten zur Verfügung. Für Sprengstoffe und Drogen wurde von Gasphasenkonzentration im 0,01 ppq (*parts per quadrillion*) bis ppm (*parts per million*) Bereich berichtet (Dr. F. Aberl, R. Zimmermann, S. Diehl) (Mora, 2013) (SEDET, 2012) (R. G. Ewing, 2013).

Die aufgeführten Literaturdaten deuten darauf hin, dass die Konzentrationen der versteckten Explosivstoffe auch zu niedrig für einen Nachweis mit dem genutzten LC-MS-Verfahren gewesen sein könnten.

5 Ausblick

Das Fallbeispiel und die verfügbaren Literaturdaten zeigen die großen Herausforderungen, denen ein REST-basiertes Verfahren gegenübersteht. Dabei ist zu berücksichtigen, dass Spürhunde in diesem Spurenbereich auch zuverlässig, zum Beispiel unter Vermeidung irreführender Querkontaminationen, ausgebildet und überprüft werden müssen.

Wünschenswert für die Zukunft wäre die Festlegung definierter Prüfscenarien und die systematische Untersuchung der Leistungsgrenze REST-basierter Verfahren mit speziell für das Verfahren ausgebildeten Hunden.

6 Verweise

Bethke, J., Goedecke, T., & Jahnke, W. (Feb. 2012). Permeation Through Plastic Dangerous Goods Packaging During Transport in Freight Containers - Detection of Potentially Explosive Mixtures in Containers under Normal Conditions of Carriage. *Packaging Technology and Science*, Vol. 26, S. 1-15.

Dr. F. Aberl, R. Zimmermann, S. Diehl. (kein Datum). *DrugCon - evaluation results under near field conditions*, *Securetec*.

Hargather, M. J., & al., e. (May 2011). The internal Aerodynamics of Cargo Containers for Trace Chemical Sampling and Detection. *IEEE Sensors Journal*, Vol. 11, No. 5, S. 1184-1193.

Mora, G. (2013). A New Theory on Vapour Detection. *2nd EUCDE "Closing the Gap"*.

Nacson, S. (2012). Particles and Vapour sampling of Explosives in Vehicles, Pallets and ULD-3 Air Cargo Container. *4th Annual Workshop on Trace Explosives Detection*.

R. G. Ewing, M. J. (2013). The vapour pressure of explosives. *trends in Analytical Chemistry*, S. Vol. 42; p. 36-48.

SEDET. (2012). *Drug collection test in Dutch Customs*.