DIN EN 15522-2:2025-07 (D)

Identifizierung von Ölverschmutzungen - Mineralöl und verwandte Produkte - Teil 2: Analytische Methodik und Interpretation der Ergebnisse, basierend auf GC-FID- und GC-MS-Analysen bei niedriger Auflösung; Deutsche Fassung EN 15522-2:2023+A1:2025

Inhalt

Seite

Europäisches Vorwort ... 18

Einleitung ... 20

1 Anwendungsbereich ... 23

2 Normative Verweisungen ... 23

3 Begriffe und Abkürzungen ... 24
3.1 Allgemeines ... 24
3.2 Vergleich von Proben ... 26
3.3 Abkürzungen ... 27

4 Strategie zur Identifizierung der Quellen von Ölverschmutzungen ... 28
4.1 Allgemeines ... 28
4.2 Grundlage für zuverlässige Schlussfolgerungen – Numerische Vergleiche ... 28

5 Allgemeine Laboratoriumsanweisungen ... 30
5.1 Probenahme und Probenvorbereitung ... 30
5.2 GC-FID- und GC-MS-Analyse ... 30
5.3 Schlussfolgerungen und Berichterstattung ... 32

6 Probenvorbereitung ... 32
6.1 Allgemeines ... 32
6.2 Visuelle Untersuchung und Beschreibung von Proben ... 32
6.3 Vorbereitung ... 33
6.3.1 Probenlagerung ... 33
6.3.2 Wasserproben ... 34
6.3.3 Ölproben von einem Ethylentetrafluorethylen(ETFE)-Netz ... 35
6.3.4 Dickflüssiges Öl und emulgierte Ölproben ... 35
6.3.5 Teerklumpen und emulgierte Klumpen ... 35
6.3.6 Proben von verölten Vögeln, Fischen und anderen Tieren sowie aus der Vegetation ... 35
6.3.7 Sediment ... 36
6.4 Aufreinigung der Proben ... 36
6.4.1 Allgemeines ... 36
6.4.2 Entfernung von Partikeln ... 36
6.4.3 Fällung von Asphaltenen ... 38
6.4.4 Aufreinigung von biogenen Materialien über eine Aluminiumoxid-Säule ... 38
6.4.5 Aufreinigung über eine Silicagel- oder Florisil®-Säule ... 38
6.5 Empfohlene Injektionskonzentration ... 39

7 Charakterisierung und Bewertung der Analysedaten ... 40
7.1 Allgemeines ... 40
7.2 Charakterisierung mittels GC-FID — Stufe 1 ... 41
7.2.1 Allgemeines ... 41
7.2.2 Bewertung des Einflusses der Alterung auf den Vergleich von Proben ... 42
7.2.3 Verhältnisse acyclischer Isoprenoide — Stufe 1.2 ... 45
7.2.4 Kriterien für Stufe 1 ... 46
7.2.5 Schlussfolgerungen für Stufe 1 ... 46

7.3 Charakterisierung mittels GC-MS — Stufe 2 ... 46
7.3.1 Allgemeines ... 46
7.3.2 Visuelle Begutachtung und allgemeine Charakterisierung — Stufe 2.1 ... 47
7.3.3 Aufbereitung der GC-MS-Ergebnisse — Stufe 2.2 ... 47
7.4 Aufbereitung der Ergebnisse unter Anwendung des MS-PW-Plots — Stufe 2.2 ... 48
7.4.1 Allgemeines ... 48
7.4.2 PW-Plot-Berechnungen ... 48
7.4.3 Bewertung der Variabilität der Analyse und Peakintegration ... 49
7.4.4 Bewertung der Alterung ... 50
7.5 Aufbereitung der Ergebnisse unter Verwendung diagnostischer Verhältnisse — Stufe 2.2 ... 52
7.5.1 Allgemeines ... 52
7.5.2 Berechnung diagnostischer Verhältnisse ... 53
7.5.3 Normative diagnostische Verhältnisse ... 53
7.5.4 Analysefehler ... 58
7.5.5 Übereinstimmungskriterium für Verhältnisse ... 59
7.5.6 Kriterien für die Auswahl, den Ausschluss und die Bewertung diagnostischer Verhältnisse ... 60
7.6 Schlussfolgerungen ... 64

8 Berichterstattung ... 66
8.1 Allgemeines ... 66
8.2 Interne Dokumentation — technischer Bericht ... 66
8.3 Identifizierungsbericht — zusammenfassender Bericht ... 67

9 Qualitätssicherung ... 68

Anhang A (normativ) GC-FID-Analyse ... 69
A.1 Allgemeines ... 69
A.2 Analysestandards für GC-FID-Analysen ... 69
A.2.1 N-Alkane ... 69
A.2.2 Injektionskonzentration für die GC-FID des Standards ... 70
A.2.3 Lagerung von häufig verwendeten Standardlösungen ... 70
A.3 Vorgeschlagene gerätetechnische Bedingungen ... 70
A.4 Maßnahmen zur Verbesserung und Verifizierung der Genauigkeit des Verfahrens — GC-FID ... 71
A.4.1 Massendiskriminierung ... 71
A.4.2 Säulenauflösung ... 72
A.4.3 Linearität ... 74
A.4.4 Mittlere Konzentration ... 75
A.4.5 Varianz ... 75
A.4.6 GC-FID-Sequenz ... 75

Anhang B (normativ) GC-MS-Analyse ... 77
B.1 Allgemeines ... 77
B.2 Analysestandards für GC-MS-Analysen ... 78
B.2.1 Allgemeines ... 78
B.2.2 Bei jeder Sequenz zu verwendendes Rohöl ... 78
B.2.3 Ölmischung ... 78
B.2.4 Analysestandards für PAK-Homologe ... 79
B.2.5 FAME ... 79
B.2.6 Lagerung von häufig verwendeten Standardlösungen ... 79
B.3 Vorgeschlagene gerätetechnische Bedingungen ... 79
B.3.1 GC-Bedingungen für den Austausch von Analyseergebnissen ... 79
B.3.2 GC-MS-Bedingungen für die Analyse mit vollständiger Abtastung ... 82
B.3.3 MS-Vorbereitung für die Analyse mit selektiver Ionenregistrierung (SIM) ... 83
B.4 Maßnahmen zur Verbesserung und Verifizierung der Genauigkeit des GC-MS-Verfahrens ... 84
B.4.1 Relative Retentionszeit ... 84
B.4.2 Massendiskriminierung ... 84
B.4.3 Peaksymmetrie und Säulenauflösung ... 84
B.4.4 Muster ... 85

B.4.5 Linearität ... 85
B.4.6 Mittlere Konzentration ... 85
B.4.7 Varianz ... 86
B.4.8 Probenanalyse mit GC-MS ... 86

Anhang C (informativ) Angaben zur Präzision ... 87
C.1 Allgemeines ... 87
C.2 Präzision des MS-PW-Plots ... 87
C.3 Präzision des Verhältnisvergleichs ... 88
C.4 Vergleichbarkeit ... 90
C.5 Auswirkung der Art des Verhältnisses auf die RSD ... 91
C.6 Beispiel für die Berechnung von Paar-Verhältnissen in Excel® ... 92
C.7 Berechnung der Verdunstungslinie für den MS-PW-Plot in Excel® ... 93

Anhang D (normativ) Bewertende Berichterstattung unter Anwendung von Übereinstimmungsfestlegungen oder Wahrscheinlichkeitsverhältnissen ... 95
D.1 Allgemeines ... 95
D.2 Übereinstimmungsfestlegungen ... 95
D.3 Wahrscheinlichkeitsverhältnisse (LR) ... 96

Anhang E (normativ) Liste von mit GC-MS-SIM analysierten Verbindungen und Verbindungsgruppen ... 98
E.1 Allgemeines ... 98
E.2 Verbindungen ... 99
E.2.1 Allgemeines ... 99
E.2.2 Verbindungsart ... 104
E.3 Normative Verhältnisse und informative Verhältnisse ... 105

Anhang F (informativ) Chromatogramme und Verhältnisse von mit GC-MS-SIM analysierten Verbindungen und Verbindungsgruppen ... 109
F.1 Allgemeines ... 109
F.2 Alkane ... 110
F.3 Cyclohexane und polycyclische Alkane ... 111
F.4 Monoaromatische und polyaromatische Verbindungen ... 116
F.4.1 Alkylbenzole und Alkyltoluole ... 116
F.4.2 PAK, Alkyl-PAK und S-PAK ... 116
F.4.3 Triaromatische Sterane ... 127
F.5 FAME ... 127

Anhang G (informativ) Allgemeine Zusammensetzung von Ölen — Chemische Gruppen ... 131
G.1 Allgemeines ... 131
G.2 Kohlenwasserstoffe ... 132
G.3 Aliphatische Verbindungen ... 132
G.3.1 Allgemeines ... 132
G.3.2 Paraffine ... 132
G.3.3 Naphthene ... 133
G.4 Aromatische Verbindungen ... 133
G.5 Heteroatomhaltige organische Verbindungen ... 133
G.5.1 Allgemeines ... 133
G.5.2 Harze ... 134
G.5.3 Asphaltene ... 134

Anhang H (informativ) Alterung von auf dem Wasser oder an Land freigesetzten Ölen ... 135
H.1 Allgemeines ... 135
H.2 Alterungsprozesse ... 135
H.2.1 Alterung von auf dem Wasser freigesetzten Ölen ... 135
H.2.2 Alterung von auf dem Wasser schwimmenden Ölen, die an Land gestrandet sind, oder von Ölverschmutzungen an Land ... 137
H.2.3 Vermischen und Verunreinigung ... 137
H.2.4 Dispersion ... 138
H.2.5 In-situ-Verbrennung ... 140

H.3 Bewertung der Alterungsprozesse 141
H.3.1 Verdunstung 141
H.3.2 Lösung 144
H.3.3 Photooxidation 146
H.3.4 Biologischer Abbau 152
H.3.5 Umverteilung von Wachsen 155
H.3.6 Vermischen 160
H.3.7 Verunreinigung 162
H.3.8 In-situ-Verbrennung 163

Anhang I (informativ) Charakteristische Merkmale von verschiedenen Ölarten bei der Identifizierung von Ölverschmutzungen 165
I.1 Allgemeines 165
I.2 Rohöl 165
I.2.1 Allgemeines 165
I.2.2 Analyse 166
I.3 Destillattreibstoff (Gasöl, Dieselkraftstoff, Kraftstoff Nr. 2, biogene Brennstoffe, GTL) 172
I.3.1 Allgemeines 172
I.3.2 Analyse, GC-Screening 173
I.3.3 GC-MS-Analyse 175
I.3.4 Biogene Brennstoffe 178
I.3.5 Erzeugnisse aus GTL-Prozessen 180
I.4 Schmieröl 181
I.4.1 Allgemeines 181
I.4.2 Analyse 182
I.5 Schweröl (HFO, Bunkeröl C, Kraftstoff Nr. 6) und schwefelarmes Schweröl 186
I.5.1 Allgemeines 186
I.5.2 Analyse 188
I.6 Ölrückstände (Bilgenöl, Schlamm, Schmutzwasser) 196
I.6.1 Allgemeines 196
I.6.2 Analyse 197
I.7 Schlussfolgerung 201

Anhang J (informativ) Beispiel für eine externe Dokumentation — Identifizierungsbericht über einen Ölverschmutzungsfall 203
J.1 Allgemeines 203
J.2 Angaben zur Probe 203
J.3 Analytisches Verfahren 203
J.3.1 Verfahren 203
J.3.2 Verdünnung/Extraktion 203
J.3.3 Analysen 203
J.4 Ergebnisse 203
J.5 Auswertung 204
J.5.1 Allgemeines 204
J.5.2 Übereinstimmung 204
J.5.3 Wahrscheinliche Übereinstimmung 204
J.5.4 Nicht eindeutig 204
J.5.5 Nicht-Übereinstimmung 204
J.6 Schlussfolgerungen 205

Anhang K (informativ) Beispiel für eine interne Dokumentation — Technischer Bericht über einen Ölverschmutzungsfall 206
K.1 Allgemeines 206
K.2 Angaben zur Probe 206
K.2.1 Proben 206
K.2.2 Kontaktdaten 206
K.2.3 Auftrag 207
K.2.4 Fotografie(n) der Proben 207
K.3 Probenvorbereitung und -analysen 207

K.4 Qualitätssicherung 210
K.5 GC-FID-Ergebnisse — Stufe 1 211
K.5.1 GC-FID-Chromatogramme — Stufe 1.1 211
K.5.2 GC-FID, numerische Vergleiche — Stufe 1.2 213
K.5.3 GC-FID, Schlussfolgerungen 219
K.6 GC-MS-Ergebnisse — Stufe 2 219
K.6.1 Allgemeines 219
K.6.2 GC-MS-Chromatogramme — Stufe 2.1 219
K.6.3 GC-MS, numerische Vergleiche — Stufe 2.2 221
K.6.4 Visuelle Begutachtung 228
K.6.5 Übergreifende Schlussfolgerungen 229
Literaturhinweise 230

Bilder

Bild 1 — Protokoll/Entscheidungsschema für die Identifizierung von Ölverschmutzungen 31

Bild 2 — Analyseergebnisse aus einer Untersuchung, die sich mit Dieselkraftstoff/Biodiesel befasst. Das Chromatogramm der Probe des Oberflächenwassers zeigt einen allmählichen Verlust leichterer Verbindungen 44

Bild 3 — MS-PW-Plot von Doppelinjektionen eines Rohöls der Sorte Brent 49

Bild 4 — MS-PW-Plot, der die Auswirkung der Alterung auf eine Verschmutzungsprobe im Verhältnis zur Probe ihrer Quelle aufzeigt 51

Bild 5 — Protokoll/Entscheidungsschema für die Bewertung von diagnostischen Verhältnissen 61

Bild 6 — Berechnung des Signal-Rausch-Verhältnisses 62

Bild 7 — Beispiel für kombinierte Analyseergebnisse beim Vergleich von zwei Verschmutzungsproben mit einem Öl von der Quelle. Ergebnisse beruhen auf dem in Anhang J und Anhang K erörterten Fall 65

Bild A.1 — GC-FID-Chromatogramm einer n-Alkan-Standardmischung mit einer Konzentration von jeweils 5 mg/l 72

Bild A.2 — Teile von GC-FID-Chromatogrammen einer n-Alkan-Standardmischung mit einer Konzentration von jeweils 5 mg/l 73

Bild A.3 — Berechnung der Auflösung für n-C17 und Pristan 74

Bild C.1 — Kumulierte Standardabweichung von MS-PW-Plots, normiert auf T-M-Phe bzw. Hopan 87

Bild C.2 — Beispiel in Excel® für die Berechnung der RSD von Paar-Verhältnissen 92

Bild C.3 — Verdunstungslinie auf der Grundlage von L_{rt} = 10, H_{rt} = 20, L % = 0 und H % = 100 94

Bild E.1 — In Tabelle E.2 aufgeführte Verbindungen, sortiert nach Verbindungsart und Retentionszeit. Die in einem normativen Verhältnis verwendeten Verbindungen sind mit x gekennzeichnet 105

Bild F.1 — n-Alkane und verzweigte Alkane 110

Bild F.2 — n-Alkylcyclohexane 111

Bild F.3 — Decaline **112**

Bild F.4 — Adamantane, Cx 11 bis 13 ..... **113**

Bild F.5 — Diamantane, Cx 15 bis 16 ..... **113**

Bild F.6 — Bicyclische Sesquiterpane, Cx 13 bis 16 ..... **114**

Bild F.7 — Sterane und Diasterane, Cx 27 bis 31 ..... **114**

Bild F.8 — Tricyclische Terpane, Cx 21 bis 25, und Hopane, Cx 29 bis 36 ..... **116**

Bild F.9 — Alkylbenzole (oben) und Alkyltoluole (unten) **116**

Bild F.10 — Benzothiophene **117**

Bild F.11 — Tetralin und 2-Methyltetralin **117**

Bild F.12 — Octahydroanthracen und Octahydrophenanthren, Cx 17 bis 18 ..... **118**

Bild F.13 — Naphthaline **119**

Bild F.14 — Biphenyl, Acenaphthylen, Acenaphthen und Dibenzofuran **120**

Bild F.15 — Fluorene **121**

Bild F.16 — Anthracene und Phenanthrene **122**

Bild F.17 — C3-Phenanthrene **122**

Bild F.18 — C4-Phenanthrene mit Reten und BNT Cx 22 bis 25 ..... **123**

Bild F.19 — Dibenzothiophene **124**

Bild F.20 — Fluoranthene/Pyrene **125**

Bild F.21 — Benz(a)anthracen und Chrysene **126**

Bild F.22 — Höhere aromatische Verbindungen Cx 28 bis 32 ..... **126**

Bild F.23 —Triaromatische Sterane Cx 24 bis 33 ..... **127**

Bild F.24 — Mit GC-FID und GC-MS analysierte FAME **128**

Bild F.25 — GC-MS-Analyse mit vollständiger Abtastung eines Dieselkraftstoffs mit Biodiesel **129**

Bild F.26 — Extraktionseffizienz der FAME mit DCM für eine Florisil®-Aufreinigungssäule **130**

Bild G.1 — GC-FID-Chromatogramm eines russischen Rohöls **131**

Bild G.2 — Die chemische Zusammensetzung von Ölen. Einteilung in chemische Gruppen **132**

Bild H.1 — Natürliche Alterungsprozesse von Öl auf See (Daling et al., 1990) [91] **136**

Bild H.2 — Relative Bedeutung von Alterungsprozesse von Öl auf See im Zeitverlauf (übernommen von Mackay et al., 1983) [92] **136**

Bild H.3 — Natürliche Alterungsprozesse von auf dem Wasser schwimmendem Öl, das Land erreicht hat, und von Ölverschmutzungen an Land 137

Bild H.4 — Chemische Dispersion, angewendet durch Sprühen eines Dispergiermittels mit einer Reihe von Düsen auf eine Verschmutzung 139

Bild H.5 — Auswirkung von chemischer Dispersion auf eine dünne Schicht aus Rohöl auf dem Wasser 139

Bild H.6 — Unmittelbar nach dem Aufbringen des Dispergiermittels entnommenes Öl 140

Bild H.7 — Verbrennung von Öl, das innerhalb einer Ölsperre gesammelt ist, auf dem Wasser 141

Bild H.8 — Beispiel für den verdunstungsbedingten Verlust von auf See freigesetzten Ölen. Alterungsvorgänge im Laboratorium im Vergleich zu Feldbeobachtungen (Haltenbanken, Feldversuch, 1989) 142

Bild H.9 — MS-PW-Plot, normiert auf Hopan, der die Auswirkung der Verdunstung darstellt 143

Bild H.10 — Die Abreicherung von wasserlöslichen Komponenten aus Öltröpfchen aus Unterwasser-Freisetzungen 145

Bild H.11 — Auswirkung der Sonneneinstrahlung auf C1-Fluoranthene/Pyrene (Cx 22 bis 24, m/z 216) 147

Bild H.12 — MS-PW-Plot, der die Auswirkung von 3 h Sonnenlicht im Winter aufzeigt 147

Bild H.13 — GC-FID-Ergebnisse des Versuchs zur Photooxidation nach einer Einwirkung von 3 h ... 148

Bild H.14 — GC-MS-Ergebnisse des Versuchs zur Photooxidation für 1 h (A) und 3 h (B) im Freien und für 7 h (C) hinter einer doppelt verglasten Fensterscheibe 151

Bild H.15 — Auswirkung der Sonneneinstrahlung auf C1-Fluoranthene/Pyrene (m/z 216) in Rohöl 151

Bild H.16 — MS-PW-Plot von HFO, das drei Monate Sonnenlicht und Meerwasser ausgesetzt war ... 152

Bild H.17 — Als MS-PW-Plot dargestellter biologischer Abbau von Dieselkraftstoff/Biodiesel im Boden nach 48 h, 720 h und 1 296 h 155

Bild H.18 — Beispiel für einen angenommenen Mechanismus zur Umverteilung von Wachskomponenten 155

Bild H.19 — Beispiel für eine Umverteilung der chemischen Zusammensetzung (Wachsanreicherung/-abreicherung) von auf See freigesetztem Öl 156

Bild H.20 — Frisches Öl auf See im Vergleich zu gealtertem Öl auf See 157

Bild H.21 — MS-PW-Plot, in dem die Verschmutzungsprobe von der Boje aus dem RR-2016 bezogen auf eine Probe der experimentellen Ölverschmutzung verglichen wird 157

Bild H.22 — GC-FID-Chromatogramme der Quelle und der Verschmutzung aus dem RR-2016 158

Bild H.23 — In Teerklumpen, die nach einer Freisetzung von HFO in Meerwasser von etwa 25 °C am Strand gefunden wurden, festgestellte Wachsabreicherung (B) und Wachsanreicherung (C) 159

Bild H.24 — MS-PW-Plots und Verhältnisdiagramm des Vergleichs von drei Dieselkraftstoffmischungen 161

Bild H.25 — Vergleich der Rückstände einer In-situ-Verbrennung von ULSFO mit der Quelle 164

Bild I.1 — GC-FID-Chromatogramm von Rohöl mit Retentionszeitintervallen von relevanten Verbindungsgruppen 166

Bild I.2 — GC-FID-Chromatogramme von zwei Proben aus massiver Ölverschmutzung an den deutschen und niederländischen Stränden (oben) und möglichen Quellen (unten) 167

Bild I.3 — GC-FID-Chromatogramme von vier venezolanischen Rohölen, die die allgemeine Schwankungsbreite von Rohölen auf n-Paraffinbasis (oben links) bis zu Rohölen auf Naphthenbasis (unten rechts) darstellen 168

Bild I.4 — Overlay der Hopane (m/z 191) von Rohöl von Oseberg C und Oseberg S (unten), subtrahierte Ionenchromatogramme (oben); 25-Norhopan ist gekennzeichnet 168

Bild I.5 — Overlay der Hopane (m/z 191) von Rohöl von Oseberg C und Rohöl Arabian heavy (unten), subtrahierte Ionenchromatogramme (oben); 25-Norhopan ist gekennzeichnet 169

Bild I.6 — Beispiele für komplexere Hopan-Cluster 169

Bild I.7 — Hopane (m/z 191) von 4 nigerianischen Rohölen (Forcados, Oso, Odudu, Bonny Light), die verhältnismäßig hohe Konzentrationen von Oleanan aufweisen 170

Bild I.8 — Gaschromatogramme von vier nigerianischen Rohölen 170

Bild I.9 — Hopane (m/z 191) von Rohöl aus Angola, Cabinda und Nemba (oben), Kongo, Djeno, und Gabun, Mandji, (unten) 171

Bild I.10 — Gaschromatogramm von Dieselkraftstoff für Schiffe mit Retentionsintervallen von relevanten Verbindungsgruppen 173

Bild I.11 — Gaschromatogramm eines typischen Destillattreibstoffes für Schiffe. Die Einhüllende der n-Alkane und der UCM, von n-C17, Pristan, n-C18, Phytan und n-C25 sind dargestellt 174

Bild I.12 — Gaschromatogramme von Leichtölproben, die Unterschiede in den in Bild I.11 angeführten Parametern aufweisen (Pristan und Phytan liegen zwischen 5 min und 5,5 min) 174

Bild I.13 — Gaschromatogramme eines stark gealterten Destillattreibstoffes (Verschmutzungsprobe, oben) und des ursprünglichen Erzeugnisses (unten) 175

Bild I.14 — Verschmutzungsproben von verschiedenen Leichtölverschmutzungen, die unterschiedliche Grade der Alterung aufweisen 176

Bild I.15 — Gaschromatogramm von einem schwedischen Kraftstoff für Fahrzeuge 176

Bild I.16 — Ionenchromatogramme von m/z 216 von zwei verschiedenen Proben und Peakidentifizierung 177

Bild I.17 — Vergleich von Ionenchromatogrammen von m/z 234 (oben) und m/z 240 eines frischen (links) und eines stark gealterten Destillattreibstoffes 178

Bild I.18 — Gaschromatogramme von Verbindungen, die in gegenwärtigen Kraftstoffen für Landfahrzeuge vorkommen 179

Bild I.19 — GC-FID-Chromatogramme A: GTL-Dieselkraftstoff, B: Paraffin auf GTL-Basis, C: Paraffin auf Rohölbasis 180

Bild I.20 — Gaschromatogramm von Schmieröl mit Retentionsintervallen von relevanten Verbindungsgruppen 181

Bild I.21 — Flussdiagramme für Lösemittelraffination und Hydrockracking 182

Bild I.22 — Gaschromatogramme von verschiedenen Schmierölen 183

Bild I.23 — Hopane (m/z 191) von verschiedenen Schmierölen 183

Bild I.24 — Sterane (m/z 217) von verschiedenen Schmierölen 184

Bild I.25 — Ionenchromatogramme von m/z 231 von typischem Schmieröl im Vergleich zu einem typischen Rohöl (Rohöl von Oseberg) unten 185

Bild I.26 — Ionenchromatogramme von m/z 231 von Schmierölen 185

Bild I.27 — GC-FID-Chromatogramme 187

Bild I.28 — Beispiel-GC-FID-Chromatogramme 189

Bild I.29 — GC-FID-Chromatogramme von verschiedenen HFO 190

Bild I.30 — GC-FID-Chromatogramme von HFO-Proben, die unterschiedliche Mengen an aromatischen Verbindungen aus Spaltprozessen enthalten 190

Bild I.31 — GC-FID-Chromatogramme von IFO380 (oben links), IFO180 (oben rechts) und zwei IFO30-Bunkerölen (unten) 191

Bild I.32 — Ionenchromatogramme von m/z 192 (C1-Phenanthrene, M-Anthracen) von HFO 191

Bild I.33 — Ionenchromatogramme von m/z 234 (C4-Phenanthrene, Benzonaphthothiophene) von HFO 192

Bild I.34 — Ionenchromatogramme von m/z 192 (C1-Phenanthrene, M-Anthracen) von HFO 192

Bild I.35 — Ionenchromatogramme von m/z 234 (C4-Phenanthrene, Benzonaphthothiophene) von HFO 193

Bild I.36 — GC-FID- und Ionenchromatogramme von m/z 192 und m/z 234 von zwei verschiedenen HFO 194

Bild I.37 — Ionenchromatogramme von m/z 191 und m/z 217 von zwei verschiedenen HFO 194

Bild I.38 — GC-FID- und Ionenchromatogramme von m/z 191, m/z 217, m/z 192 und m/z 234 eines russischen Rohöls (linke Seite) und eines HFO (rechte Seite) 195

Bild I.39 — GC-FID-Chromatogramme von Bilgenproben, die von acht Fischereifahrzeugen in Verbindung mit einem Ölverschmutzungsfall in einem Fischereihafen entnommen wurden 197

Bild I.40 — GC-FID-Chromatogramme eines typischen Destillattreibstoffes (oben, in grün) und eines typischen Schweröls (unten, in grün), dargestellt zusammen mit den GC-FID-Chromatogrammen von 3 verschiedenen Schmierölen (in blau, rot und schwarz) 198

Bild I.41 — Ionenchromatogramme von m/z 191 (obere 4) und m/z 231 (untere 4) 199

Bild I.42 — GC-FID-Chromatogramme einer Verschmutzungsprobe (oben) und der entsprechenden Bilgenprobe (unten) 200

Bild I.43 — Hopane (m/z 191) und Sterane (m/z 217) einer Verschmutzungsprobe (obere Chromatogramme) im Vergleich zu einer Bilgenprobe von dem mutmaßlichen Verursacher der Verschmutzung 200

Bild I.44 — Gaschromatogramme von HFO-Proben von zwei verschiedenen Schiffen (oben) und von aus diesen Schiffen entnommenen Schlammproben (unten) 201

Bild I.45 — Ionenchromatogramme von m/z 231 der Bunker- und Schlammproben von Bild I.41 .. 201

Bild K.1 — Eingegangene Probengefäße 207

Bild K.2 — GC-FID-Chromatogramme der vier analysierten Proben 212

Bild K.3 — Overlay der Proben Bilge, Hauptmaschinenraum (punktierte Linie) mit Wasser 1 213

Bild K.4 — GC-PW-Plots der Duplikate, normiert auf den Mittelwert von n-C20 bis n-C24 214

Bild K.5 — Vergleiche von Isoprenoidverhältnissen zwischen den Duplikaten 215

Bild K.6 — GC-PW-Plot-Vergleiche, auf der Grundlage der mittleren Integrationswerte der Duplikate 215

Bild K.7 — GC-PW-Plot- und Verhältnis-Vergleiche 217

Bild K.8 — GC-PW-Plot-Vergleiche Wasser — Bilge, vorderer Maschinenraum 218

Bild K.9 — Ionenchromatogramme der Proben Bilge, Hauptmaschinenraum (m/z 191 und m/z 231) und Bilge, vorderer Maschinenraum (m/z 191) 220

Bild K.10 — Das Vorhandensein von FAME (m/z 74) in den vier Proben 221

Bild K.11 — MS-PW-Plots und Verhältnisdiagramme 222

Bild K.12 — Vergleich der Duplikate von FAME C20:1 und FAME C20:0 der Probe Bilge, Hauptmaschinenraum 223

Bild K.13 — MS-PW-Plots und Verhältnisdiagramme des Vergleichs von Wasser 2 bezüglich der Quelle Bilge, vorderer Maschinenraum 224

Bild K.14 — MS-PW-Plots der kombinierten Ergebnisse von Duplikaten der Proben Wasser 2 und Bilge, Hauptmaschinenraum 225

Bild K.15 — Gestörtes Muster von C1-Chrysenen der Probe Bilge, Hauptmaschinenraum und der Wasserproben bezüglich Rohöl 226

Bild K.16 — MS-PW-Plots der kombinierten Ergebnisse von Duplikaten der Proben Wasser 1 und Bilge, Hauptmaschinenraum 227

Bild K.17 — Verhältnisdiagramme der kombinierten Duplikate der beiden Wasserproben und der Probe von der Quelle Bilge, Hauptmaschinenraum 228

Tabellen

Tabelle 1 — Aufreinigungsmethode in Abhängigkeit zum äußeren Erscheinungsbild der Probe/des Extrakts ... 37

Tabelle 2 — Empfohlene Injektionskonzentrationen für verschiedene Ölarten ... 40

Tabelle 3 — Berechnung der Datenpunkte für den MS-PW-Plot. Beeinflussung des Fehlerbereichs durch Wahl einer der Proben als Referenz für die andere ... 50

Tabelle 4 — NR für Kondensat sowie leichte und mittelschwere Brennstoffe ... 54

Tabelle 5 — Normative DR für Schweröle und Rohöl ... 55

Tabelle 6 — Beispiel für einen Verhältnisvergleich auf der Grundlage der Wiederholgrenze ... 59

Tabelle A.1 — Zusammensetzung des zu Beginn und am Ende jeder Sequenz analysierten n-Alkan- und Isoprenoidstandards ... 70

Tabelle B.1 — Auswirkung der Änderung der Anfangszeit und/oder der Temperaturrate des Ofenprogramms ... 80

Tabelle B.2 — Empfohlene SIM-Bereiche ... 83

Tabelle C.1 — Ergebnisse von Doppelbestimmungen von RR-2017 ... 88

Tabelle C.2 — Auswertung der durchschnittlichen Verhältniswerte von Doppelmessungen von 20 Laboratorien für Quelle B aus RR-2017 ... 90

Tabelle C.3 — Auswirkung der Art des Verhältnisses auf die RSD der Verhältnisse ... 91

Tabelle C.4 — Excel®-Tabellen-Werte und -Berechnungen für die Verdunstungslinie ... 93

Tabelle D.1 — Beispiel für eine Skala von Schlussfolgerungen unter Verwendung von LR ... 97

Tabelle E.1 — Abkürzungen von Verbindungen (Verbindungsgruppen) ... 98

Tabelle E.2 — Verbindungen und Verbindungsgruppen, die für die normativen Verhältnisse (Bezeichnung fett gedruckt) und die informativen Verhältnisse verwendet werden ... 99

Tabelle E.3 — In Anhang E verwendete Codes für die Verbindungsart ... 104

Tabelle E.4 — Normative Verhältnisse ... 106

Tabelle E.5 — Informative Verhältnisse ... 107

Tabelle G.1 — Siedepunkte von n-Alkanen (auf der Grundlage von ISO 3924:2019) ... 133

Tabelle H.1 — Verdünnungsprüfung: Verbleibender prozentualer Anteil nach einem Monat ... 146

Tabelle H.2 — Alkyltoluole, verbliebener prozentualer Anteil nach 456 h im Vergleich zu 1 h ... 153

Tabelle I.1 — Obergrenzen des Gesamtschwefelgehalts von Kraftstoffen ... 171

Tabelle K.1 — Sequenz GC-FID F91203 ... 208

Tabelle K.2 — Sequenz GC-FID und GC-MS FE91204 ... 209

Tabelle K.3 — Überprüfung der Durchführung der FID-Sequenz ... 210

Tabelle K.4 — Überprüfung der Durchführung der GC-MS-Sequenz 211

Tabelle K.5 — Mittelwert und Standardabweichung der Datenpunkte der GC-PW-Plots der Duplikate 214

Tabelle K.6 — Mittelwert und Standardabweichung der gemittelten Datenpunkte der GC-PW-Plots zwischen den beiden Proben von der Quelle und zwischen den beiden Verschmutzungsproben 216

Tabelle K.7 — Mittelwert und Standardabweichung der gemittelten Datenpunkte der GC-PW-Plots zwischen den beiden Verschmutzungsproben und der Quelle Bilge, Hauptmaschinenraum 217

Tabelle K.8 — Mittelwert und Standardabweichung der gemittelten Datenpunkte der GC-PW-Plots zwischen den beiden Verschmutzungsproben und der Quelle Bilge, vorderer Maschinenraum 218

Tabelle K.9 — Paar-Verhältnis auf der Grundlage der Standardabweichung der relativen Differenzen zwischen den Verhältnissen der Probe Bilge, Hauptmaschinenraum 223