



HAW Hamburg
Fakultät LS
Life Sciences



BUNDESAMT FÜR
SEESCHIFFFAHRT
UND
HYDROGRAPHIE

Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg
Fakultät Life Sciences

Untersuchung verschiedener Lagerungsbedingungen von öforensischen Proben

Bachelorarbeit

Im Studiengang
Umwelttechnik

Vorgelegt von
Nadine Eisenmann

Hamburg, der
01.10.2021

Gutachterin: Prof. Dr. habil. Gesine Witt (HAW Hamburg)

Gutachterin: Dr. Uta Kraus (BSH)

Danksagung

In dem Sachgebiet Umweltgefährdende Substanzen des Bundesamts für Seeschifffahrt und Hydrographie wurde in dem Zeitraum vom Juli 2021 bis September 2021 die vorliegende Arbeit verfasst. Die Betreuung am Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie erfolgte durch Frau Dr. Uta Kraus und Herrn Nicolas Fitz. Durch Frau Prof. Dr. habil. Gesine Witt erfolgte die Betreuung von Seiten der Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg. Mein Dank gilt Herrn Fitz für die Möglichkeit erste Untersuchungen zum Tiefkühlen von ölforensischen Proben durchzuführen und diese mit anderen Lagerungsbedingungen zu vergleichen. Auch für das Korrekturlesen und für jeden Rat möchte ich Herrn Fitz meinen Dank aussprechen. Frau Prof. Dr. habil. Witt möchte ich für ihre Unterstützung und Anregungen für die Bachelorarbeit danken. Zudem gilt mein Dank Frau Dr. Uta Kraus für die Bereitschaft für die Arbeit als zweite Gutachterin zu fungieren. Einen weiteren Dank möchte ich Dr. Christina Apel und Jessica Störmann für die Beantwortung spontaner Fragen und für eure Unterstützung ausdrücken.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Auswirkungen verschiedener Lagerungszustände von ölförensichen Proben untersucht. Durch illegale Entsorgung von Öl werden immer wieder Gewässer verunreinigt. Die Arbeitsgruppe der Ölförensik des Bundesamts für Seeschiffahrt und Hydrographie (BSH) bearbeitet, analysiert und vergleicht Verschmutzungsproben mit Ölproben möglicher Verursacher und unterstützt so die Ermittlungsbehörden. Für ein Strafverfahren ist es von großer Bedeutung, dass Proben gerichtsfest sind, d. h. der gesamte Prozess von Probenahme bis zur Ergebnismitteilung an die Strafverfolgungsbehörden muss nachvollziehbar gemäß geltenden standardisierten Weisungsdokumenten erfolgen. Internationale ölförensische Probenahmeverordnungen wie z.B. CEN/TR 15522-1 (CEN 2012) geben aktuell eine Probenlagerung bei 4°C vor, während das Einfrieren von Proben generell als nachteilig betrachtet wird. Gleichzeitig sind in der Fachliteratur zu dieser Lagerungsform und ihrer Auswirkung auf die Probenstabilität keine gesicherten, wissenschaftlichen Erkenntnisse verfügbar. Es war Ziel der vorliegenden Arbeit, diese Lücke schließen zu helfen.

Für die durchgeführten Untersuchungen wurden Proben von Schweröl und Marine Diesel jeweils über einen Zeitraum von drei Monaten unterschiedlichen Lagerungsbedingungen ausgesetzt (tiefgekühlt bei - 80°C, gekühlt bei 5°C und bei verschiedenen Temperaturen sowie Sonnenlicht, durch eine Lagerung auf der Fensterbank). Die Ölverschmutzungen sowie die Probenahme wurden im Labor simuliert und alle Proben aufgearbeitet. Danach wurden monatlich Proben der gleichen Versuchsreihe der jeweiligen Lagerung entnommen und mittels GC-FID und GC-MS analysiert, um eine mögliche Veränderung mit zunehmender Lagerungszeit beschreiben zu können. Dafür wurden alle Proben auf Anzeichen von Verwitterung ausgewertet.

Die Auswertung zeigt, dass Schweröl keine Verwitterungserscheinungen oder andere Veränderungen nach einer dreimonatigen Lagerung unter Tiefkühlbedingungen zeigt, während Diesel deutlich empfindlicher ist.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	i
Zusammenfassung.....	ii
Abkürzungsverzeichnis	v
Abbildungsverzeichnis.....	vi
Tabellenverzeichnis	viii
Probenschlüssel.....	viii
1. Einleitung.....	1
1.1 Ursachen von Ölverschmutzungen.....	1
1.2 Die Ölforensik	2
1.3 Strafverfolgungen	2
2. Theoretische Grundlagen	4
2.1 Herstellung und Verwendung von Schweröl und Marine Diesel	4
2.2 Allgemeine Probenahme und Probenvorbereitung	5
2.3 Probenvorbereitung in der Ölforensik	6
2.4 Der TurboVap™	7
2.5 Die Gaschromatographie.....	8
2.6 Der Gaschromatograph	10
2.7 Detektoren.....	12
2.8 Verwendete Gaschromatographen	13
2.9 Die Verwitterung von Öl	13
2.9.1 Biologische Abbaubarkeit	14
2.9.2 Photooxidation.....	14
2.9.3 Löslichkeit.....	15
3. Der Versuch	15
3.1 Geräte	16
3.2 Chemikalien	17
3.3 Versuchsdurchführung	17
3.3.1 Anfertigung der Einzelproben.....	18
3.3.2 Probenahme.....	19
3.3.3 Extraktion und Einengung.....	19
3.3.4 Aufreinigung.....	20
3.3.5 Einstellung der Konzentration	21
3.3.6 Messungen am GCFID und GCMS.....	21

4. Beobachtungen	21
5. Auswertung	22
5.1 Normierung.....	23
5.2 PW-Plot.....	23
5.3 Auswertung der FID-Messung	24
5.4 Auswertung der Schwerölproben der FID-Messung	24
5.4.1 Lagerung im Tiefkühlschrank	24
5.4.2 Lagerung im Kühlschrank.....	26
5.4.3 Lagerung auf der Fensterbank	27
5.5 Auswertung der Dieselproben der FID-Messung	29
5.5.1 Lagerung im Tiefkühlschrank	29
5.5.2 Lagerung im Kühlschrank.....	30
5.5.3 Lagerung auf der Fensterbank	32
5.6 Auswertung der MS-Messung	33
5.7 Auswertung der Schwerölproben der MS-Messung	35
5.7.1 Lagerung im Tiefkühlschrank	35
5.7.2 Lagerung im Kühlschrank.....	39
5.7.3 Lagerung auf der Fensterbank	42
5.8 Auswertung der Dieselproben der MS-Messung	44
5.8.1 Lagerung im Tiefkühlschrank	44
5.8.2 Lagerung im Kühlschrank.....	48
5.8.3 Lagerung auf der Fensterbank	51
6. Fazit	53
7. Fehlerquellen.....	55
Literaturverzeichnis.....	57
Anhang.....	59

Abkürzungsverzeichnis

BSH	Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie
CEN	Europäisches Komitee für Normung (aus franz. Comite Europeen de Normalisation)
ETFE	Ethylen Tetraflourethylen
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
GLC	Gas-Flüssig-Chromatographie (aus engl. gas liquid chromatographie)
GSC	Gas-Fest-Chromatographie (aus engl. gas solid chromatographie)
GVU	Gewässerverunreinigung
MARPOL	Internationales Übereinkommen zur Verhütung der Meeresverschmutzung durch Schiffe (von engl. Marine pollution)
MS	Massenspektrometer
PLOT	Porous-Layer Open Tubular Column
PW-Plot	Percentage-Weathering-Plot
SCOT	Support Coated Open Tubular Column
SRÜ	Seerechtsübereinkommen
StGB	Strafgesetzbuch
UBA	Umweltbundesamt
WCOT	Wall Coated Open Tubular Column

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Ablauf eines Verfahrens Quelle: BSH 2011.....	3
Abbildung 2 Destillation von Rohöl Quelle: Falbe et al. 1996.....	4
Abbildung 3 Konzentratoreinheit des TurboVaps™ Quelle: BSH 2019 [6]	8
Abbildung 4 Aufbau des TurboVaps™ Quelle: BSH 2019 [6]	8
Abbildung 5 Kapillarsäulen Quelle: Hug 2015.....	9
Abbildung 6 Schematischer Aufbau eines Gaschromatographen Quelle: Skoog et al. 2013 ..	10
Abbildung 7 Mikrospritze Quelle: Skoog et al. 2013.....	11
Abbildung 8 Flammenionisationsdetektor Quelle: Skoog et al. 2013	12
Abbildung 9 Massenspektrometrischer Detektor Quelle: Skoog et al. 2013	13
Abbildung 10 Einfluss von verschiedenen Umweltbedingungen Quelle: CEN 2012	14
Abbildung 11 Dieselprobe	18
Abbildung 12 Schwerölprobe	18
Abbildung 13 Öltröpfchen	18
Abbildung 14 Ölsammlung am Rande der Aluminiumschale.....	18
Abbildung 16 Fensterbankprobe mit Fleck (umkreist)	22
Abbildung 15 Tiefgekühlte Schwerölproben verfärbt.....	22
Abbildung 17 Chromatogramme ohne Vergrößerung	25
Abbildung 18 FID – Schweröl tiefgekühlt gelagert - Chromatogramme der ersten und letzten Messung im Vergleich	25
Abbildung 19 PW-Plot (FID) Schwerölproben - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 3 Monaten im Tiefkühlschrank	26
Abbildung 20 FID - Schweröl gekühlt gelagert - Chromatogramme der ersten und letzten Messung im Vergleich	26
Abbildung 21 PW-Plot (FID) Schwerölproben - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 3 Monaten im Kühlschrank	27
Abbildung 22 FID - Schweröl Fensterbank Chromatogramme der ersten und letzten Messung im Vergleich.....	28
Abbildung 23 PW-Plot (FID) Schwerölproben - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 3 Monaten auf der Fensterbank	29
Abbildung 24 FID - Diesel tiefgekühlt Chromatogramme der ersten und letzten Messung im Vergleich.....	29
Abbildung 25 PW-Plot (FID) Diesel - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 3 Monaten tiefgekühlt.....	30
Abbildung 26 FID – Diesel gekühlt Chromatogramme der ersten und letzten Messung im Vergleich.....	31
Abbildung 27 PW-Plot (FID) Diesel - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 3 Monaten gekühlt	32
Abbildung 28 FID – Diesel Fensterbank Chromatogramme der ersten und letzten Messung im Vergleich.....	32
Abbildung 29 PW-Plot (FID) Diesel - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 3 Monaten auf der Fensterbank.....	33
Abbildung 30 Übereinstimmung der Doppelmessungen.....	34
Abbildung 31 MS – Chromatogramme Schwerölproben ohne Lagerungszeit.....	35

Abbildung 32 MS - Chromatogramme Schwerölproben S_TK_2_0_0 und S_TK_3_0_0 ohne Lagerungszeit.....	36
Abbildung 33 MS- Chromatogramme Schwerölproben ohne Lagerungszeit und tiefgekühlt nach 3 Monaten	36
Abbildung 34 PW-Plot (MS) Schweröl - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 3 Monaten tiefgekühlt.....	38
Abbildung 35 PW-Plot (MS) Schweröl - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 3 Monaten tiefgekühlt, normiert und aussortiert.....	39
Abbildung 36 MS- Chromatogramme Schwerölproben ohne Lagerungszeit und tiefgekühlt nach 3 Monaten	39
Abbildung 37 PW-Plot (MS) Schweröl - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 3 Monaten gekühlt	40
Abbildung 38 PW-Plot (MS) Schweröl - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 3 Monaten gekühlt, normiert und aussortiert	41
Abbildung 39 PW-Plot (MS) Schweröl - Vergleich zwischen S_2_0_1 und S_K_8_0_1 nach 3 Monaten gekühlt, normiert und aussortiert.....	42
Abbildung 40 MS- Vergleich Proben Schwerölproben ohne Lagerung und nach 3 Monaten auf der Fensterbank	42
Abbildung 41 PW-Plot (MS) Schweröl - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 3 Monaten auf der Fensterbank.....	43
Abbildung 42 PW-Plot (MS) Schweröl - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 3 Monaten auf der Fensterbank, normiert und aussortiert.....	44
Abbildung 43 Vergleich Dieselproben ohne Lagerung zu 3 Monaten tiefgekühlt.....	45
Abbildung 44 PW-Plot (MS) Diesel - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 3 Monaten tiefgekühlt.....	46
Abbildung 45 PW-Plot (MS) Diesel - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 3 Monaten tiefgekühlt, normiert und aussortiert.....	47
Abbildung 46 PW-Plot (MS) Diesel - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 1 Monat tiefgekühlt, normiert und aussortiert.....	47
Abbildung 47 PW-Plot (MS) Diesel - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 2 Monaten tiefgekühlt, normiert und aussortiert.....	48
Abbildung 48 MS Chromatogramme Vergleich Dieselproben ohne Lagerungszeit zu 3 Monaten gekühlt.....	49
Abbildung 49 PW-Plot (MS) Diesel - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 3 Monaten gekühlt	50
Abbildung 50 PW-Plot (MS) Diesel - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 3 Monaten gekühlt, normiert und aussortiert	50
Abbildung 51 Vergleich Dieselproben ohne Lagerung zu 3 Monaten auf der Fensterbank....	51
Abbildung 52 PW-Plot (MS) Diesel - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 3 Monaten auf der Fensterbank.....	52
Abbildung 53 PW-Plot (MS) Diesel - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 3 Monaten auf der Fensterbank, normiert und aussortiert.....	52
Abbildung 54 Fehlerquelle zu kleine Peaks.....	56
Abbildung 55 Fehlerquelle Peaks "schultern".....	56

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Legende zu Abbildung 17 und 18	25
Tabelle 2 Legende zu Abbildung 20.....	27
Tabelle 3 Legende zu Abbildung 22.....	28
Tabelle 4 Legende zu Abbildung 24.....	30
Tabelle 5 Legende zu Abbildung 26.....	31
Tabelle 6 Legende zu Abbildung 28.....	32
Tabelle 7 Legende zu Abbildung 31 und 32	36
Tabelle 8 Legende zu Abbildung 33.....	37
Tabelle 9 Legende zu Abbildung 35.....	40
Tabelle 10 Legende zu Abbildung 40.....	43
Tabelle 11 Legende zu Abbildung 43.....	45
Tabelle 12 Legende zu Abbildung 48.....	49
Tabelle 13 Legende zu Abbildung 51.....	51

Probenschlüssel

S	Schweröl
D	Diesel
TK	Tiefkühlschrank (Lagerung bei -80°C)
K	Kühlschrank (Lagerung bei 5°C)
FB	Fensterbank (Lagerung bei schwankenden Temperaturen und Sonnenlicht)
Nummer_0_0	Durchnummerierung der Probe
Nummer_0_1	Doppelmessung (letzte Ziffer ist 1)

Beispiel

S_FB_5_0_1	Doppelmessung der fünften Schwer- ölproben, gelagert auf der Fensterbank
------------	---

1. Einleitung

„Riesiger Ölteppich nach Tankerunfall im Schwarzen Meer“

„Der Ölfleck zog sich am 8. August von der Küste bis ins offene Meer auf eine Länge von 19 Kilometer. Die ausgetretene Ölmenge bei der Großstadt Noworossijsk sei bisher unbekannt. Am Samstag war es beim Einpumpen von Erdöl in einen griechischen Tanker „Minerva Symphony“ an einem Seeterminal sechs Kilometer vor der russischen Küste zur Havarie gekommen.“

(Frankfurter Allgemeine Zeitung 2021)

Die obige Schlagzeile beschreibt ein aktuelles Tankerunglück im Schwarzen Meer. Immer wieder kommt es zu Havarien, bei welchen große Mengen Öl austreten und in die Gewässer gelangt. Schiffsunglücke sind jedoch nicht die einzige Quelle für Öl in Gewässern. Dazu gehören unter anderem auch illegale Ölentstorgungen, z.B. durch das Reinigen von Öltanks auf See (Fent 2013). Für die Untersuchungen ölhaltiger Proben aus der deutschen Nord- und Ostsee ist die Arbeitsgruppe der Ölforensik des BSH zuständig (BSH keine Angabe). Ölforensische Untersuchungen vergleichen den öltypischen Fingerprint in Proben von Gewässerverunreinigungen (GVU) und möglichen Verursachern, und unterstützen damit die Beweisführung der Strafverfolgungsbehörden. Für die juristische Verwertbarkeit ist es ausschlaggebend, dass sowohl Probenahme, Lagerung und die nachfolgende Analyse gerichtsfest sind. Eine mögliche Lagerungsoption bietet das Einfrieren von ölforensischen Proben, welches im Folgenden untersucht wurde. Wird in der folgenden Arbeit von Öl gesprochen sind immer Mineralöl und seine Produkte gemeint.

1.1 Ursachen von Ölverschmutzungen

Havarien führen meist zu schwerwiegenden Schäden in den jeweiligen marinen Ökosystemen, aber auch den Strandbereichen und den dort lebenden Tieren wie z.B. Vögel sind meist stark betroffen. Rückblickend auf die letzten Jahre kommt es regelmäßig zu Havarien, sodass 6-8 % der eingetragenen Menge an Erdöl durch Havarien verursacht werden.

Der Gesamteintrag von Öl beläuft sich auf 4-6 Millionen Tonnen pro Jahr. Die weiteren Eintragspfade sind diffus. So gelangen 30 % aus dem Tankerbetrieb z.B. durch Ablassen von Ballastwasser in die Meere. 40 % machen Abwässer aus. Die übrigen Prozent sind anderen

Quellen zuzuweisen. Dazu gehören z.B. illegale Ölentstorgungen wie das Reinigen von Ladungstanks auf See (Fent 2013).

1.2 Die Ölforensik

Das BSH hat sich unter anderem auf die Identifizierung von Ölverschmutzungen spezialisiert. Die Arbeitsgruppe der Ölforensik unterstützt die Ermittlungsbehörden dahingehend, die jeweiligen Ölverschmutzungen den Verursachern zuzuordnen. Dazu ist ein gerichtsfestes Analyseverfahren von Nöten, welche die Übereinstimmung von Ölen ermitteln kann. Hierfür werden sowohl von der Ölverschmutzung selbst als auch von der möglichen Verursacherquelle mittels einer Analyse ein ölforensischer Fingerprint erstellt. Wenn beide Fingerprints übereinstimmen, d. h. sie ergeben ein „Match“, ist nachgewiesen, dass es sich bei der Ölverschmutzung um dasselbe Ölprodukt wie jenes aus der beprobten Quelle handelt. Für die Ermittlung des Verursachers ist dies das zentrale Indiz.

Zusätzlich wurden am BSH Methoden für die internationale Zusammenarbeit in der Ölforensik entwickelt. Dazu zählt z.B. die Ölprobendatenbank „COSIweb“. Dort werden die Fingerprints von Ölproben gespeichert und erlauben so einen weltweiten Abgleich (BSH keine Angabe).

1.3 Strafverfolgungen

Eine Strafverfolgung gilt es nur als ultima ratio einzusetzen. So sollten vorher präventive Strategien zur Verhinderung von Ölverschmutzungen verfolgt werden. Dazu gelten zunächst die bereitgestellten Entsorgungsmöglichkeiten. Diese sollten in den Häfen leicht zugänglich und kostengünstig sein. Des Weiteren sind Maßnahmen auf den Schiffen von Bedeutung, welche von dem jeweiligen Flaggenstaat kontrolliert werden. Zusätzlich werden sowohl die See als auch die Häfen überwacht. Die Überwachung geschieht zum großen Teil satellitengestützt. Darüber hinaus werden Flugzeuge zur Luftüberwachung und die Küstenwache eingesetzt.

Als letzte Möglichkeit wird das Strafrecht eingesetzt, wenn eine illegale Entsorgung stattfand. Zumeist erfolgt die illegale Entsorgung auf See. In Deutschland fällt eine illegale Entsorgung unter dem Paragraph 324 StGB und wird als Gewässerverunreinigung bezeichnet. Diese kann mit Geldstrafen und Freiheitsstrafen von bis zu 5 Jahren geahndet werden. Allerdings muss die Verschmutzung dafür unbefugt sowie fahrlässig oder vorsätzlich sein.

International gesehen gilt dieses nur für Schiffe, die unter deutscher Flagge fahren. Der Flaggenstaat des jeweiligen Schiffes ist dafür zuständig die Vergehen wie beispielsweise eine

Ölverschmutzung zu ahnden. Geregelt wird dies in dem Seerechtsübereinkommen der Vereinten Nationen. Nach Artikel 218 ff. SRÜ dürfen Küsten- bzw. Hafenstaaten zwar ein

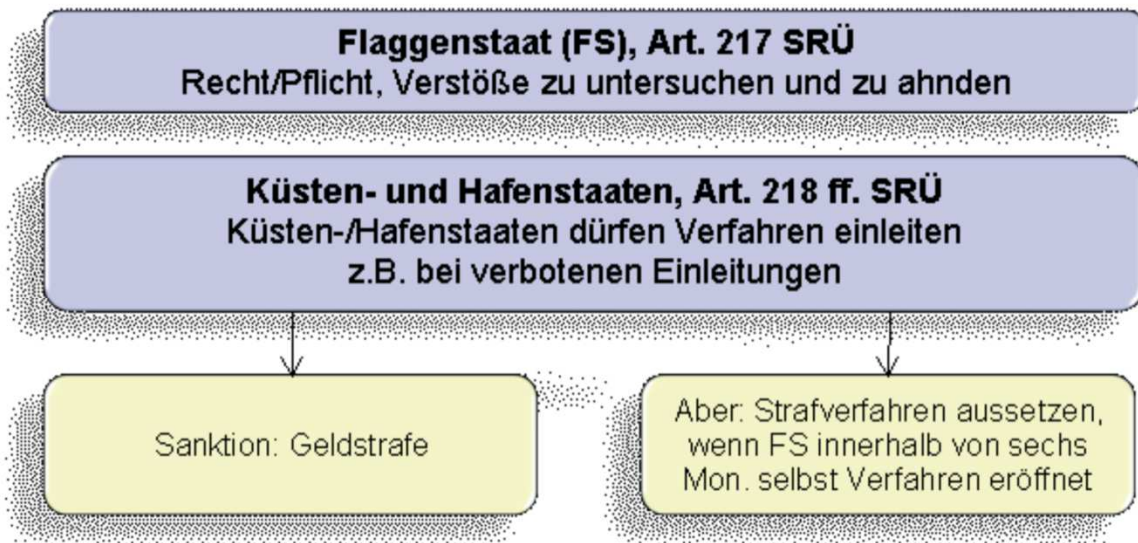


Abbildung 1 Ablauf eines Verfahrens Quelle: BSH 2011

Verfahren einleiten, welches aber nur Geldstrafen beinhalten darf. Sobald ein Flaggenstaat binnen 6 Monaten selbst ein Verfahren einleitet, ist das vom Küsten- bzw. Hafenstaat auszusetzen.

Zusätzlich gibt es Übereinkommen wie z.B. das internationale Übereinkommen zur Verhütung der Meeresverschmutzung durch Schiffe von 1973 (MARPOL 1973). Dort werden zusätzliche Regeln zum Umgang mit Öl, Ölverschmutzungen und Voraussetzungen für das Einleiten von Öl beschrieben. Die Vertragsstaaten verpflichten sich bei der Unterzeichnung des Übereinkommens die weiteren Regeln und Verpflichtungen einzuhalten (BSH 2011).

2. Theoretische Grundlagen

Im Folgenden werden zunächst die Herstellung und Verwendung von Schweröl und Marine Diesel beleuchtet. Anschließend werden die theoretische Probenahme und Probenvorbereitung mit anschließendem Bezug auf die Probenvorbereitung in der Ölforensik erläutert. Danach folgt ein Abschnitt über den zur Probeneinengung verwendeten TurboVap™ sowie eine Einführung in die Gaschromatographie, den Gaschromatographen und den Detektoren. Abschließend werden verschiedene Verwitterungsprozesse von Öl erläutert.

2.1 Herstellung und Verwendung von Schweröl und Marine Diesel

Um sich später mit dem möglichen Abbau von Schweröl und Diesel zu beschäftigen, sollte zunächst die Gewinnung und die Zusammensetzung erläutert werden. Für die Herstellung von Schweröl als auch von Marine Diesel ist eine Destillation des Rohöls nötig. Bevor das Rohöl jedoch destilliert werden kann, muss dieses entsalzt werden. Je nach Eigenschaften des Rohöls enthält dieses wenige Promille bis einige Prozent Salzwasser. Bei dem Salzwasser handelt es sich um Seewasser, welches entweder aus der Lagerstätte stammt oder durch den Transport hinzukommt. Im Entsalzer werden Öl und Salzwasser auf 110 °C – 140 °C vorgewärmt und mit 10% Süßwasser vermischt. Das Süßwasser sorgt für eine Verdünnung des Salzwassers. Dadurch wird ein großer Anteil des Salzwassers bei der Phasentrennung der wässrigen Phase ausgeschleust. Grund für das Ausschleusen des Salzwassers ist, dass sich Chloride im Kopf der Destillationsanlage als Salzsäure wiederfinden und zu Korrosion führen können. Der Entsalzungsprozess hat als Nebeneffekt, dass Feststoffe wie Sand oder Lehm abgetrennt werden, welche vor allem in viskosen Ölen enthalten sind. Nach dem Prozess der Entsalzung

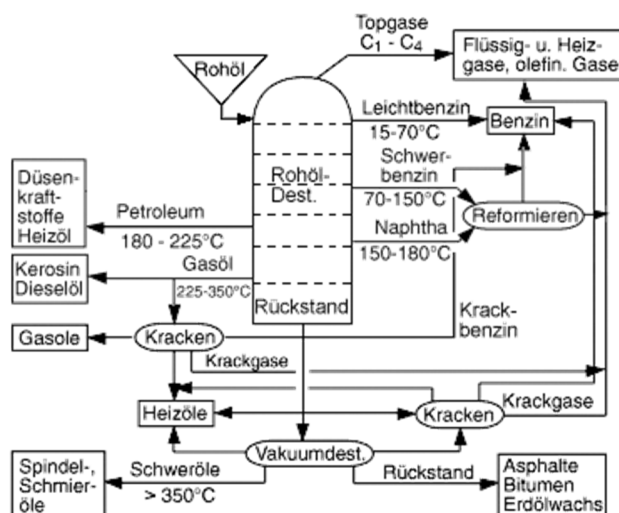


Abbildung 2 Destillation von Rohöl Quelle: Falbe et al. 1996

wird das Rohöl durch einen Wärmeaustauscher auf ca. 275 °C vorgewärmt. In einem Prozessofen wird der Rohölstrom dann schließlich auf 370 °C erhitzt, wodurch sich das Rohöl in der Kolonne in verschiedene Siedeschnitte trennt. Zusehen ist dies in der Abbildung 2.

Schweröl wird hierbei aus dem Sumpfprodukt gewonnen. Dazu wird der Rückstand in eine Vakuumdestillationsanlage überführt. Der Rückstand wird vorher auf 420 °C erhitzt. Der hohe Unterdruck in der Kolonne sorgt für den Anfall von großen Gasvolumina. Dadurch sind Vakuumdestillationskolonnen auch deutlich größer. Durch die Vakuumdestillation entsteht das Schweröl, welches durch andere Prozesse wie z.B. eine Entschwefelung noch weiterverarbeitet wird (Eßer 2011).

Marine Diesel ist ein Gemisch aus verschiedenen Fraktionen. Dazu zählen unter anderem Schweröl sowie leichtere Fraktionen wie Kerosin und anderen Mitteldestillaten (Mollenhauer et al. 2010).

Schweröl und Marine Diesel werden in der Schifffahrt als Treibstoffe eingesetzt. Wie oben erklärt, wird Schweröl aus einem Rückstand bzw. dem Abfall von der Rohöldestillation erzeugt. Im Schweröl sind daher viele Schadstoffe wie z.B. Schwefel enthalten (UBA 2019). Aufgrund der hohen Schwefelemissionen darf Schweröl als Treibstoff nur noch auf See verwendet werden, wobei in gewissen Gebieten wie Nord- und Ostsee eine Verwendung von Schweröl verboten ist (MARPOL VI 2005). In diesen Gebieten gilt es dann entschwefelte Treibstoffe, bzw. schwefelarmen Marine Diesel als Kraftstoff zu nutzen oder die Abgase mit einem sogenannten Scrubber nachzubehandeln (UBA 2019).

2.2 Allgemeine Probenahme und Probenvorbereitung

Bevor die Proben analysiert werden können, bedarf es mehrerer Vorbereitungsschritte. Diese Vorbereitungen werden unter dem Begriff präanalytische Phase zusammengefasst und beinhalten Arbeitsschritte wie die Probenahme, die Stabilisierung von Proben sowie das Lösen der Proben und weitere Probenvorbereitungen.

Das Ziel der präanalytischen Phase ist Proben zu generieren, welche nachfolgend für eine qualitative oder quantitative Analyse verwendet werden können. Dabei sind die Vorbereitungsschritte der Proben abhängig von der Analysemethode. Zunächst wird jedoch die Aufgabenstellung definiert, um daraus eine Strategie der Probenahme zu entwickeln. Dazu gehören alle Rahmenbedingungen wie Ort, Zeitpunkt, Dauer und Art. Es sollten aber auch die

Einzelschritte wie z.B. die Probenaufteilung und mögliche Vorbehandlungen der Proben geklärt werden. Auch der Transport und die Lagerung der Proben sind von Bedeutung. Die Gewinnung und Stabilisierung einer Probe sind dabei das Hauptziel. Des Weiteren ist von Bedeutung, dass die Proben repräsentativ sind, damit die Proben aufgrund des Probenahmeprogramms sowie der Probenahmetechnik nach der Durchführung des Analyseverfahrens eine problemorientierte Aussage durch die Resultate erlauben.

Wird der Fehleranteil in einem Analysegang betrachtet. Dieser ist zumeist in der Probenahme wesentlich höher als in der Messtechnik. Der Fehleranteil kann nachträglich kaum kontrolliert oder korrigiert werden. Daher hängt die Qualität des Ergebnisses einer Analyse häufig von einer geeigneten Probenahme sowie der weiteren Probevorbereitungen ab. Der Fehler des Analyseverfahrens kann bei einer hohen Varianz nicht durch ein höchst präzises Messverfahren verbessert werden. Der gesamte Fehler ergibt sich aus der Summe der Varianzen, wodurch der Schritt mit dem höchsten Fehler den Gesamtfehler ergibt (Schwedt et al. 2016).

2.3 Probenvorbereitung in der Ölforensik

Kommt es zu einer Gewässerverunreinigung durch Öl, wird diese zu verschiedenen Zwecken, unter anderem für die umweltforensische Beweissicherung beprobt. Die ölforensische Probenahme erfolgt durch Ermittlungsbehörden wie z.B. die Wasserschutzpolizei.

Für eine Verbesserung der Probenahme bietet die Ölforensik des BSH auf freiwilliger Basis Kurse für Ermittlungsbehörden an. Die Ermittlungsbehörden sind für die Probenahme an sich, sowie den Transport und die Anlieferung zum Labor an sich zuständig. Je nach Öltyp, kommt dabei unterschiedliches Probenahmeequipment zum Einsatz. So werden dünne Ölfilme und Schlieren mit einem speziellen Netzten aus Ethylen Tetrafluorethylen (ETFE) beprobt, während für stabile Ölteppiche z.B. Aluminiumschalen eingesetzt werden.

Ein ETFE-Netz hat bedingt durch das Material eine adsorptive Wirkung, sodass sich das Öl anlagert. Durch die adsorptive Wirkung ist das Netz aber auch anfällig für Kontaminationen durch z.B. Algen oder Chemikalien. Bei einer Probenahme gilt es zunächst auf die eigene Sicherheit zu achten, da jedes Mineralölprodukt potenziell gesundheitsschädlich sein kann. Daher werden z.B. immer Nitril-Handschuhe getragen und ggf. weitere Schutzausrüstung. Die Probe sollte schnellstmöglich an einer repräsentativen Stelle der Ölverschmutzung genommen werden. Bei größeren Verschmutzungen sind mehrere Stellen zu beproben,

insbesondere, wenn sich diese z.B. farblich unterscheiden. Alle möglichen Verursacherquellen sind ebenfalls zu beproben sowie die Hintergrundbelastung des Gewässers. Kontaminationen durch z.B. Holz, Algen oder Sand gilt es zu vermeiden. Die Probenahmegläser sind zu beschriften und die Begleitparameter wie Temperatur von Luft und Wasser sind zu erfassen. Nach Möglichkeit werden bei der Probenahme Fotos und Skizzen angefertigt. Die fertigen Proben müssen umgehend bei 4°C gelagert werden und zum Labor transportiert werden. Dabei darf die Kühlkette nicht unterbrochen werden (BSH 2018).

Die Stabilisierung der Proben erfolgt in Abhängigkeit von der Probenart und kann beispielsweise durch eine Extraktion oder durch das direkte Lösen eines eingewogenen Probenaliquots erfolgen. Die in der vorliegenden Arbeit genutzte Probenaufarbeitung ist ab dem Kapitel 3.3.3 genauer beschrieben. Ebenfalls kann eine Aufreinigung der Proben nötig sein, sowie eine nachträgliche Konzentrationseinstellung des Messextraktes (BSH 2019 [7]). Die einzelnen Arbeitsschritte erfolgten nach den hauseigenen Arbeitsanweisungen M34130 (Probenaufarbeitung und –dokumentation für die ölforensische Untersuchung und von Proben weiterer sichtbarer Verschmutzungen) und der Arbeitsanweisung M34140 (Probeneinengung in der Ölforensik mittels TurboVap™ 500).

2.4 Der TurboVap™

Bei dem TurboVap™ handelt es sich um ein geschlossenes Zellen-Verdampfungssystem von der Firma Zymark®. Mit Hilfe des TurboVap™ werden große Probenvolumina, z.B. Extrakte, eingeeengt, sodass die eigentliche Probe erhalten bleibt und das Lösemittel verdampft (BSH 2019 [6]).

Durch ein Wasserbad und einen durch einen Propeller erzeugten Luftstrom wird die Verdampfung des Lösemittels vorangetrieben, sodass die schwerer flüchtigen Analyte in der flüssigen Phase verbleiben. Durch eine Wasserkühlung, welche sich an dem oberen Teil des Kondensators befindet, kondensiert das Lösemittel wieder. Das Lösemittel läuft an der Wandung herunter, wird aufgefangen und kann so dem System entzogen werden.

In dem TurboVap ist ein optischer Sensor eingebaut, sodass in Abhängigkeit des jeweiligen TurboVapglases, ein Endvolumen von 0,5 ml oder 1 ml erreicht werden. Die folgenden Abbildungen 3 und 4 zeigen den schematischen Aufbau des TurboVapgerätes und der Kondensatoreinheit mit Konzentrator (BSH 2019 [6]).

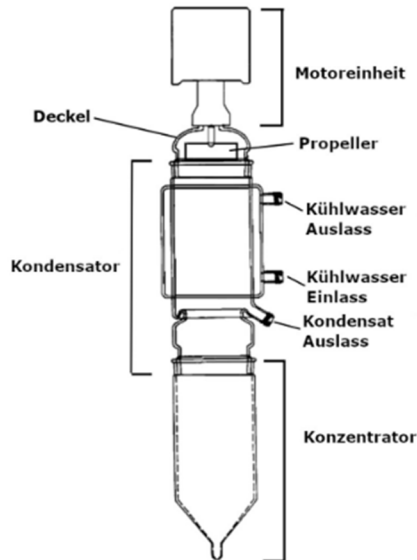


Abbildung 3 Konzentratoreinheit des TurboVaps™
Quelle: BSH 2019 [6]

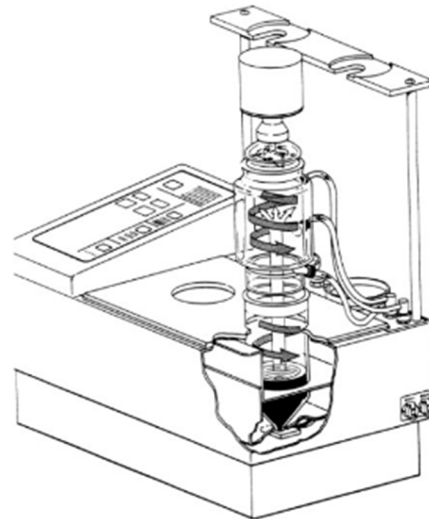


Abbildung 4 Aufbau des TurboVaps™ Quelle: BSH 2019 [6]

2.5 Die Gaschromatographie

Die Gaschromatographie ist ein Verfahren für die Stofftrennung von verschiedenen Komponenten in einer verdampften, gasförmigen Probe. Um die Probe zu trennen, wird die Probe zunächst in die Säule injiziert. Dafür wird diese zwischen der mobilen gasförmigen und der stationären Phase in der Säule verbreitet. Die stationäre Phase kann entweder flüssig oder fest sein. Das Eluat wird durch ein inertes Trägergas als mobile Phase vorgebracht. Das Trägergas tritt nicht in Wechselwirkung mit dem Analyten, sondern ist nur für den Transport in der Säule zuständig.

In der Gaschromatographie wird zwischen zwei Arten unterschieden, die Gas-Flüssig-Chromatographie ((engl. gas liquid chromatographie, GLC) und die Gas-Fest-Chromatographie (engl. gas solid chromatographie, GSC). Bei der GSC ist die stationäre Phase eine feste Phase, an welcher die Retention des Analyten stattfindet. Die Grundlage ist die physikalische Adsorption. Häufige Probleme treten durch die semipermanente Adsorption von aktiven und polaren Molekülen auf, was zu schlechten Peakformen z.B. Tailing der eluierten Peaks führt und schränken somit das Einsatzgebiet der GSC ein.

Die GLC wird stattdessen weitverbreitet eingesetzt und funktioniert auf der Grundlage der Verteilung. Die GLC hat eine gasförmige mobile Phase und eine flüssige stationäre Phase. Der Analyt wird zwischen den beiden Phasen verteilt. Die flüssige Phase befindet sich je nach Art der Kapillarsäule auf der inneren Oberfläche der Säule oder auf einem festen Träger (Skoog et

al. 2013). Bei den Kapillarsäulen wird zwischen den Wall Coated Open Tubular Column (WCOT), den Support Coated Open Tubular Column (SCOT) und den Porous-Layer Open Tubular Column (PLOT) unterschieden. In Abbildung 5 sind die drei verschiedenen Kapillarsäulentypen vergleichend dargestellt. Die WCOT-Säule dient überwiegend zur Trennung von flüchtigen, organischen Verbindungen. Auf der Innenwandung der Kapillarsäule wird ein dünner Film, eine organische Flüssigkeit, aufgetragen. Der Flüssigkeitsfilm dient als stationäre Phase. Bei der SCOT-Säule wird die Flüssigkeit auf eine poröse Trägerschicht aufgetragen. Sowohl bei der SCOT- als auch bei der WCOT-Säule erfolgt die Trennung nach der Gas-Flüssig Verteilungschromatographie entsprechend dem Henry-Dalton-Gesetz (Hug 2015).

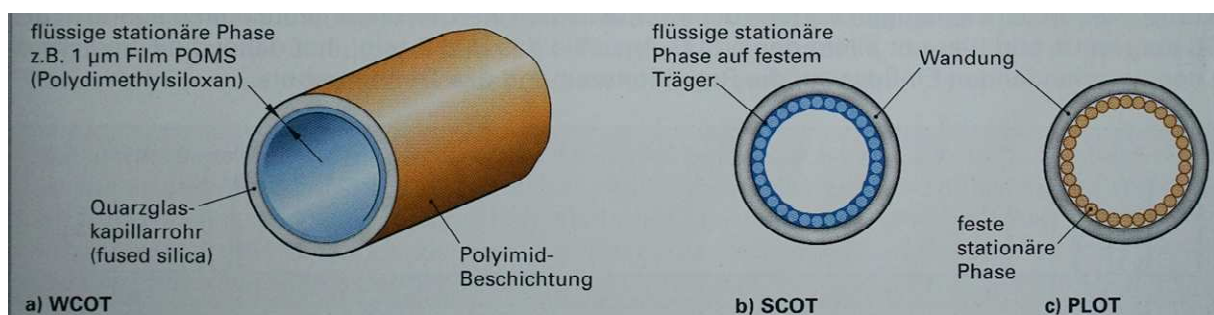


Abbildung 5 Kapillarsäulen Quelle: Hug 2015

Neben den Kapillarsäulen werden in seltenen Fällen noch gepackte Säulen eingesetzt, da die Trennleistung geringer ist als bei Kapillarsäulen. Bei gepackten Säulen werden Flüssigkeiten als stationäre Phase eingesetzt, welche auf einem pulverförmigen Festkörper aufgezogen werden. Die Pulverform dient dazu eine möglichst große Oberfläche zu haben. Des Weiteren muss der Festkörper inert sein, d.h. er darf sich nicht an den chemischen Vorgängen beteiligen (Hug 2015).

2.6 Der Gaschromatograph

Der typische Aufbau eines Gaschromatographen (GC) ist in der folgenden Abbildung 6 zu sehen. Die einzelnen Komponenten werden nachfolgend beschrieben.

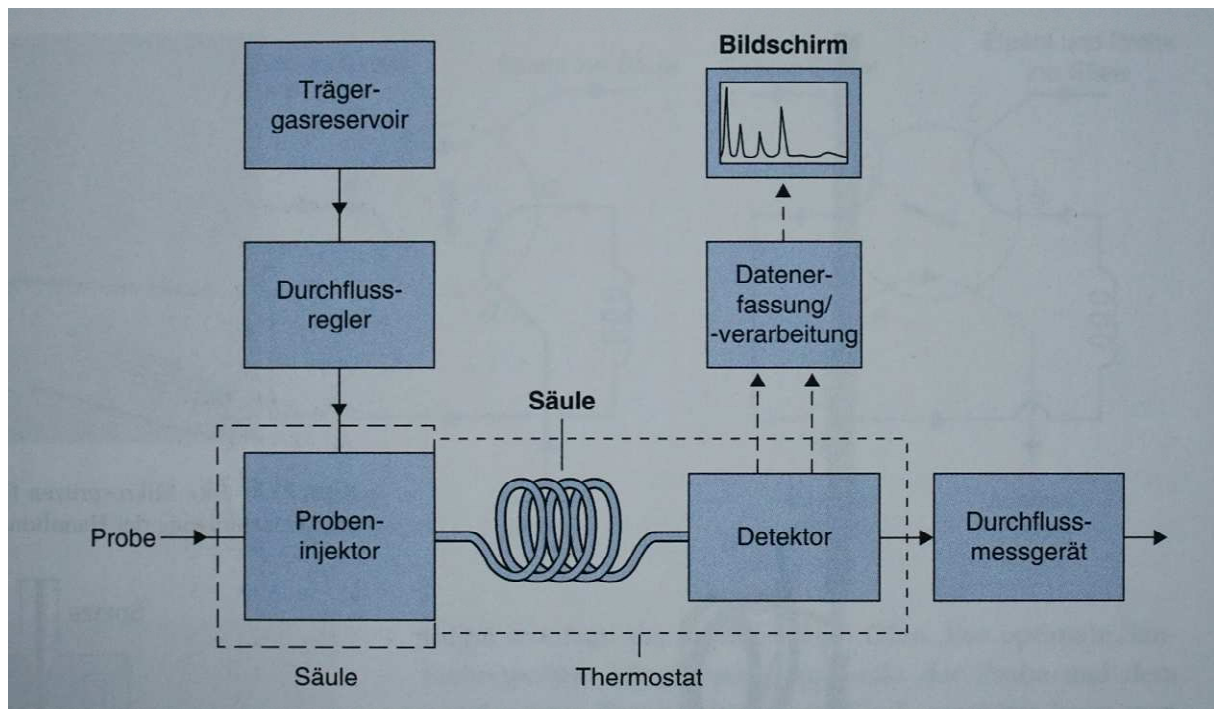


Abbildung 6 Schematischer Aufbau eines Gaschromatographen Quelle: Skoog et al. 2013

Zunächst wird das Trägergassystem beschrieben. Das Trägergas ist das Gas, welches für die mobile Phase verwendet wird. Auch dieses muss chemisch inert sein. Beispiele für Trägergase sind Helium, Argon und Stickstoff. Zumeist werden die Gase in Druckbehältern aufbewahrt. Diese Form der Aufbewahrung erfordert Druckregler, Ventile und Strömungsmesser, um die Strömungsgeschwindigkeit zu kontrollieren. Häufig ist ein Molekularsieb enthalten, welches zur Abscheidung von Wasser und anderen Verunreinigungen dient.

Um die Proben zu injizieren, werden Mikrospritzen verwendet, wobei der schematische Einbau der Spritze in Abbildung 7 zu erkennen ist. Damit eine hohe Leistung der Säule

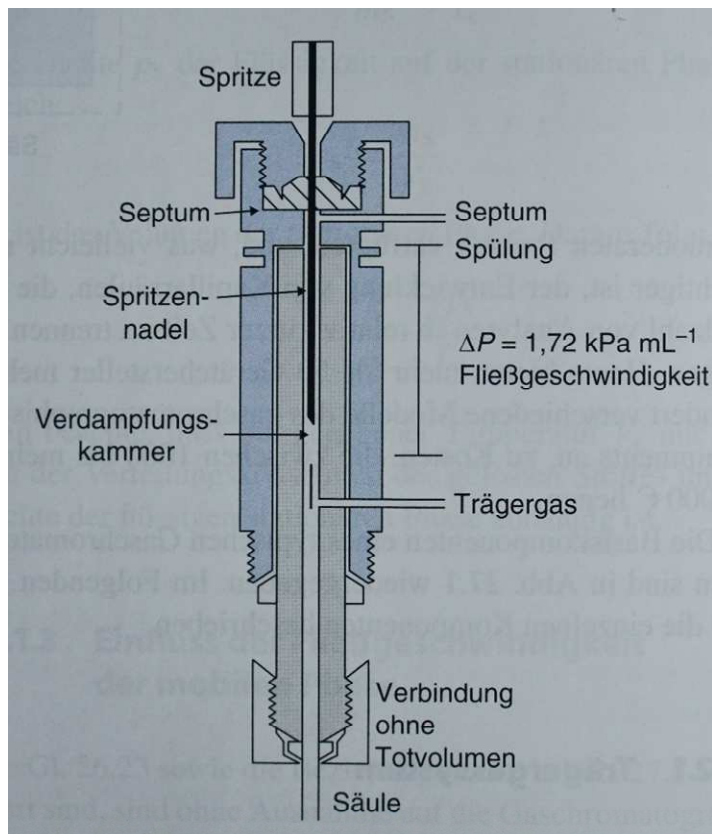


Abbildung 7 Mikrospritze Quelle: Skoog et al. 2013

garantiert ist, wird die Probenmenge möglichst klein gehalten. Sollte die Injektion zu langsam oder die Probenmenge zu groß sein, zieht dies eine Bandenverbreiterung und eine schlechte Auflösung nach sich. Die kalibrierte Mikrospritze zieht die Probe ein und injiziert diese durch ein aus Gummi- oder Silikondiaphragma oder alternativ einem Septum in den Probenraum. Der Probenraum befindet sich am Kopf der Säule. Die vorherrschende Temperatur im Probenraum wird am Siedepunkt der am niedrigsten siedenden Komponente festgemacht und ist

zumeist 50°C höher. Die Probenvolumina sind säulenabhängig (Skoog et al. 2013).

Wie zuvor beschrieben wird entweder eine gepackte Säule oder eine Kapillarsäule verwendet, wobei heutzutage die Kapillarsäule häufiger Verwendung findet. Gepackte Säulen bewegen sich bei der Länge in einem Bereich von 1-5m, während Kapillarsäulen eine Länge von bis zu 100m haben können. Eine Säule besteht zumeist aus Quarzglas oder Edelstahl, wobei dieser rostfrei ist. Die Säulen werden aus Platzgründen zu Spiralen aufgewickelt und passen so in den Ofenthermostaten. Die Temperatur der Säule kann durch den Ofenthermostaten bis auf wenige Zehntel Grad genau eingestellt werden und ermöglicht ein präzises Arbeiten.

Für eine optimale Temperatureinstellung wird sowohl der Siedepunkt der Probe als auch der Trennungsgrad betrachtet. Sollte die Probe ein großes Siedepunktintervall haben so ist das Fahren eines Temperaturprogrammes angebracht. Hierbei steigt die Temperatur während Trennung kontinuierlich an oder wird schrittweise erhöht.

2.7 Detektoren

Für die Messung der Signale durch einen GC wurde eine Reihe von Detektoren entwickelt. Nachfolgend wird genauer auf die beiden verwendeten Detektoren, Flammenionisationsdetektor (FID) und das Massenspektrometer (MS), eingegangen.

Der FID wird am häufigsten genutzt und befindet sich Schematisch in Abbildung 8 dargestellt. Nachdem der Analyt die Säule verlässt, wird dieser mittels einer Luft-Wasserstoffflamme

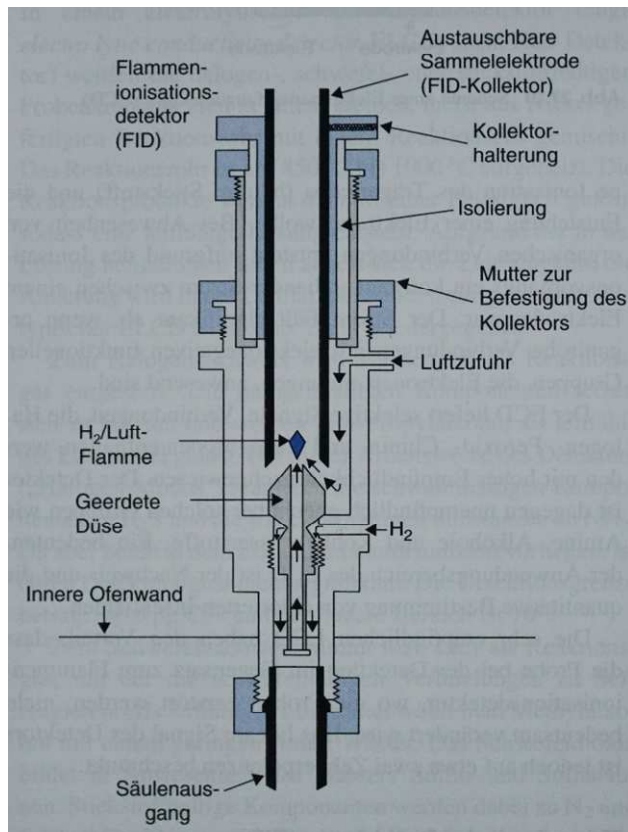


Abbildung 8 Flammenionisationsdetektor Quelle: Skoog et al. 2013

pyrolysiert. Dadurch entstehen bei den meisten organischen Verbindungen Ionen und Elektronen. Von der Brennerspitze hin zur Kollektorelektrode wird eine Spannung von mehreren 100 Volt angelegt. Dadurch wandern die Ionen und Elektronen zu der Kollektorelektrode. Mittels eines Pico-Amperemeters wird die Stromstärke gemessen. Ein Vorteil des FID ist, dass dieser gegenüber unbrennbaren Gasen wie z.B. H_2 , CO_2 und NO_x unempfindlich ist. Dadurch ist der Detektor vielseitig einsetzbar. Des Weiteren verfügt der FID sowohl über eine hohe Empfindlichkeit als auch über ein Signal, welches in einem großen Bereich proportional ist. Auch hat der Detektor nur ein geringes

Untergrundrauschen. Nachteilig sind jedoch die Verbrennung und damit die Zerstörung der Probe sowie das zusätzliche Gase und Regler benötigt werden.

Zu den wirksamsten Detektoren zählen die massenspektrometrischen Detektoren. Von der Kapillarsäule ausgehend strömt der Analyt direkt in die Ionisationskammer des Massenspektrometers. Zumeist wird eine chemische Ionisierung oder eine Ionisierung durch Elektronenbeschuss genutzt. Die Massen der Ionen werden gescannt und als Funktion der Zeit aufgetragen. Die Funktionsweise eines massenspektrometrischen Detektors ist in Abbildung 9 zu erkennen (Skoog et al. 2013).

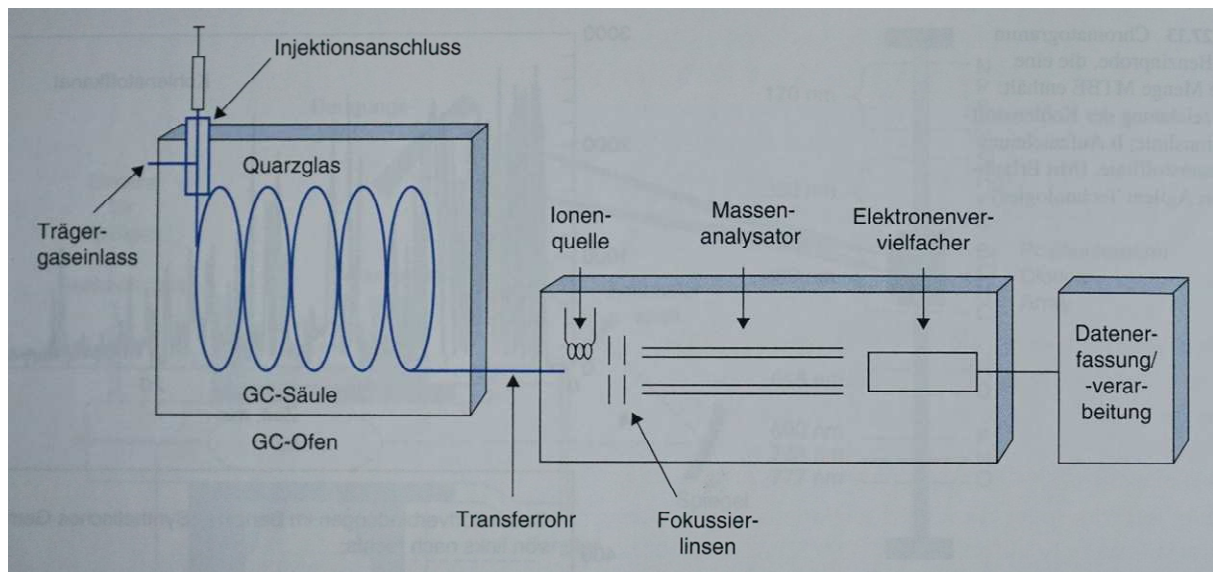


Abbildung 9 Massenspektrometrischer Detektor Quelle: Skoog et al. 2013

2.8 Verwendete Gaschromatographen

Bei den verwendeten Gaschromatographen handelt es sich um Geräte der Firma Agilent. Es wird die Gas-Flüssig-Chromatographie genutzt. Beide haben eine Dünnschicht Kapillare eingebaut. Bei dem Chromatographen mit dem eingebauten Flammenionisationsdetektor wird Wasserstoff als Trägergas verwendet, während das GCMS als Trägergas Helium benutzt.

2.9 Die Verwitterung von Öl

Das Öl besteht aus einer Vielzahl verschiedener Stoffe. Gelangt Mineralöl in die Gewässer, setzen Prozesse ein, welche die Zusammensetzung der Mineröle verändern können. Bei diesen Prozessen handelt es sich um Verwitterungsprozesse und werden demnach als Verwitterung zusammengefasst. Während bestimmte Stoffe im Öl stabil sind, reagieren einige Substanzen empfindlich auf bestimmte Umweltbedingungen z.B. auf das Sonnenlicht, wodurch es zur Photooxidation der Substanzen kommt.

Die Verwitterung von Substanzen ist dahingehend ein Problem, dass sich der Fingerprint der Öle damit verändert. Daraus folgt, dass sich die Verschmutzungs- und Vergleichsprobe nicht mehr eindeutig zuordnen lassen können. Im Folgenden werden die biologische Abbaubarkeit, die Photooxidation und die Löslichkeit betrachtet. Die folgende Abbildung 10 zeigt verschiedene umweltbedingte Einflüsse der das Mineralöl ausgesetzt ist (CEN 2012).

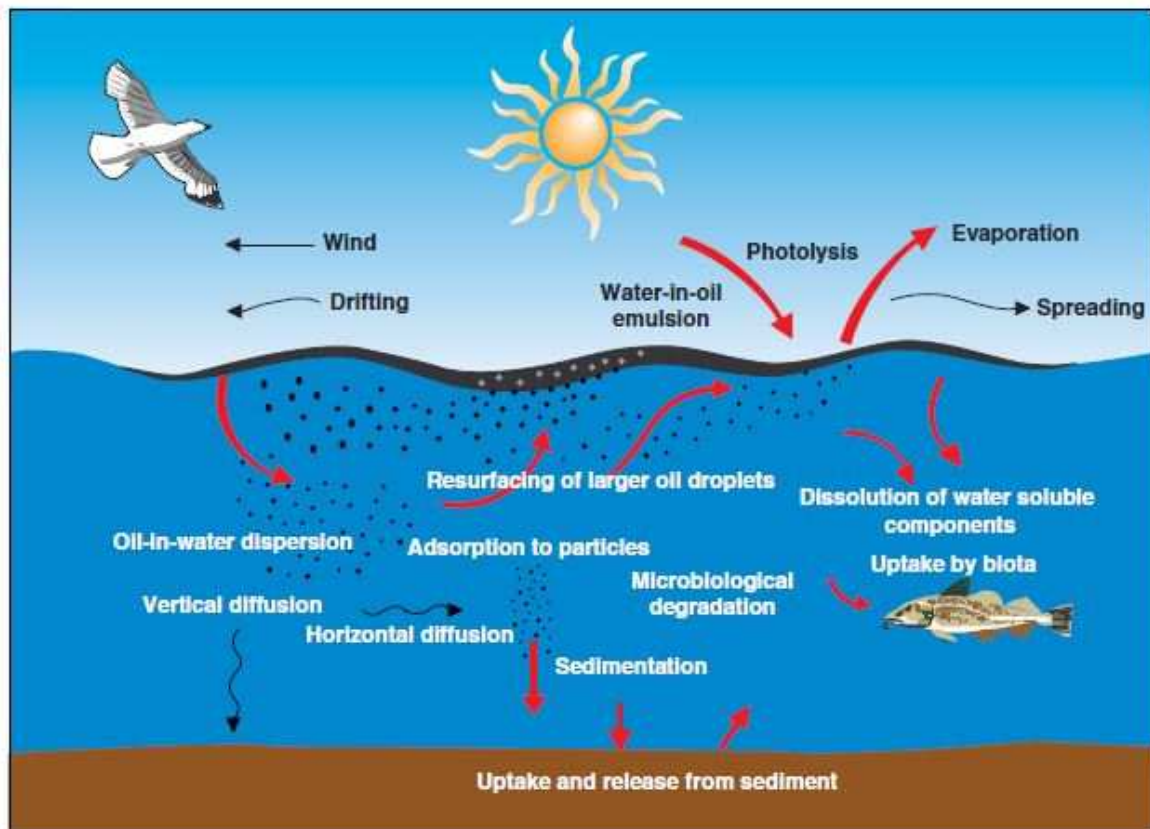


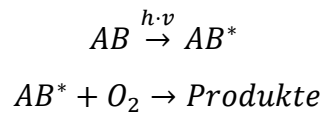
Abbildung 10 Einfluss von verschiedenen Umweltbedingungen Quelle: CEN 2012

2.9.1 Biologische Abbaubarkeit

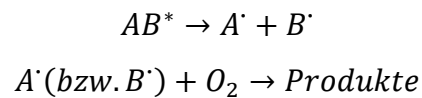
Die Verwitterung beinhaltet die biologische Abbaubarkeit eines Stoffes, wobei diese bedingt durch den Stoffwechsel des jeweiligen Organismus abgebaut werden. Dazu zählen beispielsweise Bakterien aber auch Pflanzen. Meist werden die Stoffe während Stoffwechselvorgängen mit geringem Energieaufwand umgewandelt, z.B. können sich bestimmte Bakterien von Mineralöl ernähren (Bliefert 2002).

2.9.2 Photooxidation

Für den Vorgang der Photooxidation müssen die Substanzen imstande sein Licht zu absorbieren. Die Substanzen können entweder direkt mit Sauerstoff reagieren oder werden vorher in Radikale gespalten, welche anschließend oxidiert werden. Dabei besteht eine direkte Abhängigkeit zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Lichtabsorption der zu oxidierenden Verbindung. Die grundlegenden Reaktionsgleichungen sind im Folgenden beschrieben.



Oder



mit

$h \cdot \nu$ Photon

\cdot Radikal

* Angeregter Zustand

(Angerhöfer et al. 1995)

2.9.3 Löslichkeit

Unter der Löslichkeit wird die maximale Stoffportion verstanden, welche bei einem bestimmten Volumen des Lösemittels zu einem stabilen System führt. Öl ist an sich nicht mit Wasser mischbar. Jedoch können einige Substanzen im Öl mit dem Wasser wechselwirken, bzw. in diesem lösen und sich so aus der Probe entfernen. Beispielsweise würden aromatische Kohlenwasserstoffe vor gesättigten Kohlenwasserstoffen in Lösung mit Wasser gehen. Bei homologen Verbindungen hängt es von der Anzahl der Substituenten ab. Je höher die Substitution ist desto weniger löslich ist eine Substanz. Dadurch kann die Konzentration verschiedener Substanzen in den zu vergleichenden beiden Proben unterschiedlich sein (CEN 2012).

3. Der Versuch

Ziel dieses Versuches ist herauszufinden, ob die Lagerungsbedingung des Tiefkühlens für Mineralölproben, wie Schweröl und Diesel, die mit einem ETFE-Netz genommen wurde, über einen längeren Zeitraum geeignet ist.

Der Grund für die Probenahme mit einem ETFE-Netz liegt darin, dass dieses noch sehr geringe Mengen an Öl auf der Wasseroberfläche erfassen kann. Proben an einem ETFE-Netz sind jedoch für eine längere Lagerung ungeeignet, da nur eine geringe Menge an Öl vorhanden ist und von der Wasseroberfläche neben kleinen Mengen Wasser auch sehr leicht Bakterien am Netz anlagern. Diese können wiederum selbst bei gekühlten Proben zu biologischem Abbau

führen, weshalb Proben, die auf diese Art genommen wurden, schnell stabilisiert werden müssen.

Für das Lagern von Proben in einem Tiefkühlschrank liegen bisher keine bekannten Untersuchungen vor. Den geltenden Regelwerken entsprechend werden ölföremische Proben im Kühlschrank gelagert. Zu Vergleichszwecken wurde in der vorliegenden Untersuchung auch die Fensterbank als Lagerungsplatz geprüft, um eine Variante gänzlich ohne Kühlung vergleichend betrachten zu können. Die Tiefkühlproben wurden bei -80°C gelagert, während im Kühlschrank eine Temperatur von 5°C herrscht. Die Proben auf der Fensterbank waren Temperaturschwankungen und Sonnenlicht ausgesetzt.

Sowohl bei den Diesel- als auch bei den Schwerölproben handelt es sich um unpolares Probenmaterial. Um dieses analysieren und begutachten zu können, müssen diese Proben in Lösung gebracht werden und von dem Wasser und dem ETFE-Netz abgetrennt werden. In Abhängigkeit von der Probe müssen eventuell Begleitsubstanzen entfernt werden.

3.1 Geräte

- Analysenwaage CUBIS MSE224S, Sartorius
- Laborschüttler REAX 2
- TurboVap 500, Fa. Zymark
- Elektronische Pipette eVOLxr 500 μl , SGE4
- Vakuumkammer (Clean-up) mit Edelstahlnadeln
- Kühlschränke
- MS: GC Agilent 7890A mit der Säule HP-5MS bzw. ZebronTM ZB-5 von Agilent, MS 5975C von Agilent
- FID: GC Agilent 7890A mit der Säule DB-5 von Agilent
- Weithalsflaschen mit ETFE Netz 250 ml
- Bechergläser
- Spitzkolben mit NS 23, 50 ml
- Einweg-Pasteurpipetten aus Glas, 150 mm und 230 mm
- Pipettierhilfe für Pasteurpipetten, SOCOREX
- Schiffchen
- Spatel

- Aluminiumschalen
- TurboVapgläser mit Endvolumina von 0,5 ml und 1,0 ml
- Silicagelsäulen, Volumen 1 ml, „Bond-Elute“, Fa. J&W Scientific

3.2 Chemikalien

- Dichlormethan (DCM), „ultra resi-analyzed“, J.T.Baker
- Hexan, „ultra resi-analyzed“, J.T. Baker
- Nordseewasser aus verschiedenen Quellen
 1. Nordseewasser entnommen aus einem Hafen (Bremerhaven)
 2. Nordseewasser entnommen auf See
- Wasserfreies Natriumsulfat
- Lösemittelmischung 1:
90 Vol-% Hexan und 10 Vol-% Dichlormethan
- Lösemittelmischung 2
80 Vol-% Hexan und 20 Vol-% Dichlormethan

3.3 Versuchsdurchführung

Die Proben wurden einmal zu Beginn untersucht, ohne eine Lagerung, sondern direkt aufgearbeitet. Danach erfolgten die Untersuchungen in einem Abstand von jeweils einem Monat unter den jeweiligen Lagerungsbedingungen. Nach drei Monaten endete der Versuch. Der Versuch wurde sowohl mit Schweröl als auch mit Diesel durchgeführt. Die Abbildungen 11 und 12 zeigen die verwendeten Proben.



Abbildung 12 Schwerölprobe

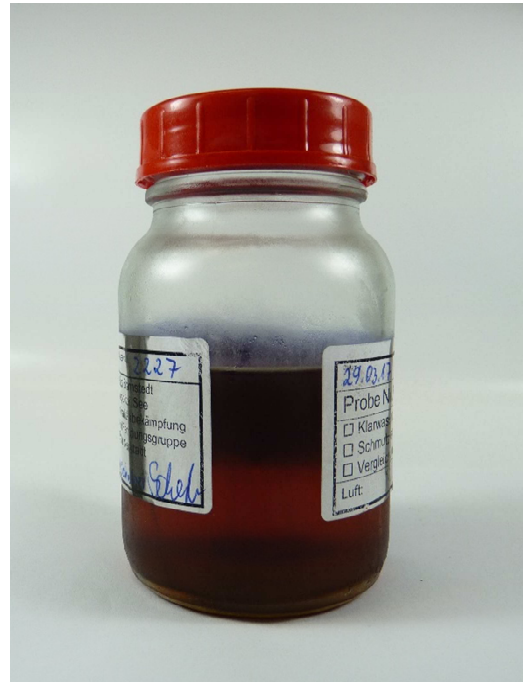


Abbildung 11 Dieselprobe

3.3.1 Anfertigung der Einzelproben

Für die Vorbereitung des Versuchs wurde zunächst 150 ml Nordseewasser in Aluminiumschalen gefüllt. Die Verwendung von Nordseewasser dient dazu, möglichst realitätsnahe Bedingungen zu schaffen, unter denen die Probenahme von Gewässerverunreinigungen stattfindet. Für die tiefgekühlten Schwerölproben wurde das Nordseewasser mit 200 µl Schweröl versetzt. Die Abbildungen 13 und 14 zeigen das Mineralöl im Nordseewasser.



Abbildung 13 Öltröpfchen



Abbildung 14 Ölansammlung am Rande der Aluminiumschale

Nachfolgende erste Messungen zeigten, dass bei dieser Konzentration noch eine starke Verdünnung (1:80) in den gewonnenen Proben nötig ist, um in den bewährten Messbereich der Geräte zu gelangen. Daher wurden für die tiefgekühlten Dieselproben dem Nordseewasser nur noch 50 µl dem Nordseewasser hinzugefügt. Hier war weiterhin ein hoher Verdünnungsfaktor (1:40) notwendig, weshalb bei den Fensterbank- und Kühlschrankproben nur 25 µl Schweröl bzw. Diesel auf 150 ml Nordseewasser zugesetzt wurden.

Um die Hintergrundbelastung zu beschreiben, wurde jeweils ein Blindwert des Nordseewassers genommen, da dieses aus verschiedenen Probenahmen stammte.

Bei der jeweiligen, nachgestellten Ölverschmutzung gab es ein Zeitfenster von zwei Minuten, in welchem sich das Öl verteilen konnte, bevor es zu der Beprobung kam. Dieser Parameter ist freigewählt und dient eine gute Reproduzierbarkeit des Versuchsaufbaus.

3.3.2 Probenahme

Jede Ölverschmutzung wurde mit einem ETFE-Netz beprobt, welches in eine Weithalsflasche überführt wurde. Sowohl das Schweröl als auch der Diesel lagern sich aufgrund ihrer physikochemischen Eigenschaften an dem Netz an. Für die Tiefkühlproben wurden für jedes Zeitintervall und nach Art des Öles drei Aliquote angefertigt, während die Kühlschrank- und Fensterbankproben jeweils in einem doppelten Ansatz erstellt wurden. Vor jeder Aufarbeitung wurden die Proben zunächst fotografiert, siehe Anhang A, um äußerliche Veränderungen festzuhalten.

3.3.3 Extraktion und Einengung

Anschließend wurden die Proben zweimal mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, damit sichergestellt ist, dass sich bei der Probe kein Wasser mehr befindet. Bei der ersten Trocknung wurden 2,0 g wasserfreies Na_2SO_4 eingewogen und mit 30 ml von der Lösemittelmischen bestehend aus 90 Vol-% Hexan und 10 Vol-% Dichlormethan in die Weithalsflasche mit dem ETFE-Netz gefüllt. Danach werden die Proben für 20 min. auf den Überkopfschüttler gestellt.

Anschließend wird die gelöste Probe aus dem Probenahmeglas in einen Spitzkolben mittels einer Pipette überführt. Das Probenahmeglas wird drei Mal mit einer Pasteurpipette Hexan nachgespült. Dabei sind vor allem die Wandung und das Netz zu beachten. In den Spitzkolben wird zur zweiten Trocknung 1,0 g wasserfreies Natriumsulfat dazugegeben und anschließend

für eine Viertelstunde stehengelassen. Die tatsächlichen Einwaagen sind dem Anhang B zu entnehmen.

Nach der Trocknung werden die Extrakte in je ein TurboVapglas überführt, wobei darauf zu achten ist, dass kein Natriumsulfat mit überführt wird. Es erfolgt eine Einengung durch den TurboVap.

Wie beschrieben in der Arbeitsanweisung M34140 (Probeneinengung in der Ölforschung mittels TurboVap™ 500) wird zunächst die Kondensatoreinheit vorgereinigt. Dazu wird in eine TurboVapglas 10 ml der Lösemittelmischung 1 gegeben. Anschließend wird die Kondensatoreinheit raufgesetzt. Der Propeller wird eingeschaltet und bei einer Wasserbadtemperatur von 40°C verdampft das Lösemittel. Die Wasserkühlung erfolgt durch Wasser aus der Hausleitung. Nach der Reinigung der Kondensatoreinheit ist der TurboVap betriebsbereit. Die TurboVapgläser mit dem Probenextrakt können nun in den TurboVap eingesetzt werden und der Prozess wird gestartet. Es ist zu erwähnen, dass die Proben angefangen von der Sauberen zur Belasteten behandelt werden sollten. Ein solches Vorgehen beugt Kreuzkontaminationen vor und saubere Proben werden nicht verunreinigt.

Durch einen Ton signalisiert das Gerät das erreichte Endvolumen. Das TurboVapglas wird dem Gerät entnommen und das eingeeengte Extrakt wird mittels einer langen Pasteurpipette in ein Vial überführt. Am Ende kann der TurboVap abgeschaltet und das Kühlwasser abgedreht werden. Auch sollten die Abfallgefäße kontrolliert und ggf. entleert werden.

3.3.4 Aufreinigung

Sollte das Extrakt eine zu starke Verfärbung aufweisen, so wird dieses einem „Clean-Up“ unterzogen. Der Begriff „Clean-Up“ steht für die Aufreinigung von verfärbten Proben. Dafür wird eine Vakuumkammer mit Edelstahlnadeln genutzt. Auf die Edelstahlnadeln werden Silicagelsäulen mit einem Volumen von 1 ml gesetzt. Diese werden zunächst mit zweimal je 1 ml Dichlormethan gereinigt und anschließend zweimal mit Hexan konditioniert. Dazu wird im inneren der Kammer ein Vakuum erzeugt, sodass die Säulen trocken gezogen werden. Anschließend werden die Vials unter den entsprechenden Edelstahlnadeln platziert und es werden 0,5 ml des jeweiligen Extrakts durch die Säule gezogen. Zuletzt werden von der Lösemittelmischung 2 ebenfalls 0,5 ml durch die Säule gezogen und in das Vial eluiert.

3.3.5 Einstellung der Konzentration

Zunächst wird das Eluat im Vial einer Vormessung unterzogen. Anhand der Chromatogramme lässt sich sehen, ob die Messung in einem bewährten Konzentrationsbereich des Gerätes liegt. Ist dieses nicht der Fall, so wird die Probe entweder aufkonzentriert oder nachverdünnt. Die genutzten Proben wurden alle nachverdünnt, wobei unterschiedliche Faktoren zur Verdünnung genutzt wurden. Diese sind ebenfalls im Anhang unter B zu finden.

3.3.6 Messungen am GCFID und GCMS

Bevor eine Messung am GC gestartet werden kann, muss zunächst eine Sequenz für die Messung geschrieben werden. In der Sequenz wird unter anderem festgehalten, wie die Messreihenfolge der Proben ist und welche Gerätemethode verwendet werden soll. Des Weiteren werden in der Sequenz Informationen zu den einzelnen Proben vermerkt, z.B. ob es sich bei der Probe um eine Doppelmessung handelt. Die Proben werden in das dafür vorgesehene Probenrack gestellt.

Bei jeder Messung wird mindestens ein Lösemittelblindwert und ein Verfahrensblindwert mitgemessen. Der Lösemittelblindwert dient zur Absicherung, dass im Lösemittel keine Verunreinigungen enthalten sind, während der Verfahrensblindwert anzeigt, ob durch das Verfahren Verunreinigungen in die Probe gelangt sind.

Vor jeder Messung wird einmal die Spüllösung sowie die Spritze kontrolliert. Am GCFID wird zunächst eine Vormessung gestartet, aus welcher hervorgeht, ob Proben aufkonzentriert oder nachverdünnt werden müssen. Danach erfolgt die Hauptmessung. Sofern eine Probe eine geeignete Konzentration aufweist, wird am GCMS keine Vormessung mehr benötigt. Im Allgemeinen ist der Umgang mit den Geräten sehr ähnlich. Die Unterschiede liegen vor allem in den Messmethoden, sowie teilweise in den genutzten Programmen. Bei beiden Geräten finden in regelmäßigen Abständen Kontrollmessungen statt. Bei den Kontrollmessungen werden sogenannte Standards verwendet, wodurch die Retentionszeiten, die Auflösung und die Intensität geprüft werden (BSH 2019).

4. Beobachtungen

Äußerliche Veränderungen gab es bei den Tiefkühlproben und Kühlschranksproben keine. Lediglich das Öffnen der Weithalsflaschen verursachte ein lautes Zischen. Eine leisere Variante des Zischens ergab auch das Öffnen der Proben aus dem Kühlschrank und von der Fensterbank. Bei einigen Proben von der Fensterbank haben sich nach ein paar Tagen

bräunliche Flecken auf dem Netz ausgebreitet. Diese sind vermutlich auf die Mikroorganismen, wie z.B. Algen im Wasser, zurückzuführen, welche aufgrund der Temperatur und des Lichts weitergearbeitet haben. Zu erklären ist, dass die grundsätzliche unterschiedliche Färbung der ETFE - Netze mit der Menge an Schweröl und Diesel in der Versuchsnordsee zu tun hat und nicht mit der Lagerungsart. Hinzu kommt, dass bei den Tiefkühlproben des Schweröls generell ein „Clean-Up“ nötig war. Wenn die Schwerölproben im Kühlschrank oder auf der Fensterbank gelagert wurden, benötigten diese keine Aufreinigung, was vermutlich an der geringeren Menge an verwendetem Schweröl liegt. Abschließend ist zu erwähnen, dass bei den Messungen keine Verunreinigungen im Lösemittel- und Verfahrensblindwert festgestellt wurden.



Abbildung 16 Fensterbankprobe mit Fleck (umkreist)



Abbildung 15 Tiefgekühlte Schwerölproben verfärbt

5. Auswertung

Die Messdaten von GCFID und GCMS werden mithilfe der Auswerte-Software „Openchrom“ ausgewertet. Diese erfasst die Peaks in den Chromatogrammen, welche dann später händisch nachbearbeitet werden können. Anhang C zeigt Tabelle die Einzelkomponenten welche ausgewertet wurden. Anschließend wurden die einzelnen Ergebnisse in einem Excelsheet anhand von verschiedenen Diagrammen, unter anderem Percentage-Weathering-Plot (PW-Plots), verglichen und auf ihre Aussagekraft überprüft. Die verwendeten Messdaten liegen dieser Arbeit in Form einer Daten-CD bei.

5.1 Normierung

Je nach Verfahren erfolgte eine Normierung auf bestimmte Werte. Eine Normierung vereinfacht die Betrachtung von Messwerten verschiedener Proben, da Konzentrationsunterschiede dadurch verringert werden. Die Werte liegen in einem Bereich von $0 - \frac{\text{größter Wert}}{\text{Normierungswert}}$.

Für die Betrachtung der Streuung von Mehrfachbestimmungen wurden bei der FID-Messung die Werte auf die Summe aus Pristan und Phytan normiert. Pristan und Phytan wurden gewählt, da es sich hierbei um stabile und gut integrierbare Substanzen handelt. Es wurde die Summe gebildet, um den Nachteil zu entgehen, dass eine Substanz den Wert 1 annimmt. Bei der MS-Messung wurde nur auf Phytan normiert, da hier deutlich mehr Substanzen betrachtet werden.

5.2 PW-Plot

Ein PW-Plot dient dazu die Verwitterung von Proben nachzuvollziehen. Auch hier werden die einzelnen Substanzen normiert. In der folgenden Auswertung wurden die PW-Plots bei beiden Messverfahren auf Phytan normiert. Im PW-Plot wurden dann die potenziell verwitterte Probe auf die intakte Ausgangsprobe bezogen. Durch die Verhältnisbildung der Substanzen kann anschließend auch eine Aussage über die Wahrscheinlichkeit einer Übereinstimmung, einem „Match“, der beiden Proben getroffen werden. Die Berechnungen, des PW-Plots sind in der nachstehenden Rechnung dargestellt.

$$\% C_{N\text{spill}} = \frac{\frac{C_{N\text{spill}}}{C_{\text{Phytan spill}}} \cdot C_{\text{Phytan source}} \cdot 100 \%}{C_{N\text{source}}} = \frac{\frac{C_{N\text{spill}}}{C_{\text{Phytan spill}}}}{\frac{C_{N\text{source}}}{C_{\text{Phytan source}}}} \cdot 100 \%$$

mit

$\% C_{N\text{spill}}$	Datenpunkt der Komponente im PW-Plot in %
$C_{N\text{spill}}$	Konzentration der Komponente in der Vergleichsprobe
$C_{N\text{source}}$	Konzentration der Komponente in der Ausgangsprobe
$C_{\text{Phytan spill}}$	Konzentration von Phytan in der Vergleichsprobe
$C_{\text{Phytan source}}$	Konzentration von Phytan in der Ausgangsprobe

(CEN 2012)

Wenn zwei Proben zueinander passen, streuen die Substanzen um die 100%-Linie, während bei unterschiedlichen Proben die Verhältnisse der Substanzen zumeist deutlich über oder

unter der 100%-Linie liegen. Wenn im Verlauf der Messungen der gleichen Probe, die Substanzen deutlich ober- oder unterhalb der 100%-Linie liegen, ist dies ein Hinweis auf Verwitterungsprozesse. Erklärende Abbildungen sind ab Kapitel 5.4.1 zu finden.

5.3 Auswertung der FID-Messung

Bei der FID-Messung werden die n-Alkane betrachtet sowie die Isoprenoide Norpristan, Pristan und Phytan. Es findet eine Betrachtung der Chromatogrammverläufe statt. Anschließend werden die Mittelwerte und Standardabweichungen der einzelnen Peaks gebildet. Die Mittelwerte werden sowohl einfach als auch normalisiert auf die Summe aus Pristan und Phytan betrachtet. Der Grund für dieses Vorgehen ist, die Brauchbarkeit der Mehrfachbestimmungen für die Mittelwertbildung zu betrachten, da diese als Basis im PW-Plot dienen.

Die Messungen werden in einem PW-Plot betrachtet. Die Isoprenoide werden in den PW-Plots mit einem orangenen Dreieck dargestellt, während die Alkane durch ein Quadrat in blau gekennzeichnet sind. Messpunkte auf der x-Achse kennzeichnen Substanzen, welche in der Messung nicht vorhanden bzw. nicht betrachtet werden, da diese sich schlecht integrieren lassen.

5.4 Auswertung der Schwerölproben der FID-Messung

Im Nachstehendem werden die einzelnen FID-Messungen der verschiedenen Lagerungsbedingungen anhand von Chromatogrammen, Standardabweichungen und PW-Plots ausgewertet.

5.4.1 Lagerung im Tiefkühlschrank

Die Auswertung der FID-Messungen der tiefgekühlten Proben hat keine markanten Unterschiede aufgezeigt. Es sind keine deutlichen Rückgänge der n-Alkane durch das Tiefkühlen erkennbar.

Zunächst werden die Chromatogramme betrachtet. Ein komplettes Chromatogramm ist wenig aussagekräftig, da hier keine Unterschiede erkennbar sind, siehe Abbildung 17. Wird die Zoomfunktion genutzt, lassen sich zwischen den einzelnen Messungen leichter Differenzen und Abweichungen im Verlauf sowie verschobene Retentionszeiten erkennen. Daher werden in den folgenden Auswertungen nur vergrößerte Chromatogrammausschnitte gezeigt werden.

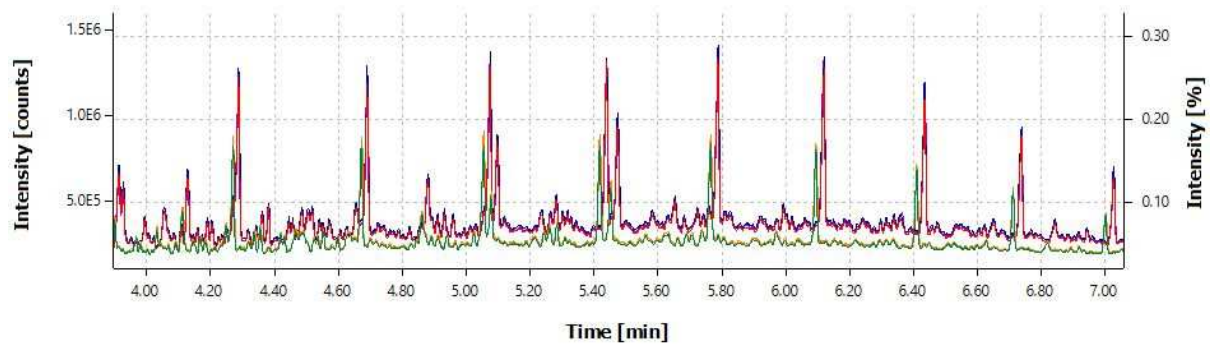


Abbildung 17 Chromatogramme ohne Vergrößerung

Die Chromatogramme in Abbildung 18 zeigen keine starken Auffälligkeiten. Die jeweiligen Probenreplikate liegen nah beieinander und auch die Differenz zwischen den unterschiedlichen Lagerungszeiten ist gering. Jedoch ist zu erkennen, dass die sich die Retentionszeiten zwischen der ersten und der letzten Messung leicht verschoben haben (ca. 0,02 s). Das kann im Zusammenhang mit Wartungsarbeiten am Gerät stehen.

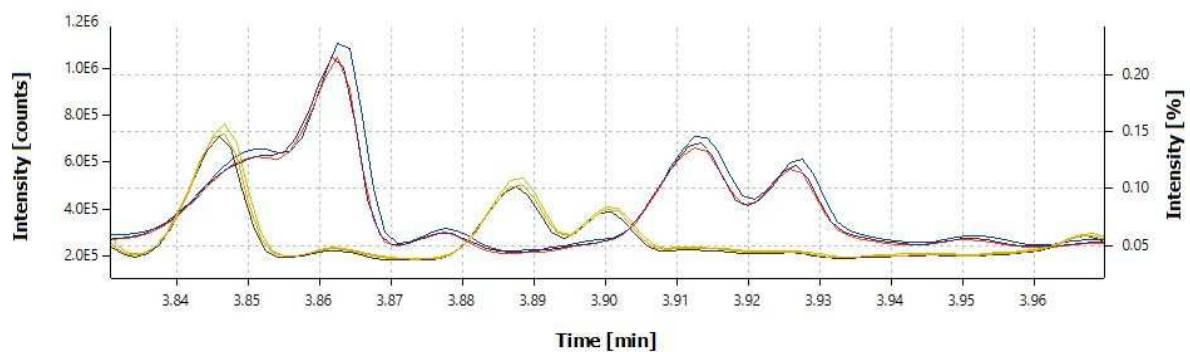


Abbildung 18 FID – Schweröl tiefgekühlt gelagert - Chromatogramme der ersten und letzten Messung im Vergleich

Tabelle 1 Legende zu Abbildung 17 und 18

Legende					
Probe	Farbe	Probe	Farbe	Probe	Farbe
S_TK_1_0_0	Lila	S_TK_3_0_0	Rot	S_TK_11_0_0	Orange
S_TK_2_0_0	Blau	S_TK_10_0_0	Hellgrün	S_TK_12_0_0	Dunkelgrün

Auch die anschließende rechnerische Auswertung der Standardabweichungen liegt im Toleranzbereich von $\pm 5\%$. Einzelne Ausreißer, wie in Abbildung 19 zu sehen, lassen sich durch mögliche Fehlerquellen, siehe Kapitel 7. Fehlerquellen, erklären. Das PW-Plot zeigt auch eine Streuung im Toleranzbereich.

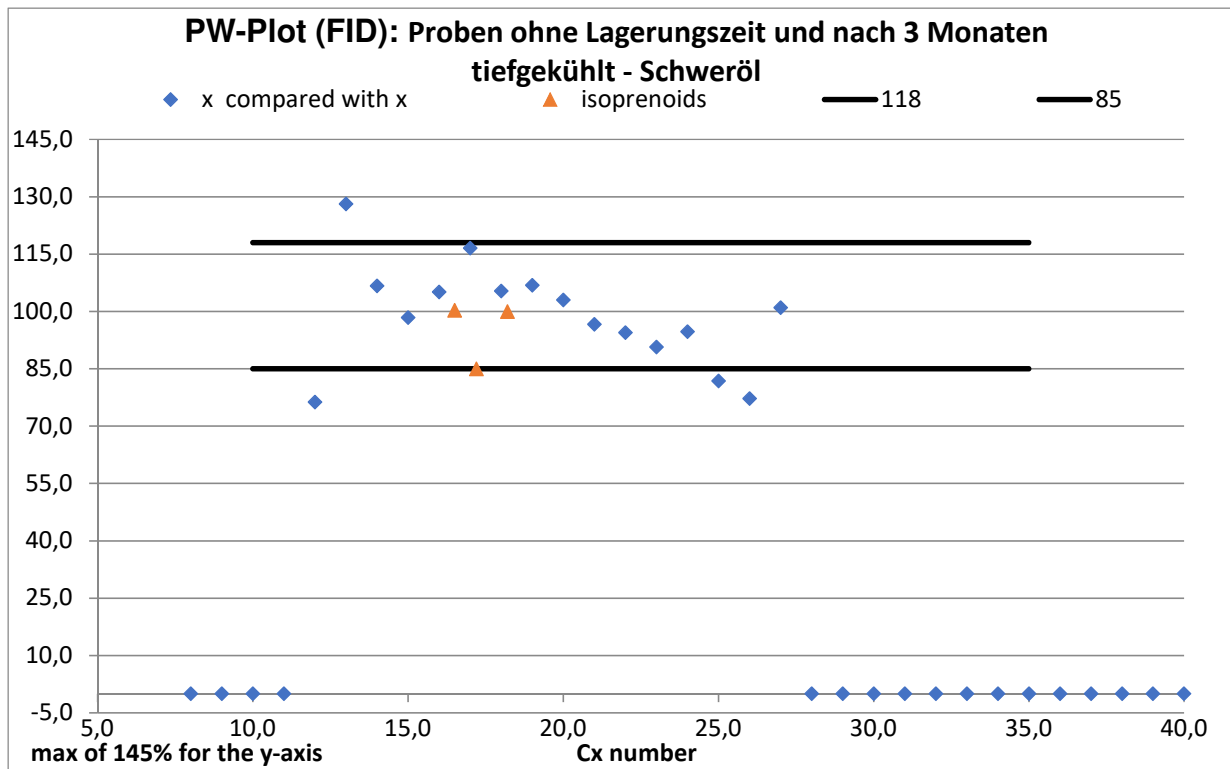


Abbildung 19 PW-Plot (FID) Schwerölproben - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 3 Monaten im Tiefkühlschrank

5.4.2 Lagerung im Kühlschrank

Auch die Auswertung der gekühlten Schwerölproben zeigt bei der FID-Messung keine besonderen Auffälligkeiten. Zwar sind in den Chromatogrammen, siehe Abbildung 20, einige Differenzen zu erkennen, jedoch sind die Standardabweichungen nach der Normierung der Messdaten unauffällig. Vor der Normierung sind die Standardabweichungen der Proben S_1_0_1 und S_2_0_1 deutlich erhöht, wofür auch die Differenz zwischen diesen beiden Proben spricht. Ein möglicher Grund für die hohe Differenz der beiden Proben ist, dass bei der Probe S_2_0_1 nicht genügend Öl beprobt wurde.

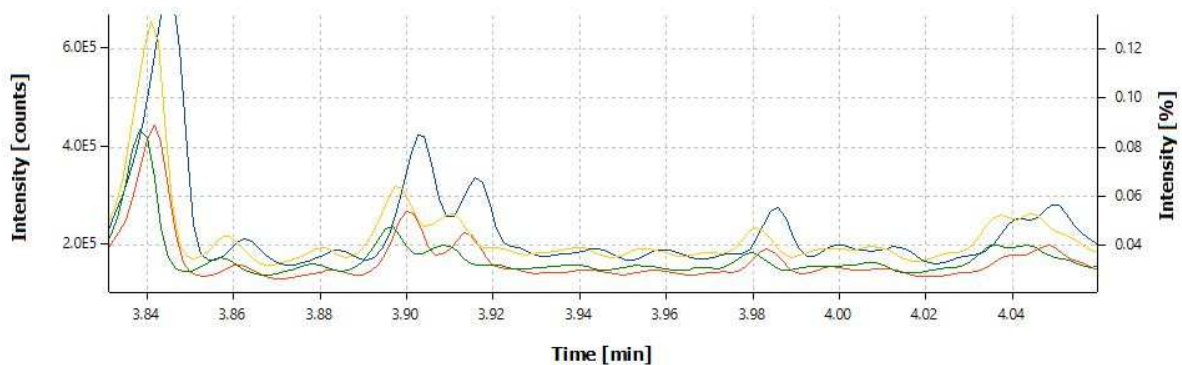


Abbildung 20 FID - Schweröl gekühlt gelagert - Chromatogramme der ersten und letzten Messung im Vergleich

Tabelle 2 Legende zu Abbildung 20

Legende							
Probe	Farbe	Probe	Farbe	Probe	Farbe	Probe	Farbe
S_1_0_1	Blau	S_2_0_1	Rot	S_K_7_0_0	Gelb	S_K_8_0_0	Grün

Im PW-Plot, Abbildung 21, sind keine Auffälligkeiten zu erkennen, mit Ausnahme von C-14 liegen die Substanzen im Toleranzbereich, wobei weitere kleine Peaks an der Untergrenze von 85% liegen.

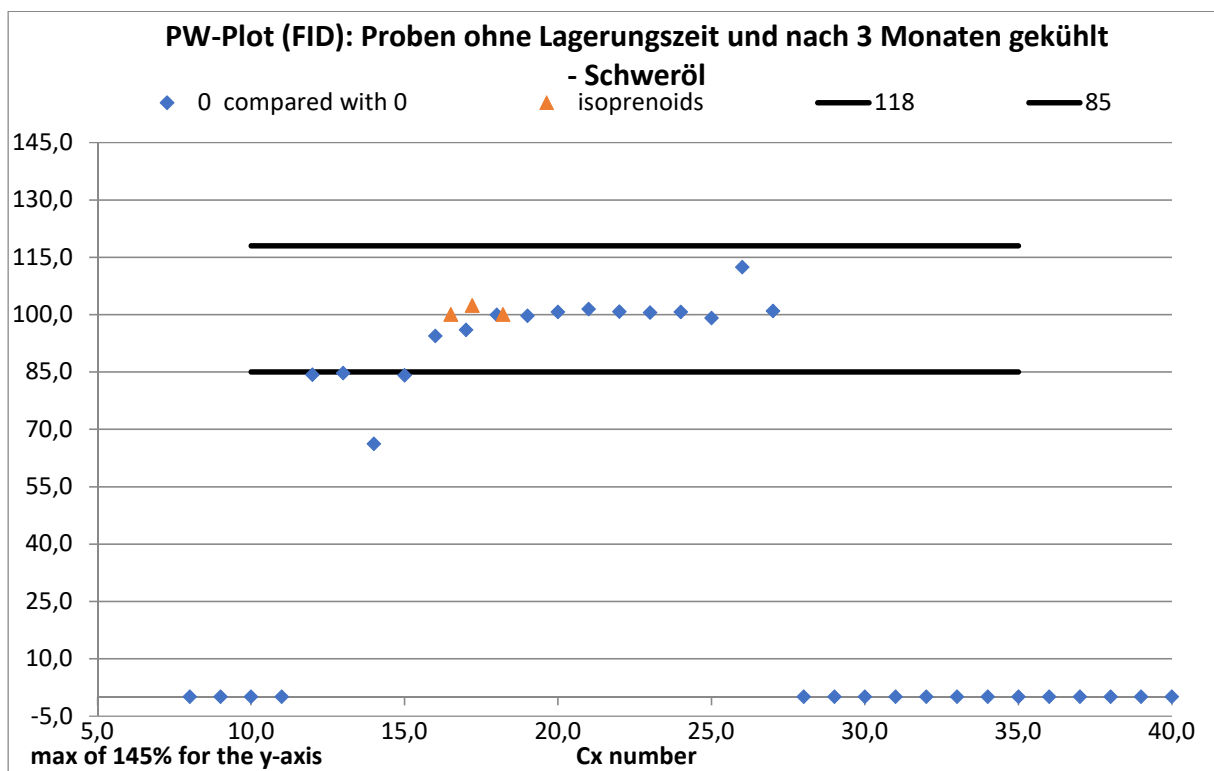


Abbildung 21 PW-Plot (FID) Schwerölproben - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 3 Monaten im Kühlschrank

5.4.3 Lagerung auf der Fensterbank

Die Ergebnisse der Proben von der Fensterbank zeigen Auffälligkeiten. Zunächst ist in der Abbildung 22 deutlich zu erkennen, dass auch hier die Probe S_1_0_1 mit einer deutlichen Differenz zu den anderen Proben steht und damit auch zu der Probe S_2_0_1, jedoch sind die jeweiligen Standardabweichungen nach der Normierung bis auf wenige Ausnahmen innerhalb des Toleranzbereiches. Die anderen beiden Proben lassen kaum Differenzen erkennen, da sich diese teilweise überlagern.

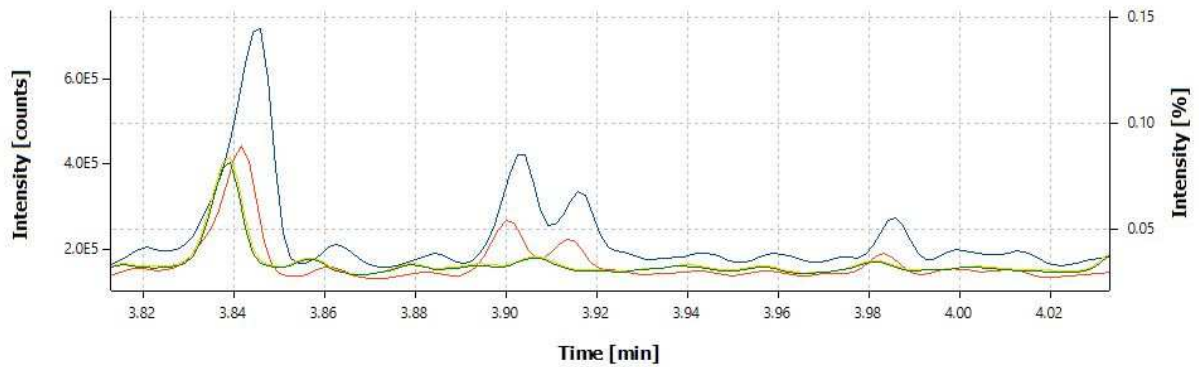


Abbildung 22 FID - Schweröl Fensterbank Chromatogramme der ersten und letzten Messung im Vergleich

Tabelle 3 Legende zu Abbildung 22

Legende							
Probe	Farbe	Probe	Farbe	Probe	Farbe	Probe	Farbe
S_1_0_1	Blau	S_2_0_1	Rot	S_FB_7_0_0	Gelb	S_FB_8_0_0	Grün

Auch das PW-Plot zeigt Auffälligkeiten. Während die Isoprenoide nahe der 100% liegen, ist in den Alkanen der Trend einer S-Kurve in der Abbildung 23 zu erkennen. Besonders die niedrigen Alkane, angefangen bei C-12, steigen bis C-17 stark an. Ab C-18 bis C-26 befinden die Alkane sich im Toleranzbereich, wobei auch hier ein leicht steigender Trend zu erkennen ist. Mit C-27 außerhalb des Toleranzbereiches lässt sich die Tendenz zu einer S-Kurve erkennen.

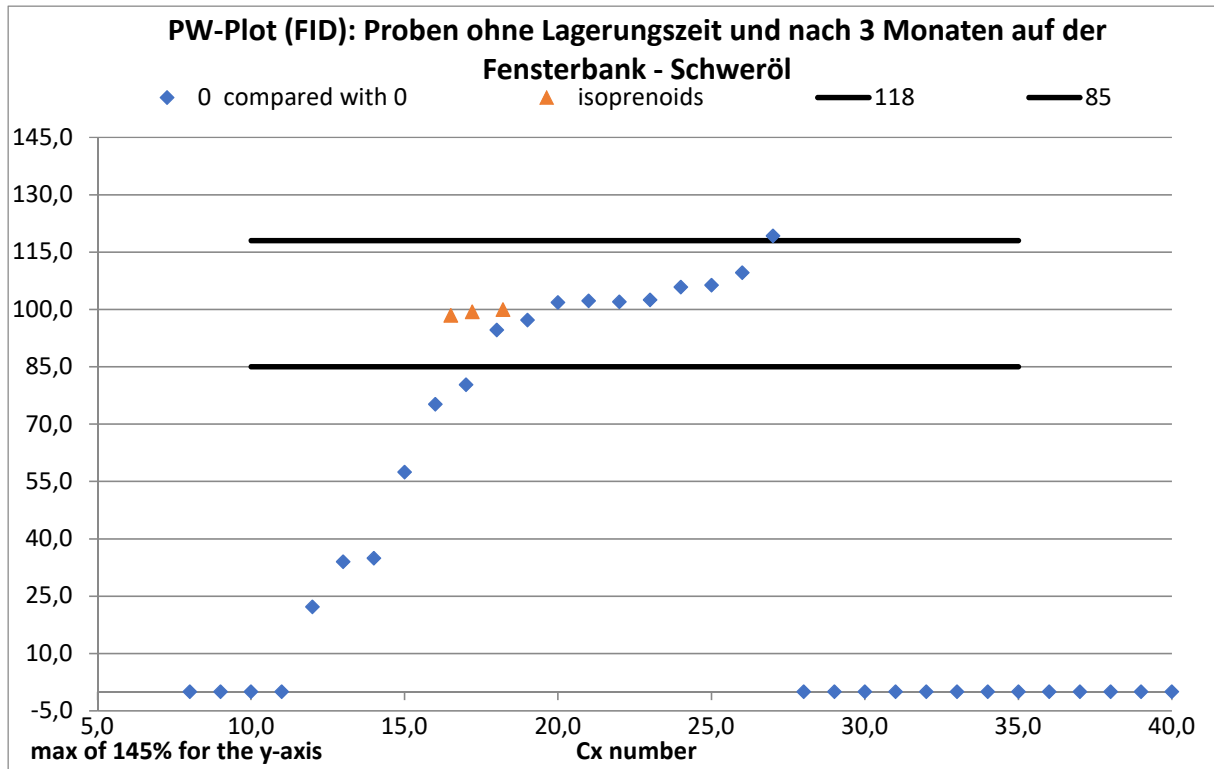


Abbildung 23 PW-Plot (FID) Schwerölproben - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 3 Monaten auf der Fensterbank

5.5 Auswertung der Dieselproben der FID-Messung

Im Folgenden werden die FID-Messungen der Dieselproben von den verschiedenen Lagerungsbedingungen anhand von Chromatogrammen, Standardabweichungen sowie PW-Plots betrachtet

5.5.1 Lagerung im Tiefkühlschrank

Das Chromatogramm, zu sehen in Abbildung 24, zeigt zunächst, dass es Differenzen in den Triplikaten der letzten Messung gibt. Zusätzlich ist eine Verschiebung der Retentionszeiten erkennbar, was im Zusammenhang mit Wartungsarbeiten stehen kann. Die Standardabweichungen der Messungen sind zum unauffällig. Es gibt vereinzelte Ausreißer.

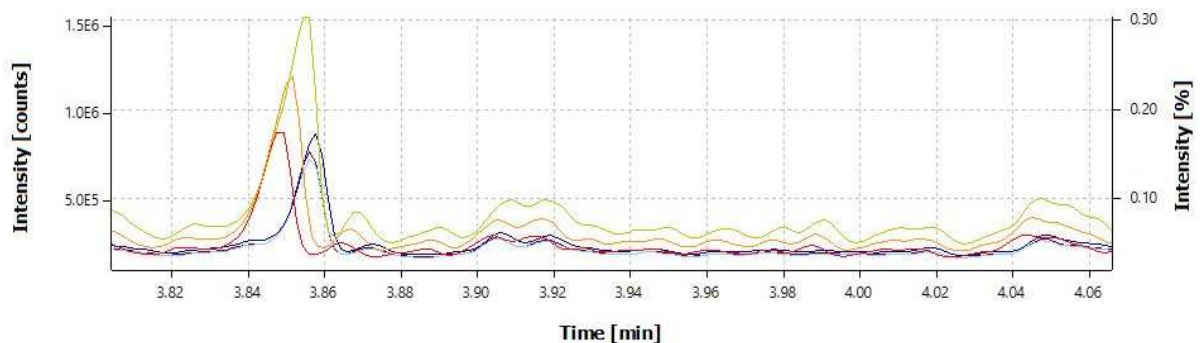


Abbildung 24 FID - Diesel tiefgekühlt Chromatogramme der ersten und letzten Messung im Vergleich

Tabelle 4 Legende zu Abbildung 24

Legende					
Probe	Farbe	Probe	Farbe	Probe	Farbe
D_TK_1_0_0	Blau	D_TK_3_0_0	Dunkelrot	D_K_11_0_0	Rot
D_TK_2_0_0	Hellblau	D_K_10_0_0	Orange	D_TK_12_0_0	Grün

Die tiefgekühlten Dieselproben zeigen eine deutliche Veränderung im PW-Plot. Zwar bleiben die Isoprenoide im Toleranzbereich des PW-Plots, jedoch zeigt die Abbildung 25 auch, dass die niedrigeren Alkane leicht außerhalb des Toleranzbereiches streuen. Die hohen Alkane ab C-24 liegen dafür deutlich außerhalb des Toleranzbereiches. Des Weiteren ist der Trend einer nach oben gehenden Kurve zu erkennen. Die Standardabweichungen der Messwerte sind unauffällig.

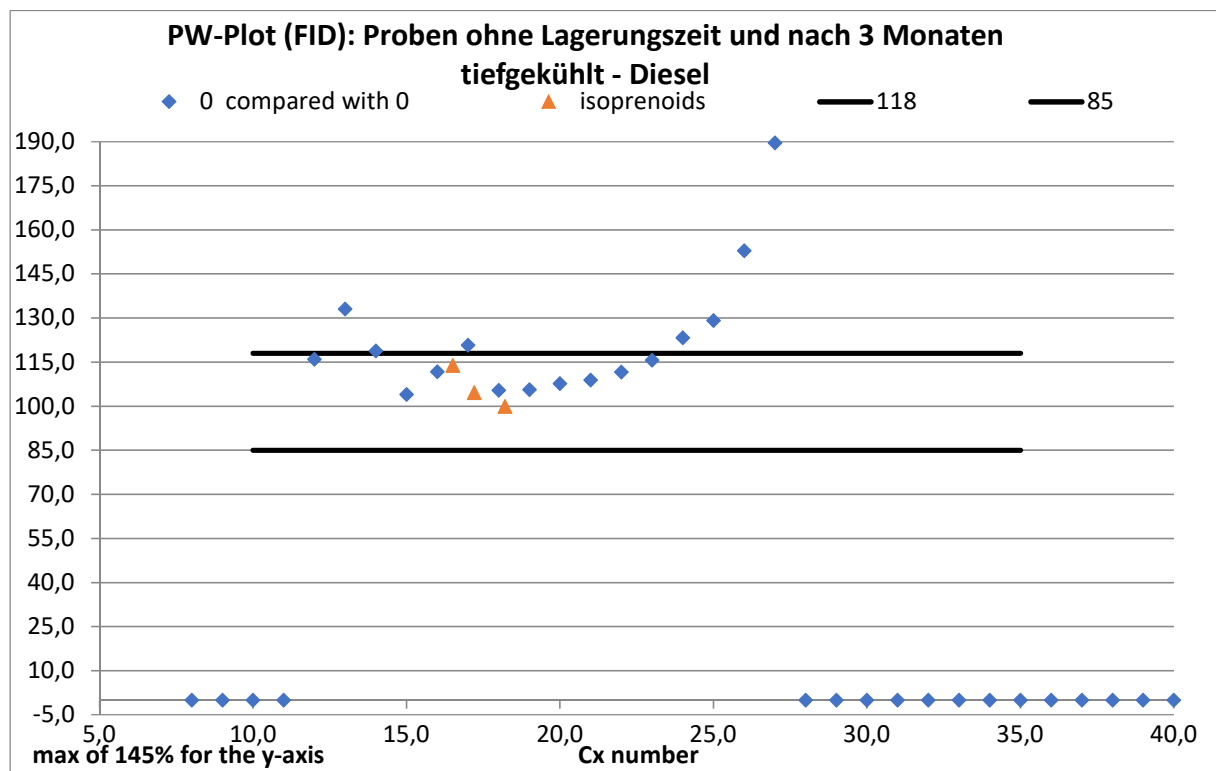


Abbildung 25 PW-Plot (FID) Diesel - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 3 Monaten tiefgekühlt

5.5.2 Lagerung im Kühlschrank

Die Betrachtung der Chromatogramme in Abbildung 26 zeigen kleine Differenzen zwischen dem erste Wertepaar ohne Lagerungszeit. Ansonsten weisen die Chromatogramme keine Unstimmigkeiten auf. Die Standardabweichungen der Proben ohne Lagerungszeit liegen

zunächst bei 15 %, befinden sich aber nach der Normierung im Toleranzbereich von $\pm 5\%$. Auch hier ist ein möglicher Grund, dass sich nicht der komplette Diesel bei der Probenahme am Netz gesammelt hat.

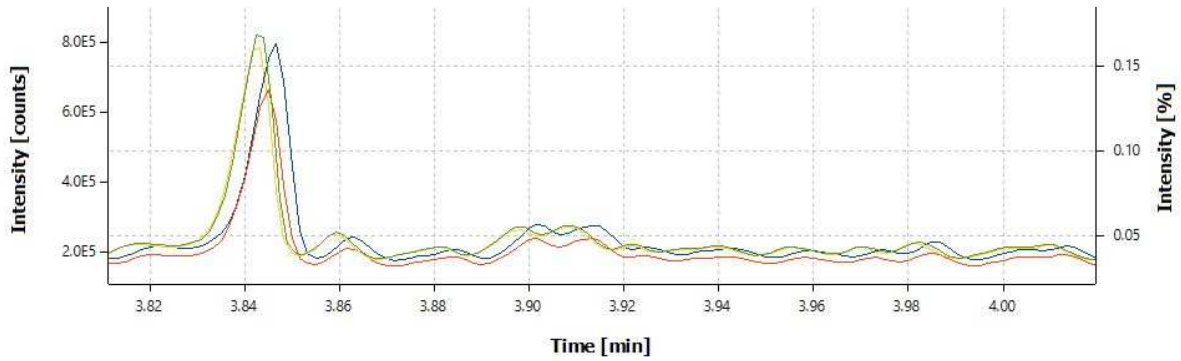


Abbildung 26 FID – Diesel gekühlt Chromatogramme der ersten und letzten Messung im Vergleich

Tabelle 5 Legende zu Abbildung 26

Legende							
Probe	Farbe	Probe	Farbe	Probe	Farbe	Probe	Farbe
D_1_0_1	Blau	D_2_0_1	Rot	D_K_7_0_0	Gelb	D_K_8_0_0	Grün

Die gekühlten Dieselproben weisen im PW-Plot, abgesehen von C-12, keine weiteren Ausreißer auf. Wie in der nachstehenden Abbildung 27 zu erkennen, streuen die anderen Alkane sowie Isoprenoide innerhalb des Toleranzbereiches. Auch hier liegen die Standardabweichung Großteils innerhalb der $\pm 5\%$ Abweichung.

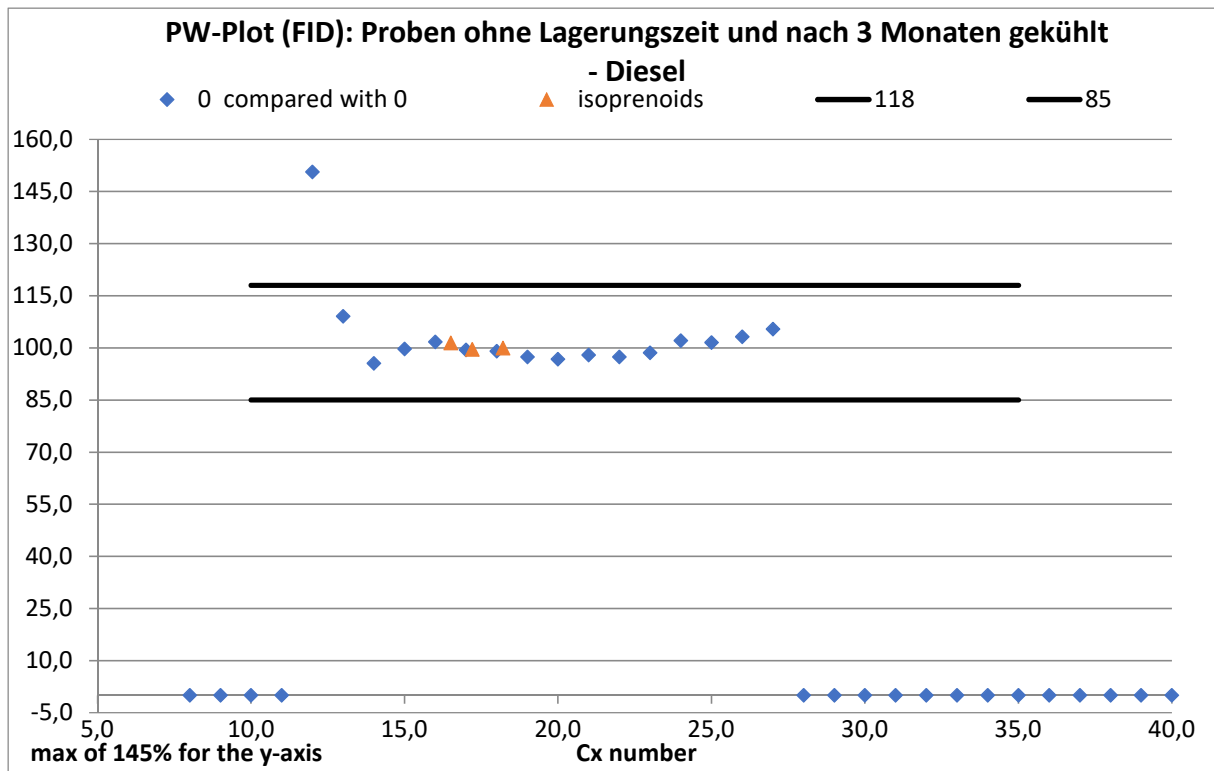


Abbildung 27 PW-Plot (FID) Diesel - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 3 Monaten gekühlt

5.5.3 Lagerung auf der Fensterbank

In der Abbildung 28 sind die Chromatogramme der Dieselproben von der Fensterbank zu sehen. Es ist deutlich, dass zwischen den Messungen Differenzen vorhanden sind. Die Standardabweichungen der Messungen liegen ebenfalls nach der Normierung im Toleranzbereich von $\pm 5\%$.

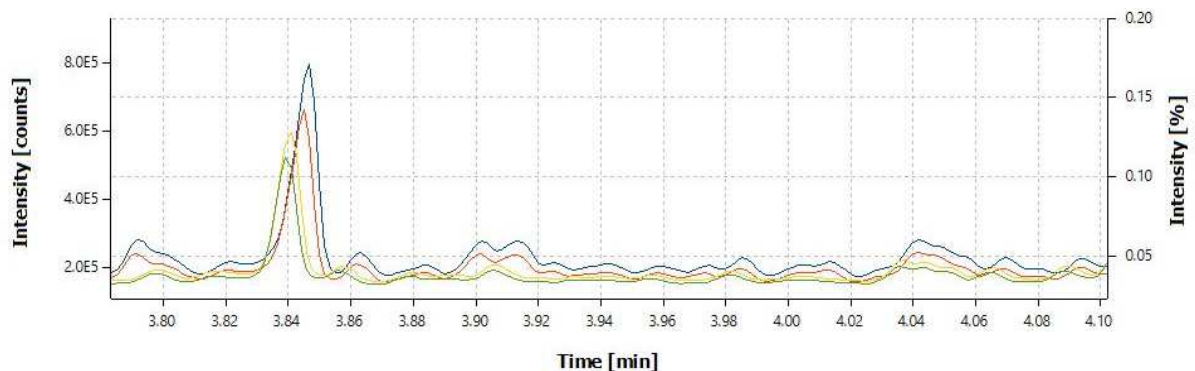


Abbildung 28 FID – Diesel Fensterbank Chromatogramme der ersten und letzten Messung im Vergleich

Tabelle 6 Legende zu Abbildung 28

Legende							
Probe	Farbe	Probe	Farbe	Probe	Farbe	Probe	Farbe
D_1_0_1	Blau	D_2_0_1	Rot	D_FB_7_0_0	Gelb	D_FB_8_0_0	Grün

Die Proben von der Fensterbank zeigen keine deutlichen Änderungen, wie in der Abbildung 29 zu sehen. Nur die niedrigen Alkane liegen unterhalb der Toleranzgrenze von 85%, während die restlichen um die 100% streuen.

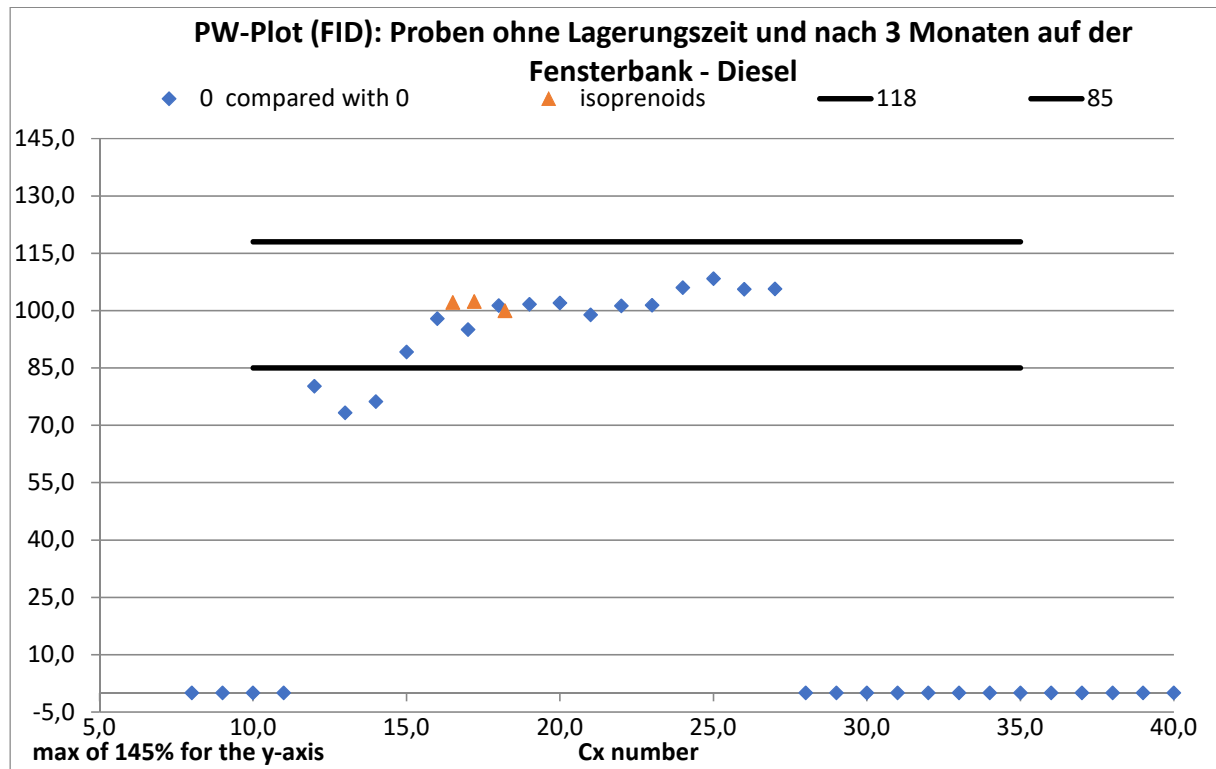


Abbildung 29 PW-Plot (FID) Diesel - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 3 Monaten auf der Fensterbank

5.6 Auswertung der MS-Messung

Bei der MS Auswertung werden insgesamt 80 Substanzen betrachtet, welche aufgelistet im unter dem Punkt C zu finden sind. Zunächst wird eine generelle Betrachtung der Chromatogrammverläufe der einzelnen Messungen betrachtet, sowie die Kontrolle durch händische Nachintegration der einzelnen Peaks erläutert. Dabei werden Peaks von Proben, die nicht vorhanden sind aus der Betrachtung genommen. Danach werden einzelne Substanzen näher im Excelsheet betrachtet und mit Hilfe von PW-Plots ausgewertet. In den verwendeten PW-Plots wurde auf Phytan normalisiert. In dem PW-Plot liegt der vorgegebene Toleranzbereich zwischen 85 % und 118 %.

Es folgt sowohl eine direkte Betrachtung der Mittelwerte und Standardabweichungen als auch eine auf der Basis von normierten Werten. Bei der Standardabweichung liegt die Grenze

der technischen Richtlinie bei $\pm 5\%$ (CEN 2021). Alle Werte über bzw. unter 5% werden in der Auswertung überprüft und gegebenenfalls nicht betrachtet.

Um die Messgenauigkeit der Geräte zu untersuchen, werden die Differenzen zwischen den Doppelmessungen betrachtet. Im Folgenden werden dafür die jeweiligen Doppelmessungen verglichen. Für den Vergleich werden die normierten Verhältnisse von Substanzen gebildet. Wenn die Verhältnisse in einem Toleranzbereich von 14% liegen, stimmen die Proben zu einer hohen Wahrscheinlichkeit überein und ergeben ein „Match“. Das heißt der ölförensische Fingerabdruck ist ausreichend ähnlich, sodass es sich um dasselbe Produkt handeln könnte,

was auf eine genaue Messung schließen lässt. Als Beispiel ist ein Vergleich zwischen

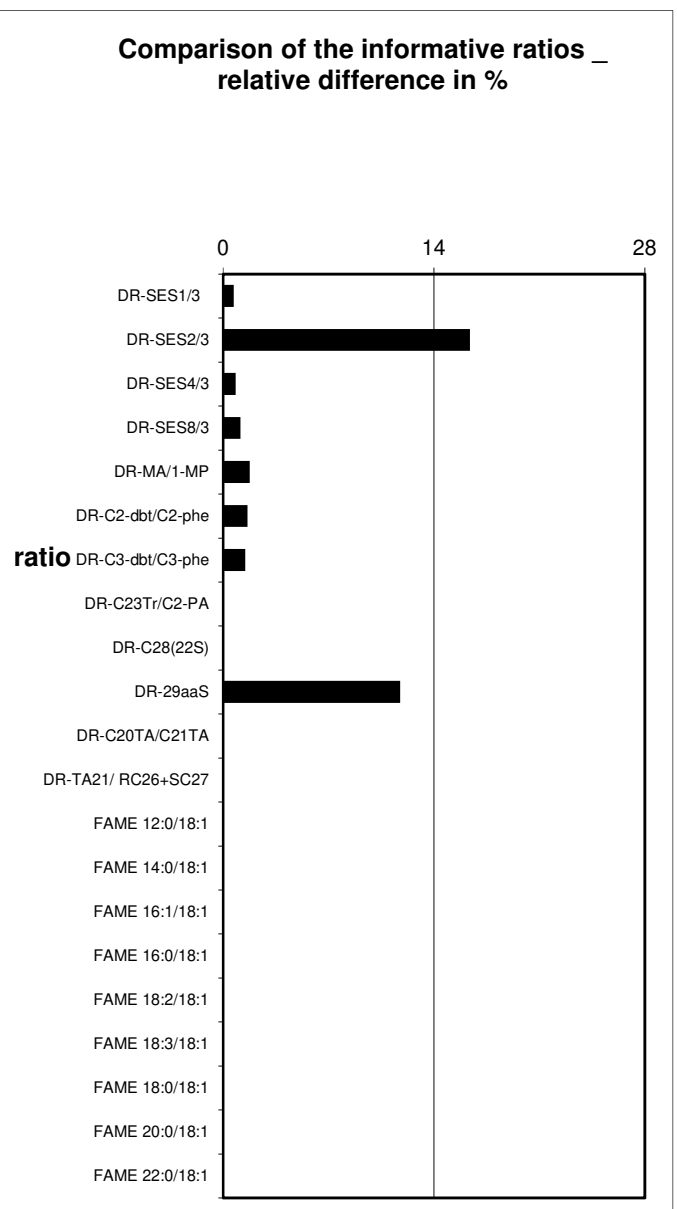
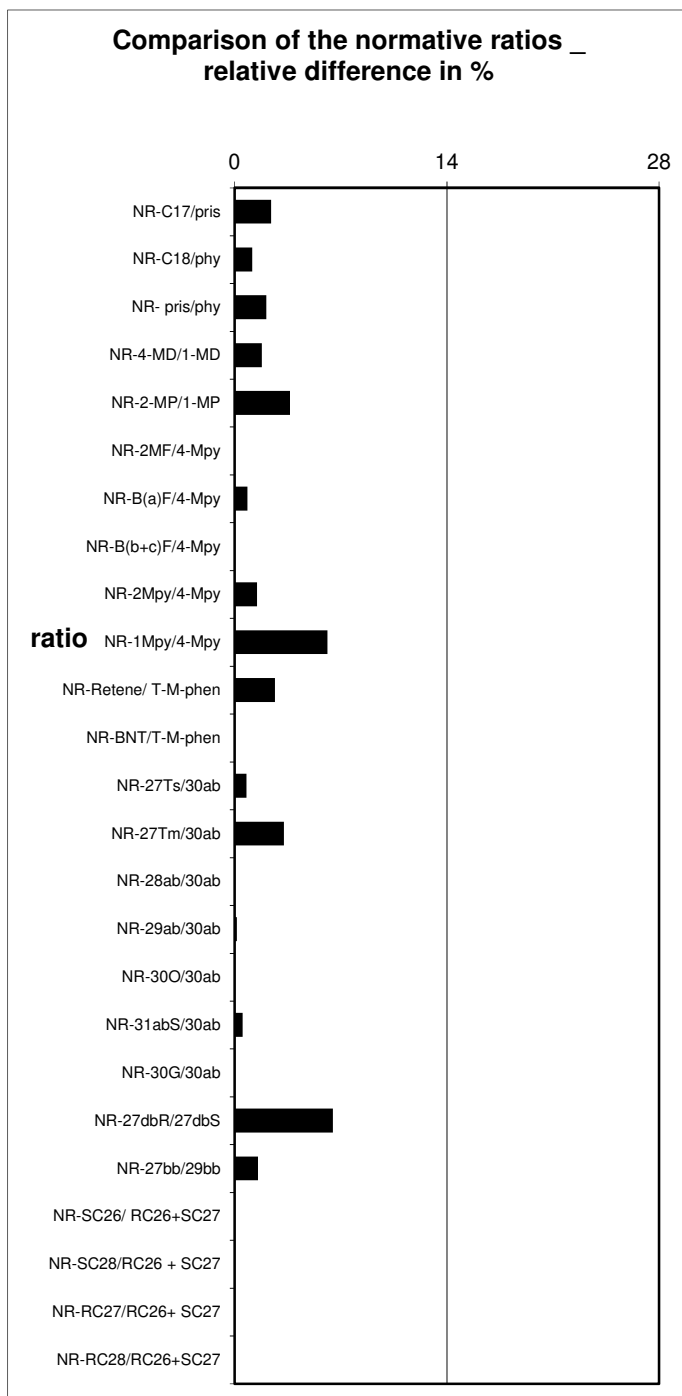


Abbildung 30 Übereinstimmung der Doppelmessungen

den Messungen der ersten tiefgekühlten Schwerölproben in Abbildung 30 dargestellt. Bis auf ein Verhältnis liegen normierte Verhältnisse der Doppelmessungen in dem Toleranzbereich von 14%. Demnach ist eine gute Messgenauigkeit durch die Geräte vorhanden.

5.7 Auswertung der Schwerölproben der MS-Messung

Im nächsten Abschnitt werden die MS-Messungen der Schwerölproben durch Chromatogramme und PW-Plots ausgewertet.

5.7.1 Lagerung im Tiefkühlschrank

Bei der Auswertung der Chromatogramme ist zunächst auffällig, dass von jedem Probenmonat zumeist eine Messung eine größere Abweichung aufweist im Gegensatz zu den anderen beiden Messungen. Mögliche Ursachen sind im Kapitel 7. Fehlerquellen zu finden. Beim Ausblenden dieses Chromatogramms wird sichtbar, dass die übrigen Messungen gut übereinstimmen. Die Abbildungen 31 und 32 zeigen das deutlich. Bei den Chromatogrammen handelt es sich um die Messdaten, welche keiner Lagerungszeit ausgesetzt waren.

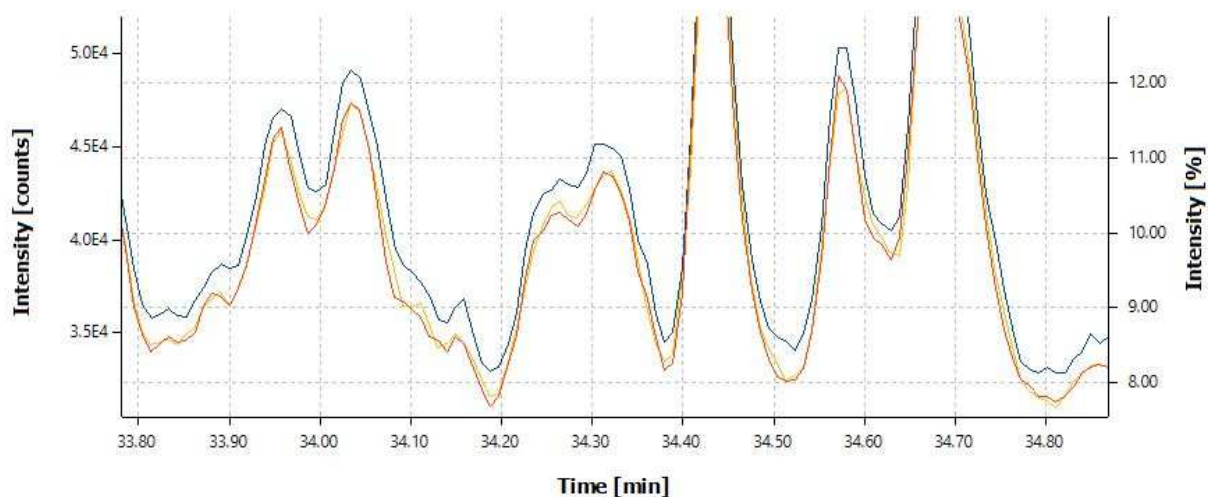


Abbildung 31 MS – Chromatogramme Schwerölproben ohne Lagerungszeit

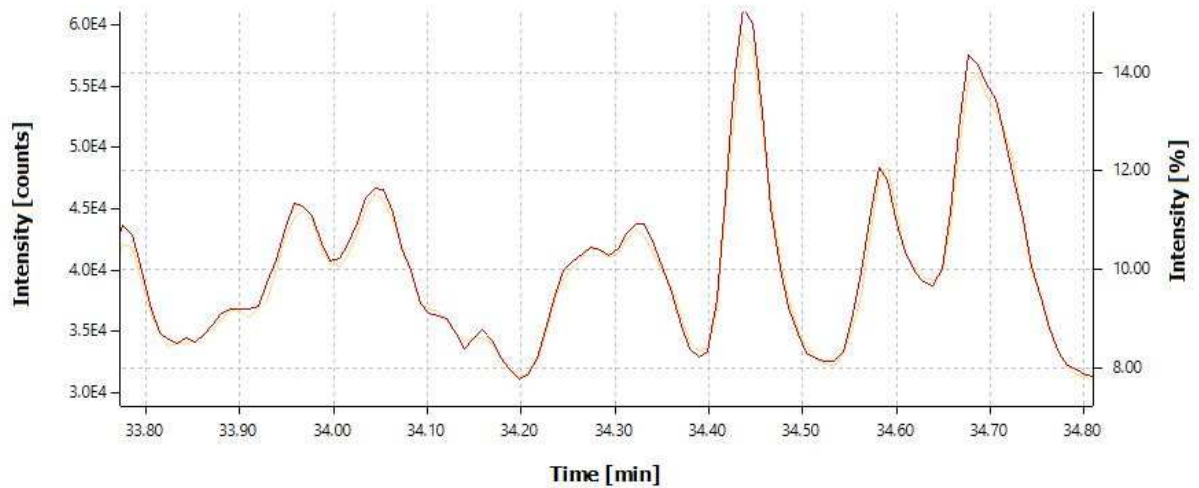


Abbildung 32 MS - Chromatogramme Schwerölproben S_TK_2_0_0 und S_TK_3_0_0 ohne Lagerungszeit

Tabelle 7 Legende zu Abbildung 31 und 32

Legende					
Probe	Farbe	Probe	Farbe	Probe	Farbe
S_TK_1_0_0	Blau	S_TK_2_0_0	Gelb	S_TK_3_0_0	Rot

Werden die Chromatogramme des letzten Monats mit den der ersten Messung verglichen zeigt sich ein kleiner Versatz zwischen den Messungen. Der Verlauf der Chromatogramme ist jedoch erhalten. Es gilt zu klären, ob es sich bei dem Versatz um einen Abbauprozess handelt.

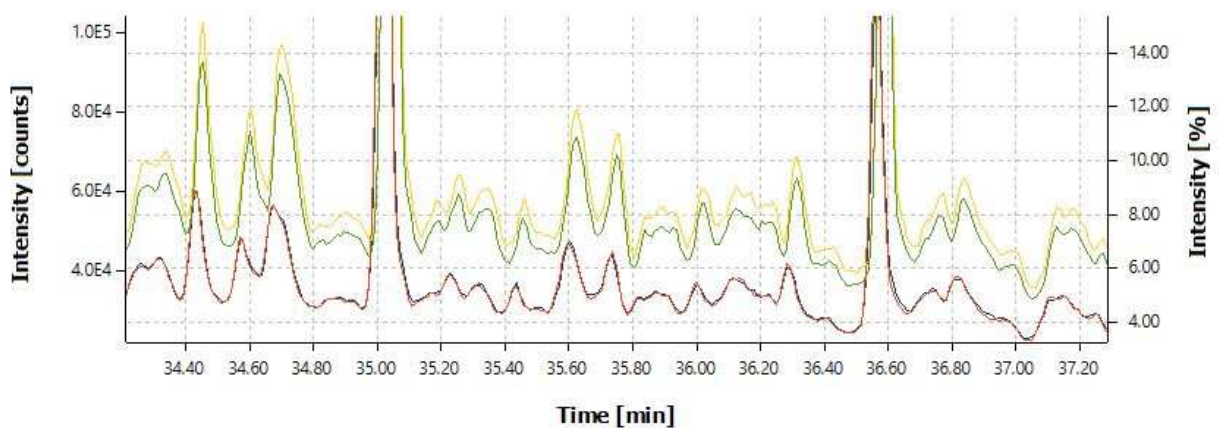


Abbildung 33 MS- Chromatogramme Schwerölproben ohne Lagerungszeit und tiefgekühlt nach 3 Monaten

Tabelle 8 Legende zu Abbildung 33

<i>Legende</i>							
<i>Probe</i>	<i>Farbe</i>	<i>Probe</i>	<i>Farbe</i>	<i>Probe</i>	<i>Farbe</i>	<i>Probe</i>	<i>Farbe</i>
<i>S_TK_2_0_0</i>	<i>Gelb</i>	<i>S_TK_3_0_0</i>	<i>Grün</i>	<i>S_TK_10_0_0</i>	<i>Blau</i>	<i>S_TK_12_0_0</i>	<i>Rot</i>

Im zweiten Schritt werden die Messerergebnisse und ihre Standardabweichungen zu den Mittelwerten betrachtet. Das vorgegebene Excelsheet berechnet die Abweichungen zu den jeweiligen Mittelwerten. Wird ein Vergleich zwischen der ersten und den letzten Messungen gezogen so zeigen sich einzelne Ausreißer und auch teilweise höhere Abweichungen als im vorgegebenen Toleranzbereich von $\pm 5\%$.

Bevor die Substanzen aus der Betrachtung genommen werden, wird geschaut was der Grund für die Ausreißer oder die erhöhte Standardabweichung ist. Die Abbildung 34 zeigt das PW-Plot der Messung von nicht tiefgekühlten Proben verglichen zu den Proben nach 3 Monaten im Tiefkühlschrank. Dabei wurden die Mittelwerte von jeweils 2 Wertepaaren gebildet. Bei den Schwerölproben neigen gewisse Substanzen wie z.B. Methylantracen zu Ausreißern und zu hohen Abweichungen. Dies sind zumeist sehr kleine Peaks, welche sich schlecht integrieren lassen. Diese Peaks können aufgrund ihrer schlechten Reproduzierbarkeit aus der Betrachtung genommen werden, da sie nicht zu Identifizierung der Probe genommen werden können. Eine klare Tendenz vom Abbau bestimmter Stoffe ist jedoch nicht erkennbar, da ein Großteil der Substanz zwischen 85 % und 118 % liegen.

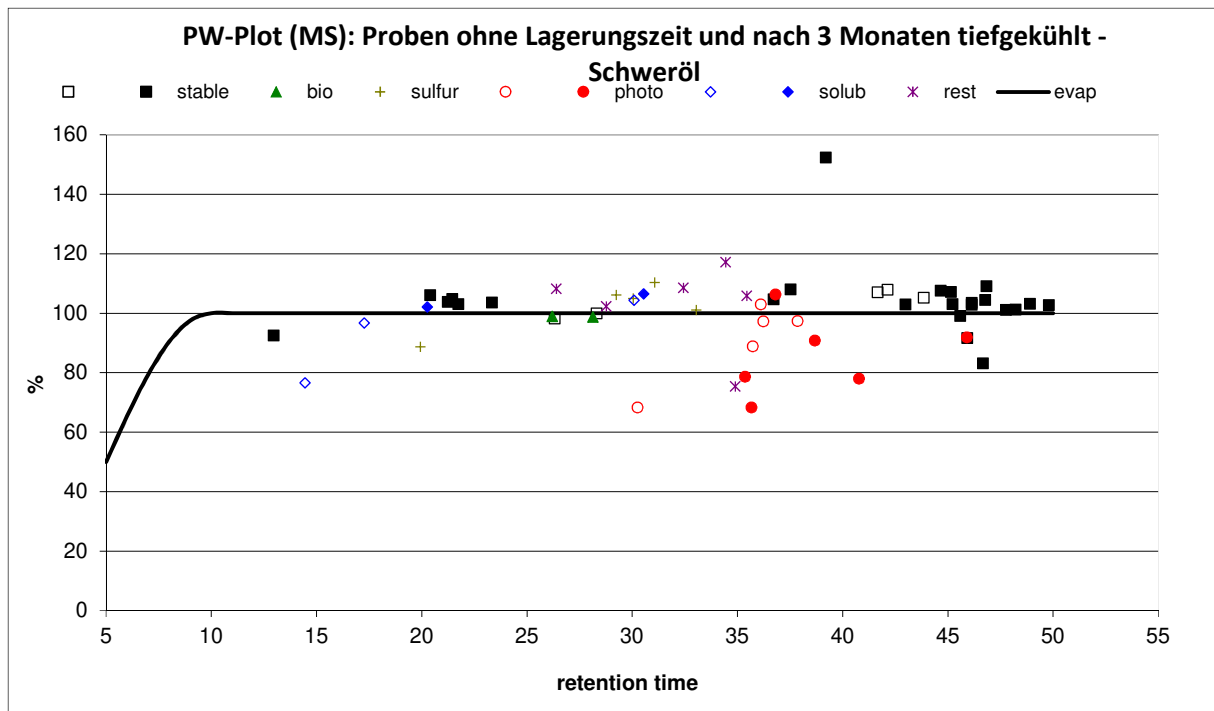


Abbildung 34 PW-Plot (MS) Schweröl - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 3 Monaten tiefgekühlt

Als Nächstes werden die Messwerte normalisiert. Dadurch werden die Abweichungen zwischen den einzelnen Proben verringert.

Die Standardabweichungen liegen zumeist in dem Toleranzbereich von $\pm 5\%$. Bei der Betrachtung der normierten Werte mit erhöhter Standardabweichung, wird deutlich, dass es sich hier ebenfalls um schwerintegrierbare Substanzen wie bei den nicht normierten Werten handelt. Einige Substanzen, bei welchen die Standardabweichungen ohne Normierung nur knapp über dem Toleranzbereich lagen, liegen durch die Normierung mit der Standardabweichung im Toleranzbereich von $\pm 5\%$.

Werden diese Substanzen außerhalb der $\pm 5\%$ Grenze herausgenommen, zeigt sich ein deutlich ordentlicheres Diagramm, wie in Abbildung 35 zu sehen. Exemplarisch ist nachstehend das PW Plot ebenfalls von der ersten Messung und der letzten Messung nach drei Monaten zu sehen. Die übrigen Substanzen streuen in dem angegebenen Toleranzbereich um 100% , weshalb keine Verwitterung erkennbar ist.

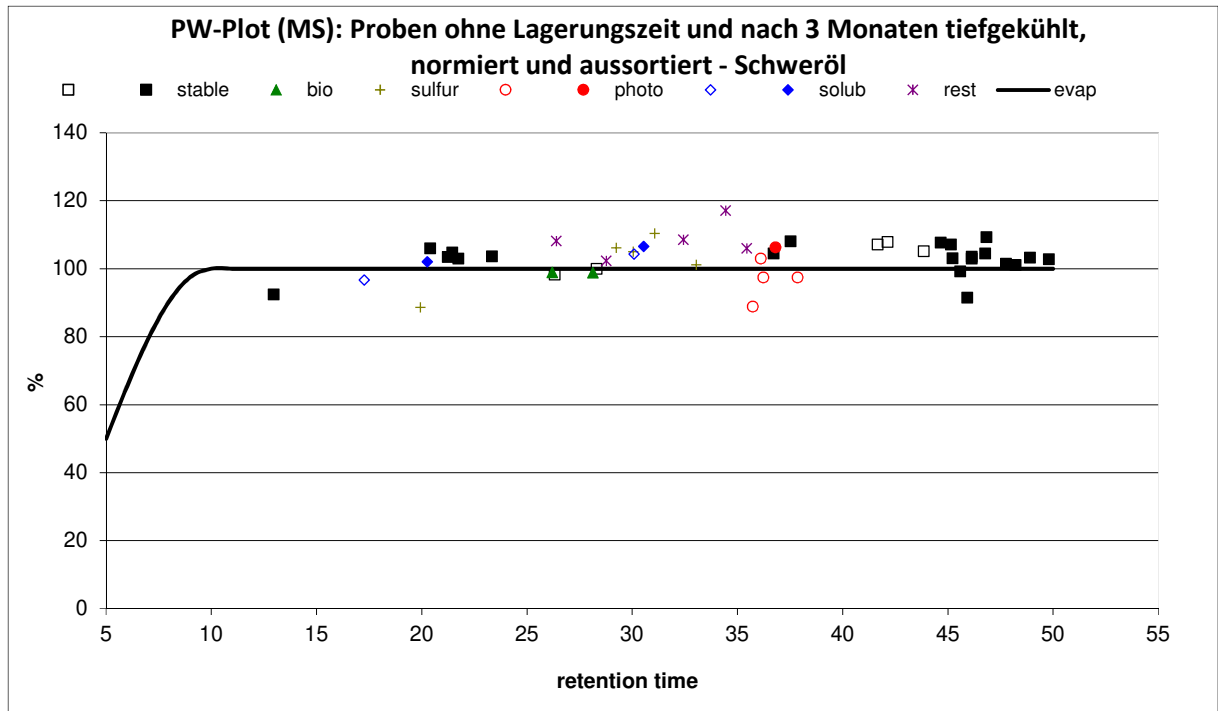


Abbildung 35 PW-Plot (MS) Schweröl - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 3 Monaten tiefgekühlt, normiert und aussortiert

5.7.2 Lagerung im Kühlschrank

Die Auswertung der Kühlschrankproben erfolgt in den gleichen Schritten wie bei den Tiefkühlproben. Die Chromatogramme, wie in Abbildung 36 zu sehen, zeigen jedoch innerhalb der einzelnen Lagerungszustände Differenzen.

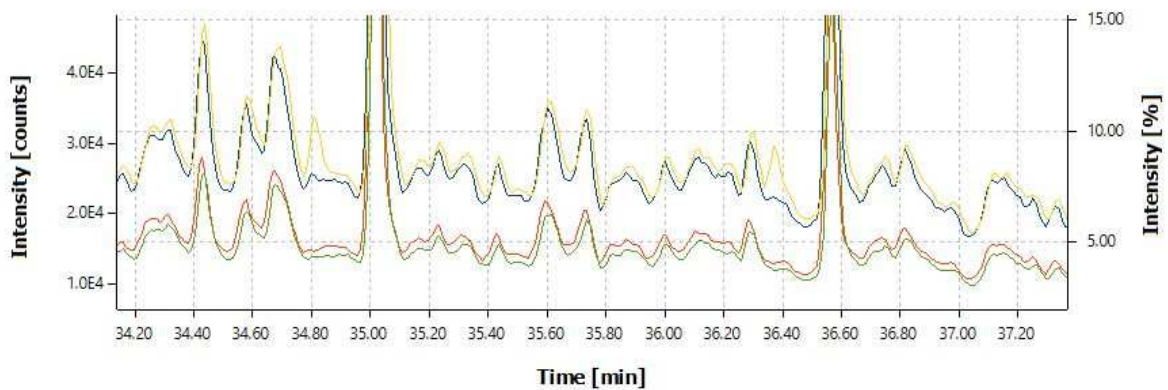


Abbildung 36 MS-Chromatogramme Schwerölproben ohne Lagerungszeit und tiefgekühlt nach 3 Monaten

Tabelle 9 Legende zu Abbildung 35

Legende							
Probe	Farbe	Probe	Farbe	Probe	Farbe	Probe	Farbe
S_1_0_1	Gelb	S_2_0_1	Grün	S_K_7_0_1	Blau	S_K_8_0_1	Rot

Da in diesem Fall nur ein doppelter Ansatz der Proben genommen wurde, werden zunächst keine Proben aussortiert. Das daraus resultierende PW-Plot ist in der folgenden Abbildung 37 zu sehen.

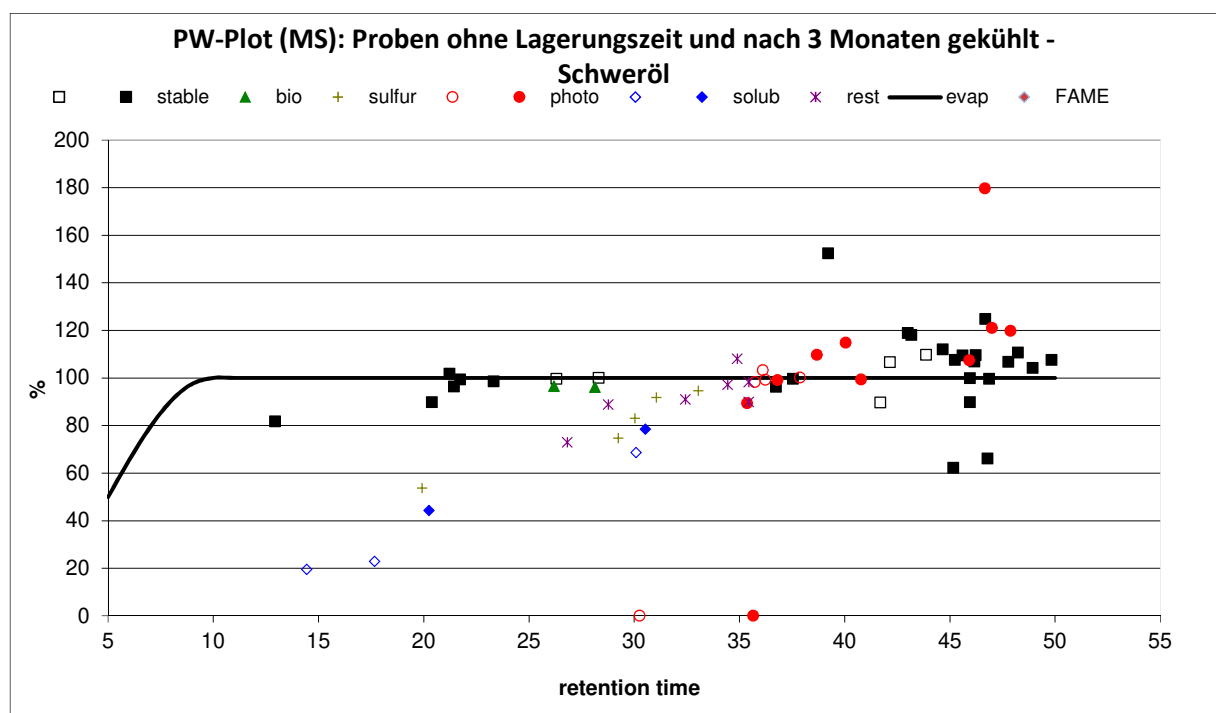


Abbildung 37 PW-Plot (MS) Schweröl - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 3 Monaten gekühlt

Es ist deutlich zu erkennen, dass lösliche Substanzen das Fingerprint stören und deutlich unterhalb der 100 % liegen. Auffällig ist, dass es sich bei allen drei Substanzen um Naphtalene handelt.

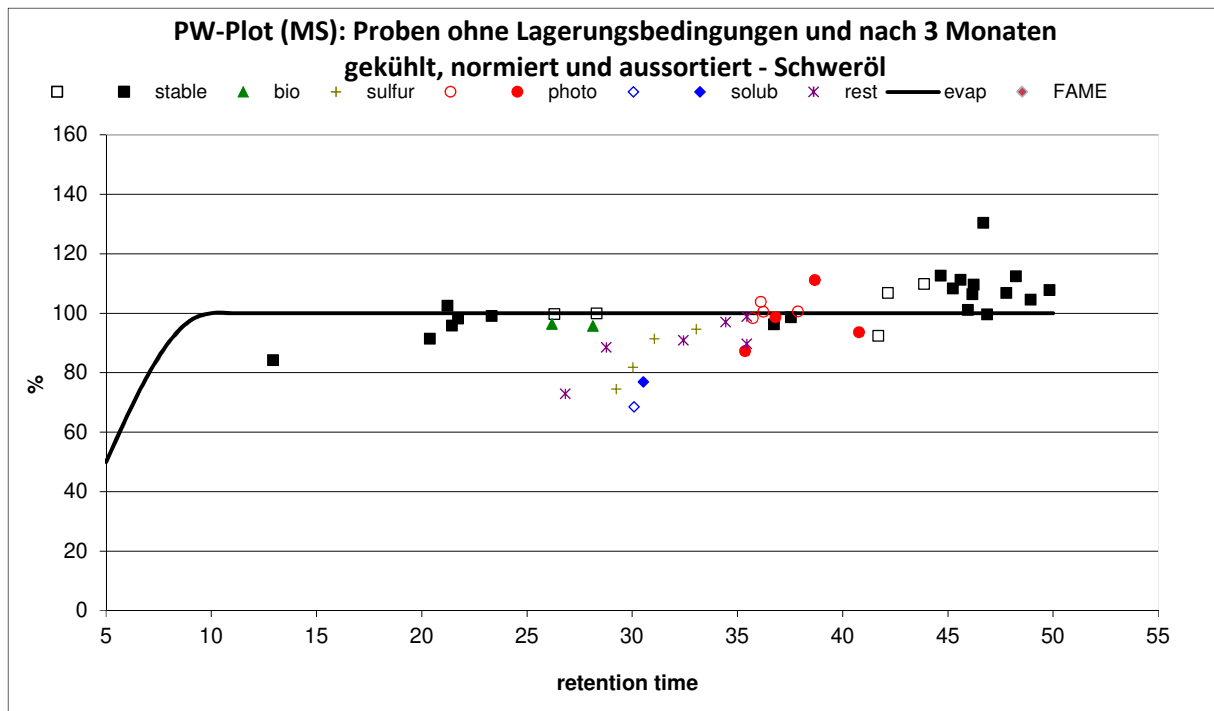


Abbildung 38 PW-Plot (MS) Schweröl - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 3 Monaten gekühlt, normiert und aussortiert

Nach der Normierung und Aussortierung der Messdaten ist in Abbildung 38 zu erkennen, dass auch die anderen löslichen Stoffe nicht um die 100% streuen. Auch einzelne andere Substanzen liegen ober- bzw. unterhalb des Toleranzbereiches von 85 % - 118 %. Hier gilt zu klären, ob die Substanzen außerhalb des Toleranzbereiches auf die Differenz zwischen den jeweiligen Proben eines Doppelansatzes zurückzuführen ist. Daher wurde jeweils eine Probe aussortiert, sodass nun die normalisierten Proben S_2_0_1 und S_K_8_0_1 verglichen wurden. Die Abbildung 39 zeigt ein ähnliches Streuungsverhalten wie auch die vorherige Abbildung 38.

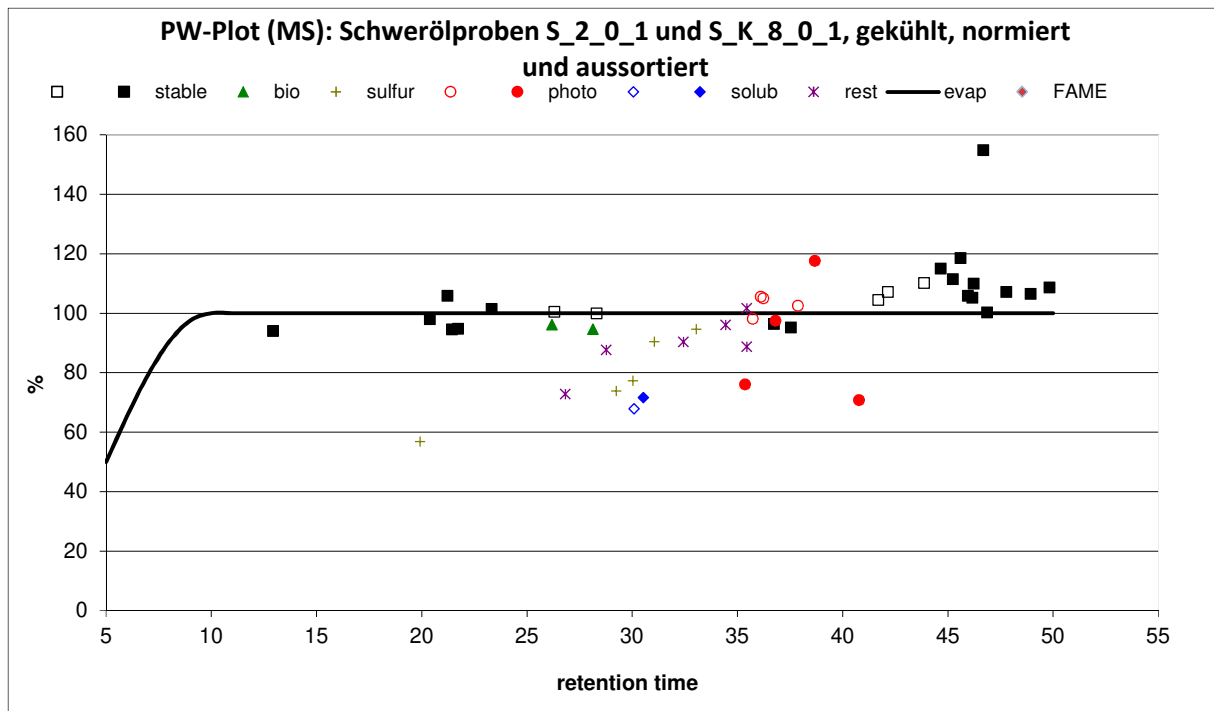


Abbildung 39 PW-Plot (MS) Schweröl - Vergleich zwischen S_2_0_1 und S_K_8_0_1 nach 3 Monaten gekühlt, normiert und aussortiert

5.7.3 Lagerung auf der Fensterbank

Die Abbildung 40 zeigt die Chromatogramme der Proben ohne Lagerung und die der Proben, welche drei Monate auf der Fensterbank standen. Es ist zu erkennen, dass zwischen den Proben von der Fensterbank nach drei Monaten Lagerung, gekennzeichnet durch gelb und grün, keine große Differenz liegt. Zwischen den beiden ungelagerten Proben ist auch hier die Differenz zu erkennen.

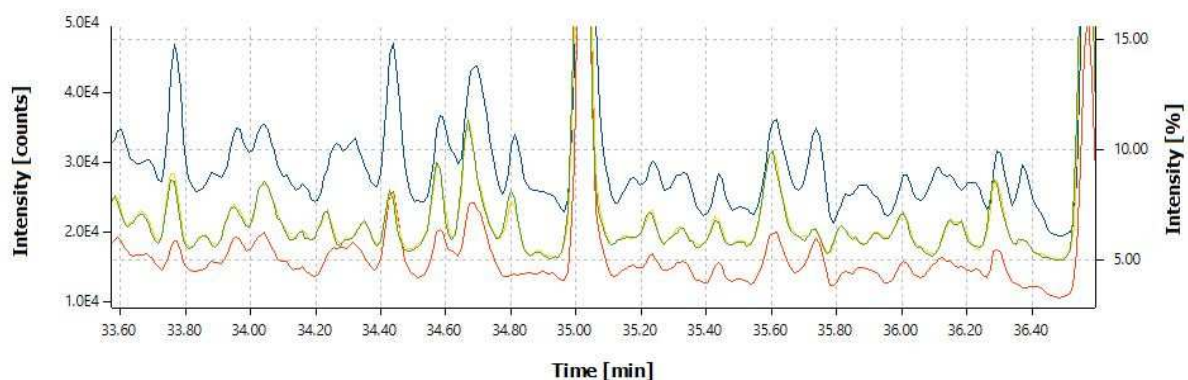


Abbildung 40 MS- Vergleich Proben Schwerölproben ohne Lagerung und nach 3 Monaten auf der Fensterbank

Tabelle 10 Legende zu Abbildung 40

Legende							
Probe	Farbe	Probe	Farbe	Probe	Farbe	Probe	Farbe
S_1_0_1	Blau	S_2_0_1	Rot	S_K_7_0_1	Gelb	S_K_8_0_1	Grün

Ein Blick auf das PW-Plot in Abbildung 41 zeigt, dass verschiedene Substanzen unterhalb des Toleranzbereiches liegen. Die Substanzen welche innerhalb des Toleranzbereiches oder darüber streuen sind zumeist stabile Substanzen. Die Ausnahme bilden C-17 und C-18, die sehr wahrscheinlich durch Biodegradation abgebaut werden. Das ist gut anhand der darauffolgenden, normierten Abbildung 42 erkennbar. Die Abbildung zeigt vereinzelt Ausreißer von stabilen Werten, jedoch streuen die restlichen stabilen Substanzen breit im Toleranzbereich.

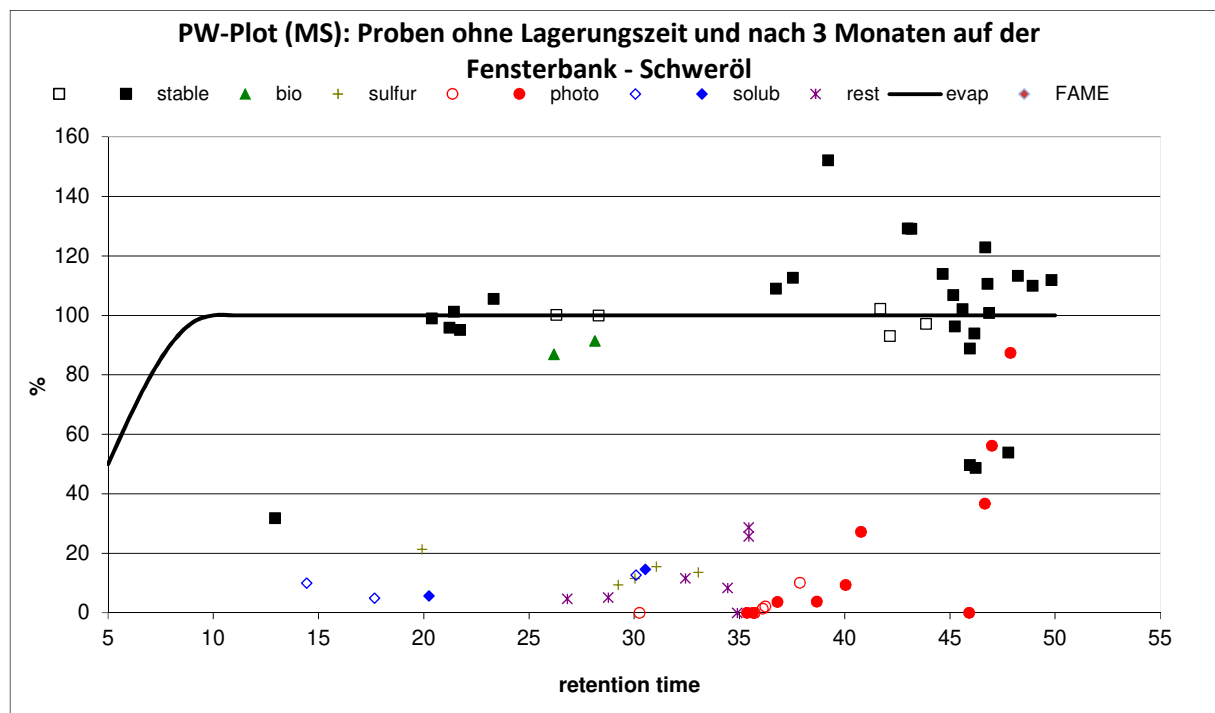


Abbildung 41 PW-Plot (MS) Schweröl - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 3 Monaten auf der Fensterbank

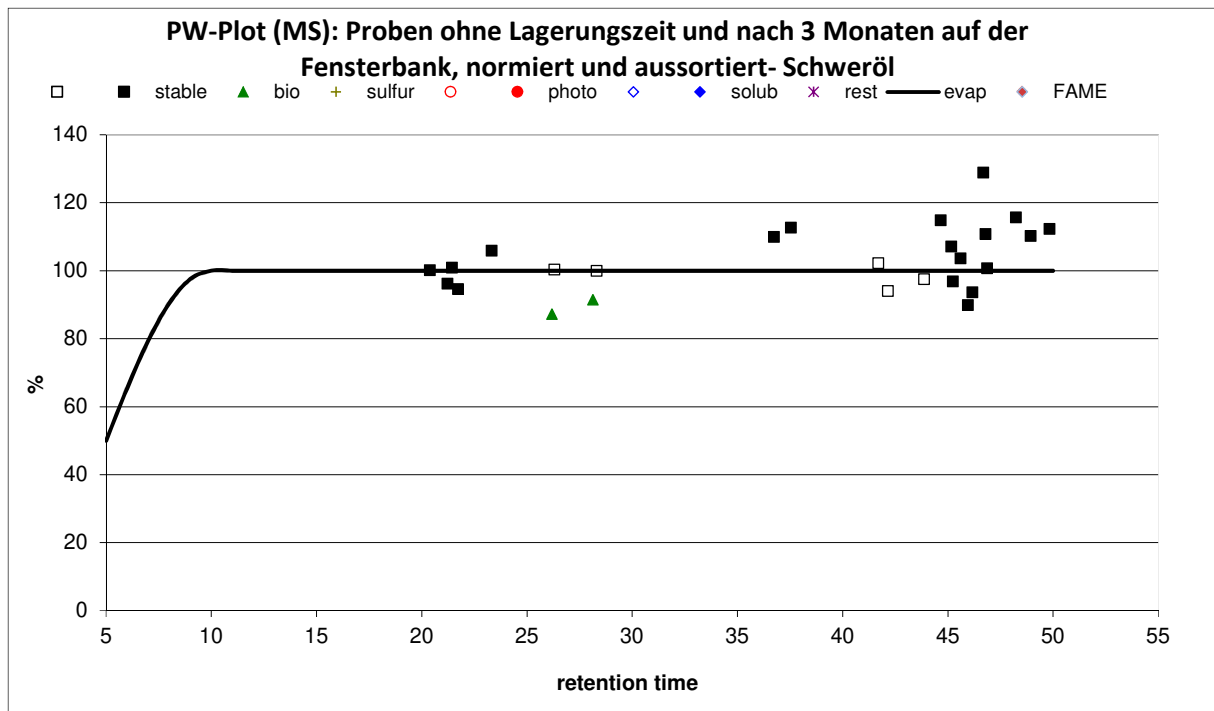


Abbildung 42 PW-Plot (MS) Schweröl - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 3 Monaten auf der Fensterbank, normiert und aussortiert

5.8 Auswertung der Dieselproben der MS-Messung

Die Auswertung der Dieselproben zeigt zunächst, dass deutlich weniger Substanzen im Diesel vorhanden sind als im Schweröl. Auch sind die vorhandenen Peaks deutlich kleiner und schwer vom Untergrundrauschen zu unterscheiden. Es werden ebenfalls Chromatogramme und PW-Plots zur Auswertung genutzt.

5.8.1 Lagerung im Tiefkühlschrank

Wie bei den Schwerölproben wurden auch hier zunächst die Chromatogramme der Messungen betrachtet und die abweichende Messung aussortiert. Auch hier ist eine Differenz zwischen den Chromatogrammen zu erkennen. Die Abbildung 43 zeigt zusätzlich, dass die Proben der letzten Messung trotz des Aussortierens einer Probe eine Differenz zueinander haben. Des Weiteren ist eine deutliche Differenz zwischen den Proben ohne Lagerung, gekennzeichnet durch die dunkelrote Linie, zu der Probe D_TK_10_0_0, gelbe Linie, zu erkennen. Diese Differenz lässt auf eine spätere Abweichung vermuten. Ein Grund dafür kann z.B. die Wartung des MS sein. Nach Wartungsarbeiten etc. muss das Gerät neu getunt werden, wodurch es zu einem Versatz in den Intensitäten kommen kann.

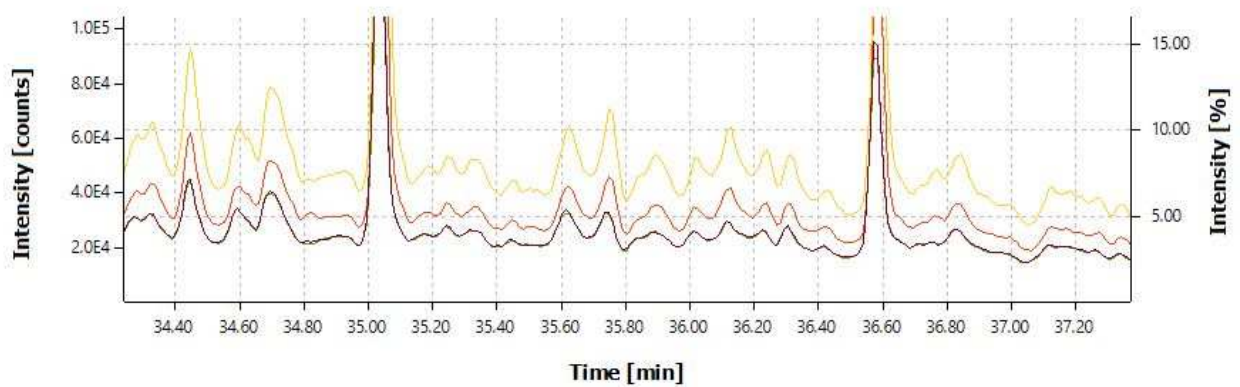


Abbildung 43 Vergleich Dieselproben ohne Lagerung zu 3 Monaten tiefgekühlt

Tabelle 11 Legende zu Abbildung 43

Legende							
Probe	Farbe	Probe	Farbe	Probe	Farbe	Probe	Farbe
D_TK_2_0_0	Dunkelrot	D_TK_3_0_0	Grün	D_TK_10_0_0	Gelb	D_TK_11_0_0	Rot

Anschließend folgen die Mittelwertbildung und die Betrachtung der Standardabweichungen. Das PW-Plot, in Abbildung 44 zu sehen, zeigt deutliche Ausreißer oberhalb des Toleranzbereiches. Zusätzlich liegen die Standardabweichungen der Substanzen zu meist etwas über der 5 % Grenze. Da im Diesel weniger Substanzen als im Schweröl enthalten sind, muss jedoch genau überlegt werden, ob und welche Substanzen aus der Betrachtung genommen werden. Dafür wurde der eigengewählte Toleranzbereich auf 10 % Standardabweichung erweitert.

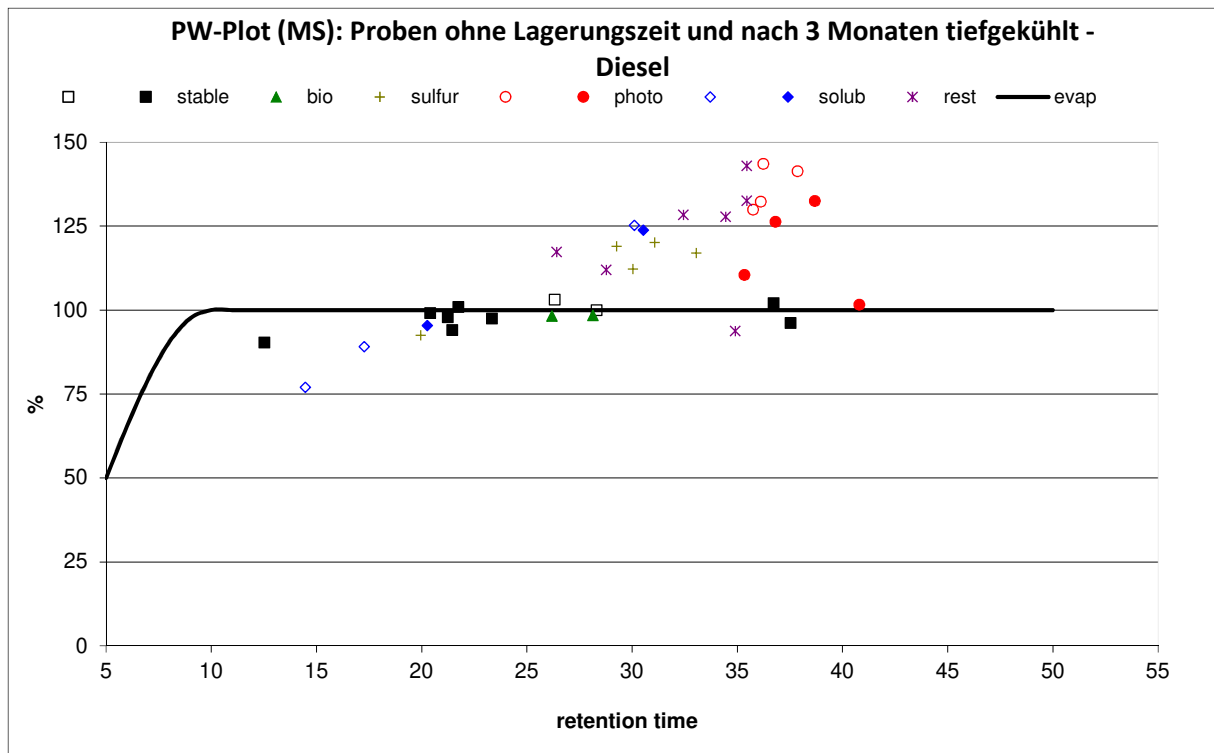


Abbildung 44 PW-Plot (MS) Diesel - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 3 Monaten tiefgekühlt

Nachdem die Proben normalisiert wurden, werden Substanzen, die eine Standardabweichung von über 10 % haben aus der Betrachtung genommen. Das nachstehende PW-Plot zeigt, dass trotzdem einige Substanzen aus dem Toleranzbereich von 85 % - 118 % des PW-Plots fallen. Hier gilt nun herauszufinden, ob es sich tatsächlich um einen Abbauprozess handelt.

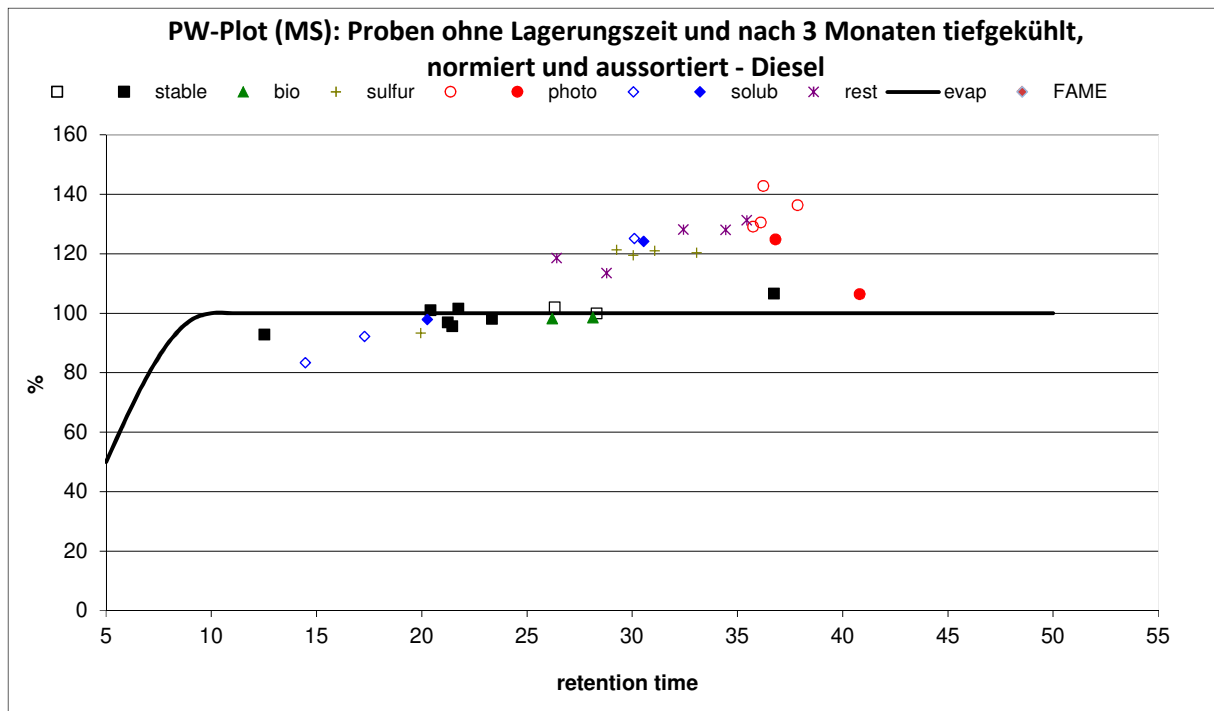


Abbildung 45 PW-Plot (MS) Diesel - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 3 Monaten tiefgekühlt, normiert und aussortiert

Um diese Aussage zu überprüfen, werden PW-Plots der vorherigen Monate unter den gleichen Aspekten betrachtet und geschaut ob in den Messungen ebenfalls eine Tendenz zum Abbau erkennen lässt.

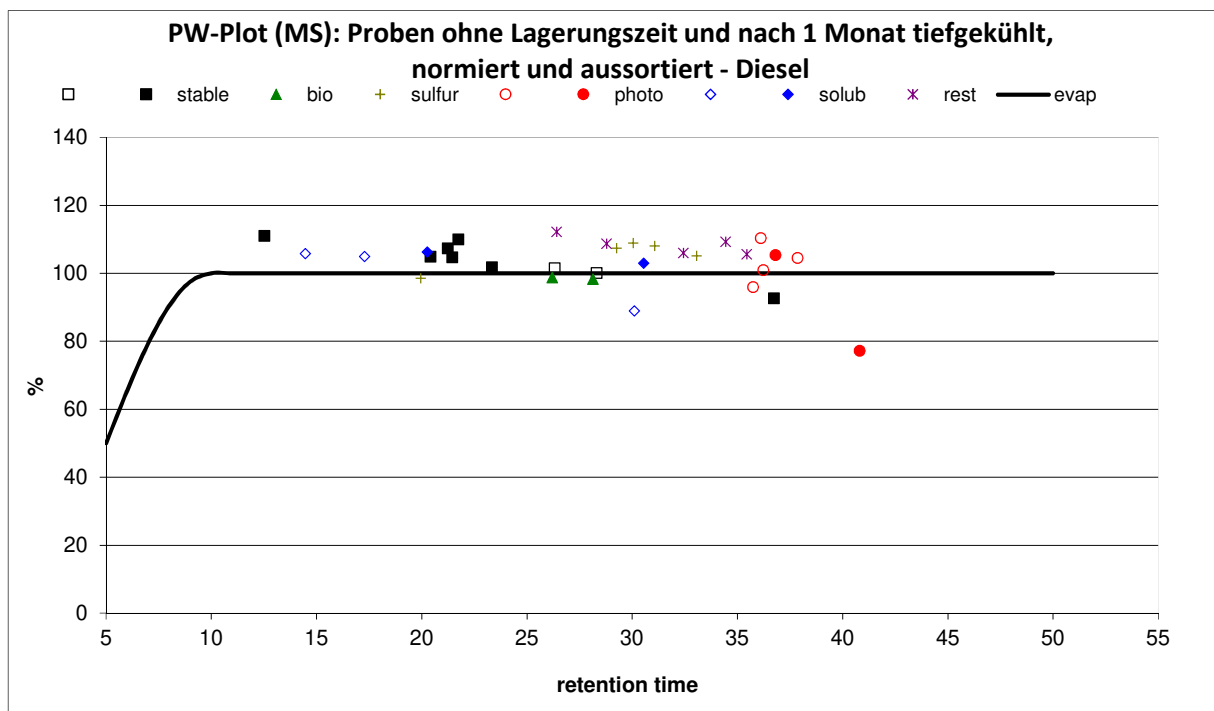


Abbildung 46 PW-Plot (MS) Diesel - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 1 Monat tiefgekühlt, normiert und aussortiert

Die obige Abbildung 46 zeigt das PW-Plot der Proben nach einem Monat im Tiefkühlschrank verglichen zu den Proben ohne Lagerungszeit. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Substanzen entlang der 100 % streuen und sich innerhalb des Toleranzbereiches des PW-Plots befinden. Ein Ausreißer ist vorhanden, bei welchem es sich um 1-Methylchrysenes handelt. Aus dem obigen PW-Plot lässt sich demnach kein Abbau innerhalb von einem Monat des Tiefkühlens erkennen.

Die Messungen der Proben, welche nach zwei Monaten aufgetaut wurden, lassen jedoch eine Verwitterungstendenz erkennen.

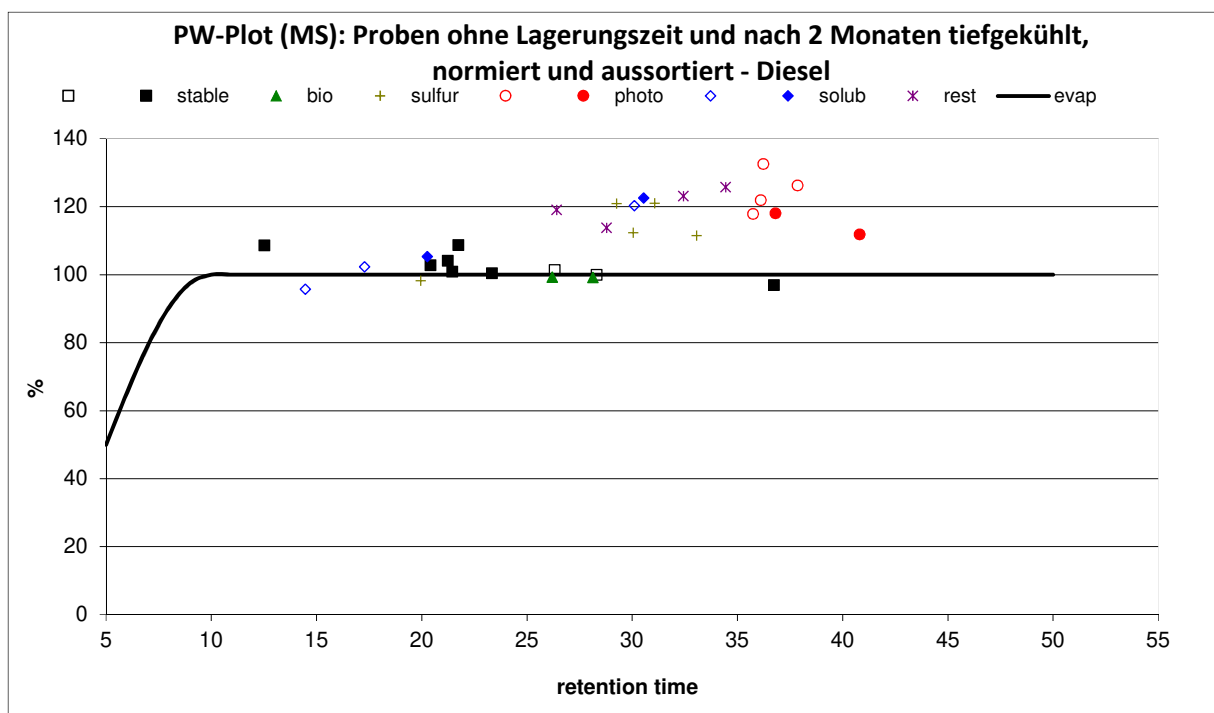


Abbildung 47 PW-Plot (MS) Diesel - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 2 Monaten tiefgekühlt, normiert und aussortiert

Die Abbildung 47 zeigt das immer der prozentuale Anteil im Vergleich zu Phytan steigt. Hierbei handelt es sich vor allem um Substanzen, welche durch Photooxidation abgebaut werden. Wird nun die Abbildung 47 mit der Abbildung 45 verglichen, ist zu erkennen, dass nach drei Monate der prozentuale Anteil von Phytan weiter gesunken ist.

5.8.2 Lagerung im Kühlschrank

Werden die Chromatogramme der Dieselproben ohne Lagerungszeit mit den Chromatogrammen nach drei Monaten Lagerungszeit zusammen dargestellt, sind Differenzen zwischen den einzelnen Messungen zu erkennen, jedoch ist der Verlauf der Chromatogramme

sehr ähnlich. Zu sehen ist dies in Abbildung 48. Die Standardabweichungen der Proben liegen bis auf wenige Ausreißer innerhalb des Toleranzbereiches.

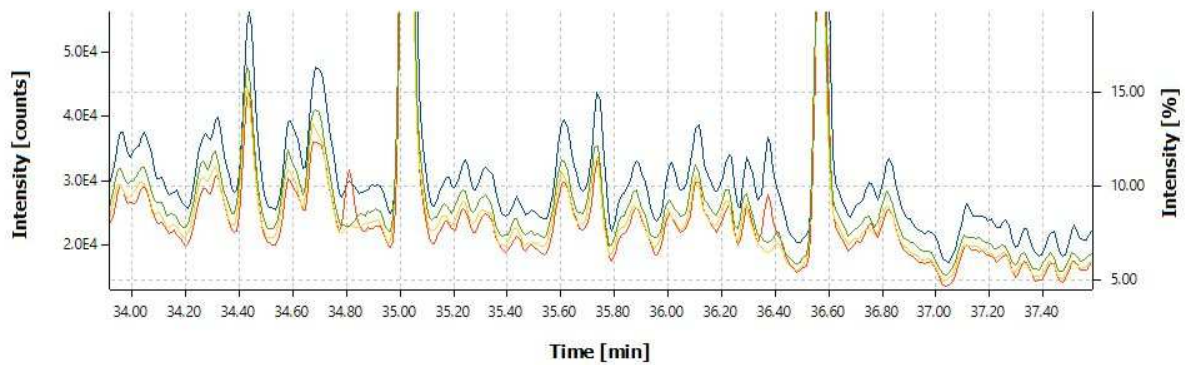


Abbildung 48 MS Chromatogramme Vergleich Dieselproben ohne Lagerungszeit zu 3 Monaten gekühlt

Tabelle 12 Legende zu Abbildung 48

Legende							
Probe	Farbe	Probe	Farbe	Probe	Farbe	Probe	Farbe
D_1_0_1	Blau	D_2_0_1	Rot	D_K_7_0_1	Gelb	D_K_8_0_1	Grün

Beim Auswerten der Kühlschranksproben des Diesels ist auffällig, dass vor allem die löslichen Substanzen stark abweichen, wie in Abbildung 49. Bei diesen Substanzen handelt es sich um die Naphtaline.

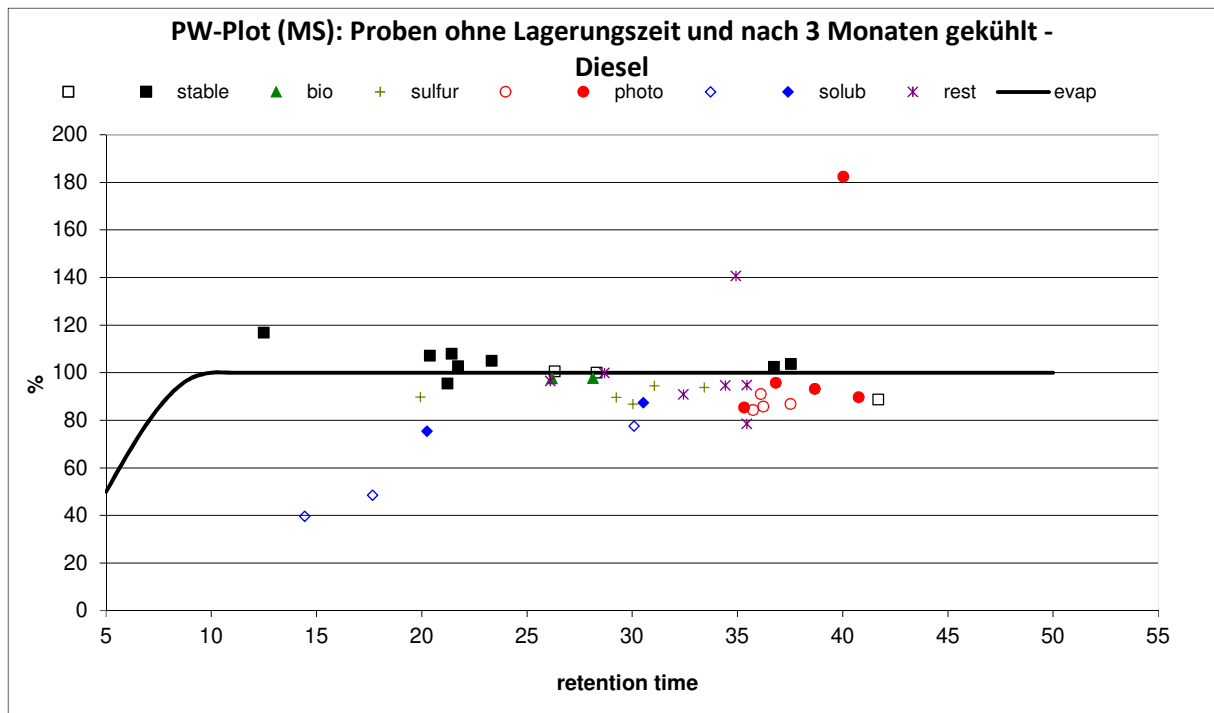


Abbildung 49 PW-Plot (MS) Diesel - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 3 Monaten gekühlt

Auch wenn die stark abweichenden Substanzen aussortiert werden, ist in Abbildung 50 sehen, dass weitere Substanzen außerhalb des Toleranzbereiches streuen. Hier sind es zu meist wieder Substanzen, die in Wasser löslich sind.

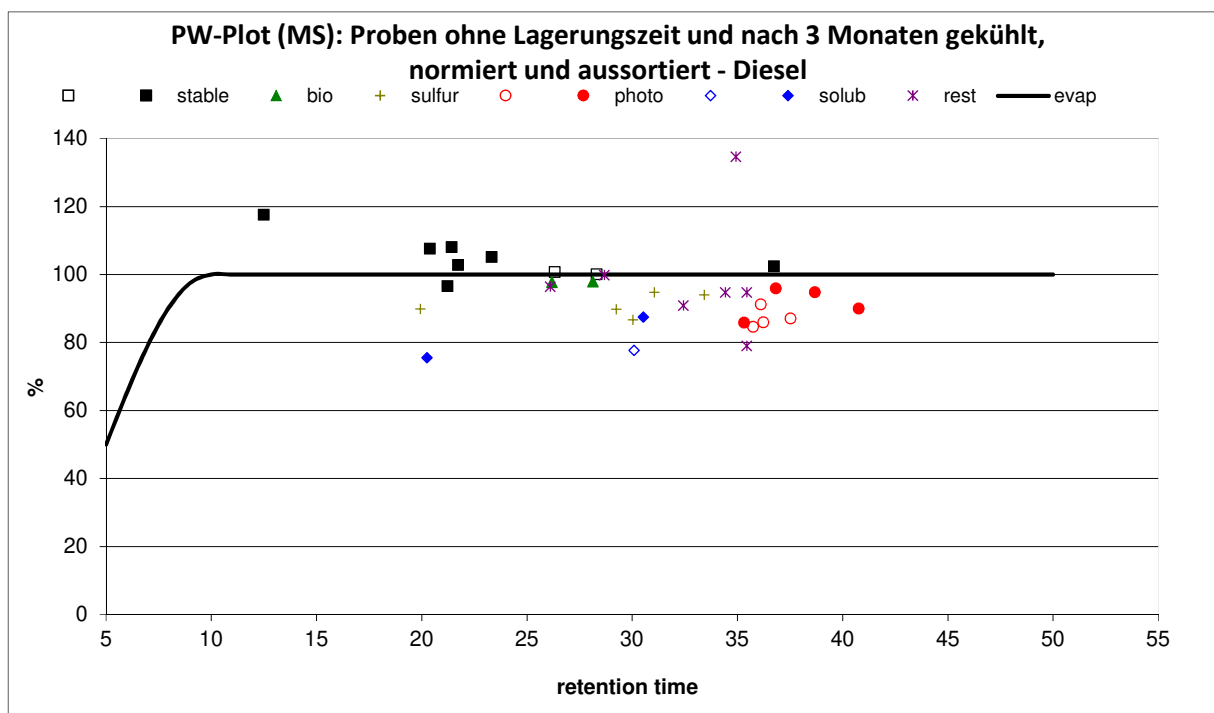


Abbildung 50 PW-Plot (MS) Diesel - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 3 Monaten gekühlt, normiert und aussortiert

5.8.3 Lagerung auf der Fensterbank

Der Vergleich zwischen den Chromatogrammen der Dieselproben ohne Lagerungszeit zu den nach drei Monaten Lagerung auf der Fensterbank ist in Abbildung 51 zu sehen. Auch wenn zwischen dem Wertepaar der Proben ohne Lagerungszeit eine Differenz zu erkennen ist, wird trotzdem die Differenz zwischen den beiden Lagerungszuständen deutlich. Jedoch zeigen auch hier die Standardabweichungen der Messungen keine großen Auffälligkeiten.

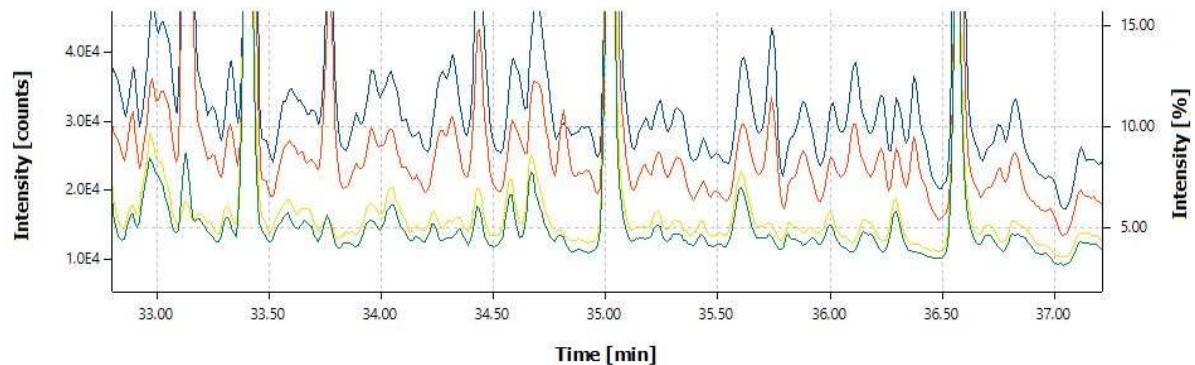


Abbildung 51 Vergleich Dieselproben ohne Lagerung zu 3 Monaten auf der Fensterbank

Tabelle 13 Legende zu Abbildung 51

Legende							
Probe	Farbe	Probe	Farbe	Probe	Farbe	Probe	Farbe
D_1_0_1	Blau	D_2_0_1	Rot	D_FB_7_0_1	Gelb	D_FB_8_0_1	Grün

Des Weiteren verdeutlicht die Abbildung 52, dass diese Proben an Ähnlichkeit verlieren. Substanzen, die nicht stabil sind, verwittern im Vergleich zu Phytan stark.

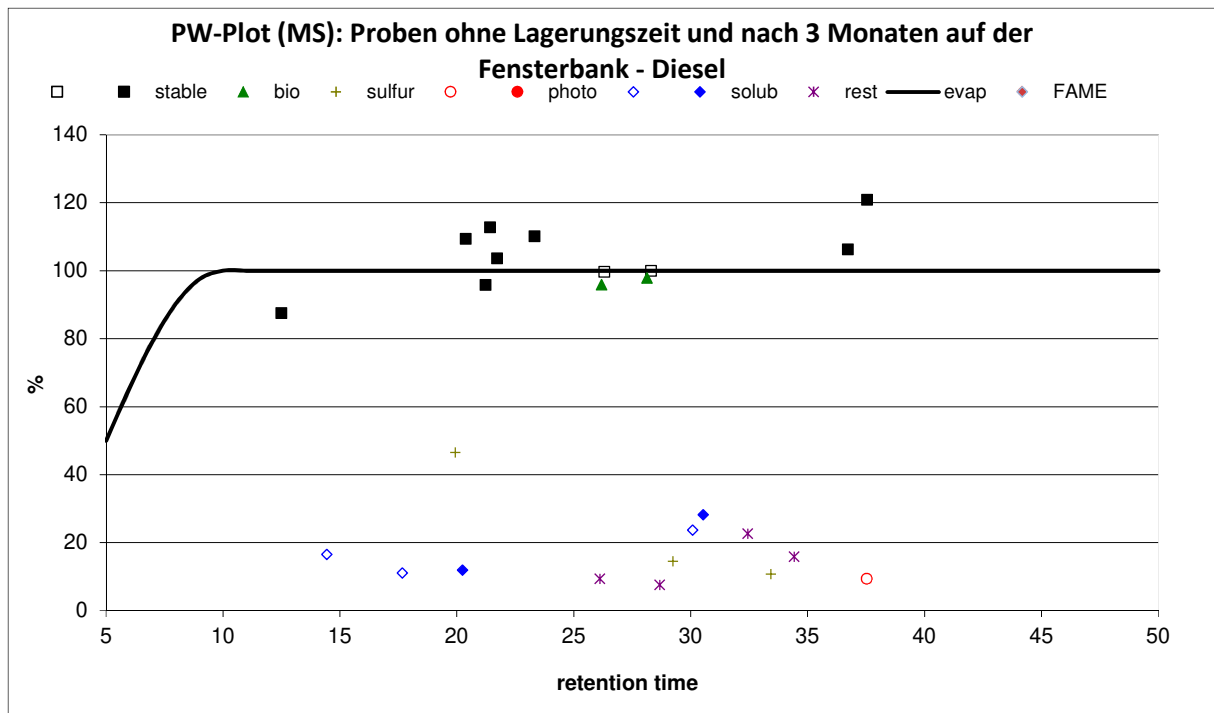


Abbildung 52 PW-Plot (MS) Diesel - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 3 Monaten auf der Fensterbank

Werden die Substanzen normiert und aussortiert ergibt sich folgendes PW-Plot, welches in Abbildung 53 zu sehen ist. Nach 3 Monaten auf der Fensterbank bleiben im Toleranzbereich nur noch stabile Substanzen, sowie Substanzen, welche durch Biodegradation verwittert wären zurück.

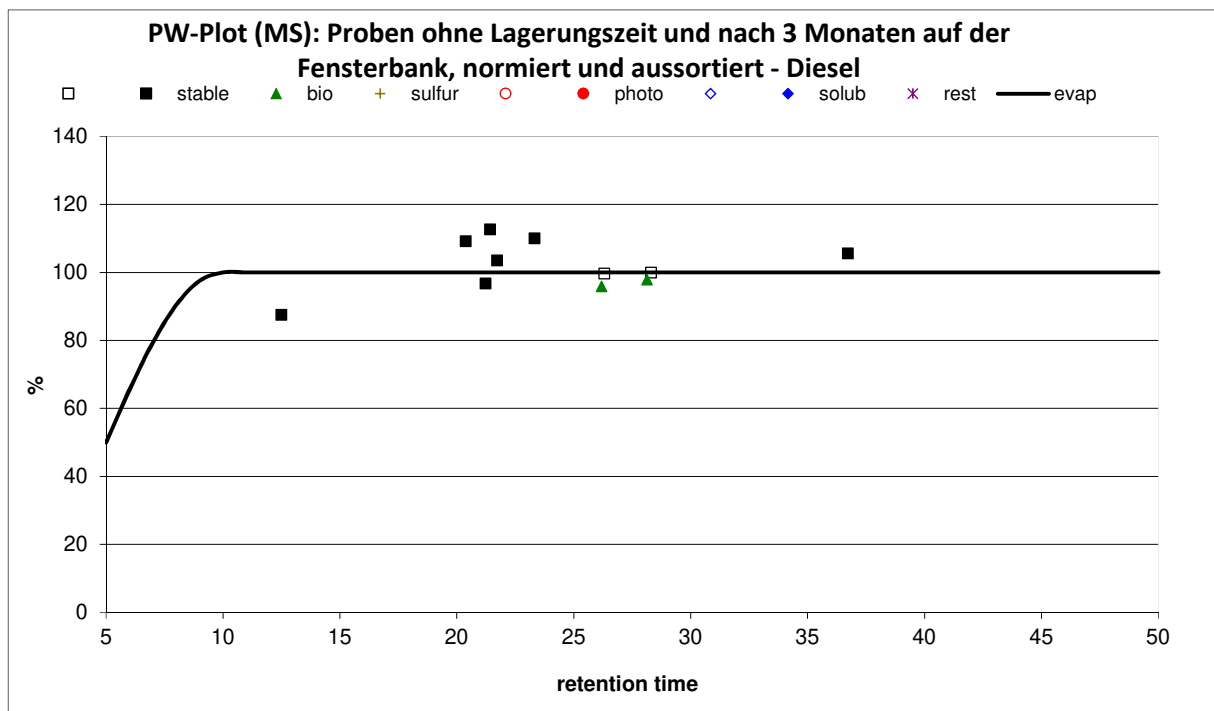


Abbildung 53 PW-Plot (MS) Diesel - Vergleich zwischen ungelagerten Proben und Proben nach 3 Monaten auf der Fensterbank, normiert und aussortiert

6. Fazit

Bei der FID-Messung zeigen sowohl die tiefgekühlten als auch die gekühlten Schwerölprobe Ausreißer, jedoch ist kein klarer Verwitterungsprozess zu erkennen. Dagegen lassen die auf der Fensterbank gelagerten Schwerölproben einen Unterschied erkennen. Vor allem die kurzkettigen Alkane kommen im Vergleich zu Phytan abgeschwächer vor. Ein möglicher Grund dafür können Mikroorganismen sein, welche bevorzugt unverzweigte Alkane nutzen. Jedoch ist auch in den höheren Alkanen eine Veränderung erkennbar. Dafür steigen die Werte der höheren Alkane. Mit den schwachkonzentrierteren, niedrigen Alkanen und den höheren Werten der hohen Alkane erinnert der Verlauf der an eine S-Kurve, siehe Abbildung 23. Es bleibt zu klären, warum dieser Verlauf nur bei den Schwerölproben von der Fensterbank und nicht auch bei den Dieselproben von der Fensterbank zu sehen ist.

Bei den Dieselproben zeigt sich im PW-Plot hingegen eine nach oben laufende Kurve der höheren Alkane. Daraus lässt sich schließen, dass hier im Verhältnis mehr Phytan abgebaut wurde als höhere Alkane. Dieselproben aus dem Kühlschrank als auch die von der Fensterbank sind bis auf wenige Ausreißer unauffällig. Zu diskutieren gilt nach diesem Ergebnis, weshalb die Alkane im Diesel anders reagieren als im Schweröl. Es stellt sich die Frage, ob die Zusammensetzung der Öle einen Einfluss darauf hat, wie und ob Alkane abgebaut werden.

Besonders erstaunlich ist, dass die FID Messung der Fensterbankproben beim Diesel keine Verwitterung aufweist, die des Schweröls jedoch schon. Genauso überraschend ist, dass der tiefgekühlte Diesel Verwitterung aufweist, die Fensterbankproben des Diesels jedoch nicht.

Eine Möglichkeit kann hier sein, dass die Probenahme nicht vollständig erfolgt ist. Da sich der Diesel innerhalb der zwei Minuten vor der Beprobung schnell in der Aluminiumschale verteilt hat, besteht die Möglichkeit, dass sich bei der Beprobung nicht alles am ETFE-Netz gesammelt hat. Um diese Frage zu klären, wäre bei nachfolgenden Experimenten eine Extraktion des übrigen Wassers mit Lösemittel sehr sinnvoll, um mögliche Ölrückstände im Wasser mit zu betrachten. Es lässt sich so nicht verlässlich abschätzen, wie viel des Öls wirklich mit dem ETFE-Netz beprobt wurde.

Aus den FID-Messungen lässt sich außerdem erkennen, dass MS-Messungen sinnvoll sind, da eine MS-Messung eine umfassendere Aussagekraft besitzt hinsichtlich der für den „Fingerprint“ wichtigen Nebenkomponenten.

Bei der MS Messung zeigt sich in den Schwerölproben der erwartete Verlauf. Werden die Schwerölproben eingefroren so gibt es zwar Ausreißer, aber weniger als in der gekühlten Variante. Klare Verwitterungstendenzen lassen sich bei den Kühlschranksproben nur an den Naphthalinen erkennen. Hingegen bei den Tiefkühlproben, verwittern die Naphthaline nicht. Daraus lässt sich mutmaßen, dass es für die Löslichkeit der Naphthaline eine Temperaturgrenze gibt.

Die Proben von der Fensterbank zeigen deutliche Verwitterungsprozesse auf. Bis auf die stabilen Substanzen sowie C-17 und C-18 sind alle Substanzen verwittert. Die Abbildungen zeigen außerdem, dass stabile Substanzen zum Teil an relativer Konzentration gewinnen. Daraus lässt sich schließen, dass Phytan auch abgebaut wird, wodurch das Verhältnis der Substanzen zu Phytan vergrößert wird.

Bei der MS-Messung der tiefgekühlten Dieselproben lässt sich genau wie bei den FID-Messungen erkennen, dass dort Verwitterungsprozesse stattfinden. Diesel scheint demnach empfindlich gegenüber zu niedrigen Temperaturen zu sein, da die Kühlschranksproben des Diesels weniger Verwitterungszustände aufweisen als die Tiefkühlproben. Die Fensterbankproben des Diesels verwittern genauso wie die Schwerölproben. Da es sich bei diesen Versuchen um die ersten im Hinblick auf das Einfrieren von Mineralölproben handelt, gibt es weitere Faktoren, die geklärt werden sollten:

Es wurde nicht immer die gleiche Menge an Diesel und Schweröl eingewogen. Es gibt demnach die Möglichkeit, dass es eine Konzentrationsgrenze gibt, ab welcher Proben eingefroren werden können.

Des Weiteren ist es wichtig zu klären, warum sich Substanzen im Diesel und im Schweröl unterschiedlich abbauen. Eine mögliche Idee ist ein Zusammenhang zwischen den Begleitsubstanzen in den jeweiligen Mineralölprodukten.

Eine weitere Möglichkeit ist die Interaktion von den Substanzen mit Wasser, was am Beispiel von Naphthalin schon verdeutlicht wurde. Nach dem jetzigen Stand ist das Einfrieren von Schwerölproben machbar. Die Dieselproben scheinen deutlich empfindlicher gegenüber dem Einfrieren zu sein und sollten demnach erstmal weiterhin im Kühlschrank gelagert werden. Gründe für die Empfindlichkeit des Diesels sollten erforscht werden.

7. Fehlerquellen

Eine der größten Fehlerquellen ist, bei dieser Untersuchung, der TurboVap. Es ist vorgekommen, dass Extrakte weiter eingeeengt wurden als andere, da das Gerät zu spät abgeschaltet hat. Bei den weiter eingeeengten Proben herrscht so eine größere Konzentration. Dieses wird auch in den Chromatogrammen sichtbar. Ein vermeintlicher Grund für eine zu späte Abschaltung sind Gläser, wo die Nase der Gläser z.B. leicht milchig ist. Jedoch können solche Gläser leicht aussortiert werden, was darauf schließen lässt, dass es auch Geräteinterne Gründe für eine verspätete Abschaltung gibt. Vermutlich war der Gerätesensor nicht ganz in Ordnung.

Bei der Auswertung der Chromatogramme mit Hilfe der Openchrom Software sind ebenfalls mögliche Fehlerquellen vorhanden. Zunächst integriert das Programm die Peaks in Abhängigkeit von den Retentionszeiten selbst, welche dann später überprüft und ggf. händisch nachkorrigiert werden. Sowohl bei der Auswertung der FID- als auch bei der MS Messung sind Peaks vorhanden, welche sich unzulänglich integrieren lassen. Gründe dafür sind fehlende klare Grenzen, da an diesen Peaks z.B. andere Peaks schultern oder die Fläche der Peaks sehr gering ist und diese nicht eindeutig vom Rauschen zu unterscheiden sind. Das Schultern von Peaks ist in Abbildung 54 zu erkennen, während die Abbildung 55 einen nicht integrierbaren Peak zeigt. Auch die Retentionszeiten können sich verschieben, weshalb das Programm die Peaks fehlerhaft kennzeichnet und integriert. Diese stehen im Zusammenhang mit der Säule. Nimmt die Filmdicke ab verkürzt sich die Durchlaufzeit.

Verschmutzte Labormaterialien können ebenfalls eine mögliche Fehlerquelle darstellen, jedoch werden diese präzise sowohl zwei Mal mit der Spülmaschine gereinigt als auch anschließend jeweils zwei Mal mit Acetone und Hexan gespült. Daher ist eine Verunreinigung durch die Labormaterialien als gering einzuschätzen.

Weitere Fehlerquellen können die Messgeräte darstellen. Ein Stromausfall, fehlendes Gas und eine blutende Säule können zu verfälschten Messergebnissen führen. Daher erfolgen alle zwei Wochen oder nach besonderen Ereignissen wie z.B. Reparatur oder ein Stromausfall Messungen von Standards, welche zur Qualitätssicherung dienen. Zusätzlich können grobe Fehler bei der Probenahme entstehen z.B., wenn das zu beprobende Öltröpfchen nicht ausreichend beprobt wurde. Gerade wenn Menge an Öl im Wasser gering ist und sich schnell ausbreitet, ist es schwierig das Öl ausreichend zu beproben.

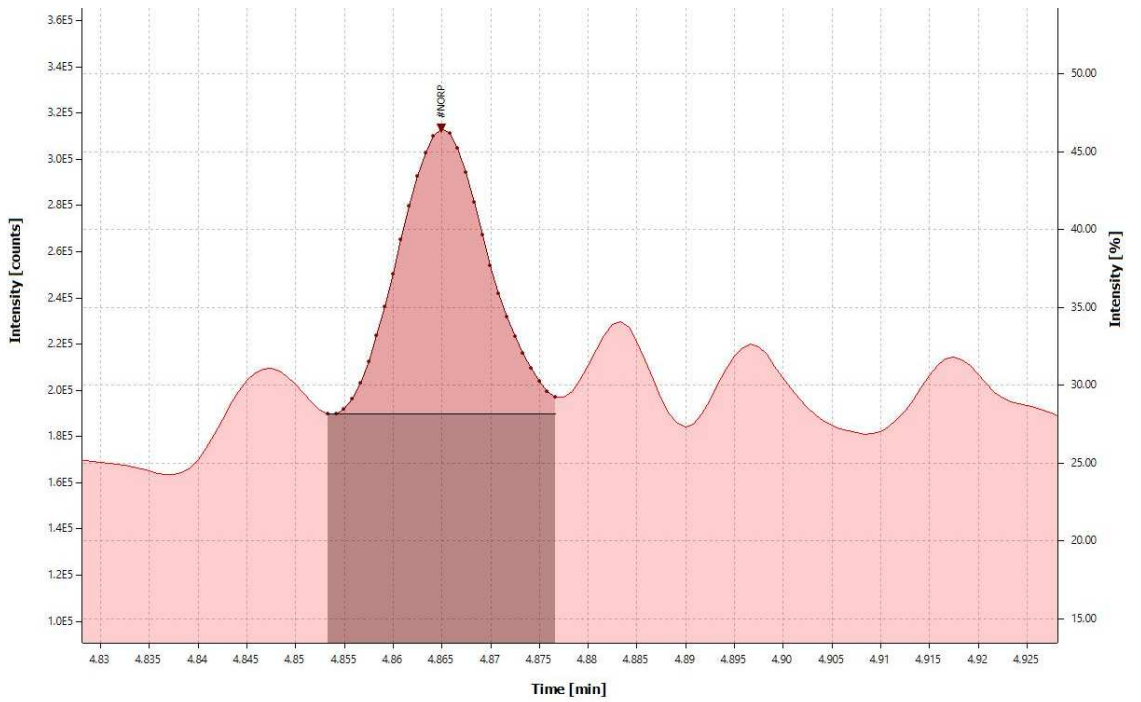


Abbildung 55 Fehlerquelle Peaks "schultern"

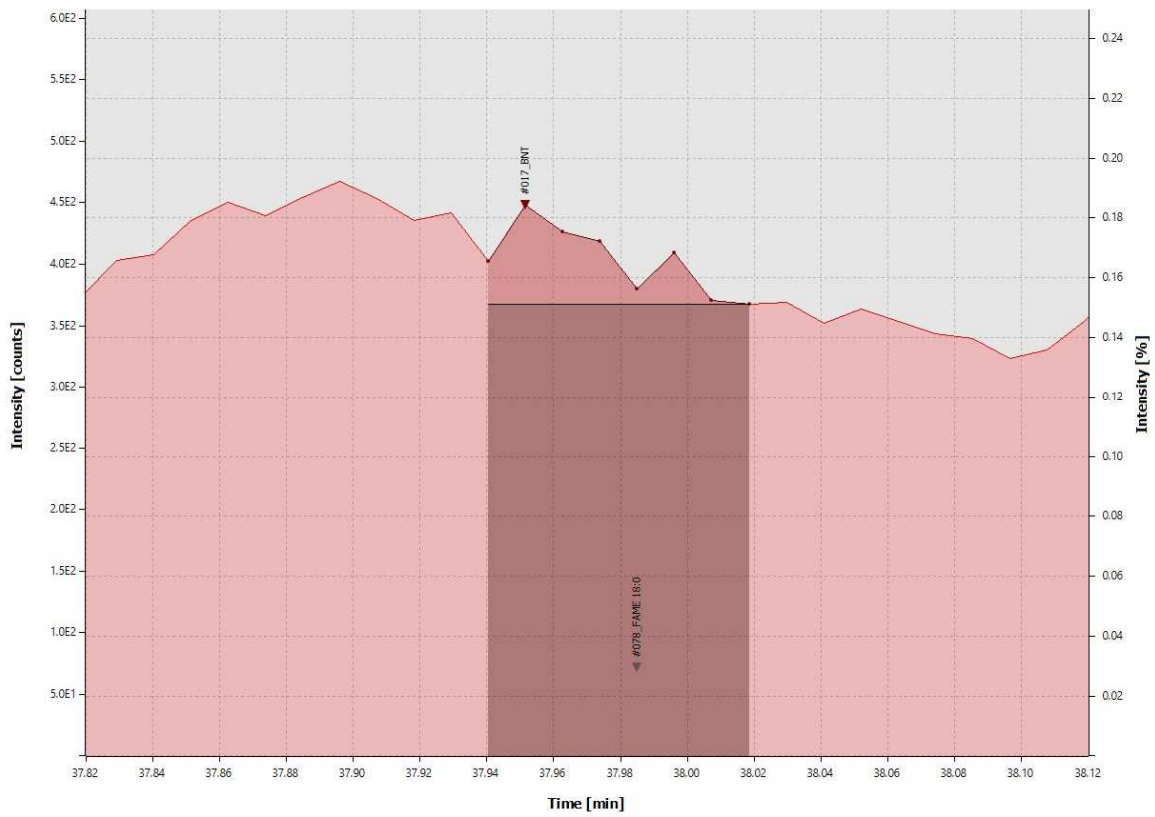


Abbildung 54 Fehlerquelle zu kleine Peaks

Literaturverzeichnis

- [1] Angerhöfer D., Palar H., 1995, Chemische Ökotoxikologie, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2. Auflage
- [2] Bliefert C., 2002, Umweltchemie, Wiley-VCH, 3. Auflage
- [3] Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie, keine Angabe, Maritime Ölforschung
https://www.bsh.de/DE/THEMEN/Meeresumwelt/Schadstoffe/schadstoffe_node.html
letzter Zugriff 26.09.2021
- [4] Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie, 2011, Öl im Meer-Risiken, Vorsorge und Bekämpfung, Symposium vom 17. bis 19. November 2010
- [5] Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie, 2018 Technischer Leitfaden zur Probenahme von umweltforensischen Ölproben in aquatischen Systemen
- [6] Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie, Meereschemisches Labor-Schifffahrt und Umwelt, 2019, AA_M34140 - Probeneinengung in der Ölforschung mittels TurboVap
- [7] Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie, Meereschemisches Labor-Schifffahrt und Umwelt, 2019, AA_M34130 Probenaufarbeitung und –dokumentation für die ölforschung Untersuchung und von Proben weiterer sichtbarer Verschmutzungen
- [8] Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie, Meereschemisches Labor-Schifffahrt und Umwelt, 2019, PA_M34100 - Vorprüfung und Charakterisierung von sichtbaren Gewässerverunreinigungen mittels GCFID (Übersichtsanalyse)
- [9] Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie, Meereschemisches Labor-Schifffahrt und Umwelt, 2019, PA_M34150 - Identifizierung von Ölverschmutzungen mittels GCMS nach Vorprüfung durch GCFID (Detailanalyse)
- [10] Eßer J., 2011, Vom Rohöl zu Energie- und Chemierohstoffen. Erdölverarbeitung in der Mineralölraffinerie, Chemie in unserer Zeit, Volume 45, Issue 2
- [11] Hrsg. Falbe J., Regitz M., 1996, RÖMPP Lexikon Chemie, Thieme, 10 Auflage
- [12] Europäisches Komitee für Normung, 2012, Identifizierung von Ölverschmutzungen-, Rohöl und Mineralölerzeugnisse aus dem Wasser, DIN CEN/TR 15522-2
- [13] Frankfurter Allgemeine Zeitung, 2021, Riesiger Ölteppich nach Tankerunfall im Schwarzen Meer
- [14] Fent K., 2013, Ökotoxikologie Umweltchemie-Toxikologie-Ökotoxikologie, Thieme, 4. Auflage
- [15] Hug H., 2015, Instrumentelle Analytik, Europa Lehrmittel, 3. Auflage
- [16] Internationales Übereinkommen zur Verhütung der Meeresverschmutzung durch Schiffe, kurz MARPOL, 1973, Anhang VI, 2005
- [17] Mollenhauer K., Tschöke H., 2010, Handbook of Diesel Engines, Springer Verlag, BOSCH, 1. Auflage
- [18] Skoog D. A., Holler F. J., Crouch S., Hrsg Niessner R., 2013, Instrumentelle Analytik Grundlagen-Geräte-Anwendungen, Springer Spektrum, 6 Auflage

[19] Schwedt G., Schmitz O. J., Schmidt T. C., 2016, Analytische Chemie Grundlagen, Methoden und Praxis, Wiley-VCH, Weinheim, 3 Auflage

[20] UBA, 2019, Mit welchem Kraftstoff fahren Seeschiffe

<https://www.umweltbundesamt.de/service/uba-fragen/welchem-kraftstoff-fahren-seeschiffe>

letzter Zugriff 26.09.2021

Anhang

A. Übersicht der Einwaagen der Proben und der Verdünnungsfaktoren

Proben	<u>Schweröl</u>			Verdünnung
	1.Trocknung	2.Trocknung	Clean-Up	
	<u>Lagerung im Tiefkühlschrank</u>			
	Ohne Lagerungszeit			
Verfahrensblindwert	1,9501 g	1,0468 g	Nein	Nein
S_TK_1_0_0	2,2712 g	0,9507 g	Ja	1:80
S_TK_2_0_0	1,9956 g	1,0927 g	Ja	1:80
S_TK_3_0_0	2,1971 g	1,0088 g	Ja	1:80
	1 Monat tiefgekühlt			
Verfahrensblindwert	2,1515 g	1,1647 g	Nein	Nein
S_TK_4_0_0	2,0305 g	0,9392 g	Ja	1:80
S_TK_5_0_0	2,1659 g	0,9550 g	Ja	1:80
S_TK_6_0_0	1,9659 g	1,2100 g	Ja	1:80
	2 Monate tiefgekühlt			
Verfahrensblindwert	2,1880 g	0,9245 g	Nein	Nein
S_TK_7_0_0	2,1023 g	0,9870 g	Ja	1:80
S_TK_8_0_0	1,9360 g	1,0051 g	Ja	1:80
S_TK_9_0_0	2,0006 g	1,0799 g	Ja	1:80
	3 Monate tiefgekühlt			
Verfahrensblindwert	2,1904 g	0,9612 g	Nein	Nein
S_TK_10_0_0	2,1394 g	1,0947 g	Ja	1:80
S_TK_11_0_0	2,1970 g	1,1111 g	Ja	1:80
S_TK_12_0_0	2,1263 g	1,0607 g	Ja	1:80
	<u>Proben ohne Lagerungszeit für Lagerung im Kühlschrank und Lagerung auf der</u>			
	<u>Fensterbank</u>			
Verfahrensblindwert	1,9426 g	1,0950 g	Nein	Nein
Blindwert Meerwasser	2,0072 g	0,9366 g	Nein	Nein

Blindwert Meerwasser	2,1572 g	1,0263 g	Nein	Nein
----------------------	----------	----------	------	------

2

S_1_0_0	1,9085 g	1,1166 g	Nein	1:20
---------	----------	----------	------	------

S_2_0_0	2,0730 g	1,1053 g	Nein	1:20
---------	----------	----------	------	------

Lagerung im Kühlschrank

1 Monat gekühlt

Verfahrensblindwert	2,1555 g	1,0075 g	Nein	Nein
---------------------	----------	----------	------	------

S_K_3_0_0	2,0603 g	1,0492 g	Nein	1:20
-----------	----------	----------	------	------

S_K_4_0_0	2,0325 g	1,2403 g	Nein	1:20
-----------	----------	----------	------	------

2 Monate gekühlt

Verfahrensblindwert	2,0911 g	1,1904 g	Nein	Nein
---------------------	----------	----------	------	------

S_K_5_0_0	1,9775 g	1,0749 g	Nein	1:10
-----------	----------	----------	------	------

S_K_6_0_0	2,2122 g	1,2393 g	Nein	1:10
-----------	----------	----------	------	------

3 Monate gekühlt

Verfahrensblindwert	1,9852 g	1,1618 g	Nein	Nein
---------------------	----------	----------	------	------

S_K_7_0_0	2,2006 g	0,9812 g	Nein	1:10
-----------	----------	----------	------	------

S_K_8_0_0	2,1619 g	1,1390 g	Nein	1:10
-----------	----------	----------	------	------

Lagerung auf der Fensterbank

1 Monat auf der Fensterbank

Verfahrensblindwert	2,1555 g	1,0075 g	Nein	Nein
---------------------	----------	----------	------	------

S_FB_3_0_0	2,1905 g	1,0757 g	Nein	1:10
------------	----------	----------	------	------

S_FB_4_0_0	2,1271 g	1,0868 g	Nein	1:10
------------	----------	----------	------	------

2 Monate auf der Fensterbank

Verfahrensblindwert	2,0911 g	1,1904 g	Nein	Nein
---------------------	----------	----------	------	------

S_FB_5_0_0	1,9822 g	1,2138 g	Nein	Nein
------------	----------	----------	------	------

S_FB_6_0_0	2,1908 g	1,1205 g	Nein	Nein
------------	----------	----------	------	------

3 Monate auf der Fensterbank

Verfahrensblindwert	1,9852 g	1,1618 g	Nein	Nein
---------------------	----------	----------	------	------

S_FB_7_0_0	2,0973 g	1,1892 g	Nein	1:10
------------	----------	----------	------	------

S_FB_8_0_0	2,1561 g	1,1252 g	Nein	1:10
------------	----------	----------	------	------

Diesel

Proben	1.Trocknung	2.Trocknung	Clean-Up	Verdünnung
--------	-------------	-------------	----------	------------

Lagerung im Tiefkühlschrank

Ohne Lagerungszeit

Verfahrensblindwert	2,1047 g	1,0327 g	Nein	Nein
D_TK_1_0_0	2,2830 g	1,0192 g	Nein	1:40
D_TK_2_0_0	1,9421 g	0,9695 g	Nein	1:40
D_TK_3_0_0	1,9076 g	0,9697 g	Nein	1:40

1 Monat tiefgekühlt

Verfahrensblindwert	1,9041 g	1,1919 g	Nein	Nein
D_TK_4_0_0	2,0482 g	0,9999 g	Nein	1:40
D_TK_5_0_0	2,1749 g	1,1555 g	Nein	1:40
D_TK_6_0_0	2,0250 g	0,9801 g	Nein	1:40

2 Monate tiefgekühlt

Verfahrensblindwert	2,0038 g	0,9263 g	Nein	Nein
D_TK_7_0_0	2,1643 g	1,0046 g	Nein	1:40
D_TK_8_0_0	2,0368 g	1,0213 g	Nein	1:40
D_TK_9_0_0	2,0239 g	0,9894 g	Nein	1:40

3 Monate tiefgekühlt

Verfahrensblindwert 1	1,9914 g	1,0630 g	Nein	Nein
Verfahrensblindwert 2	2,1010 g	0,9939 g	Nein	Nein
D_TK_10_0_0	2,1039 g	1,4383 g	Nein	1:40
D_TK_11_0_0	2,1488 g	1,1034 g	Nein	1:40
D_TK_12_0_0	1,9900 g	0,9485 g	Nein	1:40

Proben ohne Lagerungszeit für Lagerung im Kühlschrank und Lagerung auf der

Fensterbank

Verfahrensblindwert	1,9426 g	1,0950 g	Nein	Nein
Blindwert Meerwasser 1	2,0072 g	0,9366 g	Nein	Nein
Blindwert Meerwasser 2	2,1572 g	1,0263 g	Nein	Nein

D_1_0_0	2,2700 g	1,2115 g	Nein	1:20
D_2_0_0	2,0456 g	1,0231 g	Nein	1:20

Lagerung im Kühlschrank

1 Monat gekühlt

Verfahrensblindwert	2,1555 g	1,0075 g	Nein	Nein
D_K_3_0_0	1,9792 g	0,9736 g	Nein	1:20
D_K_4_0_0	2,0169 g	1,1358 g	Nein	1:20

2 Monate gekühlt

Verfahrensblindwert	2,0911 g	1,1904 g	Nein	Nein
D_K_5_0_0	2,0850 g	1,1927 g	Nein	1:20
D_K_6_0_0	1,9602 g	1,0242 g	Nein	1:20

3 Monate gekühlt

Verfahrensblindwert	1,9852 g	1,1618 g	Nein	Nein
D_K_7_0_0	2,3008 g	1,0690 g	Nein	1:20
D_K_8_0_0	2,1163 g	1,0214 g	Nein	1:20

Lagerung auf der Fensterbank

1 Monat auf der Fensterbank

Verfahrensblindwert	2,1555 g	1,0075 g	Nein	Nein
D_FB_3_0_0	1,9318 g	1,0105 g	Nein	1:20
D_FB_4_0_0	2,0753 g	1,0868 g	Nein	1:20

2 Monate auf der Fensterbank

Verfahrensblindwert	2,0911 g	1,1904 g	Nein	Nein
D_FB_5_0_0	2,0254 g	0,9748 g	Nein	1:20
D_FB_6_0_0	2,1496 g	1,0131 g	Nein	1:20

3 Monate auf der Fensterbank

Verfahrensblindwert	1,9852 g	1,1618 g	Nein	Nein
D_FB_7_0_0	2,2888 g	1,2336 g	Nein	1:20
D_FB_8_0_0	2,0752 g	1,1101 g	Nein	1:20

B. Abbildungen der verschiedenen Proben

Schweröl



Abbildung ii Schwerölproben nach 1 Monat tiefgekühlt



Abbildung i Schwerölproben nach 2 Monaten tiefgekühlt



Abbildung iii Schwerölproben nach 3 Monaten tiefgekühlt

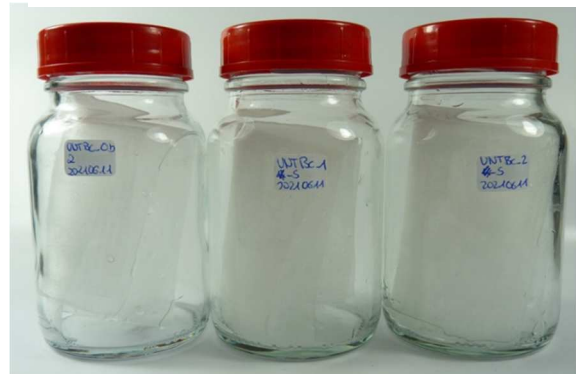


Abbildung iv Schwerölproben ohne Lagerungszeit



Abbildung v Schwerölproben 1 Monat Fensterbank



Abbildung vi Schwerölproben 1 Monat gekühlt



Abbildung vii Schwerölproben 2 Monate Fensterbank



Abbildung viii Schwerölproben 2 Monate gekühlt



Abbildung ix Schwerölproben 3 Monate Fensterbank



Abbildung x Schwerölproben 3 Monate Kühlschrank

Diesel



Abbildung i Dieselprobe 1 Monat tiefgekühlt



Abbildung ii Dieselprobe 2 Monate tiefgekühlt



Abbildung iii Dieselproben ohne Lagerungszeit



Abbildung iv Dieselproben 1 Monat Fensterbank



Abbildung vi Dieselproben 1 Monat gekühlt



Abbildung vii Dieselproben 2 Monate Fensterbank



Abbildung viii Dieselprouben 2 Monate gekühlt



Abbildung ix Dieselprouben 3 Monate Fensterbank



Abbildung x Dieselprouben 3 Monate gekühlt

C. Tabellarische Übersicht der Einzelkomponenten

C17	n-Heptadecan	SES 8	C16H30-8 β (H)-homodrimane
PRIS	Pristan	C23Tr	C23 Tricyclic diterpane
C18	n-Octadecan	C24Tr	C24 Tricyclic diterpane
PHYT	Phytan	C25Trab	C25 Tricyclic diterpane (a + b)
C1-de	C1-decalins	C28 (22S)	C28 tricyclic terpane
C2-bt	C2-benzo(b)thiophenes	C29 (22S)	C29 tricyclic terpane
N	Naphthalene	27Ts	18 α (H)-22,29,30-trisnorhopane
C1-n	C1-naphthalenes	27Tm	17 α (H)-22,29,30-trisnorhopane
C2-n	C2-naphthalenes	28ab	17 α (H),21 β (H)-28,30-bisnorhopane
C1-f	C1-fluorenes	29ab	17 α (H),21 β (H)-30-norhopane
C2-f	C2-fluorenes	29Ts	18 α (H)-30-norneohopane
C2-phe	C2-phenanthrenes/anthracenes	30O	18 α (H)-oleanane
C3-phe	C3-phenanthrenes/anthracenes	30ab	17 α (H),21 β (H)- hopane
C4-phe	C4-phenanthrenes/anthracenes	30ba	17 β (H),21 α (H)-hopane (moretane)
Retene	Retene	31abS	17 α (H),21 β (H), 22S-homohopane
C2-dbt	C2-dibenzothiophenes	30G	Gammacerane
C3-dbt	C3-dibenzothiophenes	32abS	17 α (H),21 β (H), 22S- bishomohopane
BbF	benzo(b)fluorene	27dbS	13 β (H),17 α (H), 20S - cholestane (diasterane)
C2-fl	C2-fluoranthenes/pyrenes	27dbR	13 β (H),17 α (H), 20R - cholestane (diasterane)
BNT	Benzo[b]naphto(1,2-d)thiophene	28aaR	24-methyl-5 α (H),14 α (H),17 α (H), 20R- cholestane
C1-chr	C1-chrysenes	29aaS	24-ethyl-5 α (H),14 α (H),17 α (H), 20S- cholestane
4-MDBT	4-methyldibenzothiophene	29aaR	24-ethyl-5 α (H),14 α (H),17 α (H), 20R- cholestane
1-MDBT	1-methyldibenzothiophene	27bbR	5 α (H),14 β (H),17 β (H), 20R-cholestane
2-MP	2-methylphenanthrene	27bbS	5 α (H),14 β (H),17 β (H), 20S-cholestane
1-MP	1-methylphenanthrene	28bbR	24-methyl-5 α (H),14 β (H),17 β (H), 20R- cholestane
MA	Methylanthracene	28bbS	24-methyl-5 α (H),14 β (H),17 β (H), 20S- cholestane
T-M-Phe	Tetra-methylphenantrene	29bbR	24-ethyl-5 α (H),14 β (H),17 β (H), 20R- cholestane
2-MFL	2-methylfluoranthene	29bbS	24-ethyl-5 α (H),14 β (H),17 β (H), 20S- cholestane
BaF	benzo(a)fluorene	C20TA	C20-triaromatic sterane
BcF	Benzo(c)fluorene	C21TA	C21-triaromatic sterane
2-MPy	2-methylpyrene	SC26TA	C26, 20S-triaromatic sterane
4-MPy	4-methylpyrene	RC26TA+	C26, 20R- +C27, 20S-triaromatic
1-MPy	1-methylpyrene	SC27TA	steranes
SES 1	C15H28-sesquiterpane	SC28TA	C28, 20S-triaromatic sterane
SES 2	C15H28-sesquiterpane	RC27TA	C27, 20R-triaromatic sterane
SES 3	C15H28-8 β (H)-drimane	RC28TA	C28, 20R, triaromatic sterane
SES 4	C15H28-sesquiterpane	FAME	Fatty acid methyl ester