

Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg
Fakultät Life Sciences
Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie

**Zusammensetzung und Charakterisierung
persistenter Floater in der Deutschen Bucht
mittels FTIR-Spektroskopie**

Bachelorarbeit

im Studiengang Umwelttechnik

vorgelegt von

Leonie Piephoe

Hamburg, den 02.09.2024

- | | |
|-----------------|------------------------------------|
| 1. Gutachterin: | Prof. Dr. habil. Gesine Witt (HAW) |
| 2. Gutachterin: | Dr. Berit Brockmeyer (BSH) |

Diese Abschlussarbeit wurde betreut und erstellt im Labor des
Bundesamts für Seeschifffahrt und Hydrographie

Abstract

The North Sea and Baltic Sea are confronted with numerous types of heavy pollution. These encompass chemicals that enter the marine environment through human activities from the industries, agriculture, municipal sewage plants or the maritime traffic and are often “invisible” to the human eye but there are also various types of persistent floaters. These floaters are visible pollutants that have the ability to float on the surface of the water.

At present, there is no regular monitoring of persistent floaters within the scope of BSH monitoring activities. However, a concept for sampling of persistent floaters on the sea surface and on-site sample handling is currently tested on selected cruises.

Within this bachelor's thesis, the trawls from one of those cruises were investigated for persistent floaters and their spatial distribution. Different types of instrumental analyses were used to characterize the nature of some substances, especially to relate to the MARPOL Annex II regulations.

The 27 trawls from the monitoring cruise AT013-2 in August 2022, resulted in 686 individual sample items which were identified as persistent floaters.

These sample items were then visually categorized into 360 paraffin-like substances and 284 plastic-like substances. 42 sample items were classified as “unknown”. A sub-set of the paraffin-like substances were further analyzed using FTIR spectroscopy and GC-FID analysis, resulting in 83 paraffin waxes, 12 vegetable fats, 11 fatty alcohols, 1 ethylene oligomer and 118 other unknown substances. With fatty alcohols and ethylene oligomers, two substances were discovered that are not regulated by the MARPOL regulation.

In addition, it should be mentioned that the contamination in the North Sea is significantly higher with 35 sample items per trawl, while in the Baltic Sea it is 2 sample items per trawl.

Zusammenfassung

Die Nord- und Ostsee haben mit zahlreichen starken Verschmutzungen verschiedener Eigenschaften zu kämpfen. Zu diesen Verschmutzungen gehören vor allem Chemikalien, die aus menschlichen Aktivitäten stammen, wie z.B. der Industrie, der Landwirtschaft, kommunalen Kläranlagen oder der Schifffahrt die jedoch so vorliegen, dass sie für das menschliche Auge zunächst unsichtbar sind. Die Gewässer sind ebenfalls durch sichtbare Verschmutzungen betroffen, den sog. persistenten Floatern, die die Eigenschaften besitzen auf der Wasseroberfläche zu schwimmen.

Zum heutigen Zeitpunkt besteht im Rahmen der BSH Überwachungsfahrten kein reguläres Monitoring für diese Substanzgruppe. Jedoch wurde ein Konzept für die Probenahme von persistenten Floatern auf der Wasseroberfläche entwickelt und auf ausgewählten Seereisen getestet.

Im Rahmen dieser Bachelorarbeit wurden die Schleppfahrten von einer dieser Fahrten auf persistente Floater untersucht und deren räumliche Verteilung analysiert. Dazu wurden verschiedene Messtechniken zur Charakterisierung der Substanzen verwendet und diese in Zusammenhang mit der MARPOL Regelung zu stellen.

Hierfür wurden zunächst 27 Schleppfahrten von der Monitoring Reise AT013-2 im August 2022 betrachtet, woraus 686 Probeneinzelteile als persistente Floater identifiziert werden konnten.

Daraufhin wurden die Probeneinzelteile visuell in 320 paraffinartige Substanzen und 284 kunststoffartige Substanzen unterteilt. 42 Substanzen wurden als „Unbekannt“ deklariert. Ein Teil der paraffinartigen Substanzen wurden anschließend mittels einer FTIR-Spektroskopie und einer GC-FID Analyse betrachtet, woraus sich final 83 Paraffinwachse, 12 Pflanzenfette, 11 Fettalkohole, 1 Ethylenoligomer und 118 Andere Unbekannte Substanzen ergaben. Mit Fettalkoholen und Ethylenoligomeren konnten zwei Substanzen entdeckt werden, welche nicht durch die MARPOL Annex II-Regelung reguliert werden.

Darüber hinaus ist zu erwähnen, dass die Belastung in der Nordsee deutlich höher ist mit 35 Probeneinzelteilen pro Schleppfahrt als in der Ostsee mit 2 Probeneinzelteilen pro Schleppfahrt.

Danksagung

Diese Bachelorarbeit wurde im Referat M34 „Umweltgefährdende Substanzen“ im Labor Sülldorf des Bundesamtes für Seeschifffahrt und Hydrographie angefertigt. Zuerst möchte ich Frau Prof. Dr. habil. Gesine Witt meinen herzlichen Dank für die Übernahme der Gutachtertätigkeit aussprechen.

Ein besonderer Dank gilt ebenfalls Frau Dr. Berit Brockmeyer für die Übernahme der zweiten Gutachtertätigkeit und die hilfreichen Struktur- und Korrekturvorschläge.

Ein herzliches Dankeschön ebenfalls an Herrn Dr. Matthias Hasenbein für die Einführung in QGIS, ohne die ich keine Karten in meiner Bachelorarbeit vorzuweisen hätte.

Meinen größten Dank gilt dem Bereich der Ölforensik, indem ich mein Praxissemester absolviert und meine Bachelorarbeit geschrieben habe.

Vielen Dank für die ausführliche Einarbeitung und die ständige Integration in den Arbeitsalltag, wodurch ich mich wie ein vollwertiges Mitglied der Ölforensik gefühlt habe.

Insbesondere möchte ich Herrn Nicolas Fitz danken, der mit seinem Engagement und seiner Geduld entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Seine Hilfe bei der Themenfindung, der Ausarbeitung des roten Fadens und den zahlreichen Korrekturen waren von unschätzbarem Wert. Sowohl im Labor als auch beim Schreiben dieser Bachelorarbeit konnte ich einiges von ihm lernen, wodurch die Arbeit mit ihm in bester Erinnerung bleiben wird.

Ebenso möchte ich mich beim BSH für die Bereitstellung der Proben und die Möglichkeit, an einer Monitoringfahrt teilnehmen zu können, danken und vielen Dank an das gesamte M33 und M34 Team für die wunderbare Zeit, die ich mit euch verbringen konnte.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	vii
Tabellenverzeichnis	viii
Abkürzungsverzeichnis	ix
1. Einleitung	1
2. Wissenschaftliche Grundlagen	3
2.1 Kunststoff	3
2.1.1 Kunststoff in der marinen Umwelt	4
2.1.2 Rechtliche Vorgaben für Kunststoff	5
2.2 Paraffinwachs	6
2.2.1 Paraffinwachs in der marinen Umwelt	7
2.2.2 Rechtliche Vorgaben für Paraffinwachs	9
2.3 Weitere persistente Floater	10
2.4 Messtechnik - FTIR-Spektroskopie	10
2.4.1 IR-Spektroskopie	10
2.4.2 FTIR-Spektroskopie	12
2.4.3 Paraffinwachs in der IR-Spektroskopie	14
2.5 Messtechnik - Gaschromatographie	16
2.5.1 Der Gaschromatograph	16
2.5.2 Gaschromatographie – Flammenionisationsdetektion	17
3. Material und Methoden	18
3.1 Probenmaterial	18
3.2 Aufarbeitung	20
3.2.1 Fotodokumentation	20
3.2.2 Klassifizierung	22
3.2.3 Binokular Fotodokumentation	24
3.2.4 Messungen - FTIR-Spektroskopie	25
3.2.5 Übereinstimmungskriterien eines FTIR-Berichts	26
3.2.6 Messungen – Gaschromatographie-Flammenionisationsdetektion	27
4. Ergebnisse und Diskussion	29
4.1 Visuelle Auswertung	29
4.1.1 Betrachtung der Substanzgattungen	29
4.1.2 Betrachtung kunststoffartiger Substanzen	33

4.1.3	Vergleich der Nord- und Ostsee	37
4.2	FTIR - Auswertung	40
4.2.1	Betrachtung paraffinartiger Substanzen mittels FTIR-Spektroskopie ..	40
4.3	GC-FID Auswertung	43
4.3.1	Betrachtung der Lösemittel	43
4.3.2	Visuelle Betrachtung der Chromatogramme	44
4.3.3	Betrachtung paraffinartiger Substanzen mittels GC-FID.....	45
4.4	Re-Analyse und Aktualisierung der Datenbanken	48
4.5	Gesamtüberblick der AWZ in der Nordsee	49
5.	Fazit und Ausblick.....	50
6.	Literaturverzeichnis	52
7.	Anhang.....	I
7.1	Probenahme	I
7.2	Leitfaden Messung mittels FTIR-Spektroskopie	III
7.3	Lösungsmittel Versuch	VIII
7.4	GC-FID Parameter	X
7.5	FTIR-Bericht	XI
7.6	Tabelle der gesamten FTIR- und GC-FID Ergebnisse	XII
7.7	IMO Draft Submission to ESPH 30.....	XXVIII
7.8	Ausblick GC-MS Betulin	XXXI

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schema der Strukturformel für n-Alkane.....	6
Abbildung 2: Aufgereinigtes Paraffin an der Geltinger Bucht.....	7
Abbildung 3: Rohparaffin an der Westküste von Sylt.....	8
Abbildung 4: Schematischer Aufbau eines IR-Spektrometers	11
Abbildung 5: Aufbau Michelson-Interferometer.....	12
Abbildung 6: Bereichseinteilung des IR-Spektrums	14
Abbildung 7: IR-Spektrum eines Paraffins	15
Abbildung 8: Schematischer Aufbau Gaschromatograph	16
Abbildung 9: Schematischer Aufbau eines Flammenionisationsdetektors	17
Abbildung 10: Übersicht der Schleppfahrten in der AWZ	19
Abbildung 11: Proben der Schleppfahrten	19
Abbildung 12: Schematischer Aufbau der Aufarbeitung	20
Abbildung 13: Fotodokumentation der Schleppfahrten.....	20
Abbildung 14: Vipo_252 Fotodokumentation	21
Abbildung 15: Klassifizierung vipo_258	22
Abbildung 16: Binokular mit Kamera.....	24
Abbildung 17: Binokular Fotodokumentation vipo_260_7.....	24
Abbildung 18: Cary630 FTIR-Spektrometer.....	25
Abbildung 19: FTIR-Messung mit Messbericht	25
Abbildung 20: Ultraschallbad mit Proben	27
Abbildung 21: GC-FID.....	28
Abbildung 22: Prozentuale Verteilung pro Trawl von paraffinartigen und kunststoffartigen Probeneinzelteilen inkl. Absoluter Anzahl	32
Abbildung 23: Übersicht der paraffinartigen und kunststoffartigen Substanzen in der Nordsee	33
Abbildung 24: Vergleich von Vorprodukt und Abfall der kunststoffartigen Substanzen	35
Abbildung 25: Zusammensetzung des Abfalls der kunststoffartigen Substanzen ..	36
Abbildung 26: Übersicht der kunststoffartigen Substanzen in der Nordsee.....	37
Abbildung 27: Nordsee Zusammensetzung anhand der 19 Trawls	38
Abbildung 28: Ostsee Zusammensetzung anhand der 7 Trawls	39
Abbildung 29: Zusammensetzung der paraffinartigen Substanzen nach der FTIR-Spektroskopie	42
Abbildung 30: Verteilung der paraffinartigen Substanzen in der Nordsee	43
Abbildung 31: Paraffin im Chromatogramm.....	44
Abbildung 32: Ethylenoligomer im Chromatogramm	44
Abbildung 33: Pflanzenfett im Chromatogramm	45
Abbildung 34: Zusammensetzung der paraffinartigen Substanzen nach der GC-FID Analyse	47
Abbildung 35: Übersicht der paraffinartigen Substanzen in der Nordsee nach der GC-FID Analyse.....	48
Abbildung 36: Gesamtüberblick der gesamten Substanzen in der Nordsee	49
Abbildung 37: Schleppsystem in Nutzung	I

Abbildung 38: Köcher mit Probe	I
Abbildung 39: Hauptmenü MicroLab.....	III
Abbildung 40: Laser Überprüfung	IV
Abbildung 41: Signalverstärkung Überprüfung	IV
Abbildung 42: Flächenreinigung	V
Abbildung 43: Probe platzieren.....	VI
Abbildung 44: Probenmessung.....	VI
Abbildung 45: Probenmessung beenden.....	VII
Abbildung 46:Referenzparaffin im Aceton und Hexan Vergleich	VIII
Abbildung 47: Vergleich Auswertung des Referenzparaffin in n-Hexan und Aceton	IX
Abbildung 48: Betulin GC-MS Auswertung.....	XXXI

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammensetzung der Trawls aufgeteilt in Substanzgattungen	30
Tabelle 2: Zusammensetzung der Trawls in Bezug auf ihre kunststoffartigen Substanzen	34
Tabelle 3: Zusammensetzung der Trawls in Bezug auf ihre paraffinartigen Substanzen	41
Tabelle 4: Zusammensetzung der Trawls in Bezug auf ihre paraffinartigen Substanzen nach der GC-FID Analyse.....	46
Tabelle 5: Gesamtübersicht der Ergebnisse der FTIR- und GC-FID Auswertungen	XII

Abkürzungsverzeichnis

AUS	Andere Unbekannte Substanzen
AWZ	Ausschließliche Wirtschaftszone
BMUV	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz
BSH	Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie
EU	Europäische Union
IMO	Internationale Schifffahrts-Organisation
IR	Infrarot
FTIR	Fourier-Transformierte-Infrarot-Spektroskopie
GC-FID	Gaschromatographie-Flammenionisationsdetektion
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
HELCOM	Helsinki Commission
MARPOL	Internationales Übereinkommen zu Verhütung der Meeresverschmutzung durch Schiffe
MSRL	Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie
OSPAR	völkerrechtlicher Vertrag aus Oslo und Paris zum Schutz der Nordsee und des Nordatlantiks
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PimoPa	Pilotmonitoring und Bewertung von Paraffinen und anderen persistenten aufschwimmenden Stoffen an der deutschen Nord- und Ostsee
UEG	Unabhängige Umweltexpertengruppe „Folgen von Schadstoffunfällen“
Vipo	visible pollution

1. Einleitung

Aktuell befindet sich die Nord- und Ostsee in einem schlechten Zustand (Umweltbundesamt, 2018).

Während die beiden Gewässer mit unterschiedlichen Umwelteinflüssen zu kämpfen haben, werden hinzukommend beide Gewässer zahlreichen starken Verschmutzungen ausgesetzt (BMUV, 2018).

Ein großer Anteil beinhaltet verschiedene Chemikalien, welche durch menschliche Aktivitäten in der Regel über die großen Flüsse in die Meeresumwelt gelangen (BMUV, 2018).

Auch die Schifffahrt trägt zur Verschmutzung und Belastung der Meeresumwelt bei (Umweltbundesamt, 2024). Abtrag von Anstrichen und Beschichtungen, verschiedene Betriebsstoffe und auch Ladungsrückstände setzen eine Vielzahl an chemischen Verbindungen in die Meeresumwelt frei (Umweltbundesamt, 2024). Zu diesen zählen unter anderem organische Verbindungen, aber auch verschiedene Metallverbindungen. Sobald diese einmal in die Umwelt gelangen, können sie unterschiedliche Schäden in den Ökosystemen verursachen (BSH, n.D.).

Diese Chemikalien liegen in der Meeresumwelt als einzelne Moleküle vor und sind deshalb für das menschliche Auge „unsichtbare“ Verschmutzungen.

Es gibt jedoch auch Chemikalien und deren Mischungen, die sichtbare Verschmutzungen bilden und an der Meeresoberfläche schwimmen. Diese werden auch als „Floater“ bezeichnet. Zu diesen sichtbaren Verschmutzungen gehören unter anderem Kunststoffpartikel, ein weltweit bekanntes Problem, zudem bereits zahlreiche Forschungen durchgeführt werden.

Eine weniger bekannte Form sichtbarer Verschmutzungen sind paraffinartige Substanzen.

Unter paraffinartigen Verschmutzungen versteht man verschiedene wachsartige Substanzen (BSH, 2022). Zu diesen zählen nicht nur richtige Paraffine, sondern auch ähnlich aussehende Verschmutzungen wie bspw. Fettkohle oder Pflanzenfette. Zur genauen Differenzierung und Identifikation müssen diese paraffinartigen Verschmutzungen mittels verschiedener Messtechniken untersucht werden (BSH, 2022).

Der Umgang mit Paraffin, welches als Massengut von Tankschiffen transportiert wird, ist neben anderen Floatern mit ähnlichen Eigenschaften, durch das Internationale Übereinkommen zur Verhütung der Meeresverschmutzung durch Schiffe (MARPOL) der Internationalen maritimen Organisation (IMO) geregelt (BSH, 2022).

Dieses Übereinkommen dient zum Umweltschutz in der Seeschifffahrt.

Aufgrund wiederholter Anspülungen von Paraffinwachs in den letzten Jahrzehnten, wurden im Jahr 2021 verschärfte Einleitbedingungen für Paraffine eingeführt, um die Einleitungen zu reduzieren (BSH, 2022).

Die Aktualität dieser Umweltverschmutzungen nach der Verschärfung wird in dieser Bachelorarbeit betrachtet, insbesondere bezüglich der Frage welche verschiedenen persistenten Floater in der Nord- und Ostsee im Jahr 2022 vorzufinden sind und wie sich diese verteilen.

Das Ziel dieser Bachelorarbeit ist es die sichtbaren Verschmutzungen zu identifizieren. Hierbei liegt der Fokus auf der Analyse der paraffinartigen Substanzen mittels FTIR-Spektroskopie und deren Zusammenhang mit der MARPOL Annex II-Regelung.

2. Wissenschaftliche Grundlagen

Wie bereits in der Einleitung erläutert, machen die sichtbaren Verschmutzungen einen Anteil der Gesamtverschmutzungen in der Nord- und Ostsee aus. Diese Bachelorarbeit konzentriert sich auf die sichtbaren Verschmutzungen, mit dem Fokus auf paraffinartige Substanzen.

In den folgenden Abschnitten werden die Eigenschaften und das Verhalten von Kunststoff und Paraffin in der marinen Umwelt sowie die rechtlichen Vorgaben näher beschrieben.

Außerdem wird auf weitere häufiger auftretende Substanzen eingegangen.

Darüber hinaus werden die verwendeten Messtechniken erläutert. Zu diesen zählt die Fourier-Transformierte-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) und zur erweiterten Charakterisierung die Messung mittels Gaschromatographie-Flammenionisationsdetektor-Kopplung (GC-FID).

2.1 Kunststoff

Kunststoff, umgangssprachlich auch Plastik genannt, ordnet sich einer Teilgruppe der Polymeren zu, welche sich durch ihre wiederholende Struktureinheit auszeichnen (Umweltbundesamt, 2019). Kunststoffe bestehen hauptsächlich aus Polymeren, die mithilfe von zusätzlichen Additiven oder Füllstoffen kombiniert werden, um ihre funktionalen Eigenschaften zu optimieren. Diese Polymere werden synthetisch hergestellt oder werden mithilfe chemischer oder biologischer Prozesse modifiziert. Typische beigeseetzte Additive sind Antioxidantien oder Verarbeitungshilfsstoffe. Als Füllstoff für die Polymere wird häufig Kalk oder Glasfaser verwendet (Umweltbundesamt, 2019).

Der größte Anteil an Kunststoffprodukten kommt aus der Verpackungsindustrie. Allerdings wird Kunststoff ebenfalls im Bereich der Bauanwendung, Fahrzeugbau, aber auch bei Elektronikprodukten verwendet (Umweltbundesamt, 2019).

2.1.1 Kunststoff in der marinen Umwelt

Die weltweite Kunststoffproduktion von über 400 Millionen Tonnen im Jahr und die Langlebigkeit der Produkte führt zu einer erheblichen Abfallproblematik (Plastics Europe, 2023). In entwickelten Ländern werden Kunststoffe meist in speziellen Verbrennungsanlagen entsorgt, während sie in weniger entwickelten Ländern oft in Abfallgruben verbrannt oder ins Meer geleitet werden, was große Umweltprobleme verursacht (Fent, 2013).

Jährlich gelangen etwa 5 – 13 Millionen Tonnen Müll auf diese Art und Weise in die Umwelt und somit auch in die Meere (Umweltbundesamt, 2017). Dies gelangt zunächst in Form von Makroplastik, welches sich durch eine Größe von über 25 mm auszeichnet, in die Gewässer (Umweltbundesamt, 2019). Das Makroplastik fragmentiert über längeren Zeitraum über Mesoplastik, mit einer Größe von 5 – 25 mm zu kleinen Polyethylen-, Polypropylen-, Polyamid- und Polyester-Polymeren im Mikroplastik Bereich (Fent, 2013). Mikroplastik bezeichnet das Plastik, welches eine Größe von 5 mm nicht übersteigt, wobei hier keine Untergrenze festgelegt ist (Umweltbundesamt, 2019).

Der Meeresmüll wirkt sich auf mehr als 800 Arten von Meereslebewesen negativ aus (Umweltbundesamt, 2019). Das Mikroplastik akkumuliert in Meeresorganismen und wird anschließend von den Meereslebewesen anstelle von Nahrung aufgenommen (Fent, 2013). Somit kommt es zu Ansammlungen im Verdauungssystem, wodurch die Gesundheit gefährdet wird. Ebenfalls können die Partikel Kiemen verkleben, was zur Atemnot führen kann, oder die Meereslebewesen strangulieren sich durch größere Müllteile (Fent, 2013).

Auch die Nord- und Ostsee sind betroffen (Umweltbundesamt, 2017). Es wurde bei 69 % der lebenden Fische wie Heringe und Flundern Mikroplastik im Magen- und Darmtrakt entdeckt (Umweltbundesamt, 2017).

Auch in Studien mit toten Eissturmvögeln, welche als Indikatorart für die Aufnahme von Plastikpartikeln auf der Meeresoberfläche, auch sogenannte Floater, zählen, wurden in 94 % der Fälle Kunststoffe in den Mägen gefunden. In 62 % der Mägen wurde mehr als 0,1 g Kunststoff gefunden (Umweltbundesamt, 2017).

2.1.2 Rechtliche Vorgaben für Kunststoff

Da Kunststoffe auf viele verschiedene Wege in die Umwelt gelangen ist es kompliziert rechtliche Vorgaben und Grenzwerte für diesen Bereich festzulegen. Daher gibt es zum aktuellen Zeitpunkt wenige Gesetze bezüglich des Umgangs mit Kunststoff in der Umwelt.

Das MARPOL Übereinkommen legte im Jahr 1988, in der Anlage V fest, dass das Einbringen oder Einleiten von Müll ins Meer grundsätzlich verboten ist (BSH, 2019).

Darüber hinaus wurde in der Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie, kurz MSRL, vom 17.06.2008 im Rahmen der qualitativen Deskriptoren zur Festlegung des guten Umweltstandards festgelegt, dass die Eigenschaften und Mengen der Abfälle im Meer keine schädlichen Auswirkungen auf Küsten- und Meeresumwelt haben dürfen (Europäische Union, 2008).

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt besteht keine allgemein anerkannte Methode zur Identifizierung und Analyse von Mikroplastik. Jedoch werden verschiedene Ansätze zur Bestimmung und Quantifizierung von Mikroplastik untersucht (Bundesinstitut für Risikobewertung, 2019).

Zudem gibt es verschiedene Vorschläge für Monitoring Verfahren, welche bereits von der OSPAR und HELCOM genutzt werden, welche jedoch keinem Gesetz unterliegen (OSPAR, n.D.).

Das zusätzlich noch einmal aufgereinigte Paraffin ist häufig in der Kosmetik vertreten. Dies wird ebenfalls für die Herstellung von Kerzen verwendet, bei welchem es sich um das bekannteste Paraffinwachs Produkt handelt (UEG, 2014). Im Rahmen dieser Arbeit wird ausschließlich das Paraffinwachs und keine Paraffinöle betrachtet. Wird in dieser Arbeit von Paraffin gesprochen, bezieht sich dies in jedem Fall auf das Paraffinwachs.

2.2.1 Paraffinwachs in der marinen Umwelt

Paraffin gelangt durch den Schiffsbetrieb immer wieder in die Gewässer (Schutzstation Wattenmeer, n.d.). Grund hierfür sind die Tankreinigungen der Tankschiffe mit anschließender Einleitung des Abwassers in die Gewässer. Das eingeleitete Paraffin ist kaum wasserlöslich, schwimmt auf dem Wasser und bildet Klumpen, auch „Floater“ genannt (UEG, 2014). Durch die Strömungen gelangt das eingeleitete Paraffin an die Strände (Schutzstation Wattenmeer, n.d.).

Das Paraffin gelangt in verschiedenen Formen und Farben in das Gewässer. Die Paraffine können in Form von kleinen Krümeln bis kiloschweren Brocken oder Platten im Gewässer oder an den Stränden angefundener werden. Außerdem bietet die Farbe des Paraffins Aufschluss über den Reinheitsgrad (Schutzstation Wattenmeer, n.d.).

In Tankschiffen werden hauptsächlich industrielle Rohprodukte befördert, welche meist keinen hohen Reinheitsgrad besitzen (UEG, 2014). Dort stammen die meisten Verunreinigungen der Paraffine aus polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, kurz PAKs. Diese kommen aus dem Gewinnprozess der Paraffine. Hohe PAK-Konzentrationen können ein Risiko für Mensch und Umwelt darstellen (UEG, 2014).

Bei weißem Paraffin handelt es sich meistens um eine reinere Form des Rohstoffs, siehe Abbildung 2 (Schutzstation Wattenmeer, n.d.).



Abbildung 2: Aufgereinigtes Paraffin an der Geltinger Bucht (Foto: A. Wagner-Gerlach, 2016)

In diesem Fall werden Restmengen Paraffin von den Tankwänden abgeschlagen oder mit heißem Wasser und Reinigungszusätzen, wie z.B. Toluol, von den Tankwänden entfernt, um diese anschließend für andere Ladungen zu verwenden. Weißes Paraffin kann durch zuvor verunreinigte Tankwände der Chemiefrachter oder Reinigungszusätze verschiedenste Gifte aller Art beinhalten (Schutzstation Wattenmeer, n.d.).

Gelb-Braune Paraffine, wie in Abbildung 3, stellen in der Regel unaufgereinigte Rohparaffine dar oder stammen aus den Rohrleitungssystemen der Schiffe und bilden sich als Niederschlag aus transportiertem Rohöl oder Schweröl-Treibstoff. Diese können giftige



Abbildung 3: Rohparaffin an der Westküste von Sylt (Foto: M. Ludwig, NSG-Sylt, 2014)

Öl-Kohlenwasserstoffe beinhalten, welche erbgutschädigend oder krebserregend sind (Schutzstation Wattenmeer, n.d.)

Aufgrund der wachsartigen Eigenschaften des Paraffins können diese in der Sonne am Strand schmelzen (Schutzstation Wattenmeer, n.d.). Das geschmolzene Paraffin fließt in die Vegetation und die Pflanzendecke. Die biologische Abbaudauer ist noch nicht untersucht, allerdings kann diese je nach Größe des geschmolzenen Paraffinbrockens zwischen Monaten und Jahren liegen (Schutzstation Wattenmeer, n.d.). Unter ungünstigen Umständen kann es ebenfalls zu Verklebungen des Gefieders von Vögeln kommen (UEG, 2014). Allerdings ist das Risiko vom verklebten Gefieder aufgrund der chemischen Eigenschaften des Paraffins in der kühlen Nord- und Ostsee sehr gering (UEG, 2014).

Zusätzlich wird das Paraffin von Seevögeln und Fischen als Nahrung betrachtet und verschluckt (UEG, 2014). Untersuchungen angeschwemmter toter Eissturmvögel zeigten, dass ca. 20 % der Vögel paraffinartige Substanzen im Magen haben (UEG, 2014). Auswirkungen sind die Verstopfung des Magendarmtrakts und die Verminderung der Fitness (BSH, 2022). Hierzu fehlen jedoch noch Erkenntnisse, um zu beurteilen, wie hoch das Risiko ist (BSH, 2022). Allgemein sind die akuten Auswirkungen auf die Umwelt noch nicht bekannt (Schutzstation Wattenmeer, n.d.).

2.2.2 Rechtliche Vorgaben für Paraffinwachs

Der Umgang mit Waschwässern von Paraffinwachsen als Ladungsrückstand von Schiffen wird über das MARPOL-Übereinkommen geregelt, bei welchem es sich um ein internationales, weltweit geltendes Übereinkommen der IMO für die Seeschifffahrt zum Schutz der Meeresumwelt handelt (Umweltbundesamt, 2015). Das MARPOL-Übereinkommen verpflichtet die Unterzeichnerstaaten das Einleiten von Schadstoffen zu verhindern und den Vorgaben an die verschiedenen Verschmutzungsarten im Zusammenhang mit dem Schiffsbetrieb gemäß den Anlagen I – IV nachzukommen (Umweltbundesamt, 2015).

Die Anlage II befasst sich mit den als Massengut beförderten schädlichen flüssigen Substanzen (BSH, 2022). Unter diese Anlage fallen auch die verschiedenen Paraffine, welche seit 2007 mit der Kategorie Y als gefährlich eingestuft werden (BSH, 2022). Die Einleitung des Waschwassers, welches mit diesen Stoffen belastet ist, ist unter bestimmten Bedingungen zulässig (MARPOL, 2021). Im Folgenden werden die wichtigsten Einleitbedingungen aufgezählt:

- Der Tank muss vor Verlassen des Hafens vorgewaschen werden
- Tankwaschwasser muss an eine Auffanganlage abgegeben werden
- Das Schiff muss sich mit einer Mindestgeschwindigkeit von 7 Knoten bei eigenem Antrieb bzw. 4 Knoten ohne eigenen Antrieb bewegen
- Einleitung erfolgt unterhalb der Wasserlinie
- Einleitung mindestens 12 Seemeilen vom nächstgelegenen Land entfernt
- Die örtliche Wassertiefe muss mindestens 25 m betragen

Jedoch besteht die Verpflichtung der Tankvorwaschungen am Hafen von paraffinbelasteten Tankern erst seit 2021 mit der Änderung der Anlage II des MARPOL-Übereinkommens (BSH, 2022). Diese entstand durch die neue Definition der „persistenten aufschwimmenden Stoffe“, welche Paraffine beinhaltet (BSH, 2022).

2.3 Weitere persistente Floater

Neben den bisher beschriebenen Kunststoffen und Paraffinwachsen gibt es weitere Substanzen, welche zu den persistenten Floatern zählen. Diese werden wie Paraffinwachse häufig in Form von Massengütern als z.B. Vorprodukte der chemischen Industrie transportiert (BSH, 2022).

Zu diesen zählen Fettalkohole, Ethylenoligomere und Pflanzenfette, welche bereits unter anderem im Rahmen des PimoPa Projektes an den deutschen Stränden aufgefunden wurden (BSH, 2022). Diese Substanzen sind zunächst optisch nicht von Paraffinwachsen zu unterscheiden, wodurch diese als Paraffinwachse bzw. als „paraffinartige Substanzen“ deklariert wurden und erst im Labor mittels chemischer Analysen ermittelt werden konnten (BSH, 2022).

Während es sich bei Pflanzenfetten um eine regulierte Substanz durch die MARPOL Annex II handelt, werden Fettalkohole und Ethylenoligomere zum heutigen Zeitpunkt nicht durch die MARPOL Annex II reguliert (International maritime Organization, 2024). Dennoch wird von Deutschland und Schweden empfohlen, diese Stoffe in die Regulierung aufzunehmen (International maritime Organization, 2024).

2.4 Messtechnik - FTIR-Spektroskopie

Für eine ausführliche Analyse wird die Nutzung verschiedener Messsysteme benötigt. Die Messtechnik der FTIR-Spektroskopie wird im Folgenden genauer beleuchtet.

2.4.1 IR-Spektroskopie

Die Infrarotspektroskopie, kurz IR-Spektroskopie, beruht auf der wellenlängenabhängigen Wechselwirkung zwischen der Infrarot Strahlung und den Analyten (Gottwald & Wachter, 1997). Hierfür werden die Atome in Molekülen mithilfe der elektromagnetischen Infrarotstrahlung zu Schwingungen im Infrarot Bereich gebracht (Gottwald & Wachter, 1997).

Hierfür werden die Atome mit Infrarotstrahlen aus verschiedenen Bereichen bestrahlt (Gey, 2015). Die Wellenlänge liegt im normalen Infrarotbereich zwischen

2500 nm und 25000 nm. In der Infrarotspektroskopie wird die Einheit in Form der Wellenzahl angegeben, welche hierbei die Anzahl elektromagnetischen Wellen auf einer Strecke von 1 cm beschreibt (Karlsruher Institut für Technologie, n.D.).

Die Wellenlänge beschreibt hingegen den Abstand zweier Wellen bei Schwingungen. Der Wellenzahlbereich für den normalen Infrarotbereich liegt hierbei zwischen 4.000 cm^{-1} – 400 cm^{-1} (Gey, 2015).

Die Aufgabe eines Infrarotspektrometers besteht darin, die Infrarot Durchlässigkeit einer Probe in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ (μm) bzw. der Wellenzahl (cm^{-1}) zu messen (Gottwald & Wachter, 1997).

Um dies durchzuführen, wird jedes Infrarot-Spektrometer in einzelne Bauteile unterteilt, siehe Abbildung 4 (Gottwald & Wachter, 1997). Die Infrarot-Strahlungsquelle ist hierbei für die kontinuierliche Erzeugung einer elektromagnetischen Strahlung nötig. Der Spektralapparat dient zur Selektion und Bestimmung der Wellenlänge bzw. Wellenzahl während das optische System für die Übertragung der Strahlung von der Lichtquelle zum Detektor zuständig ist. Der Detektor dient zur Umwandlung des optischen Signals in ein elektrisches Signal, welches anschließend mithilfe eines Messwertausgabewandlers ausgegeben wird (Gottwald & Wachter, 1997).

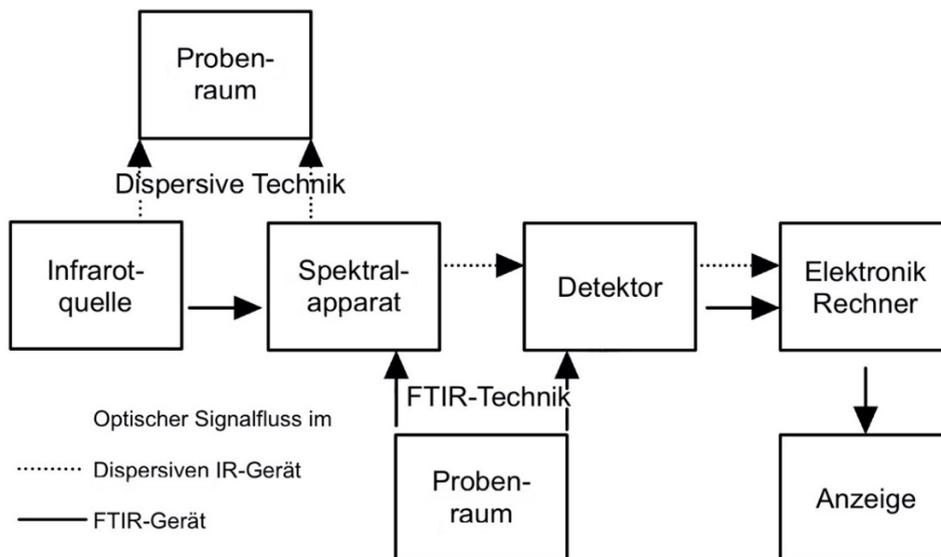


Abbildung 4: Schematischer Aufbau eines IR-Spektrometers, Eigene Darstellung nach Gottwald & Wachter, 1997

Die Infrarotspektroskopie wird in drei verschiedene Methoden unterteilt (Gottwald & Wachter, 1997). Bei diesen handelt es sich um „nicht dispersive IR-Photometer“, „dispersive IR-Spektrometer“ und „Fourier-Transform-IR-Spektrometer“, wobei im Folgenden ausschließlich auf die Infrarot-Spektroskopie mithilfe des Fourier-Transform-IR-Spektrometer eingegangen wird (Gottwald & Wachter, 1997).

2.4.2 FTIR-Spektroskopie

Die FTIR-Spektroskopie verwendet ein Interferometer als zentrale optische Hauptkomponente (Gottwald & Wachter, 1997). Das häufigste eingesetzte Interferometer ist das Michelson-Interferometer, welches aus einem Strahlenteiler und zwei Spiegeln besteht, wobei sich einer im feststehenden und einer im beweglichen Zustand befindet. Dies wird im Rahmen dieser Bachelorarbeit ebenfalls verwendet. Der Strahlenteiler, welcher sich in der Mitte befindet, ist hierbei halbdurchlässig. Dies dient dazu die Strahlung zur Hälfte durch den Strahlenteiler hindurchzulassen und die andere Hälfte zu reflektieren. Dadurch wird ein Anteil der Infrarot Strahlung durch den Strahlungsteiler auf den feststehenden Spiegel reflektiert und der durchtretende Strahlungsanteil trifft auf den beweglichen Spiegel. Somit wurde die resultierende Infrarot Strahlung auf zwei Wellen aufgeteilt, siehe Abbildung 5.

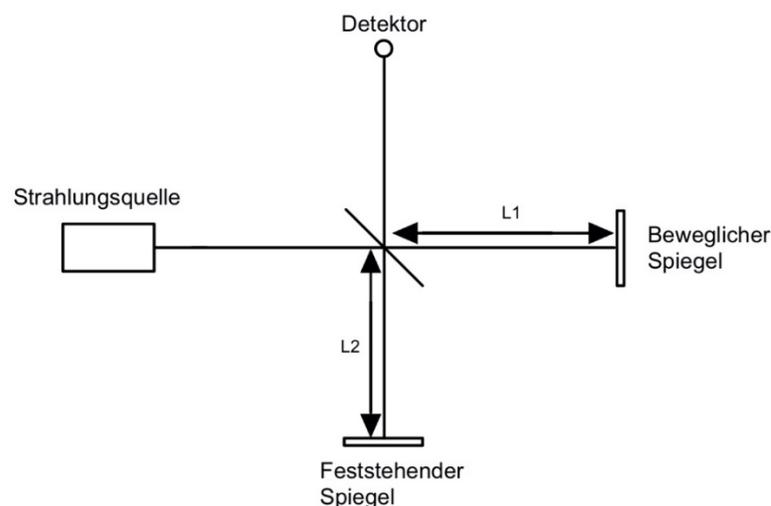


Abbildung 5: Aufbau Michelson-Interferometer, Eigene Darstellung nach Gottwald & Wachter, 1997

Beide Teilstrahlen werden anschließend von den jeweiligen Spiegeln zurück reflektiert und treffen erneut auf den Strahlenteiler, wodurch eine Interferenz entsteht (Gottwald & Wachter, 1997).

Unter einer Interferenz versteht man das Phänomen, wenn sich zwei Lichtstrahlen so beeinflussen, dass sich die beiden Wellen zusammenaddieren und entweder eine erhöhte oder erniedrigte Amplitude resultiert (Karlsruher Institut für Technologie, n.D.).

Diese Interferenz ist von der Wegdifferenz zwischen den beiden Strahlen abhängig und damit ebenfalls von der jeweiligen Position des beweglichen Spiegels (Gottwald & Wachter, 1997).

Durch die Verwendung von polychromatischer Strahlung entsteht am Ausgang des Interferometers komplexe Überlagerungen, welche als Interferogramm dargestellt werden (Gottwald & Wachter, 1997). Für die Aufzeichnung eines Interferogramms wird der bewegliche Spiegel mit einer konstanten Geschwindigkeit gleichförmig bewegt, wodurch die Signalintensität als Funktion der Zeit dargestellt werden kann. (Gottwald & Wachter, 1997).

Die zu analysierende Probe wird zwischen dem Strahlenteiler und dem Detektor platziert (Karlsruher Institut für Technologie, n.D.). Die Gasmoleküle absorbieren im Probenraum bei charakteristischen Wellenlängen der eintretenden modulierten Strahlung. Anschließend wird die Intensität der Strahlung an dem Detektor gemessen (Karlsruher Institut für Technologie, n.D.)

Für die Auswertung wird die Signalintensität als Funktion der Frequenz benötigt (Gottwald & Wachter, 1997). Hierfür muss das Interferogramm anschließend in die decodierte Spektrenform überführt werden, um verschlüsselt vorliegende spektrale Informationen zu erhalten. Um diese Informationen zu erhalten, wird die Fourier-Transformation angewendet (Gottwald & Wachter, 1997).

Die Fourier-Transformation wandelt hierbei das Interferogramm in eine spektrale Darstellung um, indem sie das Frequenzspektrum für nichtperiodische Funktionen ermittelt (Papula, 2017). So können die dazugehörigen Wellenzahlen mit ihrer Intensität ermittelt werden, was eine interpretierbare Darstellung des Spektrums ermöglicht (Gottwald & Wachter, 1997).

2.4.3 Paraffinwachs in der IR-Spektroskopie

Die zu messenden Proben werden mithilfe der FTIR-Spektrometrie in Schwingungen gebracht (Gottwald & Wachter, 1997). Diese Schwingungen hängen von Faktoren wie den energetischen Abständen und der Struktur der Moleküle ab (Joseph B. Lambert, 2012). Unterschiedliche funktionelle Gruppen, wie Carbonyl- oder Aminogruppen, zeigen im Infrarotspektrum bei verschiedenen Frequenzen charakteristische Ausschläge, sogenannte Gruppenfrequenzen (Joseph B. Lambert, 2012).

Diese Informationen ermöglichen die Erstellung von Absorptions- und Emissionsspektren zur Identifikation von Molekülstrukturen, siehe Abbildung 6 (Günzler & Heise, 1996).

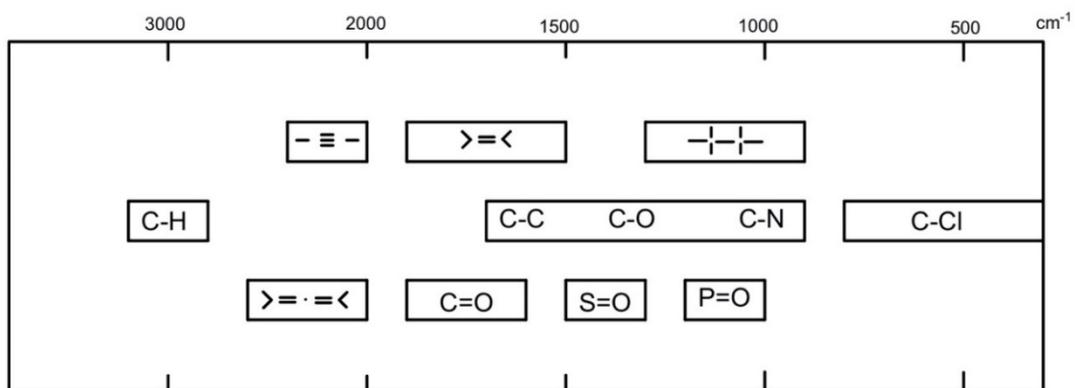


Abbildung 6: Bereichseinteilung des IR-Spektrums, Eigene Darstellung nach Günzler & Heise, 1999

Da Paraffin hauptsächlich aus gesättigten Kohlenwasserstoffen besteht ist die charakteristische Streckenschwingung der C-H Verbindung mit einer Wellenlänge von ca. 3000 cm^{-1} relevant, da in diesem Bereich die Absorption ihr Maximum erreicht (Günzler & Heise, 1996). Außerdem handelt es sich bei Paraffin um Kohlenwasserstoffverbindungen ohne besondere funktionelle Gruppen wodurch im IR-Spektrum nur wenige zusätzliche Peaks entstehen, siehe Abbildung 7.

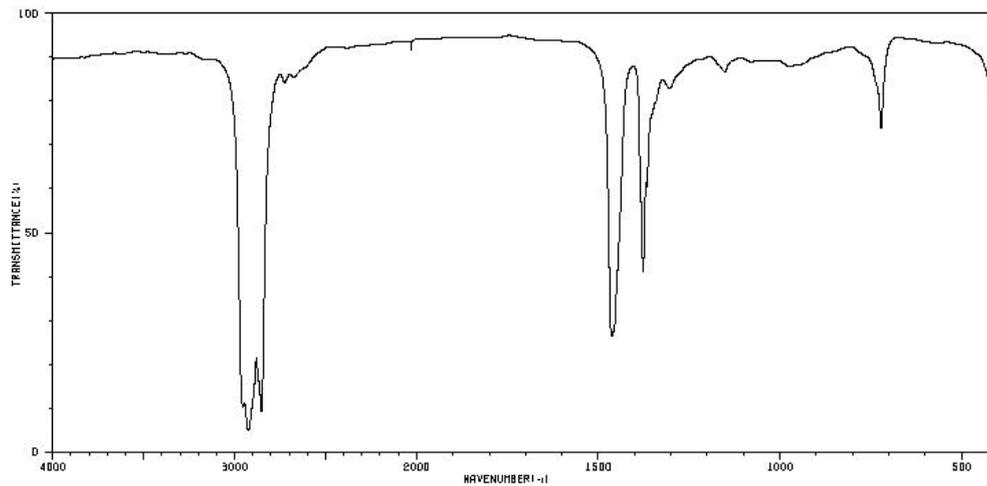


Abbildung 7: IR-Spektrum eines Paraffins (Quelle: chemicalbook, https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_8012-95-1_IR1.htm, eingesehen am 13.05.2024)

Zusätzlich sind im IR-Spektrum Deformationsschwingungen der CH_3 – und CH_2 Gruppen im Bereich von ca. 1400 cm^{-1} und symmetrische Valenzschwingungen der CH_3 Gruppen im Bereich von ca. 1300 cm^{-1} zu erkennen (Gey, 2015).

2.5 Messtechnik - Gaschromatographie

Im folgenden Kapitel wird die Gaschromatographie und die Kopplung mittels Flammenionisationsdetektor erläutert. Jedoch wird dies im Folgenden weniger ausführlich beschrieben, da das Augenmerk dieser Bachelorarbeit auf der FTIR-Spektroskopie liegt.

2.5.1 Der Gaschromatograph

Die Gaschromatographie dient dazu, die zu untersuchenden Substanzen in die Gasphase zu bringen und aufzutrennen (Cammann, 2001). Anschließend wird mithilfe eines Detektors, welcher an den Gaschromatographen gekoppelt ist, Aufschluss über die stofflichen Informationen geliefert (Cammann, 2001).

Der schematische Aufbau eines Gaschromatographen ist in Abbildung 8 zu sehen.

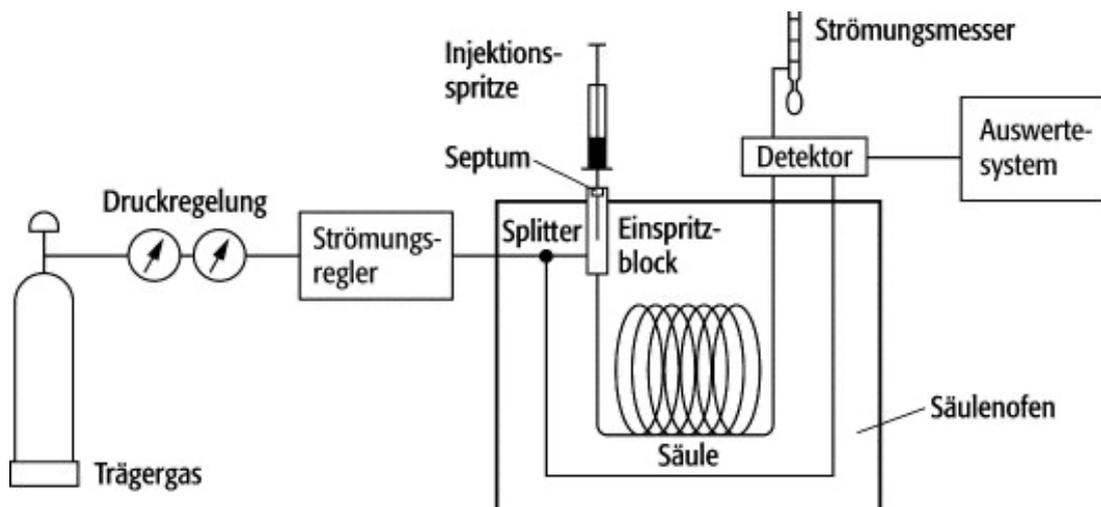


Abbildung 8: Schematischer Aufbau Gaschromatograph (Quelle: Spektrum.de, <https://www.spektrum.de/lexikon/physik/gaschromatographie/5544>; eingesehen am: 28.06.2024)

Bei gaschromatographischen Trennverfahren wird eine gasförmige mobile Phase verwendet, um die Probe durch das Messsystem zu transportieren (Cammann, 2001). Die Probe wird mithilfe der Injektionspritze in das System geleitet, erhitzt und anschließend durch das Trärgas über die Säule transportiert. In der Säule erfolgt die Trennung der Probe durch die Wechselwirkungen mit der stationären Phase. Nachdem die Probe durch die Säule aufgetrennt und transportiert wurde, wird diese zum Detektor geleitet, welcher die Probe anschließend in elektronische Messsignale umwandelt (Cammann, 2001).

2.5.2 Gaschromatographie – Flammenionisationsdetektion

Die Kopplung der Gaschromatographie mit einem Flammenionisationsdetektor, kurz GC-FID, ist ein weitverbreitetes Messsystem in der Gaschromatographie (Cammann, 2001). Durch die guten Nachweisgrenzen und eine gute Wiederfindung von beinahe allen Verbindungen dient die Kopplung mit einem FID als Allrounddetektor in vielen Laboren (Cammann, 2001).

In Abbildung 9 ist der Aufbau des Flammenionisationsdetektors genauer dargestellt.

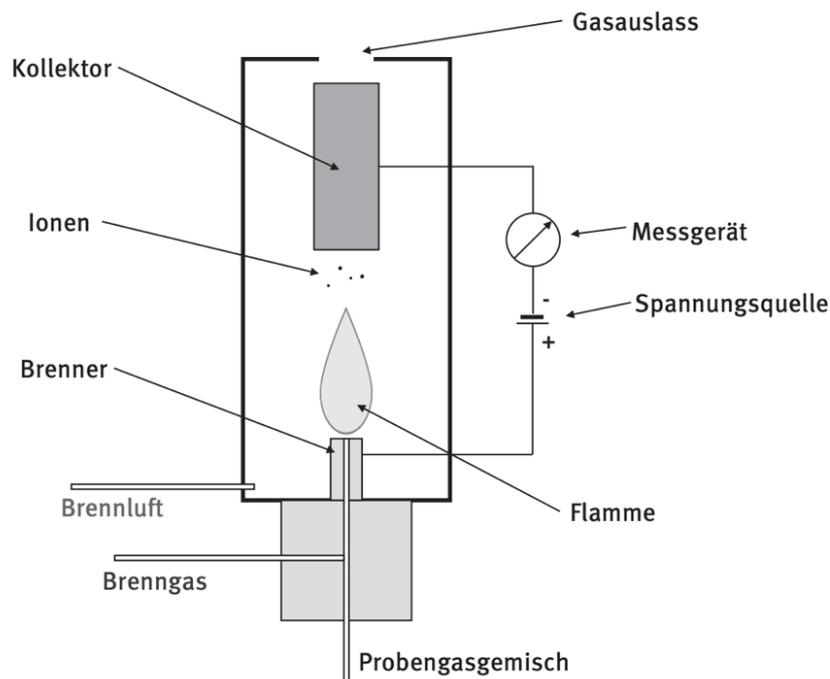


Abbildung 9: Schematischer Aufbau eines Flammenionisationsdetektors (Quelle: Markus Wolff, Sensor Technologien, Band 3: Stoffmenge, Konzentration, Analytik, 2021)

Funktionsweise des FID ist es, die aus der Säule eluierenden Stoffe in einer Wasserstoff-Luft-Flamme zu verbrennen. Ziel ist es die Kohlenstoffatome zu Methan zu reduzieren und anschließend durch verschiedene Radikale zu verbrennen, wodurch Ionen gebildet werden können (Cammann, 2001).

Die erzeugten Ionen werden durch einen Kollektor, welcher sich über der Flamme befindet, angezogen. Durch die elektrisch geladenen Ionen fließt zwischen der Düse und dem Kollektor Strom, welcher zum aufnehmenden Datensystem weitergeleitet und anschließend ausgegeben wird (Cammann, 2001).

3. Material und Methoden

Im folgenden Kapitel wird die Gewinnung und Aufarbeitung der persistenten Floater aus dem Oberflächengewässer der Deutschen Bucht mit anschließender Messung mittels FTIR-Spektroskopie genauer erläutert. Anschließend wird die Aufarbeitung für die Gaschromatographie und die darauffolgende Messung geschildert.

Die Gewinnung, Aufarbeitung und Messung der Proben geschieht nach einer vom BSH entwickelten Methode, welche bereits im Rahmen des PimoPa Projekts genutzt wurde (BSH, 2022). Das PimoPa Projekt verwendete dieselbe Analytik und bestand aus der Entwicklung und Erprobung eines Strand-Monitorings von Paraffinen und Floatern (BSH, 2022).

3.1 Probenmaterial

Die Probenahme erfolgte durch das BSH auf der Monitoring-Fahrt AT013-2 im August 2022 mit dem BSH-Forschungsschiff „Atair“ zwischen den etablierten Probenahmestationen des BSH. Dies geschah in Form von 27 verschiedenen Schleppfahrten, welche in der Deutschen Bucht der Nord- und Ostsee in einem Zeitraum von 10 Tagen genommen wurden.

Die gesamten Probeneinzelteile, welche während einer Schleppfahrt entnommen wurden, werden im Forschungsbereich der persistenten Floater als „Trawl“ bezeichnet.

Die Beprobung geschah mithilfe eines vom BSH selbstentwickelten Schleppsystems, welches seitlich neben dem Schiff geschleppt wurde (BSH, 2022). Da das vorsortierte Probenmaterial der Trawls keiner besonderen Behandlung bedarf, um diese für eine spätere Aufarbeitung zu konservieren, wurde dies bis zur Aufarbeitung ungekühlt in Petrischalen mit Deckel aufbewahrt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt 27 Trawls aufgearbeitet und analysiert. Die Anzahl der Probenteile variiert je nach Trawl und liegt in einem Bereich von 0 – 110 Probeneinzelteilen pro Trawl. Insgesamt wurden 686 Probenteile kategorisiert und nach Bedarf anschließend weiter aufgearbeitet und analysiert.

Die Orte der Trawls sind in Abbildung 10 dargestellt. Die Trawl-Nummer läuft nach einem fortlaufenden System. Sie beginnt mit dem Kürzel „vipo“ für visible pollution, gefolgt von einer fortlaufenden Zahl des jeweiligen Trawls.

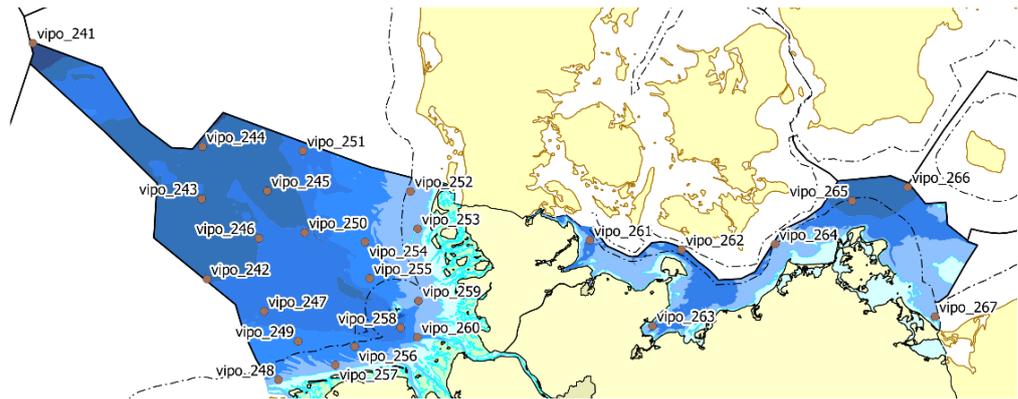


Abbildung 10: Übersicht der Schleppfahrten in der AWZ

Der in der Petrischale gelagerte Trawl wird zur eindeutigen Zuordnung mit der spezifischen Trawl-Nummer versehen, siehe Abbildung 11. Dadurch hat jeder Trawl eine variable Anzahl an Einzelteilen, welche Auskunft über den beprobten Bereich liefern.

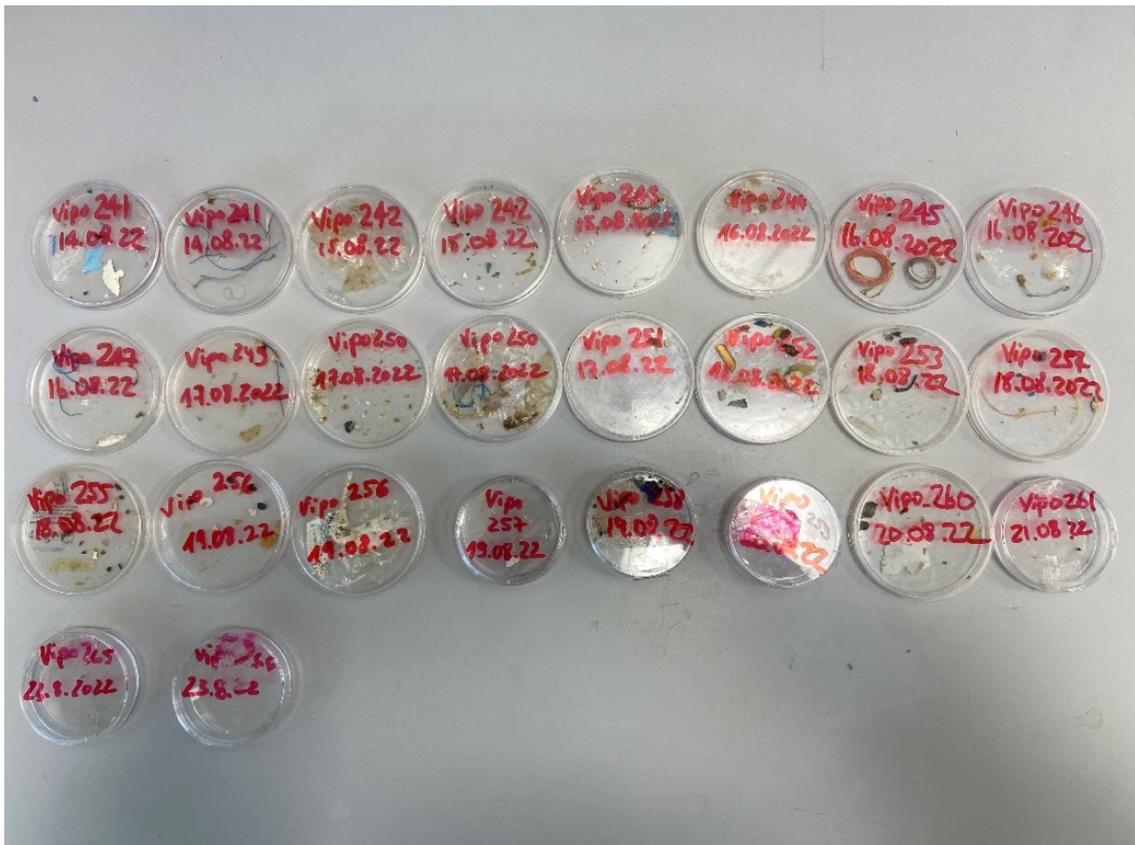


Abbildung 11: Proben der Schleppfahrten, Eigene Darstellung

Weitere Informationen zur Probenahme sind im Anhang Abschnitt 7.1 zu finden, da die Probenahme kein Bestandteil dieser Bachelorarbeit ist.

3.2 Aufarbeitung

Im folgenden Abschnitt werden die verschiedenen Schritte der Probenaufarbeitung und den anschließenden Messverfahren detailliert erläutert. Die jeweiligen Aufarbeitungsschritte sind in Abbildung 12 schematisch dargestellt.

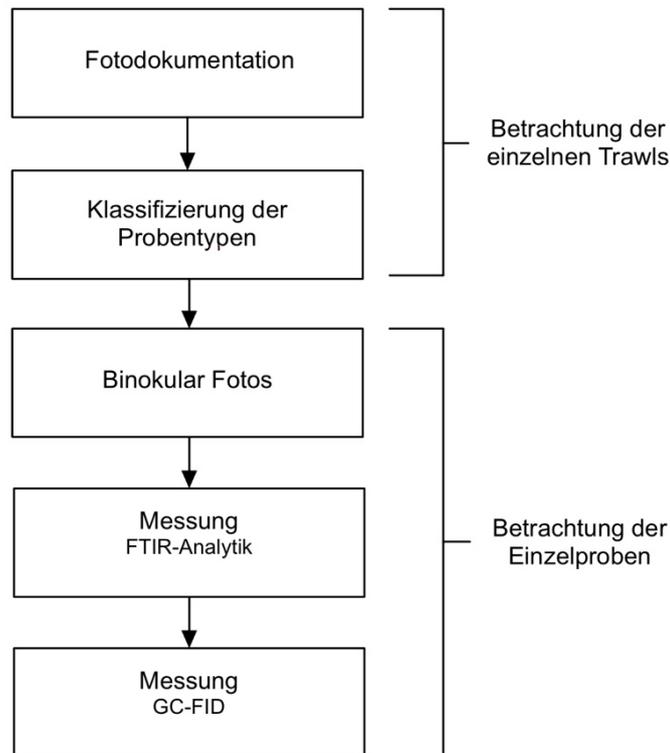


Abbildung 12: Schematischer Aufbau der Aufarbeitung, Eigene Darstellung

3.2.1 Fotodokumentation

Im ersten Schritt der Aufarbeitungsreihe erfolgt die Fotodokumentation, in der zunächst die einzelnen Trawls betrachtet werden. In diesem Aufarbeitungsschritt werden die Petrischalen aller zu analysierenden Trawls fotografiert, um diese

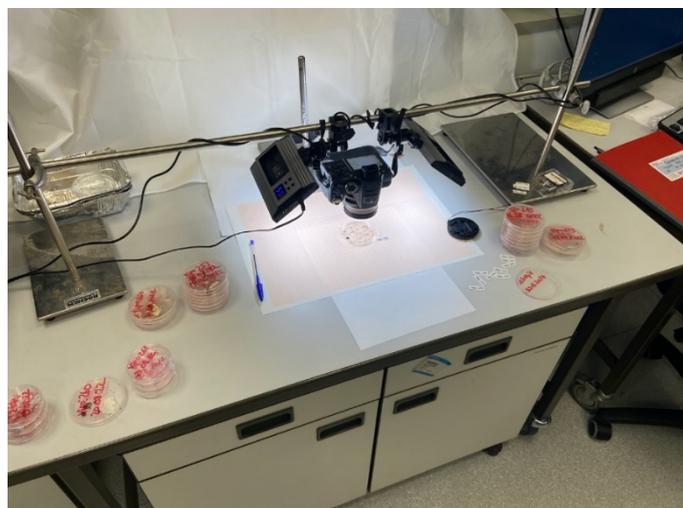


Abbildung 13: Fotodokumentation der Schleppfahrten, Eigene Darstellung

anschließend klassifizieren zu können.

Um eine zufriedenstellende Klassifizierung vornehmen zu können, wird jede Petrischale auf Millimeterpapier gelegt und mithilfe der Kamera Panasonic Lumix DMC-FZ38 fotografiert.

Das Millimeterpapier dient dazu, die Größe der einzelnen Proben innerhalb der Trawls abschätzen zu können. Die Kamera wurde hierfür mithilfe eines Stativs über die Petrischalen gehängt, damit die Fotos der verschiedenen Schleppfahrten alle die gleiche Qualität aufweisen.

Um die Petrischalen eindeutig identifizieren zu können, wurde neben jede Petrischale ein Schild gelegt, auf dem die Nummer des Trawls zu erkennen ist.

Eine beispielhafte Bezeichnung für einen Trawl wäre hierbei „vipo_241“. Zudem wird die zu fotografierende Petrischale mithilfe von zusätzlich aufgestellten Beleuchtungen



Abbildung 14: Vipo_252 Fotodokumentation, Eigene Darstellung

bestrahlt, um die Proben bestmöglich erkennen und anschließend zuordnen zu können, siehe Abbildung 13. Zum Schluss werden alle Fotos der Petrischalen auf einen PC übertragen und nach dem jeweiligen Trawl benannt.

Im Rahmen dieser Bachelorarbeit werden die Trawls vipo_241 – vipo_267 betrachtet.

Für den Fall, dass der Probenumfang eines Trawls mehr als eine Petrischale benötigt, wird für die Fotodokumentation an die Schleppfahrten Nummer eine zusätzliche Zahl angehängt. Bei zwei Petrischalen für einen Trawl wäre dies beispielhaft „vipo_241_1“ und „vipo_241_2“.

Eine beispielhafte Fotodokumentation einer Schleppfahrt ist in Abbildung 14 zu sehen. Insgesamt wurden 26 Petrischalen dokumentiert.

3.2.2 Klassifizierung

Die Klassifizierung der Probentypen wird mithilfe der Fotodokumentation vorgenommen. Die 26 zuvor aufgenommenen Fotos werden in das Programm „Image J“ transferiert, wodurch die Möglichkeit besteht die Probenpartikel verschiedenen Gruppen zuzuordnen und zu benennen. Dies dient dazu die einzelnen Trawls genauer zu betrachten und anschließend auswerten zu können. Jedes Probenteil wird zu einer von neun Gruppen zugeordnet.

- Gruppe 1: Fasern/Sehne
- Gruppe 2: Kugelartig
- Gruppe 3: Pellets
- Gruppe 4: Bruch/Splitter
- Gruppe 5: Folie
- Gruppe 6: Styropor
- Gruppe 7: Lacksplitter
- Gruppe 8: Unbekannt
- Gruppe 9: Paraffinartig

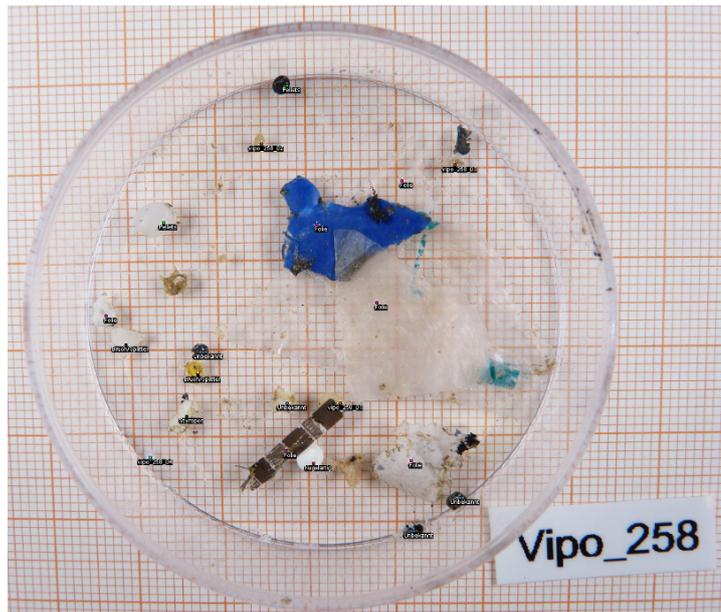


Abbildung 15: Klassifizierung vipo_258, Eigene Darstellung

Die Kategorien der jeweiligen Gruppen werden wie folgt definiert:

1. Fasern/Sehne: längliche schnurartige Verschmutzungen, quasi einer Angelsehne
2. Kugelartig: kleine ca. 1 mm große Kugeln, welche meist aus Duschgels stammen
3. Pellets: größere runde und bunte Plastikteile
4. Bruch/Splitter: kleine Plastikbruchstücke und Absplitterungen
5. Folie: dünne, faltbare und meist durchsichtige Verschmutzungen
6. Styropor: weiße, porös aussehende Verschmutzungen, welche sich eindrücken lassen und in ihre Ursprungsform zurückkehren
7. Lacksplitter: dünne Absplitterungen, welche entweder leicht brechen oder in ihre Ursprungsform zurückkehren

8. Unbekannt: Verschmutzungen, welche sich nicht den anderen Kategorien zuordnen lassen. Diese können auch biologischer Natur sein, wie zum Beispiel Kohlestückchen, welche sich im Oberflächengewässer befanden
9. Paraffinartig: wachsartige Verschmutzungen in verschiedenen Formen und verschiedenen Färbungen von weiß bis gelblich braun

Eine beispielhafte abgeschlossene Klassifizierung ist in Abbildung 15 zu sehen. Die Klassifizierung geschieht in diesem Schritt mittels visueller Betrachtung, wobei die Kunststoffpartikel durch die verschiedenen Kategorien genauer unterteilt werden, während die paraffinartigen Vipos in diesem Schritt nicht genauer identifiziert werden können.

Jedoch werden die paraffinartigen Vipos, bei der Bezeichnung mit einer zusätzlichen Nummer versehen, um diese in den nächsten Schritten weiter nutzen zu können. Eine beispielhafte Bezeichnung für eine paraffinartige Vipo wäre hier vipo_258_01, während die kunststoffartigen Vipos nur nach den jeweiligen Gruppen benannt werden, da diese nach der Klassifizierung nicht weiter betrachtet werden. Wurden in den verschiedenen Trawls organische Materialien gefunden, werden diese nicht beachtet und somit keiner Gruppe zugeordnet.

Nachdem alle Vipos einer Petrischale den jeweiligen Gruppen zugeordnet wurden, wird mittels der „Image J“ Software für jede Petrischale automatisch eine Exceltabelle angefertigt in der aufgelistet ist, wie viele Vipos der jeweiligen Gruppe zugeordnet wurden.

Diese Exceltabellen ermöglichen es, im Rahmen der Auswertung, die Verteilung der einzelnen Gruppen in den verschiedenen Trawls darzustellen und geben Einblick in die Vielfalt der Verschmutzungstypen in der Nord- und Ostsee.

3.2.3 Binokular Fotodokumentation

Die binokulare Fotodokumentation dient dazu Informationen über die Struktur der Probeneinzelteile festzuhalten. Dieser Schritt ist wichtig, da die Strukturen der Einzelproben durch die Messungen bei der FTIR-Analytik zerstört werden.

Das verwendete Binokular und die Binokular Kamera ist in Abbildung 16 zu sehen. Die Fotodokumentation geschieht ebenfalls auf Millimeterpapier und bietet Aufschluss über die Oberflächenbeschaffenheit der verschiedenen paraffinartigen Substanzen.

Die Binokular Fotos werden mittels eines Binokulars und einer Binokular Kamera der Marke Kern Optics aufgenommen. Außerdem dient die Software „Microscope VIS“ zur Bildübertragung der Kamera auf den angeschlossenen PC, um diese dort anschließend Lokal abzuspeichern.

Die Fotos werden in diesem Schritt nach den zuvor beschriebenen Vipo-Bezeichnungen benannt, welche im Schritt der Klassifizierung verteilt wurden. Eine beispielhafte binokulare Fotodokumentation ist in Abbildung 17 zu sehen.



Abbildung 16: Binokular mit Kamera, Eigene Darstellung

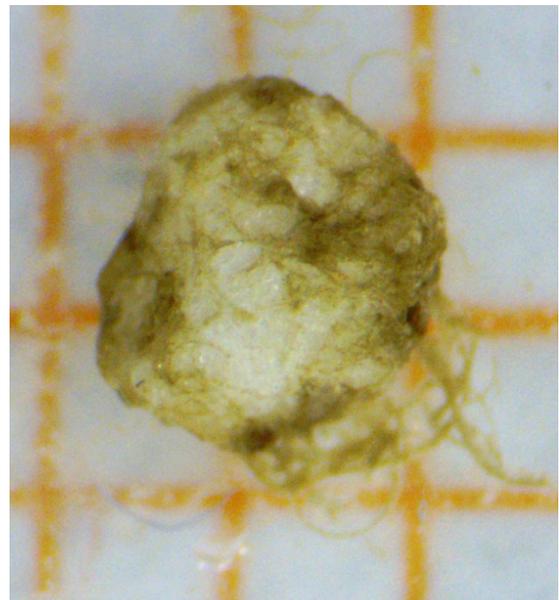


Abbildung 17: Binokular Fotodokumentation vipo_260_7, Eigene Darstellung

3.2.4 Messungen - FTIR-Spektroskopie

Die paraffinartigen Substanzen werden anschließend mithilfe der FTIR-Spektroskopie vermessen. Für die Messungen wurde das Cary630 FTIR-Spektrometer der Firma Agilent verwendet, siehe Abbildung 18. Das Messgerät wird für die Messung mit einem PC verbunden, da die Messungen über die Software „MicroLab“ von Agilent durchgeführt werden, siehe Abbildung 19.



Abbildung 18: Cary630 FTIR-Spektrometer, Eigene Darstellung



Abbildung 19: FTIR-Messung mit Messbericht, Eigene Darstellung

Vor Beginn der Messung einer Probe wird der Probenhalter und der Stempel zur Fixierung mittels n-Hexan der Marke Baker gereinigt. Anschließend wird die zuvor fotografierte Probe mithilfe einer Pinzette auf den Probenhalter gelegt und mit dem Stempel fixiert. Die Messung wird mit der „MicroLab“ Software gestartet und die Messdaten unter der Vipo Nummer gespeichert.

Nachdem die Messung durchgeführt wurde, wird der Messbericht automatisch erstellt, in dem die gemessene Probe sowohl mit zuvor vom BSH erstellten als auch mit gekauften Datenbanken abgeglichen wird.

In diesem Messbericht wird die Probe mit den fünf besten Übereinstimmungen aus den Datenbanken ausgegeben.

Außerdem wird angegeben, wie gut die Proben übereinstimmen und mit welcher Referenzprobe aus welcher Datenbank verglichen wurde.

Anschließend wird die gemessene Probe mit einem Spatel vom Probenteller entfernt und das Gerät wird mit n-Hexan gereinigt, um die Probenreste zu entfernen. Hatte die gemessene Probe hohe Übereinstimmungen mit einer Referenzprobe, kann diese entsorgt werden.

Die Proben mit einer geringen Übereinstimmung wurden zur späteren GC-FID Analyse in vorgewogene GC-Probenfläschchen überführt, welche im Folgenden als Vial bezeichnet werden.

Anschließend werden die gefüllten Vials zurück gewogen, um das Gewicht der paraffinartigen Substanzen zu ermitteln.

Ein Arbeitsblatt mit einer genaueren Beschreibung zur Messung mittels FTIR-Spektroskopie befindet sich im Anhang Abschnitt 7.2.

Insgesamt wurden für diese Bachelorarbeit 225 paraffinartige Substanzen mit der FTIR-Spektroskopie gemessen.

3.2.5 Übereinstimmungskriterien eines FTIR-Berichts

Wird eine Messung mit dem FTIR-Gerät durchgeführt, wird automatisch ein Bericht erstellt, welcher den Vergleich der gemessenen Probe mit den verschiedenen Datenbanken aufführt. Ein beispielhafter Bericht zur Veranschaulichung ist dem Anhang Abschnitt 7.5 beigegeführt.

Diese Datenbanken wurden vom BSH durch vorherige Projekte eingeführt und weiter ergänzt. Die Erstellung der Datenbanken erfolgte durch die Messung verschiedener paraffinartiger Substanzen wie Paraffine, Fettalkohole oder Ethylenoligomere, die mittels GC-FID und GC-MS abgesichert wurden.

Weiter wurden zusätzlich Datenbanken verschiedener Materialien dazu gekauft, um ein breiteres Vergleichsspektrum für die Identifikation unbekannter Proben zu besitzen.

Bei der FTIR-Analytik werden die gemessenen Proben mit diesen Datenbanken verglichen und anschließend werden im dazugehörigen Bericht die 5 besten Übereinstimmungen aufgelistet.

Die Auflistung erfolgt mithilfe eines Qualitätsfaktors, der Datenbank und dem Namen der Referenzprobe.

Für die Auswertung werden ausschließlich die ersten 3 Übereinstimmungen betrachtet.

Eine erfolgreiche Identifizierung einer paraffinartigen Substanz ist gegeben, wenn die ersten 3 Übereinstimmungen die gleiche Probensubstanz angeben, wie bspw. Paraffin und alle 3 Qualitätsfaktoren einen Wert über 0.95 nachweisen.

Hat eine gemessene Substanz keine ausreichenden Übereinstimmungen, werden diese als AUS, kurz für „Andere Unbekannte Substanzen“ deklariert.

Substanzen ohne ausreichende Übereinstimmungen können anschließend mithilfe des GC-FID gemessen werden, um mehr Hinweise für die Identifikation der Substanz zu bekommen. Dies wird in Abschnitt 4.3 genauer behandelt.

3.2.6 Messungen – Gaschromatographie-Flammenionisationsdetektion

Proben die mit der FTIR-Spektroskopie keine gute Übereinstimmung mit Referenzproben erzielen konnten, werden in diesem Schritt mit einer GC-FID Messung genauer analysiert.

Nachdem eine Lösemittelmischung aus n-Hexan und Aceton (50:50) in die Vials gegeben wurde, werden die Proben in ein Ultraschallbad (Fa. Bandelin Sonorex) gestellt und ca. 5 Minuten ohne zusätzliche Hitze gelöst, siehe Abbildung 20.

Die Wahl der Lösemittelmischung entstand durch einen Lösemittelversuch, welcher im Anhang Abschnitt 7.3 genauer erläutert wird.

Die gelösten Proben werden anschließend auf den Probenhalter des GC-FID gestellt und die Messsequenz wird vorbereitet.



Abbildung 20: Ultraschallbad mit Proben, Eigene Darstellung

Die Messungen wurden mit dem Wasserstoff GC-FID 7890A der Marke Agilent Technologies durchgeführt, siehe Abbildung 21.

Eine Messung am GC-FID beginnt mit zwei Lösemittelblindwerten.

Der erste dient hierbei für die Reinigung der Trennsäule, während die zweite Messung als Lösemittelblindwert für die Auswertung der Proben dient. Anschließend werden alle Proben gemessen und zum Schluss ein weiterer Lösemittelblindwert zur Reinigung der Trennsäule.

Insgesamt wurden für diese Bachelorarbeit 64 Proben mithilfe des GC-FID gemessen mit einer Messdauer von ca. 17 Minuten je Probe.

Die verwendeten GC-FID Parameter befinden sich im Anhang Abschnitt 7.4.



Abbildung 21: GC-FID, Eigene Darstellung

4. Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Abschnitt wird zunächst auf die Ergebnisse der visuellen Auswertung der Proben eingegangen. Zu Beginn wird die Klassifizierung der Gattungen „kunststoffartig“ und „paraffinartig“ betrachtet. Nach der Unterteilung wird eine genauere Betrachtung der kunststoffartigen Substanzen bezüglich ihrer Zusammensetzung durchgeführt.

In der anschließenden FTIR- und FID-Auswertung konzentriert sich die Untersuchung ausschließlich auf die paraffinartigen Substanzen.

Die aus diesen verschiedenen Schritten gewonnenen Daten bieten einen guten Überblick über die unterschiedlichen sichtbaren Verschmutzungstypen in der Nord- und Ostsee und ihre räumliche Verteilung.

4.1 Visuelle Auswertung

Die visuelle Auswertung erfolgt in drei verschiedenen Schritten. Im ersten Schritt werden die zwei Substanzgattungen „kunststoffartig“ und „paraffinartig“ betrachtet. Anschließend werden die kunststoffartigen Substanzen in ihre Gruppen unterteilt, wodurch zu erkennen ist, welche Formen des Kunststoffs in der Nord- und Ostsee vertreten sind.

Abschließend wird ein Vergleich zwischen der Nord- und der Ostsee gezogen, um hervorzuheben wie betroffen die jeweiligen Gewässer von sichtbaren Verschmutzungen sind.

4.1.1 Betrachtung der Substanzgattungen

Ein Gesamtüberblick über die Ergebnisse der visuellen Auswertung ist in Tabelle 1 dargestellt.

Die Tabelle weist für jeden Trawl, zu erkennen an der Vipo-ID, die Gesamtanzahl der Probeneinzelteile auf. Diese Anzahl wird in der Tabelle in paraffinartige, kunststoffartige und unbekannte Substanzen aufgeteilt.

Die unbekannt Substanzen konnten bei der visuellen Einordnung weder den kunststoffartigen noch den paraffinartigen Substanzen zugeordnet werden.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Trawls aufgeteilt in Substanzgattungen

<i>Vipo_ID</i>	<i>Anzahl</i>	<i>paraffinartig</i>	<i>kunststoffartig</i>	<i>unbekannt</i>
<i>vipo_241</i>	50	13	37	0
<i>vipo_242</i>	72	30	39	3
<i>vipo_243</i>	100	87	13	0
<i>vipo_244</i>	32	19	10	3
<i>vipo_245</i>	24	11	13	0
<i>vipo_246</i>	19	11	8	0
<i>vipo_247</i>	22	11	11	0
<i>vipo_248</i>	<i>Verworfen</i>	<i>Verworfen</i>	<i>Verworfen</i>	<i>Verworfen</i>
<i>vipo_249</i>	29	14	14	1
<i>vipo_250</i>	110	50	59	1
<i>vipo_251</i>	22	17	4	1
<i>vipo_252</i>	18	5	11	2
<i>vipo_253</i>	27	14	10	3
<i>vipo_254</i>	18	9	7	2
<i>vipo_255</i>	40	25	10	5
<i>vipo_256</i>	31	17	6	8
<i>vipo_257</i>	15	10	5	0
<i>vipo_258</i>	20	4	12	4
<i>vipo_259</i>	2	0	2	0
<i>vipo_260</i>	20	11	7	2
<i>vipo_261</i>	9	1	2	6
<i>vipo_262</i>	0	0	0	0
<i>vipo_263</i>	0	0	0	0
<i>vipo_264</i>	0	0	0	0
<i>vipo_265</i>	2	0	1	1
<i>vipo_266</i>	4	1	3	0
<i>vipo_267</i>	0	0	0	0
<i>vipo_gesamt</i>	686	360	284	42

Insgesamt wurden in den 27 Trawls 686 Probeneinzelteile gezählt, wovon 360 Probeneinzelteile den paraffinartigen Substanzen zuzuordnen sind. 284 der Probeneinzelteile zählen zu den kunststoffartigen Substanzen und 42 Probeneinzelteile konnten den Gattungen nicht zugeordnet werden.

Die unbekanntenen Substanzen könnten unter anderem organischen Ursprungs oder nicht identifizierbar sein. Dies wird hier nicht genauer spezifiziert.

Es ist zu erkennen, dass die Zusammensetzungen der verschiedenen Trawls sehr unterschiedlich ausfallen können. Es wurden zwischen 0 und 110 Probeneinzelteile in den einzelnen Trawls gefunden, wobei der Mittelwert bei 25 Probeneinzelteilen pro Trawl liegt.

Es wurden zwischen 0 und 87 paraffinartige Probeneinzelteile gefunden, woraus sich im Mittel 13 Probeneinzelteile pro Trawl ergeben.

Im Vergleich dazu wurden bei den kunststoffartigen Substanzen zwischen 0 und 59 Probeneinzelteile gefunden, woraus sich ein Mittelwert von 11 Probeneinzelteilen pro Trawl ergibt.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich erkennen, dass die Anzahl der paraffinartigen Substanzen in den jeweiligen Trawls im Mittel höher ist als die Anzahl der kunststoffartigen Substanzen.

Insgesamt gab es bei den Trawls 4 Nullfunde. Bei diesen wurden weder paraffinartige noch kunststoffartige Substanzen mit dem Schleppsystem aufgesammelt.

Außerdem musste der Trawl vipo_248 verworfen werden, da sich das Netz bei der Probenahme mit Quallen gefüllt hat. Aus diesem Grund war diese Probenahme leider nicht auswertbar und es konnten keine Probeneinzelteile in eine Petrischale überführt werden.

Obwohl im Mittel die Verteilung der paraffinartigen Substanzen ein wenig höher ist, schwankt das Verhältnis der beiden Gattungen zwischen den verschiedenen Trawls sehr stark.

In der Abbildung 22 ist die Verteilung der beiden Gattungen in den verschiedenen Trawls im prozentualen Anteil zu erkennen.

In dieser Abbildung wurden für die Übersicht die unbekanntenen Substanzen nicht berücksichtigt, da diese nicht weiter betrachtet werden.

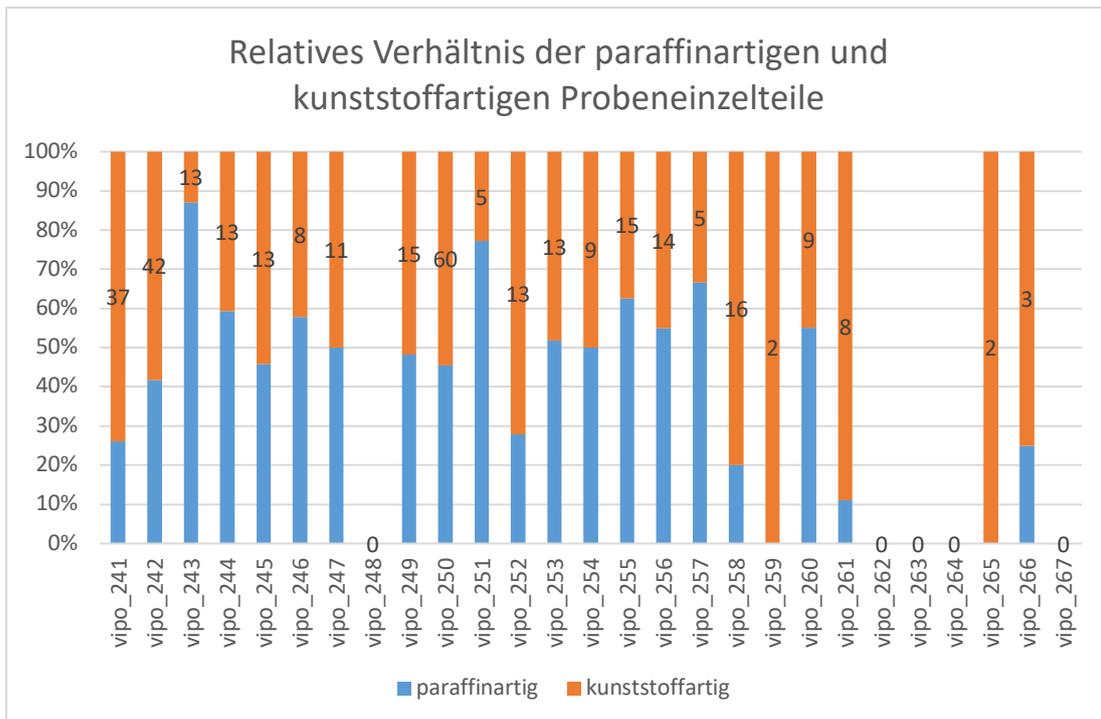


Abbildung 22: Prozentuale Verteilung pro Trawl von paraffinartigen und kunststoffartigen Probeneinzelteilen inkl. absoluter Anzahl

Insgesamt ist anhand dieser Grafik zu erkennen, dass die Verhältnisse der paraffinartigen zu kunststoffartigen Probeneinzelteilen relativ ausgeglichen sind.

Es ist auffällig, dass die beiden Trawls vipo_259 und vipo_265 einen 100 % Kunststoffanteil besitzen, jedoch bestehen diese beiden Trawls aus jeweils lediglich 2 Probeneinzelteilen.

Bei Trawls mit einer größeren Anzahl von Probeneinzelteilen wurden keine Funde mit einem 100 % Anteil entdeckt.

Bei den anderen Trawls besteht eine Mischung der beiden Gattungen, wobei der prozentuale Anteil von paraffinartigen Substanzen bei 10 – 85 % liegt.

Bei den meisten Trawls liegt der Anteil paraffinartiger Substanzen bei ca. 40 – 65 % und zeigt klar, dass der Anteil paraffinartiger Funde ein wenig mehr vertreten ist als die kunststoffartigen Substanzen.

Dadurch wird deutlich, dass die Nord- und Ostsee nicht nur von den bekannten kunststoffartigen Substanzen verschmutzt sind, sondern die paraffinartigen Substanzen ebenfalls einen sehr großen Anteil der persistenten Floater ausmachen.

In Abbildung 23 ist die Karte zu den paraffinartigen und kunststoffartigen Funden in der Nordsee dargestellt. In dieser ist zu erkennen, dass die Zusammensetzung beider Gattungen über die gesamte Nordsee verteilt sehr durchmischt ist.

Ein räumlicher Trend ist nicht zu erkennen. Grund hierfür ist unter anderem, dass der Datensatz zu klein ist.

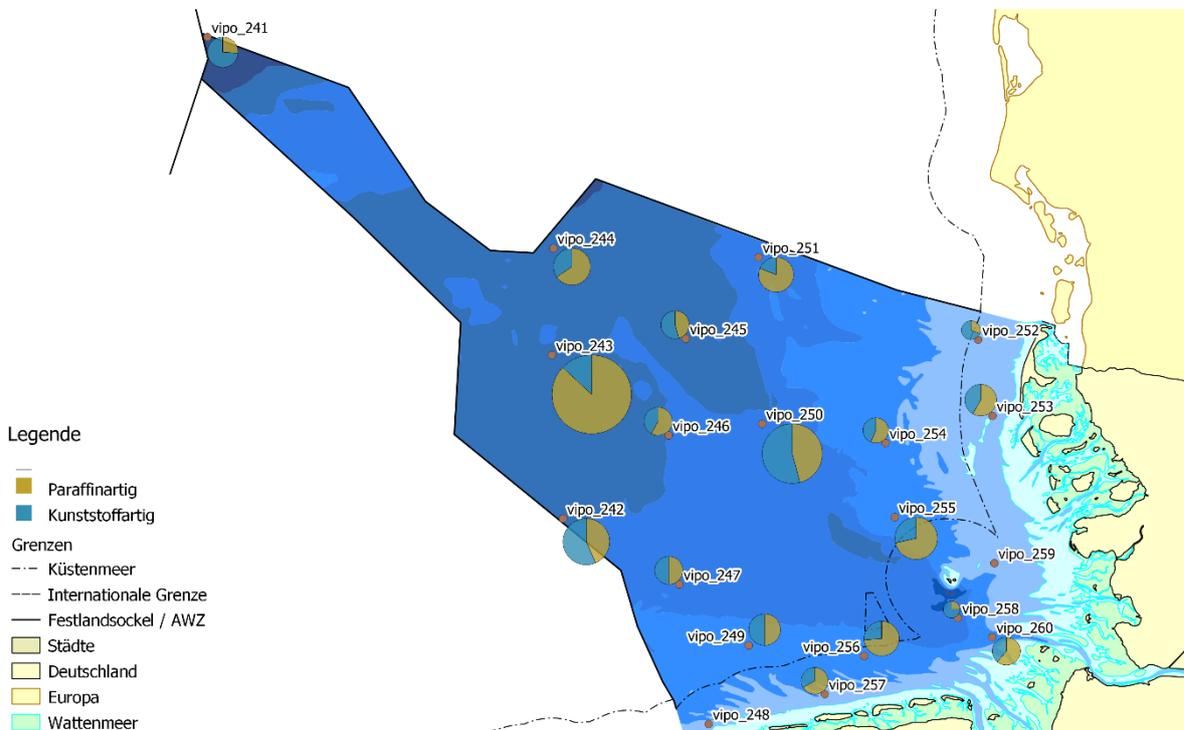


Abbildung 23: Übersicht der paraffinartigen und kunststoffartigen Substanzen in der Nordsee

Die Übersicht der Substanzgattungen in der Ostsee wird nicht betrachtet, da der Datensatz ungenügend ist, um dies in einer Karte darstellen zu können.

4.1.2 Betrachtung kunststoffartiger Substanzen

Da die kunststoffartigen Anteile visuell ausreichend zu unterscheiden sind, wurden diese in die verschiedenen Gruppen eingeteilt, siehe Abschnitt 3.2.2.

In Tabelle 2 ist die Zusammensetzung der verschiedenen Trawls in Bezug auf ihre kunststoffartigen Substanzen dargestellt.

In dieser Tabelle wird ebenfalls auf die Darstellung der unbekannt Substanzen verzichtet, da diese nicht weiter betrachtet werden.

Tabelle 2: Zusammensetzung der Trawls in Bezug auf ihre kunststoffartigen Substanzen

Vipo_ID	kunststoffartig	Faser/ Sehne	Kugelartig	Pellets	Bruch/ Splitter	Folie	Styropor	Lack-splitter
vipo_241	37	9	0	0	20	7	1	0
vipo_242	39	2	1	0	27	9	0	0
vipo_243	13	4	2	0	5	2	0	0
vipo_244	10	0	0	0	7	2	1	0
vipo_245	13	4	0	0	6	3	0	0
vipo_246	8	1	0	0	4	3	0	0
vipo_247	11	2	2	1	3	2	1	0
vipo_248	Verw.	Verw.	Verw.	Verw.	Verw.	Verw.	Verw.	Verw.
vipo_249	14	8	2	0	2	2	0	0
vipo_250	59	5	18	0	21	11	3	1
vipo_251	4	1	1	1	0	0	0	1
vipo_252	11	0	0	0	7	3	1	0
vipo_253	10	0	0	1	9	0	0	0
vipo_254	7	3	0	0	3	1	0	0
vipo_255	10	0	0	3	5	2	0	0
vipo_256	6	0	0	0	2	2	2	0
vipo_257	5	0	0	0	4	1	0	0
vipo_258	12	0	1	2	2	6	1	0
vipo_259	2	2	0	0	0	0	0	0
vipo_260	7	1	0	3	2	1	0	0
vipo_261	2	0	0	0	1	1	0	0
vipo_262	0	0	0	0	0	0	0	0
vipo_263	0	0	0	0	0	0	0	0
vipo_264	0	0	0	0	0	0	0	0
vipo_265	1	0	0	0	1	0	0	0
vipo_266	3	1	0	0	1	0	1	0
vipo_267	0	0	0	0	0	0	0	0
vipo_gesamt	284	43	27	11	132	58	11	2

Von den insgesamt 284 Teilen wurden zwischen 0 und 59 Probeneinzelteile je Trawl gefunden, woraus sich ein Mittelwert von 11 Probeneinzelteilen pro Trawl ergibt.

Bei der Kategorisierung von kunststoffartigen Substanzen ist es wichtig darauf zu achten, in welchem Stadium eines „Lebenszyklus“ sich diese Probeneinzelteile befinden.

Die aufgefundenen Probeneinzelteile der Gruppen Fasern/Sehne, Kugelartig, Bruch/Splitter, Folie, Styropor und Lacksplitter sind Probeneinzelteile, welche am Ende des Nutzungskreislaufes stehen. Diese Probeneinzelteile waren vorher Teile verschiedener Produkte, welche einen bestimmten Nutzen hatten, jedoch jetzt als Abfall zu deklariert sind.

Ausschließlich die Gruppe der Pellets ist nicht in den vorherigen Abfallgruppen einzuordnen. Pellets sind rundliche Plastikugeln in verschiedenen Farben, welche als Vorprodukt oder auch Rohstoff zu betrachten sind. Diese Pellets werden erst noch zu verschiedenen Endprodukten weiterverarbeitet und stehen deshalb am Beginn des Kunststofflebenskreislaufs.

Pellets gelangen für gewöhnlich nicht durch den Entsorgungsweg in die Gewässer, sondern ungewollt durch bspw. „Pannen“ beim Ver- und Umladen.

Eine prozentuale Zusammensetzung der Gruppen ist in Abbildung 24 zu sehen.



Abbildung 24: Vergleich von Vorprodukt und Abfall der kunststoffartigen Substanzen

Anhand der Abbildung 24 ist zu erkennen, dass der Abfall Anteil der kunststoffartigen Substanzen mit 98 % sehr stark überwiegt. Der Anteil der Pellets macht nur 2 % der kunststoffartigen Substanzen aus. Diese wurden nur in 3 Trawls aufgefunden.

Mit Abstand am häufigsten wurden mit 132 Probeneinzelteilen Bruchstücke und Splitter gefunden. Den nächstgrößeren Anteil machen Folien mit 58 Probeneinzelteilen und Fasern/Sehnen mit 43 Probeneinzelteilen aus. Ein ebenfalls hoher Anteil mit 32 Probeneinzelteilen machen die kugelartigen Substanzen aus und es wurden kaum Styropor und Lacksplitter aufgefunden.

Eine Darstellung der Zusammensetzung der Abfallprodukte ist in Abbildung 25 zu sehen.

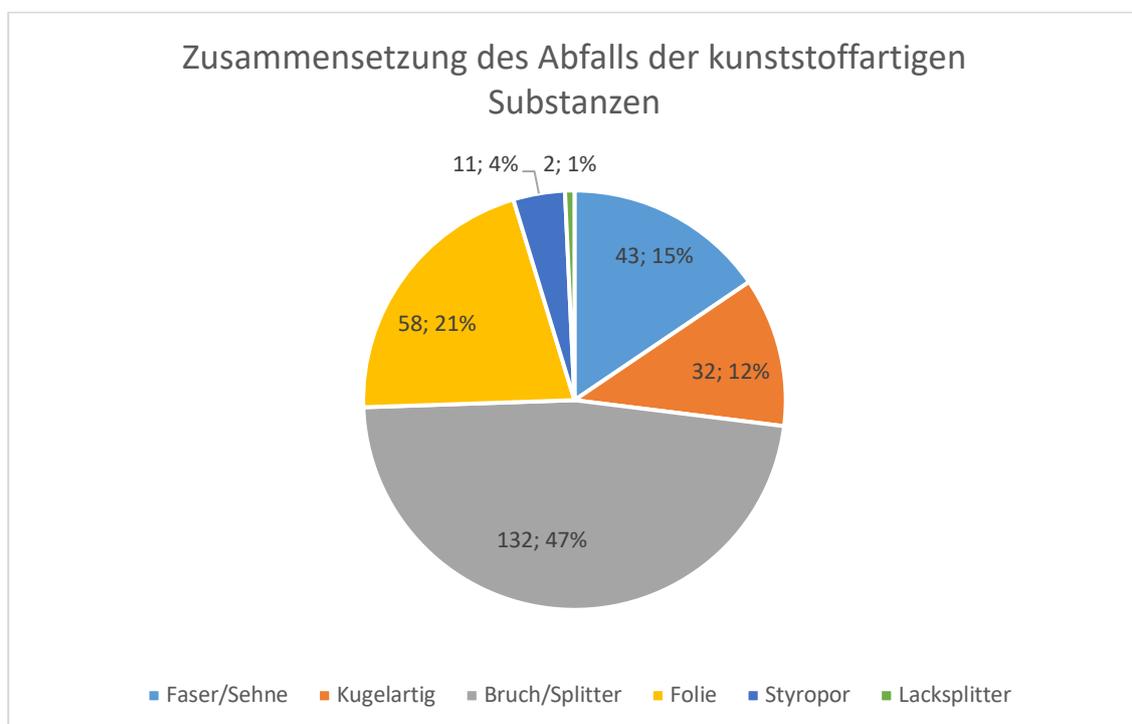


Abbildung 25: Zusammensetzung des Abfalls der kunststoffartigen Substanzen

Diese Darstellung zeigt auf, dass knapp die Hälfte der Abfallprodukte zu der Gruppe der Bruchstücke und Splitter zuzuordnen sind.

Knapp $\frac{1}{4}$ der Abfallprodukte gehören der Gruppe der Folien an und etwa $\frac{1}{4}$ setzt sich aus Fasern/Sehnen und kugelartigen Substanzen zusammen. Styropor und Lacksplitter machen nur 5 % aus.

In Abbildung 26 ist die Verteilung der kunststoffartigen Substanzen in der Nordsee zu sehen.

Diese Abbildung zeigt, dass kunststoffartige Probeneinzelteile der Gruppen Bruch/Splitter und Folien in der gesamten Deutschen Bucht stark vertreten sind. Auf Grund des kleinen Datensatzes lässt sich auch hier kein regionaler Trend ableiten.

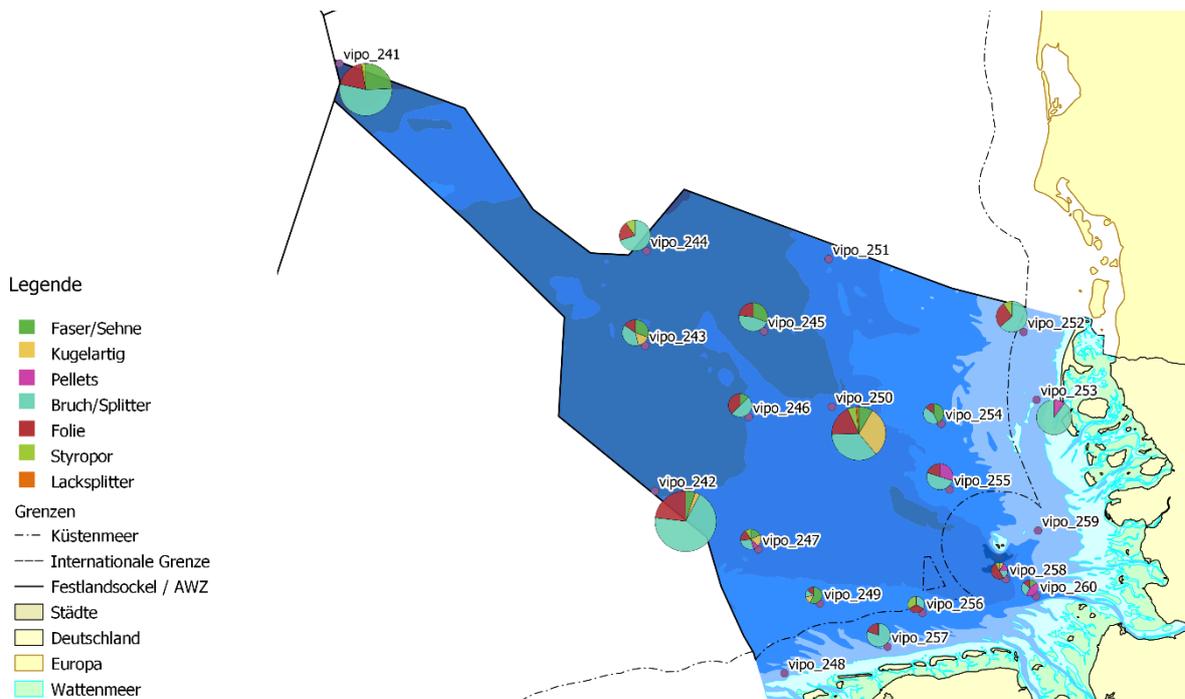


Abbildung 26: Übersicht der kunststoffartigen Substanzen in der Nordsee

Hier wurde ebenfalls auf eine Darstellung der Ostsee verzichtet, da dies durch die hohe Anzahl an Nullfunden nicht aussagekräftig ist.

4.1.3 Vergleich der Nord- und Ostsee

Vergleicht man die Nordsee mit der Ostsee fallen deutliche Unterschiede bei den Trawls auf. Die Anzahl der Trawls unterscheidet sich in den beiden Gewässern stark. Die Trawls vipo_241 bis vipo_260 wurden auf der Nordsee entnommen.

Somit wurde die Nordsee mit 20 Trawls deutlich stärker beprobt als die Ostsee mit lediglich 7 Trawls. Bei den Trawls der Ostsee handelt es sich um vipo_261 – vipo_267.

Dieser deutliche Unterschied in der Anzahl der Trawls ist darauf zurückzuführen, dass nur die Ausschließliche Wirtschaftszone, kurz AWZ, vom BSH beprobt wird.

Diese ist in der Nordsee viel größer als in der Ostsee, analog ist auch das Stationsnetz für das Schadstoffmonitoring viel umfassender und ließ mehr Trawls für die Untersuchung zu.

Zusätzlich handelt es sich bei 4 der 7 Trawls der Ostsee um Nullfunde.

Somit konnten in nur 3 Trawls der Ostsee Probeneinzelteile gefunden werden.

Die Nordsee hatte lediglich den verworfenen Trawl vipo_248, welcher auf Grund des hohen Quallen Vorkommens nicht verwendet werden konnte.

Somit wurden insgesamt in 19 Trawls der Nordsee Probeneinzelteile aufgefunden.

In Abbildung 27 ist die Zusammensetzung der Nordsee anhand der 19 auswertbaren Trawls dargestellt.

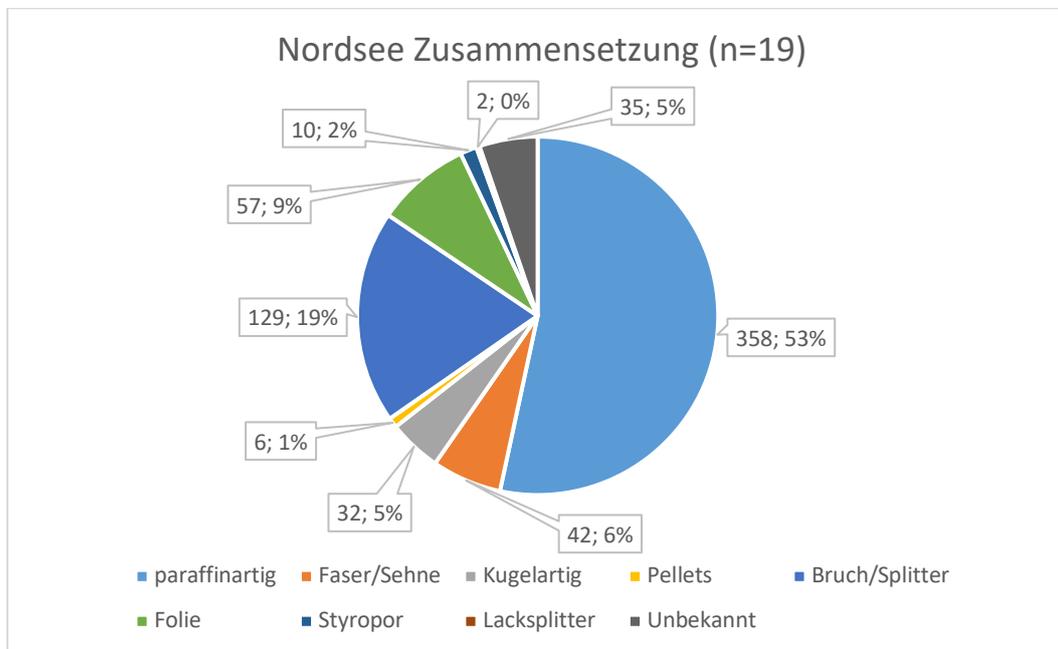


Abbildung 27: Nordsee Zusammensetzung anhand der 19 Trawls mit absoluter Anzahl der Probeneinzelteile

Insgesamt wurden 671 Probeneinzelteile in der Nordsee gefunden. Daraus ergibt sich ein Mittelwert von 35 Probeneinzelteilen pro Trawl. Es fällt auf, dass mit 53 % knapp über die Hälfte dieser Probeneinzelteile paraffinartige Substanzen sind. Bei 42 % handelt es sich um kunststoffartige Substanzen und 5 % konnten nicht zugeordnet werden und wurden somit in die Gruppe der unbekannt Substanzen zugeordnet.

Bruch und Splitter ist mit 19 % am meisten vertreten. Folien sind mit 9 % zweithäufigsten vorhanden. 6 % ordnen sich den Fasern und Sehnen zu und 5 % gehören zu den kugelartigen Substanzen. Styropor, Pellets und Lacksplitter sind am wenigsten in der Nordsee vertreten.

In der Ostsee wurden deutlich weniger Probeneinzelteile vorgefunden. Diese sind in Abbildung 28 dargestellt.

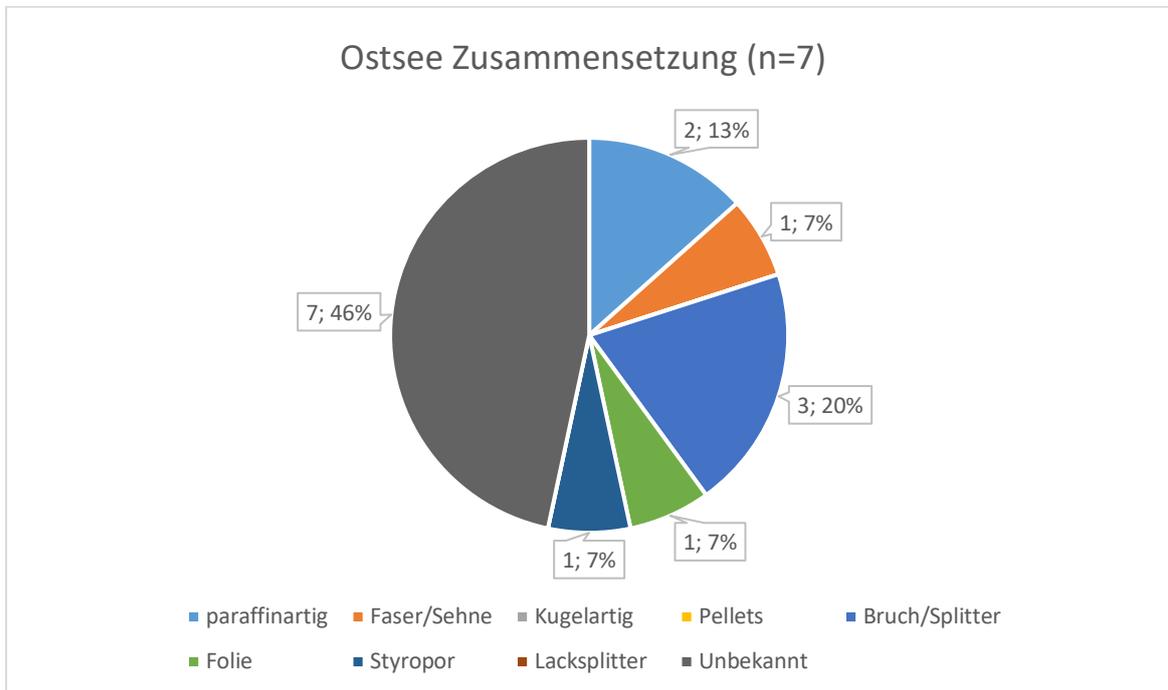


Abbildung 28: Ostsee Zusammensetzung anhand der 7 Trawls mit absoluter Anzahl der Probeneinzelteile

Die Anzahl der Probeneinzelteile in der Ostsee ist mit 15 erheblich niedriger als in der Nordsee. Diese Probeneinzelteile stammen aus 3 der 7 Ostsee Trawls.

Dadurch ergibt sich im Mittel eine Probeneinzelteilanzahl von 2 pro Trawl.

Aus diesem Grund bietet diese Darstellung ein deutlich weniger klares Bild über die Verschmutzungen in der Ostsee.

Mit 46 % konnte knapp die Hälfte der Probeneinzelteile nicht zugeordnet werden und wurden somit als unbekannte Substanzen deklariert. Viele dieser unbekanntesten Substanzen sahen Kohle sehr ähnlich und könnten somit natürlichen Ursprungs sein.

Nach den unbekanntesten Substanzen sind Bruch und Splitter mit 3 Probeneinzelteilen und 20 % am häufigsten vertreten. Nachfolgend kommen die paraffinartigen Substanzen mit 2 Probeneinzelteilen und 13 % der Gesamtzusammensetzung der Ostsee. Außerdem wurde eine Faser/Sehne, ein Styropor Teil und eine Folie in der Ostsee gefunden.

Kugelartige Substanzen, Pellets und Lacksplitter konnten in der Ostsee nicht aufgefunden werden.

Insgesamt ist zu sehen, dass die Anzahl der gefundenen Substanzen in der Nordsee deutlich höher ist als in der Ostsee. Somit konnte in der Nordsee ein detaillierteres Bild über die persistenten Floater im Oberflächengewässer abgebildet werden.

Durch die geringe Anzahl ist die Darstellung über die Zusammensetzung persistenter Floater in der Ostsee weniger repräsentativ.

Allerdings zeigt dies, dass die Nordsee insgesamt einer viel höheren Verschmutzung ausgesetzt ist als die Ostsee. Schließlich wurde in der Nordsee nicht ein Nullfund getätigt und die Anzahl der Probeneinzelteile waren deutlich höher in den verschiedenen Trawls der Nordsee.

Dies liegt unter anderem daran, dass die Nordsee durch die Seefahrt viel stärker betroffen ist als die Ostsee (Statistisches Bundesamt, 2023). Der Güterumschlag ist in den angrenzenden und verbundenen Regionen der Nordsee, wie Niedersachsen und Hamburg deutlich höher als in Mecklenburg-Vorpommern, welches angrenzend zur Ostsee liegt (Statistisches Bundesamt, 2023).

Die Ostsee hat dazu mit dem Ostsee Aktionsplan der HELCOM deutlich härtere Schutzmaßnahmen, wodurch der Eintrag von Nährstoffen, gefährlichen Stoffen und Abfällen durch die Seeschifffahrt in dem Gewässer deutlich minimiert werden soll (HELCOM, 2021).

4.2 FTIR - Auswertung

Da paraffinartige Substanzen aus verschiedenen Chemikalien bestehen können, wird in diesem Abschnitt die Zusammensetzung der paraffinartigen Substanzen genauer betrachtet, um diese genauer zuzuordnen.

Hierfür werden die Ergebnisse der FTIR-Berichte visuell dargestellt.

4.2.1 Betrachtung paraffinartiger Substanzen mittels FTIR-Spektroskopie

Es wurden 225 Probeneinzelteile mithilfe der FTIR-Spektroskopie gemessen. Es wurden Substanzen aus der Gattung der Paraffine und Fettalkohole gefunden.

Eine Übersicht der gefundenen Substanzen für die verschiedenen Trawls ist der Tabelle 3 zu entnehmen. Es wurden je nach Trawl zwischen 0 und 25 Probeneinzelteile mithilfe der FTIR-Spektroskopie vermessen und ausgewertet.

Tabelle 3: Zusammensetzung der Trawls in Bezug auf ihre paraffinartigen Substanzen

<i>VipoID</i>	<i>Anzahl</i>	<i>Paraffin</i>	<i>Fettalkohol</i>	<i>AUS</i>
<i>vipo_241</i>	12	2	0	10
<i>vipo_242</i>	21	2	1	18
<i>vipo_243</i>	8	2	0	6
<i>vipo_244</i>	19	5	0	14
<i>vipo_245</i>	11	3	0	8
<i>vipo_246</i>	12	1	0	11
<i>vipo_247</i>	11	3	0	8
<i>vipo_248</i>	Verworfen	Verworfen	Verworfen	Verworfen
<i>vipo_249</i>	14	1	0	13
<i>vipo_250</i>	9	6	3	0
<i>vipo_251</i>	16	4	0	12
<i>vipo_252</i>	4	2	0	2
<i>vipo_253</i>	14	9	2	3
<i>vipo_254</i>	9	2	1	6
<i>vipo_255</i>	25	13	1	11
<i>vipo_256</i>	16	12	0	4
<i>vipo_257</i>	9	2	2	5
<i>vipo_258</i>	3	1	0	2
<i>vipo_259</i>	0	0	0	0
<i>vipo_260</i>	10	3	0	7
<i>vipo_261</i>	1	0	0	1
<i>vipo_262</i>	0	0	0	0
<i>vipo_263</i>	0	0	0	0
<i>vipo_264</i>	0	0	0	0
<i>vipo_265</i>	0	0	0	0
<i>vipo_266</i>	1	0	0	1
<i>vipo_267</i>	0	0	0	0
<i>vipo_gesamt</i>	225	73	10	142

Anhand der Tabelle ist zu erkennen, dass ein Großteil mit 142 Probeneinzelteilen nicht mittels der Datenbanken zu identifizieren waren und als AUS deklariert wurden, woraus sich ein Anteil von über 60 % ergibt. Als Paraffin konnten mit 73 Probeneinzelteile über 30 % identifiziert werden und mit 10 Probeneinzelteile konnten 5 % als Fettalkohol identifiziert werden.

Die prozentuale Zusammensetzung der paraffinartigen Substanzen nach der FTIR-Spektroskopie ist in Abbildung 29 dargestellt.

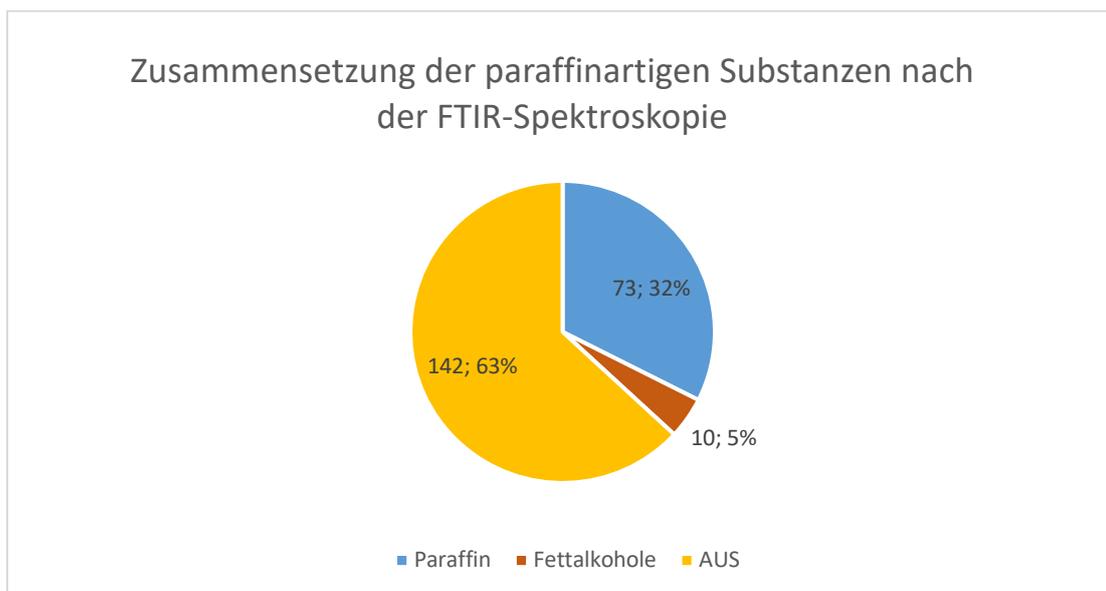


Abbildung 29: Zusammensetzung der paraffinartigen Substanzen nach der FTIR-Spektroskopie

Eine Verteilung der paraffinartigen Substanzen in der Nordsee ist in Abbildung 30 dargestellt.

Die Karte zeigt, dass die unbekannt Substanzen in allen Proben der Nordsee sehr stark vertreten sind. Dennoch ist zu erkennen, dass die Anzahl der AUS mit der Küstennähe abnimmt und die Paraffine mit Küstennähe zunehmen.

Auf eine Darstellung der Ostsee wird aufgrund ungenügender Datenlage weiterhin verzichtet.

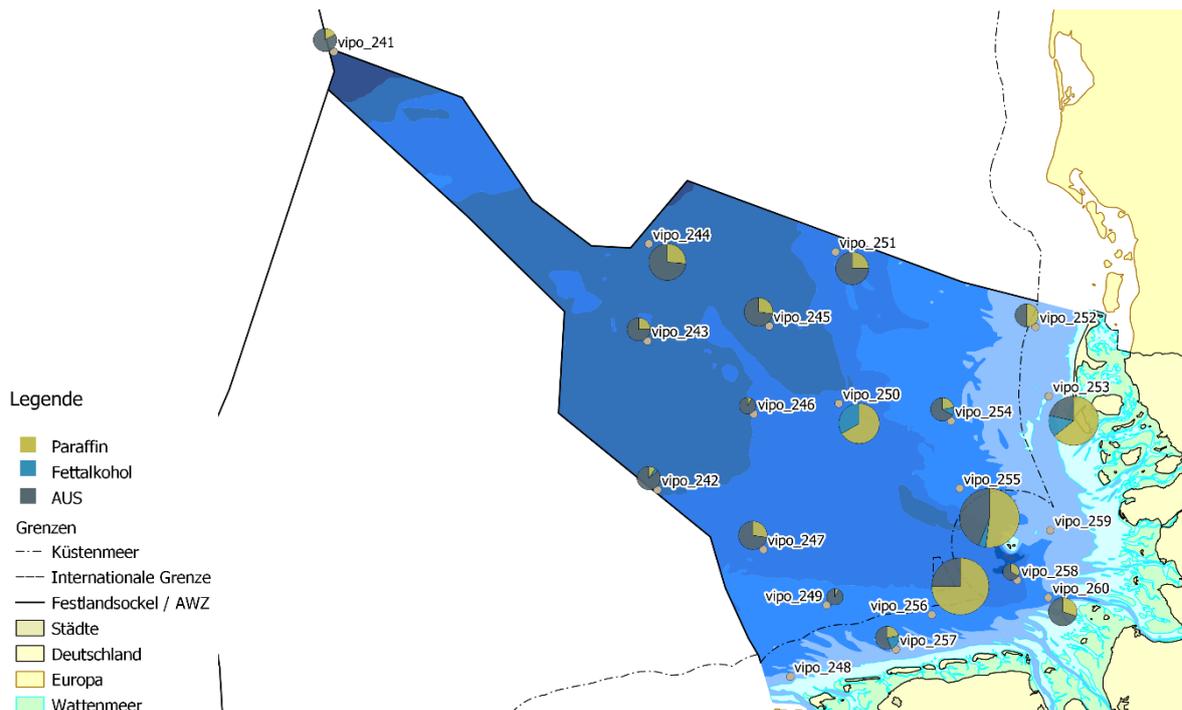


Abbildung 30: Verteilung der paraffinartigen Substanzen in der Nordsee

Der hohe Anteil der AUS ist darauf zurückzuführen, dass die Substanzen den verwendeten Datenbanken nicht bekannt sind.

4.3 GC-FID Auswertung

Die GC-FID Messungen dienen dazu, die FTIR-Datenbanken weiter zu vervollständigen und weitere AUS identifizieren zu können.

Hierfür wird in diesem Abschnitt die Zusammensetzung der zuvor eingewogenen AUS betrachtet und mit der Software „Openchrom“ visuell ausgewertet.

Anschließend werden die FTIR-Datenbanken mit identifizierten Probentypen aktualisiert, wodurch eine Reanalyse mit anderen AUS durchgeführt werden kann, um diese ggf. zu zuordnen.

4.3.1 Betrachtung der Lösemittel

Für die Messungen mit dem GC-FID wurde zunächst eine Versuchsreihe durchgeführt zur Ermittlung der passenden Lösemittelmischung für die unbekannt paraffinartigen Verschmutzungen. Es hat sich herausgestellt, dass eine 50:50 Mischung von Aceton und n-Hexan am geeignetsten zur Lösung paraffinartiger Substanzen dienen, Details siehe Anhang Abschnitt 7.3.

4.3.2 Visuelle Betrachtung der Chromatogramme

Die Auswertung der Probeneinzelteile geschieht durch die visuelle Betrachtung der Chromatogramme mithilfe der Software „Openchrom“.

Anhand der Signalverläufe in den Chromatogrammen lassen sich verschiedene Substanztypen identifizieren.

Zur Veranschaulichung dienen die Chromatogramme der folgenden Abbildungen.

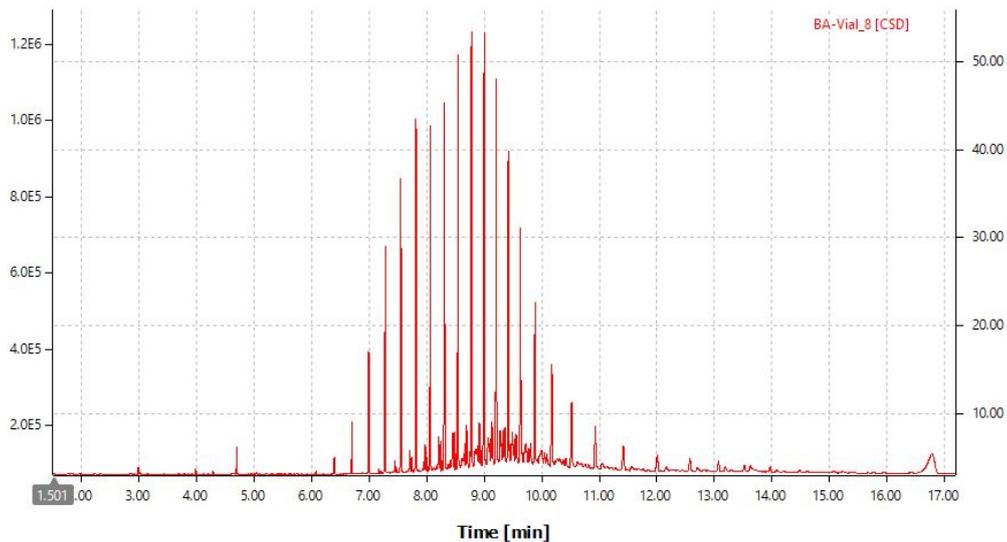


Abbildung 31: Paraffin im Chromatogramm

Abbildung 31 zeigt ein Paraffin. Dies ist deutlich an den Peaks der charakteristischen n-Alkane zu erkennen im Bereich von 7 bis 11 Minuten, welche immer mit kontinuierlichem Abstand ausschlagen.

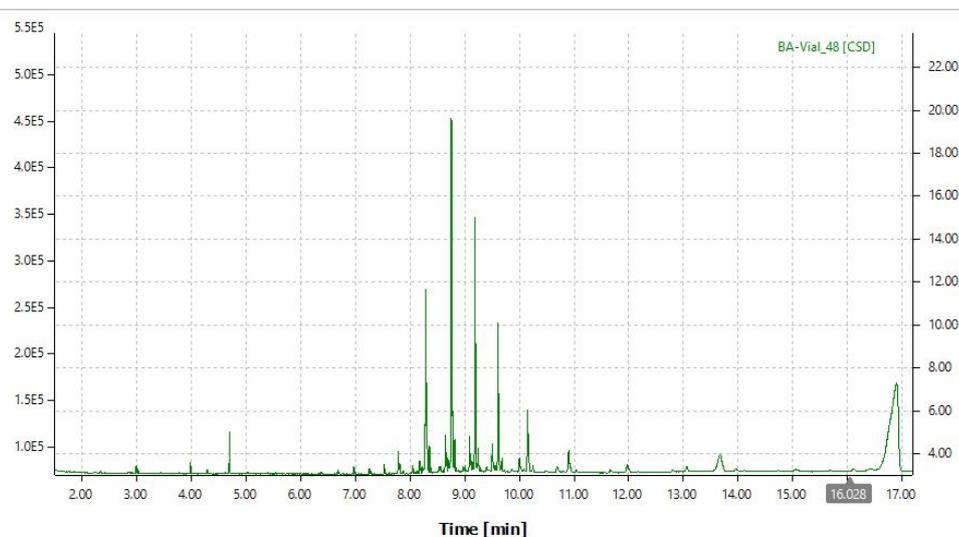


Abbildung 32: Ethylenoligomer im Chromatogramm

In Abbildung 32 ist ein Ethylenoligomer zu sehen. Diese zeichnen sich durch einen größeren kontinuierlichen Abstand zwischen den Peaks aus, da es sich bei diesen um die Vielfachen des Ethylens handeln. Die größeren Abstände entstehen hierbei durch die doppelten C-Atome des Ethans.

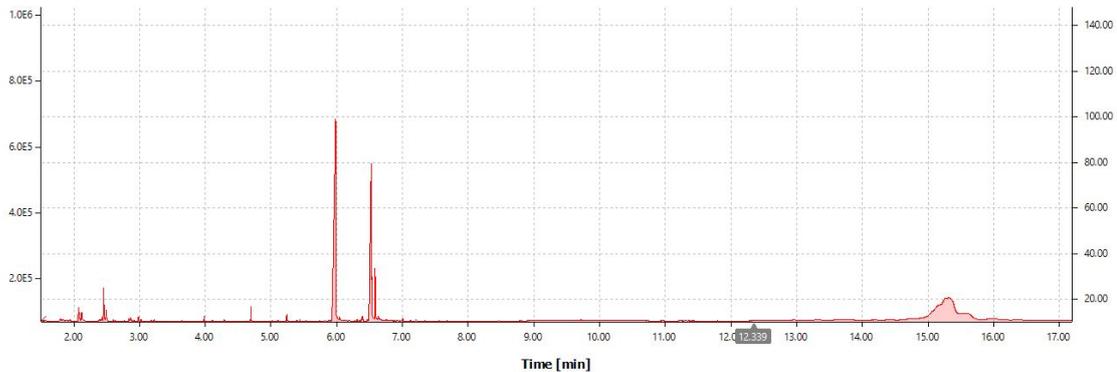


Abbildung 33: Pflanzenfett im Chromatogramm

Pflanzenfette lassen sich durch die freien Fettsäuren erkennen, welche nicht mehr an ein Glycerid gebunden sind. Dadurch entstehen freistehende hohe Peaks, welche je nach Pflanzenfett zu verschiedenen Retentionszeiten entstehen. In Abbildung 33 sind die C-16 Fettsäure und die Isomere der C-18 Fettsäure zu sehen, welche charakteristische Merkmale eines Palmöls sind.

Mit diesen Erkenntnissen wurden die 64 Proben visuell betrachtet und anschließend ausgewertet.

4.3.3 Betrachtung paraffinartiger Substanzen mittels GC-FID

Durch die Betrachtung der 64 gemessenen Proben konnten 24 weitere Probeneinzelteile verschiedenen Substanzgattungen zugeordnet werden.

Bei einem Anteil der gemessenen Substanzen handelt es sich um Mischungen, häufig mit Paraffin als Hauptanteil und AUS als Nebenbestandteile. In diesem Fall wurde die Probe als Paraffin gezählt, da es nachweislich vorhanden ist.

Durch die GC-FID Analyse konnte die Zusammensetzung der Probengruppe der paraffinartigen Substanzen weiter verfeinert werden, welche in Tabelle 4 dargestellt ist.

Tabelle 4: Zusammensetzung der Trawls in Bezug auf ihre paraffinartigen Substanzen nach der GC-FID Analyse

<i>VipoID</i>	<i>Anzahl</i>	<i>Paraffin</i>	<i>Pflanzenfett</i>	<i>Fettalkohol</i>	<i>Ethylenoligomere</i>	<i>AUS</i>
<i>vipo_241</i>	12	2	0	0	0	10
<i>vipo_242</i>	21	4	0	1	0	16
<i>vipo_243</i>	8	2	2	0	0	4
<i>vipo_244</i>	19	6	5	0	0	8
<i>vipo_245</i>	11	4	0	0	0	7
<i>vipo_246</i>	12	1	3	0	0	8
<i>vipo_247</i>	11	3	0	0	0	8
<i>vipo_248</i>	Verw.	Verw.	Verw.	Verw.	Verw.	Verw.
<i>vipo_249</i>	14	1	0	0	0	13
<i>vipo_250</i>	9	6	0	3	0	0
<i>vipo_251</i>	16	4	1	0	0	11
<i>vipo_252</i>	4	2	0	0	0	2
<i>vipo_253</i>	14	11	0	2	0	1
<i>vipo_254</i>	9	2	0	1	0	6
<i>vipo_255</i>	25	15	0	2	1	7
<i>vipo_256</i>	16	13	0	0	0	3
<i>vipo_257</i>	9	2	1	2	0	4
<i>vipo_258</i>	3	1	0	0	0	2
<i>vipo_259</i>	0	0	0	0	0	0
<i>vipo_260</i>	10	4	0	0	0	6
<i>vipo_261</i>	1	0	0	0	0	1
<i>vipo_262</i>	0	0	0	0	0	0
<i>vipo_263</i>	0	0	0	0	0	0
<i>vipo_264</i>	0	0	0	0	0	0
<i>vipo_265</i>	0	0	0	0	0	0
<i>vipo_266</i>	1	0	0	0	0	1
<i>vipo_267</i>	0	0	0	0	0	0
<i>vipo_gesamt</i>	225	83	12	11	1	118

Mithilfe der GC-FID Analyse konnten zwei weitere Substanzgruppen eingeführt werden, welche zuvor mit der FTIR-Spektroskopie nicht identifiziert werden konnten. Zu diesen gehören die Gattung der Pflanzenfette und der Ethylenoligomere.

Insgesamt wurden 12 Pflanzenfette und ein Ethylenoligomer identifiziert. Darüber hinaus wurden 10 weitere Paraffine und ein weiterer Fettalkohol identifiziert, wodurch die Anzahl der AUS auf 118 reduziert werden konnte.

In Abbildung 34 ist die Zusammensetzung der paraffinartigen Substanzen nach der GC-FID Analyse dargestellt.

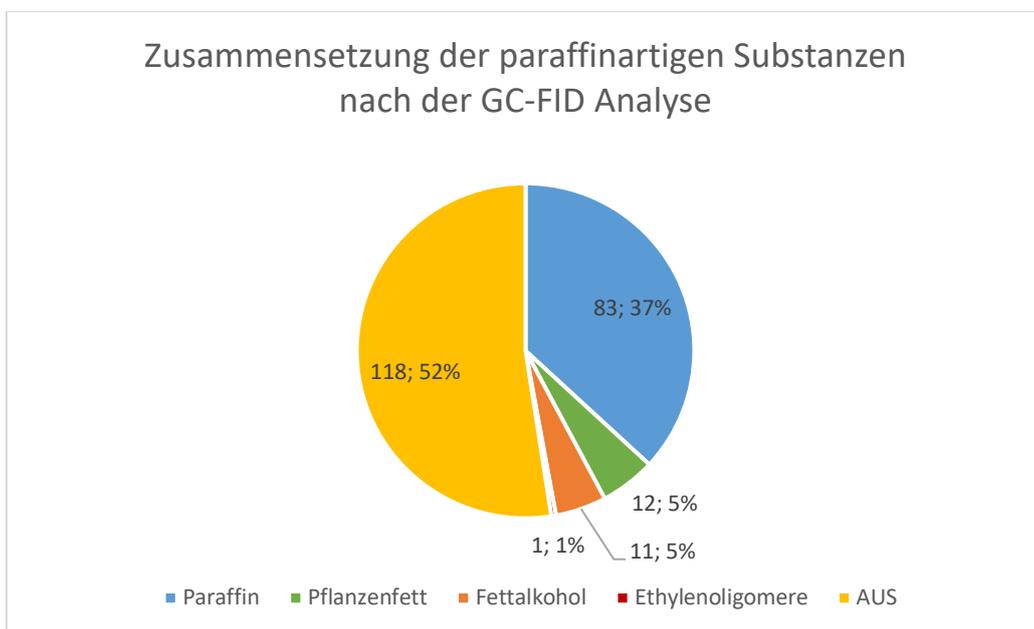


Abbildung 34: Zusammensetzung der paraffinartigen Substanzen nach der GC-FID Analyse

Anhand dieser Abbildung ist zu sehen, dass sich die Anzahl der AUS von 63 % auf 52 % reduziert hat. Außerdem konnten 37 % als Paraffin identifiziert werden. Fettalkohole und Pflanzenfette machen jeweils 5 % der paraffinartigen Substanzen aus und Ethylenoligomere lediglich weniger als 1 %.

Außerdem konnte die Übersicht der paraffinartigen Substanzen in der Nordsee nach der GC-FID Analyse verbessert werden, welche in Abbildung 35 zu sehen ist.

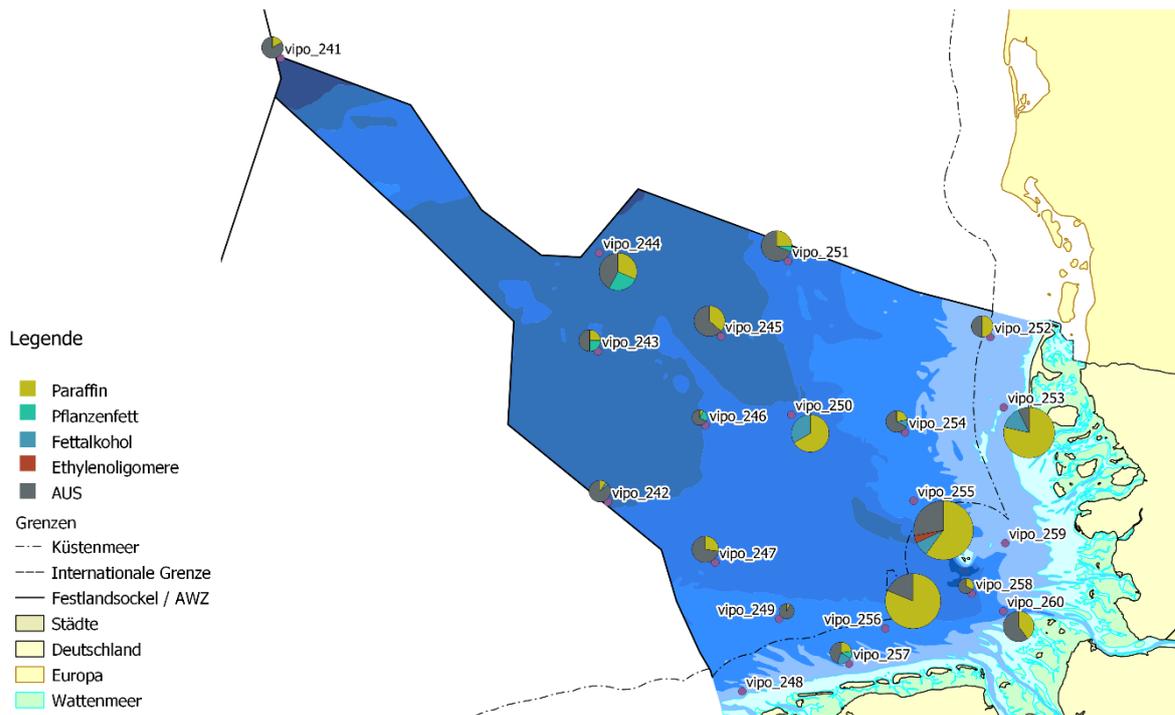


Abbildung 35: Übersicht der paraffinartigen Substanzen in der Nordsee nach der GC-FID Analyse

Weiterhin ist zu sehen, dass küstennah mehr Paraffine aufgefunden werden konnten. Ebenfalls ist zu erkennen, dass die Pflanzenfette ausschließlich tiefer in der AWZ vorhanden waren.

Auf die Darstellung der Ostsee wird weiterhin verzichtet, da die Datenlage für diese Darstellung zu gering ist.

4.4 Re-Analyse und Aktualisierung der Datenbanken

Die durch die GC-FID Analyse nachgewiesenen Substanzen konnten anschließend in der FTIR-Datenbank entsprechend zugeordnet werden. Dies dient dazu die Datenbanken für künftige Messungen zu erweitern und vorhandene Messungen Reanalysieren zu können.

Mithilfe der Reanalyse wurden sämtliche FTIR-Messungen der AUS geprüft, um zu schauen, ob Probeneinzelteile, welche nicht mit dem FID vermessen wurden bessere Übereinstimmungen erzielen durch die erweiterten Datenbanken.

Allerdings hat die Rückanalyse keine genügende Verbesserung der Übereinstimmungen gezeigt, wodurch die übrigen AUS in dieser Bachelorarbeit nicht weiter identifiziert werden konnten.

4.5 Gesamtüberblick der AWZ in der Nordsee

Mithilfe der verschiedenen genutzten Messtechniken konnte der Bestand der verschiedenen persistenten Floater in der deutschen Nord- und Ostsee analysiert und identifiziert werden. Betrachtet man alle Ergebnisse der kunststoffartigen und paraffinartigen Substanzen konnte folgender Gesamtüberblick gewonnen werden, welcher in Abbildung 36 dargestellt ist.

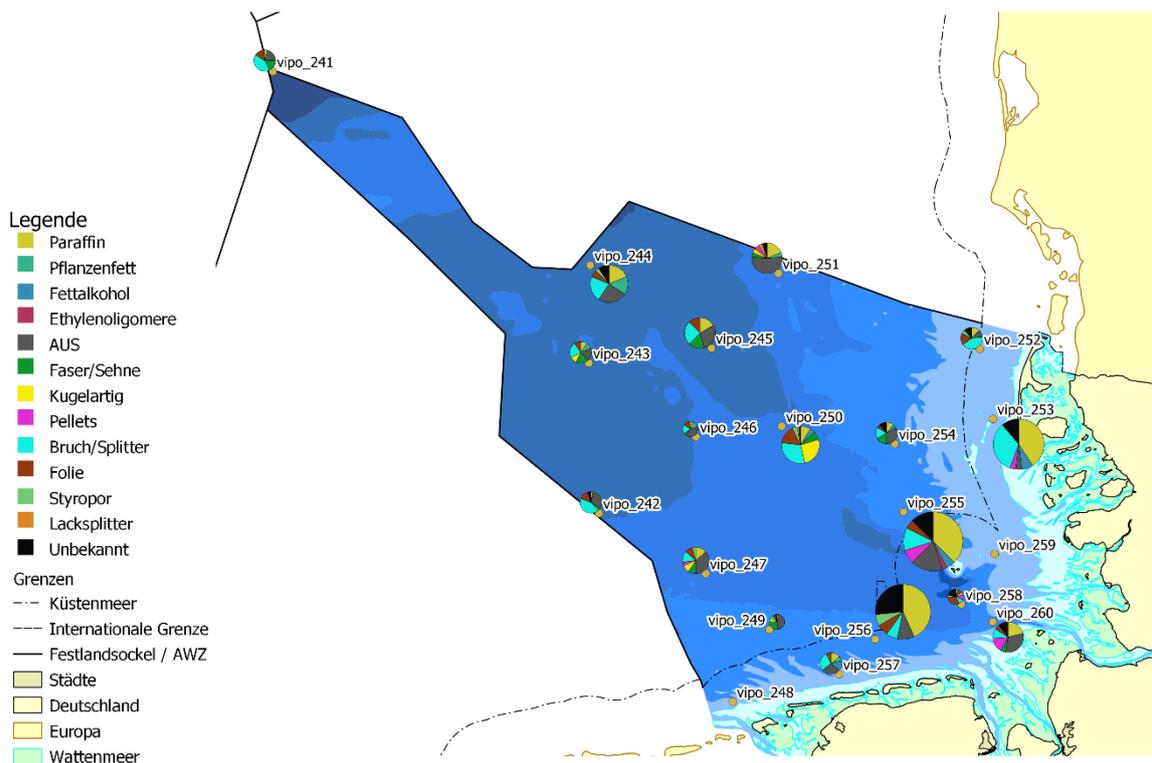


Abbildung 36: Gesamtüberblick der gesamten Substanzen in der Nordsee

In dieser Abbildung ist die gesamte Verteilung aller analysierten Substanzen in der Nordsee dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Verteilung der persistenten Floater sehr vielfältig ist. Dennoch ist der Anteil der AUS nach der Analyse mittels GC-FID weiterhin hoch, wodurch weiterhin keine genaue Zusammensetzung der persistenten Floater dargestellt werden konnte.

Auf die Darstellung der Ostsee wird weiterhin verzichtet aufgrund der sehr geringen Datenlage.

5. Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Bachelorarbeit wurde untersucht, welche verschiedenen persistenten Floater im Jahr 2022 in der Nord- und Ostsee vorzufinden waren und wie sich diese über die beiden Gewässer verteilt haben.

Die Identifizierung der paraffinartigen Substanzen erfolgte mittels FTIR-Spektroskopie und GC-FID Analysen und wurde anschließend vor dem Hintergrund der MARPOL Annex II-Regelung betrachtet.

Die Ergebnisse der aktuellen Arbeit zeigen, dass auch nach der Verschärfung der Einleitbedingungen persistente Floater in weiten Teilen der Nord- und Ostsee vorkommen.

Vergleicht man die Nord- und die Ostsee, lassen die Ergebnisse den Schluss zu, dass die Nordsee deutlich stärker verschmutzt ist als die Ostsee. Die Verteilung der persistenten Floater ist dabei sehr divers. Neben den Kunststoffen und Paraffinen konnten Pflanzenfette identifiziert werden, welche unter dieselben Regularien der MARPOL fallen, wie das Paraffin.

Außerdem wurden Fettalkohole und Ethylenoligomere aufgefunden, welche nicht im Annex II der MARPOL reguliert werden, obwohl diese ähnliche Substanzeigenschaften aufweisen. Aus diesem Grund wird von Schweden und Deutschland empfohlen, diese Substanzen in die MARPOL Annex II-Regelung aufzunehmen (International maritime Organization, 2024).

Desweiteren gibt es viele AUS, welche im Rahmen dieser Bachelorarbeit nicht identifiziert werden konnten.

Die Analyse persistenter Floater mittels FTIR-Spektroskopie eignet sich gut zur schnellen Analyse, jedoch nur wenn die Datenbanken viele Referenzsubstanzen enthalten. Durch gut ausgestattete Datenbanken kann die Anzahl der AUS weiter minimiert werden. Aus diesem Grund besteht weiterhin ein hoher Bedarf an Untersuchungen zur Erweiterung der Datenbanken.

Da in dieser Bachelorarbeit nur ein kleiner Teil der AUS mittels der GC-FID Analyse identifiziert werden konnte, empfiehlt es sich als nachfolgenden Schritt die weitreichendere GC-MS Analyse in die Methodik einzuführen. Eine GC-MS Analyse ist am Beispiel von Betulin im Anhang Abschnitt 7.7 beigefügt.

Mithilfe der GC-MS Analyse kann die Anzahl der AUS weiterhin stärker minimiert werden, wodurch identifizierte Substanzen anschließend in die Datenbanken zurückgeführt werden können. Die Vervollständigung selbsterstellter Datenbanken ist auf Grund mangelnder kommerziellen Datenbanken für die Analyse sichtbarer Verschmutzungen von hoher Bedeutung für den Meeresschutz.

6. Literaturverzeichnis

BMUV, 2018. *Zustand der deutschen Nordseegewässer 2018*. [Online]

Available at: <https://mitglieder.meeresschutz.info/de/berichte/zustandsbewertungen-art8-10.html>

[Zugriff am 19 August 2024].

BSH, 2019. *Verhütung der Verschmutzung durch Schiffe Abfallbeseitigung an Bord Vorschriften gemäß revidierter Anlage V von MARPOL 73/78 „Regeln zur Verhütung der Verschmutzung durch Schiffsmüll“ Merkblatt zur Anwendung von Regel 10 Abs. 1*.

[Online]

Available at:

[https://www.bsh.de/DE/THEMEN/Schifffahrt/Umwelt und Schifffahrt/MARPOL/ Module/Akkordeon/Anlage 5/Merkblatt nach See-UmweltverhaltensVO.pdf? blob=publicationFile&v=2](https://www.bsh.de/DE/THEMEN/Schifffahrt/Umwelt%20und%20Schifffahrt/MARPOL/Module/Akkordeon/Anlage%205/Merkblatt%20nach%20See-UmweltverhaltensVO.pdf?blob=publicationFile&v=2)

[Zugriff am 22 Mai 2024].

BSH, 2022. *BSH : Paraffine und andere persistente aufschwimmende Stoffe in der deutschen Nord- und Ostsee*. [Online]

Available at:

[https://www.bsh.de/DE/PUBLIKATIONEN/ Anlagen/Downloads/Projekte/Final-Reports/PIMOPA Abschlussbericht.pdf? blob=publicationFile&v=3](https://www.bsh.de/DE/PUBLIKATIONEN/Anlagen/Downloads/Projekte/Final-Reports/PIMOPA_Abschlussbericht.pdf?blob=publicationFile&v=3)

[Zugriff am 24 März 2023].

BSH, n.D.. *Schadstoffe - Chemikalien in der Meeresumwelt*. [Online]

Available at:

https://www.bsh.de/DE/THEMEN/Meeresumwelt/Schadstoffe/schadstoffe_node.html

[Zugriff am 29 Mai 2024].

Bundesinstitut für Risikobewertung, 2019. *Mikroplastik: Fakten, Forschung und offene Fragen*. [Online]

Available at:

https://www.bfr.bund.de/de/mikroplastik_fakten_forschung_und_offene_fragen-192185.html

[Zugriff am 22 Mai 2024].

Cammann, K., 2001. *Instrumentelle Analytische Chemie*. 1. Auflage Hrsg. Heidelberg: Spektrum.

Europäische Union, 2008. *RICHTLINIE 2008/56/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 17. Juni 2008 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Meeresumwelt (Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie)*. [Online]

Available at: [https://eur-](https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:164:0019:0040:DE:PDF)

[lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:164:0019:0040:DE:PDF](https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:164:0019:0040:DE:PDF)

[Zugriff am 22 Mai 2024].

Fent, K., 2013. *Ökotoxikologie: Umweltchemie - Toxikologie - Ökologie*. 4. Auflage Hrsg. Stuttgart: Thieme Verlag.

Fitz, N. & Fleet, D. M., 2017. *Untersuchung zur Präferenz von Paraffinwachs in der Meeresumwelt mit besonderem Augenmerk auf Strandverschmutzungen*. s.l.:LKN.SH.

Günzler, H. & Heise, H. M., 1996. *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*. 3. neubearbeitete Auflage Hrsg. Weinheim: VCH.

Gey, M. H., 2015. *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik; Biosubstanzen, Trennmethode, Strukturanalytik, Applikationen*. 3. Auflage Hrsg. s.l.:Springer Spektrum.

Gottwald, W. & Wachter, G., 1997. *IR-Spektroskopie für Anwender*. 1. Auflage Hrsg. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH.

HELCOM, 2021. *Baltic Sea Action Plan*. [Online]
Available at: <https://helcom.fi/wp-content/uploads/2021/10/Baltic-Sea-Action-Plan-2021-update.pdf>
[Zugriff am 12 August 2024].

International maritime organization, 2021. *PROVISIONAL CATEGORIZATION OF LIQUID SUBSTANCES IN ACCORDANCE WITH MARPOL ANNEX II AND THE IBC CODE*. [Online]
Available at:
<https://wwwcdn.imo.org/localresources/en/OurWork/Environment/Documents/MEPC2-Circ27.pdf>
[Zugriff am 7 August 2024].

International maritime Organization, 2024. *Revision of carriage requirements for products meeting the criteria of persistent*, s.l.: International maritime Organization.

Joseph B. Lambert, S. G. H. F. S. D. A. L., 2012. *Spektroskopie - Strukturaufklärung in der Organischen Chemie*. 2. aktualisierte Auflage Hrsg. München: Pearson.

Karlsruher Institut für Technologie, n.D.. *Theorie der FT-IR Spektroskopie*. [Online]
Available at: https://www.ffb.kit.edu/download/CD-FFB_IMK_Ber._Nr._137_Theorie_der_FT-IR_Spektroskopie.pdf
[Zugriff am 14 Mai 2024].

MARPOL, 2021. *Überarbeitete Anlage II von MARPOL 73/78 Regeln zur Überwachung der Verschmutzung durch als Massengut beförderte schädliche flüssige Stoffe*. [Online]
Available at: https://www.umwelt-online.de/regelwerk/gefahr.gut/see/marpol/mp_ges.htm
[Zugriff am 31 Juli 2024].

OSPAR, n.D.. *BE3 - Monitoring of plastic particles in stomachs of fulmars*. [Online]
Available at: <https://oap.ospar.org/en/ospar-monitoring-programmes/cemp/cemp-appendices/theme-b-biodiversity-and-ecosystems/theme-b-eiha/be3-monitoring-plastic-particles-stomachs-seabirds/>
[Zugriff am 22 Mai 2024].

Papula, L., 2017. *Mathematische Formelsammlung Für Ingenieure und Naturwissenschaftler*. 12. Auflage Hrsg. Wiesbaden: Springer Vieweg.

Plastics Europe, 2023. *Aktuelle Zahlen zur Kunststoffproduktion*. [Online]
Available at: <https://plasticseurope.org/de/2023/10/19/aktuelle-zahlen-zur->

kunststoffproduktion/

[Zugriff am 29 August 2024].

Schutzstation Wattenmeer, n.d.. *Schutzstation-Wattenmeer: Paraffin im Meer*. [Online]

Available at: https://www.schutzstation-wattenmeer.de/fileadmin/schutzstation/dokumente/Positionen/Paraffin-final_end.pdf

[Zugriff am 21 März 2024].

Spektrum, n.D.. *Betulin*. [Online]

Available at: <https://www.spektrum.de/lexikon/biochemie/betulin/772>

[Zugriff am 12 August 2024].

Statistisches Bundesamt, 2023. *Statistischer Bericht - Seeverkehrsstatistik - Januar 2023*.

[Online]

Available at: <https://www.destatis.de/DE/Themen/Branchen-Unternehmen/Transport-Verkehr/Gueterverkehr/Publikationen/Downloads-Schifffahrt/statistischer-bericht-seeschifffahrt-2080500231015.html>

[Zugriff am 12 August 2024].

UEG, 2014. *Verschmutzung von Nord- und Ostsee durch Paraffin*; *bfr.bund.de*. [Online]

Available at: <https://www.bfr.bund.de/cm/343/verschmutzung-von-nord-und-ostsee-durch-paraffin.pdf>

[Zugriff am 14 März 2024].

Umweltbundesamt, 2015. *Umweltbundesamt: Meeresschutzrecht*. [Online]

Available at:

<https://www.umweltbundesamt.de/themen/wasser/wasserrecht/meeresschutzrecht#international-es-meeresschutzrecht>

[Zugriff am 27 März 2024].

Umweltbundesamt, 2017. *Fakten Meeresmüll deutsche Nord- und Ostsee*. [Online]

Available at:

https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/2546/dokumente/uba_factsheet_meeresmuell.pdf

[Zugriff am 3 Mai 2024].

Umweltbundesamt, 2017. *Umweltbundesamt: Auch deutsche Meere leiden unter Plastikmüll*. [Online]

Available at: <https://www.umweltbundesamt.de/themen/auch-deutsche-meere-leiden-unter-plastikmuell>

[Zugriff am 3 Mai 2023].

Umweltbundesamt, 2018. *Deutsche Nord- und Ostsee sind nicht in gutem Zustand Probleme vor allem durch Landwirtschaft, Fischerei und Meeresmüll*. [Online]

Available at: <https://www.umweltbundesamt.de/presse/pressemitteilungen/deutsche-nord-ostsee-sind-nicht-in-gutem-zustand>

[Zugriff am 28 Mai 2024].

Umweltbundesamt, 2019. *Umweltbundesamt: Kunststoffe in der Umwelt*. [Online]

Available at:

<https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1410/publikationen/190>

515_uba_fb_kunststoffe_bf.pdf

[Zugriff am 3 Mai 2024].

Umweltbundesamt, 2024. *Seeschifffahrt*. [Online]

Available at:

<https://www.umweltbundesamt.de/themen/wasser/gewaesser/meere/nutzung-belastungen/schifffahrt#fakten-zur-seeschifffahrt-und-zu-ihren-auswirkungen-auf-die-umwelt>

[Zugriff am 30 Juli 2024].

Weniger ist Meer, n.D.. *Manta-Trawl*. [Online]

Available at: <https://weniger-ist-meer.com/manta-trawl/>

[Zugriff am 14 Mai 2024].

7. Anhang

7.1 Probenahme

Die Beprobung der Meeresoberfläche auf persistente Floater geschieht in Form mehrerer Schleppfahrten auf der Nordsee verteilt, während der regulären Monitoringfahrten zwischen den etablierten Probenahmestationen des BSH in der Nord- und Ostsee (BSH, 2022).

Die Beprobung geschieht mithilfe eines vom BSH selbstentwickelten Schleppsystems, welches seitlich neben dem Schiff geschleppt wird, siehe Abbildung 37 (BSH, 2022).

Als Schleppgerät wird eine Fender-Konstruktion mit angehängtem Neuston Netz verwendet, welches nach dem „Manta Trawl“ Prinzip funktioniert (BSH, 2022).



Abbildung 37: Schleppsystem in Nutzung (Foto: I. Weinberg, 2014)

Der „Manta Trawl“ ist ein Fanggerät, um Mikroplastik aus den Oberflächengewässern nachzuweisen (Weniger ist Meer, n.D.). Dabei handelt es sich um einen Holzrahmen mit zwei Flügeln, an das ein feinmaschiges Netz zur Probenahme angehängt wird. Während das Schleppgerät durch das Wasser gezogen wird, durchströmen mehrere 100 Liter Wasser das Netz und sämtliche aufschwimmenden Partikel gelangen über das Netz in das konisch zulaufende Ende, auch Köcher genannt, welcher in Abbildung 38 zu sehen ist (Weniger ist Meer, n.D.).

Das angehängte Neuston Netz, welches bei der Probenahme vom BSH verwendet wird, wird häufig für die Probenahme von Plankton verwendet und hat



Abbildung 38: Köcher mit Probe (Foto: B. Brockmeyer, 2014)

eine Maschenweite von 405 μm . Jedoch kann dies auch für die Beprobung der Meeresoberfläche nach persistenten Floatern verwendet werden (BSH, 2022).

Bei der Nutzung des Schleppsystems ist auf verschiedene Rahmenbedingungen zu achten:

- Die Beprobung erfolgt auf möglichst ungestörten Wasseroberflächen, daher wird diese nicht durch die vom Schiff verursachten Verwirbelungen gezogen
- Die Schleppgeschwindigkeit beträgt 4 Knoten auf der Wasseroberfläche, um mechanische Belastungen zu minimieren
- Die Schleppdauer beträgt 30 Minuten
- Die Probe aus dem Netz wird händisch sortiert und von Tang und Quallen befreit

Es ist zu erwähnen, dass das Schleppsystem auf eine ruhige See mit wenig Wind angewiesen ist (BSH, 2022). Daher ist es nicht möglich vergleichende Schleppfahrten zu unternehmen, da die Monitoring Fahrten jedes Mal nach Wetterlagen angepasst werden. Dadurch geschehen diese Probenahmen nach Machbarkeit und die genommenen Proben sind als Stichproben zu betrachten (BSH, 2022).

7.2 Leitfaden Messung mittels FTIR-Spektroskopie

Gerätevorbereitung:

- Laptop an die Stromversorgung anschließen
- Cary630 mittels USB an PC anschließen
- Plexiglasabdeckung entfernen
- Laserabdeckung am Cary630 entfernen
- Abdeckplatte des Probennehmers (ATR) entfernen
- Probennehmer an Cary630 anbringen
- PC hochfahren
- PC Log-In mit Benutzername und Passwort

Softwarehandhabung:

- Software MicroLab PC öffnen
- Log-In mit Benutzername und Passwort
- Hauptmenü „Home“ öffnet sich, siehe Abbildung 39

Gerätestatus überprüfen:

- ATR Kopf zum Probenteller drehen
- Wenn das Gerät betriebsbereit ist, blinkt die Statusleuchte grün und zeigt „ready“ an

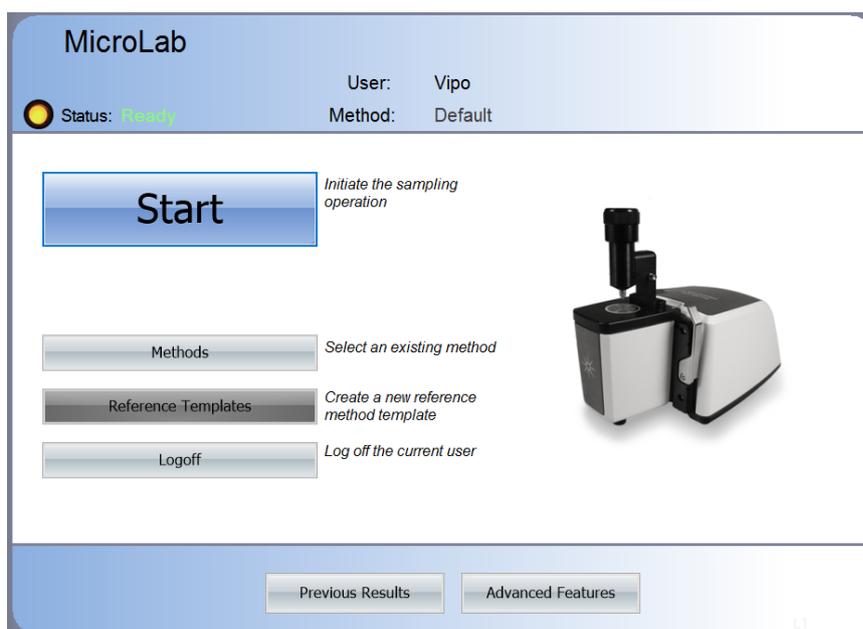


Abbildung 39: Hauptmenü MicroLab, Eigene Darstellung

- Über Methode wird die Methode „BA_Leonie_1“ ausgewählt und mittels „Activate“ bestätigt
- Zurück im Hauptmenü: wird über „Advanced Features“ der Laser überprüft
- „Diagnostics“ klicken, siehe Abbildung 40

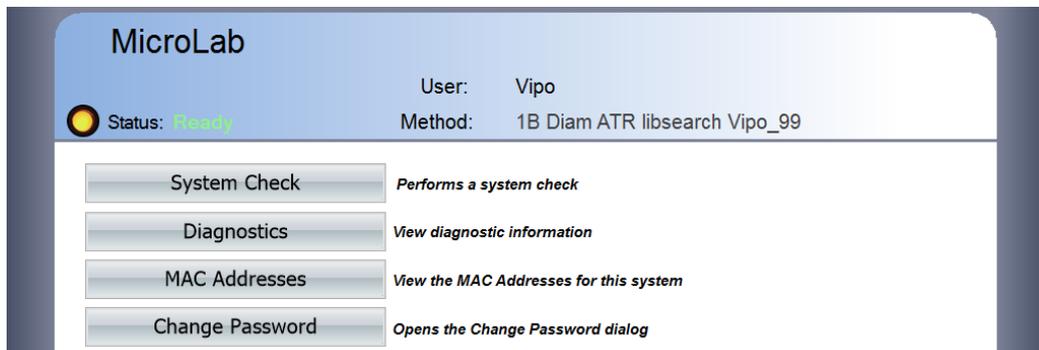


Abbildung 40: Laser Überprüfung, Eigene Darstellung

- Über „Gain Adjust“ die Signalverstärkung überprüfen, siehe Abbildung 41
 - Für den ATR sollte der Gain bei 218 liegen
 - Falls die „Energie“-Anzeige nicht grün wird, muss nach Absprache mit dem Geräteverantwortlichen der Wert verändert werden.
 - Werte für „Energy“, „Gain“, „Source“ und „Laser“ ins beiliegende Dokumentationsblatt übertragen
 - über „Home“ zurück ins Anfangsmenü

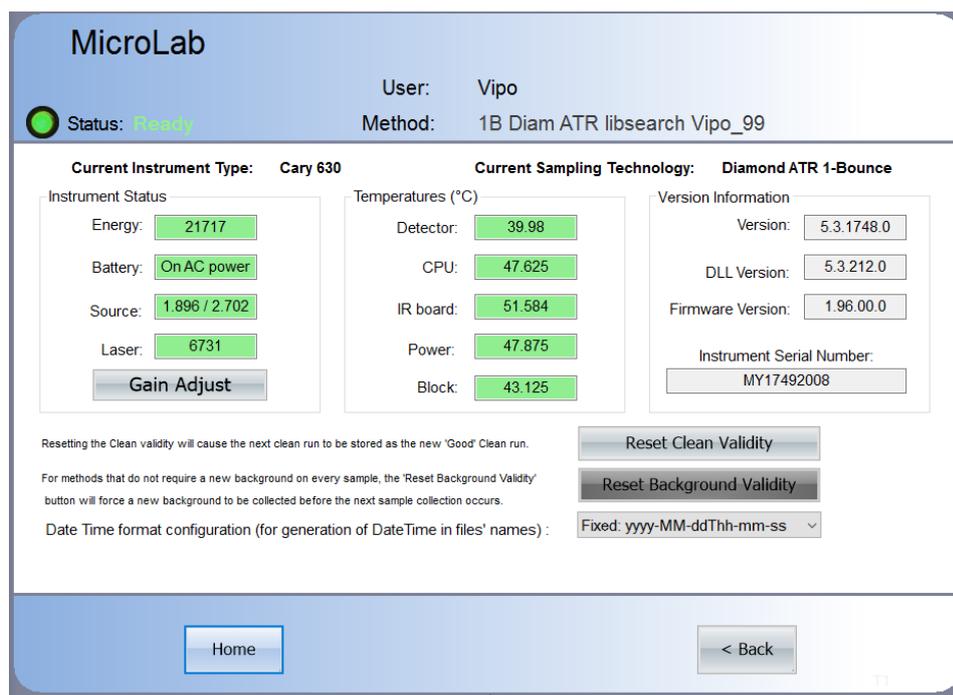


Abbildung 41: Signalverstärkung Überprüfung, Eigene Darstellung

Messung starten:

- Im Hauptmenü, über „Start“ die Messung beginnen
- Stempel und Probenteller säubern, siehe Abbildung 42
 - Mit fusselfreien Tüchern und einem Lösemittel z.B. *n*-Hexan die Flächen putzen
 - Der Untergrund wird nach dem Klicken von „Next“ gemessen

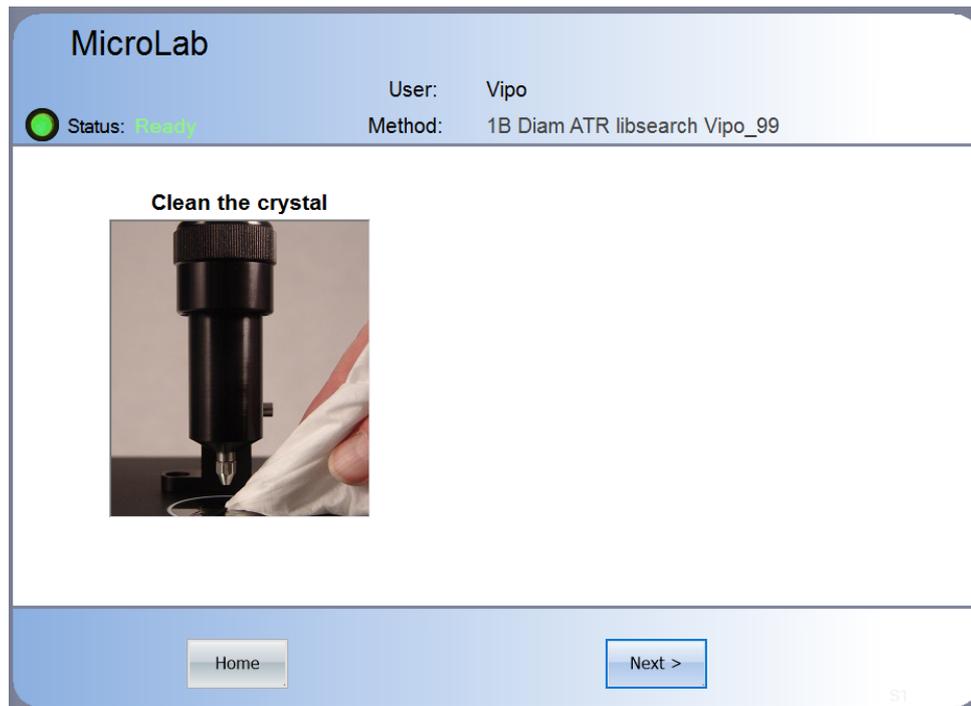


Abbildung 42: Flächenreinigung, Eigene Darstellung

- Probe auf den Probenteller auftragen, siehe Abbildung 43
 - Platzierung unter dem Stempel in Messposition
 - Rutschkupplung bis zum Durchdrehen runterschrauben und geringfügig weiterdrehen
 - Die Messung mit „Next“ starten

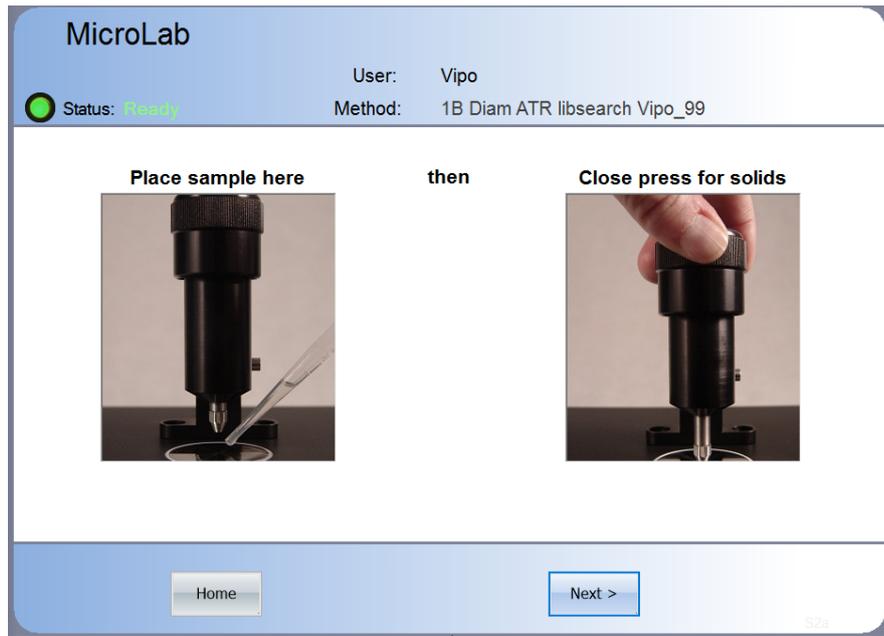


Abbildung 43: Probe platzieren, Eigene Darstellung

- Ansicht wechselt automatisch, siehe Abbildung 44
 - Sample ID: ViPo_XX_PP eintragen
 - XX: Vipo-Nummer
 - PP: Probennummer
 - z.B. ViPo_241_01
- Anpressdruck überprüfen
- Messung starten

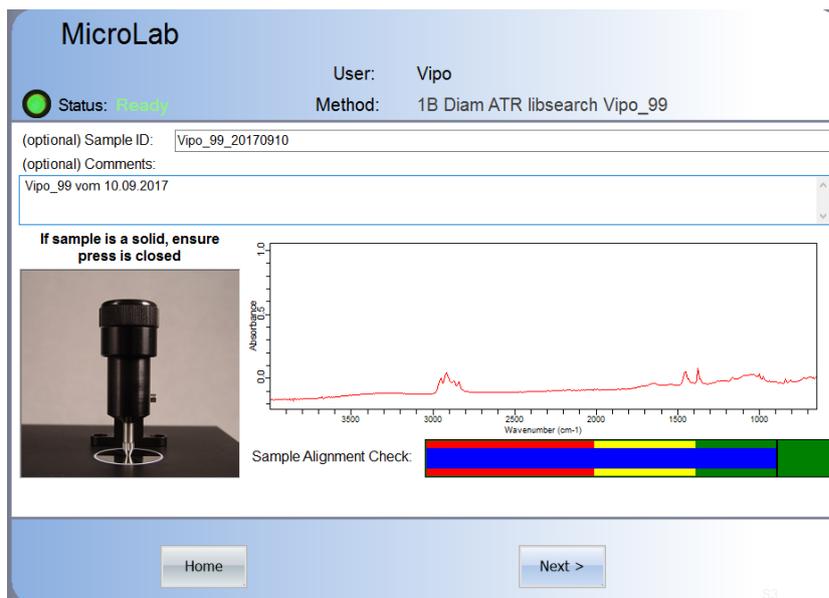


Abbildung 44: Probenmessung, Eigene Darstellung

- Nachdem die Probe aufgezeichnet wurde, wechselt die Ansicht automatisch zu Abbildung 45

MicroLab

User: Vipo
Method: 1B Diam ATR libsearch Vipo_99

Status: Ready

Results:

Quality	Library	CAS#	Name
0.83973	Agilent Elastomer Oring and Seal Handheld ATR Library (518)		EPDM03 PP TFE diebe large O ring thin 01
0.83936	Agilent Elastomer Oring and Seal Handheld ATR Library (27)		Butyl 618339 Run#4
0.83699	Agilent Elastomer Oring and Seal Handheld ATR Library (519)		EPDM03 PP TFE diebe large O ring thin 02
0.83377	Agilent Elastomer Oring and Seal Handheld ATR Library (521)		EPDM03 PP TFE diebe large O ring thin 04
0.82721	Agilent Elastomer Oring and Seal Handheld ATR Library (28)		Butyl 618339 Run#5
0.82518	Agilent Elastomer Oring and Seal Handheld ATR Library (61)		EPDM 2X60-3mm Gasket Run#3
0.82467	Agilent Elastomer Oring and Seal Handheld ATR Library (26)		Butyl 618339 Run#3
0.82426	Agilent Elastomer Oring and Seal Handheld ATR Library (526)		EPDM03 PP TFE diebe large O ring thin 09
0.82345	Agilent Elastomer Oring and Seal Handheld ATR Library (463)		Viton 618344 Run#3
0.82216	Agilent Elastomer Oring and Seal Handheld ATR Library (510)		EPDM03 PP TFE diebe large O ring thick 04

Home Data Handling Details Params Done

Abbildung 45: Probenmessung beenden, Eigene Darstellung

- Messung mit „Done“ abschließen
- Ein Bericht wird automatisch als pdf abgespeichert
- Probe vom Probensteller entfernen und mit Lösemittel reinigen
- Nächste Messung starten

Messtag beenden:

- Programm „MicroLap PC“ über „X“ oben rechts schließen
- Mit „ok“ bestätigen
- Windows herunterfahren
- Cary630 USB-Verbindung vom PC trennen
- Laptop von der Stromversorgung trennen
- Probennehmer vom Cary630 entfernen
- Laserabdeckung am Cary630 anbringen
- Plexiglasabdeckung nach vorne schieben
- Laptop und Probennehmer wegpacken

7.3 Lösungsmittel Versuch

Für die Messung mittels GC-FID wurden zunächst 20 Proben mit n-Hexan gelöst. Jedoch stellte sich heraus, dass die Proben im Ultraschallbad nicht vollständig gelöst werden konnten. Darüber hinaus war ebenfalls zu erkennen, dass bei der Auswertung mittels OpenChrom sehr kleine Ausschläge im Chromatogramm dargestellt wurden, welche nicht ausreichend waren, um eine Substanz identifizieren zu können.

Daraufhin wurden die nächsten 5 Proben mit Aceton gelöst, um herauszufinden, ob sich paraffinartige Substanzen besser in polaren Lösemitteln lösen.

Es stellte sich heraus, dass sich die Proben augenscheinlich im Aceton besser lösen ließen. Dennoch konnten nicht bei allen Proben stärkere Ausschläge in den Chromatogrammen festgestellt werden.

Zur Ermittlung des geeignetsten Lösemittels wurde ein Referenzparaffin in zwei verschiedenen Vials gelöst. In einem Vial wurde das Referenzparaffin mit n-Hexan gelöst, während in dem anderen Vial das Referenzparaffin mit Aceton gelöst wurde. Es stellte sich heraus, dass sich das Referenzparaffin mit beiden Lösemitteln lösen ließ. Jedoch nahm die Probe im Vial mit Aceton eine trübe Farbe an, siehe Abbildung 46.

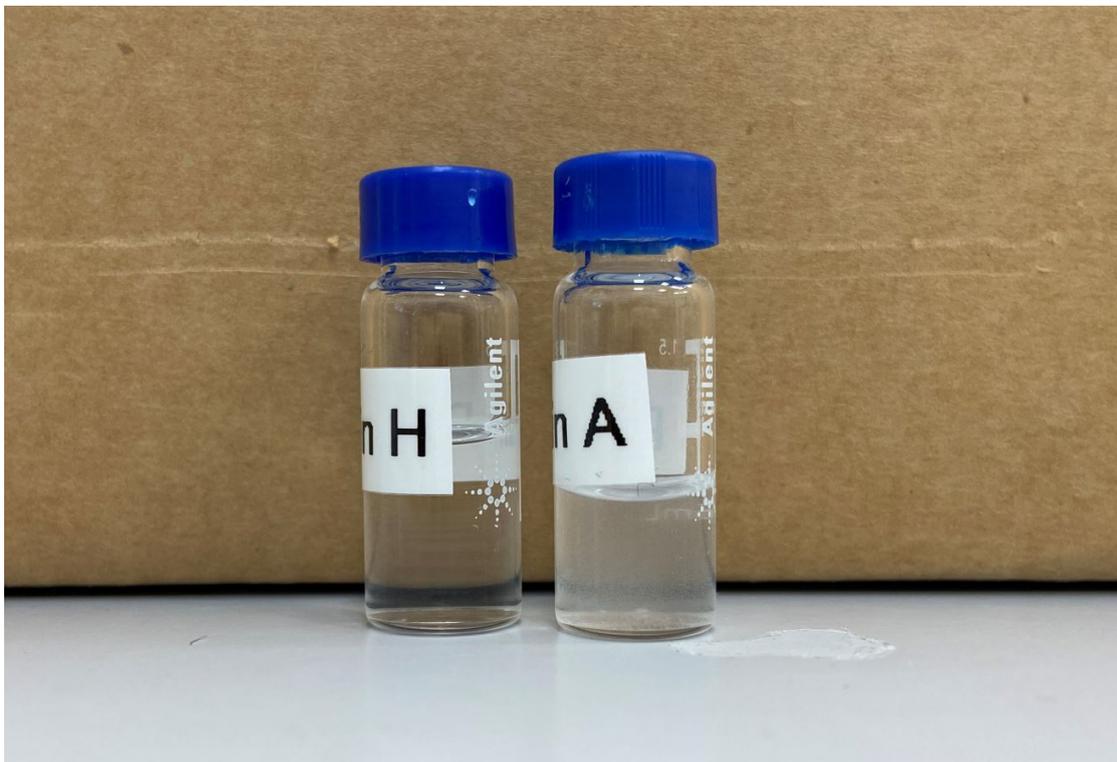


Abbildung 46: Referenzparaffin im Aceton und Hexan Vergleich, Eigene Darstellung

Die Auswertung im Chromatogramm zeigte, dass sich das Referenzparaffin sowohl in n-Hexan als auch in Aceton vergleichsweise ähnlich gut lösen ließ, siehe Abbildung 47.

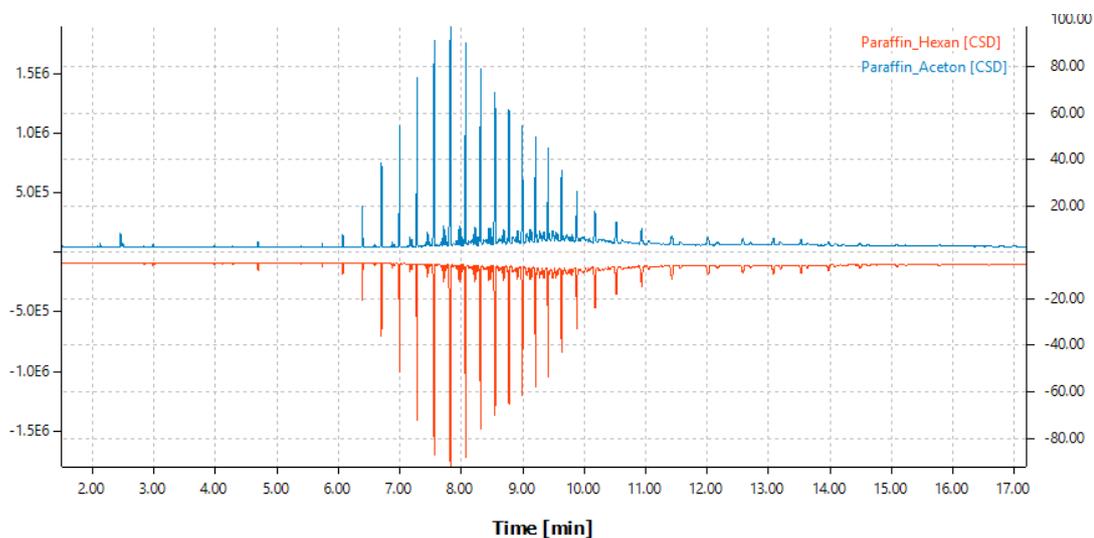


Abbildung 47: Vergleich Auswertung des Referenzparaffin in n-Hexan und Aceton, Eigene Darstellung

Somit wurde sich für eine 50:50 Mischung aus n-Hexan und Aceton entschieden, um möglichst viele paraffinartigen Substanzen lösen zu können.

7.4 GC-FID Parameter

Im Folgenden sind die GC-FID Parameter von dem Ofen Programm, Injektionsvolumen und die Trennsäule, welche für die Messungen verwendet wurde, aufgelistet.

Ofen Programm

40 °C for 0.458 min

#1 then 29 °C/min to 300 °C for 2.5 min

#2 then 15 °C/min to 325 °C for 3.6 min

Run Time 17.19 min

Trennsäule

J&W 127-5012: 1

DB-5

325 °C: 10m x 100 µm x 0.1 µm

Injektionsvolumen

0.5 µl

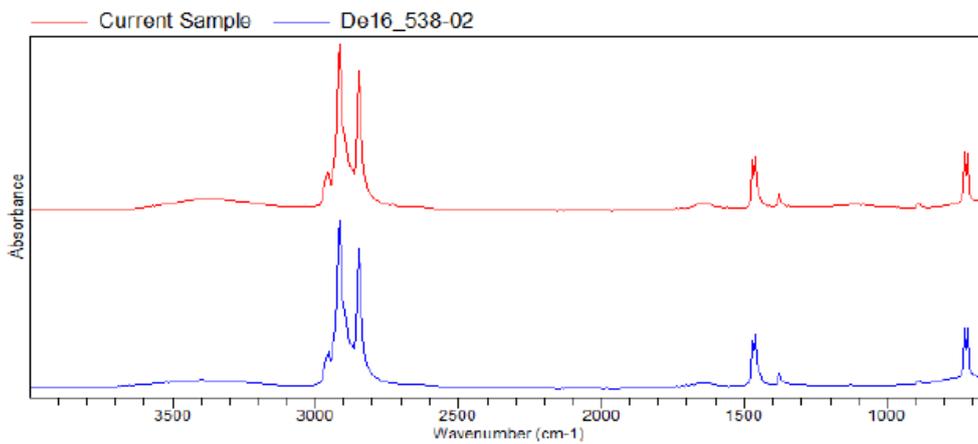
7.5 FTIR-Bericht

Im Folgenden ein FTIR-Bericht am Beispiel des Paraffinwachs vipo_246_4.



Sample ID: vipo_246_4
 Sample Scans: 32
 Background Scans: 32
 Resolution: 4
 System Status: Good
 File
 Location: C:\Users\Public\Documents\Agilent\MicroLab\Results\BA_Leonie\FileLocationvipo_246_4_2024-04-16T11-50-55.a2r

Method Name: BA_Leonie_1
 User: admin
 Date/Time: 04/16/2024 11:50:55 AM
 Range: 4000 - 650
 Apodization: Happ-Genzel



Quality	Library	CAS#	Name
0.99203	Paraffin ATR (373)		De16_538-02
0.98609	S_Paraffine (74)		De10_1105
0.98496	Paraffin ATR (272)		DE12_57-01
0.98496	S_Intermediate Paraffine (2)		DE12_57-01

4/16/2024 11:50:57 AM

page 1 of 2

0.98464	Paraffin ATR (414)		De16_551-03
---------	--------------------	--	-------------

7.6 Tabelle der gesamten FTIR- und GC-FID Ergebnisse

Tabelle 5: Gesamtübersicht der Ergebnisse der FTIR- und GC-FID Auswertungen

Trawl	Vipo ID	Qual. 1	Treffer 1	Name 1	Qual. 2	Treffer 2	Name 2	Qual. 3	Treffer 3	Name 3	Ergebnis
vipo_2 41	vipo_241_ 01	0.8143 9	S__Paraffine (40)	De10_582	0.8099 8	S__Paraffine (38)	De10_578	0.8028 1	POTRAM514-2 (1045)	EFKA 2526	AUS
vipo_2 41	vipo_241_ 02	0.9508 5	S__Paraffine (52)	De10_971	0.9174 2	Paraffin ATR (352)	DE16_528-02	0.9123 9	S__Intermediate Paraffine (13)	De16_627_2	AUS
vipo_2 41	vipo_241_ 03	0.9248 8	S__Paraffine (52)	De10_971	0.8986 1	S__Paraffine (38)	De10_578	0.8540 6	S__Paraffine (110)	PIM_2020-S-Hoe-19a	AUS
vipo_2 41	vipo_241_ 04	0.9393 4	PODEAM514 -2 (542)	FORMALIN	0.9392 6	PODEAM518-1 (542)	FORMALIN	0.9310 5	PODEAM518-1 (3796)	GLYOXAL 40%	AUS
vipo_2 41	vipo_241_ 05	0.8905	S__Paraffine (53)	De10_972	0.8878 2	S__Paraffine (115)	PIM_2020-F-JH-11	0.8801 1	S__Paraffine (99)	PIM_2020-F-Hoe-43	AUS
vipo_2 41	vipo_241_ 06	0.8562 7	PODEAM518 -1 (3336)	STYRENEETHYLENE / BUTYLEN E- STYRENE BLOCK COPOLYMER USED FOR ROLLER SKATE BREAK	0.8555 6	POTRAM518-1 (289)	FOR KEEPS SAND	0.8547 9	POTRAM514-2 (289)	FOR KEEPS SAND	AUS
vipo_2 41	vipo_241_ 07	0.9125 6	S__Paraffine (40)	De10_582	0.8975 8	S__Paraffine (38)	De10_578	0.8570 9	S__Paraffine (52)	De10_971	AUS
vipo_2 41	vipo_241_ 09	0.9468	S__Paraffine (52)	De10_971	0.9072 3	S__Intermediate Paraffine (13)	De16_627_2	0.9022 2	S__Fettalkohole (4)	PIM_2021-F-Ba-02	AUS
vipo_2 41	vipo_241_ 10	0.9144	S__Paraffine (52)	De10_971	0.9069 1	S__Intermediate Paraffine (13)	De16_627_2	0.8894 3	Paraffin ATR (352)	DE16_528-02	AUS
vipo_2 41	vipo_241_ 11	0.9677	S__Paraffine (68)	De10_1079	0.9675 8	S__Paraffine (39)	De10_579	0.9578 1	S__Intermediate Paraffine (11)	De16_610_2	Paraffin
vipo_2 41	vipo_241_ 13	0.9617 9	Paraffin ATR (381)	De16_541-01	0.9523 7	Paraffin ATR (321)	DE16_513-01	0.9506 5	Paraffin ATR (384)	De16_541-03	Paraffin

vipo_2 41	vipo_241_ 14	0.9146 9	S_Intermediat e Paraffine (13)	De16_627_2	0.8981 5	S_Ethylenoligomere (PE) (9)	PIM_2020-F-JH-17- Ethyl	0.8965	S_Ethylenoligomere (PE) (16)	PIM_2020-F-JH-50- Ethyl	AUS
vipo_2 42	vipo_242_ 01	0.8691 9	PODEAM514 -2 (3385)	FUR GOAT BACKSIDE	0.868	PODEAM518-1 (3385)	FUR GOAT BACKSIDE	0.8674 3	PODEAM518-1 (2785)	POLYAMIDE	AUS
vipo_2 42	vipo_242_ 02	0.9485 8	Paraffin ATR (394)	De16_545-01	0.9006 5	Paraffin ATR (138)	De14_42-02	0.8936 8	Paraffin ATR (395)	De16_545-02	AUS
vipo_2 42	vipo_242_ 03	0.8447	POTRAM518 -1 (679)	FRANKLIN HYDE GLUE	0.8439 2	POTRAM514-2 (679)	FRANKLIN HYDE GLUE	0.8359 3	Paraffin ATR (131)	De14_36-01	AUS
vipo_2 42	vipo_242_ 04	0.9273 4	Paraffin ATR (275)	DE14_29-01	0.9220 8	S_Pflanzenfette (8)	De16_735	0.9139 7	Paraffin ATR (333)	DE16_521-01	AUS
vipo_2 42	vipo_242_ 06	0.8620 5	S_Paraffine (52)	De10_971	0.8472 9	S_Paraffine (38)	De10_578	0.7920 1	Paraffin ATR (133)	De14_36-03	AUS
vipo_2 42	vipo_242_ 07	0.8636 7	Paraffin ATR (131)	De14_36-01	0.8510 5	Paraffin ATR (133)	De14_36-03	0.8093 3	Paraffin ATR (136)	De14_35-01	AUS
vipo_2 42	vipo_242_ 08	0.8086 3	POTRAM518 -1 (289)	FOR KEEPS SAND	0.8067	POTRAM514-2 (289)	FOR KEEPS SAND	0.8065 8	POTRAM518-1 (367)	SOULMATE MULTI	AUS
vipo_2 42	vipo_242_ 09	0.8361 3	PODEAM514 -2 (4952)	POLY(ANILINESULF ONIC ACID)	0.8359 9	PODEAM518-1 (4952)	POLY(ANILINESULF ONIC ACID)	0.8277	POTRAM518-1 (679)	FRANKLIN HYDE GLUE	AUS
vipo_2 42	vipo_242_ 10	0.8710 7	POTRAM518 -1 (576)	TUNNELWASH	0.8710 2	POTRAM514-2 (576)	TUNNELWASH	0.8223 1	POTRAM518-1 (679)	FRANKLIN HYDE GLUE	AUS
vipo_2 42	vipo_242_ 11	0.8655 1	POTRAM518 -1 (679)	FRANKLIN HYDE GLUE	0.8632 5	POTRAM514-2 (679)	FRANKLIN HYDE GLUE	0.8500 5	POTRAM518-1 (576)	TUNNELWASH	LMBW
vipo_2 42	vipo_242_ 13	0.8864 3	Paraffin ATR (335)	DE16_521-03	0.8823 2	Paraffin ATR (138)	De14_42-02	0.8759 8	Paraffin ATR (135)	De14_35-02	Paraffin+X
vipo_2 42	vipo_242_ 14	0.9679	S_Fettalkoh ole (22)	De16_719	0.9672	S_Fettalkohole (17)	De16_710	0.9662 9	S_Fettalkohole (9)	M342-2021-2125_1B	Fettalkohole
vipo_2 42	vipo_242_ 15	0.9319 5	S_Paraffine (52)	De10_971	0.9019 5	S_Paraffine (38)	De10_578	0.8884 3	S_Paraffine (110)	PIM_2020-S-Hoe-19a	Paraffin
vipo_2 42	vipo_242_ 16	0.7975 2	S_Paraffine (38)	De10_578	0.7543 6	S_Schmierstoffe (37)	DE10_2876	0.7422 3	POTRAM514-2 (2065)	AEROSOL 501	LMBW

vipo_2 42	vipo_242_ 18	0.8178	Paraffin ATR (131)	De14_36-01	0.8070 9	POTRAM514-2 (679)	FRANKLIN HYDE GLUE	0.8070 6	POTRAM518-1 (679)	FRANKLIN HYDE GLUE	AUS
vipo_2 42	vipo_242_ 20	0.9026 1	S__Paraffine (52)	De10_971	0.8836 4	S__Paraffine (38)	De10_578	0.8235 7	PODEAM518-1 (2855)	POLYETHYLENE PLASTICIZED #2	AUS
vipo_2 42	vipo_242_ 21	0.8182 8	PODEAM514 -2 (2292)	BLEOMYCIN SULFATE	0.8182 4	PODEAM518-1 (2292)	BLEOMYCIN SULFATE	0.8150 3	POTRAM518-1 (2471)	VINEX 1003	AUS
vipo_2 42	vipo_242_ 22	0.9826	Paraffin ATR (421)	De16_554-01	0.9815 8	Paraffin ATR (353)	DE16_528-03	0.9814 5	S__Paraffine (45)	De10_901	Paraffin
vipo_2 42	vipo_242_ 23	0.9900 1	S__Paraffine (24)	De10_188	0.9891 5	Paraffin ATR (301)	DE16_504-02	0.9882 9	Paraffin ATR (421)	De16_554-01	Paraffin
vipo_2 42	vipo_242_ 24	0.8422 6	S__Paraffine (38)	De10_578	0.8352 6	S__Paraffine (52)	De10_97	0.8001	Paraffin ATR (133)	De14_36-03	AUS
vipo_2 42	vipo_242_ 25	0.8384 7	POTRAM514 -2 (1467)	EDAPLAN 482	0.8380 9	POTRAM518-1 (1467)	EDAPLAN 482	0.8111	PODEAM514-2 (3385)	FUR GOAT BACKSIDE	Betulin
vipo_2 43	vipo_243_ 01	0.9323 5	Paraffin ATR (138)	De14_42-02	0.9172 7	Paraffin ATR (105)	De14_41-02	0.9171 7	Paraffin ATR (113)	De14_45-01	AUS
vipo_2 43	vipo_243_ 02	0.9620 2	Paraffin ATR (113)	De14_45-01	0.9577 9	Paraffin ATR (275)	DE14_29-01	0.9559 5	Paraffin ATR (115)	De14_45-03	Paraffin
vipo_2 43	vipo_243_ 03	0.9322 1	Paraffin ATR (113)	De14_45-01	0.9295 7	Paraffin ATR (138)	De14_42-02	0.9289 6	Paraffin ATR (105)	De14_41-02	AUS
vipo_2 43	vipo_243_ 04	0.9424 6	Paraffin ATR (113)	De14_45-01	0.9417 7	Paraffin ATR (138)	De14_42-02	0.9354 7	Paraffin ATR (115)	De14_45-03	AUS
vipo_2 43	vipo_243_ 05	0.9639 3	Paraffin ATR (113)	De14_45-01	0.9583 9	Paraffin ATR (115)	De14_45-03	0.9549 8	Paraffin ATR (277)	DE14_29-03	Paraffin
vipo_2 43	vipo_243_ 31	0.9293 3	PODEAM518 -1 (1646)	CASTOR OIL HYDROGENATED	0.9259 6	PODEAM514-2 (1646)	CASTOR OIL HYDROGENATED	0.9148 2	Paraffin ATR (113)	De14_45-01	AUS
vipo_2 43	vipo_243_ 53	0.9488 3	Paraffin ATR (394)	De16_545-01	0.9469 9	Paraffin ATR (395)	De16_545-02	0.8901 3	PODEAM514-2 (4105)	CA, ZN COMPLEX	Pflanzenfett+X
vipo_2 43	vipo_243_ 76	0.9354 2	PODEAM518 -1 (4105)	CA, ZN COMPLEX	0.9351 8	PODEAM514-2 (4105)	CA, ZN COMPLEX	0.9070 9	Paraffin ATR (105)	De14_41-02	Pflanzenfett+X
vipo_2 44	vipo_244_ 01	0.8612 8	Paraffin ATR (143)	De14_30-01	0.8477 7	Paraffin ATR (134)	De14_35-03	0.8383 9	Paraffin ATR (121)	De14_40-03	AUS

vipo_2 44	vipo_244_ 02	0.7577 4	PODEAM518 -1 (88)	POLYACRYLAMIDE	0.7537	PODEAM514-2 (88)	POLYACRYLAMIDE	0.7522 2	PODEAM514-2 (2903)	MELAMINE-UREA- FORMALDEHYDE RESIN #1	AUS
vipo_2 44	vipo_244_ 03	0.9632 2	Paraffin ATR (141)	De14_29-02	0.9597 8	Paraffin ATR (140)	De14_29-01	0.9588 3	Paraffin ATR (106)	De14_41-01	Paraffin
vipo_2 44	vipo_244_ 04	0.8933 8	PODEAM514 -2 (4978)	COBALT STEARATE	0.8889	PODEAM518-1 (4978)	COBALT STEARATE	0.8639 6	PODEAM514-2 (3862)	NICKEL STEARATE	Pflanzenfett
vipo_2 44	vipo_244_ 05	0.9823 6	Paraffin ATR (114)	De14_45-02	0.9764	Paraffin ATR (128)	De14_37-03	0.9752 4	Paraffin ATR (110)	De14_44-03	Paraffin
vipo_2 44	vipo_244_ 06	0.9789 2	Paraffin ATR (277)	DE14_29-03	0.9785	Paraffin ATR (275)	DE14_29-01	0.9748 1	Paraffin ATR (113)	De14_45-01	Paraffin
vipo_2 44	vipo_244_ 07	0.9278 2	PODEAM518 -1 (1600)	CALCIUM 12- HYDROXYSTEARAT E	0.9275 4	PODEAM514-2 (1600)	CALCIUM 12- HYDROXYSTEARAT E	0.8902 4	PODEAM518-1 (1649)	CALCIUM DIRICINOLEATE	AUS
vipo_2 44	vipo_244_ 08	0.9007 3	PODEAM514 -2 (1649)	CALCIUM DIRICINOLEATE	0.9006 5	PODEAM518-1 (1649)	CALCIUM DIRICINOLEATE	0.8894 1	PODEAM518-1 (1600)	CALCIUM 12- HYDROXYSTEARAT E	AUS
vipo_2 44	vipo_244_ 09	0.8149 3	Paraffin ATR (131)	De14_36-01	0.8030 3	POTRAM518-1 (679)	FRANKLIN HYDE GLUE	0.8024 9	POTRAM514-2 (679)	FRANKLIN HYDE GLUE	AUS
vipo_2 44	vipo_244_ 10	0.9495 9	S_Pflanzenfe tte (2)	De12_56-01	0.9462 5	PODEAM518-1 (723)	NONADECANOIC ACID	0.9456 8	Paraffin ATR (158)	DE12_56-01	Pflanzenfett
vipo_2 44	vipo_244_ 11	0.9916 7	S_Paraffine (68)	De10_1079	0.9886 4	S_Paraffine (39)	De10_579	0.9832 6	S_Paraffine (66)	De10_1077	Paraffin
vipo_2 44	vipo_244_ 12	0.9481 6	S_Paraffine (53)	De10_972	0.9466 3	Paraffin ATR (352)	DE16_528-02	0.9435 8	PODEAM518-1 (2855)	POLYETHYLENE PLASTICIZED #2	Paraffin+X
vipo_2 44	vipo_244_ 13	0.9761 7	Paraffin ATR (129)	De14_37-02	0.9759 2	Paraffin ATR (130)	De14_37-01	0.9742 2	Paraffin ATR (114)	De14_45-02	Paraffin
vipo_2 44	vipo_244_ 14	0.8698	Paraffin ATR (138)	De14_42-02	0.8694 5	PODEAM514-2 (225)	GLYCEROL MONOOLEATE	0.8694 3	Paraffin ATR (333)	DE16_521-01	Pflanzenfett+X
vipo_2 44	vipo_244_ 15	0.8881 3	PODEAM518 -1 (1649)	CALCIUM DIRICINOLEATE	0.8878 5	PODEAM514-2 (1649)	CALCIUM DIRICINOLEATE	0.8319 8	PODEAM514-2 (3862)	NICKEL STEARATE	Pflanzenfett
vipo_2 44	vipo_244_ 16	0.9708 4	PODEAM518 -1 (1600)	CALCIUM 12- HYDROXYSTEARAT E	0.97	PODEAM514-2 (1600)	CALCIUM 12- HYDROXYSTEARAT E	0.9498 1	PODEAM518-1 (1601)	CALCIUM LAURATE	AUS

vipo_2 44	vipo_244_ 17	0.9473 7	Paraffin ATR (105)	De14_41-02	0.9460 1	Paraffin ATR (141)	De14_29-02	0.9459 1	Paraffin ATR (106)	De14_41-01	AUS
vipo_2 44	vipo_244_ 18	0.9116 7	PODEAM518 -1 (1600)	CALCIUM 12- HYDROXYSTEARAT E	0.9113 1	PODEAM514-2 (1600)	CALCIUM 12- HYDROXYSTEARAT E	0.9110 1	PODEAM518-1 (1649)	CALCIUM DIRICINOLEATE	AUS
vipo_2 44	vipo_244_ 19	0.9691 9	S_Pflanzenfe tte (2)	De12_56-01	0.9676 9	Paraffin ATR (158)	DE12_56-01	0.9503 2	Paraffin ATR (159)	DE12_56-02	Pflanzenfett
vipo_2 45	vipo_245_ 01	0.9738 8	Paraffin ATR (128)	De14_37-03	0.9715 7	Paraffin ATR (365)	De16_532-03	0.9701 8	Paraffin ATR (363)	De16_532-01	Paraffin
vipo_2 45	vipo_245_ 02	0.9926 9	Paraffin ATR (363)	De16_532-01	0.9909 4	Paraffin ATR (365)	De16_532-03	0.9789 5	Paraffin ATR (128)	De14_37-03	Paraffin
vipo_2 45	vipo_245_ 03	0.902	Paraffin ATR (135)	De14_35-02	0.8588 1	Paraffin ATR (132)	De14_36-02	0.8373 6	Paraffin ATR (335)	DE16_521-03	AUS
vipo_2 45	vipo_245_ 04	0.9914 3	Paraffin ATR (363)	De16_532-01	0.9897 9	Paraffin ATR (365)	De16_532-03	0.975	Paraffin ATR (128)	De14_37-03	Paraffin
vipo_2 45	vipo_245_ 05	0.8857 8	Agilent Polymer Handheld ATR Library (53)	De14_35-02	0.8644 2	Paraffin ATR (132)	De14_36-02	0.8100 9	Paraffin ATR (133)	De14_36-03	AUS
vipo_2 45	vipo_245_ 06	0.8733 7	Paraffin ATR (135)	De14_35-02	0.8670 9	Paraffin ATR (136)	De14_35-01	0.8659 3	Paraffin ATR (132)	De14_36-02	AUS
vipo_2 45	vipo_245_ 07	0.8534 6	PODEAM514 -2 (4952)	POLY(ANILINESULF ONIC ACID)	0.8531	PODEAM518-1 (4952)	POLY(ANILINESULF ONIC ACID)	0.8416 8	PODEAM514-2 (4575)	COBALT(II) CHLORIDE HEXAHYDRATE	AUS
vipo_2 45	vipo_245_ 08	0.9700 2	Paraffin ATR (381)	De16_541-01	0.9658 6	Paraffin ATR (384)	De16_541-03	0.9489 4	Paraffin ATR (382)	De16_541-02	AUS
vipo_2 45	vipo_245_ 09	0.8667 1	Paraffin ATR (136)	De14_35-01	0.8583 4	Paraffin ATR (135)	De14_35-02	0.8539 8	Paraffin ATR (134)	De14_35-03	AUS
vipo_2 45	vipo_245_ 10	0.9419 6	S_Paraffine (52)	De10_971	0.8754 3	S_Paraffine (38)	De10_578	0.8444 9	S_Intermediate Paraffine (13)	De16_627_2	Paraffin
vipo_2 45	vipo_245_ 11	0.9109 1	Paraffin ATR (136)	De14_35-01	0.8992 8	Paraffin ATR (134)	De14_35-03	0.8886 2	Paraffin ATR (133)	De14_36-03	AUS

vipo_2 46	vipo_246_ 01	0.9187 5	PODEAM518 -1 (1646)	CASTOR OIL HYDROGENATED	0.9160 6	PODEAM514-2 (1646)	CASTOR OIL HYDROGENATED	0.9022 4	S__Planzenfette (5)	De16_641_1	Pflanzenfett+X
vipo_2 46	vipo_246_ 02	0.9345 4	S__Fettalkoh ole (1)	1-Tetradecanol	0.9322 3	S__Fettalkohole (12)	M342-2021-2125_4A	0.9317 6	S__Fettalkohole (13)	M342-2021-2125_4B	AUS
vipo_2 46	vipo_246_ 03	0.9454 9	Paraffin ATR (276)	DE14_29-02	0.9101 5	S__Planzenfette (8)	De16_735	0.9058 4	S__Planzenfette (7)	De16_734	Pflanzenfett+X
vipo_2 46	vipo_246_ 04	0.9920 3	Paraffin ATR (373)	De16_538-02	0.9860 9	S__Paraffine (74)	De10_1105	0.9849 6	Paraffin ATR (272)	DE12_57-01	Paraffin
vipo_2 46	vipo_246_ 05	0.9405 2	POTRAM518 -1 (1575)	DESMOPHEN 1150	0.9404 6	POTRAM514-2 (1575)	DESMOPHEN 1150	0.9401 2	PODEAM518-1 (3573)	COLESEED OIL	AUS
vipo_2 46	vipo_246_ 06	0.8424 8	POTRAM518 -1 (679)	FRANKLIN HYDE GLUE	0.8421 4	POTRAM514-2 (679)	FRANKLIN HYDE GLUE	0.8358 7	PODEAM514-2 (3561)	BONE GLUE PEARLS	AUS
vipo_2 46	vipo_246_ 07	0.9549 1	PODEAM514 -2 (300)	SODIUM CASEINATE	0.9537	PODEAM518-1 (300)	SODIUM CASEINATE	0.9431 1	POTRAM518-1 (15)	PAROIDIN	AUS
vipo_2 46	vipo_246_ 08	0.9036 8	POTRAM514 -2 (830)	SILK INDIA KANCHI	0.9026 4	POTRAM518-1 (830)	SILK INDIA KANCHI	0.9021	PODEAM514-2 (3561)	BONE GLUE PEARLS	AUS
vipo_2 46	vipo_246_ 09	0.9216 2	Paraffin ATR (138)	De14_42-02	0.9003 4	Paraffin ATR (113)	De14_45-01	0.8932 1	PODEAM518-1 (1646)	CASTOR OIL HYDROGENATED	Pflanzenfett+X
vipo_2 46	vipo_246_ 10	0.9144	PODEAM518 -1 (3561)	BONE GLUE PEARLS	0.9143 7	PODEAM514-2 (3561)	BONE GLUE PEARLS	0.8936 1	PODEAM514-2 (2368)	CYTOCHROME C	AUS
vipo_2 46	vipo_246_ 11	0.8336 3	Paraffin ATR (131)	De14_36-01	0.8057	Paraffin ATR (133)	De14_36-03	0.7847 6	POTRAM514-2 (834)	RUBENS ACRYL DRYING RETARDER (DRIED)	AUS
vipo_2 46	vipo_246_ 12	0.9292 5	Paraffin ATR (395)	De16_545-02	0.9140 7	Paraffin ATR (394)	De16_545-01	0.9096 3	Paraffin ATR (113)	De14_45-01	AUS
vipo_2 47	vipo_247_ 01	0.9302 5	Paraffin ATR (104)	De14_41-03	0.8894 5	POTRAM518-1 (1097)	EFKA 5044	0.8894 2	POTRAM514-2 (1097)	EFKA 5044	AUS
vipo_2 47	vipo_247_ 02	0.9966	Paraffin ATR (233)	DE12_25-01	0.9949 1	Paraffin ATR (414)	De16_551-03	0.9942 1	S__Paraffine (72)	De10_1087	Paraffin
vipo_2 47	vipo_247_ 03	0.9201 4	PODEAM514 -2 (1740)	DIGLYCERIN OLEATE	0.9198 3	PODEAM518-1 (1740)	DIGLYCERIN OLEATE	0.9151 2	POTRAM518-1 (1575)	DESMOPHEN 1150	AUS

vipo_2 47	vipo_247_ 04	0.8814 6	PODEAM518 -1 (2658)	GLUTARALDEHYDE (25% IN WATER)	0.8812 1	PODEAM514-2 (2658)	GLUTARALDEHYDE (25% IN WATER)	0.8693	POTRAM518-1 (56)	HYDROXYETHYLCEL LULOSUM	AUS
vipo_2 47	vipo_247_ 05	0.8412 7	Agilent Polymer Handheld ATR Library (53)	Natural Latex Rubber, sample 2	0.7875 4	PODEAM518-1 (3336)	STYRENEETHYLENE / BUTYLEN E- STYRENE BLOCK COPOLYMER USED FOR ROLLER SKATE BREAK	0.7855 9	PODEAM514-2 (3336)	STYRENEETHYLENE / BUTYLEN E- STYRENE BLOCK COPOLYMER USED FOR ROLLER SKATE BREAK	AUS
vipo_2 47	vipo_247_ 06	0.9696 2	Paraffin ATR (381)	De16_541-01	0.9677 4	S__Paraffine (68)	De10_1079	0.9602 8	S__Paraffine (39)	De10_579	Paraffin
vipo_2 47	vipo_247_ 07	0.9527 1	S__Paraffine (53)	De10_972	0.9507 4	S__Paraffine (99)	PIM_2020-F-Hoe-43	0.9442 7	Paraffin ATR (352)	DE16_528-02	AUS
vipo_2 47	vipo_247_ 08	0.9500 5	PODEAM514 -2 (3365)	LEATHER - PIG - VELOUR, UNDERSIDE	0.9499 3	PODEAM518-1 (3365)	LEATHER - PIG - VELOUR, UNDERSIDE	0.9451 2	POTRAM514-2 (15)	PAROIDIN	AUS
vipo_2 47	vipo_247_ 09	0.8436 9	PODEAM514 -2 (2658)	GLUTARALDEHYDE (25% IN WATER)	0.8434 2	PODEAM518-1 (2658)	GLUTARALDEHYDE (25% IN WATER)	0.8292 3	POTRAM518-1 (834)	RUBENS ACRYL DRYING RETARDER (DRIED)	AUS
vipo_2 47	vipo_247_ 10	0.8274 7	POTRAM518 -1 (679)	FRANKLIN HYDE GLUE	0.8267 8	Paraffin ATR (131)	De14_36-01	0.8267 2	POTRAM514-2 (679)	FRANKLIN HYDE GLUE	AUS
vipo_2 47	vipo_247_ 11	0.9719 4	S__Paraffine (57)	De10_1063	0.9682 8	S__Paraffine (125)	PIM_2020-H-Ba-04	0.9682	S__Paraffine (68)	De10_1079	Paraffin
vipo_2 49	vipo_249_ 01	0.9471 2	S__Paraffine (50)	De10_968	0.9413 7	S__Paraffine (43)	De10_766	0.9349 6	Paraffin ATR (381)	De16_541-01	AUS
vipo_2 49	vipo_249_ 02	0.8783 1	PODEAM514 -2 (3561)	BONE GLUE PEARLS	0.8779 1	PODEAM518-1 (3561)	BONE GLUE PEARLS	0.8524 1	PODEAM514-2 (2368)	CYTOCHROME C	AUS
vipo_2 49	vipo_249_ 03	0.9284	PODEAM514 -2 (3561)	BONE GLUE PEARLS	0.9282 2	PODEAM518-1 (3561)	BONE GLUE PEARLS	0.9175 2	PODEAM514-2 (2368)	CYTOCHROME C	AUS
vipo_2 49	vipo_249_ 04	0.9302 1	PODEAM514 -2 (2368)	CYTOCHROME C	0.9294	PODEAM518-1 (2368)	CYTOCHROME C	0.9137 7	Agilent Polymer Handheld ATR Library (91)	Polyacrylamide,Carbo xy modified, low carboxyl content, Powder	AUS

vipo_2 49	vipo_249_ 05	0.9707 5	S__Paraffine (70)	De10_1085	0.9689 7	S__Paraffine (49)	De10_967	0.9687 7	S__Paraffine (50)	De10_968	Paraffin
vipo_2 49	vipo_249_ 06	0.8289 2	Paraffin ATR (131)	De14_36-01	0.8046 4	POTRAM518-1 (679)	FRANKLIN HYDE GLUE	0.8042 2	POTRAM514-2 (679)	FRANKLIN HYDE GLUE	AUS
vipo_2 49	vipo_249_ 07	0.8712 8	PODEAM514 -2 (2658)	GLUTARALDEHYDE (25% IN WATER)	0.8711	PODEAM518-1 (2658)	GLUTARALDEHYDE (25% IN WATER)	0.8453 9	POTRAM514-2 (834)	RUBENS ACRYL DRYING RETARDER (DRIED)	AUS
vipo_2 49	vipo_249_ 08	0.8198 2	POTRAM518 -1 (576)	TUNNELWASH	0.8193 7	POTRAM514-2 (576)	TUNNELWASH	0.8189 4	PODEAM514-2 (4952)	POLY(ANILINESULF ONIC ACID)	AUS
vipo_2 49	vipo_249_ 09	0.9272	PODEAM514 -2 (2292)	BLEOMYCIN SULFATE	0.9269 9	PODEAM518-1 (2292)	BLEOMYCIN SULFATE	0.9175 7	PODEAM514-2 (3674)	POLYAMIDE RESIN	AUS
vipo_2 49	vipo_249_ 10	0.8470 5	PODEAM514 -2 (2292)	BLEOMYCIN SULFATE	0.8465 5	PODEAM518-1 (2292)	BLEOMYCIN SULFATE	0.8464 7	PODEAM514-2 (88)	POLYACRYLAMIDE	AUS
vipo_2 49	vipo_249_ 11	0.9349 6	S__Paraffine (50)	De10_968	0.9286 8	S__Paraffine (49)	De10_967	0.9236 7	S__Paraffine (43)	De10_766	AUS
vipo_2 49	vipo_249_ 12	0.916	PODEAM514 -2 (4069)	CATALASE FROM BOVINE LIVER	0.9156 1	PODEAM518-1 (4069)	CATALASE FROM BOVINE LIVER	0.8931 1	Agilent Polymer Handheld ATR Library (91)	Polyacrylamide,Carbo xy modified, low carboxyl content, Powder	AUS
vipo_2 49	vipo_249_ 13	0.9183 6	PODEAM518 -1 (4069)	CATALASE FROM BOVINE LIVER	0.9170 7	PODEAM514-2 (4069)	CATALASE FROM BOVINE LIVER	0.8956 3	PODEAM518-1 (2292)	BLEOMYCIN SULFATE	AUS
vipo_2 49	vipo_249_ 14	0.9353	Paraffin ATR (381)	De16_541-01	0.9267 2	Paraffin ATR (384)	De16_541-03	0.9200 6	S__Paraffine (68)	De10_1079	AUS
vipo_2 50	vipo_250_ 04	0.9773 6	Paraffin ATR (381)	De16_541-01	0.9764	Paraffin ATR (321)	DE16_513-01	0.9742 3	S__Paraffine (45)	De10_901	Paraffin
vipo_2 50	vipo_250_ 12	0.9878 7	S__Paraffine (68)	De10_1079	0.9854 6	S__Paraffine (39)	De10_579	0.985	S__Paraffine (57)	De10_1063	Paraffin
vipo_2 50	vipo_250_ 21	0.9796 1	S__Paraffine (45)	De10_901	0.9765 7	Paraffin ATR (321)	DE16_513-01	0.9745 2	S__Paraffine (61)	De10_1069	Paraffin
vipo_2 50	vipo_250_ 25	0.9906 8	S__Paraffine (63)	De10_1074	0.9891 7	Paraffin ATR (347)	DE16_526-03	0.9887 4	S__Paraffine (47)	De10_960	Paraffin

vipo_2 50	vipo_250_ 28	0.9801	S__Fettalkoh ole (6)	PIM_2021-F-Hoe-09	0.9788	S__Fettalkohole (1)	1-Tetradecanol	0.9750 1	S__Fettalkohole (14)	De16_682	Fettalkohole
vipo_2 50	vipo_250_ 29	0.9745	S__Fettalkoh ole (13)	M342-2021-2125_4B	0.9739 7	S__Fettalkohole (14)	De16_682	0.9714 3	S__Fettalkohole (12)	M342-2021-2125_4A	Fettalkohole
vipo_2 50	vipo_250_ 31	0.9808 7	S__Fettalkoh ole (14)	De16_682	0.9792 9	S__Fettalkohole (6)	PIM_2021-F-Hoe-09	0.9775	S__Fettalkohole (9)	M342-2021-2125_1B	Fettalkohole
vipo_2 50	vipo_250_ 43	0.9945 1	S__Paraffine (47)	De10_960	0.9923 4	Paraffin ATR (353)	DE16_528-03	0.9922	S__Paraffine (88)	PIM_2020-F-Hoe-24	Paraffin
vipo_2 50	vipo_250_ 44	0.9945 4	Paraffin ATR (321)	DE16_513-01	0.9939 2	Paraffin ATR (323)	DE16_513-03	0.9917 6	Paraffin ATR (322)	DE16_513-02	Paraffin
vipo_2 51	vipo_251_ 01	0.8937 6	Paraffin ATR (104)	De14_41-03	0.8875	POTRAM518-1 (1097)	EFKA 5044	0.8872 2	POTRAM514-2 (1097)	EFKA 5044	Pflanzenfett
vipo_2 51	vipo_251_ 02	0.9221 9	S__Planzenfe tte (5)	De16_641_1	0.9200 7	PODEAM518-1 (1646)	CASTOR OIL HYDROGENATED	0.9183 9	PODEAM514-2 (1646)	CASTOR OIL HYDROGENATED	AUS
vipo_2 51	vipo_251_ 04	0.9491 1	Paraffin ATR (275)	DE14_29-01	0.9365 4	S__Planzenfette (8)	De16_735	0.9354 6	Paraffin ATR (333)	DE16_521-01	AUS
vipo_2 51	vipo_251_ 05	0.9345 5	S__Paraffine (52)	De10_971	0.8617 7	S__Paraffine (38)	De10_578	0.8566 2	S__Fettalkohole (4)	PIM_2021-F-Ba-02	AUS
vipo_2 51	vipo_251_ 06	0.8266 5	PODEAM518 -1 (206)	BIS-(2- HYDROXYETHYL DIMERATE)	0.8259 9	PODEAM514-2 (206)	BIS-(2- HYDROXYETHYL DIMERATE)	0.8255 3	S__Planzenfette (5)	De16_641_1	AUS
vipo_2 51	vipo_251_ 07	0.8780 3	Paraffin ATR (135)	De14_35-02	0.8510 8	Paraffin ATR (132)	De14_36-02	0.8079 8	PODEAM514-2 (571)	SPAN-80	AUS
vipo_2 51	vipo_251_ 08	0.8977 9	PODEAM518 -1 (225)	GLYCEROL MONOOLEATE	0.8976 5	PODEAM514-2 (225)	GLYCEROL MONOOLEATE	0.8913 5	S__Planzenfette (5)	De16_641_1	AUS
vipo_2 51	vipo_251_ 09	0.9297 3	PODEAM514 -2 (2368)	CYTOCHROME C	0.9294 7	PODEAM518-1 (2368)	CYTOCHROME C	0.9279 7	PODEAM514-2 (3561)	BONE GLUE PEARLS	AUS
vipo_2 51	vipo_251_ 10	0.9809 1	S__Planzenfe tte (6)	M342-2018-2023_4	0.9668 6	Paraffin ATR (275)	DE14_29-01	0.9590 6	Paraffin ATR (141)	De14_29-02	AUS
vipo_2 51	vipo_251_ 11	0.9839 9	S__Paraffine (66)	De10_1077	0.9824 7	S__Paraffine (65)	De10_1076	0.9807 4	S__Intermediate Paraffine (11)	De16_610_2	Paraffin
vipo_2 51	vipo_251_ 12	0.9912 5	S__Paraffine (74)	De10_1105	0.9905 4	Paraffin ATR (310)	DE16_508-02	0.9905 4	S__Intermediate Paraffine (3)	DE16_508-02	Paraffin

vipo_2 51	vipo_251_ 13	0.8696 7	PODEAM514 -2 (1758)	POLY(OXYETHYLEN E) SORBITAN MONOOLEATE	0.8688 1	PODEAM518-1 (1758)	POLY(OXYETHYLEN E) SORBITAN MONOOLEATE	0.8678 3	PODEAM518-1 (225)	GLYCEROL MONOOLEATE	AUS
vipo_2 51	vipo_251_ 14	0.9789 6	S_Intermediat e Paraffine (13)	De16_627_2	0.9678 3	Paraffin ATR (352)	DE16_528-02	0.9640 2	S__Paraffine (57)	De10_1063	Paraffin
vipo_2 51	vipo_251_ 15	0.9904 5	S__Paraffine (57)	De10_1063	0.9871 7	S__Paraffine (68)	De10_1079	0.9845 2	S__Paraffine (39)	De10_579	Paraffin
vipo_2 51	vipo_251_ 16	0.9380 3	Paraffin ATR (141)	De14_29-02	0.9348 9	Paraffin ATR (108)	De14_43-02	0.9345 4	Paraffin ATR (105)	De14_41-02	AUS
vipo_2 51	vipo_251_ 17	0.8797	Paraffin ATR (104)	De14_41-03	0.8741	Paraffin ATR (135)	De14_35-02	0.8736 5	Paraffin ATR (132)	De14_36-02	AUS
vipo_2 52	vipo_252_ 01	0.8839 9	POTRAM518 -1 (678)	FELDMANN'S EGG TEMPERA (DRIED)	0.8837 8	POTRAM514-2 (678)	FELDMANN'S EGG TEMPERA (DRIED)	0.8687 1	Paraffin ATR (143)	De14_30-01	AUS
vipo_2 52	vipo_252_ 02	0.9192 5	PODEAM514 -2 (3331)	ANIMAL PROTEIN BASED MATERIAL USED AS HUMAN MEDICINAL CAPSULE	0.9190 4	PODEAM518-1 (3331)	ANIMAL PROTEIN BASED MATERIAL USED AS HUMAN MEDICINAL CAPSULE	0.9187 1	PODEAM518-1 (2292)	BLEOMYCIN SULFATE	AUS
vipo_2 52	vipo_252_ 03	0.9809 4	Paraffin ATR (98)	De14_49-03	0.9721 3	S__Paraffine (45)	De10_901	0.9718 4	Paraffin ATR (100)	De14_49-01	Paraffin
vipo_2 52	vipo_252_ 04	0.9947 2	S__Paraffine (30)	De10_360	0.9944	S__Paraffine (56)	De10_1059	0.9936 5	S__Paraffine (91)	PIM_2020-F-Hoe-27	Paraffin
vipo_2 53	vipo_253_ 01	0.9927 7	Paraffin ATR (272)	DE12_57-01	0.9927 7	S_Intermediate Paraffine (2)	DE12_57-01	0.9918 4	S__Paraffine (74)	De10_1105	Paraffin
vipo_2 53	vipo_253_ 02	0.9741 4	Paraffin ATR (352)	DE16_528-02	0.9724 8	S_Intermediate Paraffine (13)	De16_627_2	0.9635 2	S__Paraffine (53)	De10_972	Paraffin
vipo_2 53	vipo_253_ 03	0.9663 9	S__Fettalkoh ole (13)	M342-2021-2125_4B	0.9651 2	S__Fettalkohole (12)	M342-2021-2125_4A	0.9631 4	S__Fettalkohole (1)	1-Tetradecanol	Fettalkohole
vipo_2 53	vipo_253_ 04	0.9336 5	S__Paraffine (53)	De10_972	0.9278 5	S__Paraffine (52)	De10_971	0.9271 5	S__Paraffine (99)	PIM_2020-F-Hoe-43	Paraffin+X
vipo_2 53	vipo_253_ 05	0.9824 7	S__Paraffine (57)	De10_1063	0.9757 4	S__Paraffine (68)	De10_1079	0.9738 8	S__Paraffine (39)	De10_579	Paraffin

vipo_2 53	vipo_253_ 06	0.9935 3	S__Paraffine (74)	De10_1105	0.9920 9	Paraffin ATR (272)	DE12_57-01	0.9920 9	S__Intermediate Paraffine (2)	DE12_57-01	Paraffin
vipo_2 53	vipo_253_ 07	0.9573 9	Paraffin ATR (381)	De16_541-01	0.9460 4	Paraffin ATR (382)	De16_541-02	0.9460 4	Paraffin ATR (383)	De16_541-02	AUS
vipo_2 53	vipo_253_ 08	0.9865 2	S__Paraffine (97)	PIM_2020-F-Hoe-41	0.9842 6	S__Paraffine (26)	De10_223	0.9835 9	Paraffin ATR (375)	De16_539-01	Paraffin
vipo_2 53	vipo_253_ 09	0.9711	S__Fettalkoh ole (6)	PIM_2021-F-Hoe-09	0.9664 1	S__Fettalkohole (14)	De16_682	0.9660 2	S__Fettalkohole (24)	De16_724_01	Fettalkohole
vipo_2 53	vipo_253_ 10	0.9673 5	Paraffin ATR (321)	DE16_513-01	0.9651 5	PODEAM518-1 (1231)	OCTADECYL SULFIDE	0.9650 7	PODEAM514-2 (1231)	OCTADECYL SULFIDE	Paraffin
vipo_2 53	vipo_253_ 11	0.9882 7	S__Paraffine (26)	De10_223	0.9859 9	S__Paraffine (74)	De10_1105	0.9857 4	Paraffin ATR (375)	De16_539-01	Paraffin
vipo_2 53	vipo_253_ 12	0.9839 8	S__Paraffine (50)	De10_968	0.9821	S__Paraffine (49)	De10_967	0.9745 8	S__Paraffine (68)	De10_1079	Paraffin
vipo_2 53	vipo_253_ 13	0.9881	Paraffin ATR (375)	De16_539-01	0.9874	S__Paraffine (74)	De10_1105	0.9856 8	Paraffin ATR (272)	DE12_57-01	Paraffin
vipo_2 53	vipo_253_ 14	0.9891 1	S__Paraffine (26)	De10_223	0.9880 2	S__Paraffine (97)	PIM_2020-F-Hoe-41	0.9873 8	Paraffin ATR (272)	DE12_57-01	Paraffin
vipo_2 54	vipo_254_ 01	0.9466 7	Paraffin ATR (113)	De14_45-01	0.9448 5	Paraffin ATR (141)	De14_29-02	0.9427 3	Paraffin ATR (115)	De14_45-03	AUS
vipo_2 54	vipo_254_ 02	0.9496 1	Paraffin ATR (113)	De14_45-01	0.9492 1	Paraffin ATR (114)	De14_45-02	0.9484 2	Paraffin ATR (141)	De14_29-02	AUS
vipo_2 54	vipo_254_ 03	0.8375 1	POTRAM514 -2 (679)	FRANKLIN HYDE GLUE	0.8370 6	POTRAM518-1 (679)	FRANKLIN HYDE GLUE	0.8283 9	Paraffin ATR (131)	De14_36-01	AUS
vipo_2 54	vipo_254_ 04	0.9643 9	Paraffin ATR (381)	De16_541-01	0.9624 1	Paraffin ATR (384)	De16_541-03	0.9531 5	Paraffin ATR (382)	De16_541-02	Paraffin
vipo_2 54	vipo_254_ 05	0.9875 5	S__Fettalkoh ole (6)	PIM_2021-F-Hoe-09	0.9829 7	S__Fettalkohole (9)	M342-2021-2125_1B	0.9828	S__Fettalkohole (22)	De16_719	Fettalkohole
vipo_2 54	vipo_254_ 06	0.9508	Paraffin ATR (114)	De14_45-02	0.9479 7	Paraffin ATR (113)	De14_45-01	0.9462 7	Paraffin ATR (115)	De14_45-03	AUS
vipo_2 54	vipo_254_ 07	0.8363 8	POTRAM514 -2 (834)	RUBENS ACRYL DRYING RETARDER (DRIED)	0.8363 1	POTRAM518-1 (834)	RUBENS ACRYL DRYING RETARDER (DRIED)	0.8152 2	PODEAM514-2 (2658)	GLUTARALDEHYDE (25% IN WATER)	AUS

vipo_2 54	vipo_254_ 08	0.9787 2	S__Planzenfe tte (6)	M342-2018-2023_4	0.9721 7	Paraffin ATR (275)	DE14_29-01	0.9716 5	Paraffin ATR (141)	De14_29-02	AUS
vipo_2 54	vipo_254_ 09	0.9920 7	S__Paraffine (63)	De10_1074	0.9901 3	S__Paraffine (45)	De10_901	0.9887 9	Paraffin ATR (310)	DE16_508-02	Paraffin
vipo_2 55	vipo_255_ 01	0.9427 6	S__Fettalkoh ole (1)	1-Tetradecanol	0.9422 9	S__Fettalkohole (13)	M342-2021-2125_4B	0.9419	S__Fettalkohole (12)	M342-2021-2125_4A	AUS
vipo_2 55	vipo_255_ 02	0.8982 9	S__Paraffine (38)	De10_578	0.8488 1	S__Paraffine (40)	De10_582	0.8487 1	S__Paraffine (52)	De10_971	AUS
vipo_2 55	vipo_255_ 03	0.9809 8	S__Paraffine (53)	De10_972	0.9784 4	S__Paraffine (99)	PIM_2020-F-Hoe-43	0.9747 6	S__Paraffine (125)	PIM_2020-H-Ba-04	Paraffin
vipo_2 55	vipo_255_ 04	0.9876 4	Paraffin ATR (321)	DE16_513-01	0.9859 1	S__Paraffine (63)	De10_1074	0.9858 5	Paraffin ATR (323)	DE16_513-03	Paraffin
vipo_2 55	vipo_255_ 05	0.8043 6	Paraffin ATR (131)	De14_36-01	0.7883 2	POTRAM518-1 (834)	RUBENS ACRYL DRYING RETARDER (DRIED)	0.7877 8	POTRAM514-2 (834)	RUBENS ACRYL DRYING RETARDER (DRIED)	AUS
vipo_2 55	vipo_255_ 06	0.9802 5	S__Fettalkoh ole (1)	1-Tetradecanol	0.9769 7	S__Fettalkohole (22)	De16_719	0.9762 8	S__Fettalkohole (9)	M342-2021-2125_1B	Fettalkohole
vipo_2 55	vipo_255_ 07	0.9405 8	S__Paraffine (99)	PIM_2020-F-Hoe-43	0.9369 4	S__Paraffine (53)	De10_972	0.9339 3	S__Paraffine (115)	PIM_2020-F-JH-11	Paraffin+X
vipo_2 55	vipo_255_ 08	0.9705 9	S__Paraffine (43)	De10_766	0.9691 9	S__Paraffine (50)	De10_968	0.9635 5	S__Paraffine (49)	De10_967	Paraffin
vipo_2 55	vipo_255_ 09	0.9451 3	S__Paraffine (99)	PIM_2020-F-Hoe-43	0.9444 5	S__Paraffine (53)	De10_972	0.9434 5	S__Paraffine (68)	De10_1079	Ethylenoligomer e+X
vipo_2 55	vipo_255_ 10	0.9485 6	S__Paraffine (99)	PIM_2020-F-Hoe-43	0.9443 3	S__Paraffine (53)	De10_972	0.9301 2	S__Paraffine (49)	De10_967	AUS
vipo_2 55	vipo_255_ 11	0.9732 8	S__Paraffine (57)	De10_1063	0.9699 5	S__Paraffine (125)	PIM_2020-H-Ba-04	0.9683 9	S__Paraffine (53)	De10_972	Paraffin
vipo_2 55	vipo_255_ 12	0.9342 9	PODEAM514 -2 (2746)	SORBITAN TRISTEARATE	0.9337 6	PODEAM518-1 (2746)	SORBITAN TRISTEARATE	0.9158 1	PODEAM518-1 (1739)	SORBITAN MONOPALMITATE	AUS
vipo_2 55	vipo_255_ 13	0.9815	S__Paraffine (68)	De10_1079	0.9798 4	S__Paraffine (57)	De10_1063	0.9775 6	S__Paraffine (39)	De10_579	Paraffin
vipo_2 55	vipo_255_ 14	0.9888 8	S__Paraffine (74)	De10_1105	0.9839 6	S__Paraffine (26)	De10_223	0.9835 5	Paraffin ATR (375)	De16_539-01	Paraffin
vipo_2 55	vipo_255_ 15	0.8602 1	S__Paraffine (38)	De10_578	0.8485 5	S__Paraffine (115)	PIM_2020-F-JH-11	0.8419 4	S__Paraffine (40)	De10_582	Paraffin

vipo_2 55	vipo_255_ 16	0.9759 5	S__Paraffine (57)	De10_1063	0.9758 9	S__Paraffine (49)	De10_967	0.9745 5	S__Paraffine (68)	De10_1079	Paraffin
vipo_2 55	vipo_255_ 17	0.9902 2	Paraffin ATR (321)	DE16_513-01	0.9811 3	Paraffin ATR (323)	DE16_513-03	0.9787 4	Paraffin ATR (382)	De16_541-02	Paraffin
vipo_2 55	vipo_255_ 18	0.9911 3	S__Paraffine (26)	De10_223	0.9909 5	Paraffin ATR (375)	De16_539-01	0.9894 3	S__Paraffine (74)	De10_1105	Paraffin
vipo_2 55	vipo_255_ 19	0.9944 7	Paraffin ATR (321)	DE16_513-01	0.9934 8	Paraffin ATR (323)	DE16_513-03	0.9908 5	Paraffin ATR (322)	DE16_513-02	Paraffin
vipo_2 55	vipo_255_ 20	0.9439 2	S__Fettalkohole (10)	M342-2021-2125_2B	0.9371 2	S__Fettalkohole (12)	M342-2021-2125_4A	0.9369 9	S__Fettalkohole (13)	M342-2021-2125_4B	Fettalkohole
vipo_2 55	vipo_255_ 21	0.9391 9	PODEAM514 -2 (2292)	BLEOMYCIN SULFATE	0.9384 4	PODEAM518-1 (2292)	BLEOMYCIN SULFATE	0.8964 6	PODEAM514-2 (3385)	FUR GOAT BACKSIDE	AUS
vipo_2 55	vipo_255_ 22	0.9866	S__Paraffine (57)	De10_1063	0.9853 1	S__Paraffine (68)	De10_1079	0.9825 9	S__Paraffine (39)	De10_579	Paraffin
vipo_2 55	vipo_255_ 23	0.9587	Paraffin ATR (381)	De16_541-01	0.9545 1	Paraffin ATR (384)	De16_541-03	0.9520 9	Paraffin ATR (382)	De16_541-02	Paraffin
vipo_2 55	vipo_255_ 24	0.9905 8	Paraffin ATR (321)	DE16_513-01	0.9790 6	Paraffin ATR (381)	De16_541-01	0.9785 6	Paraffin ATR (323)	DE16_513-03	Paraffin
vipo_2 55	vipo_255_ 25	0.8856 2	Paraffin ATR (145)	De14_30-03	0.8772 4	Paraffin ATR (144)	De14_30-02	0.8408 1	Paraffin ATR (137)	De14_42-01	AUS
vipo_2 56	vipo_256_ 01	0.9812 4	Paraffin ATR (375)	De16_539-01	0.9809 8	S__Paraffine (26)	De10_223	0.9803 7	Paraffin ATR (421)	De16_554-01	Paraffin
vipo_2 56	vipo_256_ 02	0.9932 4	Paraffin ATR (310)	DE16_508-02	0.9932 4	S__Intermediate Paraffine (3)	DE16_508-02	0.9923 1	Paraffin ATR (233)	DE12_25-01	Paraffin
vipo_2 56	vipo_256_ 03	0.9846 9	S__Paraffine (50)	De10_968	0.9841 2	S__Paraffine (49)	De10_967	0.9728 7	Paraffin ATR (350)	DE16_527-03	Paraffin
vipo_2 56	vipo_256_ 04	0.9877 4	Paraffin ATR (353)	DE16_528-03	0.9874 3	S__Paraffine (88)	PIM_2020-F-Hoe-24	0.9868 6	Paraffin ATR (180)	DE12_07-02	Paraffin
vipo_2 56	vipo_256_ 05	0.9856 4	S__Paraffine (45)	De10_901	0.9830 1	S__Paraffine (47)	De10_960	0.9820 5	Paraffin ATR (353)	DE16_528-03	Paraffin
vipo_2 56	vipo_256_ 06	0.8403 8	PODEAM514 -2 (3876)	CHONDROITIN SULFATE	0.8399 2	PODEAM518-1 (3876)	CHONDROITIN SULFATE	0.8345 8	PODEAM518-1 (4075)	CHONDROITIN 4- SULFATE SODIUM	AUS
vipo_2 56	vipo_256_ 07	0.9701 3	S__Paraffine (53)	De10_972	0.9689 1	S__Paraffine (57)	De10_1063	0.9686 3	S__Paraffine (125)	PIM_2020-H-Ba-04	Paraffin

vipo_2 56	vipo_256_ 08	0.9861 9	S__Paraffine (26)	De10_223	0.9824 9	S__Paraffine (25)	De10_221	0.9823 5	Paraffin ATR (375)	De16_539-01	Paraffin
vipo_2 56	vipo_256_ 09	0.8954 5	PODEAM518 -1 (2292)	BLEOMYCIN SULFATE	0.8940 7	PODEAM514-2 (2292)	BLEOMYCIN SULFATE	0.8938	PODEAM518-1 (3674)	POLYAMIDE RESIN	AUS
vipo_2 56	vipo_256_ 10	0.9920 2	S__Paraffine (74)	De10_1105	0.9916 3	Paraffin ATR (272)	DE12_57-01	0.9916 3	S__Intermediate Paraffine (2)	DE12_57-01	Paraffin
vipo_2 56	vipo_256_ 12	0.9765 4	S__Paraffine (68)	De10_1079	0.9746 4	S__Paraffine (57)	De10_1063	0.9728	S__Paraffine (39)	De10_579	Paraffin
vipo_2 56	vipo_256_ 13	0.9911 8	S__Paraffine (74)	De10_1105	0.9904 8	Paraffin ATR (272)	DE12_57-01	0.9904 8	S__Intermediate Paraffine (2)	DE12_57-01	Paraffin
vipo_2 56	vipo_256_ 14	0.8539 4	Paraffin ATR (135)	De14_35-02	0.8207 3	Paraffin ATR (132)	De14_36-02	0.7955	S__Paraffine (38)	De10_578	AUS
vipo_2 56	vipo_256_ 15	0.9472 8	S__Paraffine (52)	De10_971	0.9128 5	S__Fettalkohole (4)	PIM_2021-F-Ba-02	0.9048 8	S__Paraffine (69)	De10_1083	Paraffin
vipo_2 56	vipo_256_ 16	0.9818	S__Paraffine (50)	De10_968	0.9722	S__Paraffine (49)	De10_967	0.9644 8	Paraffin ATR (100)	De14_49-01	Paraffin
vipo_2 56	vipo_256_ 17	0.9923 4	Paraffin ATR (241)	DE12_27-03	0.9910 3	Paraffin ATR (353)	DE16_528-03	0.9902 1	S__Paraffine (88)	PIM_2020-F-Hoe-24	Paraffin
vipo_2 57	vipo_257_ 01	0.8930 6	PODEAM518 -1 (3348)	ASPHALT BASED MIXTURE USED AND SEAL FOR WINDOWS	0.8918 4	PODEAM514-2 (3348)	ASPHALT BASED MIXTURE USED AND SEAL FOR WINDOWS	0.8749 9	PODEAM518-1 (3319)	SYNTHETIC LEATHER LOT#4, WITH NITROCELLULOSE BASED LACQUERE	AUS
vipo_2 57	vipo_257_ 02	0.9104 3	Paraffin ATR (389)	De16_543-02	0.8831 8	PODEAM514-2 (3335)	POLYURETHANE RUBBER USED AS ROLLER SKATE WHEEL	0.8830 3	PODEAM518-1 (3335)	POLYURETHANE RUBBER USED AS ROLLER SKATE WHEEL	LMBW
vipo_2 57	vipo_257_ 03	0.8639 7	Paraffin ATR (158)	DE12_56-01	0.8364	Paraffin ATR (92)	De14_50-03	0.8347 9	Paraffin ATR (94)	De14_50-01	Pflanzenfett+X
vipo_2 57	vipo_257_ 04	0.9828 6	Paraffin ATR (381)	De16_541-01	0.9715 7	Paraffin ATR (321)	DE16_513-01	0.9711 6	S__Paraffine (45)	De10_901	Paraffin
vipo_2 57	vipo_257_ 05	0.9843 2	Paraffin ATR (381)	De16_541-01	0.9691	Paraffin ATR (384)	De16_541-03	0.9643 2	S__Paraffine (49)	De10_967	Paraffin

vipo_2 57	vipo_257_ 06	0.9296 2	PODEAM518 -1 (3365)	LEATHER - PIG - VELOUR, UNDERSIDE	0.9281 5	PODEAM514-2 (3365)	LEATHER - PIG - VELOUR, UNDERSIDE	0.9249 1	PODEAM518-1 (3364)	LEATHER - PIG - VELOUR, FRONTSIDE	AUS
vipo_2 57	vipo_257_ 07	0.8481 4	S__Paraffine (52)	De10_971	0.8252 5	S__Paraffine (38)	De10_578	0.7958 9	S__Paraffine (40)	De10_582	AUS
vipo_2 57	vipo_257_ 09	0.9786 3	S__Fettalkoh ole (17)	De16_710	0.9775 7	S__Fettalkohole (21)	De16_716	0.9771 9	S__Fettalkohole (22)	De16_719	Fettalkohole
vipo_2 57	vipo_257_ 10	0.9912	S__Fettalkoh ole (23)	De16_721_01	0.9911 9	S__Fettalkohole (19)	De16_715a	0.9908 4	S__Fettalkohole (22)	De16_719	Fettalkohole
vipo_2 58	vipo_258_ 01	0.9086 3	PODEAM518 -1 (1740)	DIGLYCERIN OLEATE	0.9085 9	PODEAM514-2 (1740)	DIGLYCERIN OLEATE	0.9077 5	PODEAM518-1 (710)	LECITHIN (FROM SOYBEAN)	AUS
vipo_2 58	vipo_258_ 02	0.9896 4	S__Paraffine (61)	De10_1069	0.9872 4	S__Paraffine (93)	PIM_2020-F-Hoe-35	0.9836 8	Paraffin ATR (403)	De16_548-011	Paraffin
vipo_2 58	vipo_258_ 03	0.9502 7	S__Paraffine (99)	PIM_2020-F-Hoe-43	0.9425 5	S__Paraffine (53)	De10_972	0.9416 4	Paraffin ATR (309)	DE16_508-01	AUS
vipo_2 60	vipo_260_ 01	0.9354 9	ATR Demo Library (53)	wood	0.9290 8	PODEAM514-2 (2920)	RUBBER CARBON FILLED #1	0.9289 5	PODEAM518-1 (2920)	RUBBER CARBON FILLED #1	Paraffin
vipo_2 60	vipo_260_ 02	0.9883	Paraffin ATR (321)	DE16_513-01	0.9823 9	S__Paraffine (45)	De10_901	0.9787 4	S__Paraffine (61)	De10_1069	Paraffin
vipo_2 60	vipo_260_ 03	0.9798 6	S__Paraffine (45)	De10_901	0.9780 5	Paraffin ATR (421)	De16_554-01	0.9778 7	S__Paraffine (50)	De10_968	Paraffin
vipo_2 60	vipo_260_ 04	0.9947 8	S__Paraffine (63)	De10_1074	0.9944 9	Paraffin ATR (310)	DE16_508-02	0.9944 9	S__Intermediate Paraffine (3)	DE16_508-02	Paraffin
vipo_2 60	vipo_260_ 05	0.9310 5	PODEAM518 -1 (2920)	RUBBER CARBON FILLED #1	0.9295 5	PODEAM514-2 (2920)	RUBBER CARBON FILLED #1	0.9265 3	PODEAM518-1 (2189)	TRAGACANTH GUM	AUS
vipo_2 60	vipo_260_ 06	0.8775 6	PODEAM514 -2 (2007)	GELLAN GUM	0.8771 7	PODEAM518-1 (2007)	GELLAN GUM	0.8730 4	PODEAM514-2 (3362)	BAMBOO GARDEN	AUS
vipo_2 60	vipo_260_ 07	0.818	PODEAM518 -1 (4699)	POLY(STYRENE-CO- DIVINYLBENZENE)	0.8162 6	PODEAM514-2 (4699)	POLY(STYRENE-CO- DIVINYLBENZENE)	0.7946 5	PODEAM514-2 (3025)	CELLULOSE MODIFIED	AUS
vipo_2 60	vipo_260_ 09	0.9564	S__Fettalkoh ole (1)	1-Tetradecanol	0.9445 2	S__Fettalkohole (22)	De16_719	0.9438 6	S__Fettalkohole (17)	De16_710	AUS
vipo_2 60	vipo_260_ 10	0.9028 4	Paraffin ATR (100)	De14_49-01	0.9016 2	S__Paraffine (43)	De10_766	0.8933 3	S__Paraffine (50)	De10_968	AUS

vipo_2 60	vipo_260_ 11	0.9017 2	POTRAM518 -1 (41)	CHITOSAN 100	0.8997 6	POTRAM514-2 (41)	CHITOSAN 100	0.8595 3	PODEAM518-1 (1992)	ARABIC GUM	AUS
vipo_2 61	vipo_261_ 01	0.9204 3	Paraffin ATR (104)	De14_41-03	0.9035 3	Paraffin ATR (101)	De14_51-01	0.8846 2	Paraffin ATR (102)	De14_51-02	AUS
vipo_2 66	vipo_266_ 01	0.9548 8	PODEAM518 -1 (4651)	POLYETHYLENE GLYCOL DISTEARATE	0.9540 3	PODEAM514-2 (4651)	POLYETHYLENE GLYCOL DISTEARATE	0.9527	PODEAM514-2 (226)	TRIOLEIN	AUS

PPR TECHNICAL GROUP ON THE
EVALUATION OF SAFETY AND POLLUTION
HAZARDS OF CHEMICALS
30th session
Agenda item 3

ESPH 30/3/X
XX August 2024
ENGLISH ONLY

Pre-session public release:

EVALUATION OF PRODUCTS

Revision of carriage requirements for products meeting the criteria of persistent floaters

Submitted by Germany [and Sweden]

SUMMARY

Executive summary: This document proposes the revision of carriage requirements for certain solidifying substances or high-viscosity substances of which residues are frequently detected on the German coast [or solidifying slicks are observed during tank washing operations in Sweden]. It is proposed to amend the carriage requirements by the special requirement 16.2.7 in column o of chapter 17 of the IBC Code that would make a prewash mandatory after unloading in Northern Europe.

Strategic direction, if applicable: 7

Output: 7.3

Action to be taken: Paragraph 14

Related documents: MEPC.315(74), ESPH 22/10, ESPH 23/9

Background

1 Cargo residues resulting from tank washings of high-viscosity, solidifying and persistent floating products have been reported to be frequently detected on the coast of different member states.

2. In order to reduce potential solidified cargo residues washed ashore, MEPC 74 adopted resolution MEPC.315(74), amending regulation 1, regulation 13, and appendices IV and VI to MARPOL Annex II concerning cargo residues and tank washings of persistent floating products of pollution category Y with a high viscosity and/or high melting point in specific geographical areas. These amendments entered into force on 1 January 2021.

3. In context of the discussion on the regulation, the United Kingdom submitted a document (ESPH 22/10) containing a list of products identified as high-viscosity persistent floaters and solidifying products, as extracted from chapter 17 of the IBC Code and the MEPC.2/Circular.

4. At ESPH 23 the Group agreed to divide the list into two tables, as set out in Annex 9 of ESHP 22/10, one listing the priority substances to be regulated as a first step, containing mainly paraffins and vegetable oils, and another listing the remaining substances for which a prewash may be required in future, subject to specific proposals being submitted to the PPR Sub-Committee or the ESPH Working Group with appropriate justification.

5. At PPR 4, the Sub-Committee noted that there was a general support for a phased approach in implementing requirements to further reduce the impact on the environment of tank washings containing high-viscosity and persistent floating products. One element of this phased approach consists of the possibility to assign a reference to paragraph 16.2.7 in column o of chapter 17 of the IBC Code for specific groups of substance by the ESPH Technical Group.

Discussion

6. Between January 2020 and June 2022, a study was conducted in Germany aiming to assess whether the establishment of the new prewash requirement for solidifying cargoes resulted in an efficient reduction of cargo residues washed ashore on the German coast. One aim was to assess whether the absolute amount of cargo residues washed ashore were reduced after entering into force of the regulation. Another aim was to identify the products that were washed ashore or sampled on the water surface. A report of this study has been published:

https://www.bsh.de/DE/PUBLIKATIONEN/Anlagen/Downloads/Projekte/Final-Reports/PIMOPA_Abschlussbericht.html

7. Results show that no clear trend in absolute volume of solidified products washed ashore on the German coast can be identified in the study period. This is related to the heterogeneous nature of data compiled from different areas, matrices, times periods using various sampling strategies. However, some general observation can be made.

8. Paraffins and vegetable oils falling under the prewash requirement are detected in samples of reported beach washings, systematic beach monitoring as well as in water surface samples taken in the North Sea even after the entering into force of the regulation.

9. Additionally, solidified residues of products not yet falling under the regulation have been detected. Apart from products that could not be chemically identified, most commonly detected products were fatty alcohols [and ethylene oligomers].

[10. In parallel, Sweden analysed samples and/or Cargo Record Book entries from ships where solidifying slick were observed during tank washing operations *en route* monitored by air surveillance. Similar observations were already reported previously to ESPH (c.f. PPR 1/3).]

11. Table 1 lists products of the IBC Code that correspond to solidified residues of compounds detected on the German coast [or in slicks observed by Swedish air surveillance] that fulfil the criteria of paragraph 7.1.4 of regulation 13 of MARPOL Annex II, c.f. substances assigned to category Y that are persistent floaters with a viscosity equal to or greater than 50 mPa·s at 20°C and/or with a melting point equal to or greater than 0 °C. For all products, a reference to the original submission to IMO providing the physical properties meeting the respective criteria. These products were already presented in the Annex of ESPH 22/10 by the United Kingdom as products that potentially would fall under the prewash requirement. As no

submission by industry on updated physical data on melting point and viscosity in the PPR Product Data Reporting Form have been received, it can be considered that the provided information is correct.

Table 1. Product that could be assigned special requirement 16.2.7 in column o of the IBC Code

Product	EHS No	GESAMP GHP rating E2	Melting point or viscosity from original submission [(maybe additional information from GISIS database)]
Alcohols (C13+)	2039	Fp	<i>[Data from original submission could not be identified. By analogy to the other listed Alcohols, melting point > 0°C can be inferred.]</i>
Alcohols (C12+), primary, linear	Possibly 2294?, no direct match to Composite list	Fp?	Melting point: 23-24°C (ESPH 12/2/7)?
Alcohols (C8-C11), primary, linear and essentially linear	2279	Fp	Melting point: 14°C upper value (ESPH 12/2/6)
Alcohols (C12-C13), primary, linear and essentially linear	2294	Fp	Melting point: 23-24°C (ESPH 12/2/7)
Alcohols (C14-C18), primary, linear and essentially linear	2293	Fp	Melting point: 29°C (ESPH 12/2/8)
[Tall Oil distilled	2283	Fp	Viscosity @ 20°C: 85 mPa-s (ESPH 12/2/2)
Tall Oil (crude and distilled)	1285	Fp	Viscosity @ 20°C: 50 - 120 mPa-s (ESPH 12/2/1)
Tall Oil crude	2357	Fp	Viscosity @ 20°C: 50 - 120 mPa-s (ESPH 12/2)
Tall oil pitch	2323	Fp	Viscosity @ 20°C: 30,000 mPa-s (ESPH 12/2/4)
Tall oil soap, crude	2432	Fp	Viscosity @ 20°C: 3500 mPa-s (BLG 17/3/3)]

12. Based on the information provided, it is proposed that the carriage requirement of products listed in Table 1 are amended by the special requirement 16.2.7 in column o of chapter 17 of the IBC Code.

[13. Furthermore, as the study conducted in Germany shows that solidifying substances or high-viscosity substances that require a prewash after unloading are detected after the entering into force of the regulation, suggests that the efficiency of the pre-wash might need to be improved. This finding supports the initiative by the Netherlands in this respect (MEPC77/INF.9).]

Action requested of the Working Group

14. The Working Group is invited to note the information provided and take action as appropriate.

7.8 Ausblick GC-MS Betulin

Im Rahmen der Bachelorarbeit wurden Messungen mittels FTIR-Spektroskopie und GC-FID durchgeführt. Die bisherigen Messungen bieten einen guten Überblick. Dennoch konnten immer noch viele Substanzen nicht identifiziert werden und wurden als AUS deklariert. Zur weiteren Analyse der AUS besteht die Möglichkeit eine GC-MS Analyse hinterher zu schalten, um einen umfassenden Überblick über die sichtbaren Verschmutzungen in der Nord- und Ostsee zu liefern. Dieser Analyseschritt wurde im Rahmen dieser Bachelorarbeit nicht durchgeführt, jedoch wurde eine beispielhafte Messung mittels GC-MS durchgeführt. Hierfür wurde ein zuvor vom GC-FID gemessenes Vail mittels eines GC-MS gemessen, wodurch sich folgendes Chromatogramm ergab, siehe Abbildung 48.

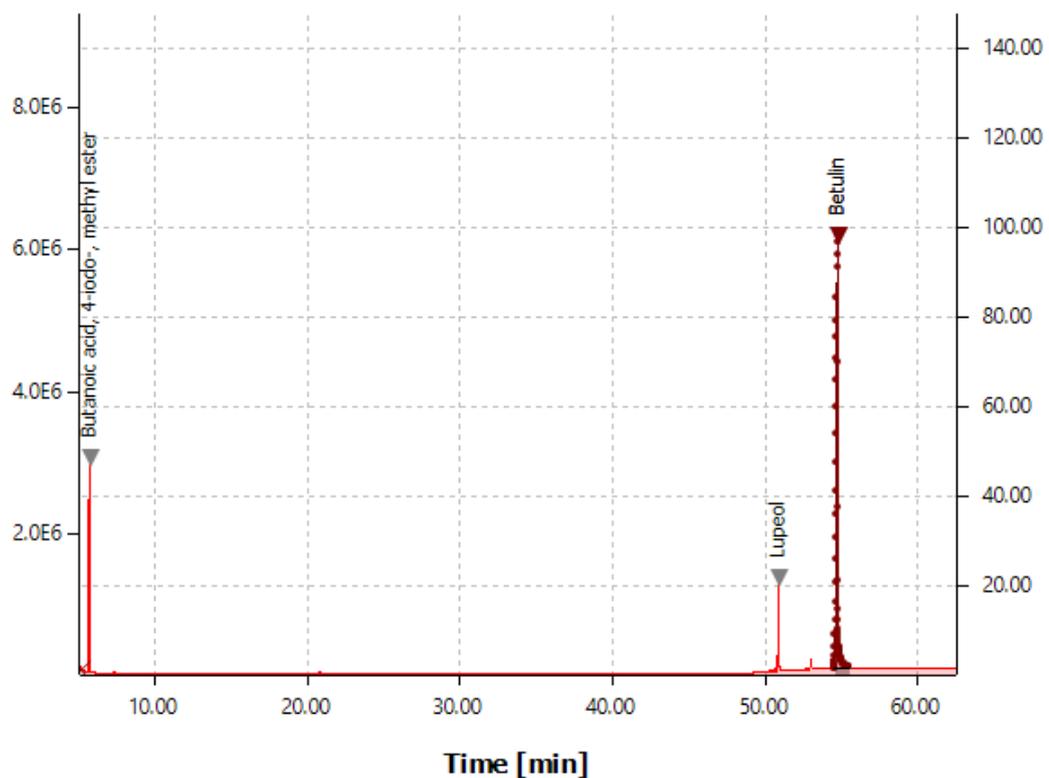


Abbildung 48: Betulin GC-MS Auswertung, Eigene Darstellung

Dieses Chromatogramm ließ sich mit der externen NIST Datenbank auswerten, wodurch festgestellt werden konnte, dass es sich bei der AUS um ein Betulin handelt mit dem Matchfaktor von 99.033, welches ein zweiwertiger Alkohol aus der Gruppe der pentazyklischen Triterpene ist. Betulin stammt unter anderem aus der Birken- und Haselnussrinde, sowie aus der Hagebutte (Spektrum, n.D.).