

**DIN EN 15522-2**

ICS 13.020.40; 75.080

Ersatz für  
DIN CEN/TR 15522-2  
(DIN SPEC 19269):2012-12

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

Oil spill identification –  
Petroleum and petroleum related products –  
Part 2: Analytical method and interpretation of results based on GC-FID and GC-low  
resolution-MS analyses;  
German version EN 15522-2:2023

Identification des pollutions pétrolières –  
Pétrole et produits pétroliers –  
Partie 2: Méthode d'analyse et interprétation des résultats sur la base des analyses par CPG  
DIF et CPG-SM faible résolution;  
Version allemande EN 15522-2:2023

Gesamtumfang 223 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)  
Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP

## Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 15522-2:2023) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 19 „Gasförmige und flüssige Kraft- und Brennstoffe, Schmierstoffe und verwandte Produkte aus Erdöl und mit biologischem oder synthetischem Ursprung“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN (Niederlande) gehalten wird.

Dieses Dokument wurde vom Arbeitsausschuss NA 062-06-14 AA „Chromatographische Analyse“ im Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP) erarbeitet.

Für die in diesem Dokument zitierten Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

|                |       |                          |
|----------------|-------|--------------------------|
| ISO 5725-1     | siehe | DIN ISO 5725-1           |
| ISO 5725-2     | siehe | DIN ISO 5725-2           |
| ISO 5725-6     | siehe | DIN ISO 5725-6           |
| ISO 16703:2004 | siehe | DIN EN ISO 16703:2011-09 |

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN ([www.din.de](http://www.din.de)) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

## Änderungen

Gegenüber DIN CEN/TR 15522-2 (DIN SPEC 19269):2012-12 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) zu analysierende Verbindungen hinzugefügt, um leichte Produkte in den Dieselpbereich aufzunehmen;
- b) weitere Informationen zum biologischen Abbau hinzugefügt;
- c) Abschnitt zur Berichterstattung und Qualitätssicherung hinzugefügt;
- d) Anhang C mit Präzisionsdaten hinzugefügt;
- e) Anhang D mit Schlussfolgerungen zur Wahrscheinlichkeitsstufe hinzugefügt;
- f) Einführung der Charakterisierung von FAME in Anhang I;
- g) grundlegende Überarbeitung von Anhang H, Anhang I, Anhang J und Anhang K mit neuen Bildern und Chromatogrammen;
- h) Dokument redaktionell überarbeitet.

## Frühere Ausgaben

DIN CEN/TR 15522-2 (DIN SPEC 19269): 2012-12

## Nationaler Anhang NA (informativ)

### Literaturhinweise

DIN EN ISO 16703:2011-09, *Bodenbeschaffenheit — Gaschromatographische Bestimmung des Gehalts an Kohlenwasserstoffen von C<sub>10</sub> bis C<sub>40</sub> (ISO 16703:2004); Deutsche Fassung EN ISO 16703:2011*

DIN ISO 5725-1, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Begriffe*

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

DIN ISO 5725-6, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnisse — Teil 6: Anwendung von Genauigkeitswerten in der Praxis*

— Leerseite —

Deutsche Fassung

Identifizierung von Ölverschmutzungen —  
Mineralöl und verwandte Produkte —  
Teil 2: Analytische Methodik und Interpretation der  
Ergebnisse, basierend auf GC-FID- und GC-MS-Analysen bei  
niedriger Auflösung

Oil spill identification —  
Petroleum and petroleum related products —  
Part 2: Analytical method and interpretation of results  
based on GC-FID and GC-low resolution-MS analyses

Identification des pollutions pétrolières —  
Pétrole et produits pétroliers —  
Partie 2: Méthode d'analyse et interprétation des  
résultats sur la base des analyses par CPG DIF et  
CPG-SM faible résolution

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 25. Dezember 2022 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim CEN-CENELEC-Management-Zentrum oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, der Republik Nordmazedonien, Rumänien, Schweden, der Schweiz, Serbien, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, der Türkei, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG  
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION  
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

CEN-CENELEC Management-Zentrum: Rue de la Science 23, B-1040 Brüssel

## Inhalt

|                                                                                             | Seite |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Europäisches Vorwort .....                                                                  | 7     |
| Einleitung .....                                                                            | 8     |
| 1 Anwendungsbereich .....                                                                   | 10    |
| 2 Normative Verweisungen .....                                                              | 10    |
| 3 Begriffe .....                                                                            | 11    |
| 3.1 Allgemeines .....                                                                       | 11    |
| 3.2 Vergleich von Proben .....                                                              | 13    |
| 3.3 Abkürzungen .....                                                                       | 14    |
| 4 Strategie zur Identifizierung der Quellen von Ölverschmutzungen .....                     | 14    |
| 4.1 Allgemeines .....                                                                       | 14    |
| 4.2 Grundlage für zuverlässige Schlussfolgerungen – Numerische Vergleiche .....             | 15    |
| 5 Allgemeine Laboratoriumsanweisungen .....                                                 | 17    |
| 5.1 Probenahme und Probenvorbereitung .....                                                 | 17    |
| 5.2 GC-FID- und GC-MS-Analyse .....                                                         | 17    |
| 5.3 Schlussfolgerungen und Berichterstattung .....                                          | 19    |
| 6 Probenvorbereitung .....                                                                  | 19    |
| 6.1 Allgemeines .....                                                                       | 19    |
| 6.2 Visuelle Untersuchung und Beschreibung von Proben .....                                 | 19    |
| 6.3 Vorbereitung .....                                                                      | 20    |
| 6.3.1 Probenlagerung .....                                                                  | 20    |
| 6.3.2 Wasserproben .....                                                                    | 21    |
| 6.3.3 Ölproben von einem Ethylentetrafluorethylen(ETFE)-Netz .....                          | 22    |
| 6.3.4 Dickflüssiges Öl und emulgierte Ölproben .....                                        | 22    |
| 6.3.5 Teerklumpen und emulgierte Klumpen .....                                              | 22    |
| 6.3.6 Proben von verölten Vögeln, Fischen und anderen Tieren sowie aus der Vegetation ..... | 23    |
| 6.3.7 Sediment .....                                                                        | 23    |
| 6.4 Aufreinigung der Proben .....                                                           | 23    |
| 6.4.1 Allgemeines .....                                                                     | 23    |
| 6.4.2 Entfernung von Partikeln .....                                                        | 24    |
| 6.4.3 Fällung von Asphaltenen .....                                                         | 25    |
| 6.4.4 Aufreinigung von biogenen Materialien über eine Aluminiumoxid-Säule .....             | 25    |
| 6.4.5 Aufreinigung über eine Silicagel- oder Florisil®-Säule .....                          | 25    |
| 6.5 Empfohlene Injektionskonzentration .....                                                | 26    |
| 7 Charakterisierung und Bewertung der Analysedaten .....                                    | 27    |
| 7.1 Allgemeines .....                                                                       | 27    |
| 7.2 Charakterisierung mittels GC-FID — Stufe 1 .....                                        | 28    |
| 7.2.1 Allgemeines .....                                                                     | 28    |
| 7.2.2 Bewertung des Einflusses der Alterung auf den Vergleich von Proben .....              | 29    |
| 7.2.3 Verhältnisse acyclischer Isoprenoide — Stufe 1.2 .....                                | 32    |
| 7.2.4 Kriterien für Stufe 1 .....                                                           | 33    |
| 7.2.5 Schlussfolgerungen für Stufe 1 .....                                                  | 33    |
| 7.3 Charakterisierung mittels GC-MS — Stufe 2 .....                                         | 33    |
| 7.3.1 Allgemeines .....                                                                     | 33    |
| 7.3.2 Visuelle Begutachtung und allgemeine Charakterisierung — Stufe 2.1 .....              | 33    |

|                                          |                                                                                                 |    |
|------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 7.3.3                                    | Aufbereitung der GC-MS-Ergebnisse — Stufe 2.2 .....                                             | 34 |
| 7.4                                      | Aufbereitung der Ergebnisse unter Anwendung des MS-PW-Plots — Stufe 2.2.....                    | 35 |
| 7.4.1                                    | Allgemeines .....                                                                               | 35 |
| 7.4.2                                    | PW-Plot-Berechnungen.....                                                                       | 35 |
| 7.4.3                                    | Bewertung der Variabilität der Analyse und Peakintegration.....                                 | 36 |
| 7.4.4                                    | Bewertung der Alterung .....                                                                    | 37 |
| 7.5                                      | Aufbereitung der Ergebnisse unter Verwendung diagnostischer Verhältnisse — Stufe 2.2 .....      | 38 |
| 7.5.1                                    | Allgemeines .....                                                                               | 38 |
| 7.5.2                                    | Berechnung diagnostischer Verhältnisse.....                                                     | 39 |
| 7.5.3                                    | Normative diagnostische Verhältnisse.....                                                       | 40 |
| 7.5.4                                    | Analysefehler .....                                                                             | 44 |
| 7.5.5                                    | Übereinstimmungskriterium für Verhältnisse .....                                                | 45 |
| 7.5.6                                    | Kriterien für die Auswahl, den Ausschluss und die Bewertung diagnostischer<br>Verhältnisse..... | 46 |
| 7.6                                      | Schlussfolgerungen.....                                                                         | 50 |
| 8                                        | Berichterstattung.....                                                                          | 52 |
| 8.1                                      | Allgemeines .....                                                                               | 52 |
| 8.2                                      | Interne Dokumentation — technischer Bericht.....                                                | 52 |
| 8.3                                      | Identifizierungsbericht — zusammenfassender Bericht.....                                        | 53 |
| 9                                        | Qualitätssicherung.....                                                                         | 54 |
| Anhang A (normativ) GC-FID-Analyse ..... |                                                                                                 | 55 |
| A.1                                      | Allgemeines .....                                                                               | 55 |
| A.2                                      | Analysestandards für GC-FID-Analysen .....                                                      | 55 |
| A.2.1                                    | N-Alkane .....                                                                                  | 55 |
| A.2.2                                    | Injektionskonzentration für die GC-FID des Standards .....                                      | 56 |
| A.2.3                                    | Lagerung von häufig verwendeten Standardlösungen.....                                           | 56 |
| A.3                                      | Vorgeschlagene gerätetechnische Bedingungen .....                                               | 56 |
| A.4                                      | Maßnahmen zur Verbesserung und Verifizierung der Genauigkeit des Verfahrens — GC-<br>FID .....  | 57 |
| A.4.1                                    | Massendiskriminierung.....                                                                      | 57 |
| A.4.2                                    | Säulenauflösung.....                                                                            | 58 |
| A.4.3                                    | Linearität.....                                                                                 | 60 |
| A.4.4                                    | Mittlere Konzentration .....                                                                    | 60 |
| A.4.5                                    | Varianz .....                                                                                   | 61 |
| A.4.6                                    | GC-FID-Sequenz.....                                                                             | 61 |
| Anhang B (normativ) GC-MS-Analyse.....   |                                                                                                 | 62 |
| B.1                                      | Allgemeines .....                                                                               | 62 |
| B.2                                      | Analysestandards für GC-MS-Analysen .....                                                       | 63 |
| B.2.1                                    | Allgemeines .....                                                                               | 63 |
| B.2.2                                    | Bei jeder Sequenz zu verwendendes Rohöl .....                                                   | 63 |
| B.2.3                                    | Ölmischung.....                                                                                 | 63 |
| B.2.4                                    | Analysestandards für PAK-Homologe .....                                                         | 64 |
| B.2.5                                    | FAME .....                                                                                      | 64 |
| B.2.6                                    | Lagerung von häufig verwendeten Standardlösungen.....                                           | 64 |
| B.3                                      | Vorgeschlagene gerätetechnische Bedingungen .....                                               | 64 |
| B.3.1                                    | GC-Bedingungen für den Austausch von Analyseergebnissen.....                                    | 64 |
| B.3.2                                    | GC-MS-Bedingungen für die Analyse mit vollständiger Abtastung .....                             | 67 |
| B.3.3                                    | MS-Vorbereitung für die Analyse mit selektiver Ionenregistrierung (SIM) .....                   | 68 |
| B.4                                      | Maßnahmen zur Verbesserung und Verifizierung der Genauigkeit des GC-MS-Verfahrens.....          | 69 |
| B.4.1                                    | Relative Retentionszeit .....                                                                   | 69 |
| B.4.2                                    | Massendiskriminierung.....                                                                      | 69 |
| B.4.3                                    | Peaksymmetrie und Säulenauflösung .....                                                         | 69 |
| B.4.4                                    | Muster.....                                                                                     | 70 |

|                                                                                                                                                  |                                                                                                                         |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| B.4.5                                                                                                                                            | Linearität .....                                                                                                        | 70  |
| B.4.6                                                                                                                                            | Mittlere Konzentration .....                                                                                            | 70  |
| B.4.7                                                                                                                                            | Varianz .....                                                                                                           | 70  |
| B.4.8                                                                                                                                            | Probenanalyse mit GC-MS .....                                                                                           | 71  |
| Anhang C (informativ) Angaben zur Präzision .....                                                                                                |                                                                                                                         | 72  |
| C.1                                                                                                                                              | Allgemeines .....                                                                                                       | 72  |
| C.2                                                                                                                                              | Präzision des MS-PW-Plots .....                                                                                         | 72  |
| C.3                                                                                                                                              | Präzision des Verhältnisvergleichs .....                                                                                | 73  |
| C.4                                                                                                                                              | Vergleichbarkeit .....                                                                                                  | 74  |
| C.5                                                                                                                                              | Auswirkung der Art des Verhältnisses auf die RSD .....                                                                  | 75  |
| C.6                                                                                                                                              | Beispiel für die Berechnung von Paar-Verhältnissen in Excel® .....                                                      | 77  |
| C.7                                                                                                                                              | Berechnung der Verdunstungslinie für den MS-PW-Plot in Excel® .....                                                     | 77  |
| Anhang D (normativ) Bewertende Berichterstattung unter Anwendung von<br>Übereinstimmungsfestlegungen oder Wahrscheinlichkeitsverhältnissen ..... |                                                                                                                         | 80  |
| D.1                                                                                                                                              | Allgemeines .....                                                                                                       | 80  |
| D.2                                                                                                                                              | Übereinstimmungsfestlegungen .....                                                                                      | 80  |
| D.3                                                                                                                                              | Wahrscheinlichkeitsverhältnisse (LR) .....                                                                              | 81  |
| Anhang E (normativ) Liste von mit GC-MS-SIM analysierten Verbindungen und<br>Verbindungsgruppen .....                                            |                                                                                                                         | 83  |
| E.1                                                                                                                                              | Allgemeines .....                                                                                                       | 83  |
| E.2                                                                                                                                              | Verbindungen .....                                                                                                      | 84  |
| E.2.1                                                                                                                                            | Allgemeines .....                                                                                                       | 84  |
| E.2.2                                                                                                                                            | Verbindungsart .....                                                                                                    | 89  |
| E.3                                                                                                                                              | Normative Verhältnisse und informative Verhältnisse .....                                                               | 90  |
| Anhang F (informativ) Chromatogramme und Verhältnisse von mit GC-MS-SIM analysierten<br>Verbindungen und Verbindungsgruppen .....                |                                                                                                                         | 94  |
| F.1                                                                                                                                              | Allgemeines .....                                                                                                       | 94  |
| F.2                                                                                                                                              | Alkane .....                                                                                                            | 95  |
| F.3                                                                                                                                              | Cyclohexane und polycyclische Alkane .....                                                                              | 96  |
| F.4                                                                                                                                              | Monoaromatische und polyaromatische Verbindungen .....                                                                  | 101 |
| F.4.1                                                                                                                                            | Alkylbenzole und Alkyltoluole .....                                                                                     | 101 |
| F.4.2                                                                                                                                            | PAK, Alkyl-PAK und S-PAK .....                                                                                          | 101 |
| F.4.3                                                                                                                                            | Triaromatische Sterane .....                                                                                            | 110 |
| F.5                                                                                                                                              | FAME .....                                                                                                              | 111 |
| Anhang G (informativ) Allgemeine Zusammensetzung von Ölen – Chemische Gruppen .....                                                              |                                                                                                                         | 114 |
| G.1                                                                                                                                              | Allgemeines .....                                                                                                       | 114 |
| G.2                                                                                                                                              | Kohlenwasserstoffe .....                                                                                                | 115 |
| G.3                                                                                                                                              | Aliphatische Verbindungen .....                                                                                         | 115 |
| G.3.1                                                                                                                                            | Allgemeines .....                                                                                                       | 115 |
| G.3.2                                                                                                                                            | Paraffine .....                                                                                                         | 115 |
| G.3.3                                                                                                                                            | Naphthene .....                                                                                                         | 115 |
| G.4                                                                                                                                              | Aromatische Verbindungen .....                                                                                          | 116 |
| G.5                                                                                                                                              | Heteroatomhaltige organische Verbindungen .....                                                                         | 116 |
| G.5.1                                                                                                                                            | Allgemeines .....                                                                                                       | 116 |
| G.5.2                                                                                                                                            | Harze .....                                                                                                             | 116 |
| G.5.3                                                                                                                                            | Asphaltene .....                                                                                                        | 117 |
| Anhang H (informativ) Alterung von auf dem Wasser oder an Land freigesetzten Ölen .....                                                          |                                                                                                                         | 118 |
| H.1                                                                                                                                              | Allgemeines .....                                                                                                       | 118 |
| H.2                                                                                                                                              | Alterungsprozesse .....                                                                                                 | 118 |
| H.2.1                                                                                                                                            | Alterung von auf dem Wasser freigesetzten Ölen .....                                                                    | 118 |
| H.2.2                                                                                                                                            | Alterung von auf dem Wasser schwimmenden Ölen, die an Land gestrandet sind, oder<br>von Ölverschmutzungen an Land ..... | 120 |

|       |                                       |     |
|-------|---------------------------------------|-----|
| H.2.3 | Vermischen und Verunreinigung .....   | 120 |
| H.2.4 | Dispersion .....                      | 121 |
| H.2.5 | In-situ-Verbrennung .....             | 123 |
| H.3   | Bewertung der Alterungsprozesse ..... | 124 |
| H.3.1 | Verdunstung .....                     | 124 |
| H.3.2 | Lösung .....                          | 127 |
| H.3.3 | Photooxidation .....                  | 129 |
| H.3.4 | Biologischer Abbau .....              | 134 |
| H.3.5 | Umverteilung von Wachsen .....        | 137 |
| H.3.6 | Vermischen .....                      | 142 |
| H.3.7 | Verunreinigung .....                  | 144 |
| H.3.8 | In-situ-Verbrennung .....             | 145 |

#### Anhang I (informativ) Charakteristische Merkmale von verschiedenen Ölartern bei der Identifizierung von Ölverschmutzungen .....

|       |                                                                                                |     |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| I.1   | Allgemeines .....                                                                              | 147 |
| I.2   | Rohöl .....                                                                                    | 147 |
| I.2.1 | Allgemeines .....                                                                              | 147 |
| I.2.2 | Analyse .....                                                                                  | 148 |
| I.3   | Destillatreibstoff (Gasöl, Dieselkraftstoff, Kraftstoff Nr. 2, biogene Brennstoffe, GTL) ..... | 154 |
| I.3.1 | Allgemeines .....                                                                              | 154 |
| I.3.2 | Analyse, GC-Screening .....                                                                    | 155 |
| I.3.3 | GC-MS-Analyse .....                                                                            | 157 |
| I.3.4 | Biogene Brennstoffe .....                                                                      | 160 |
| I.3.5 | Erzeugnisse aus GTL-Prozessen .....                                                            | 162 |
| I.4   | Schmieröl .....                                                                                | 163 |
| I.4.1 | Allgemeines .....                                                                              | 163 |
| I.4.2 | Analyse .....                                                                                  | 164 |
| I.5   | Schweröl (HFO, Bunkeröl C, Kraftstoff Nr. 6) und schwefelarmes Schweröl .....                  | 168 |
| I.5.1 | Allgemeines .....                                                                              | 168 |
| I.5.2 | Analyse .....                                                                                  | 170 |
| I.6   | Ölrückstände (Bilgenöl, Schlamm, Schmutzwasser) .....                                          | 178 |
| I.6.1 | Allgemeines .....                                                                              | 178 |
| I.6.2 | Analyse .....                                                                                  | 179 |
| I.7   | Schlussfolgerung .....                                                                         | 184 |

#### Anhang J (informativ) Beispiel für eine externe Dokumentation — Identifizierungsbericht über einen Ölverschmutzungsfall .....

|       |                                       |     |
|-------|---------------------------------------|-----|
| J.1   | Allgemeines .....                     | 185 |
| J.2   | Angaben zur Probe .....               | 185 |
| J.3   | Analytisches Verfahren .....          | 185 |
| J.3.1 | Verfahren .....                       | 185 |
| J.3.2 | Verdünnung/Extraktion .....           | 185 |
| J.3.3 | Analysen .....                        | 185 |
| J.4   | Ergebnisse .....                      | 185 |
| J.5   | Auswertung .....                      | 186 |
| J.5.1 | Allgemeines .....                     | 186 |
| J.5.2 | Übereinstimmung .....                 | 186 |
| J.5.3 | Wahrscheinliche Übereinstimmung ..... | 186 |
| J.5.4 | Nicht eindeutig .....                 | 186 |
| J.5.5 | Nicht-Übereinstimmung .....           | 186 |
| J.6   | Schlussfolgerungen .....              | 187 |

#### Anhang K (informativ) Beispiel für eine interne Dokumentation – Technischer Bericht über einen Ölverschmutzungsfall .....

|     |                         |     |
|-----|-------------------------|-----|
| K.1 | Allgemeines .....       | 188 |
| K.2 | Angaben zur Probe ..... | 188 |

|       |                                                 |     |
|-------|-------------------------------------------------|-----|
| K.2.1 | Proben .....                                    | 188 |
| K.2.2 | Kontakt Daten .....                             | 188 |
| K.2.3 | Auftrag.....                                    | 188 |
| K.2.4 | Fotografie(n) der Proben.....                   | 189 |
| K.3   | Probenvorbereitung und -analysen.....           | 189 |
| K.4   | Qualitätssicherung.....                         | 192 |
| K.5   | GC-FID-Ergebnisse — Stufe 1.....                | 193 |
| K.5.1 | GC-FID-Chromatogramme — Stufe 1.1 .....         | 193 |
| K.5.2 | GC-FID, numerische Vergleiche — Stufe 1.2 ..... | 195 |
| K.5.3 | GC-FID, Schlussfolgerungen .....                | 202 |
| K.6   | GC-MS-Ergebnisse — Stufe 2.....                 | 202 |
| K.6.1 | Allgemeines .....                               | 202 |
| K.6.2 | GC-MS-Chromatogramme — Stufe 2.1.....           | 202 |
| K.6.3 | GC-MS, numerische Vergleiche — Stufe 2.2.....   | 204 |
| K.6.4 | Visuelle Begutachtung .....                     | 212 |
| K.6.5 | Übergreifende Schlussfolgerungen.....           | 212 |
|       | Literaturhinweise.....                          | 213 |

## Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (EN 15522-2:2023) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 19 „Gasförmige und flüssige Kraft- und Brennstoffe, Schmierstoffe und verwandte Produkte aus Erdöl und mit biologischem oder synthetischem Ursprung“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis September 2023, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis September 2023 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Dieses Dokument ersetzt CEN/TR 15522-2:2012.

Im Vergleich zur Vorgängerausgabe CEN/TR 15522-2:2012 wurden die folgenden technischen Änderungen vorgenommen:

- zu analysierende Verbindungen hinzugefügt, um leichte Produkte in den Dieselmotorbereich aufzunehmen;
- weitere Informationen zum biologischen Abbau hinzugefügt;
- Abschnitt zur Berichterstattung und Qualitätssicherung hinzugefügt;
- Anhang C mit Präzisionsdaten hinzugefügt;
- Anhang D mit Schlussfolgerungen zur Wahrscheinlichkeitsstufe hinzugefügt;
- Einführung der Charakterisierung von FAME in Anhang I;
- grundlegende Überarbeitung von Anhang H, Anhang I, Anhang J und Anhang K mit neuen Bildern und Chromatogrammen.

EN 15522 setzt sich aus zwei Teilen zusammen, die Folgendes beschreiben:

- Teil 1 über die Probenahme, in der die gute Probenahmepraxis beschrieben wird und Probenahmegeräte, Probenahmetechniken und die Handhabung von Ölproben vor deren Eintreffen im forensischen (kriminaltechnischen) Laboratorium ausführlich beschrieben werden;
- Teil 2 enthält die analytische Methodik, die die allgemeinen Konzepte und Laboratoriumsverfahren zur Identifizierung von Ölverschmutzungen, Analysetechniken, Datenverarbeitung, Datenbehandlung, Interpretation/Evaluation und Berichterstattung von Ergebnissen umfasst.

Dieses Dokument wurde ursprünglich im Rahmen eines Mandates erarbeitet, das die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelsassoziation CEN erteilt haben.

Eine Auflistung aller Teile der Normenreihe ist auf der CEN-Internetseite abrufbar.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Liste dieser Institute ist auf den Internetseiten von CEN abrufbar.

Entsprechend der CEN-CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, die Republik Nordmazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Serbien, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Türkei, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

## Einleitung

Dieses Dokument beschreibt eine forensische Methode zur Charakterisierung und Identifizierung der Quelle von Ölverschmutzungen in der Umwelt infolge von Unfällen oder vorsätzlichen Einleitungen. Durch Anwendung dieser Methode können die gewonnenen Daten zur Unterstützung des Rechtsweges als Beweismittel verwendet werden. Diese Methode beruht auf den Erfahrungen, die bei der Anwendung früherer Überarbeitungen gewonnen wurden.

Dieses Dokument setzt sich aus zwei Teilen zusammen, die Folgendes beschreiben:

- Teil 1 über die Probenahme, in der die gute Probenahmepraxis beschrieben wird und Probenahmegeräte, Probenahmetechniken und die Handhabung von Ölproben vor deren Eintreffen im forensischen (kriminaltechnischen) Laboratorium ausführlich beschrieben werden;
- Teil 2 enthält die analytische Methodik, die die allgemeinen Konzepte und Laboratoriumsverfahren zur Identifizierung von Ölverschmutzungen, Analysetechniken, Datenverarbeitung, Datenbehandlung, Interpretation/Evaluation und Berichterstattung von Ergebnissen umfasst.

Die Identifizierung der Quelle von Ölverschmutzungen ist aufgrund der sehr unterschiedlichen Probenarten und Ölverschmutzungssituationen, die auftreten können, ein komplexer Prozess. Teil 1 ist eine Zusammenstellung von Anleitungen und Erfahrungen von Sachverständigen weltweit, die der anwendenden Person bei der Probenahme, Lagerung und Lieferung von Ölproben für die Laboratoriumsanalyse anleiten. Teil 2 führt die lesende Person durch den Analyseprozess. Er schreibt vor, wie Ölproben vorbereitet und unter Anwendung von Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektion (GC-FID) und Gaschromatographie mit niedrigauflösender Massenspektrometrie (GC-MS) analysiert werden. Ein Unterschied in der Zusammensetzung der Proben ist nur dann relevant, wenn dieser Unterschied größer ist als die Variabilität der Methode selbst. Eine gute analytische Leistung und eine strenge Qualitätssicherung sind daher unerlässlich. In den Anhängen von Teil 2 werden relevante Informationen in Bezug auf verschiedene Ölarten und Techniken zum Vergleich von Ölen vorgestellt.

Bei einem üblichen Normprüfverfahren werden Anweisungen zur Durchführung eines „analytischen“ Verfahrens gegeben. Die Identifizierung einer Ölverschmutzung besteht jedoch sowohl aus analytischen als auch Beurteilungskomponenten. Die Probenvorbereitung ist in Abschnitt 6 beschrieben. Die analytische Methodik für GC-FID ist in Anhang A angeführt, während GC-MS in Anhang B, Anhang E und Anhang F behandelt wird. In anderen Teilen des Dokuments wird beschrieben, wie die Analysedaten unter Verwendung verschiedener Instrumente zu beurteilen sind, um eine Schlussfolgerung zu ziehen. Da jeder Fall in Bezug auf Situation, Ausmaß, Erzeugnisse und Alterung variieren kann, wird der Bewertungsteil des Verfahrens als Toolbox beschrieben. In Anhang J und Anhang K sind Beispieldokumente für einen Ölverschmutzungsfall angeführt und es wird gezeigt, wie die Beurteilungsinstrumente angewendet werden können. Weitere Beispiele von konkreten Ölverschmutzungsfällen stehen als zusammenfassende Berichte der von Bonn-OSINet organisierten jährlichen Ringversuche [11] und in der Literatur zur Verfügung.

Der Zweck dieses Dokuments besteht darin, die lesende Person zu unterstützen, die Quelle einer Ölverschmutzung beweissicher zu identifizieren, indem die chemische Zusammensetzung von Verschmutzungsproben mit Ölen der mutmaßlichen Quelle verglichen wird. Die Grundlage für diese Methode ist die sehr unterschiedliche chemische Zusammensetzung von Ölen, die es ermöglicht, Öle aus verschiedenen Quellen mit Hilfe von Analysetechniken zu unterscheiden. Die Methode stützt sich auf eine ausführliche chemische Charakterisierung und einen statistischen Vergleich zwischen den diagnostischen Merkmalen der Proben (d. h. einem freigesetzten Öl und einer mutmaßlichen Quelle), um zu bestimmen, ob sie übereinstimmen. Um die Gefahr von falsch positiven Übereinstimmungen zu minimieren, sind gute Laborpraktiken einzuhalten. Eine Übereinstimmung zwischen den Proben eines freigesetzten Öls und einer mutmaßlichen Quelle ist möglicherweise nicht ausreichend, um die PRP (potentiell verantwortliche Partei, engl. potential responsible party) allein zu identifizieren. Dieses Ergebnis kann jedoch ein entscheidendes Beweismittel im Rahmen des rechtlichen Verfahrens sein.

Es sollte beachtet werden, dass die Methoden zur Identifizierung von Ölverschmutzungen Grenzen haben und möglicherweise nicht unbedingt zu eindeutigen Schlussfolgerungen führen. In bestimmten Fällen sind weder die Ölverschmutzung noch die mutmaßliche(n) Quelle(n) einzigartig oder homogen, z. B. aufgrund der wechselnden/variablen Beschaffenheit des Öls in Bilgentanks oder aufgrund der Vermischung von Ölen, die aus verschiedenen Quellen ausgetreten sind. In derartigen Fällen besteht ein Risiko, dass die chemische Zusammensetzung der verfügbaren Proben der Verschmutzung und von der Quelle möglicherweise nicht übereinstimmt. Deshalb hängt eine erfolgreiche Identifizierung der Quelle eines freigesetzten Öls von den Proben ab, die für eine Analyse zur Verfügung stehen. Um die Gefahr von falsch positiven und insbesondere falschen Nicht-Übereinstimmungen zu minimieren, ist eine gute Probenahmepraxis unerlässlich (wie in Teil 1: Probenahme beschrieben).

Wenn kein Öl von der Quelle zur Verfügung steht, kann die in diesem Dokument beschriebene Methodik verwendet werden, um die Art und ausgewählte Merkmale des freigesetzten Öls zu bestimmen. Die Charakterisierung einer Probe von freigesetztem Öl kann aus mehreren Gründen dennoch nützlich sein:

- Eine schnelle Identifizierung der Art des freigesetzten Öls kann Behörden helfen, mögliche Quellen eines “mystery spills” (Ölverschmutzung ohne klare Quelle) ausfindig zu machen, bevor der Verursacher (z. B. Schiff) das Gebiet verlassen hat oder zusätzliche Beweise entfernt hat. Die bloße Unterscheidung zwischen ungenutzten raffinierten Mineralölerzeugnissen (z. B. Dieselmotortreibstoff, Schweröl), Rohöl oder Abfallölen (z. B. Bilgenrückstände, Schlamm, Schmutzwasser) kann in Bezug auf mögliche Quelle(n) potentiell wertvolle Informationen liefern.
- In einigen Gerichtsverfahren kann die Unterscheidung zwischen reinen raffinierten Erzeugnissen und Ölrückständen sehr wichtig sein, da das Rückschlüsse auf die Ursache einer Ölfreisetzung ermöglicht, z. B. technisches Versagen, unbeabsichtigte/unfallbedingte Freisetzung, vorsätzliche Freisetzung.
- In einigen Ländern hat eine Luftbildaufnahme von einer Fahne (Schwaden) hinter einem Schiff zusammen mit dem Nachweis, dass die Fahne Mineralöl enthielt, für eine Verurteilung ausgereicht.
- Zuletzt liefert die Charakterisierung des freigesetzten Öls eine Ausgangsbasis, mit der zukünftige Auswirkungen auf das betroffene Gebiet/die betroffene Umwelt verglichen werden könnten.

Dieses Dokument ist das Ergebnis von Fortschritten auf dem Gebiet der Identifizierung von Ölverschmutzungen [z. B. 22, 36, 66, 67, 78 und 85], die seit der ersten Einführung des Nordtest-Verfahrens [54] im Jahr 1991 erzielt wurden. Dazu gehören:

- Fortschritte in analytischen Methodiken;
- besseres Verständnis der spezifischen chemischen Zusammensetzungen und diagnostischen Merkmale von Ölen;
- besseres Verständnis dafür, wie sich die Zusammensetzung eines Öls in der Umwelt verändert (z. B. durch Alterung);
- Verbesserungen bei der statistischen und numerischen Analyse chemischer Daten.

Diese Fortschritte wurden von Forschenden auf der ganzen Welt erzielt und in einem breiten Spektrum an von Fachleuten überprüfter Literatur dokumentiert. Außerdem wurden zahlreiche Eignungsprüfungsprogramme (PTP, en: Proficiency Testing Programs, oder Ringversuche) durchgeführt, um die Methodik zu bewerten und zu verbessern. Seit 2004 wurden im Rahmen des Bonn-OSINET (Bonn Agreement oil spill identification network of experts) vom RWS-Laboratorium (Rijkswaterstaat-Laboratorium in den Niederlanden) und BSH (Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie in Deutschland) jährlich gemeinsam Ringversuche organisiert, an denen Laboratorien aus der ganzen Welt teilnehmen. Die Studien umfassten Ölverschmutzungsfälle, die leichte Destillattreibstoffe (Dieselöle), Bilgewasserproben (ein Gemisch aus Wasser, Gasölen und Schmieröl), Rohöle und Schwerölen betrafen. Die Ergebnisse dieser Studien wurden auf den jährlichen Treffen der teilnehmenden analysierenden Person erörtert und bei der Verfeinerung der hier vorgeschlagenen Methodik berücksichtigt. Die Abschlussberichte der Ringversuche können kostenfrei in der Sektion „Bonn-OSINET“ auf der Bonn-Agreement-Internetseite [11] heruntergeladen werden.

## 1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt eine Methode zur Identifizierung und zum Vergleich der Zusammensetzungsmerkmale von Ölproben fest. Insbesondere werden die detaillierten Analyse- und Datenverarbeitungsmethoden beschrieben, mit denen die Merkmale der Proben von Ölverschmutzungen identifiziert und ihre Korrelation mit den vermuteten Ölquellen festgestellt wird. Selbst wenn keine Proben oder Daten von mutmaßlichen Quellen zum Vergleich zur Verfügung stehen, hilft die Feststellung der spezifischen Beschaffenheit des freigesetzten Öls (z. B. raffiniertes Mineralöl, Rohöl, Ölabfälle usw.) dennoch dabei, die mögliche(n) Quelle(n) einzugrenzen.

Diese Methodik ist auf Mineralölerzeugnisse beschränkt, die einen erheblichen Anteil an Kohlenwasserstoffkomponenten mit einem Siedepunkt über 150 °C enthalten. Beispiele sind: Rohöle, höhersiedende Kondensate, Dieselöle, Rückstände von Bunker oder Schwerölen, Schmierstoffe und Mischungen aus Bilgen sowie Schlammproben und Destillatreibstoffe und Mischungen derselben. Während die spezifischen Analysemethoden für Öle mit niedrigerem Siedepunkt (z. B. Kerosin, Düsentreibstoff oder Ottokraftstoff) vielleicht nicht geeignet sind, sind die in dieser Methodik beschriebenen allgemeinen Konzepte, d. h. der statistische Vergleich von witterungsbeständigen diagnostischen Verhältnissen, bei Unfällen mit diesen Arten von Ölen anwendbar.

Paraffin-Erzeugnisse (z. B. Wachse usw.) fallen nicht in den Anwendungsbereich dieser Methode, weil während des Herstellungsprozesses zu viele Verbindungen entfernt werden [37], um sie korrekt voneinander zu unterscheiden. Die Methode kann jedoch zur Identifizierung der Art des betreffenden Produkts verwendet werden.

Obwohl sie nicht direkt zur Identifizierung von Ölproben bestimmt sind, die aus dem Grundwasser, der Vegetation, der Tierwelt oder tierischem Gewebe, aus Böden oder Sediment genommen werden, sind sie nicht ausgeschlossen. Es ist jedoch Vorsicht geboten, da in diesen Matrices extrahierbare Verbindungen vorhanden sein können, die die Ausgangsprobe verändern und/oder zusätzliche Verbindungen in diese einbringen können. Wird dies nicht erkannt, kann der Beitrag der Matrix zu falschen Nicht-Übereinstimmungen führen. Es ist daher ratsam, Hintergrundbelastungsproben der Matrix zu analysieren, die nicht durch Öl verunreinigt sind.

Bei der Analyse von „Nicht-Öl“-Matrices ist häufig eine zusätzliche Probenvorbereitung (z. B. Aufreinigung) vor der Analyse erforderlich, und es ist zu berücksichtigen, inwieweit die Matrix die erzielte Korrelation beeinflusst. Ob die Methode für eine spezifische Matrix anwendbar ist, hängt von der Ölkonzentration im Vergleich zur „Matrixkonzentration“ ab. In Matrices, die hohe Konzentrationen an Öl enthalten, kann immer noch auf eine Übereinstimmung geschlossen werden. In Matrices, die geringere Konzentrationen an Öl enthalten, kann eine falsche „Nicht-Übereinstimmung“ oder ein „uneindeutiges Ergebnis“ auf Matrixeffekte zurückzuführen sein. Die Bewertung möglicher Matrixeffekte fällt nicht in den Anwendungsbereich dieses Dokuments.

## 2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

EN 15522-1, *Identifizierung von Ölverschmutzungen — Rohöl und Mineralölerzeugnisse — Teil 1: Probenahme*

ISO 1998-1:1998, *Petroleum industry — Terminology — Part 1: Raw materials and products*

ISO 16703:2004, *Soil quality — Determination of content of hydrocarbon in the range C10 to C40 by gas chromatography*

### 3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach ISO 1998-1:1998.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- IEC Electropedia: verfügbar unter <https://www.electropedia.org/>
- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <https://www.iso.org/obp>

#### 3.1 Allgemeines

##### 3.1.1

##### **Überwachungskette**

Verwahrungskette

Obhutschette

Beweismittelkette

Praxis der sicheren Verwahrung der Probe, so dass niemand die Möglichkeit hat, die Probe oder die Ergebnisse zu manipulieren oder anderweitig zu verändern

Anmerkung 1 zum Begriff: Sie schließt eine chronologische Dokumentation ein, bei der die Reihenfolge der Probenhandhabung, einschließlich Probenahme, Versiegelung, Lagerung, Überführung, Analyse und Entsorgung, aufgezeichnet wird, um sicherzustellen, dass nur dokumentierte probenbearbeitende Personen direkten Zugang zu den Proben haben.

##### 3.1.2

##### **Vermischung**

Vermengung von Quellen, die Mineralöl(erzeugnisse) enthalten oder daraus bestehen, vor, während oder nach der Leckage

Anmerkung 1 zum Begriff: Kann zu einer heterogenen Zusammensetzung der Verschmutzung führen (siehe 3.1.4).

##### 3.1.3

##### **Verunreinigung**

Änderungen in der Ölzusammensetzung, die während/nach der Leckage in jeder Probe durch Beimischung von nicht auf Mineralöl basierenden Verbindungen aus biogenen (z. B. Fett von Federn) oder anthropogenen (z. B. Verbindungen aus Kunststoff) Quellen auftreten

Anmerkung 1 zum Begriff: Vermischung und Verunreinigung werden verwendet, um zwischen der Zugabe von Mineralölerzeugnissen (Vermischung) und Nicht-Mineralölerzeugnissen (Verunreinigung) zu unterscheiden.

##### 3.1.4

##### **Probenheterogenität**

Nicht-repräsentativer oder inhomogener Charakter von Proben, der z. B. durch unterschiedlich starkes Bewegen in einem Schiff, einem Tank, einer Rohrleitung oder einem Ölteppich verursacht wird, das/der/die ursprünglich Öl(erzeugnisse) mit unterschiedlichen Zusammensetzungen enthielt

##### 3.1.5

##### **Duplikat**

zweite Injektion des gleichen Probenextrakts innerhalb einer Sequenz oder innerhalb eines Ölverschmutzungsfalls

### 3.1.6

#### **Replikat**

zweiter Aliquot einer Probe oder eine zweite Probe, die genau an der gleichen Probenahmestelle und zum selben Zeitpunkt entnommen wurde

Anmerkung 1 zum Begriff: Eine zweite Probe, die an einer anderen Stelle einer größeren Verschmutzung entnommen wurde, ist kein Replikat, sondern eine andere Probe.

### 3.1.7

#### **auf dem Wasser schwimmendes oder im Wasser vorhandenes/befindliches Öl**

Mineralöl oder Mineralölerzeugnis, das auf dem Wasser schwimmt oder in der Wassersäule aus Meeres-, Mündungs- und aquatischen Umgebungen verfügbar ist

Anmerkung 1 zum Begriff: Aquatische Umgebungen umfassen Seen und Flüsse, schließen jedoch Grundwasser aus.

### 3.1.8

#### **Alterung**

Prozesse, die Änderungen in der Ölzusammensetzung der Proben von Quelle und Verschmutzung verursachen, die nach der Leckage auftreten können, einschließlich natürlicher Prozesse, wie z. B. Verdunstung, Lösung, Emulsionsbildung, Photooxidation, biologischer Abbau, Umverteilung von Wachsen, und auch Prozesse, die durch Ölbekämpfungstechniken verursacht werden, wie z. B. chemische Dispersion und Verbrennung

Anmerkung 1 zum Begriff: Manchmal unterliegt die Quelle einer stärkeren Alterung als die Verschmutzung. Wenn z. B. ein Slop tank eine Mischung aus Öl und Wasser enthält und Öl in viel kälteres Wasser freigesetzt wird, kann das Öl im Slop tank in höherem Maße biologisch abgebaut werden als das freigesetzte Öl.

### 3.1.9

#### **Bilge**

Wasser, das durch Öl verunreinigt sein kann, das z. B. auf Leckagen oder Wartungsarbeiten in Maschinenräumen zurückzuführen ist. Jede Flüssigkeit, die in das Bilgensystem, einschließlich Bilgebrunnen, Bilgerohrleitungen, Tankdecke oder Bilgetanks, eindringt, wird als ölhaltiges Bilgewasser angesehen

[QUELLE: MEPC [48]]

### 3.1.10

#### **Slop**

#### **Schmutzwasser**

#### **Sloptank**

#### **Schmutzwassertank**

Mischung aus Wasser und Ölrückständen aus Ladetanks in Öltankern, die möglicherweise Rohöl, Schweröl/Wasser-Emulsionen, Wachs, Sedimente und andere Tankrückstände enthält

### 3.1.11

#### **Schlamm**

während des üblichen Betriebs eines Schiffes anfallenden Rückstände von Ölprodukten, z. B. aus der Reinigung von Heiz- oder Schmieröl aus Haupt- oder Hilfsmaschinen, abgetrennte Ölrückstände aus Ölfilteranlagen, in Ölauffangwannen gesammelte Ölrückstände sowie Althydraulik- und -schmieröle

[QUELLE: MEPC [48]]

### 3.1.12

#### **Tankwaschwasser**

Tankwaschwasser, das Ladetankrückstände enthält, einschließlich Öl, Wachs, Sediment und anderer Fremdstoffe, wie z. B. Chemikalien zur Tankreinigung

### 3.1.13

#### **Sediment**

Stoff, der sich auf dem Boden einer Flüssigkeit absetzt, durch Wasser, Wind oder Gletscher abgelagertes Material

## 3.2 Vergleich von Proben

### 3.2.1

#### **PW-Plot**

Graph, der auf GC-FID- oder GC-MS-Daten von zwei Proben beruht, die auf eine nicht-gealterte Verbindung oder Gruppe von Verbindungen normiert und nach der Retentionszeit sortiert wurden

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Bezeichnung „PW-Plot“ ist ursprünglich eine Referenz zu Per Wrang, der den Plot in der Nordtest-Methode [54] eingeführt hat. In diesem Dokument wird die Bezeichnung PW-Plot als eine Abkürzung für einen „Percentage Weathering“-Plot (Plot (Diagramm) der prozentualen Alterung) verwendet.

### 3.2.2

#### **diagnostisches Verhältnis**

**DR**, en: diagnostic ratio

Verhältnis zwischen den Peakhöhen einzelner Verbindungen oder Peakflächen von Verbindungsgruppen derselben Probe, die anhand ihrer Diversität in der chemischen Zusammensetzung in Mineralöl und Mineralölerzeugnissen, ihres Unterscheidungsvermögens und ihres bekannten Verhaltens bei Alterungsprozessen ausgewählt wurden

### 3.2.3

#### **Wahrscheinlichkeitsverhältnis**

##### **Likelihoodquotient**

##### **Likelihoodverhältnis**

**LR**, en: likelihood ratio

Verhältnis von zwei Wahrscheinlichkeiten

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Zähler ist die Wahrscheinlichkeit, den Beweis zu erhalten, wenn das Szenario der Staatsanwaltschaft wahr ist. Der Nenner ist die Wahrscheinlichkeit, den Beweis zu erhalten, wenn das Szenario der Verteidigung wahr ist (siehe Anhang D).

### 3.2.4

#### **kritische Differenz**

**CD**, en: critical difference

14 % des Mittelwertes eines Verhältnisses für zwei unterschiedliche Proben

Anmerkung 1 zum Begriff: Der feste Wert von 14 % beruht auf der maximal zulässigen RSD von 5 % für die diagnostischen Verhältnisse (siehe 7.5.5).

Anmerkung 2 zum Begriff: Eine höhere Varianz wird häufig bei ungesättigten und/oder selten vorkommenden FAME beobachtet, wahrscheinlich aufgrund ihrer höheren Polarität im Vergleich zu Alkanen und PAK, siehe [46] und F.5. Mit Ausnahme des normativen Verhältnisses FAME C16:0/FAME C18:0 müssen für die in Tabelle E.5 aufgeführten informativen FAME-Verhältnisse eine RSD von 10 % und eine CD von 28 % verwendet werden.

### 3.2.5

#### **signifikante Differenz**

##### **signifikanter Unterschied**

Unterschied zwischen einer Eigenschaft oder einem Analyseergebnis von zwei Proben, der nicht als durch Alterung, Vermischung oder Verunreinigung verursacht erklärt werden kann

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Blätter an einem Laubbaum, die sich im Winter verfärben und abfallen, verändern den Baum nicht, das Wachsen von Kiefernadeln im darauffolgenden Sommer wäre ein signifikanter Unterschied.

### 3.3 Abkürzungen

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Abkürzungen.

|         |                                                                                                                          |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CD      | kritische Differenz (en: Critical Difference)                                                                            |
| DR      | diagnostisches Verhältnis (en: Diagnostic Ratio)                                                                         |
| FAME    | Fettsäure-Methylester (en: Fatty Acid Methyl Esters)                                                                     |
| FID     | Flammenionisationsdetektion                                                                                              |
| GC      | Gaschromatographie                                                                                                       |
| HFO     | Schweröl (en: Heavy Fuel Oil)                                                                                            |
| HVO     | hydriertes Pflanzenöl (en: Hydrotreated Vegetable Oil)                                                                   |
| LCO     | leichtes Rückführöl (en: Light Cycle Oil)                                                                                |
| LFO     | Destillattreibstoff (en: Light Fuel Oil)                                                                                 |
| LR      | wahrscheinliches Verhältnis (en: Likely Ratio)                                                                           |
| MS      | Massenspektrometrie                                                                                                      |
| NR      | normatives Verhältnis (en: Normative Ratio)                                                                              |
| PAK     | polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (polycyclische aromatische Verbindungen, en: Polycyclic Aromatic Compounds) |
| RR-2014 | 2014 durchgeführter Ringversuch                                                                                          |
| RSD     | relative Standardabweichung (en: Relative Standard Deviation)                                                            |
| ULSFO   | extrem schwefelarmes Schweröl (en: Ultra-Low Sulfur Fuel Oil)                                                            |
| VGO     | Vakuumgasöl (en: Vacuum Gas Oil)                                                                                         |

## 4 Strategie zur Identifizierung der Quellen von Ölverschmutzungen

### 4.1 Allgemeines

In diesem Dokument beinhaltet die Identifizierung von freigesetzten Ölen den Vergleich der spezifischen chemischen Merkmale zwischen den Proben des freigesetzten Öls und des Öls von der möglichen Quelle.

ANMERKUNG 1 Hinsichtlich weiterer Erläuterungen zur Zusammensetzung von Ölen siehe Anhang G.

Die Ähnlichkeit einer Quell- und einer Verschmutzungsprobe wird durch Analyse mit GC-FID und/oder GC-niedrigauflösender MS und anschließendem Vergleich der chemischen Zusammensetzung unter Verwendung einer Reihe von generischen und diagnostischen Verbindungen geprüft. Wenn keine oder nur unbedeutende Unterschiede (d. h. Unterschiede, die kleiner sind als die festgelegten analytischen Variabilitätsgrenzen) beobachtet werden, sollte auf eine „Übereinstimmung“ geschlossen werden. Wenn jedoch innerhalb dieser diagnostischen Verbindungen signifikante Unterschiede (d. h. Unterschiede, die nicht mit Änderungen nach

dem Freisetzen, z. B. aufgrund von Alterung, Verunreinigung oder Heterogenität, zusammenhängen) beobachtet werden, die größer sind als die Varianz der Analyse, sollte daraus geschlossen werden, dass bei den Proben eine „Nicht-Übereinstimmung“ vorliegt. Untersuchungen können auch zu Schlussfolgerungen führen, die zwischen „positiver Übereinstimmung“ und „Nicht-Übereinstimmung“ liegen, wie z. B. „wahrscheinliche Übereinstimmung“ oder „nicht eindeutig“ (siehe Abschnitt D.2).

Wahrscheinlichkeitsverhältnisse (siehe Abschnitt D.3), die üblicherweise von forensischen Laboratorien angewendet werden, können auch zur Klassifizierung der Wahrscheinlichkeit zwischen Proben von einer Quelle und einer Verschmutzung verwendet werden.

ANMERKUNG 2 In diesem Dokument beruhen die Beschreibungen und Beispiele auf den Klassifikationen von Abschnitt D.2.

**WICHTIG — Es ist praktisch und technisch unmöglich, jede Chemikalie in freigesetztem Öl und ihrer möglichen Quelle zu messen und zu vergleichen, um auf das Vorliegen einer positiven Übereinstimmung zu schließen. In der Praxis werden daher zwei Proben als übereinstimmend angesehen, wenn keine statistisch signifikanten Unterschiede in den durch GC-FID- und GC-MS-Analyse bestimmten diagnostischen Metriken (Kenngrößen) vorliegen, die nicht durch Alterung, Vermischung oder Heterogenität erklärt werden können. Dieser Ansatz, d. h. die Suche nach Unterschieden in diagnostischen Merkmalen anstelle von Ähnlichkeiten zwischen allen möglichen Merkmalen, ist konzeptionell logischer sowie praktisch und technisch besser ausführbar. Somit können nur deutliche Unterschiede zwischen den Proben nachgewiesen werden. Wenn also keine statistisch signifikanten Unterschiede zwischen den Proben beobachtet werden, sollte daher eine „Übereinstimmung mit einem hohen Grad an wissenschaftlicher Sicherheit“ festgestellt werden.**

## 4.2 Grundlage für zuverlässige Schlussfolgerungen – Numerische Vergleiche

Die übliche Vorgehensweise besteht darin, Proben qualitativ zu analysieren und dann die Chromatogramme und Ionenchromatogramme visuell zu vergleichen, wie z. B. im ursprünglichen Nordtest-Verfahren (1991) [54] und den ASTM-Verfahren [3] und [4] beschrieben. Das Ergebnis derartiger qualitativer Vergleiche ist subjektiv und hängt von der Erfahrung oder Voreingenommenheit der analysierenden Person ab. Aufgrund der hohen Komplexität von Ölen und der vielen Einzelheiten, die in den oft sehr komplexen Chromatogrammen verglichen werden können, sollten qualitative Vergleiche immer ein wesentlicher Bestandteil bei Vergleichen von Ölproben sein. Um Schlussfolgerungen objektiver, reproduzierbarer und somit zuverlässiger zu machen, fordert dieses Dokument jedoch auch die Verwendung und den Vergleich von quantitativen Metriken, d. h. spezifische Peaks oder Gruppen von Peaks müssen gemessen und Peakverhältnisse berechnet und verglichen werden.

Diese Integrationswerte werden auf zwei verschiedene Weisen genutzt:

- a) Messungen von einzelnen Verbindungen, normiert auf Hopan — oder, wenn nicht ausreichend Hopan vorhanden ist, auf Phytan bicyclisches Sesquiterpan 10 (BS10). Wenn beides nicht ausreichend vorhanden sind, auf eine beliebige Verbindung, vorzugsweise auf eine witterungsbeständige Verbindung (siehe auch 7.4.2).

Der Vergleich von zwei Ölproben anhand der normierten Häufigkeiten (Abundanzen) von Verbindungen, die sich in Form von PW-Plots über den Siedebereich von Öl erstrecken, zeigt:

- die Varianz der Analyse und Integration beim Vergleich von Duplikaten;
- den Unterschied in der Konzentration von Verbindungen (z. B. Biomarker und PAK) zwischen den beiden Proben;
- die Auswirkungen der Alterung auf einzelne Verbindungen und Verbindungsgruppen und daraus folgend auf die voraussichtlichen Verhältnisse, die auf diesen Verbindungen beruhen.

Wenn die Auswirkungen der Alterung auf ein freigesetztes Öl verstanden werden, kann jedes betroffene DR eliminiert oder vorsichtig berücksichtigt werden, wenn eine gealterte Verschmutzungsprobe mit einer nicht-gealterten Probe von der Quelle verglichen wird.

- b) DR: um den Analysefehler gering zu halten, Messungen von Verbindungen (Peaks), die mittels GC-MS mit einer  $m/z$ -Differenz von weniger als 25 aufgenommen werden.

**ANMERKUNG** Der Begriff „diagnostisches Verhältnis“ (DR, en: „diagnostic ratio“) stammt aus der Geochemie und bezieht sich auf die Vielfalt der chemischen Zusammensetzung von Rohölen aus verschiedenen geologischen Provinzen, Ölfeldern, einzelnen Bohrlöchern oder Lagerstätten. DR sind Merkmale, die zusammen zu einer eindeutigen Klassifizierung und Identifizierung von Ölen führen („Diagnose“: „Sortierung in Kategorien“). Der Begriff „diagnostisches Verhältnis“ wird hier verwendet, um die generellen Differenzierungsmöglichkeiten dieser Verhältnisse und damit ihre Bedeutung zu verdeutlichen (siehe 3.2.2). Darüber hinaus wird dieser Begriff in der Literatur zur Identifizierung von Ölverschmutzungen häufig verwendet [22], [66] und [67].

Die meisten in diesem Dokument beschriebenen DR können bei Verschmutzungen, die Rohöl, Bunkeröl und Bilge(wasser) enthalten, verwendet werden. Da viele DR jedoch auf höhersiedenden Biomarkern beruhen, sind sie bei Verschmutzungen, die leichteres Rohöl (z. B. Kondensat) und leichtere Schweröle (z. B. Kerosin, Dieselkraftstoff, Gasöl) enthalten, von begrenztem Nutzen. Außerdem ist zu beachten, dass höhersiedende Schmieröle, die üblicherweise reich an Biomarkern sind, nicht hinreichend n-Alkane oder aromatische Verbindungen enthalten können, damit darauf basierende DR von Nutzen sind.

Aufgrund der Notwendigkeit einer gewissen Flexibilität bei der Untersuchung von Verschmutzungen verschiedener Ölarten wurde für relevante Mineralölarten eine spezifische Liste normativer diagnostischer Verhältnisse (NR, en: normative diagnostic ratios) erarbeitet, die aus diagnostischen und alterungsbeständigeren Alkanen, PAK-Verbindungen und Biomarkern erzeugt wurden (siehe 7.5.3). Normative Verhältnisse sollten als verbindlich ausgelegt werden. Darüber hinaus gibt es mehrere informative Verhältnisse, die nach dem Ermessen der analysierenden Person verwendet werden, um die Anzahl der für die numerische Bewertung verfügbaren Merkmale zu verbessern. Der vollständige Satz normativer Verhältnisse ist für einen Probenvergleich ausreichend, wenn mindestens 80 % dieser Verhältnisse verwendet werden können. Wenn die Anzahl der robusten/brauchbaren Verhältnisse geringer ist, werden auch alle in Tabelle E.5 angeführten informativen Verhältnisse verbindlich. Zusätzliche DR, die sich bei der Identifizierung von Ölverschmutzungen als nützlich erweisen können, werden in dieser umfassenden Übersicht [67] vorgeschlagen. Die sich ergebenden Verhältnisse werden unter Verwendung einer kritischen Differenz von 14 % verglichen (siehe 7.5.5).

Das Kombinieren der aus DR, PW-Plots und visuellem Vergleich von Ionenchromatogrammen (siehe Bild 7) abgeleiteten Informationen sorgt für ein fundiertes Verständnis der Unterschiede/Ähnlichkeiten zwischen zwei Ölproben.

Die derzeitige Methodik beruht auf semi-quantitativen Analysen von Verbindungen zur Ermittlung von DR aus ganzen Proben (keine Fraktionierung von aliphatischen und aromatischen Verbindungen [2]). Für Laboratorien, die eine vollständig quantitative Analyse durchführen möchten (d. h. die Konzentrationen einzelner Verbindungen oder Verbindungsgruppen werden berechnet), dürfen die DR auf der Grundlage der absoluten Konzentrationen der entsprechenden Verbindungen ermittelt werden [17], [18] und [28]. Laboratorien, die diesen Ansatz verfolgen, müssen über robuste QS/QK-Protokolle für die quantitative Analyse der empfohlenen Verbindungen verfügen.

## 5 Allgemeine Laboratoriumsanweisungen

### 5.1 Probenahme und Probenvorbereitung

Nach der Entdeckung sollten Proben aus der Verschmutzung und allen in Frage kommenden Quellen genommen werden. Probenahme und -handhabung müssen nach EN 15522-1 durchgeführt werden. Wenn keine mutmaßlichen Quellen zur Verfügung stehen, kann das Verfahren trotzdem zur Charakterisierung des freigesetzten Öls verwendet werden.

Im Laboratorium werden die Proben visuell charakterisiert, beschrieben (siehe 6.2) und für die Analyse vorbereitet (Konservierung, Extraktion und Aufreinigung bei Bedarf) (siehe 6.3 und 6.4).

### 5.2 GC-FID- und GC-MS-Analyse

Sowohl der Vergleich von Ölproben mittels GC-FID (siehe Anhang A) wie auch mittels GC-MS (siehe Anhang B) wird mittels visueller (qualitativer) Vergleiche und mittels numerischer (quantitativer) Vergleiche durchgeführt (Bild 1).

GC-FID (oder, wenn kein GC-FID verfügbar ist, GC-MS im Full-Scan-Modus) wird zum Screening aller Proben angewendet. Aufgrund des visuellen Vergleichs der Gaschromatogramme können Proben von der Quelle, bei denen es sich eindeutig um eine andere Mineralölart handelt als bei der (den) Probe(n) der Verschmutzung, als nicht übereinstimmend ausgeschlossen werden. Zum Beispiel kann eine Probe einer potentiellen Dieselmotorschmierstoffquelle bei einer Rohölverschmutzung von der weiteren Betrachtung ausgeschlossen werden. Unterschiede aufgrund der Alterung der Verschmutzungsprobe werden durch Overlays der Gaschromatogramme erkannt und sichtbar gemacht (Stufe 1.1). Bei Proben von der Quelle, bei denen es sich nicht eindeutig um eine andere Ölart als bei der Verschmutzung handelt, werden n-Alkane und Isoprenoide, üblicherweise die am häufigsten vorkommenden Bestandteile von Ölen, gemessen und die Verhältnisse der Verbindungen berechnet und verglichen. Eine ordnungsgemäße Visualisierung der Ergebnisse wird durch GC-PW-Plots erreicht, bei denen die Alkanverhältnisse der Verschmutzungsprobe(n) gegen die der Vergleichsprobe(n) aufgetragen sind (Stufe 1.2).

**ANMERKUNG** Stufe 1.2 ist optional und üblicherweise nicht unbedingt erforderlich, wenn entschieden worden ist, die Analyse der Stufe 2 (GC-MS) durchzuführen. Ihr Nutzen liegt in der Möglichkeit, sich deutlich voneinander unterscheidende Proben von der Quelle von der Analyse durch GC-MS auszuschließen. Wenn eine Verschmutzung jedoch ein leichtes Mineralölerzeugnis enthält, können die sehr niedrigen Konzentrationen von Biomarkern und oft hohen Konzentrationen von Alkanen bedeuten, dass das Alkanmuster, die Isoprenoid-Verhältnisse und der GC-PW-Plot für die Schlussfolgerung entscheidend sein können.

Wenn nach Stufe 1 keine offensichtlichen oder signifikanten Unterschiede erkennbar sind (d. h. Unterschiede liegen unterhalb oder nur geringfügig oberhalb des Analysefehlers), wird Stufe 2 (Bild 1) durchgeführt:

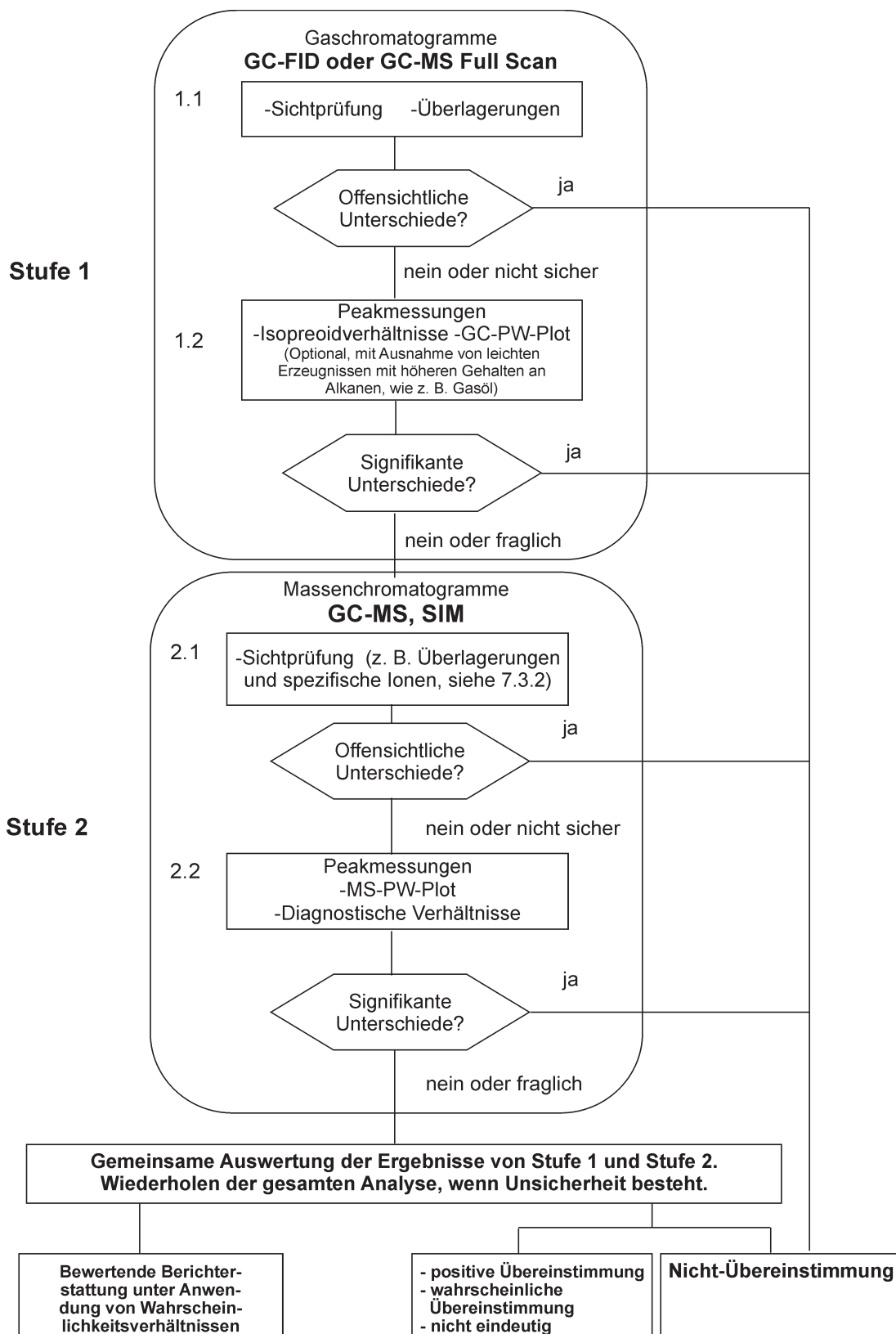


Bild 1 — Protokoll/Entscheidungsschema für die Identifizierung von Ölverschmutzungen

In Stufe 2 wird mittels GC-MS ein detaillierter Fingerabdruck der Verschmutzungsprobe und der mutmaßlichen Quelle erstellt. Die darauf folgenden Schritte sind die gleichen wie in Stufe 1, es werden jedoch viel mehr Verbindungen untersucht und verglichen. Proben von mutmaßlichen Quellen, die sich deutlich von der (den) Verschmutzungsprobe(n) unterscheiden, können durch visuelle Beurteilung der Ionenchromatogramme (kann durch Überlagerungen unterstützt werden) als „nicht-übereinstimmend“ ausgeschlossen werden (Stufe 2.1). Für die verbleibenden Proben werden die Ergebnisse visualisiert, indem die Verhältnisse der Verschmutzungsprobe(n) gegen die der Vergleichsprobe(n) in Form von MS-PW-Plots aufgetragen werden (Stufe 2.2). An dieser Stelle werden auch „repräsentative“ Zielverbindungen gemessen und DR berechnet sowie verglichen (Stufe 2.2).

Wenn keine oder nur kleinere signifikante Unterschiede beobachtet werden, wird die Schlussfolgerung von Stufe 2 gezogen und die Daten aus allen vier Schritten werden gemeinsam ausgewertet (Stufen 1.1 bis 2.2; Bild 1).

Schlussfolgerungen können auf Übereinstimmungsfestlegungen oder auf Wahrscheinlichkeitsverhältnissen beruhen (siehe Anhang D).

### 5.3 Schlussfolgerungen und Berichterstattung

Nach Abschluss der Bewertung wird ein „interner technischer Bericht“ erstellt, indem alle Informationen und Ergebnisse zusammengeführt und bewertet werden (siehe 8.2 und Anhang K). Endgültige Schlussfolgerungen, einschließlich der Begründung für diese Schlussfolgerungen, müssen im „technischen Bericht“ klar angegeben werden.

Auf Wunsch der auftraggebenden Person/der Behörden muss ein externer „Identifizierungsbericht“ erstellt werden (siehe 8.3 und Anhang J).

## 6 Probenvorbereitung

### 6.1 Allgemeines

Aus einem Aliquot des „ganzen Öls“ wird ein einziger Extrakt hergestellt und für die Analyse sowohl für die GC-FID- als auch für die GC-MS-Analyse verwendet. Dieser Ansatz minimiert die Handhabung der Probe vor der Analyse und verringert die Variabilität, die während der Probenvorbereitung eingebracht wird. Die Variabilität gering bzw. die Präzision hoch zu halten ist entscheidend für die Erkennung kleiner, aber authentischer Unterschiede zwischen den Proben. Die Fraktionierung der Probe in aliphatische und aromatische Kohlenwasserstofffraktionen vor der Analyse ([2] und [78]) wird weder empfohlen noch ist sie notwendig.

### 6.2 Visuelle Untersuchung und Beschreibung von Proben

Die Probenbeschreibung (z. B. ein Ethylentetrafluorethylen(ETFE)-Netz, siehe 6.3.3 und [73]), Farbe, Geruch, Viskosität, Gehalt an freiem Wasser und Fremdkörpern müssen aufgezeichnet werden. Alle Holz- und Gewebestücke oder sonstigen Fremdkörper müssen mit einer Pinzette aus der Probe entfernt und im Bericht angeführt werden.

Jede Probe und/oder alle kombinierten Proben werden fotografiert, um ihren „Anlieferungszustand“ zu dokumentieren.

Folgendes wird beachtet:

- es wird für gute Lichtverhältnisse und einen neutralen Hintergrund gesorgt. Z. B. ein Stück weißer Karton oder ein Abzug ausgekleidet mit z. B. Whatman Benchkote® (matte Seite nach außen);
- es wird ein Maßstab oder eine Referenz neben der (den) Probe(n) abgebildet, insbesondere bei Bildern ohne klaren Bezugspunkt zur Probengröße. Wenn Gefäße oder Gläser bekannter Größe verwendet werden, ist eine zusätzliche Größenreferenz nicht notwendig;
- gegebenenfalls wird eine Farbskala beigefügt, um die anwendende Person bei der Überprüfung des Farbabgleichs des Bildes zu unterstützen;
- es wird aufgezeichnet, ob eine Flasche versiegelt ist und welche Angaben beim Erhalt der Probe auf dem Etikett vermerkt sind;
- die ursprüngliche Bilddatei wird beibehalten und dokumentiert;
- alle Vorgänge am Originalbild, z. B. Farbabgleich oder Kompression, werden als getrennte Arbeitsbilddatei gespeichert.

## 6.3 Vorbereitung

### 6.3.1 Probenlagerung

Enthält eine Probe eine signifikante Öl/Wasser-Emulsion, muss die Probenflasche ungestört in einem Kühlschrank bei  $(4 \pm 3) ^\circ\text{C}$  gelagert werden. Dadurch kann sich das Öl vom Wasser trennen, wodurch das Sammeln des Öls erleichtert wird. Die Probenvorbereitung muss dennoch so schnell wie möglich und vorzugsweise innerhalb von 7 Tagen durchgeführt werden.

Proben von verölten Sedimenten, Böden und Biota sollten bei Eingang im Laboratorium verarbeitet werden. Falls dies nicht möglich ist, werden sie bis zur Verarbeitung in einem Gefrierschrank gelagert.

Wenn kleine Teile einer Probe (z. B. ein Vogel oder ein öliges Tuch) verunreinigt sind, werden Replikate entnommen, da sich die Zusammensetzung in Abhängigkeit davon, wann und wo die Verunreinigung eingetreten ist, unterscheiden kann (d. h. Vögel können lange Strecken zwischen verschiedenen Orten zurücklegen und ein öliges Tuch kann zum Abwischen von Öl an verschiedenen Orten verwendet worden sein).

Wenn eine Probe aus dem Gefrierschrank viel Öl enthält, wird die gesamte Ölprobe vor der Verarbeitung/Analyse homogenisiert.

Wenn eine Probe hauptsächlich aus Wasser besteht und nicht sofort verarbeitet werden kann, wird Dichlormethan (DCM<sup>1</sup>) hinzugefügt (z. B. 20 ml zu einer 500-ml-Wasserprobe) und kräftig geschüttelt. Die Probe muss in einem Kühlschrank bei  $(4 \pm 3) ^\circ\text{C}$  gelagert werden, bis eine weitere Probenvorbereitung, vorzugsweise innerhalb von 7 Tagen, möglich ist.

---

1 Wenn die Verwendung von DCM im Laboratorium nicht zulässig ist, wird ein anderes geeignetes Lösemittel verwendet, z. B. Hexan.

**ANMERKUNG** Vorzugsweise innerhalb von 7 Tagen ist ein Hinweis darauf, die Analyse nicht unnötig zu verzögern. Diese Vorgabe berücksichtigt jedoch Fälle, in denen es zu Verzögerungen kommen kann, z. B. das Warten auf zusätzliche Verschmutzungs- oder Vergleichsproben, bevor mit dem Vergleich begonnen werden kann. Jede Lagerung nach dem Freisetzen ist Teil des Alterungsprozesses, den eine Probe erfährt, und wird daher bei der Beurteilung des Falles berücksichtigt. Daher ist es nicht möglich, einen Zeitpunkt anzugeben, nach dem eine Probe nicht mehr für die Identifizierung geeignet ist.

### 6.3.2 Wasserproben

Wenn eine Wasserprobe eine Ölschicht  $> 1$  mm enthält, wird das Öl mit einer Pasteurpipette abgesaugt und in ein Glasfläschchen überführt. Auf diese Weise werden keine in der Wasserschicht vorhandenen Verbindungen extrahiert. Als Alternative kann die nachstehend angeführte Möglichkeit (A) angewendet werden.

Wenn die Proben hauptsächlich aus Wasser bestehen (kein sichtbares Öl oder weniger als 1 mm Öl an der Oberfläche), stehen drei Möglichkeiten zur Verfügung:

A) Extraktion des Öls mit einem ETFE-Netz (siehe 6.3.3).

Diese Möglichkeit darf nicht angewendet werden, wenn bereits DCM zur Konservierung hinzugefügt wurde (siehe 6.3.1).

Mit einer Pinzette wird ein kleines Stück ETFE-Netz genommen und das Öl wird gesammelt, indem entweder das Netz im Wasser auf und ab sowie rundherum bewegt wird oder indem das ETFE-Netz in die Probenahmeflasche gegeben und die Flasche mehrere Minuten geschüttelt wird.

Nach der Entnahme des Netzes aus der Flasche wird es direkt in ein sauberes Glasgefäß oder eine saubere Flasche gegeben. Eine geeignete Menge an DCM (z. B. 4 ml DCM in ein 40-ml-Glasfläschchen) wird hinzugefügt und das Glasfläschchen oder die Flasche wird mit einem mit PTFE ausgekleideten Deckel verschlossen. Das Glasfläschchen wird 5 s bis 10 s kräftig geschüttelt, um das Öl aus dem Netz zu extrahieren. Der Extrakt wird anschließend auf eine geeignete Injektionskonzentration verdünnt oder eingeeengt (siehe 6.5, A.4.4 und B.4.6).

B) Wenn das Probenvolumen weniger als 500 ml beträgt, wird die Probe in der Probenflasche extrahiert.

Etwa 10 % des Probenvolumens an DCM werden in die Probenflasche gegeben. Der Deckel wird fest verschlossen und es wird 5 s bis 10 s kräftig geschüttelt. Die Phasentrennung wird abgewartet, bevor mit einer Pasteurpipette ein Aliquot der DCM-Schicht in ein Glasfläschchen überführt wird. Der Extrakt wird auf eine geeignete Injektionskonzentration verdünnt oder eingeeengt (siehe 6.5, A.4.4 und B.4.6).

C) Beträgt das Volumen mehr als 500 ml, wird die Probe unter Verwendung eines Scheidetrichters extrahiert.

Das Wasser wird in einen Scheidetrichter überführt und mit DCM extrahiert. Die Innenseite der Probenflasche wird mit dem für die Extraktion zu verwendenden DCM gespült, anschließend wird dieses in den Scheidetrichter gegossen. In Abhängigkeit von der Ölmenge muss die Probe einmal extrahiert werden (z. B. mit 60 ml, wenn eine Schicht von mehr als 1 mm Öl auf dem Wasser vorhanden ist) oder zweimal (z. B. zwei Extraktionen mit je 30 ml). Der vereinigte Extrakt wird auf eine geeignete Injektionskonzentration verdünnt oder eingeeengt (siehe 6.5, A.4.4 und B.4.6).

**WICHTIG** — Wenn ein Einengungsschritt notwendig ist, wird eine schonende Verdampfungstechnik angewendet (z. B. Kuderna-Danish, TurboVap®, N-Evap®).

### 6.3.3 Ölproben von einem Ethylentetrafluorethylen(ETFE)-Netz

Öl, das nach der Anwendung auf Gewässerverschmutzungen oder beim Abwischen verölter Oberflächen auf ETFE<sup>2</sup>-Netzen zurückbleibt, wird durch gründliches Spülen mit DCM oder durch Extraktion in einem Glasgefäß mit DCM extrahiert. Der Extrakt wird auf eine geeignete Injektionskonzentration verdünnt oder eingeeengt.

- In Abhängigkeit von der Schichtdicke des Ölfilms auf dem Wasser in der Probenflasche kann ein kleines Stück ETFE-Netz [73] nützlich sein, um das Öl (einen Teil des Öls) auf einfache Weise aus der Probe zu entfernen, gefolgt von einer einfachen Extraktion des Netzes mit DCM (siehe 6.3.2).
- Wenn eine Probe erhalten wird, die sowohl Wasser als auch ein ETFE-Netz, aber keine offensichtlichen Ölrückstände enthält, wird das Wasser in eine saubere Flasche/ein sauberes Glasfläschchen dekantiert und mit der Extraktion des ETFE-Netzes begonnen. Der Extrakt wird mittels GC-FID analysiert, um festzustellen, ob die extrahierte Ölmenge für die Analyse geeignet ist. Wenn die Konzentration zu gering ist, um fortzufahren, wird das dekantierte Wasser extrahiert und die Extrakte werden nach 6.3.2 vereinigt.

In Abhängigkeit von der Charge und/oder dem Hersteller wird empfohlen, die Netze vor dem Gebrauch durch Spülen oder Erhitzen unter Rückfluss mit DCM vorzureinigen.

### 6.3.4 Dickflüssiges Öl und emulgierte Ölproben

Proben, die aus festem Öl oder Schlamm bestehen, z. B. hochelastisches/-viskoses Schweröl (HFO), müssen auf Raumtemperatur angeglichen werden. Wenn die Homogenität der Probe fraglich ist, werden zwei (oder mehr) Aliquote mit jeweils 20 mg bis 50 mg an verschiedenen Stellen im Probenbehälter entnommen und die aliquoten Anteile werden als unterschiedliche Proben behandelt.

Proben, die hauptsächlich aus dickflüssigem Öl oder emulgiertem Öl bestehen, müssen vor der Vorbereitung an die Raumtemperatur angeglichen werden. Freies Wasser wird dekantiert. Das dickflüssige Öl/die Ölemulsion wird vorsichtig homogenisiert, bevor ein aliquoter Anteil von 20 mg bis 50 mg in einen vorgewogenen Messkolben (z. B. 5 ml) eingewogen und anschließend mit DCM auf eine geeignete Injektionskonzentration verdünnt wird.

Wenn eine Fällung von Asphaltenen als Aufreinigungsschritt angewendet wird, wird Pentan, Hexan oder Heptan als Lösemittel verwendet (siehe 6.4.3).

### 6.3.5 Teerklumpen und emulgierte Klumpen

Öle, die lange Zeit auf See und/oder an der Küste gealtert sind, können sehr viskose Ölklumpen („Teerklumpen“) von oft zentimetergroßem Durchmesser bilden. Der Grad der Alterung innerhalb der Klumpen kann nicht homogen sein; daher wird in derartigen Fällen empfohlen, den Klumpen zu teilen und zwei aliquote Ölproben (jeweils 20 mg bis 50 mg) zu entnehmen, eine aus der Mitte (innerhalb) des Klumpens und eine von der exponierteren Oberfläche des Klumpens. Die Proben müssen vor der Analyse wie in 6.3.4 beschrieben in DCM gelöst werden.

---

2 ETFE-Netze werden für die Probenahme von dünnen Ölfilmen/Ölschimmer empfohlen [73 und 43]. ETFE ist am bekanntesten unter dem Markennamen Tefzel® von DuPont und ist ein Beispiel für ein geeignetes handelsübliches Produkt. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Personen, die dieses Dokument anwenden, und bedeutet keine Anerkennung des genannten Produkts durch CEN. Ein Beispiel ist ein von SEFAR – Internet: [www.sefar.com](http://www.sefar.com) (Sefar Fluortex, Produktnummer 09-150/36 oder 9-250/39) – hergestelltes Tefzel®-Netz.

### 6.3.6 Proben von verölten Vögeln, Fischen und anderen Tieren sowie aus der Vegetation

Proben von verölten Biota müssen mit Vorsicht gehandhabt werden, um das Risiko potentiell übertragbarer Krankheiten zu verringern. Sichtbares Öl wird durch Abwischen der Oberfläche des Tieres/der Vegetation mit einem Stück ETFE-Netz gesammelt. Das Öl an dem ETFE-Netz wird durch Spülen mit DCM extrahiert. Falls im Extrakt irgendwelche Feststoffe sichtbar sind (z. B. Federn, Partikel), wird durch einen Glasfaserfilter oder eine Schicht Glaswolle filtriert.

Eine Aufreinigung des Extrakts (wie nachstehend beschrieben) kann erforderlich sein, wenn nur eine geringe Menge Öl gewonnen wird. Wenn das Öl nicht mit einem ETFE-Netz von den Biota abgewischt werden kann, dürfen die Federn oder andere Oberflächen mit Hexan abgespült werden, mit anschließendem Verfahren zur Aufreinigung des Extrakts, wie in 6.4.2 beschrieben. Wenn die Homogenität fraglich ist, werden mehrere Aliquote von verschiedenen Bereichen genommen und die Aliquote werden als unterschiedliche Proben behandelt.

### 6.3.7 Sediment

Sedimentproben können von mit Öl verunreinigtem Sand bis zu einer Probe vom Ufer eines Baches oder Flusses reichen, die viel Wasser und Pflanzenreste enthält. Die Extraktion hängt von der Ölkonzentration und dem Wassergehalt ab. Proben mit sichtbarem Öl oder starkem Ölgeruch können direkt mit DCM extrahiert werden. Die verbleibenden Proben müssen mit einem Gemisch aus Aceton/n-Heptan 1:1 mit wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  extrahiert werden (mit Schütteln oder Soxhlet) und das Aceton wird anschließend mit Wasser wieder nach ISO 16703:2004, Abschnitt 2, entfernt. Die Extrakte werden mindestens durch eine Aufreinigung an einer Silicagel- oder Florisil®-Säule (Magnesiumsilikatphase)<sup>3</sup> gereinigt, um polare Verbindungen zu entfernen, und wenn biogene Verbindungen vermutet werden, wird mit einer Aufreinigung an einer Aluminiumoxid-Säule begonnen.

## 6.4 Aufreinigung der Proben

### 6.4.1 Allgemeines

Matrixinterferenzen können durch Verunreinigungen verursacht werden, die aus der Probe mitextrahiert werden. Da biogene Stoffe und andere natürlich vorkommende Stoffe Interferenzen verursachen können, sind Reinigungsmethoden erforderlich, um Matrixinterferenzen vor der GC-FID- und GC-MS-Analyse zu beseitigen oder zu minimieren. Die am häufigsten zur Reinigung von Proben verwendeten Materialien sind Glaswolle ohne oder mit wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Aluminiumoxid, Florisil® und/oder Siliciumdioxid (Kieselerde).

Hochsiedende Verbindungen, die nicht von der GC-Säule eluieren, beeinflussen stark die Leistung des GC-Injektors, der Säule und des Detektors. Daher wird dringend empfohlen, „schwarze Öle“, wie z. B. Schweröle, Schmutzwasser und Bilge(wasser), zu reinigen, um die hohe Menge an Asphaltenen und/oder Rußpartikeln zu entfernen, die üblicherweise schädlich für die Messgeräte sind.

Tabelle 1 ordnet dem äußeren Erscheinungsbild der Probe/des Extrakts eine Reihe von Reinigungsverfahren, die in 6.4.2 bis 6.4.5 beschrieben sind, zu.

**WICHTIG — Alle Matrices (Öle, Sedimente/Böden, Vegetation, Wildtiere, Emulsionen) innerhalb einer bestimmten Untersuchung müssen auf die gleiche Weise gereinigt werden, um die Vergleichbarkeit der Proben zu bewahren.**

---

3 Florisil® ist ein Beispiel für ein geeignetes handelsübliches Produkt. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Personen, die dieses Dokument anwenden, und bedeutet keine Anerkennung des genannten Produkts durch CEN.

## 6.4.2 Entfernung von Partikeln

Die Handhabung der Proben sollte während der Aufreinigung minimiert werden. Wenn ein einfacher Schritt ausreichend ist, sollte er angewendet werden. Klare, durchsichtige Proben mit Partikeln oder leicht trübe Proben (Tabelle 1 — Nr. 2 und Nr. 3) können zentrifugiert oder über einen Glasfaserfilter, Glaswolle mit oder ohne Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> filtriert werden.

Aus einer Pasteurpipette aus Glas (übliches Volumen 2,5 ml) kann ein selbstgepackter Filter gebaut werden. Ein kleines Stück Glaswolle wird in die Pipette gegeben und mit der Spitze einer weiteren Pasteurpipette mit langer Spitze bis zum Konus nach unten gedrückt. Ein kleines Stück der austauschbaren Kunststoffspitze einer 10-ml-Kolbenpipette wird so abgeschnitten, dass eine dünne Schicht wasserfreies Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in die Pasteurpipette geleitet werden kann, bis etwa 30 % des Bettvolumens erreicht sind; es wird leicht geklopft, damit sich die Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Schicht absetzt.

Die beladene Pasteurpipette wird mit drei Bettvolumina DCM gereinigt – das DCM wird entsorgt. 1 ml bis 5 ml Probenextrakt werden in die Pipette gegeben. Um die Verdünnung während des Aufreinigungsschritts auszugleichen, ist es sinnvoll, dafür etwa das Vierfache der GC-Injektionskonzentration zu verwenden. Die Glaswolle/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Schicht wird mit dem Dreifachen des zugesetzten Probenextraktvolumens an DCM extrahiert. Das endgültige Extraktvolumen wird auf die für die GC-Injektion benötigte Konzentration eingestellt.

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

| Nr. | Äußeres Erscheinungsbild                 | Beispiele für Erzeugnisse                                 | Aufreinigungsmöglichkeiten                                                                                                                                                                  |
|-----|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1   | Klar, durchsichtig.                      | Kondensat, Dieselkraftstoff                               | Keine Aufreinigung. Es wird verdünnen oder eingengt.                                                                                                                                        |
| 2   | Klar, durchsichtig mit Partikeln.        | Dieselmkraftstoff oder Bilge                              | Es wird über Glaswolle mit oder ohne Schicht aus wasserfreiem Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> filtriert<br>Zentrifugalabscheidung                                                           |
| 3   | Trüb.                                    | Bilge, Wasserextrakte, Sedimentextrakt                    | Es wird über Glaswolle mit oder ohne Schicht aus wasserfreiem Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> filtriert<br>Zentrifugalabscheidung<br>Aufreinigung über eine Silicagel- oder Florisil®-Säule |
| 4   | Verunreinigt mit biogenen Verbindungen.  | Vogelfederextrakte, Grabenwasserextrakte, Sedimentextrakt | Aufreinigung über eine Aluminiumoxid-Säule.                                                                                                                                                 |
| 5   | Dunkel, schwarz.                         | Rohöl, HFO, Schlamm                                       | Fällung von Asphaltenen mit anschließender Zentrifugalabscheidung<br>Aufreinigung über eine Silicagel- oder Florisil®-Säule                                                                 |
| 6   | Braune, dickflüssige, schaumige Emulsion | Mousse                                                    | Es wird in DCM gelöst und auf der Grundlage des äußeren Erscheinungsbildes behandelt                                                                                                        |
| 7   | Fest                                     | Teerklumpen                                               | Es wird in DCM gelöst und auf der Grundlage des äußeren Erscheinungsbildes behandelt                                                                                                        |

### 6.4.3 Fällung von Asphaltenen

Asphaltene sind komplexe, große Moleküle, die in Toluol, teilweise in DCM, jedoch nicht in Pentan, Hexan oder Heptan löslich sind [5]. Asphaltene können in hohen Konzentrationen in HFO gefunden werden. Sie verbleiben nach der Injektion auf dem GC-Liner/der GC-Säule und wirken sich auf die chromatographische Trennung aus.

Wenn zu erwarten ist, dass eine Probe Asphaltene enthält (6.3.4, 6.3.5 und 6.3.6), wird ein Aliquot in ein Zentrifugenröhrchen überführt. Es wird n-Pentan, n-Hexan oder n-Heptan hinzugefügt, das Röhrchen wird verschlossen und geschüttelt, um (den größten Teil der) die Probe zu lösen. Die Röhrchen werden für mehrere Stunden im Kühlschrank gekühlt und anschließend zentrifugiert. Der Überstand wird mit DCM auf die für die GC-Injektion benötigte Konzentration verdünnt.

Wenn der Überstand nicht klar und durchsichtig ist, wird mit einer Aufreinigung über eine Säule nach 6.4.5 fortgefahren.

### 6.4.4 Aufreinigung von biogenen Materialien über eine Aluminiumoxid-Säule

Wenn die Möglichkeit einer Verunreinigung eines Extrakts mit z. B. Lipiden oder Fettsäuren sehr hoch ist, wird empfohlen, die Extrakte vor der Silicagel-Säule über eine Aluminiumoxid-Säule vorzureinigen. Siehe [23] und [86].

Die Aluminiumoxid-Säule (Glassäule mit einem Innendurchmesser von 19 mm und mit Absperrhahn) muss unmittelbar vor der Verwendung vorbereitet werden: Das untere Ende der Säule unmittelbar über dem Absperrhahn wird mit einem kleinen Stück Glaswolle gepackt. Der Absperrhahn wird geschlossen und etwa 25 ml DCM werden zur Säule hinzugefügt. 20 g Aluminiumoxid werden in ein Becherglas eingewogen und 30 ml DCM werden hinzugefügt. Es wird geschwenkt, um alle Blasen zu entfernen. Das Aluminiumoxid wird langsam in die Säule gegossen, wobei das Becherglas mit DCM gespült wird. Es wird absetzen gelassen. Etwa 2 g wasserfreies  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (3 h bei 400 °C getrocknet und in einem Exsikkator aufbewahrt) werden hinzugefügt. Das DCM wird aus der Säule ablaufen gelassen, bis sich die Flüssigkeitssäule in der Säule unmittelbar über dem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  befindet. Der Absperrhahn wird geschlossen, um den Lösemittelfluss zu unterbrechen. 50 ml Hexan werden hinzugefügt und bis zur Oberseite des Packungsmaterials ablaufen gelassen.

1 ml Probenextrakt (in DCM) wird auf die Säule überführt. Das Glasfläschchen des Extrakts wird mit 1 ml DCM gespült und dieses sofort auf die Säule gegeben. Die Probe wird bis zur Oberseite des Packungsmaterials ablaufen gelassen. 100 ml DCM werden hinzugefügt und die Säule wird langsam ablaufen gelassen (etwa 2 ml/min). Das Eluat wird in einem 250-ml-Erlenmeyerkolben gesammelt. Alternative Aufreinigungsverfahren sind in [52] beschrieben.

### 6.4.5 Aufreinigung über eine Silicagel- oder Florisil®-Säule

Es werden selbstgepackte oder vorgepackte Silicagel- oder Florisil®-Säulen verwendet (500 mg Silicagel oder Florisil®, z. B. Varian, Supelco oder Isolute). Es werden PTFE- oder Glassäulen verwendet, da andere Säulenmaterialien auch nach dem Waschen Verunreinigungen in den Extrakt einbringen können. Vor dem Gebrauch wird auf die vorgepackten Säulen eine dünne Schicht wasserfreies  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aufgebracht.

Selbstgepackte Säulen lassen sich leicht unter Verwendung von Pasteurpipetten aus Glas (übliches Volumen 2,5 ml) herstellen. Jede Pipette wird mit einem kleinen Stück Glaswolle, (500 ± 50) mg von entweder Florisil® oder Silicagel und darauf einer dünnen Schicht von wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  gefüllt:

- Silicagel: Korngröße im Bereich von 63 µm bis 210 µm (230 Mesh bis 70 Mesh). Aktivierung durch Erhitzen auf (400 ± 10) °C für 4 h oder auf (140 ± 5) °C für 16 h und in einem Exsikkator aufbewahrt. Deaktiviert durch Hinzufügen von 10 % Reinstwasser (Typ 1) vor dem Gebrauch.
- Florisil®: Korngröße im Bereich von 150 µm bis 250 µm (100 Mesh bis 60 Mesh), erhitzt auf (140 ± 5) °C für 16 h und in einem Exsikkator aufbewahrt).

Zum Eluieren der aliphatischen und aromatischen Ölverbindungen wird bei Florisil®-Säulen DCM und bei Silicagel-Säulen DCM/Hexan 1:1 als Elutionsmittel verwendet. Die Säule wird mit drei Bettvolumina DCM gereinigt. Das DCM wird aus der Säule ablaufen gelassen, bis sich der Flüssigkeitsstand in der Säule unmittelbar über dem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> befindet. 1 ml bis 5 ml in DCM gelöster Probenextrakt werden auf die Säule gegeben. Um die Verdünnung während des Aufreinigungsschritts auszugleichen, ist es sinnvoll, ein Probenextrakt mit etwa dem Vierfachen der GC-Injektionskonzentration herzustellen. Die Säule wird mit drei Bettvolumina DCM eluiert. Falls erforderlich, darf eine Pipettenpumpe eingesetzt werden, um die Durchflussrate zu erhöhen und das verbliebene DCM aus der Säule zu spülen. [6].

Das endgültige Extraktvolumen wird auf die für die GC-Injektion benötigte Konzentration eingestellt.

Laboratorien, die auf die Analyse von mit Kohlenwasserstoffen verunreinigten Böden, Sedimenten oder Biota spezialisiert sind, dürfen größere selbstgepackte Säulen verwenden. Glasspritzen mit Luer-Lock-Anschluss in Kombination mit Glasfaserfiltern und Festphasenextraktions(SPE, en: solid phase extraction)-Verteilern erhöhen den Probendurchsatz erheblich. Beim Versuch, diesen Ansatz zu replizieren, werden die Mengen an Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Elutionsmittel zur Vorreinigung und Elutionsmittel zur Extraktion im Verhältnis zur verwendeten Menge an Silicagel oder Florisil® erhöht.

Bei der ersten Verwendung wird jede Charge vorgepackter Säulen oder, bei den selbstgepackten Säulen, jede Charge Silicagel oder Florisil® geprüft. Es ist ratsam, vor und nach jeder Messsequenz ein Referenzöl zu analysieren (siehe B.4.6). Diese Referenzöllösung kann auch zur Prüfung der Aufreinigungssäule verwendet werden. Die Referenzöllösung wird als Probe nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren behandelt. Die Eignung der mit Silica oder Florisil® vorgepackten Säulen wird bestätigt, wenn eine „Übereinstimmung“ zwischen Referenzölproben mit und ohne Aufreinigung gefunden wird. Auch nach einer „Übereinstimmung“ ist eine sorgfältige Betrachtung erforderlich. Unterschiede in den DR in der Nähe der kritischen Differenz könnten auf eine Auswirkung der Aufreinigung hinweisen, die bei anderen Extrakten von Verschmutzungen/Ölen von der Quelle stärker ausgeprägt sein kann.

**WICHTIG — FAME aus Biodieselskraftstoff sind etwas polarer als die Dieselskraftsstoffverbindungen auf Mineralölbasis und daher schwieriger aus einer Silicagel- oder Florisil®-Säule zu eluieren. Etwa 5 bis 10 Bettvolumina DCM werden benötigt, um die FAME in ausreichendem Maße zu eluieren (siehe Bild F.26 für Ergebnisse experimenteller Untersuchungen). Die Wiederfindung der FAME wird mit Dieselskraftstoff mit 5 % bis 7 % Biodieselskraftstoff für jede neue Charge vorgepackter Säulen oder, bei den selbstgepackten Säulen, jede neue Charge Silicagel oder Florisil® geprüft. Der unbehandelte und der behandelte Dieselskraftstoff werden mit GC-MS analysiert und die Ergebnisse werden verglichen. Die Proben sollten nach den Kriterien für den MS-PW-Plot und den Verhältnisvergleich übereinstimmen. Eine höhere Varianz für die informativen FAME kann akzeptiert werden, siehe 7.5.5. Wenn keine „positive Übereinstimmung“ gefunden wird oder die DR der FAME alle nahe an der kritischen Differenz liegen, reichen zusätzliche DCM-Volumina wahrscheinlich nicht aus, um die FAME wiederzufinden. In derartigen Fällen wird die Zugabe von 1 % bis 2 % Aceton zum DCM empfohlen, um die Extraktionseffizienz für die FAME verbessern.**

## 6.5 Empfohlene Injektionskonzentration

Ölproben enthalten eine Reihe von Verbindungen in unterschiedlichen Konzentrationen. Bei Untersuchungen zur Identifizierung von Ölverschmutzungen müssen sowohl hohe als auch geringe Konzentrationen von Zielverbindungen (d. h. der bei der Berechnung von DR verwendeten Verbindungen) evaluiert werden. Es wird empfohlen, dass Verschmutzungsproben und Proben von Quellen ähnliche Injektionskonzentrationen aufweisen, um zu verhindern, dass grobe Konzentrationsunterschiede den Vergleich beeinflussen. Die Injektionskonzentration eines Extrakts liegt idealerweise etwa in der Mitte des Konzentrationsbereichs, der bei der Verfahrensvalidierung ermittelt wurde.

Die mittlere Injektionskonzentration für GC-FID kann durch Analyse des linearen Bereichs der Alkan-Standardmischung (siehe A.2) bestimmt werden. Bei GC-MS kann ein Referenzrohöl (siehe B.2) verwendet werden, um die beste Peakform sowohl für Verbindungen mit hohem als auch mit niedrigem Gehalt und ein ausreichendes S/N-Verhältnis (siehe 7.5.6.2) für Biomarker mit niedrigem Gehalt in einer Injektion zu finden.

In Tabelle 2 sind einige empfohlene Injektionskonzentrationen von häufig anzutreffenden Ölartern angeführt. Wenn die GC-Systeme wie in A.3 und B.3.1 vorgeschlagen konfiguriert sind, wird dringend empfohlen, die Injektionskonzentration nicht zu erhöhen, um eine Überbeladung der GC-Säule(n) zu verhindern.

Da sich die Empfindlichkeit der Messgeräte üblicherweise mit jedem neuen Modell verbessert, müssen die in Tabelle 2 aufgeführten Konzentrationen angepasst werden. Laboratorien können die mittlere Konzentration wie vorstehend beschrieben für eine oder zwei verschiedene Ölartern bestimmen und die in Tabelle 2 empfohlenen Injektionskonzentrationen proportional verringern.

**Tabelle 2 — Empfohlene Injektionskonzentrationen für verschiedene Ölartern**

| Ölart                    | Injektionskonzentration, mg/ml                                                             |
|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| Gasöl, LFO, LCO und VGO  | 1,5 (z. B. 20 µl → 10 ml DCM)                                                              |
| Schmieröl                | 2                                                                                          |
| leichtes Bunkeröl        | 1,5                                                                                        |
| HFO sehr viskos bis fest | 5 bis 10                                                                                   |
| Bilge                    | 2                                                                                          |
| Bunkeröl                 | 2                                                                                          |
| Paraffine                | 0,1 (zur Identifizierung, siehe Anwendungsbereich)                                         |
| Rohöl                    | 1,5 (leicht) bis 5 (schwer, viskos) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und Viskosität |

## 7 Charakterisierung und Bewertung der Analysedaten

### 7.1 Allgemeines

Doppelbestimmungen von zwei aliquoten Anteilen, die aus einer homogenen Probe entnommen wurden, oder die zweifache Injektion eines Extrakts geben Aufschluss über das Leistungsverhalten des Analysesystems in Bezug auf die betroffenen Proben. Die replizierte Vorbereitung und Analyse von Proben liefert ein Maß für die Handhabung und die analytischen Teile des Systems, während die Doppelmessung eines einzelnen Extrakts ein Maß für den analytischen Teil des Systems liefert.

Bei Untersuchungen von Verschmutzungen, an denen nur Öle beteiligt sind, sind Doppelmessungen eines Extrakts ausreichend, da die Vorbereitung oder Handhabung von reinen Ölen vor der instrumentellen Analyse minimal ist. Bei Untersuchungen von Verschmutzungen, an denen andere Matrices als reine Öle (z. B. Vegetation, Wildtiere, Böden oder Sedimente) oder Öle, bei denen der Verdacht auf Heterogenität besteht, beteiligt sind, müssen jedoch Replikate vorbereitet und analysiert werden, um die Präzision sowohl der Handhabung als auch der analytischen Teile des Systems zu überwachen.

Um die Robustheit des Verfahrens zu verbessern und die Varianz der in einer Untersuchung verwendeten DR zu überprüfen, muss daher eine Mindestanzahl von Proben wie folgt doppelt analysiert werden:

- bei Untersuchungen mit zwei Proben: die Extrakte von beiden Proben;

- bei Untersuchungen, bei denen es viele Proben gibt und Doppelbestimmungen aller Proben nicht praktikabel sind: mindestens 10 %, wobei mindestens zwei Proben die offensichtliche Verschiedenartigkeit der Proben repräsentieren;
- bei Untersuchungen von sehr viskosen und festen Proben (z. B. Teerklumpen): es müssen mehrere aliquote Anteile potentiell heterogener Proben vorbereitet und einige davon doppelt analysiert werden (siehe auch 6.3.4 bis 6.3.6).

Alle Probenextrakte müssen unter den gleichen Analysebedingungen analysiert werden, die bei der Analyse der Analysestandards verwendet wurden. Zuerst müssen alle Probenextrakte analysiert werden, gefolgt von den Probenextrakten, die in der gleichen Reihenfolge doppelt zu analysieren sind (siehe K.3). Als Ergebnis wird zu Beginn und am Ende der Sequenz ein Duplikat analysiert. Auf diese Weise spiegeln die Doppelmessungen die Varianz innerhalb der Sequenz am besten wider und können auf Änderungen des Leistungsverhaltens des Messgerätes hinweisen. Eine ansteigende Basislinie kann z. B. auf eine Verunreinigung einiger/aller Proben hinweisen, was auf die Notwendigkeit eines Aufreinigungsschritts, selbst bei einigen Dieselmotorkraftstoffen, oder möglicherweise einer zusätzlichen Säulenkonditionierung hinweist.

**ANMERKUNG** Bei einer umgekehrten Reihenfolge würden einige Duplikate nahe beieinander liegen (fast unmittelbar hintereinander), während andere mit einem großen Zeitunterschied gemessen werden. Alle analytischen Varianzen würden sich unterschiedlich auf die Doppelmessungen auswirken.

Die Verwendung und Herstellung geeigneter Analysestandards sind in Anhang A für GC-FID und Anhang B für GC-MS beschrieben.

Um das Leistungsverhalten und die Stabilität des Messgerätes während der Sequenz zu überprüfen, ist die Analyse eines externen Standards zu Beginn einer Analysensequenz, nach ungefähr jeder zehnten Injektion und am Ende einer Sequenz erforderlich.

Es wird nicht empfohlen, Proben aus verschiedenen Sequenzen zu vergleichen, da sich das Leistungsverhalten des GC-Systems und die Abstimmung des Massenspektrometers im Zeitverlauf verändert haben könnten.

Besondere Aufmerksamkeit muss der Aufrechterhaltung der Intensität höhersiedender Verbindungen (d. h. Überwachung jeglicher Massendiskriminierung) und der Auflösung nahe beieinander eluierender Peaks gewidmet werden. Es wird empfohlen, die Intensität einiger Peaks am Anfang, in der Mitte und am Ende des Chromatogramms sowie einige der normativen Verhältnisse z. B. in einer Regelkarte zu protokollieren, um die Systemleistung während und zwischen Sequenzen zu verfolgen.

Für Laboratorien, die regelmäßig Ölverschmutzungsproben analysieren, kann es ausreichend sein, täglich einen externen Standard durchlaufen zu lassen und die Ergebnisse in einer Regelkarte zu protokollieren.

Ein Beispiel für die Bewertung eines Ölverschmutzungsfalls mit vier Proben ist in Anhang J und Anhang K veranschaulicht.

## **7.2 Charakterisierung mittels GC-FID — Stufe 1**

### **7.2.1 Allgemeines**

Nach den oben beschriebenen Probenvorbereitungsschritten beginnt die Analyse des chemischen Fingerabdrucks im Laboratorium mit der GC-FID-Screening-Analyse aller Proben (Bild 1). Anhang A beschreibt die minimalen und empfohlenen Spezifikationen für Standards und die instrumentellen Bedingungen für GC-FID-Geräte, die bei der Screeninganalyse verwendet werden. Falls kein GC-FID zur Verfügung steht, siehe B.3.2.

Die Daten vom GC-FID-Screening müssen für Folgendes verwendet werden:

- Charakterisierung der Probe(n) von Verschmutzung und Quelle durch Bestimmung des gesamten Siedebereichs (Bereichs der Kohlenstoffzahl) der Öle, d. h. der Gesamtverteilung der Kohlenwasserstoffe einschließlich n-Alkane von n-C10 bis n-C40, falls vorhanden (hinsichtlich einer Übersicht über die Siedepunkte von n-Alkanen, siehe Tabelle G.1);
- visuelle Begutachtung der Chromatogramme auf mögliche charakteristische Merkmale und, falls möglich, eine Klassifizierung zu einer oder mehreren Ölarten, denen die Öle aus Verschmutzung und Quelle zuzuordnen sind (siehe Anhang I);
- Ausschluss von Vergleichsproben, die eindeutig nicht mit dem freigesetzten Öl in Verbindung stehen, von der GC-MS-Analyse (Stufe 2), wenn es sich um offensichtliche „Nicht-Übereinstimmungen“ handelt;
- Bestimmung des Grades der Alterung, d. h. stark, mäßig oder schwach gealtert, und Sortieren der Proben nach ihrem Grad der Alterung;
- Beurteilung der analytischen Variabilität (auf der Grundlage von doppelten Analysen);
- Ermittlung ausgewählter normativer Verhältnisse (Norpri/Pri, n-C17/Pri, n-C18/Phy und Pri/Phy);
- Einstellung der Konzentration der Proben vor der Injektion auf die geeignete mittlere Konzentration (siehe 6.5) für die GC-MS-Analyse.

In Anhang I werden Beispiele für charakteristische GC-FID-Chromatogramme von verschiedenen Arten von Ölverschmutzungsproben vorgestellt und erörtert, darunter Destillatreibstoffe, Schweröle, Schmieröle, Schiffsbilge, Schlammproben, verschiedene Rohöle und eine Mischung aus Gasöl und Biodieselskraftstoff. Die Beispiele in Anhang I können hilfreich sein, um eine vorläufige Klassifizierung der Art des freigesetzten Öls vorzunehmen.

## 7.2.2 Bewertung des Einflusses der Alterung auf den Vergleich von Proben

### 7.2.2.1 Allgemeines

Bei Untersuchungen zur Identifizierung von Ölverschmutzungen werden unter Alterung alle chemischen, physikalischen oder biologischen Prozesse verstanden, die die Zusammensetzung des ausgelaufenen Öls beeinflussen, nachdem das Öl in die Umwelt gelangt ist. Wenn Mineralöl oder Mineralölerzeugnisse auf dem oder in Wasser freigesetzt werden, kann die Alterung schnell den „Fingerabdruck“ des freigesetzten Öls gegenüber dem des ursprünglichen Öls verändern. Durch Alterung verursachte Unterschiede dürfen nicht ausschließen, dass zwischen einem nicht gealterten Ausgangsöl und einem gealterten Öl der Verschmutzung eine Übereinstimmung besteht. Daher ist es wichtig, ein gutes Verständnis dafür zu haben, wie die verschiedenen Alterungsprozesse, wie z. B. Verdunstung, Lösung, Photooxidation, chemische Dispersion, Verbrennung, Wachsenreicherung oder Wachsabreicherung und biologischer Abbau die Analyseergebnisse beeinflussen können (siehe Anhang H und [71], [67, Kapitel 3 und Kapitel 4] und [7] für weitere Informationen).

### 7.2.2.2 Overlays von Chromatogrammen — Stufe 1.1

Overlays sind nützlich für die Prüfung auf kleine Unterschiede zwischen Chromatogrammen. Sie können mit den meisten Datenintegrationssystemen und/oder mit zusätzlichen Software-Werkzeugen generiert werden. In Bild 2 ist eine Probe mit auf Oberflächenwasser freigesetztem Dieselmotorkraftstoff/Biodiesel (B) im Vergleich zu einer Probe von der mutmaßlichen Quelle des Dieselmotorkraftstoffs/Biodiesels aus einem Kraftstofftank (C) dargestellt. Das obere Chromatogramm (A) stellt ein Overlay der Chromatogramme dar. Das Overlay wurde durch Normierung/Manipulation der GC-FID-Chromatogramme dieser Proben unter Verwendung von Power Point<sup>®4</sup> auf eine vergleichbare Abschwächung innerhalb der nicht gealterten Bereiche von jeder Probe erreicht, d. h. im Bereich n-C16 bis n-C24. Für eine bessere Erkennung der einzelnen Peaks sind die Retentionszeiten leicht verschoben.

### 7.2.2.3 Balkendiagramm (Histogramm) — Stufe 1.2

In Bild 2D ist ein Balkendiagramm der Häufigkeiten von n-Alkanen und Isoprenoiden für die beiden untersuchten Proben dargestellt, das mit Excel<sup>®</sup> erstellt wurde. Die Häufigkeiten von Verbindungen wurden bestimmt, indem die Peaks in den GC-FID-Chromatogrammen integriert und ihre Flächen normiert wurden, um Konzentrationsunterschiede auszugleichen. Die n-Alkane der beiden Proben wurden auf die mittleren Flächen von n-C20 bis n-C24 normiert, die in diesem Fall nicht durch die Alterung beeinflusst wurden. Die verringerten Häufigkeiten von niedriger siedenden n-Alkanen im freigesetzten Öl (gefüllte Balken) stimmen mit Verlusten überein, die auf die Verdunstung zurückführbar sind, die sich auf das freigesetzte Öl auswirkt.

---

4 Power Point<sup>®</sup> und Excel<sup>®</sup> sind die Herstellerbezeichnungen der Produkte, bereitgestellt von Microsoft. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieses Dokuments und bedeutet keine Anerkennung des genannten Produkts durch CEN. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu identischen Ergebnissen führen.