

DIN EN 15522-2



ICS 13.020.40; 75.080

Entwurf

Einsprüche bis 2021-02-11
Vorgesehen als Ersatz für
DIN CEN/TR 15522-2
(DIN SPEC 19269):2012-12

**Identifizierung von Ölverschmutzungen –
Rohöl und Mineralölerzeugnisse aus dem Wasser –
Teil 2: Analytische Methodik und Interpretation der Ergebnisse, basierend
auf GC-FID- und GC-MS-Analysen bei niedriger Auflösung;
Deutsche und Englische Fassung prEN 15522-2:2020**

Oil spill identification –
Waterborne petroleum and petroleum products –
Part 2: Analytical methodology and interpretation of results based on GC-FID and GC-MS low
resolution analyses;
German and English version prEN 15522-2:2020

Identification des pollutions pétrolières –
Pétrole et produits pétroliers dans l'eau –
Partie 2: Méthodologie analytique et interprétation des résultats de l'analyse avec résolution
réduite GC-FID et de GC-MS;
Version allemande et anglaise prEN 15522-2:2020

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2020-12-11 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und
Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs
besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-
Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de,
sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an stellungnahme@fam-hamburg.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage
dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für
Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP,
22205 Hamburg, Postfach 60 05 49 oder Überseering 40, 22297 Hamburg.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten
Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 408 Seiten

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

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 15522-2:2020) 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.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-06-14 AA „Chromatographische Analyse“ im DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

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

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (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) Überarbeitung von Anhang H, Anhang I, Anhang J und Anhang K mit neuen Bildern und Chromatogrammen.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

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 —

<i>Titel de:</i>	Identifizierung von Ölverschmutzungen — Rohöl und Mineralölerzeugnisse aus dem Wasser — Teil 2: Analytische Methodik und Interpretation der Ergebnisse, basierend auf GC-FID- und GC-MS-Analysen bei niedriger Auflösung
<i>Titel en:</i>	Oil spill identification — Waterborne petroleum and petroleum products — Part 2: Analytical methodology and interpretation of results based on GC-FID and GC-MS low resolution analyses
<i>Titel fr:</i>	Identification des pollutions pétrolières — Pétrole et produits pétroliers dans l'eau — Partie 2: Méthodologie analytique et interprétation des résultats de l'analyse avec résolution réduite GC-FID et de GC-MS

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
Einleitung	4
1 Anwendungsbereich	7
2 Normative Verweisungen	7
3 Begriffe	8
4 Strategie zur Identifizierung der Quellen von Ölverschmutzungen	11
5 Allgemeine Laboranweisungen	13
6 Probenvorbereitung	16
7 Charakterisierung und Bewertung der Analysedaten	23
8 Berichterstattung	47
9 Qualitätssicherung	49
Anhang A (normativ) GC-FID-Analyse	50
Anhang B (normativ) GC-MS-Analyse	56
Anhang C (informativ) Angaben zur Präzision	66
Anhang D (normativ) Bewertende Berichterstattung unter Anwendung von Übereinstimmungsfestlegungen oder Wahrscheinlichkeitsverhältnissen	74
Anhang E (normativ) Liste von mit GC-MS-SIM analysierten Verbindungen und Verbindungsgruppen	77
Anhang F (informativ) Chromatogramme und Verhältnisse von mit GC-MS-SIM analysierten Verbindungen und Verbindungsgruppen	88
Anhang G (informativ) Allgemeine Zusammensetzung von Ölen – Chemische Gruppen	108
Anhang H (informativ) Alterung von auf dem Wasser oder an Land freigesetzten Ölen	112
Anhang I (informativ) Charakteristische Merkmale von verschiedenen Ölarten bei der Identifizierung von Ölverschmutzungen	141
Anhang J (informativ) Beispiel für eine externe Dokumentation — Identifizierungsbericht über die Identifizierung einer Ölverschmutzung	179
Anhang K (informativ) Beispiel für eine interne Dokumentation – Technischer Bericht über einen Ölverschmutzungsfall	182
Literaturhinweise	205

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 15522-2:2020) 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.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird CEN/TR 15522-2:2012 ersetzen.

Im Vergleich zur Vorgängerausgabe wurden die folgenden technischen Änderungen vorgenommen:

- Hinzufügen von zu analysierenden Verbindungen, um leichte Erzeugnisse im Dieselmotorbereich einzuschließen;
- Hinzufügen weiterer Informationen zum biologischen Abbau;
- Hinzufügen eines Abschnitts zur Berichterstattung und zur Qualitätssicherung;
- Hinzufügen von Anhang C mit Präzisionsdaten;
- Hinzufügen von Anhang D mit Schlussfolgerungen auf der Grundlage des Wahrscheinlichkeitsgrades;
- Einführung der Charakterisierung von FAME in Anhang I;
- erhebliche Überarbeitung von Anhang H, Anhang I, Anhang J und Anhang K unter Hinzufügen von neuen Bildern und Chromatogrammen.

Dieses Dokument wurde im Rahmen eines Mandates erarbeitet, das die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelsassoziation CEN erteilt haben, und unterstützt grundlegende Anforderungen der EU-Richtlinien.

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

Einleitung

Dieses Dokument beschreibt ein forensisches Verfahren zur Charakterisierung und Identifizierung der Quelle von Ölverschmutzungen in der Umgebung als Folge Unfällen oder vorsätzlichen Freisetzungen/Einleitungen. Das Verfahren kann zur Unterstützung des Rechtsweges als Beweismittel für die Verfolgung von Straftätern verwendet werden. Das Verfahren beruht auf den Erfahrungen, die mit seinen früheren Veröffentlichungen im Laufe der Jahre gesammelt wurden.

EN 15522 setzt sich aus zwei Teilen zusammen, die durch die folgenden CEN-Dokumente beschrieben werden:

- EN 15522-1 — 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;
- EN 15522-2 — Analytisches Verfahren, das die allgemeinen Konzepte und Laborverfahren zur Identifizierung von Ölverschmutzungen, Analysetechniken, Datenverarbeitung, Datenbehandlung, Auswertung/Bewertung und Berichterstattung von Ergebnissen umfasst.

Die Identifizierung der Quellen von Ölverschmutzungen ist aufgrund der sehr unterschiedlichen Probenarten und Ölverschmutzungssituationen, die auftreten können, eine komplexe Methodik. Teil 1 ist eine Zusammenstellung von Anweisungen und Erfahrungen von Sachverständigen weltweit, die den Anwender bei der Probenahme, Lagerung und Lieferung von Ölproben für die Laboranalyse anleiten. Teil 2 führt den Leser durch den Analyseprozess. Er schreibt vor, wie Ölproben bei Anwendung von GC-FID und GC-Massenspektrometrie bei niedriger Auflösung (GC-MS) vorbereitet und analysiert werden. Jeder zwischen Proben gefundene chemische Unterschied ist nur relevant, wenn dieser Unterschied größer ist als die Variabilität des Verfahrens 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 aufgeführt.

In der üblichen Norm zu Prüfverfahren werden Anweisungen zur Durchführung eines „analytischen“ Verfahrens gegeben. Die Identifizierung einer Ölverschmutzung besteht jedoch aus einem analytischen Teil und einem Beurteilungsteil. Der Teil der Probenvorbereitung ist in Abschnitt 5 und die analytischen Teile sind in Anhang A für GC-FID und in Anhang B, Anhang E und Anhang F für GC-MS beschrieben. In den anderen Teilen des Dokuments werden Instrumente und Anweisungen beschrieben, wie die Analysedaten zu beurteilen sind und eine endgültige Schlussfolgerung zu ziehen ist. Da jeder Ölverschmutzungsfall in Bezug auf Situation, Ausmaß, Erzeugnisse und Alterung anders ist, wird der Bewertungsteil des Verfahrens als Toolbox beschrieben. In Anhang J und Anhang K wird ein Ölverschmutzungsfall bewertet und gezeigt, wie die Instrumente 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 Hauptzweck der in diesem Teil des Dokuments beschriebenen Methodik besteht darin, die Quelle einer Ölverschmutzung in der Umwelt durch Vergleich der chemischen Zusammensetzung von Proben aus Verschmutzungen mit denen mutmaßlicher Quellen beweiskräftig zu identifizieren. Die Grundlage für dieses Verfahren ist die sehr unterschiedliche Beschaffenheit von Ölen in Bezug auf ihre spezifischen chemischen Zusammensetzungen, die es ermöglicht, Öle aus verschiedenen Quellen unter Verwendung der geeigneten Analyseverfahren leicht zu unterscheiden. Das Verfahren 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, müssen gute Laborpraktiken eingehalten werden. Selbst dann kann eine „positive Übereinstimmung“ zwischen einem freigesetzten Öl und einer mutmaßlichen Quelle nicht allein zur Identifizierung der PRP (potentiell verantwortliche Partei, en: potential responsible party) verwendet werden, aber dieses Ergebnis ist häufig ein entscheidendes Beweisstück, um einen Fall im Rahmen des rechtlichen Verfahrens zu beweisen.

In einigen Fällen der Identifizierung von Ölverschmutzungen sind jedoch sowohl die Ölverschmutzung als auch die mutmaßliche(n) Quelle(n) möglicherweise nicht zwangsläufig von der Art her eindeutig oder homogen, z. B. aufgrund der sich ändernden/schwankenden Beschaffenheit des Öls in den Bilgentanks oder aufgrund des Vermischens von Ölen, die im Falle eines größeren Zwischenfalls aus mehreren Quellen freigesetzt wurden. Es besteht daher das Risiko, dass die chemische Zusammensetzung der verfügbaren Proben von der Quelle möglicherweise nicht mit der von den verfügbaren Proben der Verschmutzung übereinstimmt. In derartigen Fällen weisen die Methodiken zur Identifizierung von Ölverschmutzungen im Allgemeinen Einschränkungen auf und führen möglicherweise nicht unbedingt zu eindeutigen Schlussfolgerungen. Mit anderen Worten, der Erfolg dieses Dokuments bei der beweiskräftigen Identifizierung der Quelle eines freigesetzten Öls hängt von den Proben ab, die für chemische Untersuchungen zur Verfügung stehen. Um die Gefahr von „falsch positiven“ und insbesondere „falschen Nicht-Übereinstimmungen“ zu minimieren, ist eine gute Probenahmepraxis unerlässlich, und insbesondere die Notwendigkeit, geeignete Proben aus mutmaßlichen Quellen zu erhalten, ist entscheidend (wie in Teil 1: Probenahme beschrieben).

Wenn kein Öl aus mutmaßlichen Quellen zur Verfügung steht, kann dieses Dokument trotzdem zur Charakterisierung des freigesetzten Öls verwendet werden, um die Art und spezifische Merkmale des freigesetzten Öls zu bestimmen. Die Charakterisierung einer Probe von freigesetztem Öl kann aus mehreren Gründen dennoch nützlich sein:

- Wenn die Quelle eines Ölverschmutzungsereignisses unbekannt ist, sollten die ermittelnden Behörden über die Art des Öls informiert werden, um die Identifizierung einer möglichen Quelle zu unterstützen. Zum Beispiel kann im Fall einer „mysteriösen“ Verschmutzung die bloße Unterscheidung zwischen reinen, nicht genutzten raffinierten Mineralölerzeugnissen (z. B. Dieselmotorenstoff gegenüber Schweröl) oder gegenüber Rohöl oder Altöl (z. B. Bilgenrückstände, Schlamm, Schmutzwasser) als mögliche Quelle(n) für die Verschmutzung potentiell wertvolle Informationen liefern. In derartigen Fällen sollte die Art des freigesetzten Öls schnell identifiziert werden, da sich die Chancen, Öle von der mutmaßlichen Quelle zu identifizieren und zu sammeln, im Allgemeinen mit der Zeit verringern.
- In einigen Gerichtsverfahren kann die Unterscheidung zwischen reinen raffinierten Erzeugnissen und Altöl sehr wichtig sein, da das Rückschlüsse auf die Ursache einer Ölfreisetzung ermöglicht, z. B. technisches Versagen, unbeabsichtigte/unfallbedingte Freisetzung, vorsätzlichen Freisetzung.
- In einigen Ländern reichen Fotografien (z. B. von einem Flugzeug aus aufgenommen) von einer Fahne (Schwaden) hinter einem Schiff zusammen mit dem Nachweis, dass die Fahne Mineralöl enthält, für eine Verurteilung aus.
- Schließlich bietet die Charakterisierung des freigesetzten Öls eine Vergleichsbasis, anhand derer 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 und 78], 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), und
- Verbesserungen bei der statistischen und numerischen Analyse chemischer Daten.

Diese Fortschritte wurden von Forschern auf der ganzen Welt erzielt und in einem breiten Spektrum an von Fachleuten überprüfter Literatur dokumentiert. Außerdem wurden zahlreiche Eignungsprüfungsprogramme (PTP, Ringversuche) durchgeführt, um die Methodik zu bewerten und zu verbessern. Seit 2004 wurden im Rahmen des Bonn-OSINET (Bonn-Agreement Oil Spill Identification Network) jährlich gemeinsam vom RWS-Laboratorium (Rijkswaterstaat — Laboratorium in den Niederlanden) und BSH (Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie in Deutschland) Ringversuche organisiert, an denen Laboratorien aus der ganzen Welt teilnehmen. Die Studien haben Fälle von Ölverschmutzungen erfasst, die mit leichten Heizöldestillaten (Dieselölen), Bilgewasserproben (eine Mischung aus Wasser, Gasölen und Schmieröl), Rohölen und Schwerölen verbunden waren. Die Ergebnisse dieser Studien wurden auf Jahrestagungen von den teilnehmenden Analytikern erörtert und bei der Verfeinerung der hier beschriebenen vorgeschlagenen Methodik berücksichtigt. Die Abschlussberichte der Ringversuche können kostenlos vom Bonn-OSINET-Teil der Bonn-Agreement-Internetseite [11] heruntergeladen werden.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument beschreibt ein Verfahren, um zum einen die spezifische Beschaffenheit von in die Umwelt freigesetzten Ölen zu identifizieren und zum anderen die chemische Zusammensetzung von Proben aus freigesetztem Öl mit denen von mutmaßlichen Quellen zu vergleichen. Das Dokument beschreibt insbesondere die ausführlichen Festlegungen von Analyseverfahren und Datenverarbeitung zur Identifizierung der spezifischen Beschaffenheit von Ölverschmutzungen und zur Ermittlung ihrer Korrelation mit mutmaßlichen Quellen. Selbst wenn keine Proben oder Daten von mutmaßlichen Quellen zum Vergleich zur Verfügung stehen, kann die Feststellung der spezifischen Beschaffenheit (z. B. raffiniertes Mineralöl, Rohöl, Altöl usw.) des freigesetzten Öls dennoch dabei helfen, die mögliche(n) Quelle(n) des freigesetzten Öls einzugrenzen.

Diese Methodik ist auf mineralölbezogene Erzeugnisse 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, Schmiermittel und Mischungen aus Bilgen(wasser)- und Schlammproben sowie Destillat-Kraft- und Brennstoffe und Mischungen. Obwohl die spezifischen Analyseverfahren möglicherweise nicht für niedrigersiedende Öle (z. B. Kerosine, Flugturbinenkraftstoffe oder Ottokraftstoff) geeignet sind, können die in dieser Methodik beschriebenen allgemeinen Konzepte, d. h. der statistische Vergleich alterungsbeständiger diagnostischer Verhältnisse, bei Verschmutzungen unter Einbeziehung dieser Art von Ölen anwendbar sein.

Paraffin als Mineralölerzeugnis (für Kerzen usw.) fällt nicht in den Anwendungsbereich dieses Verfahrens, weil während des Herstellungsprozesses zu viele Verbindungen entfernt wurden [37]. Dennoch kann das Verfahren zur Analyse der Art des betreffenden Produkts verwendet werden.

Dieses Verfahren ist nicht direkt für die Identifizierung von Ölverschmutzungen in Matrices wie Grundwasser, Vegetation, Wildtiere/Gewebe, Böden oder Sedimenten vorgesehen, und obwohl seine Anwendung bei diesen Matrices nicht ausgeschlossen ist, erfordert das jedoch Vorsicht. Der Grund für die Vorsicht liegt darin, dass die extrahierbaren Verbindungen in diesen Matrices im Vergleich zur Probe von der Quelle sich verändern und/oder zusätzliche Verbindungen einbringen können, was, wenn es nicht erkannt wird, zu „falschen Nicht-Übereinstimmungen“ führen kann. Es ist daher ratsam, Hintergrundprobe(n) aus scheinbar nicht verunreinigter Matrix zu analysieren. Das Einbeziehen dieser „Nicht-Öl“-Matrices in dieses Verfahren zur Identifizierung von Ölverschmutzungen kann eine zusätzliche Probenvorbereitung (z. B. Reinigung) im Laboratorium vor der Analyse und die Berücksichtigung des Ausmaßes erfordern, in dem die Matrix die erzielte Korrelation beeinflussen kann. Die Bewertung der möglichen Auswirkungen in diesen Matrices fällt nicht in den Anwendungsbereich dieses Dokuments. Ob das Verfahren für diese Art von Matrices verwendet werden kann, kann von der Ölkonzentration im Vergleich zur „Matrixkonzentration“ der Proben abhängen. In Matrices, die eine verhältnismäßig hohe Konzentration an Öl enthalten, kann immer noch auf eine positive Übereinstimmung geschlossen werden. In Matrices, die eine verhältnismäßig geringe Konzentration an freigesetztem Öl enthalten, könnte aufgrund von Matrixeffekten eine falsche Nicht-Übereinstimmung oder eine nicht eindeutige Übereinstimmung erzielt werden.

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*

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

3.1 Allgemeines

3.1.1

Verwahrungskette

Obhutschette

Beweismittelkette

Praxis der Sicherstellung der Sicherheit 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 Probenbearbeiter direkten Zugang zu den Proben haben.

3.1.2

Vermischen

Vermischen 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: Vermischen und Verunreinigung werden verwendet, um zwischen der Zugabe von Mineralölerzeugnissen (Vermischen) und Nicht-Mineralölerzeugnissen (Verunreinigung) zu unterscheiden.

3.1.4

Probenheterogenität

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

Doppelbestimmung

zweimal die Injektion des gleichen Probenextrakts innerhalb einer Sequenz oder innerhalb eines Ölverschmutzungsfalls

3.1.6

Parallelprobe

zwei aliquote Anteile einer Probe oder zwei Proben, die genau an der gleichen Probenahmestelle und zum selben Zeitpunkt entnommen wurden

Anmerkung 1 zum Begriff: Zwei Proben, die von verschiedenen Stellen einer größeren Verschmutzung entnommen wurden, sind keine Parallelproben, sondern unterschiedlich Proben.

3.1.7

auf dem Wasser schwimmendes Öl

Mineralöl oder Mineralölerzeugnis, das von Wasser getragen wird 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

Bilgewasser

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 Bilgewassertanks, eindringt, wird als ölhaltiges Bilgewasser angesehen

[QUELLE: MEPC. 187(59) [48]]

3.1.10

Slop(tank)

Schmutzwasser(tank)

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

3.1.11

Schlamm

während des normalen Betriebs eines Schiffes anfallenden Rückstände von Altölprodukten, z. B. aus der Reinigung von Heiz- oder Schmieröl aus Haupt- oder Hilfsmaschinen, abgetrenntes Altöl aus Ölfilteranlagen, in Ölauffangwannen gesammeltes Altöl sowie Althydraulik- und -schmieröle

[QUELLE: MEPC. 187(59) [48]]

3.1.12

Tankwaschwasser

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

3.2 Vergleich von Proben

3.2.1

PW-Plot

Kurve, die 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“ bezieht sich ursprünglich auf Per Wrang, der den Plot in dem Nordtest-Verfahren [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

diagnostischer Quotient

DR, en: diagnostic ratio

Verhältnis zwischen den Peakhöhen einzelner Verbindungen oder Peakflächen von Verbindungsgruppen derselben Probe, die anhand ihrer Vielfalt 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 bei zwei unterschiedlichen 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).

3.2.5

signifikante Differenz

signifikanter Unterschied

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

Anmerkung 1 zum Begriff: Wird Ihre Haut nach einer Weile in der Sonne braun oder rot, macht Sie das nicht zu einer anderen Person und ist daher kein signifikanter Unterschied.

3.3 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	Leichtöl (en: Light Fuel Oil)
MS	Massenspektrometrie
NR	normatives Verhältnis (en: Normative Ratio)
PTP	Eignungsprüfungsprogramm (en: Proficiency Testing Program)
RR	Ringversuch (en: Round Robin Test)
RSD	relative Standardabweichung (en: Relative Standard Deviation)
ULSFO	extrem schwefelarmes Heizöl (en: Ultra-Low Sulfur Fuel Oil)
VGO	Vakuumgasöl (en: Vacuum Gas Oil)

4 Strategie zur Identifizierung der Quellen von Ölverschmutzungen

4.1 Einleitung

Die Identifizierung von freigesetzten Ölen im Rahmen dieses Dokuments impliziert den Vergleich der gesamten chemischen Zusammensetzung des freigesetzten Öls mit der von Proben von der zu untersuchenden Quelle.

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

Die Ähnlichkeit der Proben von einer Quelle und einer Verschmutzung sollte geprüft werden, indem die Proben mit GC-FID und/oder GC-MS bei niedriger Auflösung analysiert und ihre genauen chemischen Zusammensetzungen unter Verwendung einer Reihe von generischen (allgemeinen) und diagnostischen (charakteristischen) Mineralölkomponenten verglichen werden. Wenn keine oder nur unbedeutende Unterschiede (d.h. Unterschiede, die kleiner sind als die festgelegten analytischen Variabilitätsgrenzen) beobachtet werden, sollte auf eine „positive Übereinstimmung“ geschlossen werden. Wenn andererseits innerhalb dieser diagnostischen Verbindungen wahre Unterschiede (d.h. Unterschiede, die nicht mit Änderungen der chemischen Zusammensetzung zusammenhängen, die nach dem Freisetzen eingebracht wurden, z. B. aufgrund von Alterung, Verunreinigung oder Heterogenität) beobachtet werden, die größer sind als die Varianz der Analyse, sollten, sollte daraus geschlossen werden, dass bei den Proben eine „Nicht-Übereinstimmung“ vorliegt. Einige Untersuchungen können zu Schlussfolgerungen führen, die zwischen „positiver Übereinstimmung“ und „Nicht-Übereinstimmung“ liegen, wie z. B. „wahrscheinliche Übereinstimmung“ oder „nicht eindeutig“ (siehe D.2). Alle diese Klassifikationen werden in den Beschreibungen und Beispielen dieses Dokuments verwendet.

WICHTIG — Es ist praktisch und technisch unmöglich, jede Chemikalie in freigesetztem Öl und ihrer voraussichtlichen Quelle zu messen und zu vergleichen, um auf das Vorliegen einer positiven Übereinstimmung zu schließen. In der Praxis werden daher zwei Proben als positive Übereinstimmung angesehen, wenn keine statistisch signifikanten Unterschiede in den durch GC-FID- und GC-MS-Analyse bestimmten diagnostischen Metriken (Kenngrößen) vorliegen, die nicht durch Alterung, Vermischen 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. Von daher können nur deutliche Unterschiede zwischen den Proben nachgewiesen werden. Wenn keine statistisch signifikanten Unterschiede zwischen den Proben beobachtet werden, sollte daher auf eine „positive Übereinstimmung mit einem hohen Grad an wissenschaftlicher Sicherheit“ geschlossen 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, 4] beschrieben. Das Ergebnis derartiger qualitativer Vergleiche ist subjektiv und hängt von der Erfahrung oder Voreingenommenheit des Analytikers 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, erfordert dieses Dokument jedoch auch die Verwendung und den Vergleich von quantitativer 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) Messung von einzelnen Verbindungen, normiert auf Hopan oder, wenn nicht ausreichend Hopan vorhanden ist, auf Phytan oder, wenn auch nicht ausreichend Phytan vorhanden ist, auf bicyclisches Sesquiterpan 10 (BS10).

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

- die Varianz der Analyse und Integration beim Vergleich von Doppelbestimmungen,
- den Unterschied in der Konzentration von Verbindungen (z. B. Biomarker und PAK) zwischen den beiden Proben, und
- die Auswirkungen der Alterung auf einzelne Verbindungen und Verbindungsgruppen und wiederum auf prospektive 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 Probe einer Verschmutzung mit einer nicht gealterten Probe von der Quelle verglichen wird.

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

ANMERKUNG 1 Der Begriff „diagnostisches Verhältnis“ stammt aus der Geochemie und bezieht sich auf die Vielfalt der chemischen Zusammensetzung von Rohölen aus verschiedenen geologischen Provinzen, Ölfeldern, einzelnen Bohrlöchern oder Beckenräumen. 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 allgemeinen Differenzierungsmöglichkeiten dieser Verhältnisse und damit ihre Bedeutung anzuführen (siehe 3.2.2). Darüber hinaus wird dieser Begriff in der Literatur zur Identifizierung von Ölverschmutzungen häufig verwendet [66, 67].

Während die meisten der in diesem Dokument beschriebenen DR verwendet werden können, wenn Verschmutzungen, die Rohöl-, Bunkeröl- und Bilgenproben umfassen, untersucht werden, ist bei Verschmutzungen, die leichteres Rohöl (z. B. Kondensat) und leichtere Heizöle (z. B. Kerosin, Dieselmotorenöl, Gasöl) umfassen, möglicherweise nur eine begrenzte Anzahl von DR sinnvoll. Der Grund dafür besteht darin, dass die DR auf höhersiedenden Biomarkern beruhen, die möglicherweise in leichteren (raffinierten) Erzeugnissen nicht vorhanden sind. In ähnlicher Weise können die höhersiedenden Schmieröle, die üblicherweise reich an Biomarkern sind, aromatische Verbindungen und n-Alkane nicht oder nicht ausreichend enthalten, was DR auf Basis dieser Verbindungen unbrauchbar macht.

Aufgrund der Notwendigkeit einer gewissen Flexibilität bei der Untersuchung von Verschmutzungen verschiedener Öllarten wurde für relevante Mineralöllarten eine spezifische Liste normativer diagnostischer Verhältnisse (NR) 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 des Analytikers 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, wird empfohlen, zusätzliche informative Verhältnisse zu verwenden, um zumindest eine Schlussfolgerung auf der Grundlage der gleichen Gesamtzahl von Verhältnissen zu ziehen. Beispiele für zusätzliche informative Verhältnisse sind in Anhang E angeführt. Eine umfassende Prüfung weiterer potentieller DR, die bei der Identifizierung von Ölverschmutzungen nützlich sein können, kann [67] entnommen werden. Die sich ergebenden Verhältnisse werden unter Verwendung einer kritischen Differenz von 14 % verglichen (siehe 3.2.3).

Die aus DR, PW-Plots und dem visuellen Vergleich aller analysierten Ionenchromatogramme (siehe Bild 7) abgeleiteten kombinierten Informationen geben einen tiefen Einblick in die Unterschiede und Ähnlichkeiten zwischen zwei Ölproben.

ANMERKUNG 2 Die vorliegende Methodik beruht auf semi-quantitativen Analysen zur Ermittlung diagnostischer Verhältnisse ganzer Proben (keine Fraktionierung in aliphatischen und aromatischen Verbindungen [2]). Bei den Laboratorien, die täglich auf einer „quantitativen analytischen“ Ebene arbeiten (d.h. interne Standards werden hinzugefügt und Konzentrationen einzelner Verbindungen oder Verbindungsgruppen berechnet) und die über gute QS/QK-Laborprotokolle für die Durchführung einer quantitativen Analyse der empfohlenen diagnostischen Peaks von Verbindungen verfügen, können die in diesem Dokument empfohlenen Verhältnisse auf der Grundlage einer quantitativen Analyse ermittelt werden, bei der die absoluten Konzentrationen zur Berechnung der DR verwendet werden [17, 18 und 28].

5 Allgemeine Laboranweisungen

5.1 Probenahme und Probenvorbereitung

Wenn eine Ölverschmutzung entdeckt wurde, sollten Proben aus der aktuellen Verschmutzung und von allen potentiell verantwortlichen Parteien, wie z. B. verdächtigen Schiffen, oder anderen Quellen entnommen werden. Die Probenahme und Handhabung der Proben 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 Reinigung bei Bedarf) (siehe 6.3 und 6.4).

5.2 GC-FID- und GC-MS-Analyse

Der Vergleich von Ölproben mittels GC-FID (siehe Anhang A) und GC-MS (siehe Anhang B) wird in beiden Fällen durch visuelle (qualitative) Vergleiche und durch numerische (quantitative) Vergleiche durchgeführt (Bild 1).

GC-FID (oder GC-MS, Full Scan (vollständige Abtastung), wenn kein GC-FID verfügbar ist) 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 Art von Mineralöl 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 Probe der Verschmutzung werden durch Überlagerungen 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, normalerweise 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 Probe(n) der Verschmutzung gegen die der Vergleichsprobe(n) aufgetragen werden (Stufe 1.2).

ANMERKUNG Stufe 1.2 ist wahlfrei. Ihr Nutzen liegt in der Möglichkeit, einige sich deutlich voneinander unterscheidende Proben von der Quelle von der Analyse durch GC-MS (Stufe 2) auszuschließen, wenn dies gerechtfertigt ist. Wenn jedoch bereits entschieden wurde, eine GC-MS-Analyse der Stufe 2 durchzuführen, ist Stufe 1.2 nicht unbedingt erforderlich, mit Ausnahme von Verschmutzungen mit leichten Mineralölerzeugnissen, wie z. B. Dieselmotorschmierstoff. Bei dieser Art der Verschmutzung können die sehr geringe Konzentration von Biomarkern in leichten Erzeugnissen und die hohe Konzentration von Alkanen, das Alkanmuster, die Isoprenoidverhältnisse und der GC-PW-Plot einen wesentlichen Beitrag zur endgültigen Entscheidung leisten.

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

GC-MS wird für die gründliche Erfassung von „Fingerabdrücken“ der Proben von der Verschmutzung und der mutmaßlichen Quelle verwendet. Die Schritte sind die gleichen wie vorstehend angegeben. In Stufe 2 wird jedoch eine große Anzahl von Verbindungen, die verschiedene Verbindungsgruppen repräsentieren, untersucht und zwischen den Proben verglichen. Auf der Grundlage des visuellen Vergleichs der Ionenchromatogramme (kann durch Überlagerungen unterstützt werden) können an dieser Stelle Proben von mutmaßlichen Quellen, die sich aus anderen Gründen als denen, die möglicherweise auf Alterung, Vermischen oder Probenheterogenität zurückzuführen sind, deutlich von der (den) Probe(n) der Verschmutzung unterscheiden, als „nicht übereinstimmend“ ausgeschlossen werden (Stufe 2.1). Für die verbleibenden Proben werden die Ergebnisse durch Auftragen der Verhältnisse der Probe(n) der Verschmutzung gegen die der Vergleichsprobe(n) in Form von MS-PW-Plots (Stufe 2.2) veranschaulicht. Auch an dieser Stelle wird eine Liste „repräsentativer“ Zielverbindungen gemessen und DR werden berechnet und verglichen (Stufe 2.2).

Wenn keine oder nur kleinere signifikante Unterschiede beobachtet werden, wird die endgültige Schlussfolgerung gezogen, woraufhin die Ergebnisse aus allen vier Schritten (Stufen 1.1 bis 2.2; Bild 1) gemeinsam ausgewertet werden.

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

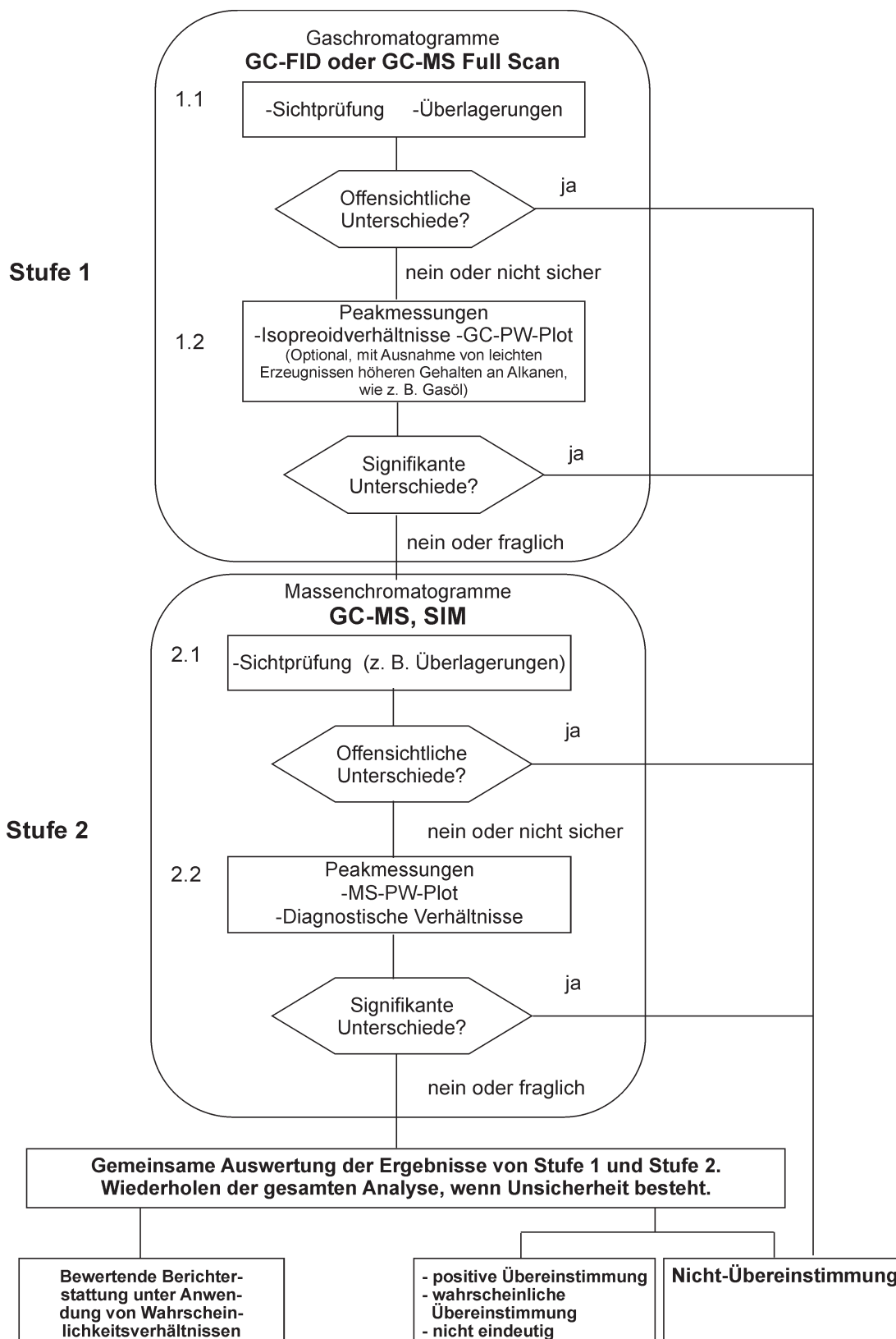


Bild 1 — Protokoll/Entscheidungsschema für die Identifizierung von Ölverschmutzungen

5.3 Schlussfolgerungen und Berichterstattung

Nach Abschluss der Bewertung wird eine interne Dokumentation, ein technischer Bericht erstellt, indem alle Informationen und Ergebnisse zusammengeführt und bewertet werden (siehe 8.2 und Anhang K). Die endgültigen Schlussfolgerungen, einschließlich der Begründungen, auf denen die Schlussfolgerungen beruhen, sind in der internen Dokumentation klar angegeben.

Auf Anfrage wird eine externe Dokumentation — ein Identifizierungsbericht — für den Auftraggeber/die Behörden erstellt (siehe 8.3 und Anhang J).

6 Probenvorbereitung

6.1 Allgemeines

Die Probenvorbereitung beruht auf der Analyse eines aus dem „Vollöl“ hergestellten aliquoten Anteils, dem die Minimierung der Handhabung der Probe vor der Analyse zugutekommt. Für die Vorbereitung eines einzigen Extrakts für die Analyse durch GC-FID und GC-MS muss dasselbe Probenvorbereitungsverfahren angewendet werden, d. h. derselbe Extrakt muss von beiden Messgeräten analysiert werden. Durch die Minimierung der Handhabung der Proben vor der Analyse wird jede Variabilität minimiert, die möglicherweise während der Probenvorbereitung eingebracht wird. Die Beibehaltung einer geringen Variabilität/hohen Präzision ist für den numerischen Vergleich von Proben entscheidend, damit kleine, aber authentische Unterschiede zwischen Proben erkannt werden können. Daher wird die Fraktionierung der Probe in getrennte aliphatische und aromatische Kohlenwasserstofffraktionen vor der Analyse [2 und 78] weder empfohlen noch ist sie notwendig.

6.2 Visuelle Untersuchung und Beschreibung von Proben

Probenbeschreibung (z. B. ein Ethylentetrafluorethylen(ETFE)-Netz, siehe 6.3.3), 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 sind zu fotografieren, um ihren „Anlieferungszustand“ zu dokumentieren.

Folgendes ist zu beachten:

- für gute Lichtverhältnisse und einen neutralen Hintergrund sorgen. Z. B. ein Stück weißer Karton oder ein Abzug, ausgekleidet mit z. B. Whatman Benchkote® (matte Seite nach außen);
- einen Maßstab oder eine Referenz neben der (den) Probe(n) abbilden, insbesondere bei Bildern ohne klaren Bezugspunkt zur Probengröße. Wenn zur Aufbewahrung der Probe Standardgefäße verwendet wurden, können diese bereits eine Referenz sein, da die Größe bekannt ist;
- gegebenenfalls eine Farbskala anführen, um den Anwender bei der Überprüfung des Farbgleichgewichts des Bildes zu unterstützen;
- aufzeichnen, ob eine Flasche versiegelt ist und was beim Erhalt der Probe auf dem Etikett vermerkt ist;
- die ursprüngliche Bilddatei beibehalten und dokumentieren;
- alle Vorgänge am Originalbild, z. B. Farbabgleich oder Kompression, als getrennte Arbeitsbilddatei speichern.

6.3 Vorbereitung

6.3.1 Allgemeines

Wenn eine Probe eine signifikante Menge Öl/Emulsion enthält und nicht sofort nach dem Eintreffen im Laboratorium ein aliquoter Anteil der Probe hergestellt werden kann, muss die Probenflasche in einem Kühlschrank bei $(5 \pm 3)^\circ\text{C}$ gelagert werden. Eine ungestörte Lagerung der Probe kann dazu führen, dass sich das Öl vom Wasser trennt, wodurch das Sammeln des Öls zur Vorbereitung erleichtert wird. In jedem Fall muss die Probenvorbereitung so bald wie möglich, vorzugsweise innerhalb einer Woche, durchgeführt werden, selbst bei Proben, die aus Öl/Wasser-Emulsionen bestehen.

Sedimente, Vögel, Fische usw. sollten vor der Probenverarbeitung in einem Gefrierschrank aufbewahrt werden, wenn diese nicht kurz nach Erhalt der Proben erfolgt.

Wenn kleine Teile einer Probe verunreinigt sind, werden Parallelproben entnommen, da sich die Zusammensetzung in Abhängigkeit davon, wann die Verunreinigung eingetreten ist, unterscheiden kann. Bei einem Vogel kann das z. B. an verschiedene Stellen geschehen sein.

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

Wenn eine Probe hauptsächlich Wasser enthält und nicht sofort extrahiert werden kann, muss sofort Dichlormethan (DCM)¹ hinzugefügt werden (z. B. 20 ml zu einer 500-ml-Wasserprobe). Nach dem Schütteln muss die Probe in einem Kühlschrank bei $(5 \pm 3)^\circ\text{C}$ gelagert werden. Die weitere Probenvorbereitung muss so bald wie möglich, vorzugsweise innerhalb einer Woche, durchgeführt werden.

ANMERKUNG Vorzugsweise innerhalb einer Woche wird als Anhaltspunkt verwendet, um nicht zu lange mit der Analyse der Proben zu warten. Manchmal muss die Analyse jedoch warten, z. B. auf zusätzliche Proben von der Verschmutzung oder der Quelle, bevor mit dem Vergleich begonnen werden kann. Die Lagerung im Dunkeln im Kühlschrank ist Teil des Alterungsprozesses, den eine Verschmutzung nach der Leckage (Freisetzung) erfährt, und wird als solcher bei der Beurteilung des Falls berücksichtigt. Deshalb ist es nicht möglich, einen Zeitraum anzugeben, nach dem eine Probe von der Quelle oder der Verschmutzung für die Identifizierung von Ölverschmutzungen unbrauchbar wird.

6.3.2 Wasserproben

Wenn eine Wasserprobe eine Ölschicht von mehr als 1 mm enthält, wird die obere Schicht in eine 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 Wassers mit einem ETFE-Netz (siehe 6.3.3).

ANMERKUNG Diese Möglichkeit kann 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 und rundherum bewegt wird oder indem das ETFE-Netz in die Probenabnahmeflasche gegeben und die Flasche einige Minuten geschüttelt wird.

¹ Wenn DCM nicht zulässig ist, wird ein anderes geeignetes Lösemittel verwendet, z. B. Hexan.

Anschließend wird das Netz in ein sauberes Glasfläschchen oder eine Flasche gegeben, eine geeignete Menge an DCM wird hinzugefügt (z. B. 4 ml DCM in ein 40-ml-Glasfläschchen) und das Glasfläschchen oder die Flasche wird mit einem Deckel mit einer Teflon®-Einlage verschlossen. Das Glasfläschchen wird 5 s bis 10 s kräftig geschüttelt, um das Öl aus dem Netz zu extrahieren. Der Extrakt wird 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 werden an DCM in die Probenflasche gegeben. Der Deckel wird fest verschlossen und es wird 5 s bis 10 s kräftig geschüttelt. Die Phasen werden sich trennen gelassen und mit einer Pasteurpipette wird ein aliquoter Anteil der DCM-Schicht in ein Glasfläschchen überführt. 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 in einem Scheidetrichter extrahiert.

Das Wasser wird in einen Scheidetrichter überführt und mit DCM extrahiert. Die Innenseite der Probenflasche wird mit dem für die Extraktion verwendeten DCM gespült, bevor dieses in den Scheidetrichter gegeben wird. 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 seriell (z. B. mit 30 ml und 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

Das Öl muss mit DCM gründlich vom ETFE-Netz² abgespült werden oder das ETFE-Netz darf mit DCM extrahiert werden. Der Extrakt muss auf eine geeignete Injektionskonzentration verdünnt oder eingeeengt werden.

- In Abhängigkeit von der Schichtdicke des Ölfilms auf dem Wasser in der Probenflasche kann ein kleines Stück ETFE-Netz [75] 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).
- Bei Proben, die Wasser und ein ETFE-Netz in derselben Flasche enthalten: das Wasser wird in ein sauberes Glasfläschchen dekantiert und es wird zuerst mit der Extraktion des Öls aus dem ETFE-Netz begonnen. Der Extrakt wird mit GC-FID analysiert, um die Ölkonzentration im Extrakt zu prüfen. Wenn die Konzentration für die Analyse zu gering ist, kann das Wasser zusätzlich nach 6.3.2 extrahiert werden.

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

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

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 gebracht werden. Wenn die Homogenität der Probe fraglich ist, werden zwei (oder mehr) aliquote Anteile 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 Probenvorbereitung Raumtemperatur aufweisen. Sämtliches freies Wasser muss dekantiert werden. Die Öl-/Emulsionsfraktion 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 das endgültige Volumen verdünnt wird.

ANMERKUNG Wenn eine Fällung von Asphaltenen als Reinigungsschritt angewendet wird, ist Pentan, Hexan oder Heptan als Lösemittel zu verwenden (siehe 6.4.3).

6.3.5 Teerklumpen und emulgierte Klumpen

Öle, die lange Zeit auf See und/oder an Land gealtert sind, können sehr viskose Ölklumpen („Teerklumpen“) von oft zentimetergroßem Durchmesser bilden. Der Grad der Alterung ist innerhalb der Klumpen möglicherweise nicht homogen; daher wird 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.

6.3.6 Proben von verölten Vögeln, Fischen und anderen Tieren sowie Pflanzen

Proben von verölten Vögeln, Fischen und anderen Tieren oder von Pflanzen müssen mit der notwendigen Sorgfalt und Vorsicht gehandhabt werden (z. B. um die Übertragung ansteckender Krankheiten zu verhindern). Sichtbares Öl an der Oberfläche muss mit einem Stück ETFE-Netz abgewischt werden. Das ETFE-Netz muss mit DCM gespült werden und der Extrakt muss gegebenenfalls durch ein Glasfaserfilter oder eine Schicht Glaswolle filtriert werden, um Federn und andere Partikel zu entfernen.

Eine Reinigung des Extrakts (wie nachstehend beschrieben) kann auch notwendig sein, wenn nur eine geringe Menge Öl gewonnen wird. Wenn das Öl nicht abgewischt werden kann, können die Federn oder andere Oberflächen mit Hexan abgespült werden, mit anschließendem Verfahren zur Reinigung des Extrakts, wie in 6.4.2 beschrieben. Wenn die Homogenität fraglich ist, werden mehrere aliquote Anteile von verschiedenen Bereichen entnommen und die aliquoten Anteile werden als unterschiedliche Proben behandelt.

6.4 Reinigung der Proben

6.4.1 Allgemeines

Matrixbedingte Störungen können durch Verunreinigungen verursacht werden, die gleichzeitig aus der Probe extrahiert werden. Da biogene Materialien und andere natürlich vorkommende Materialien Störungen verursachen können, werden Reinigungsverfahren benötigt, um matrixbedingte Störungen vor der GC-MS- und GC-FID-Analyse zu beseitigen oder zu minimieren. Die am häufigsten zur Reinigung von Proben verwendeten Materialien sind Glaswolle ohne oder mit wasserfreiem Na₂SO₄, 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 Bilgewasser, zu reinigen, um die hohe Menge an Asphaltenen und/oder Rußpartikeln zu entfernen, die üblicherweise schädlich für die Messgeräteausrüstung sind.

Tabelle 1 verbindet das äußere Erscheinungsbild der Probe mit einer Reihe von Reinigungsverfahren, die in 6.4.2 bis 6.4.6 beschrieben sind.

Tabelle 1 — Reinigungsverfahren im Zusammenhang mit dem äußeren Erscheinungsbild der Probe

Nr.	Äußeres Erscheinungsbild	Beispiele für Erzeugnisse	Reinigungsmöglichkeiten
1	Klar, durchsichtig.	Kondensat, Dieselkraftstoff	Keine Reinigung. Verdünnen oder einengen.
2	Klar, durchsichtig mit Partikeln.	Dieselmotorenöl oder Bilgewasser	Filtrieren über Glaswolle mit oder ohne Na ₂ SO ₄ -Schicht
			Zentrifugalabscheidung
3	Trüb.	Bilgewasser, Wasserextrakte	Filtrieren über Glaswolle mit oder ohne Na ₂ SO ₄ -Schicht
			Zentrifugalabscheidung
			Reinigung an einer Silicagel- oder Florisil®-Säule
4	Verunreinigt mit biogenen Verbindungen.	Extrakte von Vogelfedern, Grabenwasserextrakte	Reinigung an einer Aluminiumoxid-Säule.
5	Dunkel, schwarz.	Rohöl, HFO, Schlamm	Fällung von Asphaltenen mit anschließender Zentrifugalabscheidung
			Reinigung an einer Silicagel- oder Florisil®-Säule
6	Braune dickflüssige schaumige Emulsion	Mousse	Lösen in DCM und auf der Grundlage des äußeren Erscheinungsbildes behandeln
7	Fest	Teerklumpen	Lösen in DCM und auf der Grundlage des äußeren Erscheinungsbildes behandeln

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.

6.4.2 Entfernung von Partikeln

Während der Reinigung der Proben sollte die Handhabung der Proben 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 über ein Glasfaserfilter, Glaswolle ohne oder mit Na₂SO₄ filtriert oder zentrifugiert werden.

Aus Pasteurpipetten aus Glas (übliches Volumen 2,5 ml) kann ein selbstgepacktes Filter gebaut werden. Jede Pipette wird mit einem kleinen Stück Glaswolle gefüllt und die Glaswolle wird mit einer weiteren Pasteurpipette mit langer Spitze leicht in die kleinere Spitze gedrückt. Ein kleines Stück der Kunststoffspitze einer 10-ml-Kolbenpipette wird so abgeschnitten, dass eine dünne Schicht von wasserfreiem Na₂SO₄ in die Pasteurpipette geführt werden kann. Mit einem Finger wird leicht auf die Pasteur-Pipette geklopft, damit sich die Na₂SO₄-Schicht absetzt.

Die gepackte Pasteurpipette wird mit drei Bettvolumina DCM gereinigt und das DCM wird entsorgt. 1 ml bis 5 ml in DCM gelöster Probenextrakt werden auf die Pasteurpipette gegeben. Um die Verdünnung während des Reinigungsschritts auszugleichen, ist es sinnvoll, dafür etwa das Vierfache der GC-Injektionskonzentration zu verwenden. Die Glaswolle/ Na_2SO_4 -Schicht wird mit dem Dreifachen des zugesetzten Probenextraktvolumens an DCM extrahiert. Das endgültige Extraktvolumen wird auf die für die GC-Injektion benötigte Konzentration eingestellt.

6.4.3 Fällung von Asphaltenen

Asphaltene sind komplexe große Moleküle, die in Toluol, jedoch nicht in Pentan, Hexan oder Heptan löslich sind [xxx ASTM D6560-17]. Asphaltene können in hohen Konzentrationen in HFO festgestellt werden. Sie haften nach der Injektion an der Säule und verändern das Leistungsverhalten der Säule stark.

Wenn zu erwarten ist, dass eine Probe Asphaltene enthält, wird ein aliquoter Anteil der Proben von 6.3.4, 6.3.5 und 6.3.6 in ein Zentrifugenröhrchen eingewogen. Pentan, Hexan oder Heptan wird hinzugefügt, die Röhrchen werden verschlossen und geschüttelt, um (den größten Teil) jede(r) Probe zu lösen. Die Röhrchen werden für mehrere Stunden im Kühlschrank angeordnet. Die Röhrchen werden 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 Reinigung an einer Säule nach 6.4.5 fortgefahren.

6.4.4 Reinigung von biogenen Materialien an einer Aluminiumoxid-Säule

Wenn die Möglichkeit einer Verunreinigung eines Extrakts mit z. B. Lipiden oder Fettsäuren sehr hoch ist, kann es notwendig sein, die Extrakte vor der Silicagel-Säule [23] und dem EPA-Verfahren 3610 mit einer Aluminiumoxid-Säule zu reinigen.

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 Na_2SO_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 Na_2SO_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 Reinigungsverfahren sind in [52] beschrieben.

6.4.5 Reinigung an einer 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). Vor dem Gebrauch wird auf die vorgepackten Säulen eine dünne Schicht wasserfreies Na_2SO_4 aufgebracht.

Selbstgepackte Säulen können z. B. aus Pasteurpipetten aus Glas (übliches Volumen 2,5 ml) gebaut werden. Jede Pipette wird mit einem kleinen Stück Glaswolle, (500 ± 50) mg von einem der beiden folgenden Materialien und einer dünnen Schicht von wasserfreiem Na_2SO_4 gefüllt:

- Florisil®: Korngröße im Bereich von $150 \mu\text{m}$ bis $250 \mu\text{m}$ (100 mesh bis 60 mesh), erhitzt auf $(140 \pm 5)^\circ\text{C}$ für 16 h und in einem Exsikkator aufbewahrt), oder
- Silicagel: Korngröße im Bereich von $63 \mu\text{m}$ bis $210 \mu\text{m}$ (230 mesh bis 70 mesh). Deaktivierung durch Erhitzen auf $(400 \pm 10)^\circ\text{C}$ für 4 h oder auf $(140 \pm 5)^\circ\text{C}$ für 16 h und in einem Exsikkator aufbewahrt. Aktiviert durch Hinzufügen von 10 % MilliQ® vor der Verwendung.

Die Säule wird mit drei Bettvolumina DCM gereinigt. Das DCM wird aus der Säule ablaufen gelassen, bis sich die Flüssigkeitssäule in der Säule unmittelbar über dem Na_2SO_4 befindet. 1 ml bis 5 ml in DCM gelöster Probenextrakt werden auf die Säule gegeben. Um die Verdünnung während des Reinigungsschritts auszugleichen, ist es sinnvoll, ein Probenextrakt mit etwa dem Vierfachen der GC-Injektionskonzentration herzustellen. Die Säule wird mit drei Bettvolumina DCM extrahiert. Eine Pipettenpumpe kann verwendet werden, um bei Bedarf den Durchfluss zu erhöhen und um letztendlich das verbliebene DCM aus der Säule zu entfernen.

Das endgültige Extraktvolumen wird auf die für die GC-Injektion benötigte Konzentration eingestellt [6].

Wenn es für das Laboratorium nützlich ist, mehr Extrakt auf einmal zu reinigen, dürfen größere selbstgepackte Säulen verwendet werden. Die Menge an Na_2SO_4 , Elutionsmittel zur Vorreinigung und Elutionsmittel zur Extraktion wird im Verhältnis zur verwendeten Menge an Silicagel oder Florisil erhöht.

Bei der ersten Verwendung wird jede Charge vorverpackter Säulen oder jede Charge Silicagel oder Florisil® bei den selbstgepackten Säulen geprüft. Es wird empfohlen, vor und nach jeder Reihe ein Referenzöl durchlaufen zu lassen (siehe B.4.6). Diese Referenzöllösung kann auch zur Prüfung der Reinigungssäule verwendet werden. Die Referenzöllösung wird als Probe nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren behandelt. Eine Übereinstimmung muss gefunden werden, wenn das sich ergebende GC-MS-Chromatogramm nach der Reinigung mit Chromatogrammen des Referenzöls ohne Reinigung verglichen wird. Das Ergebnis wird in Übereinstimmung mit dem QS-System des Laboratoriums aufgezeichnet.

WICHTIG — FAME aus Biodiesel sind etwas polarer als die Diesolverbindungen auf Mineralölbasis und daher schwieriger aus einer Silicagel oder Florisil®-Säule zu extrahieren. Etwa 5 bis 10 Bettvolumina DCM werden benötigt, um die FAME in ausreichendem Maße zu extrahieren (in Bezug auf die Versuchsergebnisse siehe F.5). Die Wiederfindung der FAME wird mit Dieselmotorkraftstoff mit 5 % bis 7 % Biodiesel für jede neue Charge vorverpackter Säulen oder jede neue Charge Silicagel oder Florisil® bei den selbstgepackten Säulen geprüft. Der unbehandelte und der behandelte Dieselmotorkraftstoff 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. Wenn dies immer noch nicht ausreicht, wird die Zugabe von 1 % bis 2 % Aceton zu dem für die Extraktion verwendeten DCM die Extraktionseffizienz für die FAME verbessern.

6.5 Empfohlene Injektionskonzentration

Ölproben enthalten eine Reihe von Verbindungen in zahlreichen 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) bewertet werden. Daher wird empfohlen, dass Proben von Verschmutzungen und Quellen ungefähr die gleiche Konzentration vor der Injektion aufweisen, damit die groben Konzentrationsunterschiede den endgültigen Vergleich nicht potentiell beeinflussen. Es wird empfohlen, eine Konzentration vor der Injektion zu verwenden, die annähernd der mittleren Injektionskonzentration entspricht, die während der Validierung des Messgeräts/Verfahrens bestimmt wird.

Die mittlere Injektionskonzentration für GC-FID kann durch Analyse des Linearitätsbereichs der Alkan-Standardmischung (siehe A.2) bestimmt werden. Bei GC-MS kann ein Referenz-Rohöl (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) für Biomarker mit niedrigem Gehalt in einer Injektion zu finden.

In Tabelle 2 sind einige empfohlene Konzentrationen vor der Injektion von häufig anzutreffenden Öarten angeführt. Wenn die GC-FID- und GC-MS-Systeme mit den in A.3 und B.3.1 vorgeschlagenen Säulen ausgestattet sind, wird dringend empfohlen, die Injektionskonzentration nicht zu erhöhen, um eine Überlastung der GC-Säule(n) zu verhindern.

Da neuere Messgeräte dazu neigen, empfindlicher zu sein, muss Tabelle 2 an das (die) verwendete(n) Messgerät(e) des Laboratoriums angepasst werden. Ein Laboratorium kann die mittlere Konzentration wie vorstehend beschrieben für eine oder zwei verschiedene Öarten bestimmen und die in Tabelle 2 empfohlenen Konzentrationen vor der Injektion proportional verringern.

Tabelle 2 — Empfohlene Konzentrationen vor der Injektion für verschiedene Öarten

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
Bilgewasser	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

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

Bei Untersuchungen von Verschmutzungen, an denen nur Öle beteiligt sind, sind Doppelanalysen 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 Parallelproben vorbereitet und analysiert werden, um die Präzision sowohl der Handhabung als auch der analytischen Teile des Analysesystems 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 Doppelanalysen aller Proben praktisch nicht durchführbar sind: mindestens 10 %, wobei mindestens zwei Proben die scheinbare Vielfalt der Proben darstellen;
- 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).

Die Extrakte aller Proben 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 umgekehrter Reihenfolge doppelt zu analysieren sind. Als Ergebnis wird zu Beginn und am Ende der Sequenz ein doppeltes Paar analysiert (siehe K.3 und Anmerkung K.5). Auf diese Weise spiegeln die Doppelbestimmungen 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 Reinigungsschritts, selbst bei einigen Dieselmotorkraftstoffen, oder möglicherweise einer zusätzlichen Säulenkonditionierung hinweist.

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, das 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 Proben von Ölverschmutzungen 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 vorstehend beschriebenen Schritten zur Probenvorbereitung beginnt die Analyse des chemischen „Fingerabdrucks“ im Laboratorium mit der GC-FID-Screening-Analyse aller Proben (Bild 1). In Anhang A werden die Mindest- und empfohlenen Spezifikationen für Standards und gerätetechnische Bedingungen für GC-FID-Geräte, die bei der Screening-Analyse verwendet werden, beschrieben. 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-Alkane siehe Anhang E);
- Sichtprüfung der Chromatogramme auf mögliche charakteristische Merkmale und, soweit möglich, eine Zuordnung zu einer oder mehreren Öllarten, die das freigesetzte Öl und das Öl aus der Quelle umfassen (siehe Anhang I);
- Ausschluss von Proben von der Quelle, 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 leicht gealtert, und Sortieren der Proben nach ihrem Grad der Alterung;
- Beurteilung der analytischen Variabilität (auf der Grundlage von Doppelanalysen);
- 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 Leichtöle, Schweröle, Schmieröle, Schiffsbilge, Schlammproben, verschiedene Rohöle und eine Mischung aus Gasöl und Biodiesel. Die Beispiele in Anhang I können sich als hilfreich erweisen, 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 wird Alterung definiert als alle chemischen, physikalischen oder biologischen Prozesse, die sich auf die Zusammensetzung des freigesetzten Öls auswirken, nachdem das Öl in die Umwelt gelangt ist. Wenn Mineralöl oder Mineralölerzeugnisse auf dem 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 Öl von der Quelle 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] Kapitel 20 für weitere Informationen).

7.2.2.2 Überlagerung von Chromatogrammen – Stufe 1.1

Überlagerungen 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 Dieseldieselkraftstoff/Biodiesel (B) im Vergleich zu einer Probe von der mutmaßlichen Quelle des Dieseldieselkraftstoffs/Biodiesels aus einem Kraftstofftank (C) dargestellt. Das obere Chromatogramm (A) stellt eine Überlagerung der Chromatogramme dar. Die Überlagerung wurde durch Normierung/Manipulation der GC-FID-Chromatogramme dieser Proben unter Verwendung von Power Point³ 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

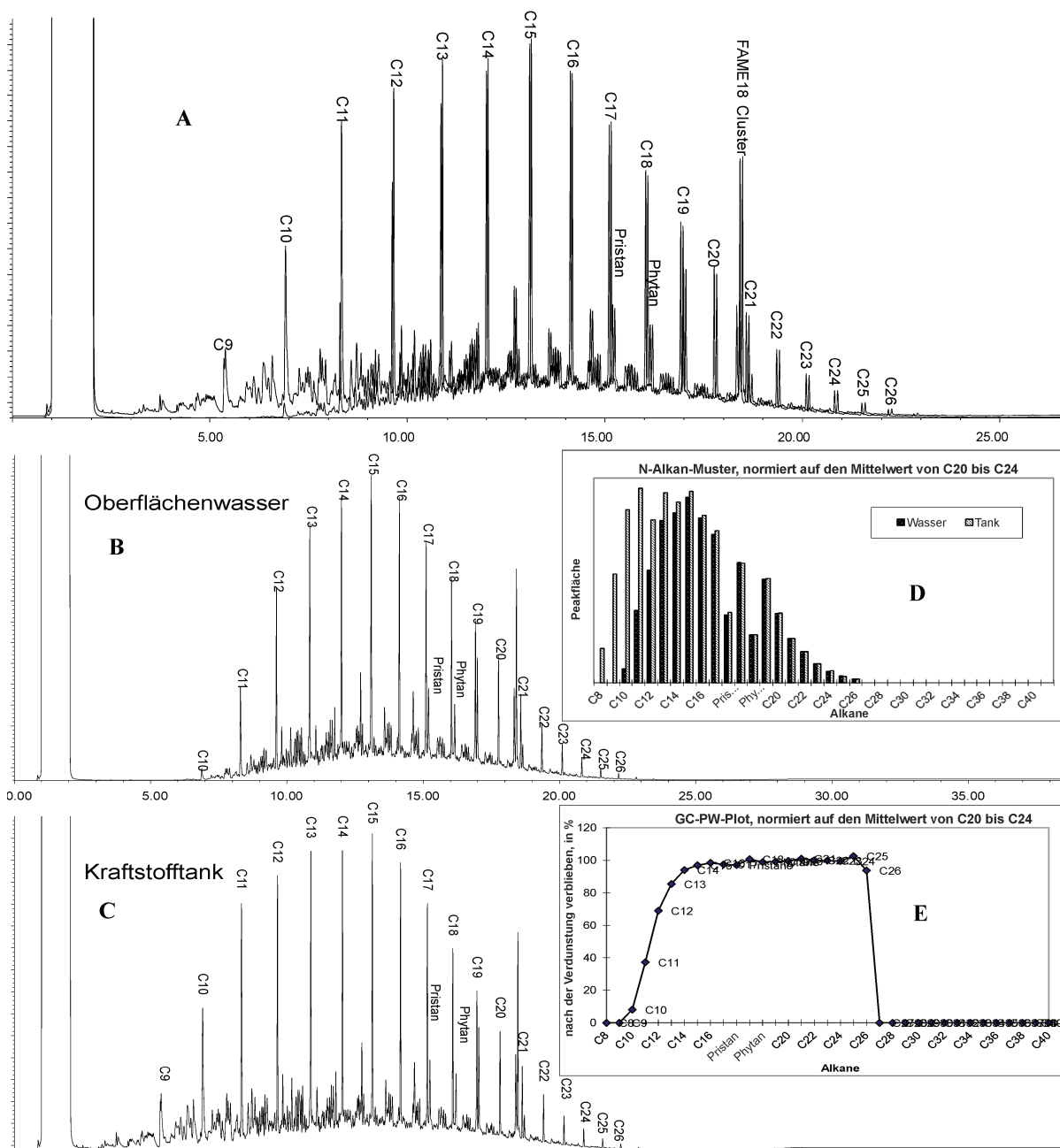
In Bild 2D ist ein Balkendiagramm der Alkanhäufigkeiten für die beiden untersuchten Proben dargestellt, das mit Excel[®] erstellt wurde. Die Häufigkeiten von Verbindungen wurden bestimmt, indem die Peaks in den GC-FID-Chromatogrammen integriert und ihre Flächen normiert wurden, um Konzentrationsunterschiede 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 niedrigersiedenden Alkanen im freigesetzten Öl (gefüllte Balken) stimmen mit Verlusten überein, die auf die Verdunstung zurückführbar sind, die sich auf das freigesetzte Öl auswirkt.

7.2.2.4 GC-PW-Plot — Stufe 1.2

In Bild 2E ist ein Plot der prozentualen Alterung (GC-PW-Plot) dargestellt, der auf denselben Daten wie das Balkendiagramm beruht. Nach der Normierung auf die mittleren Häufigkeiten von n-C20 bis n-C24 kann der verbleibende prozentuale Anteil jedes Alkans in der Probe der Verschmutzung im Vergleich zur Probe von der Quelle berechnet werden (siehe 7.4.2). Zum Beispiel scheint in der Probe der Verschmutzung von Bild 2 nur etwa 1/3 der Konzentration von n-C11 zu verbleiben, was Berechnungen zufolge tatsächlich 36 % ergibt. Andererseits befindet sich n-C20 in der Probe der Verschmutzung immer noch auf der gleichen Peakhöhe und wird als 100 % (oder 0 % Verlust) dargestellt. Die höhersiedenden Alkane im GC-PW-Plot weisen eine größere Schwankung auf, z. B. n-C26 (etwa 95 %), dies liegt jedoch daran, dass sie durch kleine Peaks mit einer höheren Variabilität in der Analyse und Peakintegration vertreten sind.

Mit Ausnahme von biologisch abgebauten Ölproben werden die Änderungen in den n-Alkanverteilungen hauptsächlich durch Verdunstung verursacht, wodurch die Häufigkeiten der niedrigersiedenden n-Alkane (d. h. derjenigen mit höheren Dampfdrücken) mit abnehmender Kohlenstoffzahl schrittweise verringert werden. Der GC-PW-Plot stellt diesen fortschreitenden Verlust an niedrigersiedenden Alkanen unterhalb von n-C14 dar, und folglich kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Unterschiede zwischen diesen beiden Gasölproben durch verdunstungsbedingte Alterung verursacht werden. Daher werden in diesem Beispiel DR, die auf Verbindungen beruhen, die unter n-C14 siedend sind und eine Retentionszeitdifferenz von mehr als 0,2 min aufweisen (siehe Tabelle E.4), wahrscheinlich durch Alterung verändert und dürfen daher nicht zum Vergleich der nicht gealterten Probe von der Quelle mit der gealterten Probe der Verschmutzung verwendet werden.

³ Power Point[®] und Excel[®] sind die Herstellerbezeichnungen der Produkte, geliefert 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.



Legende

- A Überlagerung
- B Chromatogramm, Oberflächenwasser
- C Chromatogramm, Kraftstofftank
- D Balkendiagramm
- E GC-PW-Plot

Bild 1 — Das Chromatogramm der Probe des Oberflächenwassers zeigt einen allmählichen Verlust leichter Verbindungen aus einer Untersuchung, die sich mit Dieseldieselkraftstoff/Biodiesel befasst

7.2.3 Verhältnisse acyclischer Isoprenoide — Stufe 1.2

Die Verhältnisse acyclischer Isoprenoide von Norpri/Pri, n-C17/Pri, n-C18/Phy und Pri/Phy sind potentiell wichtige DR, die aus den GC-FID-Chromatogrammen von Stufe 1 bestimmt werden können. Wenn die Probe der Verschmutzung jedoch zu stark gealtert ist oder wenn die Konzentration dieser Verbindungen in einer Probe im Vergleich zur nicht aufgetrennten komplexen Mischung (UCM, en: unresolved complex mixture) gering ist, wie z. B. in vielen Schmierölen oder HFO, sind diese Verhältnisse weniger wertvoll oder nicht zuverlässig. In derartigen Fällen müssen diese Verhältnisse mit Vorsicht behandelt oder von der numerischen Analyse der Daten auf Stufe 1.2 ausgeschlossen werden.

Aufgrund ihrer entsprechenden Siedepunkte/Dampfdrücke werden Norpristan, n-C17, Pristan und auch n-C18 und Phytan zunehmend durch Verdunstung beeinflusst. Da die Retentionszeitdifferenzen zwischen n-C17 und Pristan sowie zwischen n-C18 und Phytan im Vergleich zu n-C17 und n-C18 viel geringer sind, kann Gleichung (1) zur Schätzung des Pri/Phy-Verhältnisses der Probe der Verschmutzung verwendet werden.

$$\text{korrigiert } \left(\frac{\text{pri}}{\text{phy}} \right) \text{ Verschmutzung} = \frac{\left(\frac{\text{pri}}{\text{phy}} \right) \text{ Verschmutzung} \times \left(\frac{\text{C17}}{\text{C18}} \right) \text{ mutmaßl. Quelle}}{\left(\frac{\text{C17}}{\text{C18}} \right) \text{ Verschmutzung}} \quad (1)$$

Im Verlauf der seit der Freisetzung der Verschmutzung vergangenen Zeit kann unter günstigen Umständen ein biologischer Abbau stattfinden, der sich im Vergleich zu Norpristan, Pristan und Phytan stärker auf n-C17 und n-C18 auswirkt (siehe Bild I.4); deshalb muss dieser Alterungsprozess auch bei der Prüfung der Daten von Stufe 1 berücksichtigt werden ist. Der Vergleich von Proben mittels dieser oder anderer Verhältnisse wird in 7.5 dargestellt und erörtert.

7.2.4 Kriterien für Stufe 1

Die Kriterien zur Bewertung des GC-PW-Plots sind die gleichen wie für den GC-MS-Plot und in 7.4 beschrieben.

Die Kriterien zur Bewertung der GC-Verhältnisse sind die gleichen wie für die GC-MS-Verhältnisse und in 7.5 beschrieben.

7.2.5 Schlussfolgerungen für Stufe 1

Die Proben von der mutmaßlichen Quelle können als „Nicht-Übereinstimmung“ mit der Verschmutzung angesehen und von der Analyse auf Stufe 2 (siehe Bild 1) ausgeschlossen werden, wenn die GC-FID-Chromatogramme der Probe(n) der Verschmutzung und der mutmaßlichen Quellen Unterschiede aufweisen in

- der Verteilung der Kohlenwasserstoffe,
- der Verteilung der nicht aufgetrennten komplexen Mischung, und/oder
- den Verhältnissen acyclischer Isoprenoide,

die offensichtlich nicht durch Alterung, Vermischen oder mögliche Heterogenitäten in den Proben der Verschmutzung bedingt sind. Wenn nach der Analyse auf Stufe 1 irgendwelche Zweifel bestehen, dürfen Proben von voraussichtlichen Quellen nicht auf der Grundlage der Ergebnisse von Stufe 1 ausgeschlossen und müssen unter Anwendung von GC-MS nach Stufe 2 analysiert werden.

7.3 Charakterisierung mittels GC-MS — Stufe 2

7.3.1 Allgemeines

Auf Stufe 2 müssen die Proben der Verschmutzung und der mutmaßlichen Quelle mittels Gaschromatographie in Kombination mit Massenspektrometrie (GC-MS) im Modus der selektiven Ionenregistrierung (SIM, en: selected ion monitoring mode) analysiert werden. In Anhang B sind die Spezifikationen für Standards und gerätetechnische Bedingungen für GC-MS-Geräte, die bei der Analyse auf Stufe 2 verwendet werden, beschrieben und in Anhang E sind die Zielverbindungen aufgeführt.

Die GC-MS-SIM-Analyse ist zur Bestimmung des Gehalts und der Verteilungen einer Reihe von Zielanalyten für Mineralöl notwendig. Die Daten aus dieser Analyse müssen verwendet werden für

- die Sichtprüfung der extrahierten Ionenchromatogramme,
- die mögliche Bestimmung von charakteristischen Merkmalen des freigesetzten Öls, die bei der Beschreibung der allgemeinen Beschaffenheit oder Art des freigesetzten Öls helfen können,
- die Klassifizierung der Öllart des freigesetzten Öls,
- die Generierung von MS-PW-Plots zur Beurteilung der analytischen Variabilität des Verfahrens, der möglichen Auswirkungen von Alterung, Heterogenität und Vermischen, und
- die Berechnung einer Reihe von DR auf der Grundlage einer Bewertung der Häufigkeiten von relevanten Verbindungen und Verbindungsgruppen.

Sichtprüfung und allgemeine Charakterisierung — Stufe 2.1

Die extrahierten Ionenchromatogramme der Biomarker und der PAK in jedem Öl aus einer mutmaßlichen Quelle müssen einer Sichtprüfung unterzogen und mit dem freigesetzten Öl verglichen werden, um alle offensichtlich nicht übereinstimmenden Proben von der Quelle zu identifizieren. Besondere Aufmerksamkeit ist folgenden Ionenchromatogrammen zu widmen:

- m/z 74: Vorliegen von FAME;
- m/z 113: n-Alkan- und Isoprenoidmuster;
- m/z 191: das Vorliegen von Hopanen in Leichtbrennstoffen kann auf das Vorliegen von Schmieröl hinweisen;
- m/z 191: das Hopanmuster kann verwendet werden, um Proben auszuschließen;
- m/z 192: C1-Phenanthrenmuster, einschließlich Methylantracen, kann auf katalytische Spaltprozesse hinweisen;
- m/z 231: das Nichtvorhandensein von triaromatischen Steranen in Kombination mit dem Vorliegen von Hopanen weist auf das Vorliegen von Schmieröl hin.

Die Prüfung der extrahierten Ionenprofile der Proben von der Quelle und der Verschmutzung zeigt auch alle besonderen diagnostischen Merkmale auf, die für den Probenvergleich und gegebenenfalls die Entwicklung neuer DR zur Aufnahme in Stufe 2.2 nützlich sein könnten (siehe informative Anhang F und Anhang I).

7.3.2 Aufbereitung der GC-MS-Ergebnisse — Stufe 2.2

Bei allen Proben von mutmaßlichen Quellen, die nach der qualitativen Sichtprüfung von extrahierten Ionenchromatogrammen nicht offensichtlich als mögliche Quellen ausgeschlossen werden können, müssen die Peaks der Biomarker und PAK, die zur Erstellung der MS-PW-Plots und Berechnung der entsprechenden DR notwendig sind, integriert werden. Die Integrationen müssen bei allen analysierten Proben auf einheitliche Weise durchgeführt werden. Anhang F enthält Informationen zu den Retentionszeiten und Integrationsbereichen für eine Reihe von Zielverbindungen.

Der Anwender darf sich dafür entscheiden, unbekannte Peaks, z. B. in einem isomeren Muster, nicht zu berücksichtigen, wenn eine Verunreinigung vermutet wird (in Bezug auf Beispiele siehe Anhang F).

Die Integrationsergebnisse müssen verwendet werden für

- die Beurteilung der analytischen Variabilität (auf der Grundlage von Doppelanalysen), Integration von Verbindungen und Auswirkung der Alterung auf die Proben unter Verwendung von MS-PW-Plots,
- die Bestimmung, welche Proben gegebenenfalls aufgrund offensichtlicher Heterogenität erneut analysiert werden müssen,
- die Entscheidung, welche DR für den numerischen Vergleich geeignet sind, auf der Grundlage der Öart, aller besonderen Merkmalen des freigesetzten Öls, der analytischen Variabilität und des Grades der Alterung der Proben der Verschmutzung und manchmal der Quelle,
- die Durchführung eines numerischen Vergleichs von geeigneten DR bei den Proben der Verschmutzung und jeder Probe von der Quelle, und
- einen abschließenden visuellen Vergleich aller extrahierten Ionenchromatogramme, um die Ergebnisse des numerischen Vergleichs unter Verwendung von PW-Plots und DR zu überprüfen (Feldvergleich aller Daten).

7.4 Aufbereitung der Ergebnisse unter Anwendung des MS-PW-Plots – Stufe 2.2

7.4.1 Allgemeines

Der MS-PW-Plot wird zur Veranschaulichung und Bewertung der Analysedaten aus dem GC-MS-SIM-Verfahren verwendet. In 7.2.2.2 wurde der GC-PW-Plot (auf der Grundlage von Alkanen und Isoprenoiden) als ein Instrument zur Bewertung der Auswirkungen der Alterung auf Proben von Verschmutzungen eingeführt. Der PW-Plot ist jedoch nicht nur ein Beweis dafür, dass Unterschiede im unteren Siedebereich durch Verdunstung verursacht wurden oder nicht. Der Plot enthält auch Informationen über den Analysefehler und die Qualität der Peakintegration bei Anwendung auf Doppelbestimmungen und kann auch zur Bewertung des Vermischens und der Verunreinigung verwendet werden. Er zeigt (Nicht-)Ähnlichkeit von Ölproben auf und ist hilfreich bei der Erkennung, ob bestimmte Unterschiede signifikant sind oder nicht (in Bezug auf Beispiele siehe Anhang H und Anhang K sowie [33] und [34]).

ANMERKUNG Für die hier dargestellten und erörterten MS-PW-Plots wurden mehr Verbindungen und auch Gruppen von Verbindungen integriert, als zur Berechnung der normativen Verhältnisse von Tabelle 4 und Tabelle 5 benötigt werden. Das erfolgte, um in der Lage zu sein, Informationen über alle in Tabelle E.2 erwähnten Verbindungen zu geben.

7.4.2 PW-Plot-Berechnungen

Ein Datenpunkt ($\%C_{Nspill}$) im PW-Plot stellt die Häufigkeit einer Verbindung oder Verbindungsgruppe in der Probe der Verschmutzung (C_{Nspill}) bezüglich der Häufigkeit derselben Verbindung oder Verbindungsgruppe in der Probe von der Quelle ($C_{Nsource}$) dar. Die Datenpunkte werden aus den Peakhöhen einzelner Verbindungen oder der Peakfläche von Gruppen von Verbindungen berechnet. Um die Gesamtmenge an injiziertem Öl auszugleichen, wird das Ergebnis auf eine robuste Verbindung normiert, die in beiden Proben vorliegt. Die Berechnung ist in Gleichung (2) dargestellt:

$$\%C_{Nspill} = \frac{C_{Nspill}/CHOPANE_{spill} \times CHOPANE_{source} \times 100\%}{C_{Nsource}} = \frac{C_{Nspill}/CHOPANE_{spill}}{C_{Nsource}/CHOPANE_{source}} \times 100\% \quad (2)$$

Beim Vergleich von zwei Proben unter Verwendung eines PW-Plots kann eine beliebige Verbindung als eine Normierungsverbindung verwendet werden, im Fall einer Ölverschmutzung ist es jedoch vorzuziehen, eine Verbindung zu verwenden, die gegenüber Alterung robust ist. In Bezug auf dieses Dokument wurde die Peakhöhe von Hopan (C_{HOPANE}) als Normierungsverbindung für Rohöl und Schweröl gewählt. Bei leichteren Erzeugnissen wird im Fall einer geringen Konzentration oder des Nichtvorhandenseins von Hopan Phytan (siehe F.2) als Alternative für Hopan verwendet. Bei sehr leichten Erzeugnissen, wie z. B. Dieseldieselkraftstoff und Kondensat, wird im Fall einer geringen Konzentration oder des Nichtvorhandenseins von Phytan bicyclisches Sesquiterpan 10 (siehe F.3.4) als Alternative für Phytan verwendet.

7.4.3 Bewertung der Variabilität der Analyse und Peakintegration

Im Fall einer Doppelanalyse eines Ölextrakts sind alle Konzentrationen die gleichen und theoretisch sollten alle % C_{Nspill} eines PW-Plots 100 % ergeben. In der Praxis verursachen die Geräteausstattung und Integration der Verbindungen einige Schwankungen, was zu einer Reihe von Datenpunkten um 100 % führt, wie in Bild 3 dargestellt. Dieser MS-PW-Plot ist das Ergebnis einer Doppelanalyse eines Rohöls der Sorte Brent. Die beiden punktierten Linien geben den Bereich von 85 % bis 118 % an.

Um den Fehlerbereich des MS-PW-Plots zu beurteilen, wurden im Ringversuch von 2009 zwei Proben geprüft, die denselben Extrakt einer Bilgenprobe enthielten [34], woraus sich eine RSD von 7,5 % ergab, die seit RR-2010 in den jährlichen, von Bonn-OSINet organisierten Ringversuchen geprüft wird und für dieses Dokument verwendet wurde (in Bezug auf die Ringversuchsergebnisse und weiterführende Erläuterungen siehe Anhang C).

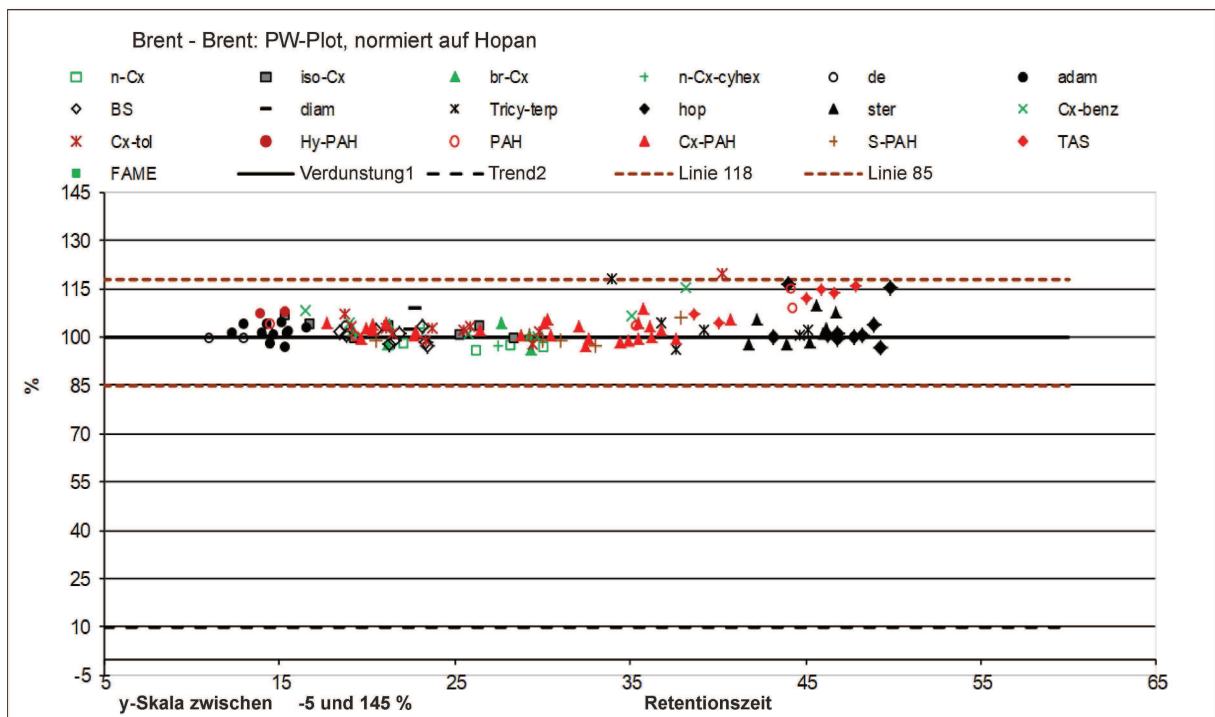


Bild 2 — MS-PW-Plot von Doppelinjektionen eines Rohöls der Sorte Brent

Aus statistischer Sicht sollte der auf einer RSD von 7,5 % beruhende 95 %-Fehlerbereich $\pm 2s$ betragen, d. h. zwischen 85 % und 115 % liegen. Die Wahl einer der Proben als 100 % und die Berechnung der Ergebnisse der anderen Probe im Verhältnis dazu wirkt sich jedoch auf die Differenz zum Mittelwert von 100 % aus. Die Auswirkung ist in Tabelle 3 dargestellt.

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

Probe 1, Peakhöhe	100	100	100	100	100	100	100
Probe 2, Peakhöhe	100	95	90	85	80	75	50
Probe 2/Probe 1, in %	100	95	90	85	80	75	50
Probe 1/Probe 2, in %	100	105	111	118	125	133	200

Die Beurteilung zur Schätzung der Varianz des MS-PW-Plots ergibt einen Bereich zwischen 85 % und 118 %. Dieser Bereich wird als maximal zulässiger Bereich für 95 % der Datenpunkte zugewiesen, wenn Doppelanalysen von Probenextrakten verglichen werden. Wenn der Vergleich zu Ausreißern führt, müssen die Integration und möglicherweise sogar das Verfahren überprüft und verbessert werden.

Bei der Umwandlung dieses Bereichs in einen Bereich, der zwischen Proben von der Quelle und der Verschmutzung tatsächlicher Fälle zu verwenden ist, sollte hervorgehoben werden, dass der Bereich auf der Grundlage von Doppelanalysen berechnet/geschätzt wird, bei denen Abweichungen ausschließlich durch das eingesetzte GC-FID- oder GC-MS-Messgerät verursacht werden. In Wirklichkeit erhöhen auch Unterschiede in der Probenbehandlung, der Probenzusammensetzung und der Injektionskonzentration die Abweichung. Trotzdem zeigen die Ergebnisse des jährlichen Ringversuchs, dass der Bereich von 85 % bis 118 % beim Vergleich von Proben zur Identifizierung von Ölverschmutzungen der gültige 95 %-Bereich ist.

7.4.4 Bewertung der Alterung

In Bild 4 ist der MS-PW-Plot von zwei Proben aus dem Bonn-OSINet-Ringversuch von 2015 dargestellt. Die Quelle ist ein Dieseldieselkraftstoff mit Biodiesel. 15,6 g Dieseldieselkraftstoff mit etwa 5 % Biodiesel wurden in eine mit 10 Liter Flusswasser gefüllte Glasschüssel gegeben und bildeten eine Schicht von 0,3 mm auf der Oberfläche. Die Schüssel stand 1 Tag im Schatten bis Halbschatten im Freien, gefolgt von 29 Tagen abgedeckt in einem Schuppen, um zu viel Verdunstung und Verunreinigung durch Insekten zu verhindern. Die in Tabelle E.5 aufgeführten Verbindungen wurden analysiert und integriert und die Häufigkeit jeder Verbindung wurde auf die von Phytan normiert.

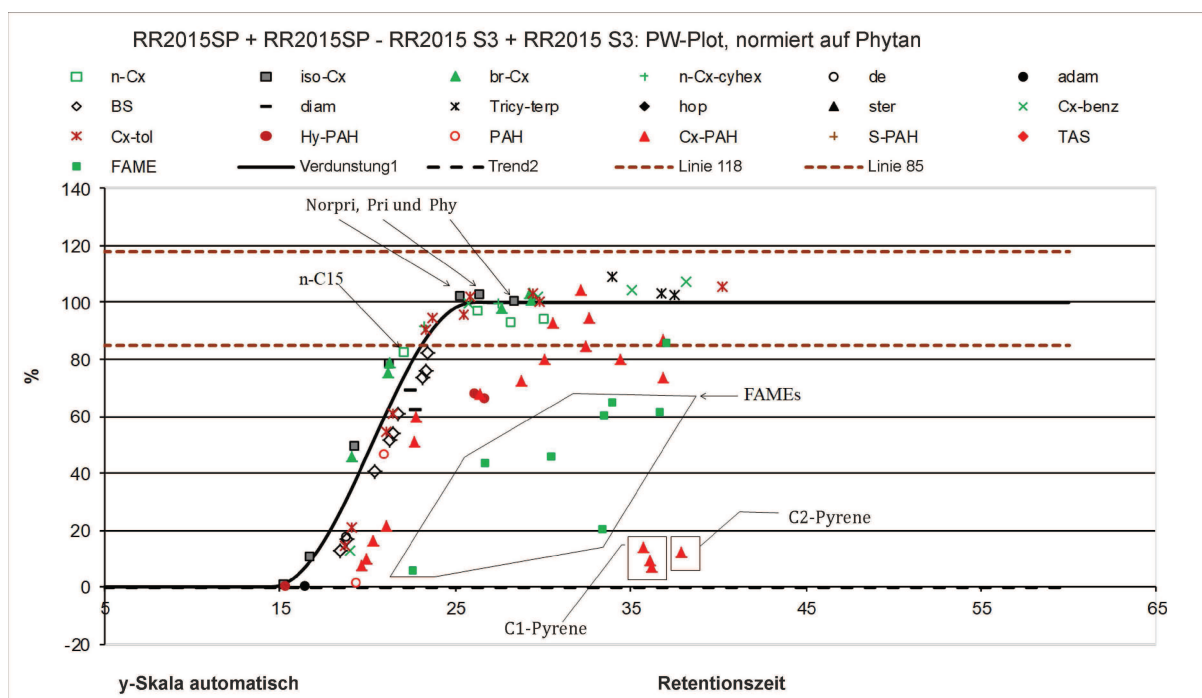


Bild 4 — MS-PW-Plot, der die Auswirkung der Alterung auf eine Probe der Verschmutzung im Verhältnis zur Probe ihrer Quelle aufzeigt

Bild 4 zeigt die Auswirkungen von Verdunstung, Photooxidation, Lösung und biologischem Abbau auf.

Durch die Verdunstung wurden die Verbindungen entfernt und verringert, die vor Norpristan von der Säule eluieren. Leichtere Verbindungen einer Ölverschmutzung verdunsteten schneller als Verbindungen mit höheren Siedepunkten. Da eine Trennung mittels GC hauptsächlich auf den Siedepunkten der Bestandteile beruht, liefert ein PW-Plot mit der Retentionszeit auf der x-Achse Informationen über die Verdunstung von Verbindungen nach der Freisetzung.

Die Verbindungen, die mit Ausnahme der Verdunstung stabil gegenüber Alterung sind, folgen einer in Bild 4 dargestellten sinusförmigen Linie. Die Verdunstungslinie von Bild 4 wird mit Excel® berechnet und die verwendete Gleichung ist in C.7 angeführt.

Der Rest der Verbindung wird aufgrund ihrer alterungsbezogenen Merkmale mehr oder weniger verringert. Dargestellt werden die FAME, die hauptsächlich durch Lösung und biologischen Abbau verringert werden, und die C1- und C2-Pyrene, die hauptsächlich durch Photooxidation verringert werden.

Auf der Grundlage der Tatsache, dass

- die stabilen Verbindungen, die vor Norpristan eluieren, der Verdunstungslinie genau folgen,
- die stabilen Verbindungen, die nach Norpristan eluieren, weiterhin in Häufigkeiten von etwa 100 % vorhanden sind, die im Bereich von 85 % bis 118 % bezogen auf das Öl aus der Quelle liegen, und/oder
- alle anderen Verbindungen und Verbindungsgruppen im Öl der Verschmutzung auf der Grundlage ihres Alterungsverhaltens verringert werden,

kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass keine signifikanten Unterschiede zwischen den Häufigkeiten der Analyten in den Ölen der Verschmutzung und der Quelle vorliegen, und es kann auf eine Übereinstimmung geschlossen werden.

In Bezug auf ausführliche Informationen über die alterungsbezogenen Merkmale von Verbindungen und Verbindungsgruppen siehe Anhang H.

7.5 Aufbereitung der Ergebnisse unter Verwendung diagnostischer Verhältnisse — Stufe 2.2

7.5.1 Allgemeines

Wenn zwei Ölproben identisch sind, ist ihre chemische Zusammensetzung per Definition dieselbe, abgesehen von den Veränderungen, die das freigesetzte Öl infolge von Alterung, Vermischen und/oder Verunreinigung erfährt. Daher sollten die gemessenen Verhältnisse zwischen einem Paar von Verbindungen, die nicht durch Alterung oder Verunreinigung beeinflusst sind, in identischen Proben im Idealfall gleich sein (bis zu einem bestimmten, auf die statistische Analyse bezogenen Vertrauensniveau). Verschiedene Verhältnisse zwischen einzelnen Verbindungen oder Gruppen von Verbindungen wurden ausführlich beschrieben und zum Vergleichen von Ölproben verwendet [67]. In vielen Fällen können derartige Verhältnisse als „diagnostisch“ bezeichnet werden, wenn sie die Eigenschaft besitzen, wirklich zwischen verschiedenen Ölen zu unterscheiden. Dies ist häufig der Fall bei Verhältnissen zwischen Mineralöl-Biomarkern, die üblicherweise einen hohen Grad an Spezifität zwischen verschiedenen Rohölen bieten [55 und 56]. Andere Verhältnisse, wie z. B. die auf PAK basierenden Verhältnisse, können bei Rohölen häufig diagnostisch sein, können jedoch bei raffinierten Erzeugnissen, bei denen ihre Verteilungen durch Raffinerie-Prozesse (z. B. Cracken, Reformieren und Wasserstoffbehandlung) beeinflusst werden können, eine ähnliche diagnostische Bedeutung haben oder nicht (siehe I.4).

Unabhängig davon, ob wirklich diagnostisch oder nicht, muss jedoch jedes Verhältnis, das nicht durch Alterung oder Verunreinigung beeinflusst ist, in allen identischen Proben immer noch denselben Wert aufweisen und somit in einem bestimmten Verschmutzungsfall von „diagnostischem“ Wert sein und zur Unterscheidung und zum Ausschluss von „Nicht-Quellen“- Ölen beitragen.

Anhang E enthält eine Liste von Zielverbindungen oder -verbindungsgruppen und Anhang F eine Reihe potentieller DR, die für die meisten Untersuchungen von Ölverschmutzungen geeignet sind. Es ist jedoch wichtig zu erkennen, dass diese Liste von PAK- und Biomarker-Analyten sowie einer Reihe von DR weder allumfassend sind noch für alle Fälle der Identifizierung von Ölverschmutzungen geeignet ist. Die Verbindungen und Verhältnisse mit dem größten Nutzen hängen von der Art des freigesetzten Öls ab (siehe Anhang I).

In einigen Verschmutzungsfällen kann es ratsam sein, ein bestimmtes charakteristisches Merkmal des freigesetzten Öls aufzunehmen, das als besonders diagnostisch anerkannt ist. In anderen Situationen liegt die Häufigkeit einiger Verbindungen, die zur Bestimmung der vorgeschlagenen Verhältnisse erforderlich sind, unterhalb der analytisch messbaren Grenzwerte oder wurde durch Alterung oder Verunreinigung beeinflusst. Daher ist es sehr wichtig, eine bestimmte Flexibilität bei der Auswahl der Zielverbindungen und -verhältnisse aufrechtzuerhalten, die bei einer bestimmten Untersuchung zur Identifizierung von Ölverschmutzungen anzuwenden sind. Eine derartige Flexibilität kann aufrechterhalten werden, indem Rohdaten für ein breites Spektrum von Zielverbindungen erfasst werden, die verschiedene Gruppen von Mineralölkohlenwasserstoffen repräsentieren, wie z. B. die in Anhang F aufgeführten und in Tabelle B.2 verwendeten. Aus dieser Reihe von Zielverbindungen müssen potentielle DR, die nicht durch Alterung oder Verunreinigung beeinflusst sind, wie nachstehend beschrieben berechnet und verglichen werden.

Die DR und die Verbindungen, die für die Erstellung von MS-PW-Plots verwendet werden, hängen voneinander ab: in beiden Fällen werden die gleichen Zielanalyten verwendet. MS-PW-Plots erwiesen sich als leistungsfähige Werkzeuge zur Erkennung der verschiedenen Arten von Auswirkungen der Alterung. Wenn die Auswirkungen der Alterung auf ein freigesetztes Öl verstanden werden, kann jedes betroffene DR eliminiert oder vorsichtig berücksichtigt werden, wenn eine gealterte Probe einer Verschmutzung mit einer nicht gealterten Probe von der Quelle verglichen wird.

7.5.2 Berechnung diagnostischer Verhältnisse

Diagnostische Verhältnisse (DR, siehe Definition in 3.2.2) müssen auf den Peakhöhen bei einzelnen Peaks und den Peakflächen bei Verbindungsgruppen, wie z. B. bestimmte alkylierte PAK, beruhen. Bei der Integration einzelner Peaks müssen gleichzeitig eluierende Peaks vermieden oder sorgfältig und einheitlich integriert werden. Wenn z. B. die Peaks von 29Ts und 29ab gleichzeitig eluieren, kann es vorzuziehen sein, die Peakhöhe der kombinierten Peaks bei der Berechnung eines kombinierten Verhältnisses von (29Ts+29ab)/30ab zu verwenden.

Das DR zwischen zwei ausgeprägten Peaks (A und B), muss auf folgender Verhältnisgleichung beruhen:

$$DR = A/B; \quad (3)$$

oder

$$DR = 100 \times A/B \text{ (in \%, in Abhängigkeit von der Präferenz des Anwenders)}. \quad (4)$$

Das Ergebnis der Verhältnisgleichung A/B hat eine feste RSD.

ANMERKUNG Die Verhältnisgleichung $DR = A/(A+B)$ wird auch häufig zur Berechnung von DR verwendet, da sie den Vorteil hat, Verhältnisse zwischen 0 und 1 zu normieren. Dieses Verhältnisformat ergibt jedoch eine verhältnisabhängige RSD (siehe C.5). Aus diesem Grund können DR, die auf $A/(A+B)$ beruhen, nicht für das in diesem Verfahren beschriebene statistische Vergleichsverfahren verwendet werden, das sich auf eine feste RSD stützt.

7.5.3 Normative diagnostische Verhältnisse

Um Proben von der potentiellen Quelle als „Nicht-Übereinstimmung“ mit der (den) Probe(n) der Verschmutzung zu identifizieren, kann ein eindeutiges chromatographisches Muster oder nur ein eindeutiges DR (das nicht durch Alterung oder Vermischen beeinflusst sind) ausreichend sein. Um eine „positive Übereinstimmung“ nachzuweisen, müssen jedoch alle chromatographischen Muster (die nicht durch Alterung oder Vermischen beeinflusst sind) gleich sein und alle DR (die nicht durch Alterung oder Vermischen beeinflusst sind) müssen statistisch übereinstimmen. Damit die Vergleichsprüfung aussagekräftig wird, ist ein Mindestsatz von DR erforderlich, um die verschiedenen „Aspekte“ der jeweiligen Art des freigesetzten Öls darzustellen. Zu diesem Zweck wurden aus der in Anhang E angegebenen Reihe von Verhältnissen normative Sätze von DR für verschiedene Ölarten ausgewählt.

Die Auswahl der normativen DR (NR) für eine bestimmte Öart beruht auf den folgenden Kriterien für die betroffenen Zielverbindungen:

- üblicherweise in einer höheren Konzentration in der betroffenen Öart vorhanden;
- gut getrennte einzelne Peaks oder bekannte gleichzeitig eluierende Peaks (z. B. RC26TA+SC27TA);
- gutes Unterscheidungsvermögen [44, 45 und 46];
- beruhen auf vergleichbar siedenden Verbindungen innerhalb eines 25-m/z-Bereichs des extrahierten Ionenchromatogramms [64];
- zuerst eluierende Verbindungen, die vor n-C17 eluieren, werden als Nenner verwendet, was im Falle der Verdunstung zu einer Verringerung des Wertes führt (siehe Tabelle E.4 und Tabelle E.5);
- mit bekannten alterungsbezogenen Merkmalen (siehe Anhang H).

Wenn ein NR aus dem statistischen Vergleich von Verhältnissen ausgeschlossen wird, muss der Grund (z. B. NR-300/30ab: in vielen Rohölen ist kein 30-O (Oleanan) vorhanden) in der internen Dokumentation angegeben werden (8.2).

Die normative Auswahl von DR in Tabelle 4 und Tabelle 5 kann für einen Probenvergleich ausreichend sein, wenn mindestens 80 % der Verhältnisse einen robusten Wert ergeben. Wenn die Anzahl der robusten/brauchbaren Verhältnisse geringer ist, wird empfohlen, zusätzliche informative Verhältnisse zu verwenden, um eine Schlussfolgerung zumindest auf der Grundlage der gleichen Gesamtzahl von Verhältnissen zu ziehen (informative Beispielverhältnisse können Anhang E oder der von Fachleuten überprüften Literatur entnommen werden). Wenn das freigesetzte Öl bestimmte Merkmale aufweist, die nicht durch vorhandene Verhältnisse dargestellt werden, ist es zudem möglich, neue Verhältnisse einzuführen, die diese Merkmale widerspiegeln.

In Tabelle 4 und Tabelle 5 sind die Verhältnisse, die auf unterschiedlichen m/z-Werten beruhen, fett gedruckt dargestellt (siehe Anhang E für die Angabe der Bezeichnung und Anhang F für Chromatogramme mit Kennzeichnung der Peaks der Verbindungen).

Tabelle 4 — NR für Kondensat sowie leichte und mittelschwere Brennstoffe

System		Verhältnis	Kondensat von Leichtbrennstoff	Mittelschwerer Brennstoff
GC		NR-GC-Norpri/Pri	X	X
		NR-GC-n-C17/Pri	X	X
		NR-GC-n-C18/Phy	X	X
		NR-GC-Pri/Phy	X	X
MS m/z	MS m/z			
135	149	NR-1-M-Adam/1,2-DM-Adam	X	
135	135	NR-1-M-Adam/2-E-Adam	X	
113	104	NR-i-C13/2-M-tetralin	X	
149	135	NR-c-1,3,4-TM-Adam/2-E-Adam	X	
92	92	NR-C6-/C7-Benz	X	X
135	113	NR-2-E-Adam/i-C14	X	X

System		Verhältnis	Kondensat von Leichtbrennstoff	Mittelschwerer Brennstoff
179	179	NR-BS1/BS2	X	
180	179	NR-C3-de-Peak/BS2	X	X
154	156	NR-B/2-E-N	X	X
156	156	NR-2-E-N/2,6+2,7 DM-N	X	X
123	123	NR-BS4/BS5	X	X
169	169	NR-Br-Alk 169-3/n-C15	X	
123	123	NR-BS5/BS6	X	X
193	193	NR-BS8/BS9	X	X
106	106	NR-m-/o-C8-Tol	X	X
123	113	NR-BS10/Norpri	X	X
106	113	NR-Norpri/m-C9-Tol	X	X
92	83	NR-C10-Benz/n-C11-CyC6	X	X
85	85	NR-n-C17/Pri	X	X
85	85	NR-Pri/Phy	X	X
85	85	NR-n-C18/Phy	X	X
198	198	NR-4-M-Dbt/1-M-Dbt	X	X
225	225	NR-Br-Alk-225-3/n-C19		X
192	192	NR-2-M-Phe/1-M-Phe	X	X
74	74	NR-FAME 16 : 0/18 : 0	X	X
212	206	NR-C2-dbt_s/C2-phe_s		X
216	216	NR-2-M-Fl/4-M-Py		X
216	216	NR-BaF/4-M-Py		X
216	216	NR-2-M-Py/4-M-Py		X
216	216	NR-1-M-Py/4-M-Py		X
Anzahl normativer Verhältnisse			4+24	4+24

Tabelle 5 — Normative DR für Schweröle und Rohöl

System		Verhältnis	Schmieröl	HFO	Schlamm	Rohöl
GC		NR-GC-n-C17/Pri			X	X
		NR-GC-n-C18/Phy			X	X
		NR-GC-Pri/Phy			X	X
MS m/z	MS m/z					
85	85	NR-n-C17/Pri		X	X	X
85	85	NR-Pri/Phy		X	X	X
85	85	NRn-C18/Phy		X	X	X
198	198	NR-4-M-Dbt/1-M-Dbt		X	X	X
225	225	NR-Br-Alk-225-3/n-C19		X	X	X
192	192	NR-2-M-Phe/1-M-Phe		X	X	X
212	206	NR-C2-dbt-s/C2-phe-s		X	X	X
216	216	NR-2-M-Fl/4-M-Py		X	X	X
92	92	C15/C17-Benz	X			
216	216	NR-BaF/4-M-Py		X	X	X
219	218	NR-Reten/29bb			X	X
216	216	NR-2-M-Py/4-M-Py		X	X	X
216	216	NR-1-M-Py/4-M-Py		X	X	X
191	191	NR-C23Tr/C24Tr	X			
218	218	NR-27bb/29bb	X	X	X	X
191	191	NR-27Ts/30ab	X	X	X	X
231	231	NR-SC26/RC26+SC27 TA		X	X	X
191	191	NR-27Tm/30ab	X	X	X	X
191	191	NR-28ab/30ab	X	X	X	X
231	231	NR-SC28/RC26+SC27 TA		X	X	X
191	191	NR-29ab/30ab	X	X	X	X
191	191	NR-30O/30ab	X	X	X	X
231	231	NR-RC28/RC26+SC27 TA		X	X	X
191	191	NR-31abS/30ab	X	X	X	X
191	191	NR-30G/30ab	X	X	X	X
Anzahl normativer Verhältnisse			10	22	3+23	3+23

7.5.3.1 Kondensat stellt ein sehr leichtes Rohöl dar, das häufig als Nebenprodukt von Gasbohrungen gesammelt wird.

7.5.3.2 Leichtbrennstoff und mittelschwerer Brennstoff stellen Destillationsfraktionen von Rohölen dar, bei denen alle Kohlenwasserstoffe vor C20 (leicht) bzw. C30 bis C31 (mittel) eluieren. Dazu gehören destillierte Zwischenprodukte und Kraftstoffe, wie z. B. Gasöl, Vakuumgasöl (VGO), Dieselmotortreibstoffe für Fahrzeuge und Schiffe. Üblicherweise sind die höhersiedenden Biomarker in Leichtbrennstoff nicht vorhanden. Es ist jedoch durchaus üblich, dass Raffinerien zu der destillierten Leichtölfraktion leichtes Rückführöl (LCO, auch als „Cutter Stock“ bezeichnet) hinzufügen. LCO wird in einer katalytischen Crackanlage hergestellt und enthält hauptsächlich aromatische Verbindungen und eine geringe Konzentration von Biomarkern. Infolge dieses Vermischens können das chromatographische Muster und die Konzentration der C1-Fluoranthrene/Pyrene sehr unterschiedlich sein, während das Alkanmuster sehr ähnlich ist. Da das Konzentrationsniveau der höhersiedenden Biomarker in derartigen Mischungen immer noch niedrig ist, wird empfohlen, keine Verhältnisse auf der Grundlage dieser Verbindungen zu berechnen, sondern diesen Retentionszeitbereich visuell zu untersuchen und zu vergleichen. Die niedrigersiedende Biomarkerverbindung C23-tricyclisches Terpan (C23Tr) eluiert unmittelbar hinter n-C23 und ist häufig in mittelschwerem Heizöl in höherer Konzentration enthalten (siehe auch I.2).

7.5.3.3 Schmieröl wird zum Schmieren von Motoren verwendet und muss einen hohen Flammpunkt haben (siehe auch I.3). Deshalb wird die paraffinische Fraktion entfernt und die aromatischen Verbindungen werden hydriert. Infolgedessen sind die Alkane, PAK und triaromatischen Sterane (m/z 231) in geringer Häufigkeit vorhanden oder fehlen in den Chromatogrammen von nicht verwendetem Schmieröl. Diese Merkmale können für gebrauchtes Schmieröl anders sein, das während des Gebrauchs modifiziert oder mit anderen Mineralölerzeugnissen (z. B. in der Bilge) vermischt werden kann. Bei Verschmutzungen, die mit Schmieröl verbunden sind, wird daher empfohlen, die Ionenchromatogramme auf diese Merkmale zu überprüfen und die Anzahl der DR nach Möglichkeit zu erhöhen.

7.5.3.4 Schweröl ist ein Rückstandsprodukt einer Raffinerie (siehe auch I.4).

In einer einfachen Raffinerie ist HFO der Rückstand nach der Vakuumdestillation.

In einer komplexen Raffinerie wird der Rückstand nach der Vakuumdestillation in einer katalytischen Crackanlage behandelt ([74], Everything you need to know about marine fuels), um wertvollere leichtere Erzeugnisse herzustellen. Dadurch haben sich die Muster der aromatischen Verbindungen geändert (manchmal wurden sie mehr oder weniger einheitlich). Demzufolge

- hat sich das Muster von C1-Phenanthren geändert,
- hat sich die Konzentration von Methylantracen signifikant erhöht,
- hat sich die Konzentration von Reten stark verringert,
- liegen die Verhältnisse von 1-Mpy und 2-Mpy zu 4-MPy in einem Rohöl generell unter 0,7 und in einem HFO > 0,7, und
- kann das Verhältnis B(a)F/4-MPy in Rohölen zwischen 0 und ~3 schwanken, liegt bei HFO jedoch selten oberhalb von 1.

7.5.3.5 Schlamm ist im Allgemeinen ein HFO oder eine Mischung von HFO und Schmieröl. In Abhängigkeit von den relativen Anteilen von HFO und Schmieröl kann sich der Charakter des Schlamms stark unterscheiden. Reten wird wahrscheinlich nicht vorhanden sein, aber es ist möglich, dass andere Mineralölerzeugnisse, wie z. B. Dieselmotortreibstoff für Schiffe, vorhanden sind; somit muss das Verhältnis DR-Reten/29bb betrachtet werden (siehe auch I.5).

7.5.3.6 Rohöl kann sich sehr stark unterscheiden und enthält meistens alle normativen Verhältnisse, obwohl die Verbindungen 28,30-Bisnorhopan, Oleanan und/oder Gammaceran fehlen können (siehe auch I.6).

7.5.3.7 Bilge bezieht sich im Zusammenhang mit diesem Dokument auf Schiffe mit einem großen offenen Raum von mehreren Kubikmetern unter älteren Dieselmotoren, die große Mengen Schmieröl verbrauchen. Die Mischung aus hauptsächlich Dieselmotorenkraftstoff und Schmieröl wird in der Bilge unterhalb des Motors (der Motoren) gesammelt. Die Konzentration der Biomarker hängt von der Zusammensetzung der Mischung ab. Üblicherweise ist die Konzentration von triaromatischen Steranen gering.

Bilge wird in Tabelle 3 und Tabelle 4 nicht als besonderes Produkt erwähnt, da die zu verwendenden Verhältnisse auf der Konzentration der Dieselfraktion im Verhältnis zur Schmierölfraction beruhen. Für das Bilgewater werden die normativen Verhältnisse von leichtem oder mittelschwerem Brennstoff und Schmieröl kombiniert, soweit vorhanden (siehe 7.5.6 und I.3).

ANMERKUNG Das Wort „Bilge“ ist ein nautischer Begriff, der verwendet wird, um sich auf mehrere Konzepte zu beziehen. Es geht auf das Jahr 1513 zurück, als „Bilge“ erstmals verwendet wurde, um sich auf die unterste Abteilung im Inneren eines Schiffsrumpfes zu beziehen, in der sich die beiden Seiten am Boden treffen. Der Begriff wird jedoch auch verwendet, um das Material zu behandeln, das sich in der Bilge ansammelt: Wasser fließt von den Decks des Schiffes in die Bilge und zieht Schmutz von oben nach unten. Das Wasser, das sich in der Bilge sammelt, kann brackig und auch übelriechend sein, daher ist Bilge auch ein Begriff geworden, der sich auf alles bezieht, was übelriechend oder unangenehm ist.

7.5.3.8 Bilgewater im Vergleich zu Schlamm, kleinere Schiffe verwenden kein HFO und produzieren daher keinen Schlamm, der hauptsächlich aus Rückständen von HFO-Ausfällungen besteht, die in Kraftstofftanks an Bord erzeugt werden. In Bezug auf die illegalen Einleitungen ist der am häufigsten vorkommende ölige Abfall somit Bilgewater, das durch kleinere Schiffe eingeleitet wird. Andererseits ist es für größere Schiffe, die HFO verwenden, wenig sinnvoll, Öl abzulassen, das sich in der Schiffsbilge sammelt, da hier die Menge viel geringer ist als die Menge an Altöl, die sich aus der HFO-Abscheidung ergibt. Diese Schiffe haben einen speziellen Schlammtank (gesetzlich vorgeschrieben, mit besonderen Maßen [48]) und die verhältnismäßig geringe Menge an Altöl in der Schiffsbilge kann leicht in den Schlammtank überführt und somit zu dem Schlamm hinzugefügt werden. Folglich kann mit Sicherheit die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die meisten Verschmutzungen, die aus Dieselmotorenkraftstoff-/Schmierölmischungen bestehen, aus einer Bilge stammen (hinsichtlich weiterführender Informationen zu Mineralöl und den verschiedenen für das Dokument relevanten Mineralölerzeugnissen siehe Anhang G und Anhang I.).

7.5.3.9 Slop(tanks), in Slop(tanks) werden die Ladungsrückstände nach der Reinigung gelagert. Schmutzwasser können die Rückstände von jedem transportierten Erzeugnis sein. Schmutzwasser von Tankschiffen, die Mineralöl und/oder Mineralölerzeugnisse transportieren, kann Erzeugnisse enthalten, die den unter Bilge oder Schlamm genannten ähnlich sind. Deshalb wird Schmutzwasser in Tabelle 4 und Tabelle 5 nicht gesondert aufgeführt.

7.5.4 Analysefehler

Um zu prüfen, ob ein Unterschied zwischen zwei gemessenen Werten signifikant ist oder nicht, wird der Analysefehler des zur Messung der Werte angewendeten Verfahrens benötigt [29, 30 und 31]:

- Aufgrund der komplexen und veränderlichen Zusammensetzung von Ölproben unterscheidet sich dieser Fehler nicht nur von DR zu DR, sondern kann sich von Fall zu Fall ändern. Die Durchführung einer Validierungsprüfung mit einer Referenzölprobe, einem guten System und einer sorgfältigen Integration kann für einige der DR leicht zu RSD von 3 % oder weniger führen. Wie vorstehend erwähnt, kann sich die Zusammensetzung von Proben der Verschmutzung und der Quelle in tatsächlichen Fällen jedoch stark von der Zusammensetzung des Referenzöls unterscheiden. Zum Beispiel kann die Konzentration einzelner Verbindungen viel geringer sein oder Zielpeaks können mehr oder weniger von anderen überlappt sein, was dazu führt, dass DR in authentischen Proben von der Verschmutzung nur mit geringerer Präzision als in einer Referenzölprobe bestimmt werden können.
- Zur Bestimmung der RSD der einzelnen DR in einem Ölverschmutzungsfall werden mindestens acht Messungen für einige der Proben benötigt, um in der Lage zu sein, statistisch fundierte Ergebnisse zu berechnen. Infolgedessen ist es sehr zeitaufwändig, die Präzision des Verfahrens für alle Verhältnisse in jedem einzelnen Fall zu bestimmen.

- Das Arbeiten mit tatsächlichen Fehlerwerten führt zu unterschiedlichen Übereinstimmungskriterien für jeden Ölverschmutzungsfall. Selbst die erneute Analyse eines Ölverschmutzungsfalls durch einen anderen Analytiker im selben Laboratorium kann zu anderen Übereinstimmungskriterien für denselben Ölverschmutzungsfall führen.
- Laboratorien, die den analytischen Teil aus kommerziellen Gründen beschleunigen möchten, könnten auch höhere Analysefehler akzeptieren, was das Risiko falscher Schlussfolgerungen bezüglich einer Übereinstimmung erhöht.

Deshalb wird in diesem Dokument ein Standardwert von 5 % für die RSD bei DR angewendet, der den oberen Grenzwert der annehmbaren Leistung des Verfahrens darstellt (siehe auch A.4.5 und B.4.7). Der Wert von 5 % beruht auf der Erfahrung mehrerer Laboratorien, auf in der Literatur verwendeten Kriterien [66] und wurde in vielen Interkalibrierungsversuchen mit guten Ergebnissen verwendet [33, 34 und 84].

Laboratorien müssen deshalb sicherstellen, dass eine RSD von 5 % bei allen relevanten normativen Verhältnissen der Doppelanalysen innerhalb eines Ölverschmutzungsfalls nicht überschritten wird. Wenn hier DR-Werte beobachtet werden, die den Analysefehler überschreiten, müssen alle Analysen zur Ölidentifizierung unterbrochen und die Gründe für diese Unterschiede (z. B. Integration, eine Leckage im System oder verschmutzte Ionenquelle) ermittelt und korrigiert werden, bevor Analysen von Proben der Ölverschmutzung wieder aufgenommen werden⁴.

7.5.5 Übereinstimmungskriterium für Verhältnisse

Entscheidend für den Vergleich von Ölproben ist die gleichbleibende analytische Leistung der GC-FID- und GC-MS-Messgeräte während der Analyse einer Charge zusammenhängender Proben. Bei Proben, die in einer Charge analysiert werden, sollten alle Unterschiede in ihrer Zusammensetzung tatsächliche Unterschiede zwischen den Proben widerspiegeln und nicht durch Änderungen aufgrund der Messgeräteleistung verursacht werden, z. B. die Empfindlichkeit des Detektors durch Verunreinigung, Undichtigkeit und eine abnehmende Empfindlichkeit bei höheren m/z-Werten.

Wenn Regelkarten mittels wiederkehrender Analyse eines Standardreferenzöls erstellt werden, darf die Differenz zwischen zwei beliebigen Verhältnissen von zwei aufeinanderfolgenden Proben nur in einem von zwanzig Fällen die Wiederholgrenze $r_{95\%}$ überschreiten [28, 29, 30]:

$$r_{95\%} = 2,8 \times RSD \text{ (Wiederholbarkeit)} \quad (5)$$

Die Verwendung einer RSD von 5 %, wie vorstehend angeführt, ergibt eine Wiederholgrenze von 14 %.

Die kritische Differenz (CD) (siehe 3.2.4) wird unter Anwendung der folgenden Gleichung berechnet:

$$CD_x = ((\text{Mittelwert}_x \times r_{95\%})/100) \quad (6)$$

In enger Analogie zu diesem Prinzip sollten Verhältnisse, die in Proben aus tatsächlichen Fällen gemessen werden, die aus derselben Quelle stammen und nicht durch Alterung und/oder Vermischen beeinflusst sind, dieselbe Wiederholbarkeit aufweisen, wenn sie in einem einzigen Chargenlauf analysiert werden.

Folglich muss jede gemessene Differenz in einem DR zwischen zwei Proben (d. h. die absolute Differenz in Prozent auf der Grundlage des Mittelwerts der beiden Verhältnisse) von mehr als 14 % als signifikant angesehen werden, was bedeutet, dass diese beiden Verhältnisse statistisch unterschiedlich sind. Der gleiche Vergleich muss für jedes DR bewertet werden, das bei einer bestimmten Untersuchung zur Ölidentifizierung berücksichtigt wird. Ein Beispiel für zwei Verhältnisvergleiche – einer weist keinen statistischen Unterschied auf und einer weist einen statistischen Unterschied auf – ist in Tabelle 6 angeführt.

⁴ Die Verwendung von z. B. eines schnellen GC-Programm zur Verkürzung der Analysendauer in Kombination mit einer hohen Anzahl von Massen in einem SIM-Bereich verringert die Anzahl der Abtastungen über einen Peak und erhöht die Varianz des Verfahrens erheblich (siehe B.3).

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

Zu vergleichende Verhältnisse, in %		Mittel- wert	Absolute Differenz	Relative Differenz	Schlussfolgerung
Verhältnis, Probe 1	Verhältnis, Probe 2				
48	52	50	$52 - 48 = 4$	$4/50 \times 100 = 8 \%$	$8 \% < 14 \%$ ⇒Kein Unterschied
35	45	40	$45 - 35 = 10$	$10/40 \times 100 = 25 \%$	$25 \% > 14 \%$ ⇒Unterschiedlich

In Bezug auf eine Darstellung der relativen Unterschiede in Form eines Balkendiagramms für den Vergleich einer großen Anzahl von DR zwischen zwei Doppelproben siehe Bild K.11. In diesem Bild liegt jede Verhältnisdifferenz, mit Ausnahme des Verhältnisses FAME 20 : 0/18 : 0, links von der 14 %-Linie, was darauf hinweist, dass zwischen den beiden verglichenen Proben kein statistisch signifikanter Unterschied besteht.

ANMERKUNG Die RSD der kombinierten Varianz der DR, die für einen Vergleich zweier Proben verwendet werden, kann aus den Differenzen zwischen den einzelnen Verhältnissen berechnet werden, indem die RSD aus paarweisen Daten berechnet wird [13, Seite 600]. Das gibt einen guten Anhaltspunkt für die RSD der Verhältnisse für die betroffenen Proben (hinsichtlich einer Beispielberechnung siehe C.6).

7.5.6 Kriterien für die Auswahl, den Ausschluss und die Bewertung diagnostischer Verhältnisse

7.5.6.1 Allgemeines

Im Allgemeinen dürfen nur diejenigen DR bewertet werden, die mit hoher Präzision gemessen werden können, indem mutmaßliche Quellen mit dem freigesetzten Öl verglichen werden [65]. Kleine Peaks an oder nahe der Basislinie weisen eine erhöhte Varianz auf und dürfen nur für einen visuellen, qualitativen Vergleich und nicht für den quantitativen DR-Vergleich verwendet werden.

Um die Präzision einer tatsächlichen Analysenreihe für die betroffenen Proben und die Präzision der einzelnen DR zu bewerten, ist die Vorbereitung und Analyse von Doppelproben unerlässlich (siehe 7.1).

In Bild 5 ist ein Protokoll/Entscheidungsschema für die Bewertung von DR dargestellt.

Für DR, bei denen ermittelt wurde, dass sie nicht durch Alterung beeinflusst sind, zeigt das Schema zwei Verfahren auf, mit denen die DR bewertet werden müssen, um ihre Zuverlässigkeit für die Verwendung im DR-Vergleich sicherzustellen. Es gibt zwei Grundlagen, aufgrund derer DR aus dem Vergleich ausgeschlossen werden könnten, und zwar

- Ausschluss anhand einer Prüfung des Signal-Rausch-Verhältnisses (S/N) (siehe 7.5.6.2), und/oder
- Ausschluss durch Vergleich der Doppelanalysen von Extrakten (siehe 7.5.6.3).

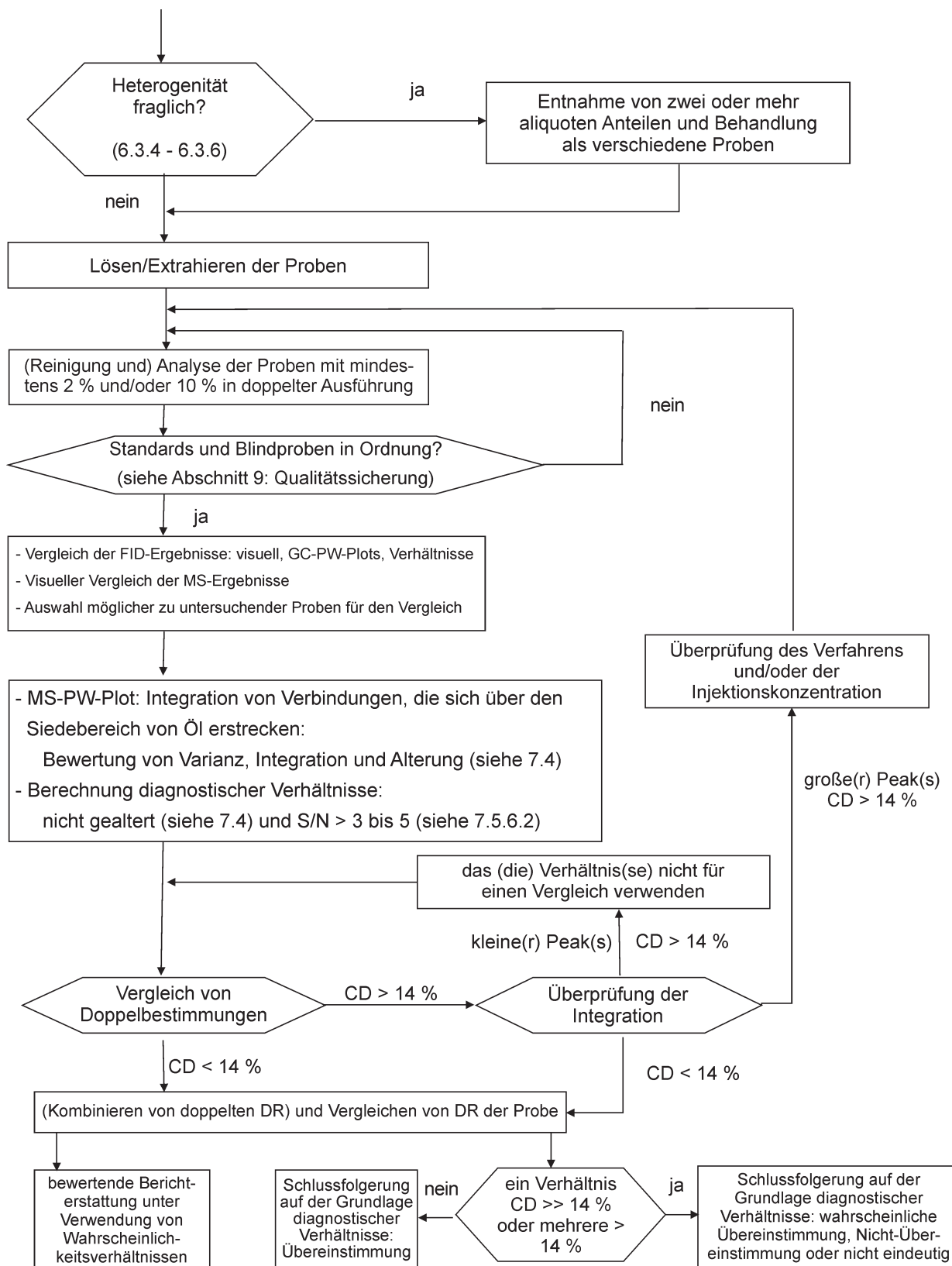


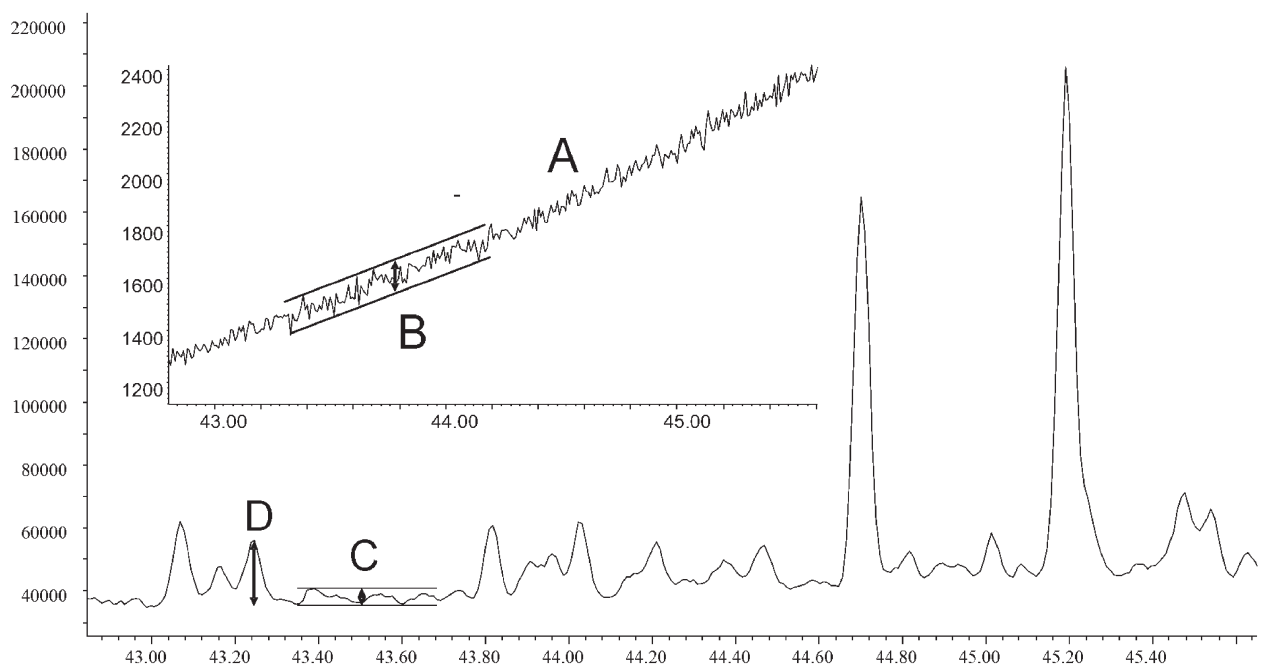
Bild 5 — Protokoll/Entscheidungsschema für die Bewertung von diagnostischen Verhältnissen

7.5.6.2 Ausschluss anhand einer Prüfung des Signal-Rausch-Verhältnisses (S/N)

Für die Vergleichsprüfung von DR dürfen nur Peaks mit einem $S/N > 3$ bis 5 verwendet werden. Dieses S/N -Kriterium beruht auf dem von IUPAC [21, 32] beschriebenen Verfahren und ist in Bild 6 dargestellt. N ist der Peak-zu-Peak-Wert eines Teils des Rauschens um einen Zielpeak und S die Höhe des Zielpeaks. Ein Entscheidungsbereich von 3 bis 5 ist angegeben, da es oft schwierig ist, das Rauschen zu schätzen, was durch die vielen in den Chromatogrammen von Ölproben vorhandenen Peaks bedingt ist.

Als Beispiel ist in Bild 6 ein Teil des m/z 191-Ionenchromatogramms (C28 (22R) bis 27Tm) der Ölmischung von B.2.3 dargestellt. Die Einfügung in diesem Bild ist ein Teil des Ionenchromatogramms von einer Injektion von reinem DCM (Injektion der Blindprobe) über denselben Retentionszeitabschnitt, mit dem die Berechnung des Rauschens veranschaulicht wird. Üblicherweise sollte ein Teil um den Peak zur Berechnung des Rauschens verwendet werden. Ein Vergleich des hauptsächlich elektronischen Rauschens von der Injektion der Blindprobe mit dem „chemischen Rauschen“ der Ölprobe zeigt jedoch, dass die Basislinie in der Ölprobe ein Ionensignal von Verbindungen ist.

In diesem Fall beträgt das Rauschen der Blindprobe $N_{bl} = 112$. Das „verbindungsbedingte Rauschen“ in der Ölprobe ist $N_{sample} = 4\,975$ und das Signal von C28 (22S) $S_{sample} = 20\,319$, was $S/N_{sample} = 4,1$ ergibt. Verglichen mit dem Entscheidungsbereich von 3 bis 5 sind beide Entscheidungen gültig. Kleinere Peaks dürfen nicht für die Verwendung in DR integriert werden, können jedoch trotzdem für eine qualitative Sichtprüfung nützlich sein. Größere Peaks müssen in die Vergleichsprüfung von DR einbezogen werden.



Legende

- | | |
|-------------------------------|---------------------------------|
| A messgerätbedingtes Rauschen | C verbindungsbedingtes Rauschen |
| B Peak-zu-Peak-Rauschen | D Peakhöhe |

Bild 3 — Berechnung des Signal-Rausch-Verhältnisses

Der Abstand zwischen dem höchsten und niedrigsten Peak eines Teils des Rauschens wird als N verwendet und die Peakhöhe als S. S/N ist in diesem Beispiel 4,1.

Noch schwieriger ist die Entscheidung, Flächen zu integrieren, die Gruppen von Verbindungen darstellen, anstatt diskrete Peaks. Zum Beispiel sind in Schmieröl für Propellerwellen viele der in F.4.2 angeführten alkylierten PAK in einer geringen relativen Konzentration vorhanden und werden nur durch die höchsten Peaks einer Gruppe dargestellt. In derartigen Fällen darf das Muster nur für einen visuellen Vergleich verwendet und kann aus allen DR ausgeschlossen werden, die von alkylierten PAK abhängig sind.

Im Allgemeinen ist muss Kriterium $S/N > 3$ bis 5 als Faustregel verwendet werden, um DR auf der Grundlage von Integrationen kleiner Einzelpeaks zu beurteilen und möglicherweise aus dem statistischen Vergleich der DR auszuschließen.

7.5.6.3 Ausschluss durch Vergleich der Doppelanalysen von Extrakten

Eine Doppelanalyse eines Extrakts sollte zu statistisch identischen DR-Werten führen. Unterschiede sind üblicherweise durch das Verfahren, die Geräteausstattung und die Datenverarbeitung (Peakintegration) bedingt. Aufgrund dieser Prüfung sind mehrere Möglichkeiten möglich:

- Verhältnisse von großen Peaks, die sich um mehr als 14 % unterscheiden;

Die Integration der betroffenen Peaks (Retentionszeit und Einzeichnen der Basislinie), gerätetechnische Bedingungen und/oder die Injektionskonzentration sind zu überprüfen. Zum Beispiel kann eine hohe Injektionskonzentration von Verbindungen, die nicht mit dem SIM-Verfahren analysiert werden, dennoch die Eigenschaften der zu analysierenden Peaks beeinflussen. Möglicherweise sind eine Reinigung und eine erneute Analyse der Proben durchzuführen.

- Verhältnisse von kleinen Peaks, die sich um mehr als 14 % unterscheiden;

Die Integration der betroffenen Peaks (Retentionszeit und Einzeichnen der Basislinie) ist zu überprüfen. Wenn ein oder zwei Verhältnisse immer noch über der CD liegen, dürfen die betreffenden Peaks nur für einen visuellen Vergleich und nicht zur Berechnung von Verhältnissen verwendet werden. Wenn viele Verhältnisse immer noch über der CD liegen, ist auf die gleiche Weise vorzugehen wie bei großen Peaks, die sich um mehr als 14 % unterscheiden.

- alle Verhältnisse, die sich um weniger als 14 % unterscheiden.

Es wird zum nächsten Schritt des Schemas (Bild 5) übergegangen und die betroffenen Proben werden verglichen. Der Mittelwert der DR der doppelt analysierten Proben wird für den Vergleich mit anderen Proben verwendet. Der Mittelwert hat eine geringere Varianz und nähert sich dem tatsächlichen Verhältnis der Probe.

ANMERKUNG Der Vergleich des Mittelwertes einer Doppelanalyse erhöht die Robustheit des Vergleichs und verringert den Wert der RSD um $\sqrt{n}$. Somit wird die RSD des Mittelwerts einer Doppelanalyse zu $RSD/\sqrt{2}$. Für dieses Dokument wurde jedoch entschieden, die Wiederholgrenze von 14 % nicht zu verringern, da die RSD von 5 % eine ausgewählte Grenze ist, die als Kriterium für die Qualität der Sequenz angewendet wird und keinen Unterschied zwischen Proben ergibt, die einzeln oder doppelt analysiert wurden.

7.5.6.4 Wahlfrei: Bewertung von diagnostischen Verhältnissen unter Anwendung herkömmlicher oder multivariater Statistik

ANMERKUNG Diese Verfahren fallen nicht in den Anwendungsbereich dieses Dokuments und sind deshalb als wahlfrei ausgewiesen und nur in allgemeiner Form beschrieben.

Gelegentlich ist es notwendig, DR aus einer großen Anzahl von Proben [12] oder z. B. im Falle einer mysteriösen Verschmutzung mit einer großen Datenbank von Ölproben zu vergleichen (siehe z. B. COSIweb [14]).

In dieser Situation kann ein univariater Vergleich jeder Ölprobe in der Datenbank mit der mysteriösen Verschmutzung durch die Anwendung herkömmlicher oder multivariater Statistik erleichtert werden. Natürlich ist beim Vergleich von DR Vorsicht geboten, die über längere Zeiträume erhalten wurden, wie dies bei seit Langem bestehenden Datenbanken der Fall sein kann. Unter derartigen Umständen kann es sinnvoll sein, DR von Labor-Referenzölen zu vergleichen, die im Laufe der Zeit analysiert wurden (z. B. zu Beginn der Datenbankentwicklung im Vergleich zu kürzlich in der Datenbankentwicklung), um sicherzustellen, dass die Leistung des Laboratoriums im Zeitverlauf vergleichbar geblieben ist, wodurch ein Vergleich der „neuen“ Daten von der mysteriösen Verschmutzung mit der Datenbank ermöglicht wird.

Herkömmliche statistische Metriken, wie z. B. verschiedene Ähnlichkeitsindizes oder Korrelationsinstrumente (z. B. Korrelationskoeffizienten) können verwendet werden, um die DR einer Verschmutzung mit den Verhältnissen in einer großen Datenbank zu vergleichen, um das Öl der Datenbank zu identifizieren, das dem Öl der Verschmutzung am ähnlichsten ist. Diese ähnlichsten Öle können dann nach dem Protokoll von Bild 5 im Mittelpunkt eines rein univariaten Vergleichs mit der mysteriösen Verschmutzung stehen.

Darüber hinaus können multivariate statistische Verfahren, wie z. B. die Hauptkomponentenanalyse (PCA, en: principal component analysis), anstelle des in 7.4 beschriebenen rein univariaten Ansatzes als Instrument zum Vergleich von DR zwischen mehreren Proben verwendet werden [66]. Ein Vorteil multivariater statistischer Verfahren im Vergleich zu univariaten statistischen Verfahren ist die Leichtigkeit, mit der Beziehungen zwischen mehreren Proben und Variablen (DR) durch Scores (Punkte) und Ladungsdiagramme aufgelöst und veranschaulicht werden können. Zu den weiteren Vorteilen gehören die Rauschverringerung, die durch mehrfache Messungen desselben Phänomens (d. h. von miteinander verbundenen Variablen) erzielt wird, und ihre Fähigkeit, Ausreißer zu erkennen.

Die Grundlagen von PCA als Datenbehandlungsinstrument beim Ermitteln des chemischen Fingerabdrucks bestehen darin, dass sie die Informationen in vielen korrelierten DR in einige sogenannte Hauptkomponenten zusammenfasst, die gewichtete Summen dieser Verhältnisse sind. Somit beschreibt ein Modell mit wenigen Komponenten (z. B. eine oder zwei) die wichtigsten Trends in den Daten. Durch Auftragen von Hauptkomponenten, z. B. der erste Hauptkomponente gegen die zweite, können chemische Informationen, die in zahlreichen DR für zahlreiche Proben enthalten ist, gleichzeitig verglichen werden. In Score-Diagrammen werden Ölproben mit einer ähnlichen chemischen Zusammensetzung nahe beieinander dargestellt, während unterschiedliche Öle entfernt voneinander dargestellt werden.

Der Vergleich von Ölproben mittels PCA kann weiter verfeinert werden, indem die Unsicherheit der einzelnen DR berücksichtigt wird. Das stellt einen objektiven Abgleich von Proben der Ölverschmutzung und mutmaßlicher Quellen auf der Grundlage aller verfügbaren Informationen sicher.

Herkömmliche und multivariate statistische Verfahren können verwendet werden, um mögliche Quellen auszuschließen, sie können jedoch nicht das Verfahren des Verhältnisvergleichs und die Sichtprüfung der erfassten Ionenchromatogramme ersetzen, um auf eine positive Übereinstimmung zu schließen. Auswirkungen der Alterung, kleine Unterschiede und Verbindungen, die bei der statistischen Behandlung nicht verwendet wurden, könnten mit dem multivariaten Verfahren nicht erkannt werden.

7.6 Schlussfolgerungen

Die endgültige Schlussfolgerung einer Untersuchung zur Identifizierung von Ölverschmutzungen muss auf einer Gesamtbewertung der Analyseergebnisse beruhen. Das muss eine Schlussfolgerung zur Übereinstimmung oder zu Wahrscheinlichkeitsverhältnissen sein (siehe D.2).

Eine Zusammenfassung der in Anhang J und Anhang K angegebenen Mittel zum Vergleich von vier Ölproben ist in Bild 7 dargestellt. In diesem Beispiel sind viele der notwendigen Informationen gemeinsam verfügbar, sodass eine endgültige Schlussfolgerung beweiskräftig gezogen werden kann.

In Übereinstimmung mit den Entscheidungsschemata in Bild 1 und Bild 5 müssen die Ergebnisse eines Vergleichs zwischen der Probe eines freigesetzten Öls und einer voraussichtlichen Quelle unter Verwendung dieses Verfahrens und eines der vier Begriffe: positive Übereinstimmung, wahrscheinliche Übereinstimmung, nicht eindeutig oder Nicht-Übereinstimmung, oder unter Verwendung von Wahrscheinlichkeitsverhältnissen (siehe D.2) abschließend zusammengefasst werden.

Eine Beschreibung des Grundes für die Wahl einer Schlussfolgerung muss in der internen Dokumentation (8.2) angegeben werden. Eine Beschreibung des Grundes für die Wahl einer wahrscheinlichen oder nicht eindeutigen Übereinstimmung muss im zusammenfassenden Bericht (8.3) angegeben werden.

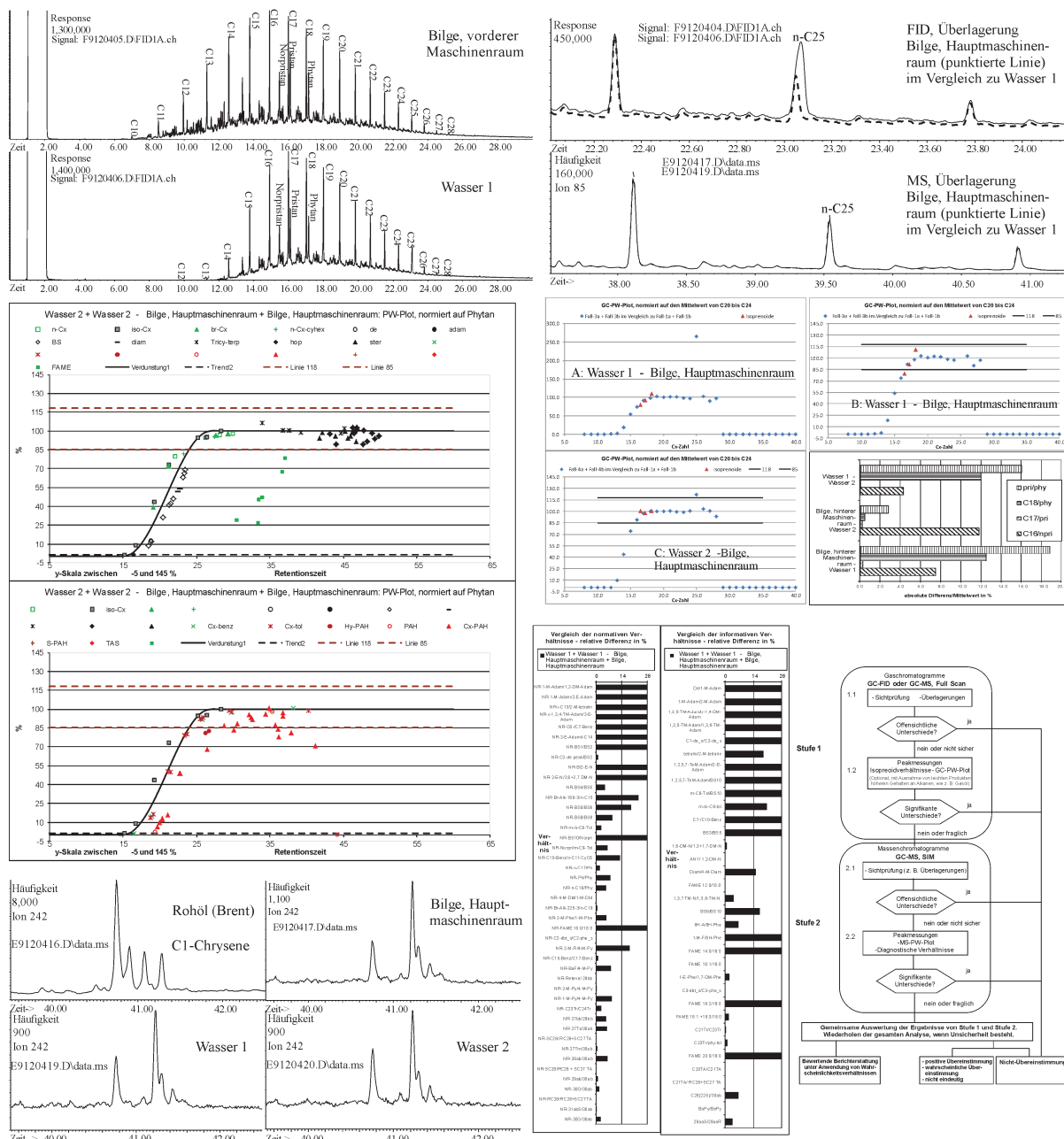


Bild 7— Beispiel für kombinierte Analyseergebnisse beim Vergleich von zwei Proben einer Verschmutzung mit einem Öl von der Quelle. Ergebnisse beruhen auf dem in Anhang J und Anhang K erörterten Fall