

Hubert Hellmann

Umweltanalytik von Kohlenwasserstoffen



Weinheim · New York · Basel · Cambridge · Tokyo

This Page Intentionally Left Blank

Hubert Hellmann

Umweltanalytik von Kohlenwasserstoffen



© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim (Bundesrepublik Deutschland), 1995

Vertrieb:

VCH, Postfach 10 11 61, D-69451 Weinheim (Bundesrepublik Deutschland)

Schweiz: VCH, Postfach, CH-4020 Basel (Schweiz)

United Kingdom und Irland: VCH (UK) Ltd., 8 Wellington Court, Cambridge CB1 1HZ (England)

USA und Canada: VCH, 220 East 23rd Street, New York, NY 10010-4606 (USA)

Japan: VCH, Eikow Building, 10-9 Hongo 1-chome, Bunkyo-Ku, Tokyo 113 (Japan)

ISBN 3-527-28750-7

Hubert Hellmann

Umweltanalytik von Kohlenwasserstoffen



Weinheim · New York · Basel · Cambridge · Tokyo

Dr. Hubert Hellmann
Albert-Schweitzer-Str. 9
D-56076 Koblenz

Das vorliegende Werk wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autor und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

Lektorat: Dr. Steffen Pauly
Herstellerische Betreuung: Peter J. Biel

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

Hellmann, Hubert:

Umweltanalytik von Kohlenwasserstoffen / Hubert Hellmann. –
Weinheim ; New York ; Basel ; Cambridge ; Tokyo : VCH, 1995
ISBN 3-527-28750-7

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69469 Weinheim (Federal Republic of Germany), 1995

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, daß diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

All rights reserved (including those of translation into other languages). No part of this book may be reproduced in any form – by photoprinting, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without written permission from the publishers. Registered names, trademarks, etc. used in this book, even when not specifically marked as such, are not to be considered unprotected by law.

Satz: Typo Design Hecker GmbH, D-69115 Heidelberg

Druck: Druckhaus Diesbach, D-69469 Weinheim

Bindung: Industrie- und Verlagsbuchbinderei Heppenheim GmbH, D-64646 Heppenheim

Printed in the Federal Republic of Germany

*Die Wahrheit siegt nie,
nur der Irrtum stirbt aus.*

Max Planck

Vorwort

Wer Wasser- oder Bodenproben analysiert, findet stets Kohlenwasserstoffe. Diese wurden und werden häufig ohne spezielle Untersuchung mit Mineralölen gleichgesetzt. Eine weitergehende Analyse mit geeigneten Verfahren läßt jedoch in nicht wenigen Fällen Zweifel aufkommen. Denn einerseits treten ubiquitär milieutypisch und in entsprechenden Konzentrationen biogene Kohlenwasserstoffe auf, andererseits werden beide Sorten – die mineralölbürtigen und die biogenen – von Mikroorganismen angegriffen und mehr oder weniger rasch abgebaut. Das unterschiedliche physikalisch-chemische Verhalten der einzelnen Fraktionen (Alkane, Aromaten) sowie deren Einzelverbindungen (z. B. Cyclohexan, Benzol) im Dreiphasensystem Wasser/ Schwebstoff (Boden)/Luft bewirkt eine weitere Aufspaltung des ursprünglichen Kohlenwasserstoff-Gemisches. In Fließgewässern verdunsten ganze Siedebereiche, selbst dann, wenn sie zuvor im Wasser gelöst waren. Schwimmende Ölfilme unterliegen bei entsprechenden Strahlungsverhältnissen rasch signifikanten Veränderungen durch die Photooxidation. Es kann bei massiven Öleinträgen zur Bildung von Wasser-in-Öl oder Öl-in-Wasser-Emulsionen kommen.

Kurz: der Analytiker steht vor dem Problem, nicht nur Kohlenwasserstoffe mengenmäßig zu bestimmen, sondern auch das Ergebnis zu interpretieren. Es kann sein, daß sich seine Meßergebnisse einem definierten Mineralöl zuordnen lassen. Dazu benötigt er natürlich fachliche Kenntnisse zur Zusammensetzung von Standardölen. Zuweilen wird von ihm verlangt, in einem Schadensfall auf dem Lande dem Alter der analysierten Kohlenwasserstoffe nach zu differenzieren: hier wiederum ist er auf besondere Kenntnisse zum Verhalten von Ölen im Untergrund oder im Wasser angewiesen.

Es wäre vermessen zu sagen, daß z.Z. alle, vor allem die letztgenannten Fragen beantwortet werden können. Dies ist sicherlich nicht der Fall. In der vorliegenden Monographie wird vielmehr versucht, die im Laufe von fast drei Jahrzehnten vom Verfasser gewonnenen Erfahrungen und Erkenntnisse unter Einbeziehung der ihm verfügbaren Fachliteratur sowie Erkenntnisse aus der Mitarbeit in entsprechenden Fachausschüssen und Arbeitsgruppen darzulegen in der Absicht, einen Beitrag über dieses hochaktuelle Thema zu liefern und den zahlreichen anfragenden Kollegen ihre diesbezügliche Bitte zu erfüllen.

Der Verfasser dankt den ihn auf diesem langen Wege begleitenden Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern im engeren fachlichen sowie im technischen (Zeichenbüro, Schreibbüro) Bereich, dem Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (früher Bundesministerium des Innern) für die langjährige Förderung der entsprechenden Forschungsvorhaben und den stets aufgeschlossenen Vorgesetzten in der Bundesanstalt für Gewässerkunde.

Koblenz im August 1995

Hubert Hellmann

This Page Intentionally Left Blank

Inhalt

Vorwort

Teil I Allgemeine Grundlagen 1

- 1 Definition und Zusammensetzung von Kohlenwasserstoff-Gemischen 3
 - 1.1 Mineralöl-Kohlenwasserstoffe 3
 - 1.1.1 Rohöle 4
 - 1.1.2 Vergaserkraftstoffe 7
 - 1.1.3 Mitteldestillate 9
 - 1.1.4 Schmieröle 11
 - 1.1.5 Schweres Heizöl und Bitumen 12
 - 1.2 Synthetische Öle 15
 - 1.3 Teeröle 17
 - 1.4 Biogene Kohlenwasserstoffe 21
 - 1.4.1 Chemische Zusammensetzung biogener Kohlenwasserstoffe 22
 - 1.4.2 Zur Produktion von biogenen Kohlenwasserstoffen 26
 - 1.4.3 Schicksal biogener Kohlenwasserstoffe 28
- 2 Verhalten von Mineralölprodukten in Wasser und Boden 34
 - 2.1 Das Verhalten auf und in Gewässern 34
 - 2.1.1 Ausbreitung auf dem Wasser; erste Phase 36
 - 2.1.2 Zweite Ausbreitungsphase 37
 - 2.1.3 Verdunstung 38
 - 2.1.4 Lösen in Wasser 39
 - 2.1.5 Bildung von Öl-in-Wasser-Emulsionen 40
 - 2.1.6 Bildung von Wasser-in-Öl-Emulsionen 41
 - 2.2 Das Verhalten in Boden und Untergrund 45
 - 2.2.1 Öl im Untergrund 45
 - 2.2.2 Verhalten im Untergrund 46

Teil II Kohlenwasserstoff-Analyse 53

3	Spektroskopische und chromatographische Methoden	55
3.1	IR-Spektroskopie	55
3.1.1	Bereich der Valenzschwingung 2800 – 3100 cm ⁻¹	57
3.1.2	Bereiche 1000 – 1700 und 400 – 1000 cm ⁻¹	61
3.1.3	Weitergehende IR-Untersuchungen	63
3.1.4	Alkanfraktion	64
3.1.5	Aromatenfraktion	67
3.1.6	Sonstige Stoffe	71
3.2	UV-Absorptionsspektroskopie	72
3.2.1	Quantitative Kohlenwasserstoffbestimmung	73
3.2.2	Theoretische Grundlagen	74
3.2.3	Qualitative Aspekte	76
3.2.4	Vergleich IR/UV-Spektroskopie	76
3.2.5	Biogene Extrakte	76
3.2.6	UV-Derivativspektren	78
3.2.7	UV-Detektion auf Adsorbenschichten	82
3.3	Fluoreszenzspektroskopie	83
3.3.1	Vorbemerkung	83
3.3.2	Quantitative Bestimmungen	84
3.3.3	Qualitative Fluoreszenzmessungen	86
3.3.4	Synchronektren	89
3.3.5	Synchron-Derivativspektren	91
3.3.6	Fluoreszenzdetektion auf Adsorbenschichten	92
3.4	Gaschromatographie	98
3.4.1	Mineralölanalytik	98
3.4.2	Biogene Kohlenwasserstoffe	102
3.4.3	Umweltproben	102
3.4.4	Biochemischer Abbau	104
3.4.5	Quantitative KW-Bestimmung	107
3.5	Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)	108
3.6	Massenspektrometrie (GC/MS)	113
3.7	Allgemeine Methoden	117
3.7.1	Allgemein	117
3.7.2	Viskosität	119
3.7.3	Strukturviskosität/Fließkurven	119
4	Extraktion/Anreicherung	126
4.1	Wasserproben	126
4.1.1	Stripping-Verfahren/Purge & Trap-Technik	129
4.2	Luftproben	131
4.3	Feststoffe	132
5	Clean up-Verfahren	136
5.1	Säulenchromatographie	136
5.1.1	Quantitative KW-Bestimmung	136
5.1.2	Gruppentrennung	140

5.1.3	Systematik bei Umweltproben	141
5.2	Dünnschichtchromatographie	142
5.2.1	Anwendung in der Umweltanalytik	143
6	Probenahme und Probenaufbereitung	148
6.1	Probenahme	148
6.1.1	Wasserproben	148
6.1.2	Gewässerschwebstoffe	149
6.1.3	Aquatische Sedimente	150
6.1.4	Terrestrische Sedimente (Böden, Untergrund)	151
6.1.5	Luftstaub	152
6.1.6	Nasser Niederschlag	153
6.1.7	Luft	154
6.2	Probenaufbereitung	154
6.2.1	Konservierung	154
6.2.2	Trocknung	155
6.2.3	Kornfraktionierung	155
6.2.4	Biologische Matrices	157
Teil III Anwendung in der Praxis 159		
7	Wasser- und Feststoffanalysen	161
7.1	Trink- und Grundwasser	161
7.1.1	Extraktion	162
7.1.2	Clean up	163
7.1.3	Weitere Beispiele	166
7.1.4	Oberflächen- und Sickerwasser	167
7.1.5	Zusammenfassung und Folgerungen für Trinkwasser	168
7.2	Milieubezogene Analytik	169
7.3	Hochwasserschwebstoffe	178
7.3.1	IR-Spektroskopie	178
7.3.2	UV-Spektroskopie	180
7.3.3	Fluoreszenzspektroskopie	183
7.3.4	Schlußfolgerungen	184
7.4	Terrestrische Sedimente (kontaminiert)	185
7.4.1	Einführung	185
7.4.2	Chemische Analysen – Stoffkonzentrationen	186
7.4.3	IR-Spektren	190
7.4.4	HPLC-Analyse der Aromaten	192
7.4.5	Weitere Fallbeispiele	195
7.5	Sonstige Kompartimente	196
7.5.1	Mineralöle	196
7.5.2	Weitere Kompartimente	196
8	Änderungen der Kohlenwasserstoffzusammensetzung	198
8.1	Biochemischer Abbau	199
8.1.1	Abbau im Fließgewässer	199

X *Inhalt*

8.1.2	Mikrobieller Abbau von n-Hexadecan	201
8.1.3	Abbau biogener Kohlenwasserstoffe in Rheinwasser	202
8.1.4	Abbau von Heizöl EL in Rheinwasser	205
8.1.5	KW-Abbau im Untergrund	206
8.2	Photochemischer Abbau	207
8.2.1	Alterung auf Gewässern	207
8.2.2	Sonstige Oberflächen	212
8.3	Sonstige Prozesse	215
9	Charakterisierung – Identifizierung – Verursachernachweis	218
9.1	Charakterisierung	218
9.2	Identifizierung	219
9.3	Verursachernachweis	220
10	Gewässerkundliche und weitere Untersuchungen	227
10.1	Schwebstoffe im Flußlängsprofil	227
10.2	Fracht und Abfluß	228
10.3	Gesamtextrakt und Kohlenwasserstoffe	229
10.4	Kohlenwasserstoffabbau	229
10.5	Kohlenwasserstoffe in Elbe-Mündung und Deutsche Bucht	231
10.6	Kohlenwasserstoffe im Regenwasser	233
10.7	PAK-Gehalte in Böden	233
10.8	PAK in pflanzlichem Material	234
Teil IV Anhang zur speziellen Analytik 237		
11	Chromatographische Methoden	239
11.1	Säulen- und Dünnschichtchromatographie	239
11.2	Gas- und Hochdruckflüssigkeitschromatographie	241
12	Spektroskopische Methoden	242
12.1	IR-Spektroskopie	242
12.2	UV-Spektroskopie	243
12.3	Fluoreszenzspektroskopie	243
12.4	Fluoreszenzdetektion	244
12.5	Weitere Hinweise	244
Register/Sachnachweis 247		

Verzeichnis der Abkürzungen

AK	Aktivkohle
C	Kohlenstoff
DC	Dünnschichtchromatographie
E	Extraktion
ECD	Elektroneneinfangdetektor
EL	extra leicht (Heizöl)
EPA	Environmental Protection Agency (US-Umweltbehörde)
FID	Flammenionisationsdetektor
Fluo	Fluoreszenz
G.C.	Gaschromatogramm
HD	Heavy Duty (Öle)
HPLC	Hochdruckflüssigkeitschromatographie
i.p.	in-plane (IR-Spektroskopie)
IR	Infrarot
IS	interner Standard
KW	Kohlenwasserstoffe
LM	Lösungsmittel
MÖP	Mineralölprodukte
MS	Massenspektrometrie
n-	normal (Alkane)
NKG	nicht-aufgelöstes komplexes Gemisch
NS	Niederspannung (MS)
o.o.p.	out-of-plane (IR-Spektroskopie)
O/W	Öl-in-Wasser
P	Paraffine
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PAO	Poly-alpha-Olefine
PCB	Polychlorierte Biphenyle
S	Schwefel
SC	Säulenchromatographie
SIM	Selected Ion-Monitoring
TR	Trockenrückstand (105 °C)
TV	Deutsche Trinkwasserverordnung (TV)
UV	Ultraviolett
VK	Vergaserkraftstoff
W/O	Wasser-in-Öl

This Page Intentionally Left Blank

Teil I

Allgemeine Grundlagen

This Page Intentionally Left Blank

1 Definition und Zusammensetzung von Kohlenwasserstoff-Gemischen

Einerlei, welche Analysenverfahren und Detektionsmethoden in der Umweltanalytik eingesetzt werden: ohne Produktkenntnis wäre nicht selten schon die Analyse, in jedem Fall aber die Interpretation der Meßergebnisse fragwürdig. Im Rahmen der zunächst groben Einteilung in Mineralöle, Teeröle (auf Steinkohle basierend), biogene Kohlenwasserstoffe und – nicht ausschließbar – synthetische Öle sollen nun die wichtigsten Produktzusammensetzungen abgehandelt werden.

1.1 Mineralöl-Kohlenwasserstoffe

Die von Schadensfällen auf dem Lande her meistgenannten Produkte sind Mitteldestillate (Heizöl EL und Dieselkraftstoff), seltener Vergaserkraftstoffe (Benzin) und Schmieröle. Hauptsächlich wohl als Kriegsfolgelasten zwingen auch schwere Heizöle (z. B. Bunkeröle?) und Spezialöle zur aufwendigen Sanierung. Bei Ölverunreinigungen auf Gewässern hingegen spielen Vergaserkraftstoffe so gut wie keine Rolle, da diese rasch in die Atmosphäre entweichen. Abgesehen von Havarien auf Wasserstraßen, bei denen neben Dieselöl schwere Öle, Bunkeröle und, seltener, Rohöle betroffen sind, dominierten in den 60er und 70er Jahren, heute anerkanntermaßen weniger [1], als Schadöle sog. Bilgenöle. Bei diesen handelt es sich um Mischungen wechselnder Anteile von Dieselöl, Schmier- und „Altölen“.

In Küstengebieten und auf See findet man hauptsächlich Rohöle unterschiedlicher Zusammensetzung und Herkunft, sei es durch unerlaubte Tankreinigung, sei es durch Leckagen, Havarien oder Naturkatastrophen.

Ein noch nicht in vollem Umfang abschätzbares Problemfeld betrifft die Teeröle, besonders soweit sie aus früher – in der Zeit vor 1945 – betriebenen Gasanstalten stammen. Flächendeckende Bombardements auf Werftgebiete und der Schifffahrt dienende Anlagen wie Reparatur- und Bauhöfe, vielleicht auch durch nachfolgende eilige Aufräumarbeiten, ließen heute unbekannte Mengen an Teerölen mit extrem hohen Gehalten an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Untergrund eine vorläufige Bleibe finden. Dies solange jedenfalls, bis daß Baumaßnahmen und/oder das Austreten von Ölsuren auf anliegenden Gewässeroberflächen zur näheren Untersuchung zwingen. Diese wenigen Anmerkungen lassen bereits etwas von der Vielgestalt von Probenahme, Probenaufbereitung, Analyse und Interpretation ahnen.

Obwohl die allgemeine Definition besagt, daß Kohlenwasserstoffe (KW) nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, findet man in der Ölschadensliteratur selbst heute noch Begriffe wie „Gesamt-KW“, polare Kohlenwasserstoffe, unpolare Kohlenwasserstoffe, und Paraffin-Kohlenwasserstoffe im Gegensatz zu den „Gesamt-KW“. Im Hinblick auf das verwendete Extraktionsmittel ist der Begriff „Gesamt-Extrakt“ eingeführt und legitim. Nach der Abtrennung der polaren, vor allem Sauerstoff- und Schwefelverbindungen durch ein geeignetes clean up-Verfahren (s. Kapitel 5) spricht man zweckmäßig von der Gesamtfraktion der KW, in welcher dann die Stoffgruppen (= Fraktionen) der Alkane und Aromaten unterschieden werden müssen. Eine weitergehende Differenzierung der Alkane in normal- und iso- sowie Cyclo-Paraffine (= Naphthene) kann analytisch Vorteile bringen. Die zwischen den Alkanen und Aromaten liegende Stoffgruppe der Alkene, wiewohl vor allem in der belebten Natur weit verbreitet (= dort biogene KW), wird im folgenden nicht besonders berücksichtigt.

Mit Nachdruck muß jedoch eine weitere Stoffgruppe hervorgehoben werden: die der *polycyclischen Aromaten (PAK)*. Obgleich formal zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen rechnend, scheint doch eine Sonderbehandlung bereits im theoretischen Bereich angebracht. Bei den üblichen Mineralölprodukten auf Rohölbasis handelt es sich im wesentlichen um homologe Reihen von Alkylbenzolen und -naphthalinen gleicher Siedebereiche, wie die der zugehörigen Alkane. Alkylierte Phenanthrene/Anthracene oder noch höher kondensierte Verbindungen sind weniger vertreten. Hinzu kommen typischerweise die Reihen der Indane und Indene. In vielen Publikationen aber stehen im Mittelpunkt die PAK, die in der Hauptmenge aus unsubstituierten Drei- bis Sechs-Kern-Aromaten bestehen. Sie können durch Pyrolyse-Prozesse aus den Mineralölen entstehen. In den Teerölen jedoch bilden sie schon per se den Hauptanteil. Mineralöle und Teeröle verhalten sich bei bestimmten clean-up-Verfahren unterschiedlich und können auf diesem Wege leicht getrennt werden, ganz abgesehen von ihren jeweiligen toxikologisch relevanten Eigenschaften. Daher wird auf die Analytik der beiden Aromaten-Fraktionen der Mineral- und Teeröle separat eingegangen.

1.1.1 Rohöle

Ausgangsprodukt aller Mineralöle (= Raffinate) ist das Rohöl. Je nach Art der chemischen Zusammensetzung und dem Herkunftsort unterscheidet man eine große Zahl von Rohölen [2]. Ihr Schwefelgehalt liegt typischerweise zwischen 0,1 und 10 % organisch gebundenen Schwefels (s. Tab. 1.1). Hier einige Beispiele: *Sourakhany* aus dem Kaukasus, klar, sehr leicht, schwefelfrei und so rein, daß man es nach [2] in der Medizin benutzen kann.

Arabian light ist ein Rohöl aus dem Nahen Osten von mittlerem, spezifischen Gewicht (0,8545 kg/l) und mittlerem Schwefelgehalt, aus dem 16 % Benzin, 41 % Mitteldestillat und 43 % schweres Heizöl und Schmieröl gewonnen werden können.

Boscan ist ein venezolanisches Öl, sehr schwer (0,9994 kg/l), welches praktisch keine Benzine und Alkane enthält. Aus ihm gewinnt man das Bitumen. *Altamount* wird in Utah/USA gefördert, es ist extrem reich an Alkanen und bei Zimmertemperatur fest. Aus diesem Rohöl gewinnt man Benzine und schweres Heizöl. Man kann es sogar wie Holz im Kamin verbrennen.

Die vom Verfasser u. a. im Langzeitverfahren untersuchten Rohöle nebst ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften sind in Tab. 1.1 zusammengefaßt. Die außerordentli-

Tabelle 1-1. Physikalisch-chemische Daten der untersuchten Rohöle nach Angaben der Lieferfirmen.

Rohöl u. Herkunft	Dichte [g/ml]; 15°C	Viskosität [Pas]; 20°C	Schwefelgehalt [Gew. %]	Siedebeginn [°C]
Aramco Saudi Arabien	0.855	8.3	1.6	< 100
Arabien light Crude Saudi Arabien	0.845	14.4	?	< 24
Kirkuk Irak	0.846	8.0	2.2	50
Agha Jari Iran	0.854	3.4	1.5	41
Es Sider Libyen	0.818	16.7	?	82
Brega Libyen	0.827	6.1	0.3	< 100
Cabimas Venezuela	0.927	611	?	95
Tia Juana Venezuela	0.983	100 °C 65.7	2.9	> 370
Emsland	0.899	380	1.0	?
Holstein	0.860	23.7	?	42
Brigitta Hannover	0.974	50 °C 300	7.2	> 350

eigene Meßwerte (siehe Tab. 2.1) weichen zum Teil von diesen Angaben ab. Dabei sind vor allem Temperaturunterschiede bei der Messung zu berücksichtigen.

chen Unterschiede auch in der chemischen Zusammensetzung bieten dem Analytiker das, was ihm bei den Raffinaten fehlt: die Möglichkeit zur Identifizierung und zum Herkunftsnachweis, auf die in Kapitel 9 zurückzukommen sein wird.

Je nach Rohöl-Typ lassen sich im Rückstand mehr oder weniger hohe Gehalte an PAK's nachweisen. PAK wiederum sind in Mitteldestillaten und Schmierölen nur nach aufwendigen Anreicherungsverfahren zugänglich [3].

In Tab. 1.2 findet man einen Auszug aus der chemischen Zusammensetzung eines Rohöls nach [4]. Bei der Gewinnung von Mineralölprodukten (Raffinaten) bedient man sich der *atmosphärischen* und der *Vakuumdestillation*. Je nach Konsistenz und Herkunft des Öls unterscheiden sich die Ausbeuten nach der atmosphärischen Destillation z. B. gemäß Abb. 1.1 [5]. Es resultieren Gase (C-Anzahl 1-4), Benzine (5-12), Mitteldestillate (10-22) und Restprodukte wie schweres Heizöl und Bitumen (19-90). Daß die durch den Destillationsprozeß gewonnenen KW-Fractionen nicht bereits als solche das Fertigprodukt ergeben, sondern durch Reformieren, Hydrofinieren und Cracken weiter verarbeitet werden, veranschaulicht Abb. 1.2 [6] – s. auch [7] mit detaillierter Beschreibung der Aufarbeitung des Rohöls zu fertigen Raffinaten.

Im Rahmen dieser durchgreifenden Verarbeitung wird der zuvor, analytisch gesehen, einmalige Zustand der Rohöle, als Identitäts- und Herkunftsmerkmal, vernichtet: es blei-

Tabelle 1-2. Chemische Zusammensetzung eines Aramco-Rohöls (Ausschnitt nach [4]).

Verbindungstyp	Anzahl der Verbindungen			insgesamt
	Siedepunkt: unter 25 °C	25–180 °C	über 180 °C	
n-Alkane	4	6	2	12
iso-Alkane	1	29	–	30
Cyclopentane	–	13	–	13
Cyclohexane	–	8	–	8
Benzole	–	15	5	20
Naphthaline	–	–	3	3
Tetrahydronaphthaline	–	–	3	3
Benzol-Cyclopentan	–	–	1	1
Bicyclo-Alkane	–	1	–	1
Summe	5	72	14	91

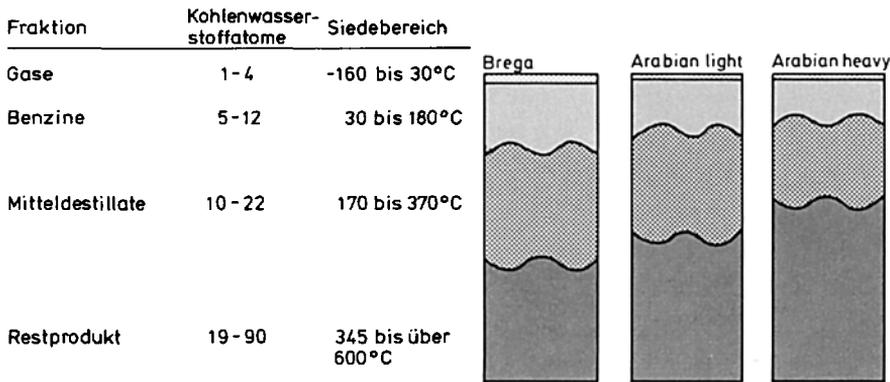


Abb. 1.1: Produktausbeute dreier Rohöle bei der atmosphärischen Destillation nach [5].

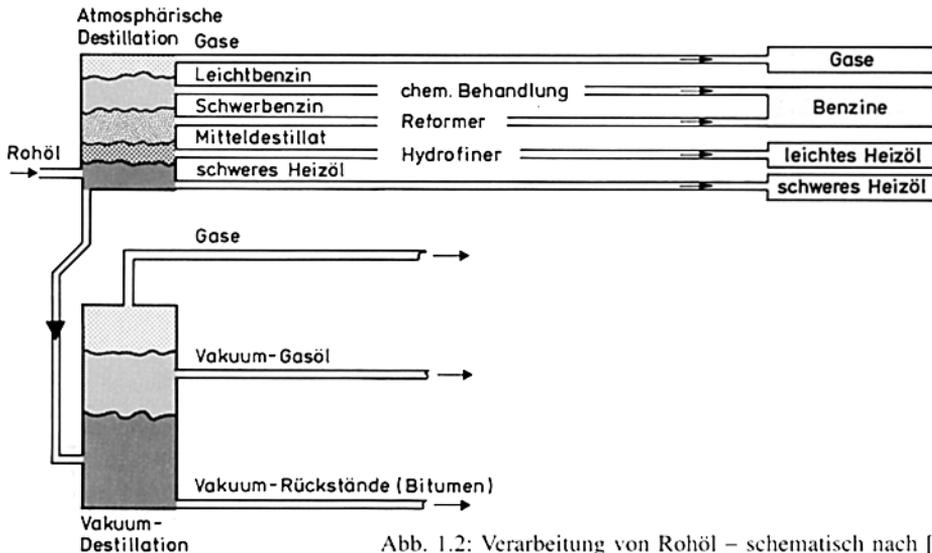


Abb. 1.2: Verarbeitung von Rohöl – schematisch nach [6].

ben Standardprodukte, wie sie Industrie und Verkehr in gleichbleibender Güte fordern. Diese weisen aber nun innerhalb der Produktgruppe, z. B. als Dieselöl, keine verwertbaren chemischen Unterschiede mehr auf. Die Folge: ungebrauchte Mineralöle als Schandensöle lassen sich nicht per se einem Verursacher zuordnen.

Zu erwähnen ist jedoch, daß den „reinen“ KW-Gemischen je nach Verwendungszweck *Qualitätsverbesserer* zugesetzt werden. Nach [7] sind dies z. B. Schmierfähigkeits-, Stockpunkts- und Viskositätsverbesserer, Oxidationsinhibitoren, Entschäumer, Korrosionsinhibitoren, Detergents und Dispersants – um nur die Zusätze bei den Schmierölen zu nennen. Da diese im Einzelfall und im Laufe der Zeit abgeändert bzw. durch bessere Zusätze ersetzt werden, könnte man über sie möglicherweise einen Herkunftsnachweis, u. U. sogar eine „Altersdatierung“ bei Ölschäden auf dem Lande und im Untergrund, führen. Dieses schwierige und komplexe Gebiet scheint jedoch von der Umweltanalytik her (also nicht von der Produktanalytik!) so dürftig bearbeitet, daß eine weitere Vertiefung im Rahmen dieser Monographie nicht opportun ist. In Kapitel 9 wird allerdings kurz auf diesen Aspekt eingegangen.

1.1.2 Vergaserkraftstoffe

Einen annähernden Eindruck vom Mengenanteil einzelner Raffinate am gesamten Mineralölverbrauch in der Bundesrepublik Deutschland vermittelt Abb. 1.3. Demnach stehen die Mitteldestillate 3 + 4 mit Abstand an der Spitze, gefolgt etwa gleichauf von Benzin und Heizöl S.

Die durch atmosphärische und Vakuum-Destillation gewinnbaren Benzine überstreichen einen weiten Siedebereich [7, Tab. 30]. Dort sind 13 Sorten mit Siedepunkten zwischen 30 und 200 °C angeführt, wobei die höher siedenden 135–145 °C als „Testbenzine“, die anderen 180–200 °C als „Spezialbenzine“ geführt wurden.

Benzine eignen sich für den Betrieb von Vergasermotoren; sie müssen aber ganz bestimmten Anforderungen genügen, wenn der einwandfreie Betrieb der Motoren unter allen Betriebsbedingungen sichergestellt werden soll [7]. Dies erfordert Eingriffe in deren Zusammensetzung nebst gewissen Zusätzen, von denen in der Vergangenheit das Blei in Form des Bleitetraethyls zur Erhöhung der Oktanzahl und Klopfestigkeit der wohl bekannteste war. Normal- und Superkraftstoffe unterscheiden sich u. a. auch in dem Mengenanteil der klopfesteren Aromaten – Tab. 1.3.

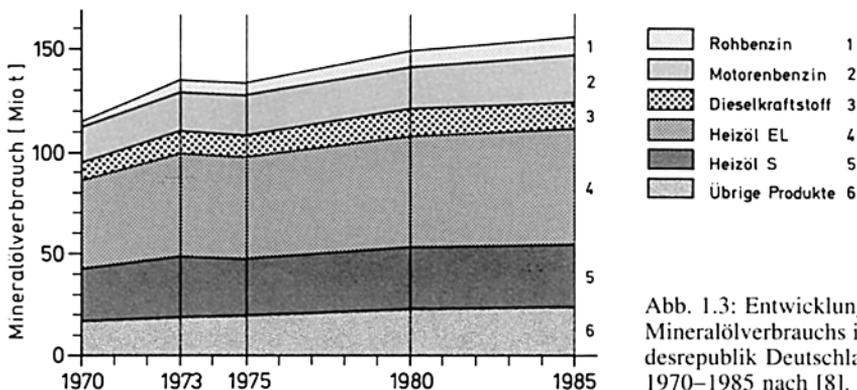


Abb. 1.3: Entwicklung des Mineralölverbrauchs in der Bundesrepublik Deutschland 1970–1985 nach [8].

Tabelle 1-3. Zusammensetzung von Normal- und Superbenzin in der Bundesrepublik Deutschland in Gewichtsprozent [9].

Fraktion	Normalbenzin [Gew. %]	Superbenzin [Gew. %]
Olefine	5–20	5–20
Aromaten	20–30	35–55
Alkane und Cycloalkane	75–50	60–25

Außer dem Motorenbenzin gibt es vor allem die Flugbenzine für Kolbenmotoren. Nach [7] haben diese „nur noch wenig mit einem Fahrbenzin gemeinsam“. Das Petroleum im Siedebereich zwischen 150 und 300 °C (zwischen Benzin und Gasölen liegend) eignet sich zur Herstellung von Düsentreibstoff – Abb. 1.4. Dieser unterliegt noch schärferen Anforderungen als das Flugbenzin, und wird im Gegensatz zu jenem auch in der Bundesrepublik aus der Benzin- und Petroleumfraktion in großen Mengen hergestellt [7].

Der Analytiker von Wasser- und Bodenproben sollte sich stets vor Augen halten, daß – abgesehen von Unfällen mit lokalem Charakter – stets und nicht nur eng-regional verbreitet die Pyrolyse-Produkte der Vergaserkraftstoffe im Extrakt auftauchen. Der Vergleich der Meßergebnisse mit einem Öl-Standard, sei es im Rahmen von IR- oder gaschromatographischen Diagrammen, geht deswegen am Ziel vorbei! Soweit leichtflüchtige Verbindungen im Spiel sind, werden diese hier nicht weiter berücksichtigt. Höher molekulare Stoffe, vor allem aber solche in Form von kondensierten Aromaten, können zurecht als „Leitstoff“ und Indikator für Pyrolyseprodukte dienen. Die PAK sind zwar im Ausgangsraffinat (Benzin) nur in Spuren nachweisbar, im Abgaskondensat hingegen in erheblich größerer Menge. Aufgrund umfangreicher Untersuchungen steht fest [10], daß selbst bei Verwendung PAK-freier Kraftstoffe in Ottomotoren in deren Abgaskondensaten Polycyclen nachgewiesen werden, die offenbar während des Verbrennungsprozesses neu gebildet wurden. Dabei werden die niedriger siedenden Aromaten in bedeutend größeren Mengen emittiert, als die hochsiedenden. Nach [10] liegen die Phenanthren-Emissionen im Mittel um ein bis zwei Zehnerpotenzen über dem Gehalt des Abgases an fünf-Ring- (Benz-a-pyren, Dibenz-a,h-anthracen) Aromaten. Nach [11]: Anthracen gilt als Leitsubstanz für Pyrolysate, Vergaserkraftstoffe und Teeröle.

Auf diese wichtigen Tatsachen und die Folgerungen daraus für die Analytik wird im Abschnitt „Teeröle“ noch genauer eingegangen.

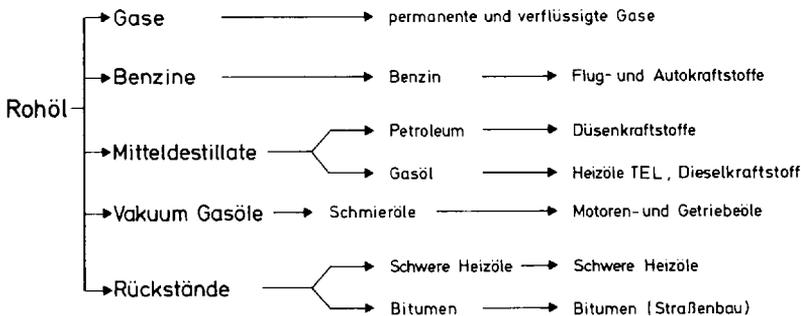


Abb. 1.4: Beispiele für Mineralölerzeugnisse und Anwendungsgebiete. Auszug nach [12].

1.1.3 Mitteldestillate

Von Zeit zu Zeit dürfte es nützlich sein, für den nicht gerade in der Mineralölanalytik tätigen Wissenschaftler den Untersuchungsrahmen mit den dort gebrauchten Begriffen offen zu legen: Abb. 1.4 [12]. Die Abkömmlinge des Leichtöls in Form von Benzin und Petroleum (Kp 25–200 °C bzw. 180–250 °C und einer C-Anzahl von C₅–C₁₂), die für Otto-, Flug- und Düsenkraftstoff gebraucht werden, sind bereits besprochen worden. Als Derivate der Mittelöle oder Mitteldestillate findet man zunächst das Gasöl (Kp 180–360 °C, C-Anzahl 10–22), aus dem technisch die Heizöle EL und die Dieselkraftstoffe erzeugt werden.

Nach [7] benötigt der Dieselmotor einen zündfreudigen Kraftstoff – als Maß dient die Cetanzahl – und eine gewisse Schmierwirkung, was beides durch eine paraffinische Fraktion des Siedebereiches 170–370° gewährleistet wird. Neben den schnellaufenden Fahrzeug-Dieselmotoren gibt es vor allem in der Schifffahrt große, langsam laufende Motoren, die mit Schwerölen betrieben werden können.

Das Heizöl EL (= extra leicht) gleicht dem Dieselkraftstoff, denn beide sind chemisch gleich zusammengesetzt. Seitdem die Heizöl-Kennzeichnung durch Zusatz eines roten Farbstoffs und Furfurol eingeführt wurde, hat die Mineralölindustrie die beiden Produkte allerdings stärker an die jeweiligen Verwendungszwecke angepaßt. In [13] wird als Gesichtspunkt die Kältebeständigkeit beim Dieselkraftstoff genannt. Die Dieselkraftstoffe enthalten zudem geringe Mengen von Qualitätsverbesserern wie Additiven, Zündverbesserern (Alkylnitrat) und Fließverbesserern, über deren Bedeutung und Erfassung in der speziellen Umweltanalytik nichts weiter ausgeführt wird, und denen wir hier auch nicht weiter nachgehen können.

In Tab. 1.4 sind die chemischen Einzelheiten zur Zusammensetzung von Mitteldestillaten aufgeführt. Nach diesen – analytisch sehr relevanten – Zahlen bilden die Alkane mit 70–80 % den Hauptbestandteil, unter ihnen die Naphthene mit 20–25 %, und die nicht weiter in Prozenten genannten iso-Paraffine. In der Aromatenfraktion (20–30 %) herrschen die Alkylbenzole vor (bis etwa 15 %), gefolgt von den Alkylnaphthalinen. Auch die Indane (Benzolkern mit Cyclopentan kondensiert, s. Abb. 1.5) sind mit 4–6 % noch durchaus deutlich vertreten. HPLC-Analysen nebst wichtigen Folgerungen [11]

Tabelle 1-4. Zusammensetzung eines Mitteldestillats (hier Gasöl) in Gewichtsprozent [4], aus dem technisch Dieselkraftstoff erzeugt wird.

Verbindungen	Gasöl [Gew. %] (Kp 180–360 °C)	Dieselmkraftstoff [Gew. %] (Kp 170–370 °C)
1. n- und iso-Alkane	50 –53	46 –50
2. Monocyclische Alkane	10 –16	9 –15
3. Dicyclische Alkane	6 – 9	7 – 9
4. Tetracyclische Alkane	1.5– 4	2
5. Alkylbenzole	4 –12	9 –15
6. Indane, Tetraline	4 – 6	4 – 6
7. Indene	0.5– 1.5	0.1– 0.5
8. Naphthalin	0.1– 0.2	0.1– 0.4
9. Alkylnaphthaline	7 – 9	5 – 8
10. Acenaphthene	0.5– 1.5	0.5– 0.9
11. Tricyclische Aromaten	0.1– 0.9	0.2– 0.4

bestätigen die Angaben der Tab. 1.4: In Mitteldestillaten findet man Alkylbenzole, Alkyl-naphthaline und Alkylanthracene. Aus massenspektroskopischen Untersuchungen läßt sich zusätzlich die symmetrische C-Verteilung um C₁₈ bis C₂₀ entsprechend dem Destillationsschnitt der Mitteldestillate zeigen. Indane und Indene gleicher Siedelage sind als Begleitsubstanzen vorhanden. Die Konzentration der 4-, 5- und mehrkernigen Aromaten ist so gering (einige µg/g), daß ohne Anreicherungsverfahren, d. h. bei Direktuntersuchung, der Nachweis nicht mehr gelingt.

Tabelle 1-5. Zusammensetzung eines Venezuela-Rohöls und eines Mitteldestillats in Gewichtsprozent der Aromatenfraktion [14].

Verbindungstyp	Rohöl [Gew. %]	Mitteldestillat [Gew. %]
Aromatische KW		
1 Ring	32.2	32.0
2 Ringe	34.5	59.1
3 Ringe	15.1	5.2
4 Ringe		
u.w.	12.0	0.3
O ₂ -enthaltende Verbindungen		
Gesättigte KW		
1 Ring ^{a)}	0.0	0.0
2 Ringe ^{b)}	0.7	1.5
3 Ringe	0.1	Spuren
4 Ringe		
u.w.	1.4	0.0

^{a)} Phenole

^{b)} zumeist Naphthole

In diesem Zusammenhang ist der in Tab. 1.5 aufgeführte Vergleich eines (schweren) Rohöls mit einem Mitteldestillat interessant. In der Aromatenfraktion eines Mitteldestillates erreichen Alkylbenzole und -naphthaline zusammen 91 Gewichts-%, in der eines Rohöls 67%. Dafür ist das Verhältnis bei den alkylierten PAK, den vier- und höherfach kondensierten Aromaten – mit 5.5 und 27 % – entsprechend umgekehrt. Mit Nachdruck sei auch darauf verwiesen, daß die im Rohöl vorfindbaren hochkondensierten Aromaten substituiert sind, im Gegensatz zu den in der Regel in Umweltproben nachgewiesenen, sowie den für Teeröl typischen – überwiegend – unsubstituierten Vertretern.

Abb. 1.5 zeigt die Zusammensetzung der Aromatenfraktion eines Mitteldestillates, sowie die dazugehörigen Molekül- und Strukturformeln.

Nr.	Molekülformel	Strukturformel	Bezeichnung	Nr.	Molekülformel	Strukturformel	Bezeichnung
1	$C_n H_{2n}$		Cyclaparaffine	7	$C_n H_{2n-12}$		Naphthaline
2	$C_n H_{2n-2}$		Cycloolefine	8	$C_n H_{2n-14}$		Acenaphthene
3	$C_n H_{2n-4}$		Cyclodiolefine	9	$C_n H_{2n-16}$		Fluorene
4	$C_n H_{2n-6}$		Alkylbenzole	10	$C_n H_{2n-18}$		Phenanthrene
5	$C_n H_{2n-8}$		Indane	11	$C_n H_{2n-20}$		Naphtho-phenanthrene
6	$C_n H_{2n-10}$		Indene	12	$C_n H_{2n-22}$		Pyrene

Abb. 1.5: Zusammensetzung der Aromatenfraktion eines Mitteldestillats nach [14].

1.1.4 Schmieröle

Unter dem Begriff Schmieröle werden nach [7] folgende Produkte genannt:

- Motorenöle
- Getriebeöle
- Dampfturbinen- und Kältemaschinenöle
- Schmierfette

Es würde den Rahmen dieser Monographie sprengen, auf alle Produkte im einzelnen einzugehen. Im großen und ganzen sind die Motorenöle von größter Umweltrelevanz. Sie stellen von der Menge her die bedeutendste Gruppe der Schmieröle. Entsprechend den speziellen Anforderungen werden die bereits in Abschnitt 1.1.1 genannten Qualitätsverbesserer zugesetzt. Außerdem muß auch das ursprüngliche Vakuumdestillat (= Maschinenöl) gezielt gereinigt und in der chemischen Zusammensetzung umgewandelt werden. Zu nennen sind die Säureraffination, die Laugenwäsche, die selektive Fällung von Asphaltstoffen, das Hydrofinieren zur Entfernung des Schwefels, sowie die folgenden, für die Analytik in der Umwelt besonders wichtigen Prozesse: die *Entparaffinierung* und selektive Extraktion. Nach [7]: „Unter Paraffinen in engerem Sinn versteht der Mineralölchemiker diejenigen kettenförmigen, gesättigten Kohlenwasserstoffe, die schon bei Temperaturen über 0 °C erstarren, aus dem Öl ausfallen und dabei Trübungen und bei weiterem Abkühlen das Stocken des Öls verursachen“. Das heißt mit anderen Worten, daß im Motorenöl gerade die längerkettigen normal-Paraffine weitestgehend fehlen – ein Unterschied gegenüber den biogenen Paraffinen, wie wir noch sehen werden. Dagegen sind die iso-Paraffine eines bestimmten Siedebereiches sowie die „zugehörigen“ Naphthene noch enthalten – Tab. 1.6. Diesen Befund bestätigen auch die eigenen Gaschromatogramme.

Auch die Aromaten stören. Man entfernt die Hauptmenge durch die *selektive Extraktion* mit Furfurol und Phenol bzw. verflüssigtem CO₂. Folgerichtig wird man bei der

Analyse von Motorenölen im Vergleich zum Heizöl EL wesentlich geringere Mengen an Aromaten vorfinden – s. Tab. 1.6.

Tabelle 1-6. Zusammensetzung eines HD-Motorenöles [16] in Gewichtsprozent.

Teilfraktion	Anteil [Gew. %]
n-Alkane	0
iso-Alkane	50
Cyclo-Alkane	30–40
Alkylbenzole	ca. 20
Alkyl-naphthaline	≤ 1

Durch die beiden letztgenannten Maßnahmen kann die Menge des Ausgangsöles auf die Hälfte schrumpfen. Natürlich lassen sich die Aromaten nicht völlig entfernen. Für die verbliebenen gilt nach [11]: „... ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei den Mitteldestillaten mit dem Unterschied, daß sich der symmetrische Schwerpunkt der C-Verteilung der Alkylbenzole, -naphthaline und -phenanthren/-anthracene wegen der höheren Siedelage zu höheren Werten verschiebt.“

Wenn PAK in Schmierölen bestimmt werden sollen, ist wieder eine aufwendige Anreicherung unerlässlich [15]. In einem naphthen- und paraffinbasierten Schmieröl-Destillat-schnitt wurden durch GC und MS folgende Verbindungen nachgewiesen: Fluoranthren, Pyren, Benzo-b-fluoren, Benzo-b-naphtho-thiophen, Benzo-g,h,i-fluoranthren, Benzo-a-anthracen, Triphenylen, Chrysen, Benzo-b-fluoranthren, Benzo-e-pyren, Benzo-a-pyren und Perylen. Daneben fand man noch Mono- und Dimethyl-derivate des Chrysens und vermutlich des Benzo-b-naphtho-thiophens.

Unter der Bezeichnung *Industrie-Sonderöle* werden in [7] einige Mineralölprodukte abgehandelt, die in der Siedelage den Schmierölen entsprechen, bei denen aber die Schmiereigenschaften weniger oder gar nicht wichtig sind. Da nicht völlig auszuschließen ist, daß diese bei Ölverunreinigungen auf dem Lande beteiligt sind, sollen hier wenigstens die Namen genannt werden:

- Metallbearbeitungsöle
- Energieübertragungsöle
- Transformatoren- und Isolieröle
- Korrosionsschutzmittel

Abb. 1.6 zeigt in einem Überblick die Siedebereiche der einzelnen Mineralölprodukte und deren chemische Zusammensetzung im einzelnen n. [21].

1.1.5 Schweres Heizöl und Bitumen

Bei der atmosphärischen Destillation von Rohöl verbleibt ein Rückstand aus Kohlenwasserstoffen des Siedebereiches von C₁₉ bis C₉₀ und einem Siedepunktintervall von 345 bis über 600 °C (s. Abb. 1.1). Dieses schwere Heizöl (S) enthält vor allem die Schmierölfractionen und kann nach entsprechender Veredelung unter Zusatz von Qualitätsverbes-

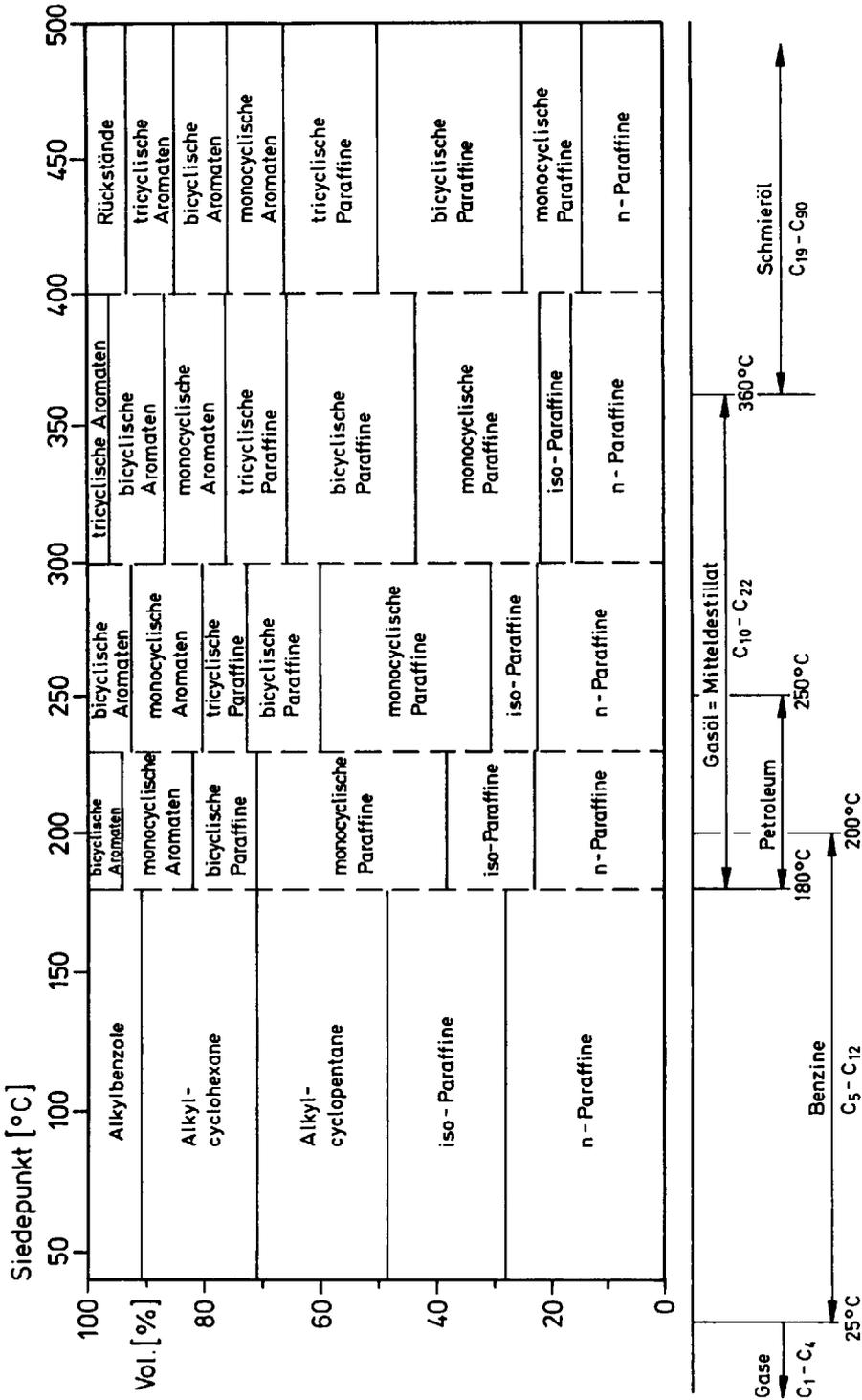


Abb. 1.6: Relative Mengen verschiedener Kohlenwasserstoff-Verbindungen in fünf Fraktionen eines repräsentativen Rohöls nach [22] und deren Zuordnung zu Mineralölprodukten.