

Diskussionen über spezielle Probleme der Gewässerverölung

Eignung fluoreszenz-photometrischer Verfahren zur Ölbestimmung

GUNKEL: Wie gut sind fluoreszenz-photometrische Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Ölgehaltes geeignet? Die ASTM Standards on Petroleum Products and Lubricants (Vol. 1) enthalten eine Methode "Hydrocarbon types in liquid petroleum products by fluorescent indicator adsorption", die sehr empfindlich ist. Könnte man diese Methode nicht auch für die Erfassung des Ölgehalts im Wasser oder Boden verwenden?

RÜBELT: Fluoreszenz-photometrische Verfahren und UV-Messungen erfassen nur den Aromatenanteil, da nur Aromaten fluoreszieren bzw. im UV absorbieren. Mindestens 70 % des Mineralöls besteht jedoch aus Paraffinen, also aus gesättigten Verbindungen, die keine Fluoreszenz geben.

GUNKEL: Die fluoreszenz-photometrische Bestimmung ist äußerst empfindlich. Wäre sie nicht ein gutes Verfahren, um geringste Ölspuren nachzuweisen? Könnte man dann nicht über Umrechnungsfaktoren bzw. über Eichkurven doch zu einem mehr oder weniger brauchbaren Wert kommen?

RÜBELT: Die Aromaten sind im Wasser besser löslich als die gesättigten Kohlenwasserstoffe, und so könnten falsche Ölgehalte vorgetäuscht werden.

BLOKKER: Ich glaube von der Praxis der Ölindustrie her, daß die Fluoreszenz-Methode keine geeignete Methode ist. Wenn ein Öl vorliegt, das polyzyklische Kohlenwasserstoffe enthält, kann diese sehr empfindliche Methode erfolgreich verwendet werden, aber nicht, wenn es unbekannte Öle sind. Mit einem medizinischen Öl findet man gar nichts. Die Infrarot-Methode ist viel besser, und natürlich noch besser ist die Gas-Flüssigkeitschromatographie. Die Infrarot-Methode eignet sich besonders für Gesamtbestimmung der Öle. Mit dieser Methode bestimmt man die CH-Bindungen. Diese variieren natürlich auch in verschiedenen Ölen, aber doch nicht so beträchtlich. Aromate dagegen können zwischen 0 und 30 % des Öles ausmachen, und das wird durch Fluoreszenz gemessen.

RÜBELT: Mit der Infrarot-Methode mißt man alle CH-Gruppen, die entweder an Aromaten oder gesättigten Kohlenwasserstoffen sitzen. Wir haben bei 20 verschiedenen Diesel- und Heizölen den Extinktionskoeffizienten bestimmt: Die Streuung liegt innerhalb von 10 %, d. h. daß man mit einer Fehlergrenze von 10 % für Diesel- und Heizöle eine allgemein gültige Eichkurve aufstellen kann.

BLOKKER: Kennen Sie damit die verschiedenen Komponenten?

RÜBELT: Nein, man kann zunächst nur sagen, es befinden sich z. B. 20 mg Tetrachlorkohlenstoff-extrahierbare Substanz im Liter Wasser. Anschließend kann mit den verschiedenen chromatographischen Methoden der Extrakt aufgetrennt und das Mineralölprodukt, z. B. gaschromatographisch, identifiziert werden.

Einfluß von Öl und Detergentien auf die Sauerstoffaufnahme des Wassers

GUNKEL: ZOBELL (1964) hat sich zur Frage geäußert, ob Beweise dafür vorliegen, daß Ölfilme oder extrem dünne Ölschichten auf Wasser die Sauerstoffaufnahme des Wassers verringern. Er

äußerte sich folgendermaßen: "Although it is generally believed, that oil layered on water inhibits the transfer of atmospheric oxygen into the underlying water, in carefully controlled experiments we have found the reverse. Liquid mineral oils may actually promote the passage of oxygen from the atmosphere into oxygen-deficient waters. This is because oxygen is more soluble in most mineral oils than in water at ordinary temperatures. Of course waxes and other solid hydrocarbons are rather effective barriers to the penetration of oxygen, because oxygen is not very soluble nor diffusible in such solids. In the field, oil layered on water tends to minimize surface turbulence, and in this way reducing the physical mixing of air in water. This effect will be influenced by wind velocity, surface tension, the properties of the oil, the thickness of the layer, and many other conditions which make it impossible to give an unequivocal answer to the question." Diese hohe Löslichkeit von Sauerstoff hat z. B. im Falle von Schmierölen große praktische Bedeutung, da sie die Verwendbarkeitsdauer herabsetzt. Sind inzwischen Untersuchungen angestellt worden, die die Angaben von ZOBELL bestätigen?

MANN: Gemeinsam mit Dr. STEHR, Hamburg, wurden Untersuchungen über den Einfluß der Verölung auf den Sauerstoffgehalt eines Gewässers im Hamburger Hafen durchgeführt. In einer stillgelegten Schleusenkammer wurden fünf große Holzkästen, die oben und unten offen waren, ausgesetzt. Die Kästen hatten eine Höhe von 5 m, waren aber so beschwert, daß nach der Versenkung ins Wasser der obere Rand etwa 30 cm über der Wasseroberfläche lag. Um die Entwicklung des Sauerstoffgehaltes unter einer verölten Wasseroberfläche zu verfolgen, wurden die Oberflächen (4 qm) von vier der Kästen mit Ölen verschiedener Art bedeckt, der fünfte Kasten blieb zum Vergleich ohne Ölbedeckung. Nach unseren Untersuchungen hemmen die Öle die Sauerstoffaufnahme im Vergleich zu einer ölfreien Oberfläche. Das Maß der Hemmung wird von der Dicke der Ölschicht beeinflusst. Die stärkste Hemmung ruft Rohöl hervor (MANN & STEHR 1958).

BLOKKER: Hierzu möchte ich darauf hinweisen, daß 1955 eine Publikation des Laboratoriums von Stevenage über den Sauerstofftransport durch Öl erschienen ist, die zeigt, daß Öl nur wenig Einfluß auf die Sauerstoffaufnahme hat (DOWNING & TRUESDALE 1955).

BAARS: Wir wissen, daß oberflächenaktive Stoffe die Wiederbelüftung ungünstig beeinflussen können. Das soll auch der Grund sein dafür, daß der Rhein, der oberhalb Rotterdams einen Sauerstoffgehalt von 6 bis 7 mg/l hat – bei Rotterdam sinkt dieser bis auf 3 bis 4 mg/l ab –, diese Werte bis Hoek van Holland beibehält. Früher wurde der Gehalt von 6 bis 7 mg/e schon bei Schiedam wieder erreicht.

MANN: Im Zusammenhang mit den oben erwähnten Untersuchungen im Hamburger Hafen führten wir auch einige Versuche zu dieser Frage im Laboratorium durch. Aus den Versuchen mit Wasser unter Ölbedeckung war zu ersehen, daß zwischen den einzelnen Ölartern wenig Unterschiede in der Sauerstoffaufnahme festzustellen waren. Eine größere Rolle spielt die Dicke der Ölschicht. Auf diese Seite des Problems hat bereits JAAG (1955) bei seinen Untersuchungen am Rhein hingewiesen.

In weiteren Untersuchungen prüften wir auch den Einfluß von Detergentien auf die Sauerstoffaufnahme im Wasser (MANN & STEHR 1958). Dabei zeigte sich im Gegensatz zu den von Herrn BAARS angeführten Beispielen, daß ein sauerstoffarmes Wasser, das Detergentien enthält, schneller Sauerstoff aus der Luft aufnimmt als ein Wasser ohne Detergentien. Doch müßten diese Versuche noch einmal unter anderen Bedingungen wiederholt werden.

BLOKKER: Detergentien sammeln sich an der Wasseroberfläche und formen dort eine dichte monomolekulare Schicht, die hemmend auf die Sauerstoffübertragung wirken kann.

WALLHÄUSSER: *Desulfovibrio desulfuricans* ist hierfür ein guter Indikator, er liebt keine größeren Mengen Sauerstoff. Wenn man Kulturen in wassergesättigtem Sand anlegt und mit Öl überschichtet, wachsen diese Keime bis nahe an den Ölfilm heran. Das würde eigentlich dagegen sprechen, daß größere Mengen Sauerstoff in dieses System eindiffundieren, denn dann müßte man erwarten, daß *Desulfovibrio desulfuricans* erst in gewissem Abstand von dem Ölfilm zur Entwicklung kommt.

GUNKEL: Können nicht andere Bakterien als *Desulfovibrio desulfuricans* einen sehr großen Sauerstoffverbrauch hier zur gleichen Zeit haben?

WALLHÄUSSER: Nein, es wurde mit Reinkulturen gearbeitet.

GUNKEL: Wie groß war die Schichtdicke?

WALLHÄUSSER: Die Ölschicht ist ungefähr $\frac{1}{2}$ bis teilweise sogar 1 cm hoch, wobei etwa die Hälfte in den Sand eintaucht und die andere Hälfte als geschlossene Ölschicht darüber liegt.

REUTER: Hierzu eine Beobachtung aus der Praxis: Ich glaube, wir machen uns etwas vor, wenn wir bei einem Tankerunfall in der Nordsee, etwa bei der „Anne Mildred Brøvig“, annehmen, wir hätten eine geschlossene Ölschicht. Das Öl trat aus Bruchstellen in klar abgegrenzten, etwa bis zu 1000 m langen, gebündelten, schmalen „Ölströmen“ aus. Dieser Vorgang konnte aus der Luft und von Bord aus genau verfolgt werden. Erst danach breitet sich das Öl unter dem Einfluß von Wind, Wellen und Tidedrömung weiter aus; dann zerreißen die Ölströme aber sehr schnell. Bei mittleren Wetterlagen, etwa Windstärke 5, haben wir keine größeren zusammenhängenden Ölflecken als etwa 1 bis 3 km² gefunden; alle Ölflächen sind stark zerrissen und ziehen in einzelnen Fahnen weiter. Ich will damit ausführen, daß die Verhältnisse in der Natur – zumindest in diesem Fall – doch wohl etwas anders waren als bei den Ölversuchen mit einer geschlossenen Schicht, wie in der Schleuse von Herrn STEHR oder im Kasten von Prof. MANN.

„Verschwinden“ von Ölflecken von der Wasseroberfläche durch Verteilung, Auflösung und Absinken

LÜDEMANN: Die Kollegen vom Bodensee haben mir im vorigen Jahr von einem Fall berichtet, als Öl auf die Entnahmestelle vom Wasserwerk Sipplingen zutrieb. Sie hatten einen zusammenhängenden Ölfleck von ungefähr 100 qm vom Hubschrauber und auch vom Schiff aus ständig beobachtet. Von einem Tag zum nächsten war der Ölfleck plötzlich verschwunden. Dann haben sie längere Zeit gesucht und konnten nichts mehr finden. Sie kamen zu dem Schluß, das Öl sei abgesunken.

REUTER: Haben sie die Verdriftung durch Windeinfluß verfolgt?

LÜDEMANN: Soweit die Kollegen berichteten, ja! Sie kennen ihre Strömung am Ufer, das war unten am Nonnenhorn bei Wasserburg.

REUTER: Zu schön, um wahr zu sein!

BLOKKER: Das schnelle Verschwinden ist nicht verwunderlich. Das hängt stark davon ab, wie groß die Menge ist. Handelt es sich um kleine Mengen und herrscht geringe Wellenbewegung, dann breitet sich ein so dünner Film aus, daß man diesen kaum mit dem Auge sehen kann. Man kann zuerst irisierende Filme verfolgen, dann etwas dunklere; diese werden langsam gelöst oder sehr fein emulgiert und verschwinden. Das Gefährliche bei dem „Torrey-Canyon“-Unglück war, daß durch die Wellenbewegung eine Emulsion von Wasser in Öl entstand, die sich nicht mehr verdünnen ließ und sich auch nicht mehr ausbreitete. Es ist zu fragen, ob dieses Verhalten etwas mit dem Calciumgehalt des Seewassers zu tun hat, der als Stabilisator für diese Emulsionen wirken könnte. Außerdem war natürlich bei dem „Torrey-Canyon“-Unfall die Menge so ungeheuer groß, daß viel Zeit nötig war, bevor ein dünner Film entstehen konnte, in der sich gleichzeitig auch die Emulsion bildete. Zudem gab es viel Wind und starken Seegang.

WALLHÄUSSER: Vielleicht hat die Bombardierung auch zu dieser Emulgierung beigetragen? Ich könnte mir vorstellen, daß gerade durch die intensive Durchmischung von Wasser und Öl hierbei eine Emulsion entsteht.

GUNKEL: Das glaube ich nicht! Die Explosionen können nicht solche stabilen Emulsionen schaffen.

BLOKKER: Sie haben vorhin die pastenartige Emulsion von der „Torrey Canyon“ gesehen; hier gibt es keinen dünnen Film mehr.