

Die Anwendung von Detergentien und verwandten Stoffen in der Hydrogeologie

Von W. A. SCHNITZER (Erlangen)

Unter dem Begriff Detergentien versteht man Schaumstoffe, die auf der Basis von Tetrapropylenbenzolsulfonaten (harte Detergentien) und Alkylbenzolsulfonaten (weiche Detergentien) aufgebaut sind. In Deutschland sind nach dem Detergentien-Gesetz vom 1. Oktober 1961 nur noch solche Stoffe im Handel, die biologisch in hohem Maße abbaubar sind und als weiche Detergentien bezeichnet werden. Von der chemischen Großindustrie werden zahlreiche Stoffe auf der Basis von Alkylbenzolsulfonaten angeboten, von denen jedoch nur wenige als Tracer in Betracht kommen. Die bisher in Deutschland vorgenommenen Markierungen im Karst der Frankenalb wurden mit einem Präparat durchgeführt, das besonders gut schäumt, keine zu hohe Viskosität besitzt, nicht zu stark in seiner Schaumbildung von der Wasserhärte beeinflusst wird und sich zusätzlich mit schaumstabilisierenden Stoffen kombinieren läßt (vgl. W. SCHNITZER 1965 a, 1965 b). Bei den Alkylbenzolsulfonaten, die als Tracer verwandt werden, handelt es sich um gelbliche, homogene Lösungen mit schwach alkalischer Reaktion, die auch bei Temperaturen um den Gefrierpunkt keinerlei Abscheidungen aufweisen. Bei Temperaturen über 50° C kann eine leichte Zersetzung stattfinden.

Der Vorteil der Markierung mit Alkylbenzolsulfonaten beruht auf dem niedrigen Preis der Schaumstoffe (pro kg 0,70 DM). Die Nachweisempfindlichkeit liegt bei quantitativen Untersuchungen, die in einem 500 ml fassenden Meßkolben durchgeführt werden, bei 1 : 2 Mill., bei Spezialkolben bei 1 : 5 Mill. Das zu testende Wasser wird in dem Kolben kräftig geschüttelt und somit eine mechanische Extraktion der Schaumstoffe aus größerem Wasservolumen in eine gering dimensionierte Steigröhre erzielt. Die qualitative Nachweisbarkeitsgrenze liegt wesentlich höher. Bei natürlich austretenden Wässern mit Turbulenz wird der gebildete Schaum in Stillwasserwinkeln selektiv angereichert und kann noch nach Tagen beobachtet werden. Bei bekannter Wasserhärte läßt sich an Hand der im Schüttelkolben auftretenden Schaumhöhe der Verdünnungsgrad annähernd quantitativ ermitteln. Die

Chemischen Werke Hüls in Marl geben folgende Verhältniszahlen der Schauhöhe bei 1 g waschaktiver Substanz pro Liter an:

Voll- entsalztes Wasser	Wasserhärten in °dH					
	5	10	15	20	30	40
28	22,5	11	9,5	7	6	5,5

Bei harten Wässern ist also eine entsprechend größere Menge des Tracers aufzugeben. Die Alkylbenzolsulfonate können zusätzlich mit schaumstabilisierenden Stoffen versetzt werden, so daß der einmal gebildete Schaum über 24 Stunden konstant bleibt und auch die Schaumdichte variiert werden kann. Der Vorteil bei dem Einsatz von Detergentien liegt zweifellos in dem niedrigen Preis. In Wässern, die von vornherein schon stark mit Detergentien verunreinigt sind, kann man die Methode nur beschränkt anwenden. Bei vernünftiger Aufgabe liegt die zu erwartende Konzentration bei einem Verdünnungsgrad von 1 : 500.000 bis 1 : 5 Mill. Gesundheitliche Schädigungen, Geruchs- und Geschmacksbeeinträchtigung von Trinkwasser sind nicht zu erwarten (vgl. R. KRÜGER 1962). Die Inkorporation von Detergentien ist bei der Bevölkerung durch Wasch- und Spülmittel pro Tag wesentlich höher. Hinzu kommt, daß die Detergentien biologisch bis zu 90% abgebaut werden, so daß auch für die Flußläufe mit Schädigungen nicht gerechnet werden kann.

Literatur

- KRÜGER, R.: Die Behebung des Einflusses der Detergentien auf die Wasserwirtschaft. — Jhb. f. d. Textil-Reinigungsgewerbe 1962. Herford 1963.
- SCHNITZER, W. A.: Die Markierung unterirdischer Wasserwege mit Hilfe von Alkylbenzolsulfonaten. — Geol. Bl. NO-Bayern, 15, Erlangen 1965.
- SCHNITZER, W. A.: Eine neue Methode zur Markierung von Karstwasserwegen. — „Die Höhle“, Zeitschrift f. Karst- u. Höhlenkunde, 16, 3, Wien 1965.

Summary

The term detergents denotes spumescient materials built up of tetrapropylbenzolsulfonates and alkylbenzolsulfonates. In Germany, according to the Bill of Detergents of Oct. 1, 1964, only detergents that are highly decomposable biologically are for sale. The tracing experiments with detergents hitherto conducted in Germany in the karst of the Frankenalb were performed with an extremely spumescient preparation of moderate viscosity whose spumescence is little affected by the hardness of the water and which can be combined with spume-stabilizing materials that prevent decomposition of the spume for more than 24 hours.

The advantage of tracing with alkylbenzolsulfonates lies in the low price of the spumescient materials and in their detection sensitivity with ranges to a dilution of 1 to 10.000.000 and less. To increase the possibility of detection, the water under investigation can be vehemently shaken in a retort of 500ml

capacity, whereby mechanical extraction of the spumescent materials from a larger volume of water can be achieved and the detection limit lowered to include a dilution of 1 to 2.000.000. The injection of the alkylbenzolsulfonates is simple. As previous experiments have shown, the spumescent materials are hardly absorbed on mountain ranges. Where the hardness of the water is known, the degrees of dilution can be approximately determined quantitatively from the level of the spume in the shaking retort.

Résumé

On entend par détergents (ou détersifs) des matières écumeuses dont la constitution est basée sur des Tetrapropylenbenzolsulfonates et Alcybenzolsulfonates. En vertu de la loi du 1^{er} oct. 1964 concernant les détergants, en Allemagne, sont admises au commerce seules des matières écumeuses qui, à un haut degré, peuvent être décomposées biologiquement. La grande industrie chimique offre de nombreuses matières basées sur des Alcybenzolsulfonates dont, cependant, un nombre restreint seulement peut être utilisé pour le traçage de courants d'eau. Jusqu'à maintenant tous les traçages en Allemagne ont été effectués dans le Karst de la Frankenalb par une préparation particulièrement écumeuse, dont la viscosité n'est pas trop élevée, qui, pour la formation d'écume n'est pas trop gênée par la dureté de l'eau permet de plus la combinaison avec des matières stabilisant l'écume de façon que l'écume constituée ainsi ne se décompose pas pendant une période de plus de 24 heures. Quant aux Alcybenzolsulfonates, il s'agit de solutions jaunâtres, homogènes, à réaction faiblement alcaline qui, même aux températures voisines de zéro, ne présentent point de dépôts.

Les avantages du traçage aux Alcybenzolsulfonates sont: le bas prix des matières écumeuses et leur capacité de détection allant jusqu'à 1 : 1.000.000 et même plus. Pour augmenter la sensibilité on peut, en secouant fortement dans un ballon contenant 500 millilitres l'eau à examiner, obtenir ainsi une extraction mécanique des détergents d'un volume d'eau assez grand. De cette façon on arrive à élever la limite de détection à un degré de dilution de 1 : 2.000.000.

L'injection des Alcybenzolsulfonates est simple. D'après les expériences effectuées jusqu'à présent, les détergents ne sont guère absorbés dans la montagne. La dureté de l'eau connue, on peut déterminer approximativement la quantité de dilution grâce à la hauteur d'écume enregistrée au ballon. L'avantage principal est sans doute le bas prix des produits chimiques utilisées. Les examens de l'eau karstique, même avec des dilutions importantes du traceur, s'effectuent au prix de quelques DM.

Comme les détergents utilisés peuvent être décomposés biologiquement, il n'y a pas de scrupules non plus de ce côté, quant à l'utilisation de ces matières pour le traçage.

Diskussion

MATTHES: Ich möchte darauf hinweisen, daß im Grundwasser natürliche Schaumstoffe in geringen Konzentrationen vorhanden sind. Weiterhin kann der Mensch zeitliche Schwankungen im Detergentiengehalt des Grundwassers verursachen. Alle häuslichen Abwässer enthalten Detergentien, die zu Schaumbildungen an den Gewässern, auch an kleinen Gewässern, führen können. Nun sind an Montagen und Dienstag besonders starke Schaumbildungen zu beobachten, was auf den häuslichen Waschtage am Wochenanfang zurückzuführen ist. Gerade in Karstgebieten können solche verunreinigten Wässer in den Untergrund gelangen und einen Markierungsversuch stören. Schließlich kommen auch Ablagerungen von häus-

lichem oder industriellem Müll als Quelle von Detergentien in Frage. Da Müll auch unkontrolliert abgelagert wird, muß man das Gebiet vor dem Versuch auf derartige störende Einflüsse untersuchen.

SCHNITZER: Wenn Sie in einem hoch industrialisierten Gebiet solche Versuche machen wollen, da müssen Sie selbstverständlich vorher Blindversuche durchführen, um zu sehen, ob Spuren von Detergentien in den Wässern vorhanden sind. Sie können sonst in einem Karstgebiet die Methode der Detergentien nicht anwenden. Wenn auf dem Plateau die Abwässer einer chemischen Firma versickern würden, dann wäre diese Methode überhaupt nicht anwendbar. Man könnte eine kleine Einschränkung machen und sagen, man verwendet andere Detergentien, als in den Spülmitteln bereits vorhanden sind. Aber falls man von vornherein weiß, daß die Quellen durch Detergentien verunreinigt sind, wird man für einen Markierungsversuch nicht mehr Detergentien, sondern eine andere Methode benützen.

KNUTSSON: Haben Sie bereits mehrere Versuche in diesem Gebiet gemacht?

SCHNITZER: Ja, aber allerdings nur über kurze Strecken, über 300 und 500 m.

ZÖTL: Ich hätte bezüglich des Versuches noch eine Frage. Sie haben neben dem Alkylbenzolsulfonat auch noch eine Flasche mit einer anderen Flüssigkeit (0,5 Liter) in die Schwinde entleert. Was war das?

SCHNITZER: Es war nur ein Schaumstabilisator, um den Schaum an der Bründelquelle zu stabilisieren, damit die Exkursion noch etwas vom Schaum sieht. Deshalb haben wir ihn diesmal für 48 Stunden stabilisiert. Es ist auch ein Alkylbenzolsulfonat.

BEHRENS: Sie verwenden bei Ihren Versuchen nur biologisch abbaubare Detergentien. Hätten die harten Detergentien grundsätzlich einen Vorteil gegenüber den biologisch abbaubaren Detergentien? Wäre es möglich, auch heute noch in Deutschland, wo ja die harten Detergentien verboten sind, eine Ausnahmegenehmigung dafür zu bekommen? Haben Sie diesbezüglich schon Erfahrungen gemacht?

SCHNITZER: Die weichen Detergentien haben einen Nachteil, da sie biologisch nach einem gewissen Zeitraum abgebaut werden. Nun gibt es auf der einen Seite in Deutschland ein Detergentiengesetz, das nur die Anwendung weicher Detergentien erlaubt, was für Markierungsversuche ungünstig ist. Mit den harten Detergentien könnte man Karstwasserversuche durchführen, und nach zwei Jahren würde das Detergentium noch immer unverändert sein. Ausnahmegenehmigungen sind bis jetzt aber nicht ausgestellt worden und werden auch weiterhin kaum zu bekommen sein.