

# Nachweis von Chemikalien im Meer

## Zusammenfassung

Die Deutsche Bucht gehört zu den Gebieten mit dem höchsten Aufkommen an Chemikalientransporten. Nach unfall- oder sturmbedingten Verlusten lassen sich solche Gefahrstoffe nur schwer wiederfinden und bergen. Mit neuen Sensoren, die auf Schiffen des Bundesverkehrsministeriums installiert werden, ist in Zukunft ein empfindlicher Nachweis von Chemikalien für die Unfallvorsorge auf See möglich.

## Abstract

The German Bight is one of the world's busiest shipping routes. Due to storms or accidents chemical pollutants may come into the sea that cannot be localised with technical means available today. For this purpose, new sensors are developed that will be permanently installed onboard of pollution combating vessels of the Federal Ministry of Transport.

Zu den auf See transportierten Gütern gehören in erheblichem Umfang auch Chemikalien für den Bedarf der chemischen Industrie. Sie werden wie etwa auch Rohöl in hierfür besonders ausgelegten Schiffen, sogenannten Chemikaliertankern, bei kleineren Transportmengen auch in Containern oder Fässern transportiert. So wurden beispielsweise die erheblich wassergefährdenden Stoffe Ethylendichlorid und Trichlorethan mit Mengen von 220000 bzw. 57000 Tonnen in 1984 alleine in deutschen Nordseehäfen umgesetzt.

	Schiff	Unfallstelle	Unfallart	Substanz	freige-setzte Menge in Tonnen
Nov 84	Frachter Brigitta Montanari	Adria	gesunken	Vinylchlorid	1300
Mai 85	Chemikaliertanker Petrogen I	Gibraltar	Explosion	Naphta	25000
Juni 89	Chemikaliertanker Coral Essberger	Immingham (GB)	Kollision, Feuer	Propylenoxid	>100
Dez 90	Containerschiff Robert	Weser	Gesunken	Herbizide Natriumnitrit Farben	0,45 2.2 22
Feb 91	Chemikaliertanker Alessandro Primo	Adria	Gesunken	Ethylchlorid Acrylonitril	3000 549
Juni 91	Frachter Nordic Price	englische Ostküste	Containerverlust	Ethylacrylat	50-100
Dez 91	Frachter Scaieni	östl. Sizilien	Gesunken	Ammoniumnitrat	3000

*Beispiele unfallbedingter Einleitungen großer Gefahrstoffmengen in europäische Küstenmeere, nach Informationen der Sonderstelle des Bundes für Meeresverschmutzungen, Cuxhaven.*

Um die Risiken von Umweltbelastungen durch solche Seefrachten möglichst gering zu halten, unterliegen sie ebenso wie Gefahrguttransporte an Land umfangreichen Sicherheitsbestimmungen. Trotzdem treten immer wieder Situationen ein, bei denen etwa infolge Kollisionen von Chemikalienfrachtern mit anderen Schiffen große Menge an Chemikalien in das Meer gelangen und zu erheblichen Schäden führen. Gesunkene Schiffe mit

Chemikalienladung, deren Bergung nicht möglich ist, stellen unkalkulierbare Zeitbomben für das Meer dar.

Häufig wird verstaute Ladung durch Stürme beschädigt und es kommt zum Austritt von Chemikalien, welche ein Schiff kontaminieren und ein erhebliches Risiko für die Besatzung und die zur Bergung eingesetzten Personen darstellen. Wird Ladung durch hohen Seegang beschädigt und geht über Bord verloren, so können auf den Meeresboden gesunkene Chemikalien einen Einsatz von Tauchern für die Bergung der Ladung zu gefährlich machen. In solchen Fällen ist zunächst eine Feststellung des Gefährdungspotentials mit ferngesteuerten Sonden erforderlich, welche über Sensoren für den Nachweis von Gefahrstoffen verfügen.

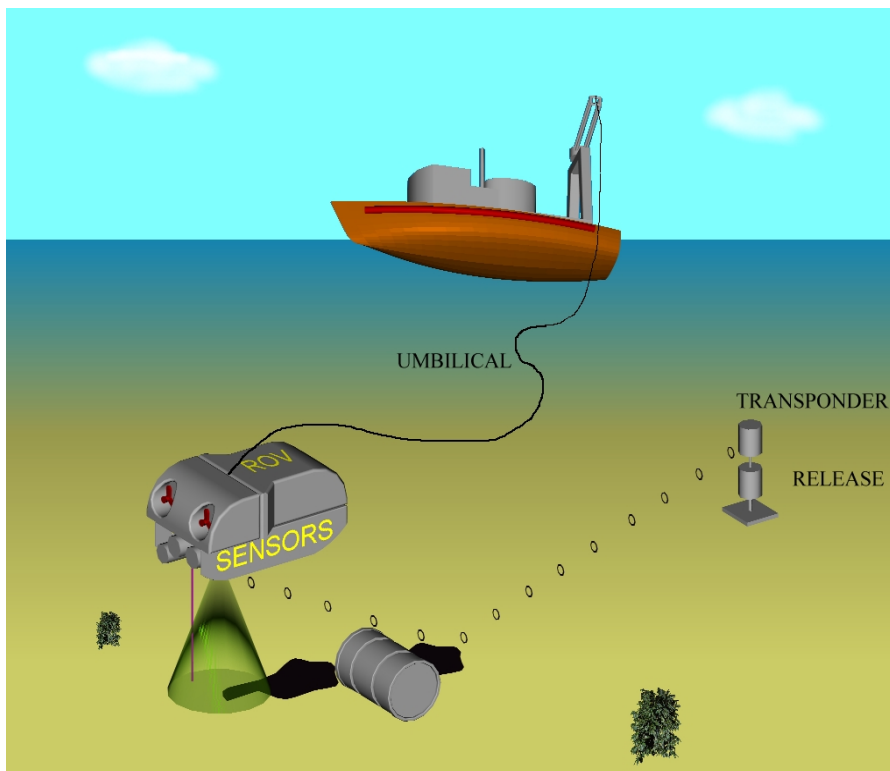
Ganz erhebliche Folgeschäden können bereits auftreten, wenn Gefahrstoffe nicht unmittelbar im Wasser freigesetzt werden, sondern in verpackter Form verbleiben und durch Strömungen in größere Gebiete verteilt werden. So verlor im Dezember 1993 der Containerfrachter *Sherbro* im Ärmelkanal in einem Sturm 88 Container, von denen 5 Pflanzenschutzmittel enthielten. Ein Container wurde beschädigt, wodurch etwa 12 Tonnen Pflanzenschutzmittel jeweils in 10 Gramm-Portionen verpackt freigesetzt wurden. Die in der südlichen Nordsee vorherrschenden Strömungen trieben sie an die französische und belgische Küste, man fand aber größere Mengen auch noch an der niedersächsischen und schleswig-holsteinischen Küste. Wegen der Größe des betroffenen Gebietes erforderte ihre Beseitigung einen finanziellen Aufwand von mehreren Millionen Mark, der durch die Verfügbarkeit technischer Möglichkeiten zur Erkennung beschädigter Container am Meeresboden vermeidbar gewesen wäre.

### **Ein neues Meßsystem**

Chemikalien, die sich nicht mit Wasser mischen und aufgrund ihrer geringen Dichte an der Wasseroberfläche treiben, lassen sich ähnlich wie Ölflecken von Flugzeugen aus feststellen. Schwieriger ist ein Nachweis wasserlöslicher Substanzen, die durch Vermischung mit dem Meerwasser jedoch meist nur für kurze Zeit eine unmittelbare Gefährdung darstellen. Ungelöst ist die Lokalisierung und Identifizierung unlöslicher Stoffe wie etwa der meisten chlorierten Kohlenwasserstoffe, deren Dichte diejenige des Wassers übertrifft, und die daher zum Meeresboden absinken. Je nach Beschaffenheit des Bodens können sie sich in Vertiefungen zu pfützenähnlichen Lachen sammeln, die durch Strömungen weitertransportiert werden, oder im Sediment versinken. Wegen fehlender Nachweismöglichkeiten ist auch eine Bergung solcher freigesetzter Stoffe nicht möglich.

Um diese in der Unfallvorsorge auf See bestehende Defizite zu beheben, wurde von Seiten des Bundesverkehrsministeriums angeregt, neue Geräte zu entwickeln, mit denen sich sowohl gelöste Stoffe in der Wassersäule als auch nichtlösliche Chemikalien am Meeresboden identifizieren lassen. Darüber hinaus sollte es möglich sein, den Zustand verlorengegangener Ladungsbehälter zu untersuchen und Lecks, aus denen Schadstoffe entweichen, zu erfassen.

Nach einer Phase grundlegender Untersuchungen verschiedener Messprinzipien, welche für den Nachweis von Chemikalien im Meer geeignet schienen, wurde vom Projektträger Umweltschutztechnik des Bundesforschungsministeriums ein Verbundvorhaben genehmigt mit dem Ziel, ein neues Meßsystem für diese Aufgaben zu entwickeln. Es besteht aus optischen, akustischen und chemischen Sensoren, die es aufgrund ihrer spezifischen Leistungsmerkmale erlauben, Gefahrstoffe auch in einem komplexen Meeresgebiet wie der Deutsche Bucht mit ihren hohen Strömungsgeschwindigkeiten und ihrem hohen, die Sichtweite einschränkenden Gehalt an Trübstoffen nachzuweisen.

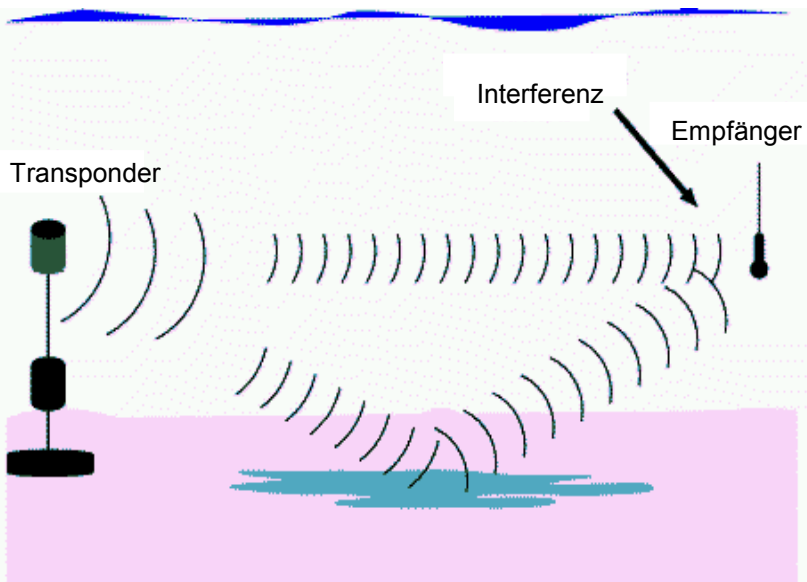


Die Sensoren des Meßsystems sind in ein ferngesteuertes Unterwasserfahrzeug (remotely operated vehicle, ROV) eingebaut und werden von Bord eines Schiffes aus gesteuert. Der am Meeresboden verankerte Transponder (im Bild rechts) wird für die akustische Abtastung des Meeresbodens über große Entfernungen genutzt. Mit Laserstrahlen können Objekte unterhalb des Fahrzeugs am Meeresboden untersucht werden. Wasserlösliche Stoffe werden mit chemischen Sensoren bestimmt. Das Verbindungskabel dient der Energieversorgung und der Übertragung von Messdaten. Ergebnisse einer Erkundungsfahrt stehen somit sofort zur Verfügung, und Bergungsmaßnahmen können kurzfristig eingeleitet und überwacht werden.

### Akustische Abtastung des Meeresbodens

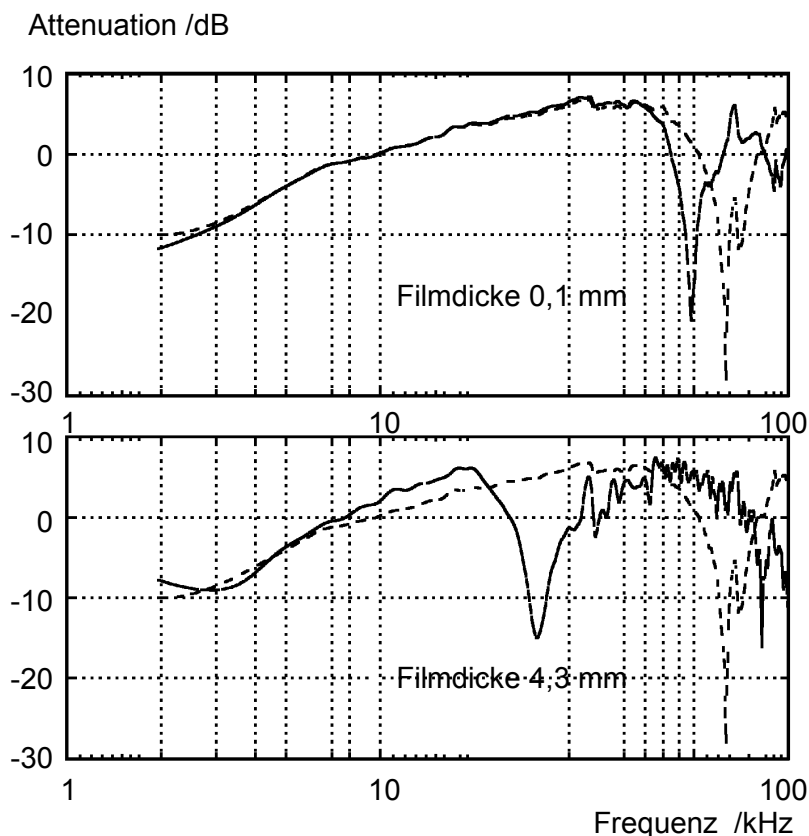
Die erste Aufgabe bei der Suche nach Chemikalien im Meer besteht in der Eingrenzung des belasteten Gebietes. Dies kann nur durch Fernerkundungsverfahren geschehen, die eine Charakterisierung der Beschaffenheit des Meeresbodens über große Entfernungen gestatten. Da Schallwellen im Meer nur gering gedämpft werden, sind hierfür akustische Verfahren in besonderer Weise geeignet. So wird bei der als Sonar bezeichneten akustischen Abtastung des Meeresbodens die Rückstreuung von Schallimpulsen ausgewertet wird. Dies liefert Bilder, auf denen sich Wracks, aber auch kleinere Objekte wie etwa verlorengegangene Ladung über einige hundert Meter Entfernung identifizieren lassen.

Allerdings können mit Sonar keine Chemikalien erkannt werden, die sich als Sinker auf dem Meeresboden ausbreiten. Dies kann mit einem akustischen Impedanzmessverfahren erreicht werden, auf dessen Grundlage ein akustischer Sensor in der Arbeitsgruppe von Prof. Volker Mellert am Fachbereich Physik der Universität Oldenburg entwickelt wird. Statt der Rückstreuung von Impulsen an Objekten werden hierbei akustische Wellen zur Überlagerung gebracht, die sich durch die freie Wassersäule bzw. als Grenzflächenwelle an der Sediment-Wasser-Grenzschicht ausbreiten. Das hierdurch hervorgerufene Interferenzmuster wird empfindlich von Chemikalien auf der Sedimentoberfläche beeinflusst.



Die akustische Impedanzmessung nutzt die Interferenz der direkten Welle in der Wassersäule und der Grenzflächenwelle am Meeresboden. Der Einfallswinkel der Schallwelle auf die Sedimentoberfläche darf nur wenige Grad betragen. Der als Sender dienende Transponder und der Empfänger werden daher nur wenige Meter über dem Meeresboden geführt. Ihr Abstand kann mehrere Hundert Meter betragen, weshalb große Bereiche des Meeresbodens in kurzer Zeit untersucht werden können.

Neben der Dicke des Chemikalienfilms ist für das Interferenzmuster die akustische Impedanz des Stoffes entscheidend, welche sich aus dem Produkt aus Dichte und Schallgeschwindigkeit ergibt: je mehr sie sich von der Impedanz des Meerwassers unterscheidet, um so größer ist der Einfluss auf das Spektrum der Übertragungsfunktion.

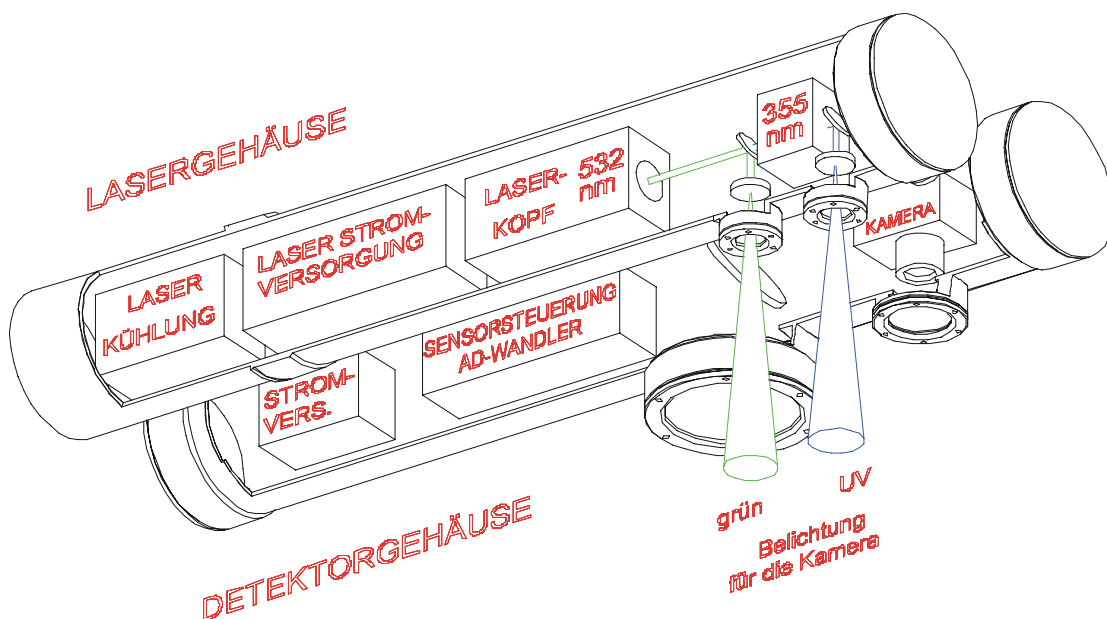


Spektrale Übertragungsfunktion von Filmen aus 1-Brompentan unterschiedlicher Dicke auf Sandboden (durchgezogene Linien), verglichen mit Sandboden ohne Chemikalie (gestrichelte Linie). Der Einfallswinkel der Grenzflächenwelle am Boden beträgt 8 Grad. 1-Brompentan besitzt eine Schallgeschwindigkeit  $c=1043 \text{ m/s}$  und Dichte  $\rho=1220 \text{ kg/m}^3$ , für Wasser ist  $c=1485 \text{ m/s}$  und  $\rho=1000 \text{ kg/m}^3$ . Ihre akustische Impedanz  $Z=\rho c$  ist daher deutlich verschieden, weshalb die Chemikalie zu spektral verschobenen Minima der Interferenz führt. (Messungen von H. Harms und R. Matuschek, AG Akustik am Fachbereich Physik)

## Lasergestützte Videographie und Spektrometrie

Sichtbares Licht stellt den einzigen Bereich des elektromagnetischen Spektrums dar, der in Wasser nicht stark absorbiert wird und daher eine Übertragung von optischen Informationen über größere Strecken bzw. eine Analyse von Substanzen im Wasser gestattet. Während in Meeresgebieten, die sich durch klares Wasser auszeichnen, Unterwasseraufnahmen über Entfernungen bis etwa 20 m problemlos möglich sind, reduziert sich die Reichweite in der Deutschen Bucht wegen des hohen Gehalts an Schwebstoffen im Wasser auf fünf Meter, im Küstenbereich häufig auf weniger als einen Meter.

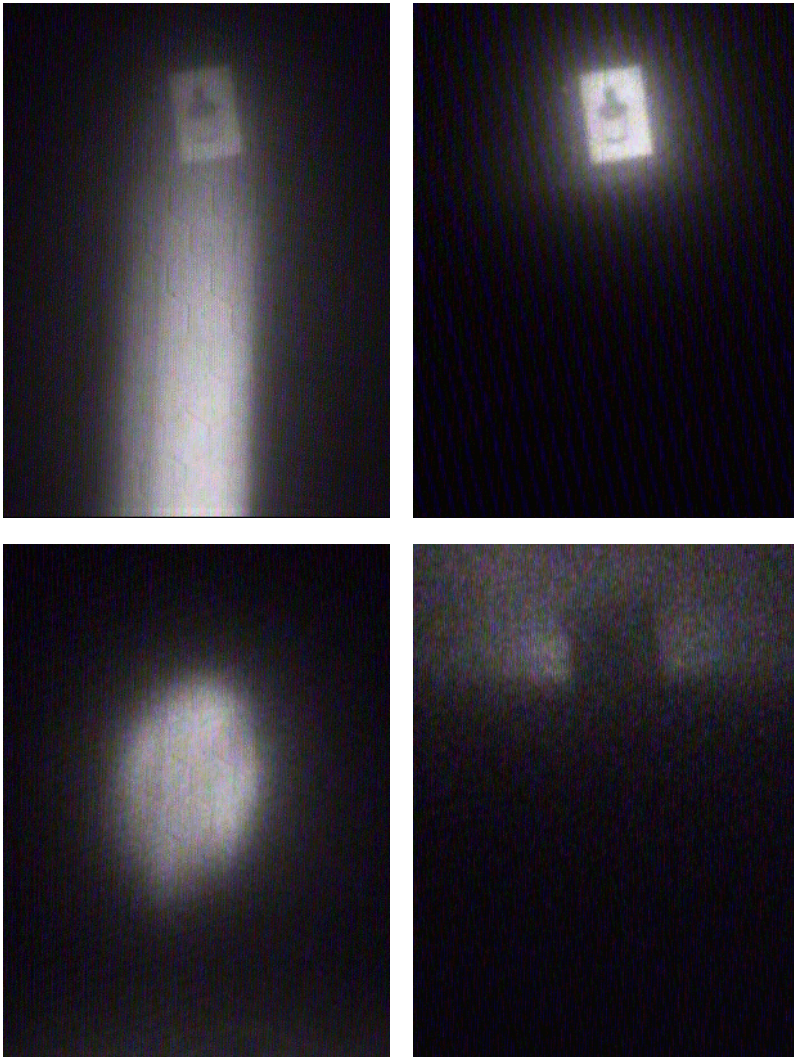
Es lassen sich auch in optisch trüben Meeresregionen optische Bilder gewinnen, wenn man Unterwasseraufnahmen nach dem Prinzip des Radar durchführt: zur Beleuchtung wird ein sehr kurzer Lichtblitz von etwa einer Nanosekunde Dauer genutzt, wie er von gepulsten Lasern erzeugt werden kann. In Folge der Geschwindigkeit der Lichtausbreitung in Wasser beträgt die räumliche Ausdehnung eines solchen Lichtblitzes nur 20 cm Länge. Das an Schwebstoffen in der Wassersäule entstehende Streulicht, welches für den geringen Kontrast konventioneller Unterwasserbilder verantwortlich ist, wird dann entsprechend früher an der Kamera eintreffen als das eigentlich interessierende Bild des Meeresbodens. Die Kamera besitzt eine vergleichbar kurze Verschlusszeit von einer Nanosekunde. Sie wird erst dann zu aktivieren, wenn der am Meeresboden reflektierte Lichtblitz die Kamera erreicht, so daß das Streulicht von Schwebstoffen in der Wassersäule gar nicht registriert wird. Im Ergebnis kann somit die Reichweite von Unterwasseraufnahmen etwa um einen Faktor drei gegenüber konventionellen Aufnahmen verbessert werden.



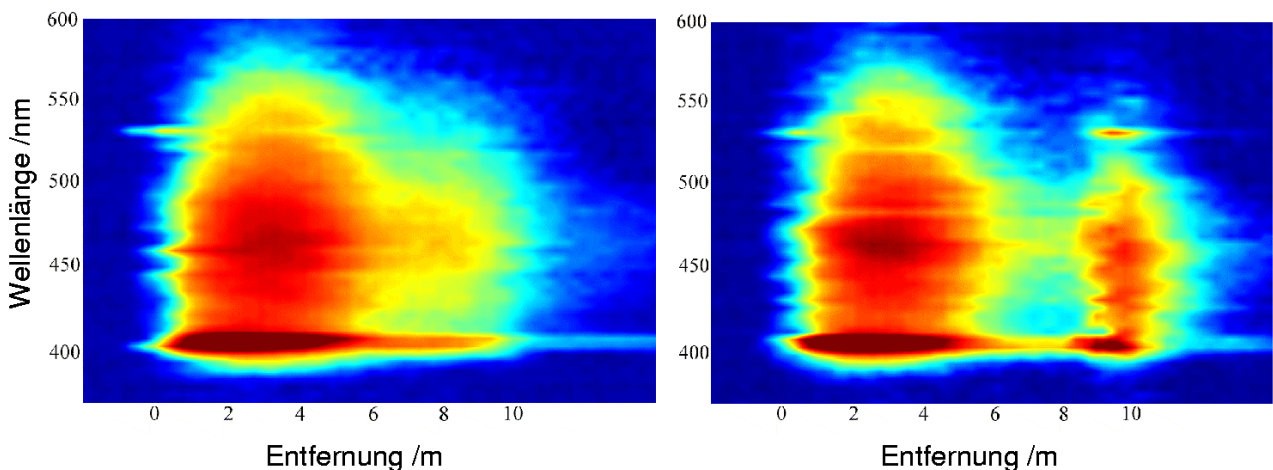
*Lidar für die Aufnahme kontrastverstärkter Unterwasserbilder und die fluorometrische Analyse von Schadstoffen. Das Instrument besteht aus dem Laser, der Lichtpulse von 5 Nanosekunden Dauer im grünen Bereich bei 533 nm und im Ultraviolett bei 355 nm Wellenlänge erzeugt, sowie dem Detektor mit der Kamera für die Aufnahme von Bildern mit 5 Nanosekunden Verschlusszeit und einem Spektrographen für die Fluoreszenzspektroskopie von Schadstoffen.*

In Analogie zum Radar wird dieses Verfahren als Lidar (**L**ight **D**etection and **R**anging) bezeichnet. In der Arbeitsgruppe Meeresphysik am Fachbereich Physik wurde ein soches Instrument entwickelt, um Unterwasseraufnahmen von abgesunkenen Chemikalienbehäl-

tern zu erhalten. Ihr hoher Kontrast soll es erlauben, auch Risse in Behältern zu erkennen, aus denen Schadstoffe austreten können.



Unterwasseraufnahme eines Objekts in 6 m Entfernung. Die Rückstreuung des Laserlichts an Schwebstoffen im Wasser erzeugt einen grauen Schleier, der das Objekt nur schwer erkennen läßt (oben links). Wird die Kamera nur dann aktiviert, wenn das am Objekt rückgestreute Licht eintrifft, so ergibt sich ein erheblich besserer Kontrast (oben rechts). Aktivieren der Kamera zu einer etwas früheren Zeit liefert ein Bild des Streulichts an Schwebstoffen in ca. 2,5 m Entfernung, während das Objekt unsichtbar bleibt (unten links), und eine Aufnahme zu einer späteren Zeit zeigt den vom Objekt erzeugten Schatten in ca. 7 m Entfernung (unten rechts).



Links: mit Fluoreszenzlidar gemessenes Emissionsspektrum von Wasser. Die Laserwellenlänge ist 355 nm. Bei 405 und im Bereich bis 550 nm Wellenlänge zeigen sich Signale, die vom Wasser und von natürlichen organischen Beimengungen herrühren. Die Entfernung wurde aus den Laufzeiten des Laserpulses und des Fluoreszenzlichts berechnet. Der Intensitätsverlauf über die Entfernung ergibt sich aus der entfernungsabhängigen Signalempfindlichkeit des Empfangsteleskops. Rechts: in 10 m Entfernung wurde Diethylphenylmalonat eingebracht, eine fluoreszierende Chemikalie, welche nicht wasserlöslich ist und zum Meeresboden absinkt.

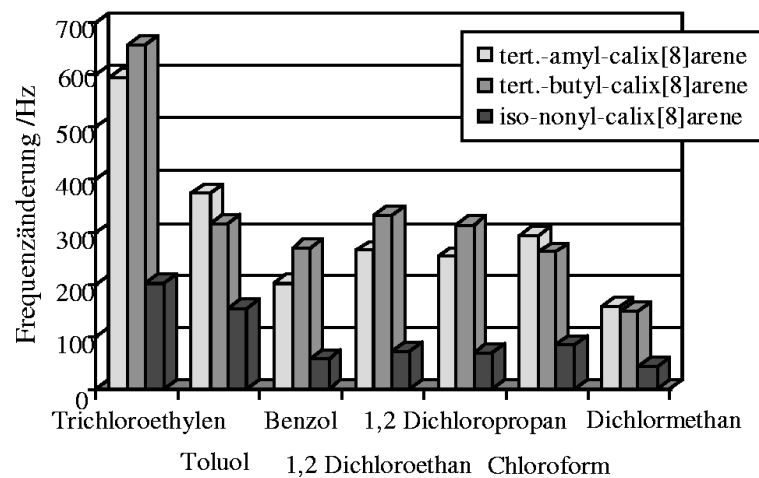
Zur genaueren Erfassung von Chemikalien am Meeresboden können mit dem Lidar auch Fluoreszenzspektren entfernter Objekte gemessen werden. Dies ist nützlich, wenn transparente Chemikalien am Meeresboden gesucht werden, die in Unterwasseraufnahmen unsichtbar sind: durch ihren fluorometrischen „Fingerabdruck“ können sie geortet werden.

## Chemische Sensoren

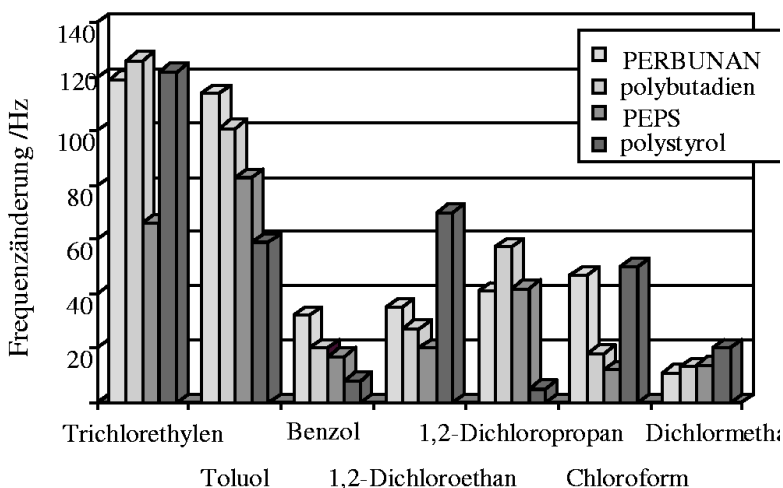
Neben den oben geschriebenen Fernerkundungssensoren, die eine Detektion von Chemikalien am Meeresboden über größere Distanz hinweg gestatten, werden auch Verfahren für einen Nachweis wasserlöslicher Stoffe benötigt. Für diesen Zweck stehen zwei Instrumente zur Verfügung: der Quarzmikrobalancesensor QCM sowie der Gaschromatograph und Massenspektrometer GC/MS.

Der von Prof. P. Hauptmann am Institut für Prozessmesstechnik und Elektronik der Universität Magdeburg zusammen mit Firma RST Rostock Raumfahrt und Umweltschutz entwickelte Quarzmikrobalancesensor QCM besteht aus einer Anordnung von acht Schwingquarzen, die mit Filmen aus unterschiedlichen Polymeren beschichtet sind und dem Wasser ausgesetzt werden. Gelöste Chemikalien setzen sich in selektiver Weise auf den Beschichtungen ab, wodurch sich die Schwingungsfrequenz der Quarze je nach Beschichtungstyp unterschiedlich und stoffspezifisch ändert.

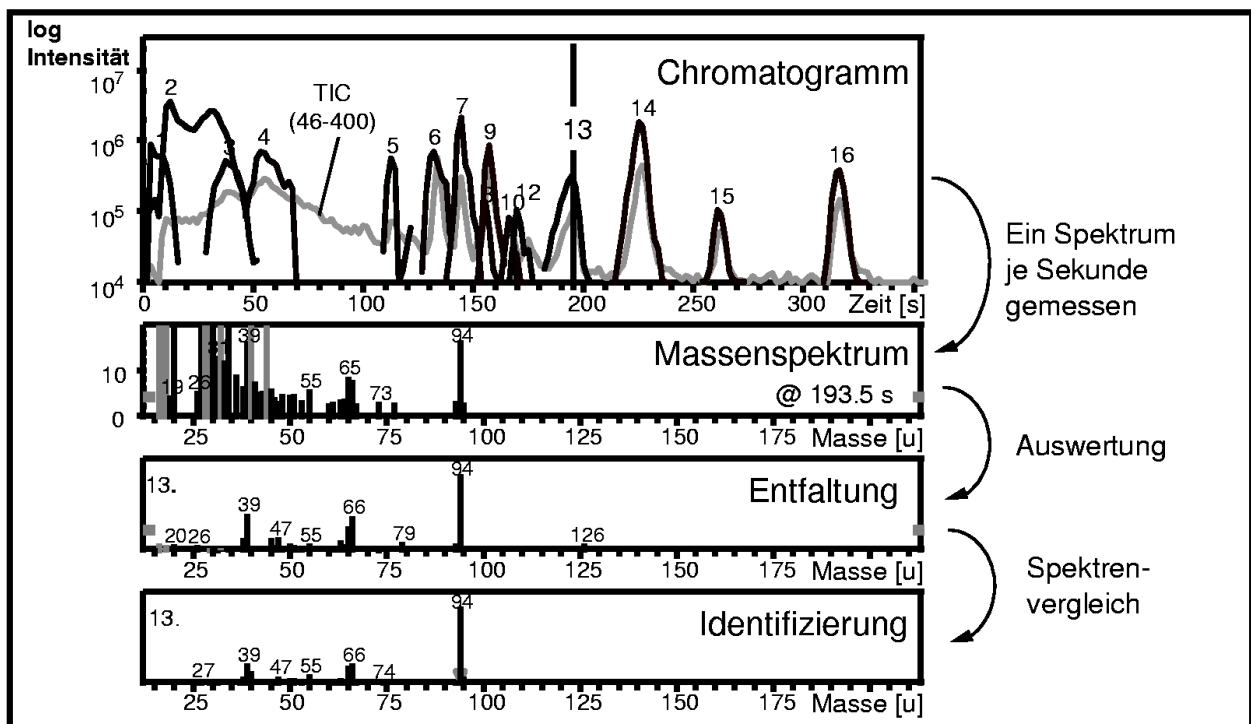
Durch statistische Auswerteverfahren sowie mit Hilfe eines Neuronalen Netzes werden die beobachteten Frequenzänderungen des Arrays ausgewertet und die gelösten Chemikalien nach Art und Konzentration bestimmt. Die untere Nachweisgrenze dieses Verfahrens liegt bei ca. 1 ppm.



*Frequenzänderung von Schwingquarzen mit Beschichtungen aus drei Calix(8)arenen (oben) und vier Polymeren (unten) bei Anwesenheit der unten angegebenen Chemikalien in Wasser mit Konzentrationen von jeweils 40 ppm. Das unterschiedliche Verhalten wird für die Bestimmung der Chemikalien nach Typ und Konzentration genutzt. (Messungen von Ralf Borngräber, Universität Magdeburg)*



Als zweiter Sensor für gelöste Chemikalien dient der von Prof. G. Matz an der Technischen Universität Hamburg-Harburg entwickelte Gaschromatograph und Massenspektrometer GC/MS. Seine Nachweisempfindlichkeit ist verglichen mit dem QCM - bei allerdings etwa 15fach größeren Volumenabmessungen - etwa drei Größenordnungen besser und reichen damit bis in die spurenanalytischen Anwendungen hinein. Die erste Stufe jedes Messzyklus besteht in der Extraktion der zu messenden Schadstoffe über eine Silikonmembran. Leichtflüchtige Substanzen passieren diese Membran, und schwerflüchtige Stoffe reichern sich in ihr an. Letztere werden nach dem Anreicherungsprozess durch Ausheizen wieder desorbiert. Das extrahierte Substanzgemisch wird dem Gaschromatographen zugeführt und dort in Substanzgruppen ähnlichen Diffusionsvermögens aufgetrennt. Schließlich wird die molekulare Massenverteilung der so separierten Gruppen im Massenspektrographen analysiert, und die vorliegenden Substanzen werden durch einen Vergleich mit Massenspektren von Schadstoffen, die in einer Datenbank abgelegt sind, identifiziert.



*Separation eines Substanzgemisches mit einem Gaschromatographen in Gruppen ähnlichen Diffusionsvermögens (oben), Massenbestimmung für die nach 193,5 s aus dem Gaschromatographen austretende Substanzgruppe in ihre Massenbestandteile (Mitte) und anschließende Identifizierung der Schadstoffe als schwerlösliche halogenierte Kohlenwasserstoffe. (Messungen von Gottfried Kibelka, Technische Universität Hamburg-Harburg)*

### Zukünftige Nutzung

Die von den Partnern des Verbundprojekts entwickelten Instrumente erfüllen im Rahmen der Einsatzstrategie des Systems sehr spezifische und aufeinander aufbauende Aufgaben. Der akustische Sensor erfüllt mit seiner großen Reichweite die Funktion, Chemikalien am Meeresboden großräumig zu lokalisieren; dies geschieht nachdem verlorengegangene Schiffsladung als Ursache einer Schadstoffeinleitung mit Hilfe des akustischen Sonar eines Trägerschiffs geortet worden ist. Der Zustand dieser Behälter und insbesondere der Austritt von Chemikalien wird mit dem lasergestützten Videographen untersucht. Die chemischen Sensoren erfassen wasserlösliche Substanzen bzw. die durch Meeresströmungen sich ausbildenden Lösungsfahnen schwerlöslicher Chemikalien.

Weitere über diese Aufgabe hinausgehende Anwendungen finden sich in der Untersuchung von Wracks und der Kontrolle von Seekabeln und Pipelines, die am Meeresboden verlegt sind. Auch für die Meeresforschung wird das Meßsystem nützliche Untersuchungen etwa in der Analyse der chemischen Eigenschaften des Meerwassers und der Bestimmung der Vegetation am Meeresboden erlauben. Nach seiner Fertigstellung wird das System auf dem in 1998 in Dienst gestellten Schadstoffunfallbekämpfungsschiff *Neuwerk* dauerhaft installiert werden, aber durch seine mobile Auslegung auch auf anderen Schiffen des Bundesverkehrsministeriums in der Nord- und Ostsee eingesetzt werden können.

August 1999

Weitere Informationen:

Dr. R. Reuter  
Universität Oldenburg  
D-26111 Oldenburg

email: [rainer.reuter@uni-oldenburg.de](mailto:rainer.reuter@uni-oldenburg.de)  
internet: <http://las.physik.uni-oldenburg.de>

