BEITRÄGE ZUR GEOLOGIE DER SCHWEIZ – HYDROLOGIE

NR. 28, TEIL I

Herausgegeben von der Hydrologischen Kommission
der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft

TRACERMETHODEN IN DER HYDROLOGIE

Tracer Techniques in Hydrology

Tagungsbericht des 4. SUWT – Internationale Fachtagung
über die Anwendung von Tracermethoden in der Hydrologie, Bern 1981

REDAKTION:

CHRISTIAN LEIBUNDGUT, ROLF WEINGARTNER

Kommissionsverlag: Geographischer Verlag Kümmerly + Frey, Bern 1982
Druck: Merkur AG, Langenthal

Titelaufnahme:

Tracermethoden in der Hydrologie: Tagungsbericht des 4. SUWT - Internationale Fachtagung über die Anwendung von Tracermethoden in der Hydrologie, Bern 1981 / Redaktion: Christian Leibundgut, Rolf Weingartner - Bern: Komm. Kümmerly & Frey, 1982. - 2 Teile (552 S.) - (Beiträge zur Geologie der Schweiz - Hydrologie; Nr. 28 I und Nr. 28 II)

VORWORT

VOM 28.9. BIS ZUM 3.10.1981 FÜHRTE DIE INTERNATIONALE ARBEITSGEMEINSCHAFT ZUR ANWENDUNG VON TRACERMETHODEN IN BERN IHRE VIERTE FACHTAGUNG DURCH. DABEI ÜBERNAHM DIE HYDROLOGISCHE KOMMISSION DER SCHWEIZERISCHEN NATURFORSCHENDEN GESELLSCHAFT DAS PATRONAT. SIE FREUT SICH NUN, DER INTERESSIERTEN FACHWELT DIE DORT GEHALTENEN REFERATE IN IHRER PUBLIKATIONSREIHE "BEITRÄGE ZUR GEOLOGIE DER SCHWEIZ - HYDROLOGIE", BÄNDE NR. 28/I UND 28/II, VORLEGEN ZU DÜRFEN. DENN DAMIT KANN SIE DIE NEUSTE ENTWICKLUNG AUF DEM GEBIET DER TRACERHYDROLOGIE -- ALSO DER METHODE DER VERWENDUNG VON UMWELTISOTOPEN UND MARKIERSTOFFEN IN OBER- UND UNTERIRDISCHEN GEWÄSSERN -- GLEICHSAM IN EINEM "STATE OF THE ART REPORT" DARSTELLEN UND DER HYDROLOGISCHEN FORSCHUNG EINEN DIENST ERWEISEN.

PROF. DR. D. VISCHER

PRÄSIDENT DER
HYDROLOGISCHEN KOMMISSION

VORWORT DER REDAKTION

Die vorliegende zweibändige Veröffentlichung ist die Sammlung der an der "Internationalen Fachtagung über die Anwendung von Tracermethoden in der Hydrologie" vom 28. September bis 3. Oktober 1981 in Bern gehaltenen Fachreferate. Die Teile 28 I und 28 II bilden inhaltlich eine Einheit. Die Aufteilung der Beiträge in zwei Teile erfolgte aus drucktechnischen Gründen.

Die Autoren zeichnen für die inhaltliche und formale Gestaltung verantwortlich. Soweit die Beiträge nicht druckfertig abgeliefert wurden, musste die Redaktion formale Aenderungen vornehmen. Die Schlussredaktion erfolgte im Geographischen Institut der Universität Bern durch das Redaktionsteam in Zusammenarbeit mit der Redaktionskommission. Die Seitenzahl eines Berichtes war auf zwölf Seiten limitiert. Wo diese Seitenzahl überschritten ist, werden die Mehrkosten von den Autoren übernommen.

Wir danken an dieser Stelle allen, die zur erfolgreichen Durchführung des Symposiums und dieser Publikation beigetragen haben. Neben den veranstaltenden Institutionen, den Abteilungen Gewässerkunde des Geographischen Instituts und Low-Level Counting und Nukleare Geophysik des Physikalischen Instituts der Universität Bern, ist die Internationale Arbeitsgruppe zur Anwendung von Tracermethoden in der Hydrologie besonders zu nennen. Der Hydrologischen Kommission der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft danken wir herzlich für die Publikationsmöglichkeit im Rahmen der "Beiträge zur Geologie der Schweiz - Hydrologie" und für den namhaften Kostenbeitrag. Ein besonderer Dank gilt auch den Kollegen der Redaktionskommission sowie dem Redaktionsteam für Reinschrift und Ueberarbeitung von Beiträgen. Herrn Prof. Dr. H. Moser danken wir für den originellen Rückblick auf die Entstehungsgeschichte der Tagung in Versform.

Ch. Leibundgut R. Weingartner P. Föhn

GESAMTINHALTSVERZEICHNIS

BAND NR. 28/I

Vorwort der Hydrologischen Kommission 3
Vorwort der Redaktion 4
Gesamtinhaltsverzeichnis 5
Patronat und Organisation des 4. SUWT 8
Redaktionskommission und -team 8

UEBERSICHT 9
SUMMARY 11

Begrüssungsansprache Prof. Dr. D. Vischer 13
Begrüssungsansprache Dekan Prof. Dr. E. Schumacher 17

EINLEITUNG

LEIBUNDGUT CH.: Stand und Entwicklung der Tracerhydrologie 23

ALLGEMEINE UND TECHNISCHE GRUNDLAGEN DER TRACERHYDROLOGIE

BEHRENS H.: Verfahren zum qualitativen und quantitativen Nachweis von nebeneinander vorliegenden Fluoreszenztracern 39
KäSS W.: Routinemässige Bestimmung von zwei Fluoreszenzfarbstoffen nebeneinander 51
ACKERMANN G., BUB F.P., HöTZL H.: Erfahrungen mit der Dünnschichtchromatographie beim Nachweis von Fluoreszenztracern 63
BEHRENS H., TEICHMANN G.: Neue Ergebnisse über den Lichteinfluss auf Fluoreszenztracer 69
ZUPAN M.: Einfluss der Wasserverschmutzung an der Zerstörung der Fluoreszenztracer 79
FOURNEAUX J.C., ROCHAT J.: Essais "in situ" de quatre traceurs fluorescents 91
SMART P.L.: A review of the toxicity of 12 fluorescent dyes used for water tracing 101
LAIDLAW I.M.S., SMART P.L.: An evaluation of some orange fluorescent dyes 113
LEIBUNDGUT CH., WERNLI H.R.: Zur Frage der Einspeisemengenberechnung für Fluoreszenztracer 119
KäSS W.: Fluoreszierende Sporen als Markierungsmittel 131
CRAMER K.: Die Notwendigkeit der Dokumentation von Tracerversuchen 135
KäSS W.: Ein Verfahren zur Datenerfassung von Markierversuchen 143

ANWENDUNGEN IM KARSTWASSER

OEZIS U., YURTSEVER Y.: An outlook on tracer applications in karst hydrology of Turkey 149
DOUNAS A., KALLERGIS C., MORFIS A., PAGOUNIS M., ZOJER H.: Die Ergebnisse eines Markierungsversuches im östlichen Kopais-Becken Griechenland 161
HABIC P., GOSPODARIC R.: Tracerhydrologische Untersuchungen im Karst von Slowenien (NW Jugoslawien) 169

QUINLAN J.F.: Groundwater basin delineation with dye-tracing, potentiometric surface mapping, and cave mapping, Mammoth Cave Region, Kentucky, U.S.A. 177
SMART C.C., FORD D.C.: Quantitative dye tracing in a glacierised alpine karst 191
DROGUE C., RAZACK M., GIRONA J.-M.: Natural tracers and hydrodynamics of karstic aquifers: a sample application for pumping tests interpretation 201
MOESCHLER P., MüLLER I., SCHOTTERER U., SIEGENTHALER U.: Les organismes vivants, indicateurs naturels dans l'hydrodynamique du karst, confrontés aux données isotopiques, chimiques et bactériologiques, lors d'une crue de la source de l'Areuse (Jura Neuchâtelois, Suisse) 213
RANK D., SPENDLINGWIMMER R., NUSSBAUMER W., PAPESCH W., RAJNER V.: Isotopenhydrologische Untersuchungen am Beispiel der Erlauf-Quellen 225

BAND NR. 28/II

Vorwort 239
Inhaltsverzeichnis 241

ANWENDUNGEN IM PORENGRUNDWASSER

KLOTZ D.: Verhalten hydrologischer Tracer in ausgewählten fluvioglazialen Kiesen, Hangschutt-Kiesen und tertiären Kies-Sanden aus Bayern 245
PREKA N., AVDAGIC I., LIPOLD N., KURPJEL B.: Stream pollution as a tracer for groundwater studies 257
ORTLAM D.: Ein Pollution-Tracer-Verfahren im Bereich der Weser bei Bremen 269
DROST W.: Zur geostatistischen Auswertung der Ergebnisse von Einbohrlochmessungen 275
LUFT G., MORGENSCHWEIS G.: Ermittlung von Abstandsgeschwindigkeit, hydraulischer Leitfähigkeit und Dispersionskoeffizient aus Markierungsversuchen in kiesigen und schluffigen Aquiferen 283
HOEHN E., ROBERTS P.V.: Tracer test interpretation in radially divergent groundwater flow 297
BRAUNS J., HÖTZL H.: Kombinierte Pump- und Markierungsversuche zur Dimensionierung von Schutzzonen 309
BATSCHE H.: Der Einfluss der Randbedingungen, insbesondere des Pumprhythmus in den Brunnen, auf das Ergebnis eines Markierungsversuches 321
KANZ W.: Zur Bestimmung der Grundwasserlaufzeiten in der Umgebung von Förderanlagen 335
DROST W., HOFREITER G., KLOTZ D.: Auswertung von Tracerversuchen im Bereich alpiner Quellen unter Berücksichtigung der hydrodynamischen Dispersion 345
BERGMANN H., STICHLER W.: Mehrjährige Isotopenmessungen zur hydrologischen Beurteilung der Tibelquelle (Kärnten) 353

ANWENDUNGEN IM KLUFTGRUNDWASSER

BALDERER W.: Die Bedeutung der ^{14}C und ^{13}C-Bestimmungen an der Funtenenquelle hinsichtlich der Interpretation von Bestimmungen an Tiefengrundwässern 367

HÖTZL H., METZLER F., ROTHENGATTER P.: Die Kluftmarkierung - Eine Anwendung der Markierungstechnik zur Ermittlung von Durchlässigkeitseigenschaften klüftiger Gesteine 381

GRABCZAK J., ZUBER A., MALOSZEWSKI P., ROZANSKI K., WEISS W., SLIWKA I.: New mathematical models for the interpretation of environmental tracers in groundwaters and the combined use of Tritium, C-14, Kr-85, He-3 and Freon-11 for groundwater studies 395

GOLDBRUNNER J.E., RAMSPACHER P., ZOJER H., ZÖTL J.G., MOSER H., RAUERT W., STICHLER W.: Die Anwendung natürlicher und künstlicher Tracer in einem hochalpinen Magnesitbergbau 407

ACKERMANN G., BLINDE A., FABIAN E., HÖTZL H.: Anwendung der Markierungstechnik zur Untersuchung der Entwässerungsfunktion eines Erzganges 423

SCHOTTERER U., FELBER H.U., LEIBUNDGUT CH.: Tritium and Oxygen-18 as natural tracers in the complex hydrology of the alpine basin of Grindelwald (Switzerland) 435

ANWENDUNGEN IN FLIESSGEWÄSSERN

FISCHER M.: Abflussmessungen mit Tracern nach dem Verdünnungsverfahren 447

MARTINEC J., SCHOTTERER U., SIEGENTHALER U.: Bestimmung des Grundwasseranteils im Schnee- und Regenabfluss im schweizerischen Einzugsgebiet Dischma 459

GÜNTHERT W., BEHRENS H.: Messung des physikalischen Sauerstoffeintrages in Fliessgewässern mit Tracern - Verfahren und Anwendungsbeispiele 471

ERGENZINGER P.: Ueber den Einsatz von Magnettracern zur Messung des Grobgeschiebetransportes 483

ANWENDUNGEN IN SEEN UND GLETSCHERN

HIRSIG P., LEIBUNDGUT CH., NYDEGGER P.: The present situation regarding the use of fluorescent tracers in limnology 495

SIEGENTHALER U.: Studium von Seedurchmischung und Flusseinschichtung im Bielersee mit Hilfe von $^{18}O/^{16}O$-Messungen 511

COLLINS D.N.: Flow-routing of meltwater in an alpine glacier as indicated by dye tracer tests 523

ASCHWANDEN H., LEIBUNDGUT CH.: Die Markierung der Wasser des Gornerseeausbruches mit drei Fluoreszenztracern 535

ANSTELLE EINES RÜCKBLICKS ... 551

PATRONAT UND ORGANISATION DES 4. SUWT

Patronat:

HYDROLOGISCHE KOMMISSION DER SCHWEIZERISCHEN NATURFORSCHENDEN GESELLSCHAFT

Prof. Dr. D. Vischer, Zürich, Präsident
Prof. Dr. A. Burger, Neuchâtel, Vizepräsident
Dr. P. Föhn, Davos, Sekretär

Organisation:

Schweizerischer Organisationsausschuss:

Dr. Ch. Leibundgut, Bern, Vorsitz/Tagungsleiter
Prof. Dr. A. Bögli, Zürich
Prof. Dr. A. Burger, Neuchâtel
Dr. U. Siegenthaler, Bern

INTERNATIONALE ARBEITSGEMEINSCHAFT ZUR ANWENDUNG VON TRACERMETHODEN IN DER HYDROLOGIE

Dr. F. Bauer) Bundesanstalt für Wasserhaushalt von Karstgebieten,
Ing.W. Perlega) Wien

H. Behrens) Institut für Radiohydrometrie der Gesellschaft für
Prof. Dr. H. Moser) Strahlen- und Umweltforschung, Neuherberg bei
W. Stichler) München

Prof. Dr. A. Bögli, Geographisches Institut der Universität Zürich

Dr. H. Dombrowski, Freiburg i.Br.

Dr. R. Gospodarič, Inštitut zu raziskovanje krasa, Postojna

Prof. Dr. H. Hötzl)
Prof. Dr. V. Maurin) Geologisches Institut der Universität Karlsruhe

Prof. Dr. F. Hribar)
Dr. M. Zupan) Hidrometeorološki zavod SRS, Ljubljana

Dr. W. Käss, Geologisches Landesamt Baden-Württemberg, Freiburg i.Br.

Dr. Ch. Leibundgut, Geographisches Institut der Universität Bern
(Vorsitz 1976 - 1981)

Dr. I. Müller, Centre d'Hydrogéologie, Université de Neuchâtel

Ing. V. Rajner) Geotechnisches Institut der Bundesversuchs- und
Dr. D. Rank) Forschungsanstalt Arsenal, Wien

Dr. P. Ramspacher)
Dr. H. Zojer) Institut für Geothermie und Hydrogeologie am
(Vorsitz ab 1982)) Forschungszentrum Graz
Prof. Dr. J. Zötl)

U. Schotterer)
Dr. U. Siegenthaler) Physikalisches Institut der Universität Bern

REDAKTIONSKOMMISSION UND -TEAM

Redaktionskommission:

Dr. Ch. Leibundgut, Bern
Dr. P. Föhn, Davos
Prof. Dr. H. Hötzl, Karlsruhe
Dr. U. Siegenthaler, Bern

Redaktionsteam:

Rolf Weingartner, dipl. Geograph
Dr. Christian Leibundgut
Vilma Baumann
Hugo Aschwanden, dipl. Geograph

UEBERSICHT

Die beiden Teilbände "Tracermethoden in der Hydrologie" geben die auf der Internationalen Fachtagung über die Anwendung von Markierstoffen in Bern gehaltenen Referate wieder. Der Tracerhydrologie kommt heute in der Wasserforschung steigende Bedeutung zu. Grundlage der Methode bildet der Einsatz von künstlichen Markierstoffen und die Nutzung der natürlichen Umweltisotope als Tracer.

Diese Fachtagung ist die vierte dieser Art. Nach der ersten "Tracertagung" in Graz/A 1966 folgten 1972 eine in Freiburg i.Br./BRD und 1976 eine weitere in Ljubljana-Bled/Y. Träger dieser tracerhydrologischen Forschungsarbeiten ist die "Internationale Arbeitsgruppe zur Anwendung von Tracermethoden in der Hydrologie".
Das 4. Symposium, dessen Vorbereitung bereits 1977 begann und in dessen Rahmen von 1978-1980 drei kombinierte Tracer-Grossversuche in der Schweiz durchgeführt wurden, soll hier nicht als Ganzes wiedergegeben werden. Die erwähnten Tracerversuche sind bereits in den "Steirischen Beiträgen zur Hydrogeologie" (Jahrgänge 1980 und 1981) veröffentlicht worden.

Die Fachbeiträge geben einen Ueberblick zum aktuellen Stand der Tracermethodik. Im besondern vermitteln sie auch einen Einblick in die neusten Arbeitsgebiete dieser hydrologischen Methode. Sie weisen einen methodischen, teils mehr einen regionalen Schwerpunkt auf, wobei der hydrologische Anwendungsaspekt im Vordergrund steht. Als Uebersichtshilfe verweisen wir auf die in den Beiträgen wechselweise englisch, bzw. deutsch, vorgeschalteten "abstracts" und die kurzen "statements" vor jedem Kapitel mit spezifischen Erläuterungen zu den jeweils nachfolgenden Beiträgen.

In der Einleitung wird der aktuelle Stand und die Entwicklung der Tracerhydrologie in geraffter Form dargestellt. Dieser Beitrag vermittelt zudem auch eine weitergehende Uebersicht zu den an der Tagung behandelten Themengruppen und versucht, die Tendenzen der zukünftigen Forschungsrichtungen in der Tracerhydrologie aufzuzeigen.
Im ersten Kapitel, das "Allgemeine und technische Grundlagen der Tracerhydrologie" behandelt, werden ausschliesslich Beiträge aus der Gruppe der Fluoreszenztracer vorgestellt, soweit sie sich mit

den Eigenschaften der Tracer und ihren Nachweis befassen. Die Dominanz der Beiträge, die sich mit Fluoreszenzstoffen befassen, belegt die momentane Vorrangstellung dieser Tracer innerhalb der künstlichen Markierstoffe. Dabei werden in einzelnen Beiträgen auch einschränkende Randbedingungen ausführlich behandelt.
Die "Anwendungen im Karstwasser" können als klassischer Bereich der Tracerhydrologie mit weit fortgeschrittener Methodik bezeichnet werden. Da über die einzelnen Verfahren bereits früher verschiedentlich berichtet wurde, standen diesmal Themen mit regionalem Gesichtspunkt im Vordergrund.

Mit elf Beiträgen sind die "Anwendungen im Porengrundwasser" stark vertreten. Die dominante Rolle dieser Grundwasserleiter für die Wasserversorgung bei zunehmender Verknappung der Ressource Wasser mögen mit ein Grund sein für die intensiven Untersuchungen zur Methodik in diesem Bereich. Daneben darf nicht übersehen werden, dass hydrodynamische Berechnungen heute überhaupt erst in einem einigermassen homogenen Grundwasserleiter möglich sind.
Dies ist in inhomogenen und anisotropen Grundwasserleitern wie den klüftigen Festgesteinen nicht gleich, wie die Arbeiten zu "Anwendungen im Kluftgrundwasser" zeigen. Hier erwartet die Tracerhydrologen ein weiteres Betätigungsfeld, insbesondere Grundlagenarbeit zu Durchlässigkeit und Abflussverhalten.

Im weitern werden neuere Anwendungsgebiete der Tracerhydrologie vorgestellt, welche über den Grundwasserbereich hinausgehen. Die vier Beiträge zu den "Anwendungen in Fliessgewässern" vermitteln einen Einblick in die Vielfalt der Einsatzmöglichkeiten. Speziell die mittels der Isotopenhydrologie vorgenommene Komponententrennung des Abflusses verspricht weitere hydrologisch hochinteressante Perspektiven.
Die Beiträge "Anwendungen in Seen" zeigen die Möglichkeiten auf, mittels Tracermethoden die Erkenntnisse in der Strömungsforschung stehender Gewässer zu erweitern. Die Berichte zu den "Anwendungen in Gletschern" sollen beispielhaft den tracerhydrologischen Beitrag zum Verständnis des Abflussverhaltens aus Gletschern darstellen. Diese abschliessenden Berichte unterstreichen die Bedeutung der Tracertechniken im Gesamtbereich der Hydrologie.

Ch. Leibundgut

SUMMARY

This publication is a collection of the papers presented at the International Symposium on Tracer Techniques in Hydrology, held September 28 to October 3, 1981, in Berne. The application of tracers has become a tool of increasing importance in hydrology. Its basis are the use of artificial tracers and the utilization of environmental isotopes as tracers.

This is the fourth Symposium of its kind. The first Tracer Symposium in Graz (Austria) in 1966 was followed by meetings in Freiburg i.Br. (F.R.G.), 1972, and in Ljubljana/Bled (Yougoslavia), 1976. The symposia have been organized by the International Working Group for the Application of Tracer Techniques in Hydrology.

The preparation for the Symposium began already in 1977, and in the period 1978-80, three combined large-scale tracer experiments were carried out in Switzerland. The results of these tracer experiments were published in "Steirische Beiträge zur Hydrogeologie" (vol. 1980 and 1981) and are therefore not presented here.

The symposium papers give a survey of the present status of the hydrological methodology. In particular, they also illustrate the most recent fields of application. They partly emphasize regional aspects, partly they have a more methodological character; in general, the studies aim at the hydrological applications. The papers are arranged into several chapters which are introduced by short statements in german and in english. Each paper has a short abstract, again in german and in english. In this way, also the reader not familiar with the german language should be able to follow the main arguments of the contributions.

The introductory paper presents a brief survey of the state of the art in tracer hydrology, especially with respect to the subjects discussed at the Symposium, and it tries to delineate some present and future tendencies of research.

The first chapter on "Basic methodology" mainly contains papers on properties and detection of fluorescent tracers, reflecting the fact that these are at present the preferred artificial tracers. "Applications in karst" are a classical domain of tracer hydrology with an advanced methodology. Since technical problems had pre-

viously often been discussed, mainly regional aspects were dealt with at this meeting.

"Applications in porous aquifers" include 11 papers. Efforts in this field are promoted by the still growing importance of porous aquifers for public water supply. Furthermore, hydrodynamic calculations can at present be performed essentially only in more or less homogeneous aquifers.

The situation is different in inhomogeneous aquifers, as demonstrated by the contributions to "Applications in jointed rocks". Here, the field is open for fundamental work on subjects like permeability or discharge characteristics.

Furthermore, new domains for tracer studies, beyond applications in groundwater, are presented. Four papers demonstrate the variety of possible information to be obtained by "Applications in rivers". Especially the separation of runoff components by means of environmental isotopes promises further insight into basic hydrologic processes.

"Applications in lakes" illustrate the possibilities for studying circulation and currents in lakes by means of tracers. "Applications in glaciers" give examples of the use of tracers for studying runoff phenomena from glaciers. Thus, these concluding contributions demonstrate that tracer techniques can provide valuable information in the whole field of hydrology.

Ch. Leibundgut

Begrüssungsansprache durch Prof. D. Vischer

Ich begrüsse Sie namens der Hydrologischen Kommission der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft -- das ist die Schweizerische Akademie der Naturwissenschaften -- und erlaube mir zwei Einführungsworte:

Zuerst ein Wort zur Tracermethode

Ich habe einen ganz flüchtigen Blick in die Geschichte der Tracermethode getan und bin dabei zum Schluss gelangt, dass diese Methode wohl zu den ältesten aller hydrologischen Methoden gehört. Schon der erste Mensch -- und dabei braucht man nicht unbedingt an Adam und Eva zu denken, sondern beispielsweise an einen Höhlenbewohner in der Nähe von Bern -- stand am Ufer eines Flusses oder Sees und beobachtete dort die Strömung. Und zwar beobachtete er sie anhand von Treibzeug -- also einem Umweltisotop (Isotop im ureigentlichen Sinne) -- um aus dessen Bewegung auf die Strömung zu schliessen. Wenn solches Treibzeug fehlte, so warf er ein Blatt oder ein Stück Holz ins Wasser, um dieses im Sinne der Tracerhydrologie zu kennzeichnen.

Dabei ahnte dieser erste Mensch mehr, als er es wusste, dass sich kleines Treibzeug etwa gleich schnell wie das treibende Wasser bewegt; dass es gegenüber diesem also keinen Schlupf aufweist. Sein gesunder Menschenverstand sagte ihm, dass er die Strömung nicht mit Steinen markieren kann, weil diese absinken und liegen bleiben oder höchstens als Geschiebe weiterrollen. Ebenso war ihm bekannt, dass Fische kein Umweltisotop darstellen, denn nur tote Fische schwimmen mit dem Strom, die lebenden führen gegenüber diesem kräftige Eigenbewegungen aus und schlagen nicht dieselben Bahnen ein. Folglich bevorzugte der erste Mensch für seine Beobachtungen vorwiegend Treibzeug in Form von totem Material, das vom Wasser wie die Wasserteilchen selbst bewegt wird.

Dieses "primitive" Vorgehen hat sich eigentlich bis heute erhalten. Man kann deshalb sagen, dass schon der erste Mensch die wesentlichsten Probleme der Tracermethode kannte,nämlich diejenigen

- der Wahl eines geeigneten Tracers

- der Beobachtung des Tracers in Zeit und Raum
- der Inbezugsetzung des Tracers zum Wasser.

Oder anders ausgedrückt, er kannte bereits die Probleme der Tracerwahl, der Tracerortung und der Tracerinterpretation.

Seit diesem ersten Menschen hat sich die Technik der Tracerhydrologie selbstverständlich stark entwickelt. Die heutige Fachtagung legt davon ja ein beredtes Zeugnis ab. Das Prinzip ist zwar in etwa dasselbe geblieben, die Verwirklichung hat sich aber erheblich verfeinert, das Anwendungsgebiet gewaltig erweitert.

Und jetzt noch ein Wort zu Ihnen, den Tracerhydrologen

So wie die geschilderte Tätigkeit des ersten Menschen einleuchtet, so leuchtet auch Ihre Tätigkeit als Tracerhydrologen ein. Diese Tätigkeit ist irgendwie ursprünglich und darum verständlich und sympathisch.

Von grosser Bedeutung erscheint mir, dass die Tracermethoden Beobachtungen in der Natur ermöglichen. Denn solche Beobachtungen sind in der heutigen Hydrologie bitter nötig. Zu lange wurden die Naturmessungen in der Hydrologie vernachlässigt. Die letzten 20 Jahre der hydrologischen Forschung waren dadurch gekennzeichnet, dass die mathematische Modellierung der Prozesse stark gefördert wurde, während die Naturbeobachtung etwas ins Hintertreffen geriet. Dabei wurden viele sophistische Computerprogramme entwickelt, um Zusammenhänge zu simulieren, die man noch gar nicht richtig versteht. Zu viele Ergebnisse wurden deshalb in den letzten Jahren in Umlauf gesetzt, die zwar auf akribischem Rechnen beruhen, aber auf höchst dubiosen Daten basieren.

Man kann heute geradezu zwei Typen von Hydrologen unterscheiden, nämlich die "trockenen" und die "nassen": Die "trockenen" Hydrologen sind diejenigen, die ihre hydrologischen Arbeiten vorwiegend im Büro und im Computerraum leisten. Sie scheinen es kaum nötig zu haben, die Natur zu beobachten. Es handelt sich gleichsam um eine Neuausgabe von Schreibstubengelehrten, die sich im Trockenen aufhalten -- denn im Computerraum muss die Luft ja trocken sein -- und sich den Unbillen der Witterung nicht aussetzen.

Die "nassen" Hydrologen hingegen gehen ins Feld, um die Natur zu beobachten und bestimmte Ereignisse dort zu messen. Sie haben sich die dornenvolle Aufgabe gestellt, die verwickelten Zusammenhänge im Wasserkreislauf "in situ" zu erforschen. Dabei können sie keine billigen Erfolge erzielen, weil die Parameter zahlreich und schwierig zu erfassen sind. Auch benötigen sie -- weil der hydrologische Zyklus ein Jahr beträgt und statistische Aussagen oft aufgrund von langjährigen Beobachtungen gemacht werden müssen -- viel Zeit. Bei diesen Arbeiten ist es nicht zu vermeiden, dass die Hydrologen auch einmal regennass werden, im Schnee stehen, ins Wasser fallen usw.

Die meisten Tracerhydrologen gehören nun eindeutig zu den "nassen" Hydrologen. Und dazu möchte ich Sie beglückwünschen. Denn meine Sympathien stehen eindeutig auf der Seite der "nassen"Hydrologen. Und ich bin fest überzeugt, dass die Zukunft der Hydrologie den "nassen" und nicht den "trockenen" Hydrologen gehören wird !

Begrüssungsansprache durch Dekan Prof. E. Schumacher

It is my privilege to bring you the greetings of the Science Faculty of the University of Berne. Our Geography Department is very active in several different fields. This is, therefore, the second international meeting in two weeks, that I have the honour to open in this lecture hall. As a consequence I was forced to invent a new set of opening remarks.

In leafing through your conference programme I got impressed by the breadth of the methodology to trace stagnant and moving water above and below the surface of this planet. It seems to me to reflect the former width of horizon when geographers left for exploring unknown continents. The scout of yesterday has become a tracer today. Webster's New Collegiate Dictionary defines a tracer as

> "A person engaged (expecially in the express or railroad service) in tracing lost articles."

This seems to me a slightly odd description. If I compare it with what your programme implicitly suggests, a tracer is very often itself the article which gets lost.

One topic to be discussed is therefore: How does one recover a lost tracer? I should like to tell you one or two simple tricks applied to fluorescing dyes which are known among chemists. Fluorescence of a dye molecule is the transformation of an absorbed photon into an emitted photon. Since this process has a very small probability to lead back to the same state the molecule has had before excitation, there is always an energy loss involved. Hence, the emitted photon has a longer wavelength than the absorbed one. Most dyes or coloured objects do not fluoresce inspite of the fact that their colour is produced by selective light absorption and reflection. What makes a good fluorescer? In addition to being a good absorber at same wavelength it must have a rigid molecular structure. Since the nuclei in the molecules move permanently with their characteristic

thermal vibrations, we can dramatically enhance the fluoresce quantum yield by cooling them. At liquid nitrogen temperature Rhodamin B fluoresces at least ten times brighter than at room temperature. Tinopal is a very weak fluorescer in water solution and seems to be of marginal utility to you. However, if you make a 1:1 dilution of your water sample with Glycerol you get a 60fold increase of the fluorescence and the lost tracer shines brightly (Fig. 1).

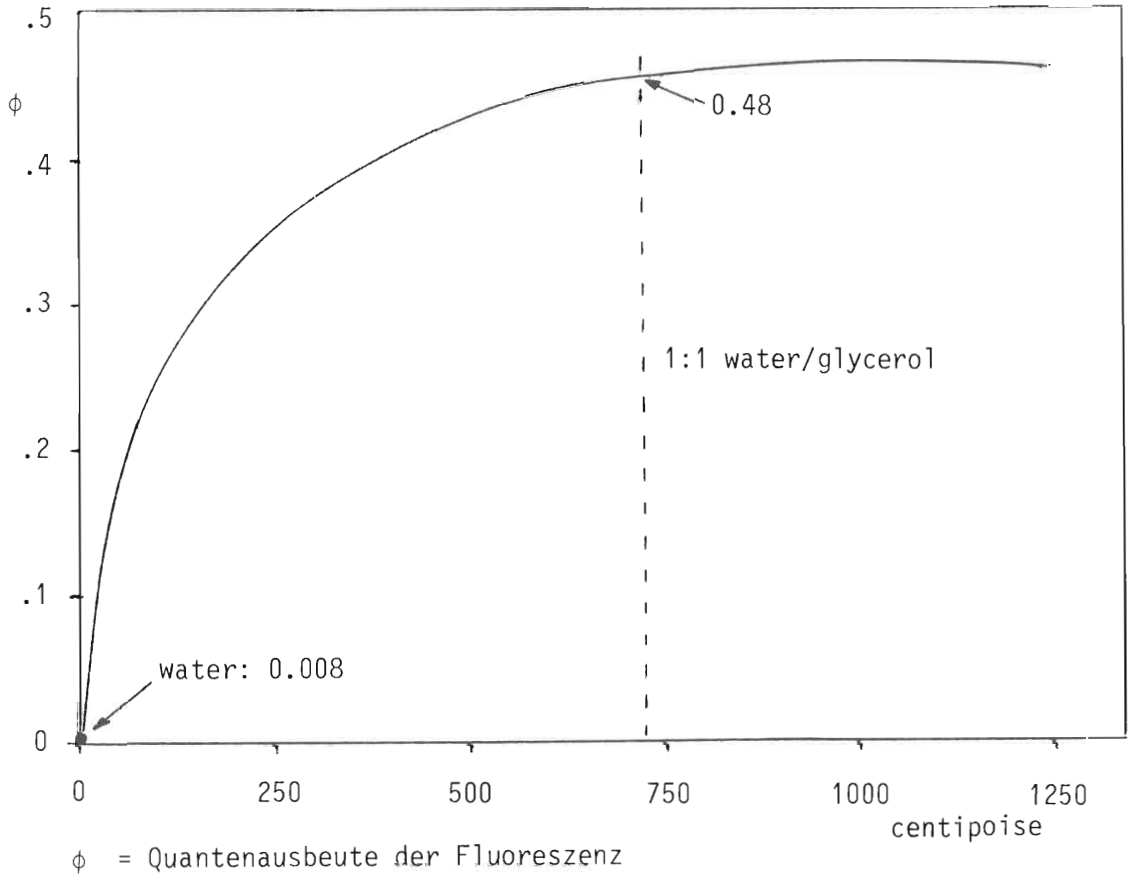


Fig. 1: Fluorescence quantum efficiency of Tinopal as a function of Glycerol concentration in water

Glycerol is a viscous fluid which prevents the Tinopal molecule to twist and dissipate its excitation energy as heat (Fig. 2). Hence, it is forced to get rid of it by fluorescence. This has been investigated by Dr. G. Calzaferri and H. Hugger in my laboratory. Incidentally, Tinopal fluoresces very strongly on

textile fibres where it is rigidly fixed.

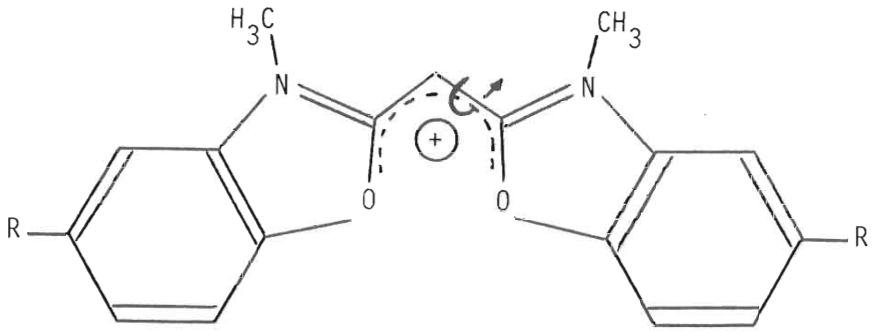


Fig. 2: Chemical formula of a Tinopal-type fluorescer (Tinopal is a registered trade name of CIBA-GEIGY AG)

With this knowlegde at hand, most fluorescers of the chemical industry can be detected 10 to 100 times more efficiently than by straightforward fluorometry of the untreated samples. This is true for all the most popular tracers used in our work. It seems to me feasible, therefore, to engage less than 10% of the usual tracer amount to reach the same results. This would save us in the future the ugly sight of one kilometer bright green Aare river winding itself through a horrified city a few years ago. Tons of dye must have been dumped into that splendidly pure water. I believe that none of you here has been involved in that mischief.

Personally I prefer the isotopic tracers and remember joyfully the collaboration with Prof. Hans Oeschger when we enriched the Greenland samples electrolytically to render the tritium contents measurable. This was 20 years ago and since then the physicists have gained a factor 100 to 1000 in the sensitivity of the low-level counting devices. So they don't need chemists any more. However, not all the problems you will be discussing can be solved by natural tracers. There is still need for a harmless, extremely sensitive tracer which can be added to an aquifer at an arbitrary location and time. It must be a true tracer for water: It must not be absorbed and selectively eluted in a

chromotography-like fashion with timelag from the walls and particles of the aqueduct.

I believe that there exist many yet unexplored modern analytical tools which have now reached single atom detection sensitivity. They could be investigated in an interdisciplinary effort, should your present tools fail in a certain task.

I wish you success in your deliberations.

Literatur

CALZAFERRI G., GUGGER H., LEUTWYLER S., 1976: Einfluss intramolekularer Bewegungen auf die Fluoreszenzquantenausbeute. Helvetica chimica acta, Jahrg. 59: 1969-1987.

E I N L E I T U N G

BEITRAEGE ZUR GEOLOGIE DER SCHWEIZ - HYDROLOGIE	Bd. 28 I	S. 23 - 35	Bern, 1982

STAND UND ENTWICKLUNG DER TRACERHYDROLOGIE

Christian Leibundgut, Bern

Geographisches Institut der Universität Bern/CH

Abstract: Tracer hydrology is understood as a generic term for the parts of isotope-hydrology and the tracer techniques. This contribution gives a survey of the actual state of the methodology and the available tracers with their suitability. The development of the methodology to its actual state as well as the idea of the future development is presented in detail.
New findings about the movement, the distribution and the dispersion of water can be expected from the systematical combination of the different techniques in tracer-hydrology.

EINLEITUNG UND BEGRIFFE

Tracerhydrologie ist eine von zahlreichen Messmethoden in der Hydrologie. Sie erlaubt einen direkten Einblick in die Bewegungs-, Verteilungs- und Ausbreitungsvorgänge des Grund- und Oberflächenwassers. Dadurch erhält die Tracerhydrologie eine besondere Stellung in Wasserforschung und angewandter Hydrologie. Obgleich diese Stellung erst in den letzten zwanzig Jahren ausgebaut wurde, liegen die ersten Einsätze von künstlichen Markierstoffen schon über hundert Jahre zurück. Die Möglichkeit, auf diese Weise Einblicke in verborgene Abschnitte des Wasserkreislaufes zu erhalten, wurde immer wieder genutzt. Aber erst die grossartige Ent-

wicklung der Messtechnik in neuerer Zeit ermöglichte den Durchbruch der Tracerhydrologie zur modernen naturwissenschaftlichen Untersuchungsmethode. Mit diesem Beitrag soll versucht werden, dazu einen Ueberblick zu geben.

Tracer ist der Fachausdruck, der in der angelsächsischen Fachliteratur für alle Markiersubstanzen verwendet wird. In der Folge setzte sich in der hydrologischen Fachsprache anstelle der Begriffe wie Markierstoffe immer mehr der Begriff "Tracer" durch. Da auch die Isotopen-Fachsprache häufig den Begriff "Tracer" verwendet, hat sich schliesslich der Ueberbegriff "Tracerhydrologie" herausgebildet. Als geeigneten Oberbegriff für die Arbeitsgebiete der Isotopenhydrologie und der Anwendung künstlicher Markierstoffe möchten wir ihn zur weiteren einheitlichen Verwendung empfehlen. Geeignet umsomehr, weil sich heute die kombinierte Anwendung von Isotopen- und Markierverfahren stärker denn je aufdrängt.

Grundlage der Methode bildet somit einerseits der schon länger praktizierte Einsatz von künstlichen Markierstoffen, welche dem Wasserkreislauf künstlich zugeführt werden und andererseits die Nutzung der natürlichen Umweltisotope als Tracer (Tab. 1).

Tab. 1: Tracerhydrologie. Mit dieser hydrologischen Methode werden einerseits in der Natur vorkommende Umweltisotope als Tracer genutzt und andererseits dem Wasserkreislauf künstlich zugeführte Markierstoffe als Tracer eingesetzt. / With this hydrological method environmental natural isotopes are used and artificial substances which have been intentionally brought into the water circle are applied.

Nutzung von natürlichen Tracern	Anwendung von künstlichen Tracern
Umweltisotope (environmental isotopes) stabile radioaktive Beispiele: Deuterium Tritium	grundsätzlich als Markierstoffe geeignet Beispiele: radioaktive Brom-82 aktivierbare Indium Salze Kochsalz Fluoreszenzfarbstoffe Uranin Triftstoffe Lycopodium-Sporen
Isotopenhydrologie	Markierverfahren

Da die Tracerhydrologie von der Methode her definiert ist, ist sie ein typisch interdisziplinäres Arbeitsfeld. Spezialisten der verschiedenen Fachrichtungen müssen während der Versuche von der Vorbereitung über die Durchführung bis zur Interpretation der Messdaten eng zusammenarbeiten. Gerade der interdisziplinäre Charakter der Tracerhydrologie trägt in sich aber auch die Tendenz des Auseinanderstrebens ins Spezialistentum. Die Einführung neuer Tracermethoden muss daher stets unter dem Aspekt der Ergänzung und Erweiterung des bestehenden Methodenbündels gesehen werden und nicht etwa unter demjenigen der Konkurrenz. Die Isotopenverfahren, die sich mit der sogenannten "Isotopenhydrologie" da und dort als selbständiger Zweig der Hydrologie etabliert haben, werden hier als Teil der eben definierten "Tracerhydrologie" gesehen und behandelt.

UEBERSICHT ZU TRACERN UND DEREN ANWENDUNGSGEBIETE

Dem Tracerhydrologen steht heute eine Anzahl verschiedener Tracer zur Verfügung. An die Gruppe der Markierstoffe werden recht hohe Anforderungen gestellt. Sie sollen im besonderen gesundheitlich unbedenklich sein, konservativ und in kleinsten Spuren noch eindeutig messbar. Anforderungen und Eignung der hydrologischen Tracer sind in der Literatur bereits ausführlich behandelt (ZÖTL J., 1967; WILSON J.F., 1968; LEIBUNDGUT Ch., 1974; div. Autoren, 1976; MOSER H., 1980).

In der Tabelle 2 ist eine Auswahl der heute hauptsächlich verwendeten Tracer zusammengestellt.

Die Fragestellungen, die heute mit Tracermethoden angegangen werden, sind entsprechend den Anwendungsgebieten der modernen Tracerhydrologie mannigfach (Tab. 3). Sie betreffen sowohl das Arbeitsfeld der hydrologischen Grundlagenforschung als auch jenes der angewandten Hydrologie. Vom ersten Tracer-Einsatz im Karst im vorigen Jahrhundert haben sich die Tracermethoden über die verschiedenen Grundwasserarten, den Fliessgewässern, den Gletschern bis jüngst in den Seen einen Platz in den verfügbaren Methodenkanons dieser hydrologischen Teilbereiche verschafft (LEIBUNDGUT Ch. und HIRSIG P., 1977).

Tab. 2: Uebersicht über die verfügbaren Tracer / Survey of the available hydrological tracers

natürliche Tracer	künstliche Tracer			
Umweltisotope	radioaktive	aktivierbare	inaktive	
			lösliche Substanzen	Triftstoffe
stabile: Deuterium ^{2}H Sauerstoff-18 ^{18}O Kohlenstoff-13 ^{13}C radioaktive: Tritium ^{3}H Kohlenstoff-14 ^{14}C Silicium-32 ^{32}Si Chlor-36 ^{36}Cl Argon-37 ^{37}Ar Argon-39 ^{39}Ar Krypton-81 ^{81}Kr Krypton-85 ^{85}Kr	Tritium ^{3}H Natrium-24 ^{24}Na Chrom-51 ^{51}Cr Kobalt-58 ^{58}Co Kobalt-60 ^{60}Co Brom-82 ^{82}Br Jod-131 ^{131}J Gold-198 ^{198}Au	Brom Indium Mangan Lanthan Dysprosium	Salze $Na^{+}Cl^{-}$ $K^{+}Cl^{-}$ $Li^{+}Cl^{-}$ HBO_2 Fluoreszierende Farbstoffe Tinopale (optische Aufheller) Uranin Eosin Amido-rhodamine Rhodamine Flavine Detergentien	Lycopodium-Sporen in verschiedenen Farben Bakterien Viren Pilze
chemische Komponenten	grundsätzlich geeignet als Markierstoffe			

Tab. 3 Anwendungsgebiete (A) und Fragestellungen in der Tracerhydrologie (Auswahl) / Applications (A) and problems (F) in the tracer-hydrology

Karst-hydrologie	Porengrund-wasser	Kluftgrund-wasser	Fliessge-wässer	Gletscher	See	ungesättigte Zone	A / F	
+	+	+		+			Abgrenzung von Einzugsgebieten	Grundlagenforschung
+	+	+		+	+		Fliessrichtung	
+	+	+	+	+	+	+	Fliessgeschwindigkeit	
+	+	+	+		+		Beziehung zw. Grund- und Oberflächengewässer	
+	+	+	+	+			Anteile verschiedener Wasserkörper	
+	+	+		+		+	Infiltrationsmechanismen	
			+		+		Konvektions- und Diffusions-Prozesse	
+	+	+	+	+	+	+	Schutzzonenprobleme	angewandte Hydrologie
+	+	+	+		+	+	Einleitung/Ableitung von (geklärtem) Abwasser	
+	+	+	+	+	+		Trink-, Brauchwasser Prospektion	
+	+	+					Bauhydrologische Probleme	

ZUR ENTWICKLUNG DER METHODIK AUF DEN HEUTIGEN STAND

Die Geschichte der Tracerhydrologie ist massgeblich durch die Forschungsarbeiten der "Internationalen Arbeitsgruppe zur Anwendung von Tracermethoden in der Hydrologie" mitbestimmt worden. Dies im besonderen auch durch die Entwicklung der Markierverfahren und deren Verbindung mit den Isotopenverfahren. Wenn wir die Arbeitsgruppe nennen, dann müssen wir auch gleich die Initianten und Gründer erwähnen: die Vereinigung für hydrogeologische Forschung in Graz, unter der Leitung von Herrn Prof. Josef ZÖTL. Diese Gruppe hat 1966 erstmals die Fachleute zu einer Fachtagung nach Graz eingeladen, um den Stand der Entwicklung der Tracermethoden zu diskutieren und zu demonstrieren. Ebenfalls aus der Initiative der gleichen Kreise heraus hat sich damals die Reihe der "Steirische Beiträge zur Hydrogeologie" als Fachorgan der Tracerhydrologie im deutschen Sprachraum etabliert (MAURIN V. und ZÖTL J. et al, 1967).

Das zweite Symposium 1972 in Freiburg im Breisgau stand bereits im Zeichen der kombinierten Anwendung künstlicher und natürlicher Tracer zur ganzheitlichen Untersuchung unterirdischer Entwässerungssysteme. In diesem Tracer-Grossversuch zu einem klassischen Problem der Karsthydrologie, der Verbindung zwischen Donau und Achquelle im südlichen Württemberg, wurde eine ganze Palette bekannter und neuer Markierstoffe eingesetzt und geprüft (KäSS W. et al, 1972).

Für die dritte Tagung 1976 in Bled/Slowenien wurde die nun schon zur Tradition gewordene Untersuchung von bedeutsamen Musterlandschaften der Verkarstung wiederum aufgenommen. In einem gross angelegten Versuch im klassischen slowenischen Karst um Postojna wurde ein Höhepunkt der karsthydrologischen Untersuchungen mit schwerpunktmässigem Einsatz aller verfügbaren Tracermethoden erreicht (GOSPODARIC R. und HABIC P., et al, 1976).

Das bewährte Vorbild, zur Vorbereitung der Information über die Weiterentwicklung von Tracermethoden die eingehende Untersuchung typischer Karst- und Grundwassergebiete als Diskussionsbasis für die Tagung zu wählen, wurde auch für die neuste Phase in der Schweiz (1977-1981) beibehalten. In drei verschiedenen Untersuchungsgebieten wurden Teilprojekte mit unterschiedlicher The-

matik angegangen. Dies war allerdings nur möglich, weil in den Teilgebieten "Neuenburger Jura" und "Langetental" jeweils eine ausgebaute Infrastruktur aus laufenden Forschungsprojekten oder, wie im "Muotatal", spezielle Kenntnisse zu den Karstverhältnissen im Zusammenhang mit der Höllochforschung vorhanden waren (MüLLER I. et al, 1980; LEIBUNDGUT CH. et al, 1981; BöGLI A. et al, 1981).

Alle drei Versuche haben in spezifischer Weise zwei methodische Haupterkenntnisse gebracht:

Die Forderung nach Kombination von Isotopenverfahren und Markiertechnik scheint, mindestens bei grossräumigen Untersuchungen, allgemeingültigen Charakter aufzuweisen. Die Erkenntnisse, die auf diese Weise gewonnen werden können, sind mehr als die Summe der beiden Verfahren bei einzelner Anwendung. Während die Isotopenanwendungen ein Langzeitbild ergeben, Basisdaten liefern und die grösseren Zusammenhänge zu bilden vermögen, besteht mit den Markierversuchen die Möglichkeit, eine gewünschte hydrologische Konstellation (Situation) zu untersuchen und damit vertiefte Information zu erhalten. Darüber hinaus bringt nur die gleichzeitige Anwendung weitergehende Einblicke in den Mechanismus eines hydrologischen Systems, die wie im Neuenburger Jura und im Langetental zu Modellvorstellungen führen können, und die uns auf der Suche nach den Zusammenhängen in der Natur tatsächlich weiterhelfen. Es sind dann wiederum die Markierverfahren, welche eine Ueberprüfung der Modelle und Erbringung von Beweisen ermöglichen.

Die zweite Erfahrung geht noch weiter. Die Kombination mehrerer anderer hydrologischer Methoden mit der Tracerhydrologie kann die Resultatausbeute nochmals verbessern. Bei den komplizierten Verhältnissen, wie sie meist in einem Aquifer - sei es nun Karst-, Poren- oder Kluftgrundwasser - herrschen, genügt die Anwendung einer Methode nicht. Erst die integrale, ganzheitliche Zusammenschau, das Zusammensetzen der Bausteine aus den Resultaten der einzelnen Untersuchungen gibt ein Gesamtbild, das den Verhältnissen in der Natur nahekommt. Gleichzeitig wird damit ein hoher Grad an Kontrolle durch den Zwang des gegenseitigen Zusammenspiels erreicht. In den vorbereitenden Untersuchungen sind simultan Isotopen- und Markierverfahren, Hydrochemie, Hy-

drometrie sowie geologische, geographische, morphologische, physikalische und chemische Methoden und Betrachtungsweisen eingesetzt worden.

Am konkreten Beispiel wurden die Methoden und das Zusammenspiel der Methoden weiterentwickelt. Messtechnische und methodische Schwierigkeiten in den drei schweizerischen Testgebieten induzierten eine gezielte weitere methodische Forschung und Verfahrensentwicklung. Die hier erzielten Fortschritte erlaubten wiederum eine genauere hydrologische Interpretation der Versuche oder eröffneten sogar neue Aussagemöglichkeiten.

Die Durchführung dieser vorbereitenden Grossversuche könnte im übertragenen Sinne auch als angewandte Tracerhydrologie bezeichnet werden. Als Gegenstück dazu würde dann die Weiterentwicklung der eigentlichen Markiertechnik, bzw. der Isotopentechnik, stehen. Diese Forschungen finden ihren Niederschlag im Fachreferatteil des Symposiums und sind Gegenstand der vorliegenden Publikation. Hier gilt es, nochmals zu unterscheiden zwischen den Untersuchungen, die am Tracer selbst durchgeführt werden (Bsp. Adsorptionsverhalten verschiedener Tracer) und den Untersuchungen über die Anwendungsmöglichkeiten von Tracern.

Vergleicht man die Thematik der vergangenen Symposien mit derjenigen dieser neusten Tagung, fällt auf, wie dominant die Fluoreszenztracer gegenüber den übrigen künstlichen Markierstoffen geworden sind. Mit wenigen Ausnahmen werden keine Arbeiten mehr zu Verhalten und Anwendung anderer Tracergruppen vorgestellt. Diese Entwicklung war bereits an der Tagung in Slowenien abzusehen. Das Ergebnis ist überraschend deutlich.

Zwei Hauptgründe sind dafür verantwortlich. Einmal das Ausscheiden von "ungeeigneten" Substanzen wie beispielsweise der Schaumstoffe, dann aber auch die generell hohe Eignung der Fluoreszenzfarbstoffe, so dass diese schliesslich klassische Tracer wie die Salze zu verdrängen vermochten. Die an sich hochgeeigneten radioaktiven Markierstoffe sind ebenfalls durch die Fluoreszenztracer aus einem breiteren Anwendungsbereich verdrängt worden, da diese bei vergleichbarer Eignung die einschränkenden Strahlenschutzvorschriften nicht kennen. Die Verwendung von radioaktiven künstlichen Tracern scheint sich ausserhalb der Einbohrlochmethodik nicht durchsetzen zu können. Innerhalb der Fluo-

reszenzgruppe ist deutlich das Uranin als allgemein günstigster Tracer an der Spitze.

Einen direkten Impuls haben die vorbereitenden Versuche im Neuenburger Jura und Muotatal in methodischer Richtung gegeben. Mit dem aus hydrologischen Gründen vermehrt geforderten simultanen Einsatz mehrerer Tracer sind die Probleme der spektralen Auftrennung der Fluoreszenzfarbstoffe in den letzten Jahren verstärkt angegangen worden. Dazu wurden optische und Ionenaustausch-Verfahren entwickelt und ganz neu auch die Dünnschichtchromatographie eingesetzt. Die Techniken sind bereits so weit ausgeführt, dass sie auch bei Grossversuchen eingesetzt werden können. Es ist überhaupt ein Kennzeichen der Arbeitsrichtung dieser hier vorgestellten Tracerhydrologie, dass ein starkes Bemühen festgestellt werden kann, Verfahren so weit zu entwikkeln, dass sie auch für den Praktiker ausserhalb der Forschungsinstitute anwendbar sind.

So wie die heute gängigen Verfahren der Hydrologie einmal im Rahmen von Grundlagenforschungen erarbeitet werden mussten, später aber über Lehre und Anwendung zu Routineverfahren der Fachleute wurden, so stehen wir heute bei der Tracerhydrologie an der Schwelle dieses Ueberganges. Der hohe Kenntnisstand der Methodik auf der einen Seite, gekoppelt mit einer vordergründig relativ einfachen Technik, hat in den vergangenen Jahren verschiedentlich zu unsachgemässer Durchführung von Markierversuchen durch offenbar ungenügend ausgebildetes Personal geführt. Es scheint uns deshalb unumgänglich, dass fürderhin unterschieden wird zwischen der Grundlagenforschung, die zwingend das Experimentieren beinhaltet und der angewandten Tracerhydrologie, die ausgearbeitete Methoden routinemässig übernimmt. Der erste Teil wird vor allem eine Aufgabe der Forschungsinstitute sein, und für den Bereich der Routineanwendungen müssen genügend Ausbildungsmöglichkeiten für den Praktiker geboten werden. Einen Schritt in dieser Richtung bilden die alternierend in zweijährigem Turnus durchgeführten Einführungen zur Tracerhydrologie in den Kursen des Instituts für Geothermie und Hydrogeologie in Graz und des Geographischen Instituts der Universität Bern. Diese Kurse wenden sich gleichermassen an Wissenschafter und Praktiker.

Im Bereich der Anwendungen und Anwendungsmöglichkeiten von Tracern sticht die starke Vertretung von Symposiums-Beiträgen zu Anwendungen im Porengrundwasser hervor. Nicht dass die Markierung von Grundwässern in Lockergesteinsmassen eine Neuheit darstellt. Es ist hingegen bemerkenswert, wie hier versucht wird, die Gesetzmässigkeiten des Fliessverhaltens des Porengrundwassers mit Hilfe von Traceranwendung zu ergründen. Dabei werden schwierige Probleme, wie beispielsweise die Auswertung von Traceranwendungen innerhalb eines Pumpversuches, angegangen. Wertvolle Beiträge zur schwierigen Frage des Zusammenhanges zwischen Abstandsgeschwindigkeit und der hydraulischen Leitfähigkeit eines Lockergesteins-Aquifers sind behandelt worden.

Im Isotopensektor finden wir methodisch wichtige Anwendungen, so die Kombination von mehreren, zum Teil "neuen" Isotopen wie dem Freon-11. Verstärkt werden auch Arbeiten vorgestellt, die Isotopenhydrologie mit der Nutzung chemischer Parameter als natürliche Tracer kombinieren. Weiter sticht als interessante Neuheit die Abfluss-Ganglinienseparation (Komponententrennung) mit Hilfe von Umweltisotopen hervor. Noch ist ungewiss, wenn auch wahrscheinlich, ob bezüglich der Komponentenanteile im Abfluss in den nächsten Jahren Lehrbuchauffassungen revidiert werden müssen. Die neusten Resultate aus den Arbeiten im Neuenburger Jura, aber auch jene aus dem Dischma- und Lainbachtal, weisen unmissverständlich darauf hin (HERRMANN A. und STICHLER W., 1978, SIEGENTHALER U. et al, 1980).

ZUR ZUKUNFT DER TRACERHYDROLOGIE

Damit sind wir nun vom Vergangenen über die aktuelle Situation vollends in die Zukunft vorgestossen. Die Thematik der Fachreferate am 4. SUWT signalisiert gesamthaft eine gewisse Neuorientierung und eine abgewandelte Stossrichtung der Tracerhydrologie in bisher nicht oder wenig bekannte Anwendungsgebiete.

Es zeichnen sich neue, sowohl wissenschaftlich wie praktisch interessante Anwendungen ab, die eine weitere Ausbreitung der Tracermethoden in der Hydrologie erwarten lassen. Bemerkenswert dabei ist, dass der Anwendungsbereich weit über das unterirdische Wasser hinaus ausgedehnt wird.

Persönlich sind wir überzeugt, dass nur das Fortschreiten in neue Anwendungsgebiete hinein die Tracerhydrologie als Forschungsfeld attraktiv erhalten kann. Im klassischen Anwendungsgebiet der künstlichen Tracer, der Karsthydrologie, ist die Entwicklung so weit fortgeschritten, dass rein forschungsmässig nach den grossen Anstrengungen der letzten zwei Jahrzehnte die wesentlichen Erkenntnisse und Prinzipien vorhanden und zum Teil bis zur Routineanwendung erarbeitet sind. Es ist dies unzweifelhaft das grosse Verdienst der ersten Generation moderner Tracerhydrologen - unserer Lehrmeister. Damit soll beileibe nicht impliziert werden, dass alle Probleme der Karsthydrologie gelöst wären. Einigermassen gelöst ist aber die Art, die Methodik, wie man karsthydrologische Fragen angehen kann. Dies haben sowohl die Grossversuche im slowenischen Karst als auch diejenigen im Neuenburger Jura und Muotatal bewiesen.

Wir erachten es als die Aufgabe der zweiten Tracerhydrologen-Generation, die methodischen Erkenntnisse der Vergangenheit auf die Probleme der Zukunft, bzw. auf neue Anwendungsgebiete zu übertragen. Dass diese neue Phase bereits begonnen hat, zeigen die entsprechenden Themen zur Anwendung in Gletschern, in Seen, im nichtkarstigen Kluftgrundwasser und in Spezialgebieten. Es gilt nun, in den kommenden Jahren die Methodiken für die einzelnen Anwendungsgebiete systematisch zu erarbeiten und einem weiteren Kreis an Interessierten in Forschung und Praxis zugänglich zu machen. Auch die ganz neuen Einsätze künstlicher Tracer wie beispielsweise in Seen haben gezeigt, dass die richtige Anwendung neue Erkenntnisse in den betreffenden Forschungszweigen zu erbringen vermag.

Neben diesen Modifikationen der Tracermethoden in neuen Fragestellungen scheint uns eine weitere Arbeitsrichtung für die Zukunft der Tracerhydrologie von entscheidender Bedeutung zu sein. Sowohl für die verschiedenen Aquifere als auch für andere Medien, in denen Markierstoffe eingesetzt werden, müssen weitere Erkenntnisse über die Gesetzmässigkeiten des Wasserfliessens dieser Medien erarbeitet werden. Insbesondere sind weitere Forschungen nötig zu den Möglichkeiten und zur Rolle, die dabei Markierungsmethoden leisten können. Dies bedingt verstärkt wieder Untersuchungen am einzelnen Tracer selbst.

Es kommt nicht von ungefähr, dass man als "insider" in den vergangenen Jahren gelegentlich den Eindruck erhielt, die Tracerhydrologie sei in eine schwierige Phase geraten. Der Grund liegt darin, dass in der methodischen Forschung vor allem noch zwar wichtige, aber dornenvolle Randprobleme zu bearbeiten bleiben. Es sind dies Arbeitsgebiete, in denen es viele Enttäuschungen und wenig Erfolge zu ernten gibt. So war zum Beispiel auch die Suche nach geeigneten neuen künstlichen Tracern wenig erfolgreich. Gerade hier müsste aber der Hebel der Forschung angesetzt werden. Es steht uns zwar heute eine imposante Palette an künstlichen Tracern zur Verfügung, aber nur wenige davon sind untereinander streng vergleichbar oder eindeutig konservativ. Und nur solche Tracer sind für Versuche mit streng naturwissenschaftlichem Charakter auch verwendbar. Eine Besonderheit stellen in diesem Zusammenhang die sogenannten Pollutions-Tracer dar (Chlorid u.a.). Es sind dies Stoffe, die durch anthropogene Tätigkeit in die Gewässer gelangen und als Markierstoffe genützt werden können. Auch hier stehen noch grössere methodische Aufgaben bevor.

Aus den hydrologisch z.T. völlig neuen Problemstellungen heraus, wie beispielsweise der Markierung eines Wasserkörpers in einem See - also einem gänzlich anderen Medium als einem Aquifer -, wurde inzwischen die methodische Forschung bereits neu in Schwung gebracht. Es ist leicht abzusehen, dass die Erkenntnisse dieser neuen Arbeitsgebiete, die Perfektionierung von Geräten und Verfahren wiederum in klassischen Anwendungsbereichen verwendet werden und so gesamthaft die Tracerhydrologie befruchten. Wir dürfen somit guter Hoffnung sein, dass der interdisziplinäre Forschungszweig "Tracerhydrologie" in weiterer Zukunft lebendig bleibt, und dass sauber herausgearbeitete Methodiken und Verfahren dem Praktiker eine erfolgreiche Anwendung erlauben.

Literatur:

BÖGLI A. et al (1981): Hydrogeologische Untersuchungen im Karst des hinteren Muotatales (Schweiz). Steir. Beiträge zur Hydrogeologie. Graz

DIVERSE AUTOREN (1976): In: Underground water tracing. Ljubljana/Bled

GOSPODARIC R. und HABIC P. et al (1976): Papers 3rd Int. Symposium of underground water tracing. Ljubljana/Bled

HERRMANN A., MARTINEC J., STICHLER W. (1978): Study of snowmelt runoff components using isotope measurements. In: Mod. of snow cover runoff, Ed.: S.C.Colbeck and M.Ray, 288-296. Hanover/USA

KäSS W. et al (1972): 2. Int.Fachtagung zur Untersuchung unterirdischer Wasserwege mittels künstlicher und natürlicher Markiermittel. Geol.Jahrbuch, Reihe C, Heft 2. Hannover

LEIBUNDGUT CH. (1974): Fluoreszierende Markierstoffe in der Hydrologie. Mitt.Naturforsch.Ges.Bern, Neue Folge. 31. Band. Bern

LEIBUNDGUT CH. und HIRSIG P. (1977): Zur Anwendung fluoreszierender Tracer in der Limnologie. Gas-Wasser-Abwasser, 1977/12. Zürich

LEIBUNDGUT CH. et al (1981): Tracerhydrologische Untersuchungen im Langetental (Schweiz). Steir. Beiträge zur Hydrogeologie, Jahrg. 1981. Graz

MAURIN V. und ZöTL J. (1967): Fachtagung über die Anwendung von Markierstoffen zur Verfolgung unterirdischer Wässer. Steir. Beiträge zur Hydrogeologie, Jahrg. 1966/67. Graz

MOSER H. (1980): Isotopenmethoden in der Hydrologie. Berlin

MüLLER I. et al (1980): Karsthydrologische Untersuchungen mit natürlichen und künstlichen Tracern im Neuenburger Jura (Schweiz). Steir. Beiträge zur Hydrogeologie. Jahrg. 1980, Graz

SIEGENTHALER U. et al (1980): Karsthydrologische Untersuchungen mit natürlichen und künstlichen Tracern im Neuenburger Jura (Schweiz). Steir. Beiträge zur Hydrogeologie. Jahrg. 1980. Graz

WILSON J.F. (1968): Fluorometric procedure for dye tracing. Techn. of Water Resources Investigations, U.S. Geol. Surv. 3, Ch.A 12

ZöTL J. (1967): Entwicklung und Anwendung der Sporentrift. Steir. Beiträge zur Hydrogeologie, Jahrg. 1966/67. Graz

ALLGEMEINE UND TECHNISCHE GRUNDLAGEN DER TRACERHYDROLOGIE

Soweit Untersuchungen am Tracer selbst behandelt werden, sind ausschliesslich Beiträge aus der Gruppe der Fluoreszenztracer aufgeführt. Die ersten zehn Aufsätze geben einen aktuellen Ueberblick über Forschungsstand und Forschungslücken dieser zur Zeit favorisierten Tracergruppe innerhalb der künstlichen Markierstoffe. Zum simultanen Nachweis mehrerer Tracer in einer Probe werden erfolgversprechende Lösungswege aufgezeigt.

Einen allgemeineren Charakter weisen die zwei Beiträge zur Datenerfassung und Dokumentation von Tracerversuchen auf.

BASIC METHODOLOGY

Contributions to properties and analysis of tracers only concern fluorescent tracers. The first ten papers give a survey of the status as well as gaps existing in the research on this presently favoured group of artificial tracers. Techniques for the simultaneous analysis of several tracers are described.

Of a more general character are the two papers on data gathering and documentation of tracer experiments.

BEITRAEGE ZUR GEOLOGIE DER SCHWEIZ - HYDROLOGIE	Bd. 28 I	S. 39 - 50	Bern, 1982

VERFAHREN ZUM QUALITATIVEN UND QUANTITATIVEN NACHWEIS VON NEBENEINANDER VORLIEGENDEN FLUORESZENZTRACERN

Horst Behrens, Neuherberg b. München
GSF-Institut für Radiohydrometrie

Abstract: The selective detection of individual fluorescent dye tracers in mixtures of several dyes is limited by the overlap of the spectra. Therefore additional seperation steps must be introduced into the analytic procedure. The idea of these techniques was to leave the tracer of interest in solution in its original concentration, while removing or supressing interfering tracers. The techniques are based on the different response of the fluorescent dye tracers to pH-changes, on their different adsorption behaviour, and on their different sensitivities to photolysis. With help of these procedures it is possible e.g. to detect uranine qualitatively and quantitatively in the presence of high concentrations of eosine as well as to detect eosine in the presence of amidorhodamine G.

1. Einführung

Gerade die relativ hohe Empfindlichkeit, die Schnelligkeit und die Einfachheit sowie die Eindeutigkeit des instrumentellen Nachweises von Fluoreszenztracern haben eine neue Problematik mit sich gebracht. Sie haben nämlich dazu geführt, daß immer mehr mehrere Fluoreszenztracer in Multitracerexperimenten nebeneinander eingesetzt werden. Damit gilt es nun, aus Tracergemischen, die zunächst immer wässerige Lösungen sind, die einzelnen Komponenten zu ermitteln und zu quantifizieren, auch wenn

sie in sehr unterschiedlichen Konzentrationen vorliegen und gegenseitig bis zur Nichterkennbarkeit überlagert werden. Daher bedingt jede quantitative Bestimmung eines Einzeltracers aus Gemischen aber auch seine qualitative Identifizierung. Nach Möglichkeit wird man bemüht sein, diese Aufgabe weiterhin rein instrumentell zu lösen, d.h. unter Ausnutzung der spektralen Eigenschaften der Fluoreszenztracer mit Hilfe der Spektralfluorimetrie. Da diesem Bemühen aber durch die große spektrale Breite sowohl der Anregungs- wie der Emissionsbereiche der Fluoreszenztracer Grenzen gesetzt sind, mußten Verfahren zur Auftrennung der Gemische entwickelt werden. Diese beruhen hauptsächlich auf in der Analytik erprobten Arbeitstechniken wie der Chromatographie oder der Extraktion (ROCHAT et al. 1975, BUB et al. 1979). Sie können aber auch mit der vorangehenden Abscheidung der Fluoreszenztracer aus dem Probenwasser, z.B. an Aktivkohle, kombiniert werden (BAUER 1967, 1972; PERLEGA 1976).

In diesem Beitrag werden Techniken besprochen, bei denen die zu bestimmenden Tracer in der ursprünglichen Konzentration im Probenwasser zur spektralfluorimetrischen Bestimmung verbleiben. Durch geeignete Maßnahmen sollen die jeweils störenden Tracer unterdrückt bzw. abgetrennt werden. Diese Techniken stützen sich auf bekannte Eigenschaften der Fluoreszenztracer, die im allgemeinen als störend oder nachteilig angesehen werden, nämlich der pH-Abhängigkeit der Fluoreszenz, dem Adsorptionsverhalten und der Lichtempfindlichkeit dieser Substanzen. Die Verfahren sollten im übrigen geeignet sein, große Probenserien ohne großen zeitlichen Aufwand durch nicht hochspezialisiertes Personal zu untersuchen.

2. Instrumenteller Nachweis von Fluoreszenztracern

Der instrumentelle Nachweis erfolgt zweckmäßig mit einem Spektralfluorimeter. Die Lage der Emissions- oder auch der Anregungsspektren ergibt die erforderlichen qualitativen und die Höhe (Intensität) der Spektren die quantitativen Informationen für den Tracernachweis. Als besonders zweckmäßig hat sich das Synchron-Scan-Verfahren erwiesen, das folgende Vorteile bietet (BEHRENS 1971 und 1973):

- Wasserproben können mit einem einzigen Spektrum z.B. auf die Tracer Uranin, Eosin, Amidorhodamin G und Rhodamin B (bzw. Sulforhodamin B und Rhodamin WT) überprüft werden. Für weitere Tracer wie Pyranin, Amidoflavin u.a. genügen wenige andere Geräteeinstellungen.
- Die Fluoreszenzspektren werden bei diesem Verfahren gegenüber den "echten" Emissionsspektren in der Weise "verfälscht", daß sie etwas schmalbandiger werden (s. Fig. 1). Dies kommt der Forderung nach möglichst guter Trennung einzelner Tracer untereinander entgegen.
- Der den Nachweis von Tracern in niedriger Konzentration störende und begrenzende Streulichtuntergrund ist bei diesem Verfahren besonders niedrig. Außerdem gestatten die erhaltenen Spektren die Beurteilung und die Subtraktion des Streulichtuntergrundes jeder individuellen Probe; dies ist bei normalen (mit fester Anregungswellenlänge aufgenommenen Fluoreszenzspektren) weitaus weniger möglich. Die Raman-Streuung am Lösungsmittel Wasser tritt bei den meisten gebräuchlichen Geräteeinstellungen für das Synchron-Scan-Verfahren überhaupt nicht in Erscheinung und entfällt somit als Störeffekt.

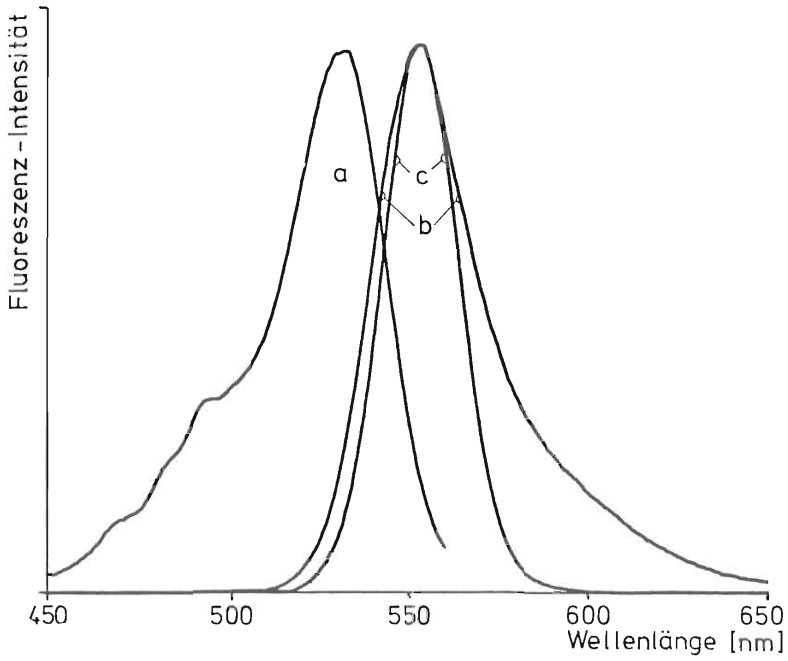


Fig. 1 Vergleich von Anregungsspektrum (a), Emissionsspektrum (b) und Synchron-Scan-Spektrum (c) des Farbtracers Amidorhodamin G.

Ohne jede gegenseitige Störung können auf diese Weise die im Spektrum relativ weit auseinanderliegenden Tracer Uranin und Rhodamin B in nahezu beliebigen Konzentrationsverhältnissen nebeneinander nachgewiesen werden. Bei spektral enger benachbarten Tracergemischen wie Amidorhodamin G/Rhodamin B treten Überlagerungen auf; durch eine Korrekturrechnung, wie sie von KÄSS (1967) für Absorptionsspektren angegeben wurde, können die Anteile der einzelnen Tracer der Mischung ermittelt werden (Fig.2).

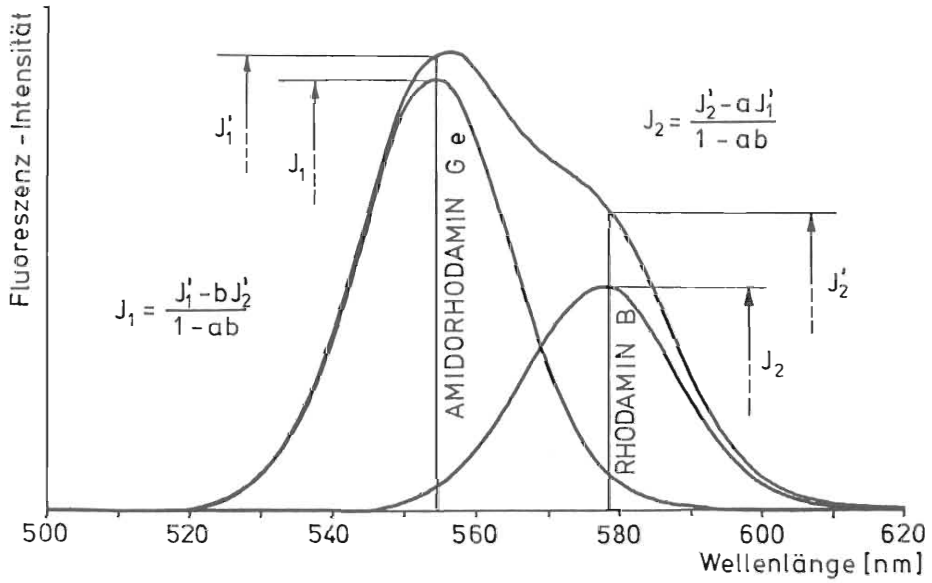


Fig. 2 Korrekturverfahren zur Bestimmung der Konzentrationen der Einzelkomponenten aus dem Fluoreszenzspektrum einer Mischung von Amidorhodamin G und Rhodamin B. Als Meßergebnis wird die äußere Kurve (entspricht der Summenkurve) erhalten. J_1 und J_2 sind die Peakhöhen der einzelnen Farbtracer.

Diese Methode läßt sich entsprechend auch auf Mischungen von drei und mehr Farbstofftracern ausdehnen. Sowohl mit größerer Komponentenzahl wie auch mit zunehmenden Unterschieden in den Konzentrationen der Komponenten nehmen die Meßfehler zu. Bei Gemischen von sehr eng im Spektrum benachbarten Fluoreszenztracern wie Uranin/Eosin oder Eosin/Amidorhodamin G läßt sich ohne zusätzliche Probenbeeinflussung bzw. Trennverfahren keine einwandfreie Analyse durchführen.

Auf die Analytik mit Filterfluorimetern soll hier nicht näher eingegangen werden. Ihr wesentlicher Unterschied zur Spektralfluorimetrie ist darin zu sehen, daß die qualitative Information über die Herkunft des Meßsignals nicht gegeben ist; damit

beschränkt sich die Filterfluorimetrie auf die Konzentrationsmessung von einzelnen bekannten Tracern.

3. Selektive Tracernachweise mit chemischer oder physikalischer Probenbehandlung

3.1 Fluoreszenzbeeinflussung durch pH-Wert-Veränderung

Die Fluoreszenzintensität von Fluoreszenztracern ist vom pH-Wert ihrer wässerigen Lösungen abhängig. Besonders augenfällig ist diese Erscheinung bei Uraninlösungen, deren Fluoreszenz durch Ansäuern weitgehend verschwindet (KÄSS 1964). Andere Fluoreszenzfarbstoffe, z.B. die Rhodamine, reagieren sehr viel weniger auf pH-Wertverschiebungen (MOSER und SAGL 1967). Von BAUER (1972) wurde diese Erscheinung erstmals systematisch zur Verbesserung des Nachweises von nebeneinander vorliegendem Uranin und Sulforhodamin G bzw. B durch Messung der Proben sowohl in neutraler (pH=8) sowie in schwefelsaurer Lösung (pH=2) herangezogen.

Die Fluoreszenz des Eosins wird ähnlich der des Uranins durch starkes Ansäuern gelöscht, so daß auf diese Weise Amidorhodamin G (identisch mit Sulforhodamin G) und andere Rhodamine völlig störungsfrei neben höheren Konzentrationen an Eosin nachgewiesen werden können.

Die Fluoreszenz des Eosins wird erst bei stärkerem Ansäuern gelöscht als die des Uranins (s. Fig. 3). Aufgrund dieser Tatsache kann durch definiertes Ansäuern der Proben auf pH-Werte zwischen 5 und 5,2 durch Zusatz eines Azetatpuffers Eosin neben höheren Konzentrationen von Uranin nachgewiesen werden.

Die detaillierte Untersuchung des pH-Werteinflusses auf die Fluoreszenzeigenschaften der Farbtracer zeigt weiter wenig berücksichtigte Details. Es ist erkennbar, daß die Änderungen der Fluoreszenzintensität vor allem auf Veränderungen der Anregungsspektren beruhen, die mit pH-abhängigen Strukturänderungen der Farbstoffmoleküle einhergehen. Die Emissionsspektren werden dagegen durch pH-Änderungen weitaus weniger beeinflußt. So verschwindet beim Uranin mit dem Ansäuern zwar die Lichtabsorption mit dem Maximum bei 495 nm, gleichzeitig tritt aber ein neuer und mit dem Ansäuern zunehmender Absorptionspeak bei 440 nm auf (BEHRENS

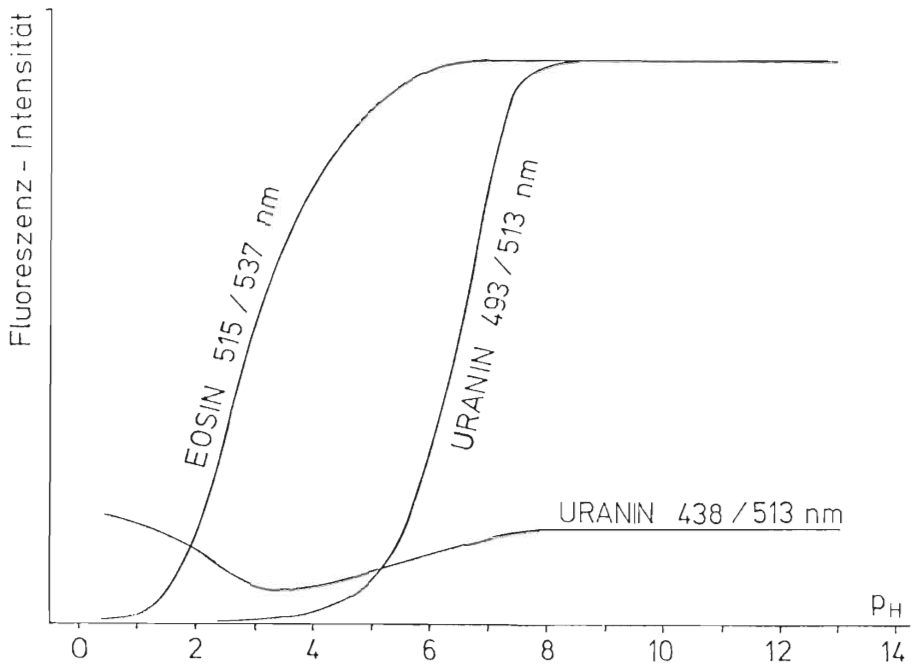


Fig. 3 Abhängigkeit der Flureszenzintensität des Uranins und des Eosins vom pH-Wert; für Uranin bei zwei verschiedenen Anregungswellenlängen (438 und 493 nm).

1971). Somit kann Uranin in stark saurer Lösung durch Anregung bei 440 nm wieder zum Fluoreszieren gebracht werden (s. Fig. 3), wenn auch mit einer etwas geringeren Intensität als in neutraler bis alkalischer Lösung mit Anregung bei 495 nm. Da in stark saurer Lösung die Fluoreszenz des Eosins unterdrückt bleibt, kann auf dieser Basis auch Uranin neben höheren Konzentrationen an Eosin nachgewiesen werden, was bisher als ungelöstes Problem galt.

3.2 Probenbehandlung durch Adsorption

Als organische Substanzen, die in ihren Molekülen verschiedene polare funktionelle Gruppen tragen, neigen die verschiedenen Fluoreszenzfarbstoffe unterschiedlich stark zur Adsorption aus den wässerigen Lösungen an verschiedenen Materialien, so auch an Mineralien. Diese Adsorption hat weitgehend den Charakter eines reversiblen Ionenaustauschs, der an Mineralien vor allem als Kationenaustausch auftritt. Daher wird das anionische Uranin nur geringfügig an Mineralien adsorbiert, während das stark basische Rhodamin B extrem stark fixiert wird. Amidorhodamin G und Sulforhodamin B, in denen der basische Charakter durch

Sulfonsäuregruppen z.T. neutralisiert wird, nehmen eine Mittelstellung ein; jedoch werden sie an Mineralien durch reversible Adsorption so stark zurückgehalten, daß sie ebenso wie Rhodamin B als ideale Wassertracer in Lockergesteinen nicht in Frage kommen. Eosin liegt als Anion vor und wird generell wenig, aber doch etwas stärker als Uranin an Mineralien fixiert.

Die Unterschiede im Adsorptionsverhalten der Farbtracer, das bei den Markierungsverfahren allgemein als unerwünschte Störung gilt, können in der Analytik zum selektiven Tracernachweis ausgenützt werden. Verschiedene Materialien, u.a. auch synthetische Kationenaustauscher, wurden auf ihre Trenneigenschaften für Farbtracergemische untersucht. Als besonders günstig für diesen Zweck erwies sich ein tertiärer Glimmersand, der nördlich von München vorkommt. Es wurde das im folgenden beschriebene Routineverfahren für Tracertrennung entwickelt.

Um für längere Zeit ein einheitliches Austauschermaterial vorrätig zu haben, werden einige kg Glimmersand gewaschen und von Überkorn sowie von Feinanteilen befreit. Als sehr geeignet hat sich eine Siebfraktion zwischen 0,1 und 0,5 mm erwiesen. Zur Farbtracertrennung werden in einer einfachen Anordnung (s.Fig.4) kleine Säulen mit ca. 2 ml Sand als Wassersuspension gefüllt und das Wasser ablaufen lassen. Die Kapillarkräfte verhindern ein Trockenlaufen der Säulen. Dann wird die Wasserprobe in den Trichter gegeben und das Perkolat nach Verwerfen eines Vorlaufs aufgefangen, ggfs. direkt in der Meßküvette. Die Durchlaufgeschwindigkeit (ca. 0,5 bis 1 ml/min) kann durch Schwenken der Apparatur (Heben bzw. Senken des Ablaufs) eingestellt werden.

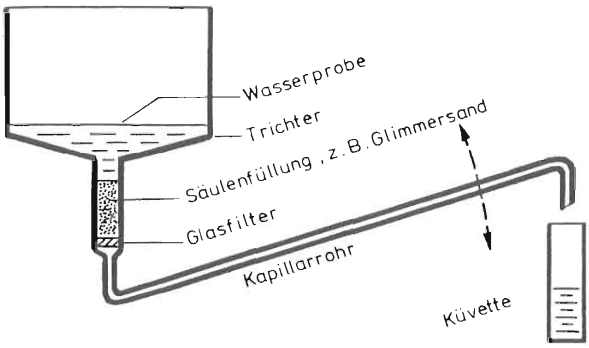


Fig. 4 Säulenanordnung zur Abtrennung von adsorbierenden Farbtracern (z.B. Rhodamine) aus Mischungen mit nicht adsorbierbaren Farbtracern (z.B. Uranin, Eosin).

Uranin und Eosin treten bereits nach Durchlauf von wenigen ml in der Originalkonzentration der Probe im Ablauf auf. Amidorhodamin G bricht erst nach einigen hundert ml durch und Rhodamin B noch wesentlich später. Daher können Säulenfüllungen nach Auswaschen mit reinem Wasser auch mehrfach verwendet werden.

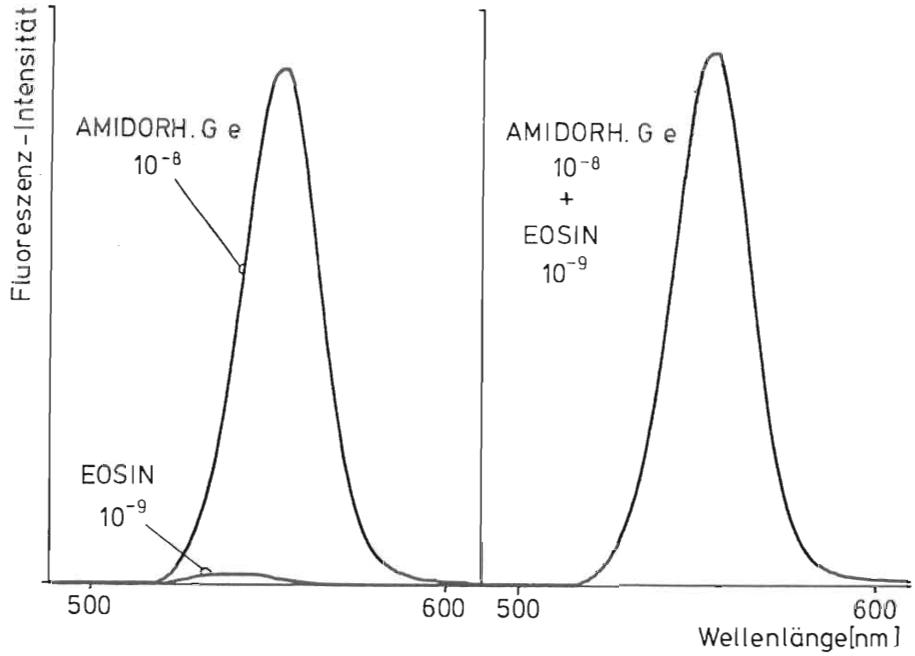


Fig. 5 Synchron-Scan-Spektren der Farbtracer Eosin und Amidorhodamin (links) sowie ihre Mischung; im Spektrum der Mischung ist die Anwesenheit von Eosin nicht zu erkennen (s.a. Fig. 6).

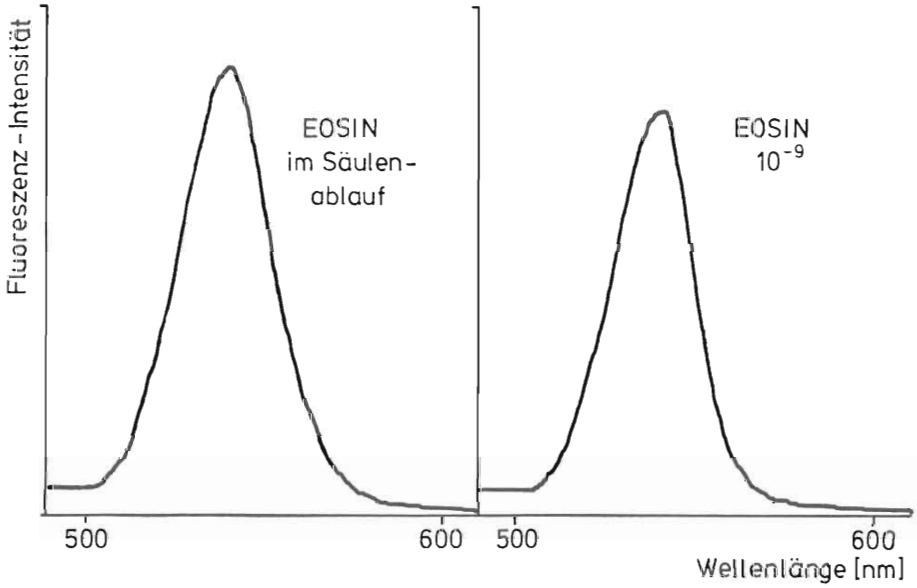


Fig. 6 Synchron-Scan-Spektren eines Säulenperkolats (Spektrum der Ausgangslösung in Fig. 5) und einer reinen Eosin-Lösung. Verstärkung in Fig. 6 30-fach gegenüber Fig.5.

Das Verfahren eignet sich besonders zum Nachweis von Uranin und Eosin neben den Rhodaminfarbstoffen, womit das als besonders schwierig geltende Problem des Nachweises von Eosin neben Amidorhodamin G gelöst ist (s. Fig. 5 und 6). Unter Verwendung anderer Adsorptionsmittel, z.B. dem weniger stark adsorbierenden Kieselgel, können weitere Trennaufgaben, wie die Abtrennung von Rhodamin B aus Amidorhodamin G/Rhodamin B-Mischungen bewältigt werden.

3.3 Photolytische Behandlung von Wasserproben

Alle Fluoreszenztracer unterliegen bekanntlich einer Zersetzung durch Tageslicht. Die Lichtempfindlichkeit der einzelnen Farbstoffe ist sehr unterschiedlich, wobei Uranin und noch mehr Eosin die am stärksten lichtempfindlichen Fluoreszenztracer sind. Es wurde nun ein Verfahren entwickelt, bei dem die Lichteinwirkung ausgenutzt wird, um durch selektive Photolyse des Eosins einen störungsfreien Nachweis des Uranins in Mischungen beider Tracer zu ermöglichen. Allerdings sind die Unterschiede in der Lichtempfindlichkeit von Eosin und Uranin bei der Belichtung von normalen wässerigen Lösungen mit Tageslicht zu klein, um eine Eliminierung von Eosin ohne gleichzeitige große Verluste von Uranin zu ermöglichen. Da aber davon ausgegangen werden kann, daß für die Photolyse Licht derjenigen Wellenlängen wirksam ist, bei denen die Farbstoffe Licht absorbieren, lassen sich die Unterschiede in der Lichtempfindlichkeit durch gezielte Beeinflussung von Lichtzusammensetzung bzw. Lage der Absorptionsspektren stark verändern. So kann die Belichtung einer Uranin/Eosin-Lösung über ein Farbglas OG 515 (SCHOTT-Glaswerke, Mainz) vorgenommen werden, das lediglich auf Eosin wirksames Licht durchläßt, aber das auf Uranin wirksame Licht weitgehend zurückhält (s. Fig. 7). Unabhängig davon kann die Lichtempfindlichkeit von Uranin im Vergleich zu Eosin auch durch Ansäuern auf pH-Werte um 5 herabgesetzt werden; durch die Veränderung des Absorptionsspektrums rückt die Absorption des Uranins dadurch gewissermaßen etwas aus dem intensiveren Teil des Tageslichtspektrums heraus, während das Absorptionsspektrum des Eosins nahezu unverändert bleibt (s. Fig. 8). Durch eine Kombination beider Möglichkeiten können Bedingungen hergestellt werden, un-

ter denen Eosin weiterhin stark photolytisch zersetzt wird, Uranin aber stabil gegenüber der Lichteinwirkung ist (s. Fig. 9).

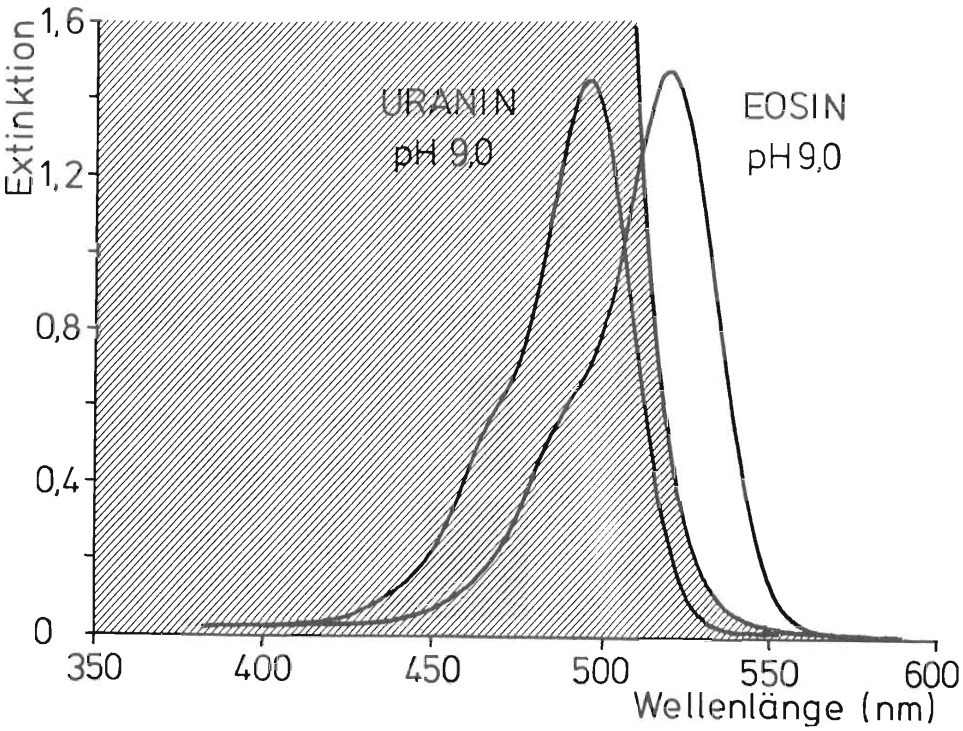


Fig. 7 Absorptionsspektren von Uranin und Eosin in schwach alkalischer Lösung sowie eines Farbglases OG 515/3 mm (lichtundurchlässiger Bereich des Farbglases schraffiert).

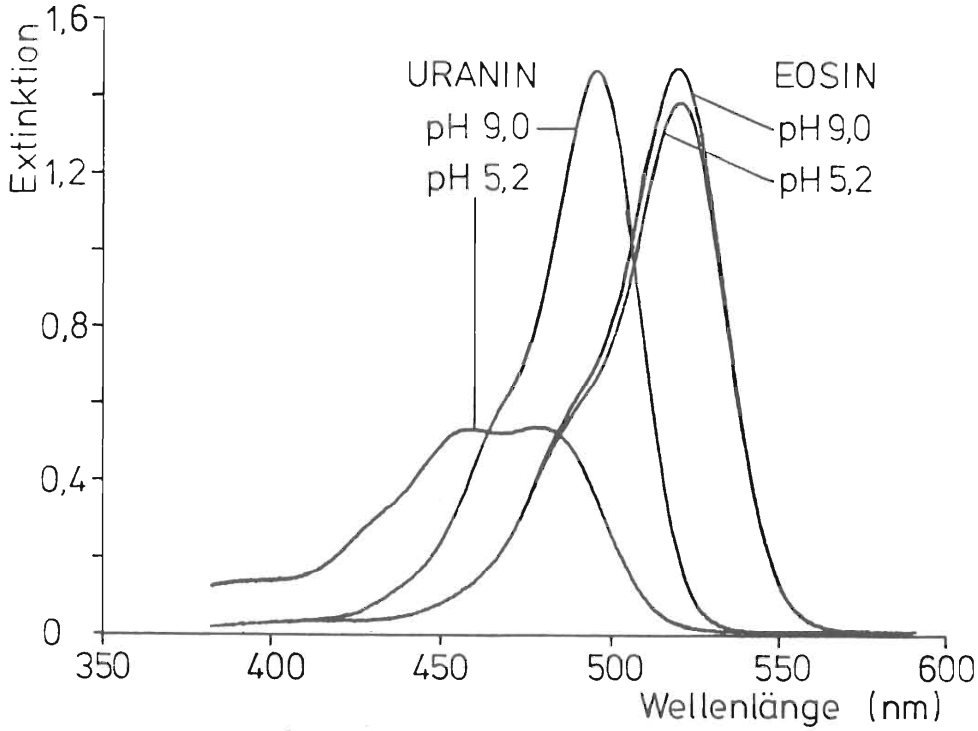


Fig. 8 Absorptionsspektren von Uranin und Eosin bei pH = 5,2 und pH = 9,0.

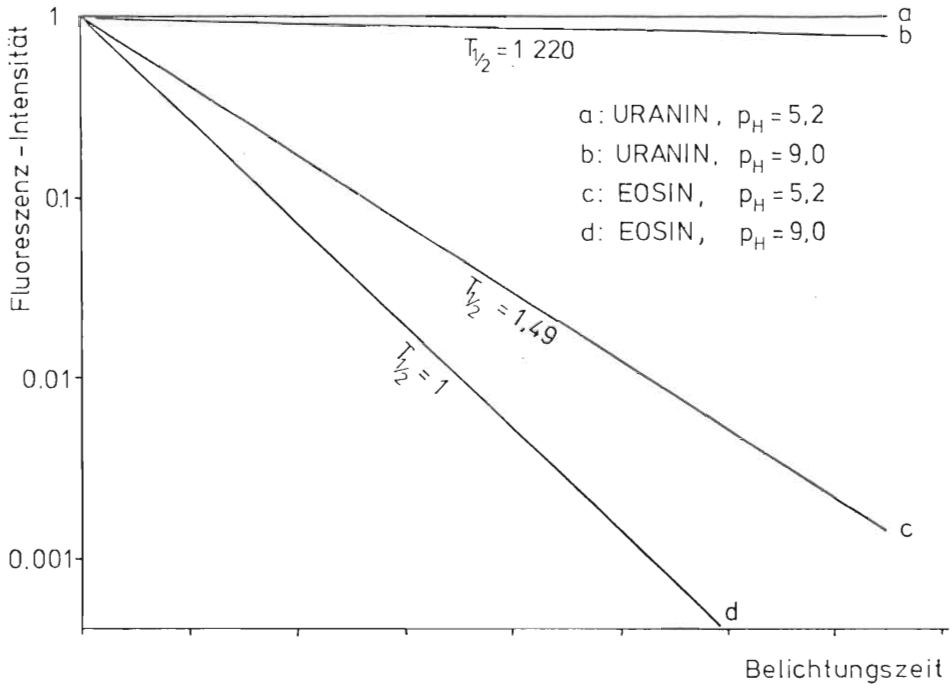


Fig. 9 Abnahme der Fluoreszenzintensität von Uranin- und Eosinlösungen bei Belichtung mit Tageslicht durch ein Farbglas OG 515/3 mm bei verschiedenen pH-Werten; $T_{1/2}$ sind die auf Eosinlösung mit pH = 9,0 bezogenen relativen Halbwertszeiten der Fluoreszenzintensität. Für a ist $T_{1/2}$ so groß, daß es experimentell nicht gemessen werden konnte.

Auch allein durch die Belichtung von auf pH=5 angesäuerten Proben (ohne zusätzliche Lichtfilterung) kann bereits eine ausreichende Zersetzung des Eosins zum selektiven Nachweis des Uranins erzielt werden. Die dabei eintretende, aber geringere Fluoreszenzabnahme des Uranins kann auf der Basis von als Standard mitbestrahlten reinen Uraninlösungen korrigiert werden. Es wurde festgestellt, daß die prozentuale Abnahme der Fluoreszenzintensität sowohl bei Uranin wie bei Eosin in verdünnten Lösungen ($<$ca. 10^{-7} g/ml) unabhängig von der Konzentration ist. Somit steht für das Problem des qualitativen bzw. quantitativen Nachweises von Uranin neben Eosin ein weiteres Verfahren zur Verfügung.

4. Schlußbetrachtung

Durch eine gezielte Anwendung von pH-Veränderung, Adsorptionsmitteln und Lichteinwirkung auf Fluoreszenztracerlösungen konnten neue Wege zum selektiven Nachweis von einzelnen Tracern aus

Gemischen aufgezeigt werden. Die Beschreibung wurde im Interesse der Übersichtlichkeit auf die bekanntesten Tracer Uranin, Eosin, Amidorhodamin G und Rhodamin B beschränkt. Sinngemäß lassen sich in diese Verfahren aber auch weitere Tracer wie Pyranin oder Amidoflavin einbeziehen. Durch eine geeignete Kombination dieser Methoden lassen sich aus praktisch allen denkbaren Mischungen der üblichen Fluoreszenztracer die Einzelkomponenten qualitativ und quantitativ ermitteln.

Literatur

BAUER, F. (1967): Erfahrungen beim Uraninnachweis mit Aktivkohle - Steir. Beitr. zur Hydrogeologie, Jg. 1966/67, 169-178, Graz

BAUER, F. (1972): Weitere Erfahrungen beim Uraninnachweis mit Aktivkohle - Geol. Jb., C2, 19-27, Hannover

BEHRENS, H. (1971): Untersuchungen zum quantitativen Nachweis von Fluoreszenzfarbstoffen bei ihrer Anwendung als hydrologische Markierungsstoffe - Geologica Bavarica, 64, 120-131, München

BEHRENS, H. (1973): Eine verbesserte Nachweismethode für Fluoreszenzindikatoren und ihre Anwendung zur Feststellung von Fließwegen im Grundwasser - Deutsch. Geol. Ges., Bd. 124, 535-545, Hannover

BUB, F.P., HÖTZL, H. und WISSER, K. (1979): Dünnschicht-chromatographischer Nachweis von Fluoreszenztracern bei hydrologischen Markierungsversuchen - Steir. Beitr. zur Hydrogeologie, 31, 129-141, Graz

KÄSS, W. (1974): Die unmittelbare Bestimmung von Uranin-Spuren bei Färbversuchen - Steir. Beitr. zur Hydrogeologie, Jg.1963/64, 37-65, Graz

KÄSS, W. (1967): Erfahrungen mit Uranin bei Färbeversuchen - Steir. Beitr. zur Hydrogeologie, Jg. 1966/67, 123-135, Graz

MOSER, H. und SAGL, H. (1967): Die Direktmessung hydrologischer Farbtracer im Gelände - Steir. Beitr. zur Hydrogeologie, Jg. 1966/67, 179-183, Graz

PERLEGA, W. (1976): Der Nachweis von Fluoreszenzfarbstoffen mittels Aktivkohle - Papers 3. SUWT, 195-201, Ljubljana

ROCHAT, J., ALARY, J., MOLINARI, J. und CHARRIERE, R. (1975): Separations physicochimiques de colorants xantheniques utilises comme traceurs en hydrologie - J. of Hydrology, 26, 277-293

BEITRAEGE ZUR GEOLOGIE DER SCHWEIZ - HYDROLOGIE	Bd. 28 I	S. 51 - 62	Bern, 1982

ROUTINEMÄSSIGE BESTIMMUNG VON ZWEI FLUORESZENZFARBSTOFFEN NEBENEINANDER

Werner Käss, Freiburg/Br.

Geologisches Landesamt Baden-Württemberg/BRD

Abstract: Fluorescent colouring matters are still the most sensitive and the least expensive tracers to observe underground waters. The simultaneous application of various fluorescent colouring matters nearly always causes considerable analytical problems. These difficulties can largely be mastered by spectra registration with the double-scanning-method. Here an arithmetical method has been described which has proved itself excellently with the application of two fluorescence colours.

Die gleichzeitige Verwendung mehrerer Fluoreszenzfarbstoffe bei Markierungsversuchen bringt einen beträchtlichen Gewinn zusätzlicher Informationen. Die Einsparungen bei der Probenahme dürfte der wichtigste Faktor sein. Daneben ist die Feststellung der Abflussverhältnisse der eingefärbten Wässer bei einheitlichen hydrometeorologischen Bedingungen als Gewinn anzusehen. Würde man die Einfärbungen in zeitlichem Abstand hintereinander vornehmen, würden damit kaum voll vergleichbare Ergebnisse erzielt werden können.

Mit der Untersuchung von Wasserproben, die gleichzeitig mehrere Fluoreszenzfarben enthalten, beschäftigten sich seither bereits

mehrere Autoren. Im Jahr 1967 veröffentlichte ich eine Berechnungsmöglichkeit zur Ermittlung der Einzelkonzentrationen von Mischungen zweier Farben an Hand von Extinktionsmessungen (KÄSS W., 1967). Später entwickelte H. BEHRENS das Doppel-Scanning-Verfahren, bei dem in gleichbleibendem Wellenlängenabstand Anregung und Fluoreszenz spektral durchfahren wird. (BEHRENS H.,1973 und BEHRENS H., ZUPAN M. und ZUPAN M., 1976). Damit wird eine höhere spektrale Auflösung der Fluoreszenz verschiedener Fluoreszenzfarbstoffe erreicht. Dieses Verfahren lässt sich allerdings nur für solche fluoreszierenden Farbstoffe anwenden, die etwa gleiche Wellenlängenabstände zwischen Anregungs- und Fluoreszenzmaximum besitzen (vgl. Tabelle 1). Neuerdings wird versucht, durch Oxidation, pH-Wert-Veränderung und durch Lichteinfluss eine Trennung der einzelnen Farbstoffe zu erreichen (BEHRENS H., 1982). In Aktivkohleauszügen können Farbstoffgemische durch dünnschichtchromatographische Behandlung getrennt werden (BUB F.B., HÖTZL H. und WISSER K., 1979).

Alle diese Verfahren sind mehr oder wenig zeitaufwendig, was bei einer grossen Zahl von Proben eine gewisse Schwierigkeit bedeutet. Daher wurde ein rechnerisches Verfahren entwickelt, mit dem ohne grossen Zeitverlust die Komponenten bei der Untersuchung von Mischungen zweier beliebiger Farbstoffe ermittelt werden können. Dieses Verfahren lehnt sich eng an meine bereits 1967 mitgeteilten Formeln an.

Bei der routinemässigen Anwendung mehrerer Fluoreszenzfarbstoffe müssen jedoch einige Bedingungen erfüllt sein, die hier beschrieben werden.

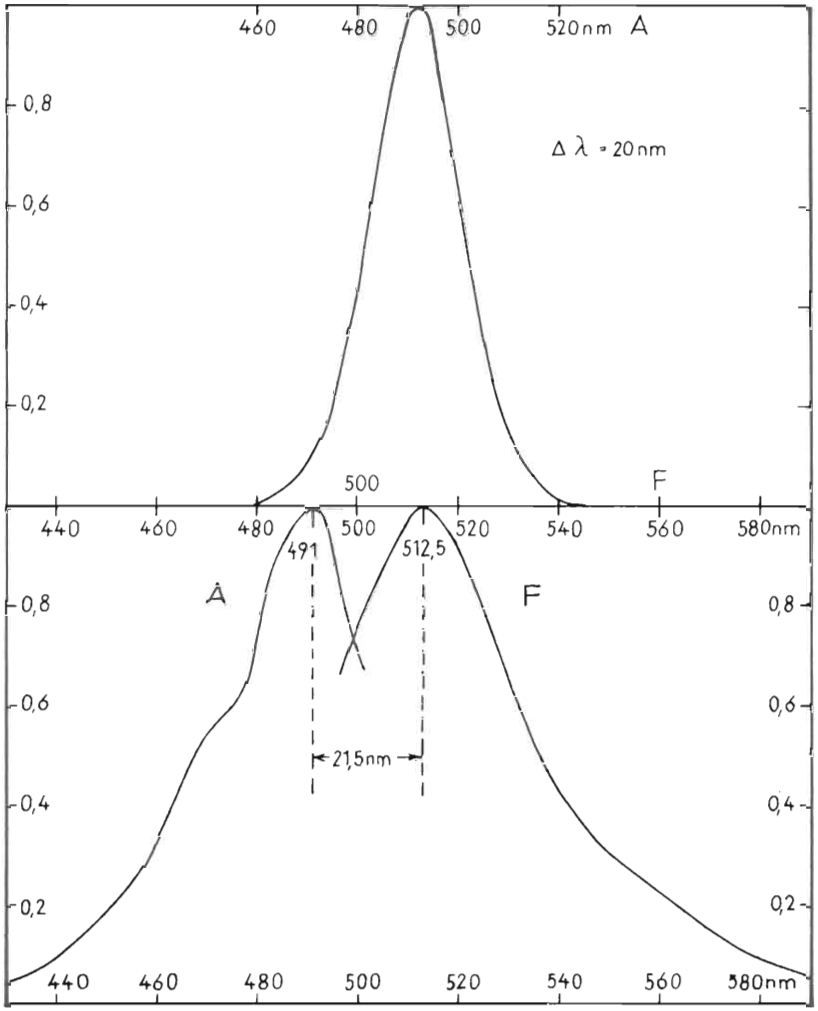
Bei Färbversuchen fallen in der Regel zwischen 50 und 500 Einzelproben an, die in mehreren Transporten im Laboratorium eintreffen. Als wiederverwendbare Flaschenart haben sich 250 ml Meplac-Flaschen aus Braunglas bewährt. Die Untersuchung einer Vielzahl von Proben kann nur noch mit Automaten erfolgen. Eine derartige Einrichtung ist im Geologischen Landesamt Baden-Württemberg in Freiburg aufgebaut worden. Der mechanische Teil wurde in Sonderanfertigung von der Firma Ismatec/Zürich hergestellt. Er regelt die Zufuhr der genormten Probeflaschen in Kassetten mit je zwan-

zig Stück und steuert die Entnahme der Wasserproben aus den Flaschen. Das Untersuchungswasser wird mit etwa 40 ml in der Minute durch eine Fluoreszenz-Durchflussküvette mit 10 ml Inhalt geleitet. In der Praxis hat sich eine Spülzeit von 1 Minute bewährt.

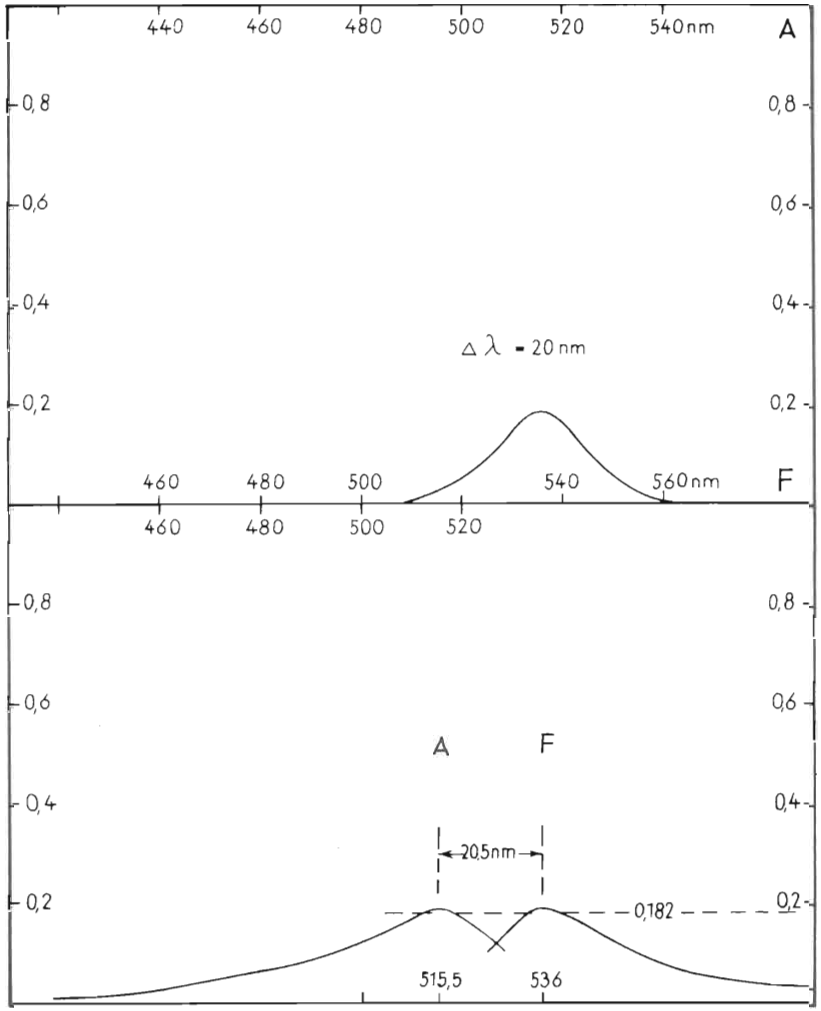
Der optische Geräteteil besteht aus einem - inzwischen nicht mehr lieferbaren - ZEISS Spektralfluorometer mit 2 Gitter-Monochromatoren. Als Lichtquelle kommt eine 450 W Xenonlampe zum Einsatz. Die Wellenlängentriebe der beiden Monochromatoren können einzeln oder getrennt mit Schrittmotoren programmgesteuert werden. Neben der digitalen Messwertanzeige erfolgt eine doppelte Registrierung der Werte mit Schreiber und Drucker. Der Schreibervorschub läuft nur während der Spülzeit mit 1 cm je Minute, d.h. jede Probe nimmt auf dem Schreibstreifen 1 cm Raum ein. Auf diese Weise erhält man während des Untersuchungsvorganges eine qualitative Farbgangskurve. Am Schluss der Spülzeit erhält der Drucker den Befehl zum Ausdrucken des letzten Messwertes. Bei Konzentrationsänderungen bis 1 : 10 reichen die programmierten Spülzeiten von 1 Minute völlig aus. Bei extremen Konzentrationsunterschieden kann jederzeit Handsteuerung übernommen werden.

Die Messwertanzeige ist so eingestellt, dass für pH = 7,6 Uraninkonzentrationen in der Einheit "mg/cbm" angezeigt werden. Durch verschiedene Massnahmen konnte der Streulichtanteil für sauberes Quellwasser bei der optimalen Uranineinstellung auf 0,002 mg/cbm Uraninäquivalente herabgedrückt werden. Dies ist gleichzeitig die Erfassbarkeitsgrenze. Im fortlaufenden Registrierdiagramm können in günstigen Fällen noch Uraninspuren von 0,001 mg/cbm erkannt werden.

Zur Ermittlung der optimalen Messbedingungen für einen Fluoreszenzfarbstoff werden die Anregungs- und Fluoreszenzmonochromatoren getrennt verstellt und in einem Diagramm aufgezeichnet. Figur 1 zeigt die Messergebnisse für Uranin. Es ist daraus zu ersehen, dass für die angewandte optische Aufstellung Uranin am besten bei 491 nm angeregt wird und eine maximale Fluoreszenzintensität bei 512,5 nm liefert. Figur 2 zeigt die Verhältnisse für Eosin. Der Unterschied zwischen Anregungs- und Fluoreszenzwellenlänge beträgt somit beim Uranin 21,5 nm und beim Eosin



Figur 1: Uranin-Spektren. Unten: Anregungs- und Fluoreszenz-Intensitäten bei 1 festen und 1 variablen Monochromatoreinstellung. Oben: Doppel-Scanning mit 2 variablen Monochromatoren im Abstand 20 nm.



Figur 2: Eosin-Spektren. Bedingungen wie Figur 5. Intensitäten auf der Abszisse in Uranin-Aquivalenten.

20,5 nm. Durch Anwendung einer Doppel-Scanning-Technik nach H. BEHRENS, d.h. der Messung eines Fluoreszenz-Spektrums unter stetiger Beibehaltung eines Abstands beider Monochromatoren von 20 nm kann eine verbesserte Darstellung der Fluoreszenz erreicht werden. Im oberen Teil der Figuren 1 und 2 sind die so aufgenommenen Spektren dargestellt. Die Figur 3 zeigt das Doppel-Scanning-Spektrum mit je 1 mg/cbm Uranin + Eosin. Hier ist sehr gut die Auswirkung der etwa 5 mal schwächeren Fluoreszenzausbeute des Eosins gegenüber dem Uranin zu sehen. In der Figur 4 wird ein Doppel-Scanning-Spektrum mit 3 Farbstoffen und zwar mit Sulforot, Eosin und Uranin dargestellt. Durch Anlegen einer Grundlast-Linie kann man gut die einzelnen Fluoreszenzintensitäten und damit die jeweiligen Konzentrationen ermitteln. Diese Art der Untersuchung ist allerdings auf solche Farbstoffe beschränkt, die etwa gleichen Wellenlängen-Abstand zwischen Anregungs- und Fluoreszenzmaximum aufweisen. Die folgende Tabelle 1 zeigt die dafür in Frage kommenden Daten einer Auswahl von Farbstoffen.

Tabelle 1: Fluoreszenzoptische Daten einiger fluoreszierender Markierungsstoffe

Stoff	Anregungs-maximum (nm)	Fluoreszenz-maximum (nm)	Wellenlängen-unterschied Fluoreszenz-Anregungs-maximum (nm)	Fluores-zenz-ausbeute gegenüber Uranin	Ad-sorp-tion im Grund-wasser-leiter
Uranin	491	512,5	21,5	1	-
Eosin	515,5	536	20,5	0,18	+
Amido-rhodamin	531	552	21	0,61	++
Rhodamin	553,5	576	22,5	0,083	++
Sulforot	564	582,5	18,5	0,15	++
Pyranin	463,5	512,5	49	0,18	-
Tinopal	364	434	70	0,61	++

Für die quantitativen Auswertungen von Färbversuchen kommen nur solche Farbstoffe in Frage, die keine Wechselwirkung mit dem durchflossenen Gestein haben. Dies trifft nach allen Erfahrungen

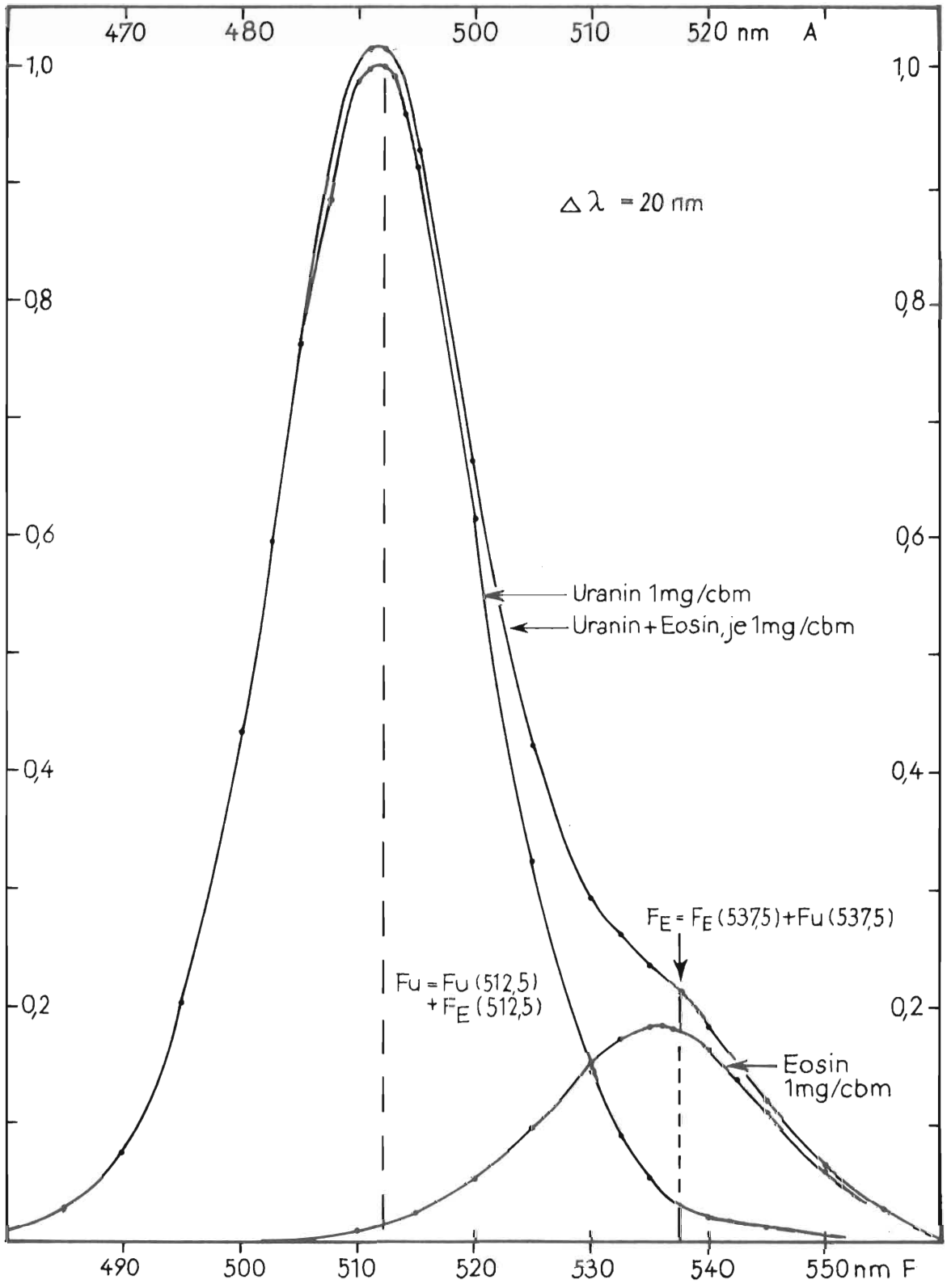


Fig. 3: Doppel-Scanning-Spektrum mit gleichen Massenkonzentrationen Uranin und Eosin

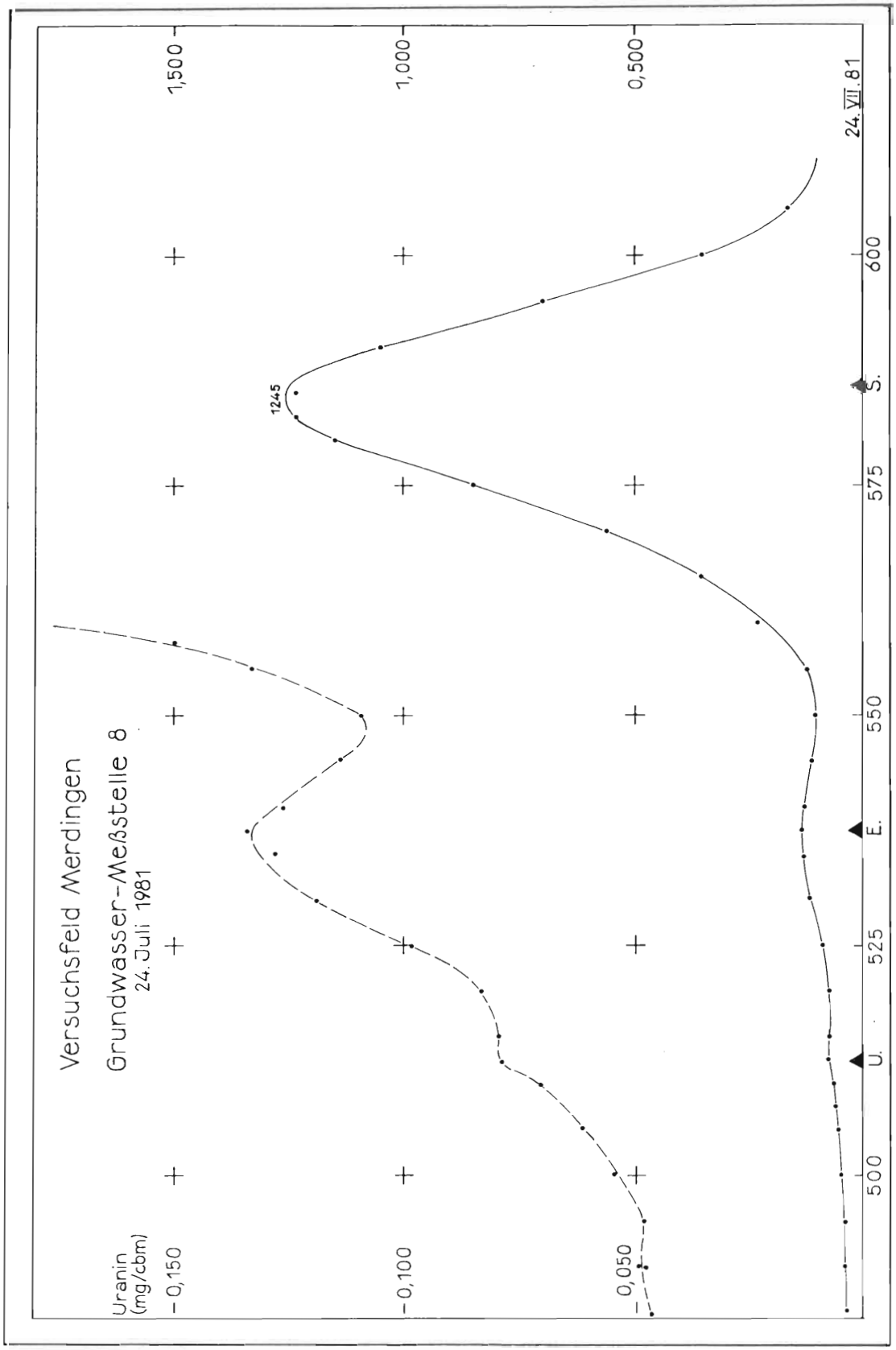


Fig. 4: Doppel-Scanning-Spektrum mit Sulforot, Eosin und Uranin

unter normalen pH-Bedingungen für Uranin zu. Für Eosin kann bei Versuchen im Karst für starke Verdünnungen dasselbe gesagt werden. Für Pyranin zeigen die wenigen Erfahrungen bis jetzt ähnliches Verhalten wie Uranin.

Seit einigen Jahren werden vom Geologischen Landesamt Baden-Württemberg, wenn es die Umstände erfordern, routinemässige Doppelversuche mit Uranin und Eosin durchgeführt.

Wegen der teilweisen gegenseitigen Beeinflussung bei der fluoreszenzoptischen Untersuchung wurden Verfahren erarbeitet, die eine einwandfreie routinemässige Erfassung der Farbstoffkonzentrationen erlauben.

Mit Hilfe der Fluoreszenzintensitäten bei den beiden optimalen Einstellungen für die zwei Farbstoffe können auch ihre Konzentrationen bestimmt werden. Der eine Lösungsweg besteht in der Möglichkeit des Ablesens auf einem Nomogramm (Figur 5): Man legt auf die gemessenen Fluoreszenzintensitäten ein Lineal und liest an den Konzentrationssäulen die entsprechenden Farbstoffkonzentrationen ab.

Der andere Lösungsweg geschieht rechnerisch. Dabei werden die Fluoreszenzen durch folgende Parameter bestimmt:

Tabelle 2 **Fluoreszenzen von Farbstoffgemischen aus Uranin und Eosin, wenn das Meßgerät auf Uranin geeicht ist.**

$$F_U = C_U + (C_E \times k_E \times z_{E,512,5})$$

$$F_E = (C_E \times k_E) + (C_U \times z_{U,537,5})$$

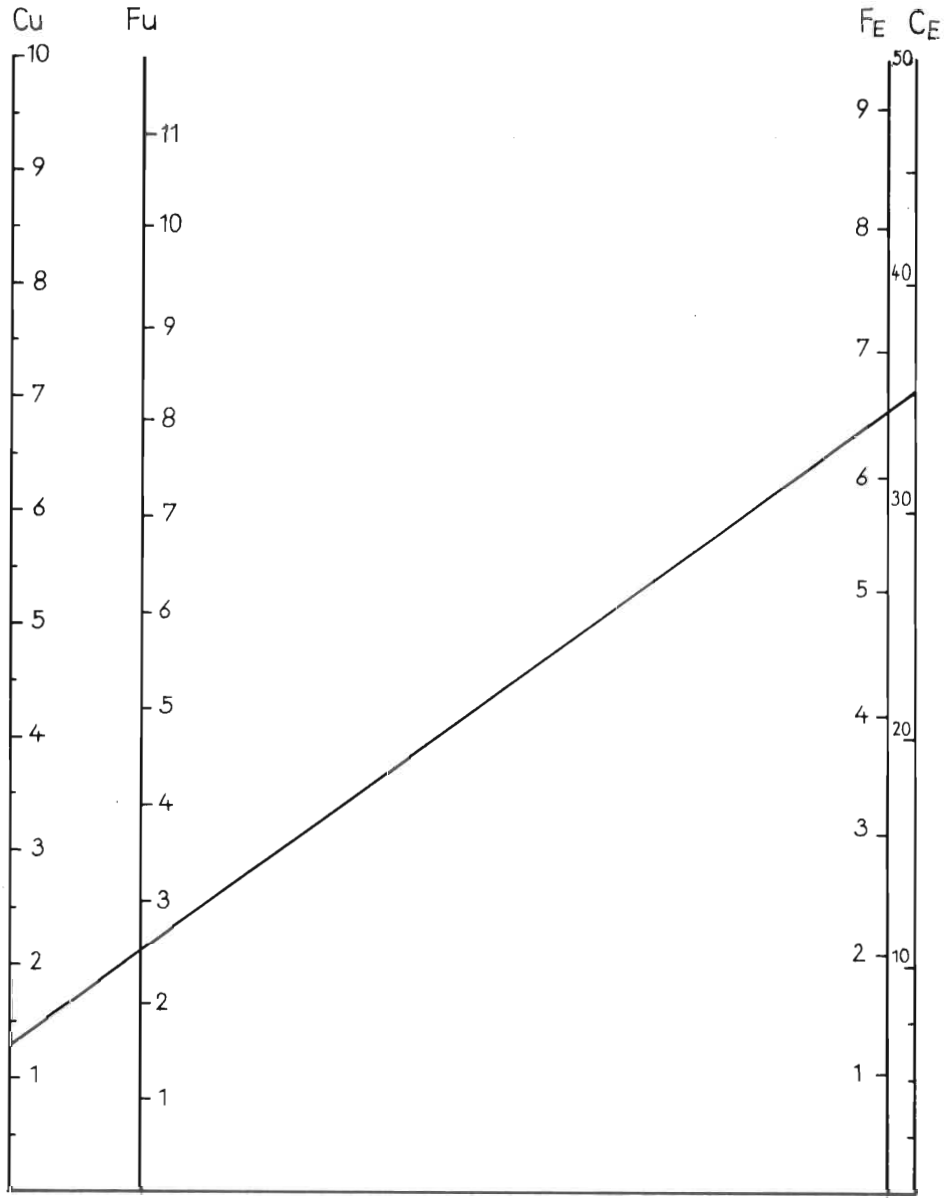
$F_{U,E}$: Fluoreszenzintensität bei den optimalen Einstellungen für Uranin, Eosin

$C_{U,E}$: Konzentrationen von Uranin, Eosin

k_E: Fluoreszenzausbeute für Eosin im Vergleich zu Uranin = 0,182

$z_{E,512,5}$: Anteil der Eosinfluoreszenz bei der Uranineinstellung zur Eosineinstellung = 0,092

$z_{U,537,5}$: Anteil der Uraninfluoreszenz bei der Eosineinstellung zur Uranineinstellung = 0,0328



Figur 5: Nomogramm zur Ermittlung der Uranin- und Eosinkonzentration in Farbstoffgemischen aus den Fluoreszenzintensitäten für die optimalen Einstellungsbedingungen für Uranin und Eosin (ZEISS Gitter-Monochromator, Hamamatsu-Vervielfacher R 446, spektrale Bandbreite: 7,5 nm). Eingezeichnetes Beispiel: F_U = 2,5 Skalenteile, F_E = 6,5 Skalenteile. Daraus ist eine Uraninkonzentration C_u von 1,5 mg/cbm und eine Eosinkonzentration C_E von 35 mg/cbm ablesbar.

In der Tabelle sind zwei Gleichungen für 2 Unbekannte aufgestellt. Durch Umstellung erhält man die Konzentrationen:

Tabelle 3 Konzentrationen an Uranin (C_U) und Eosin (C_E)

$$C_U = 1{,}0001\ F_U - 0{,}00304\ F_E$$

$$C_E = 5{,}52\ F_E - 0{,}18\ F_U$$

Moderne Kleinrechner mit auswechselbarem Magnetprogramm benötigen zum Ausdrucken der Konzentrationswerte nur wenige Sekunden, so dass ohne grosse Mühen auch grössere Probenserien bewältigt werden können.

Als allgemeine Formel zur Berechnung von Konzentrationen zweier Fluoreszenzfarbstoffe in Mischungen gilt Tabelle 4:

Tabelle 4 Konzentrationsberechnung in Lösungsgemischen mit 2 fluoreszierenden Komponenten A und B

$$C_A = \frac{F_A - F_B\ k_B}{(1 - z_A\ z_B)\ k_A}$$

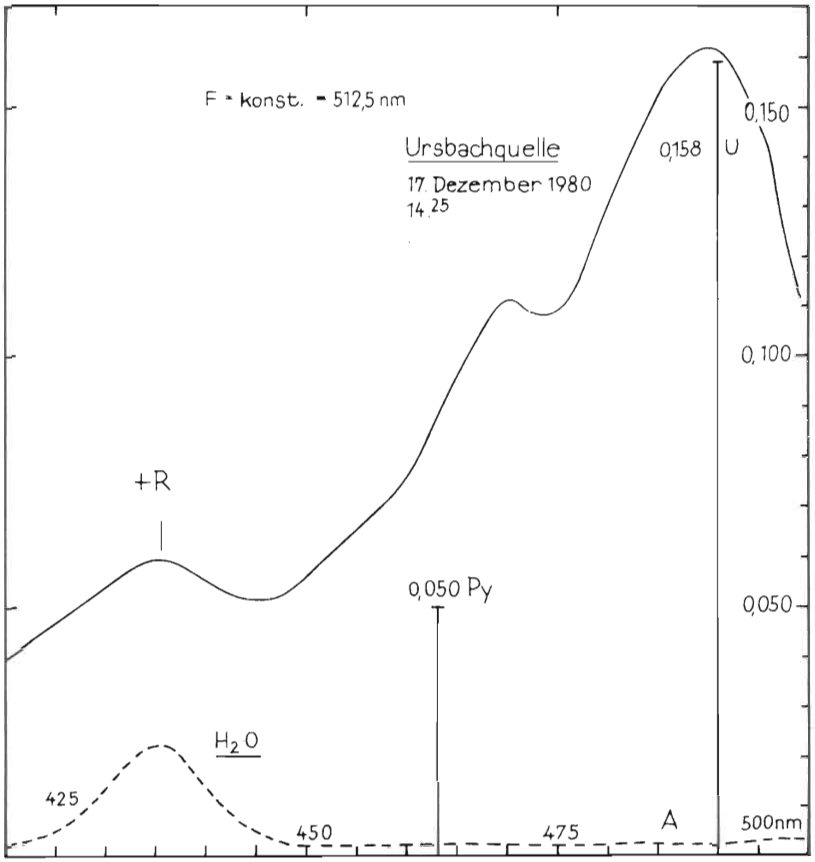
$$C_B = \frac{F_B - F_A\ k_A}{(1 - z_A\ z_B)\ k_B}$$

$F_{A,B}$: Fluoreszenzintensität bei der optimalen Geräteeinstellung für den Stoff A oder B

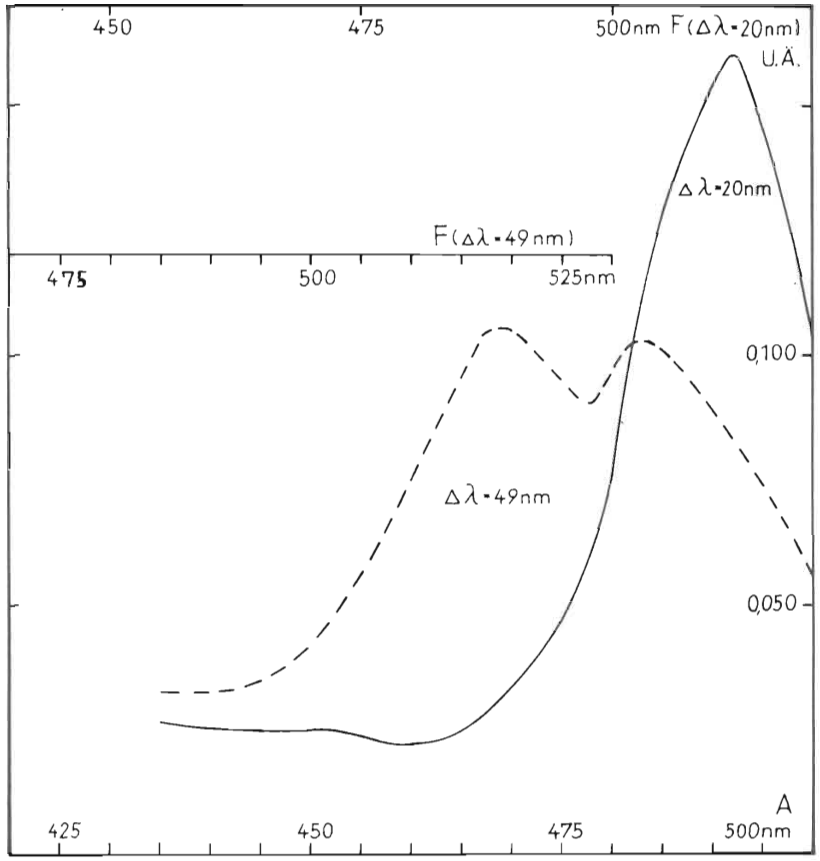
$k_{A,B}$: Fluoreszenzausbeute bei der optimalen Geräteeinstellung für den Stoff A oder B

$z_{A,B}$: Fluoreszenzanteil des Stoffes A oder B bei der optimalen Geräteeinstellung für den Stoff B oder A

Mit Pyranin und Uranin bei gemeinsamem Einsatz liegen nur wenige Erfahrungen vor. Die Schwierigkeiten liegen vor allem im hohen Messuntergrund bei der optimalen Pyranineinstellung. Ausserdem kann wegen der unterschiedlichen Wellenlängenabstände zwischen Anregung und Fluoreszenz für Uranin und Pyranin das Doppel-Scanning-Verfahren zur Identifikation nicht herangezogen werden. Da beide Farbstoffe bei 512,5 nm ihr Fluoreszenzmaximum aufweisen, kann man lediglich ein Anregungsspektrum aufzeichnen, das jedoch bei geringen Pyraninkonzentrationen keine eindeutige Auskunft mehr gibt (Figur 6). Einige kräftige Xenon-Linien um



Figur 6: Fluoreszenzintensitäten für eine Uranin- und Pyranin-haltige Wasserprobe bei variabler Anregung. Ursbachquelle bei Bobstadt im Main-Tauber-Kreis vom 17. Dez. 1980, 14.25 Uhr



Figur 7: Doppel-Scanning-Spektren für Uranin (ausgezogen) und Pyranin (gestrichelt) für die Wasserproben aus Figur 6

470 nm geben dem Spektrum deutliche Strukturen. Bessere Identifikationen geben Doppelscann-Spektren für beide Farbstoffe optimal getrennt (Figur 7). Bei Reihenversuchen wird auch hier das Rechenprogramm angewandt werden können, das für Uranin-Eosin-Mischungen angegeben wurde.

Literaturverzeichnis

BEHRENS H. (1973): Eine verbesserte Nachweismethode für Fluoreszenzindikatoren und ihre Anwendung zur Feststellung von Fliesswegen im Grundwasser - Z. deutsch. geol. Ges.; 124, S. 535 - 44, Hannover

BEHRENS M., ZUPAN M. und ZUPAN M. (1976): Methodik und Ergebnisse der Direktmessung der Fluoreszenztracer - Steir. Beitr. Hydrogeologie; 1976, S. 125 - 149, Graz

BEHRENS H. (1982): Verfahren zum quantitativen Nachweis von nebeneinander vorliegenden Fluoreszenztracern - Beiträge zur Hydrologie der Schweiz - Hydrologie Bd. 28 I, Bern

BUB F.P., HÖTZL H. und WISSER K. (1979): Dünnschicht-chromatographischer Nachweis von Fluoreszenztracern bei hydrogeologischen Markierungsversuchen - Steir. Beitr. Hydrogeologie; 1979, S. 129 - 141, Graz

KÄSS W. (1967): Erfahrungen mit Uranin bei Färbversuchen - Steir. Beitr. Hydrogeologie; 1966/1967, S. 123 - 139, Graz

BEITRAEGE ZUR GEOLOGIE DER SCHWEIZ - HYDROLOGIE	Bd. 28 I	S. 63 - 68	Bern, 1982

ERFAHRUNGEN MIT DER DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE BEIM NACHWEIS VON FLUORESZENZTRACERN

Günter Ackermann, Frank-Peter Bub und Heinz Hötzl
Lehrstuhl für Angewandte Geologie der Universität Karlsruhe

Abstract: EXPERIENCES WITH THIN LAYER CHROMATOGRAPHY IN DETECTING FLUORESCENT TRACERS
Nowadays increasingly various fluorescent tracers are applied simultaneously in groundwater tracing. Because of the similar spectral characteristics of the tracers, superimposed fluorescent signals may provoke detection problems. In order to prevent such interferences chromatographic separation procedures are carried out. This study comprises the results of the investigations made on activated charcoal extracts by means of thin layer chromatography. These samples at the same time contained minute tracers of the fluorescent dyes uranine, eosine, amidorhodamine, rhodamine and tinopale.

1. Einführung

Der gleichzeitige Einsatz von verschiedenen Fluoreszenztracern ermöglicht eine umfassendere Untersuchung eines Einzugsgebietes unter einheitlich hydrologischen Bedingungen. Die Wahl von mehreren Fluoreszenzstoffen hat gegenüber verschiedenen Tracerarten den Vorteil gleicher Ausbreitungs- und Transportbedingungen im Untergrund bei zugleich hoher Nachweisempfindlichkeit.

Nachteilig machen sich bei der Auswertung lediglich die sich

zum Teil überlagernden Fluoreszenzspektren der derzeit für die Markierung von Grundwässern verfügbaren Tracer bemerkbar. Dadurch ist eine exakte quantitative fluorimetrische Auswertung ohne weitere Probenaufbereitung nicht möglich. Bei starken Konzentrationsunterschieden der einzelnen Tracer in einer Probe kann der schwächer konzentrierte Tracer überhaupt nicht mehr nachgewiesen werden. Damit wird der gleichzeitige Einsatz von Fluoreszenzstoffen dort, wo es auf den Nachweis selbst kleinster Spuren ankommt, entscheidend eingeschränkt.

Zur Verbesserung der Nachweismöglichkeit gleichzeitig vorhandener Fluoreszenzstoffe gibt es verschiedene Verfahrensvorschläge, z.B. BAUER F. (1972) und BEHRENS H. (1973). Die Vielfalt der anzuwendenden Methoden geht auch aus den in diesem Symposiumsband vorliegenden Berichten von BEHRENS H., KäSS W. und von PERLEGA W. hervor. Grundsätzlich bestehen Verbesserungsmöglichkeiten durch günstigere Meßanordnungen, durch Veränderung des chemischen Milieus und damit verbundener Unterdrückung einzelner Komponenten sowie durch vorgeschaltete chemische Trennung.

Die sichersten Ergebnisse lassen sich durch die zuletzt genannten chemischen Trennverfahren gewinnen. Allerdings muß hierbei in der Regel ein größerer Zeit- und Arbeitsaufwand für die Probenuntersuchung in Kauf genommen werden. Auf chromatographische Trennverfahren allgemein hat bereits BEHRENS H. in diesem Band hingewiesen. Im nachfolgenden soll über die Erfahrungen mit der Dünnschicht-Chromatographie bei der Auswertung von Tracerversuchen berichtet werden. Erstmals wurde diese Methode der Trennung von Fluoreszenzstoffen von ROCHAT J. et al. (1975) beschrieben. Ein Vergleich von Dünnschicht- und Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie wurde von BUB F.P. et al. (1979) vorgenommen.

2. Prinzip der Dünnschicht-Chromatographie

Allgemein erfolgt die Trennung bei chromatographischen Verfahren zwischen einer sogenannten stationären und einer mobilen Phase. Bei der Dünnschicht-Chromatographie besteht die stationäre Phase (Adsorbens) aus einer Kieselgelschicht, die auf einer Glas- oder Kunststoffplatte aufgebracht ist. Durch Eintauchen der Platte in ein Laufmittel (Eluens) durchläuft dieses

als mobile Phase infolge der Kapillarwirkung die Kieselgelschicht von unten nach oben. Komponenten eines Stoffgemisches, das vorher auf die Platte aufgebracht wurde - in unserem Fall eine Lösung mit verschiedenen Fluoreszenzstoffen - legen hierbei in Abhängigkeit von den Eigenschaften des Adsorbens und Eluens unterschiedlich weite Wegstrecken zurück und werden so getrennt.

Die Auswertung der Substanzflächen auf der Dünnschichtplatte wird mit einem entsprechend konstruierten Fluorimeter vorgenommen. Durch Abfahren der Platte unter dem Fluorimeter kann damit das Chromatogramm aufgezeichnet werden. Die Identifikation der Fluoreszenzstoffe erfolgt primär nicht über die spezifische Emissionswellenlänge, sondern über die Laufweite (Rf-Wert) der Substanzflecken.

3. Anwendung der Dünnschicht-Chromatographie

3.1. Auswertung von Wasserproben

Im Hinblick auf die dünnschichtchromatographische Auswertung von Tracerproben galt es zunächst ein geeignetes Laufmittel zu finden, das eine optimale Auftrennung aller heute für die Grundwassermarkierung verwendeten Fluoreszenzstoffe ermöglicht. Bewährt hat sich ein Gemisch von Propanol-(1)/Essigsäureäthylester/Ammoniaklösung (25 %)/Wasser (6/1/2/1), dem zur Verbesserung der Laufeigenschaften eine Spatelspitze NaCl zugefügt wurde (BUB F.P. et al., 1979). Die erreichten Nachweisempfindlichkeiten lagen bei in reinem Leitungwasser angesetzten Testlösungen nur wenig unter der fluorimetrischen Messung.

In Anbetracht des meist großen Probenanfalles bei Markierungsversuchen wurde auf einen möglichst rationellen Analysenablauf Wert gelegt. So wurde auf das Abfahren der Platten in Laufrichtung mit mehrfacher Änderung der Wellenlängeneinstellung verzichtet und zunächst für alle 12 Proben einer Platte durch Querabfahren ein Fluoreszenzstoff nach dem anderen untersucht.

Im Rahmen der vergleichenden Untersuchungen des 4. SUWT im Jura bestand Gelegenheit dieses Verfahren für die Direktauswertung von Wasserproben im Großversuch zu testen. Die Ergebnisse hinsichtlich des Durchgangsverlaufes und der ermittelten Konzentrationen

stimmten weitgehend mit den fluorimetrischen Messungen überein (BUB F.P., HÖTZL H., 1980). Zusätzlich konnte zum Beispiel in der Areuse-Quelle das Rhodamin erfaßt werden, welches in der parallelen fluorimetrischen Messung durch das stärker konzentrierte Sulforhodamin völlig überdeckt wurde.

Die größeren Meßwertschwankungen in der DC-Auswertung sind eine Folge der quer zur Laufrichtung vorgenommenen Messung. Bei unterschiedlich mineralisierten und vor allem verschmutzten Wässern sowie durch einen nicht immer gleichmäßigen Verlauf der Laufront werden beim Querabfahren die einzelnen Substanzflecken oft nur randlich getroffen. Dies führt zu geringeren Konzentrationswerten, was für eine exakte quantitative Auswertung zu ungenau ist. In einem solchen Fall ist das etwas zeitaufwendigere Abfahren parallel zur Laufrichtung erforderlich.

Zur Anregung der Fluoreszenz können bei der DC in der Regel nicht die stoffspezifischen optimalen Anregungswellenlängen verwendet werden. Durch den hellen Plattenuntergrund werden zu hohe Streulichteffekte erzielt, die die Messung einer gegenüber der Anregung nur geringfügig verschobenen Emission stören. Günstigere Werte wurden mit den kurzwelligeren Linien der Quecksilberlampe erreicht.

3.2. Auswertung von Aktivkohleeluaten

Für die dünnschichtchromatographische Untersuchung von Eluaten aus Aktivkohleproben sollte zunächst der von der Wasserprobenuntersuchung bekannte Verfahrensgang übernommen werden. Entsprechende Versuche mit im Labor angesetzten Kohlenproben ergaben eindeutige Resultate. Bei der vergleichenden Auswertung eines Markierungsversuches, wobei Proben des im Rahmen des 4.SUWT im Muotatal durchgeführten Versuches herangezogen wurden, zeigten sich gegenüber der fluorimetrischen Messung signifikante Abweichungen.

Die näheren Untersuchungen ergaben, daß bei der Eluation der Kohleproben mit Dimethylformamid (8o %) nicht nur die gegebenenfalls vorhandenen Tracer sondern auch andere fluoreszierende Stoffe, vermutlich organische Verbindungen, eluiert werden. Zahl und Umfang solcher nicht erwünschter Fremdstoffe hängen von der Herkunft des Wassers, der jeweiligen Wasserschüttung und

von der Einhängedauer der Kohle ab. Sie hinterlassen auf der Platte Flecken oder verursachen überhaupt fluoreszierende Schleppspuren, die sich vom Aufgabepunkt bis zur Laufmittelfront hinziehen können. Eine vereinfachte Querauswertung senkrecht zur Laufrichtung war daher nicht möglich. Darüber hinaus mußten auch die Fremdstoffe von den Tracern deutlicher abgetrennt werden.

Nachdem Versuche mit anderen Laufmitteln zu keinen besseren Ergebnissen führten, wurde das Eluiermittel geändert. Günstige Werte wurden mit einem Gemisch von Isopropanol und 1 N NaOH (4/1) gewonnen. Gegenüber dem Dimenthylformamid werden damit Uranin und Eosin um das Zehnfache besser eluiert, während für Rhodamin die gleichen und für Amidorhodamin geringfügig geringere Konzentrationen erreicht werden. Auf Grund der günstigeren Eluationseigenschaften dieses Isopropanol-Gemisches für die wichtigsten Tracer ist seine Anwendung auch bei der fluorimetrischen Auswertung von Kohleproben zu empfehlen. Für die Dünnschichtchromatographie bringt es zudem den Vorteil, dass das Zeitraubende Trockenföhnen insbesondere bei Mehrfachauftragen durch die rasche Verdunstung des Isopropanols entfällt.

Als zweiter Schritt zur Verbesserung der dünnschichtchromatographischen Auswertung von Kohleeluaten wurde das Laufmittel angepaßt und verbessert. Derzeit verwenden wir ein Gemisch von Propanol-(1)/Essigsäureäthylester/Ammoniak (25 %) (6/2/1), welches eine ausreichende Trennung der meisten Stoffe in einem Verfahrensgang ermöglicht. Allerdings werden Eosin und abgeschwächt auch Rhodamin in Teilfraktionen aufgesplittert, was eine Verminderung der Nachweisempfindlichkeit zur Folge hat. Eine gewisse Verbesserung wird erreicht, wenn bereits saure und alkalische Eluate aus einer Probe gewonnen und parallel ausgewertet werden.

4. Zusammenfassung

Bei der Auswertung von Markierungsversuchen kann zum Nachweis von Fluoreszenztracern die Dünnschicht-Chromatographie eingesetzt werden. Sie bietet den Vorteil, gleichzeitig in einer Probe auftretende Fluoreszenzstoffe getrennt zu erfassen, so daß keine gegenseitige Beeinträchtigungen durch überlagernde spektrale Eigenschaften auftreten. Das Verfahren eignet sich

durchaus auch für Reihenuntersuchungen und steht in bezug auf den Probendurchsatz der Fluorimetrie nur wenig nach.

Hinsichtlich der Tracertrennung und Nachweisempfindlichkeit werden zufriedenstellende Ergebnisse erreicht, doch ist die Methode noch ausbau- und entwicklungsfähig. Verbesserungen werden durch veränderte Laufmittel sowie durch eine Optimierung der Fluoreszenzanregung erwartet.

Literaturverzeichnis:

BAUER F. (1972): Untersuchungen über die Verwendbarkeit von zwei Fluoreszenzfarbstoffen im Rahmen eines Färbeversuchs. Geol.Jb., C2, 61-73, Hannover.

BEHRENS H. (1973): Eine verbesserte Nachweismethode für Fluoreszenzindikatoren und ihre Anwendung zur Feststellung von Fließwegen im Grundwasser. Z.Deutsch.Geol.Ges., 124, 535-544, Hannover.

BUB F.P., HÖTZL H. (198o): Ergebnisse der dünnschichtchromatographischen Auswertung von Direktproben. Steir.Beitr.z.Hydrogeologie, 32, 65-7o, Graz.

BUB F.P., HÖTZL H., WISSER K. (1979): Dünnschichtchromatographischer Nachweis von Fluoreszenztracern bei hydrogeologischen Markierungsversuchen. Steir.Beitr.z.Hydrogeologie, 31, 129-141, Graz.

ROCHAT J., ALARY J., MOLINARI J., CHARRIERE R. (1975): Séparations physicochimiques de colorants xanthéniques utilisés comme traceurs en hydrologie. J.Hydrology, 26, 277-293, Amsterdam.

Danksagung

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe, die die Durchführung dieser Untersuchungen ermöglicht hat.

BEITRAEGE ZUR GEOLOGIE DER SCHWEIZ - HYDROLOGIE	Bd. 28 I	S. 69 - 77	Bern, 1982

NEUE ERGEBNISSE ÜBER DEN LICHTEINFLUSS AUF FLUORESZENZTRACER

Horst Behrens, Günter Teichmann, Neuherberg
GSF-Institut für Radiohydrometrie

Abstract: The photodecomposition of the fluorescent dye tracers Pyranin, Uranin, Eosin, Tinopal CBS-X (group I) as well as Rhodamin WT, Sulforhodamin B, Rhodamin B, Rhodamin 6G, Amidorhodamin G and Brillantsulfoflavin FF (group II) by irradiation with artificial daylight was investigated. The dyes of group I showed first order reaction decay both in distilled water and different types of surface and groundwater. The dye tracers of group II showed deviations from the first order reaction, when natural waters were used as a solvent. The deviation resulted in an over all increasing decay rate during the exposure to light. Photodecomposition of dyes in this group obeyed the first order reaction, when distilled water, anion exchanged water, or in other way processed water was used as a solvent. Comparative values on the light sentivity of the different dye tracers are given.

Einführung

Als organische Verbindungen unterliegen die als hydrologische Tracer verwendeten Fluoreszenzfarbstoffe bekanntlich mehr oder weniger stark einer Zerstörung durch Lichteinwirkung. Die direkte Photolyse wird allgemein als Reaktion erster Ordnung beschrieben; demnach verläuft die Konzentrationsabnahme eines

Fluoreszenztracers unter Lichteinwirkung nach der Beziehung

$$I = I_o \cdot e^{-kt}$$

I : Fluoreszenz nach Bestrahlungszeit t

I_o: Fluoreszenz zur Bestrahlungszeit $t = 0$

k : Geschwindigkeitskoeffizient

t : Bestrahlungszeit

Das bedeutet, daß für die einzelnen Farbstoffe unter definierten Bestrahlungsbedingungen Geschwindigkeit- bzw. Zerfallskoeffizienten oder auch Halbwertszeiten ($t1/2 = \ln 2/k$) angegeben werden können.

In der Literatur liegen von verschiedenen Autoren einige Angaben über die Lichtempfindlichkeit der verschiedenen Fluoreszenztracer vor. Von SMART und LAIDLAW (1977) wurden diese Daten vergleichend zusammengestellt und durch Messungen an sonst noch nicht in dieser Hinsicht beschriebenen Farbstofftracern ergänzt. Die Angaben zeigen für die einzelnen Farbtracer z.T. erhebliche Unterschiede. Die Belichtungsbedingungen sind mit Angaben wie "sonnig" oder "bedeckt" teilweise nur ungefähr definiert. Da weiterhin auch nicht alle von uns verwendeten Tracer aufgeführt sind, haben wir weitere Messungen zu dieser Fragestellung vorgenommen. Als Hauptziel wollten wir einen möglichst genauen Vergleich der Lichtempfindlichkeit der Farbtracer beim Spektrum des Tageslichts in seiner mittleren Zusammensetzung vornehmen. Durch Messung der Lichtintensität bei diesen Belichtungsversuchen sollten quantitative Daten über die Beziehung zwischen Beleuchtungsstärke und photochemischen Zerfall ermittelt werden. Wir beabsichtigten weiterhin, so auch Grundlagen zur Bestimmung des Grades der Photolyse bei praktischen Anwendungen von Fluoreszenztracern in Oberflächengewässern, z.B. über die Belichtung von Referenzproben, zu erarbeiten. Außerdem sollte in Langzeitversuchen der zeitliche Verlauf der Photolyse überprüft werden.

Experimente

Um exakt reproduzierbare Belichtungsversuche ausführen zu können, wurde ein hierfür geeignetes Belichtungsgerät konzipiert und gebaut, das hier kurz beschrieben werden soll:

In einem Probenraum, der durch ein Gehäuse vor äußerem Lichteinfall geschützt ist, befindet sich ein Drehteller mit einem Durchmesser von 80 cm, über dessen Mitte eine Punktlichtquelle installiert ist. Durch die Rotation um die Lichtquelle erhalten auf den Drehteller gestellte Proben eine Belichtung, die von radialen Ungleichmäßigkeiten der Lampenabstrahlung unabhängig ist. Es können bis zu 40 Flaschen von 250 ml Inhalt im gleichen Abstand von der Lichtquelle aufgestellt werden. Um ein Licht mit einer dem Tageslicht möglichst ähnlichen spektralen Zusammensetzung zu erhalten, wurde eine Xenon-Hochdrucklampe (XBO 150 W/1 ofr, Osram) verwendet. Die spektrale Übereinstimmung wurde besonders für den kurzwelligen sichtbaren und den daran anschließenden UV-Bereich des Lichts angestrebt, da hauptsächlich hier die Absorptionsbereiche der zu untersuchenden Fluoreszenzindikatoren liegen. Zur Reduktion des zu hohen UV-Anteils der Xenon-Lampe ist diese von einem als Filter wirkenden Glasrohr aus DURAN 50 umgeben. Die Beleuchtungsstärke in einem Abstand von 40 cm von der Lichtquelle beträgt in dieser Anordnung 2000 $\pm$ 100 lx.

Beliebige Belichtungsintervalle vom Sekundenbereich bis zu 7 Tagen können an einem Vorwahlschalter eingestellt werden; die abgelaufenen Belichtungszeiten werden mit Zeituhren erfaßt.

Vor Durchführung der Untersuchungen wurde ermittelt, inwiefern apparative Parameter die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse beeinflussen. Dazu wurden zunächst Farbstofflösungen in Flaschen aus unterschiedlichen Materialien, wie Polyäthylen, Pyrexglas und einfaches weißes Natron-Kalk-Glas belichtet. Es konnte dabei festgestellt werden, daß nicht nur das Material, sondern auch Größe und Geometrie der Probengefäße z.T. starke Unterschiede hinsichtlich der Zerfallsgeschwindigkeit der Farbstoffe im Licht zur Folge haben. Dagegen war der Einfluß des Füllstandes in untereinander gleichen Gefäßen so gering, daß er im Bereich der Genauigkeit der Fluoreszenzmessung lag. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurden für die Belichtungsversuche Probengefäße gleicher Art und zwar zunächst 250 ml-Flaschen aus Natron-Kalk-Glas (Handelsbezeichnung: Enghalsflaschen weiß mit Schraubverschluß) verwendet.

Untersucht wurden die Farbstoffe Pyranin, Uranin, Eosin, Tinopal CBS-X, Rhodamin WT, Sulforhodamin B, Rhodamin B, Rhodamin 6G, Amidorhodamin G und Brillantsulfoflavin FF in handelsüblicher Qualität. Es wurden in der Regel Doppelproben im Konzentrationsbereich von 10^{-8} bis 10^{-10} g/ml angesetzt. Dieser Konzentrationsbereich liegt in der gleichen Größenordnung, in der die Tracer bei Markierungsversuchen häufig in den Proben auftreten. Die Lösungen dieser Farbstoffe wurden zunächst mit ungechlortem Münchener Leitungswasser hergestellt. Dieses Wasser ist ein typisches Kalkschotterwasser von sehr gleichbleibender Zusammensetzung. Nach jedem einzelnen Belichtungsintervall, das je nach Lichtempfindlichkeit des Farbstoffs bis zu 150 Stunden betrug, wurden die Farbstoffkonzentrationen mit einem Spektralfluorimeter (Perkin-Elmer 203) gemessen. Durch Vergleich von nicht belichteten Bezugsproben gleicher Ausgangskonzentration konnte die Erniedrigung des Fluoreszenzvermögens ermittelt und im halblogarithmischen Maßstab graphisch dargestellt werden.

Ergebnisse

Überraschenderweise ergab sich, daß nur bei einem Teil der Fluoreszenzfarbstoffe die Fluoreszenzintensität mit der Belichtungszeit entsprechend der zu erwartenden Reaktion erster Ordnung abnahm. Lediglich bei den Farbstoffen Pyranin, Tinopal CBS-X, Uranin und Eosin (Gruppe I) war in der halblogarithmischen Darstellung ihrer Konzentrationen eine lineare Abnahme mit der Belichtungszeit entsprechend einer konstanten photochemischen Zerfallsgeschwindigkeit zu verzeichnen (s. Fig.1). Die Farbstoffe Rhodamin WT, Sulforhodamin B, Rhodamin B, Rhodamin 6G, Amidorhodamin G und Brillantsulfoflavin FF (Gruppe II) zeigten dagegen eine mit der Belichtungsdauer zunehmende Geschwindigkeit ihres photochemischen Zerfalls. Dies kommt in gekrümmten und mit der Zeit steiler werdenden Kurven in halblogarithmischer Darstellung der Konzentration gegen die Zeit zum Ausdruck (s. Fig. 2).
Das Auftreten dieser Anomalie bei den Farbstoffen der Gruppe II bestätigte sich bei der Verwendung von anderen natürlichen Wässern, wie Oberflächen- oder Karstwasser als Lösungsmittel, anstelle von Leitungswasser. Es wurde daraufhin versucht, ein möglichst umfangreiches experimentelles Material zu gewinnen, um die Bedingungen, unter denen diese Anomalie auftritt, festzu-

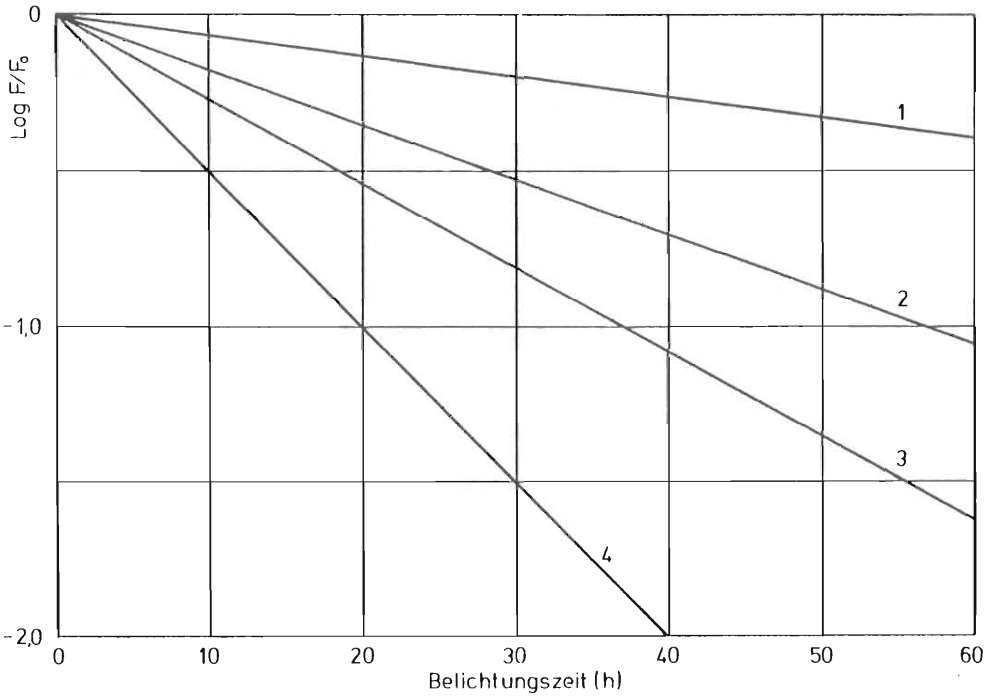


Fig. 1 Abnahme des Fluoreszenzvermögens von wäßrigen Lösungen ausgewählter Farbstoffe bei Belichtung mit künstlichem Tageslicht. Lösungen: 1 Pyranin 3 Uranin
2 Tinopal CBS-X 4 Eosin

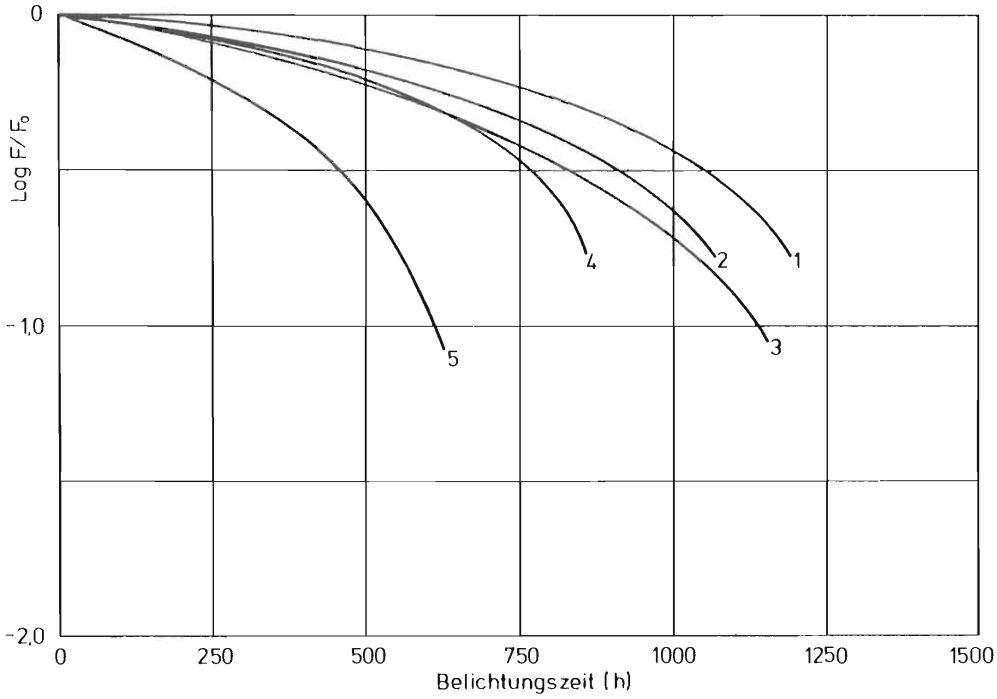


Fig. 2 Abnahme des Fluoreszenzvermögens von wäßrigen Lösungen ausgewählter Farbstoffe bei Belichtung mit künstlichem Tageslicht. (Lösungsmittel: Kalkschotterwasser).
Lösungen: 1 Sulforhodamin B 4 Brillantsulfoflavin FF
2 Rhodamin B 5 Rhodamin 6G
3 Amidorhodamin G

stellen und nach Möglichkeit die Ursachen dafür zu ermitteln. Beispielhaft dafür werden im folgenden Einzeltatsachen, die an Amidorhodamin G gefunden wurden, dargestellt.

- Wenn in destilliertem Wasser gelöstes Amidorhodamin G belichtet wird, so zeigt sich entgegen den vorher erwähnten Beobachtungen eine Photolyse nach einer Reaktion erster Ordnung. Das deutet darauf hin, dass in den natürlichen Gewässern vorhandene Inhaltsstoffe Auslöser für das davon abweichende Verhalten sein können.
- Wenn Amidorhodamin G in Leitungswasser gelöst und belichtet wird, das zuvor über einen Anionenaustauscher in Chloridform gegeben wurde, so verhält sich seine Lichtempfindlichkeit wie in destilliertem Wasser. Bei vorhergehender Behandlung des Leitungswassers mit Kationenaustauscher tritt eine solche Herabsetzung der Lichtempfindlichkeit nicht ein.
- Wenn zu einer Amidorhodamin G-Lösung in Leitungswasser Citrat-Natronlauge-Puffer (pH6) oder Borat-Salzsäure-Puffer (pH8) zugesetzt wird, so entspricht seine Lichtempfindlichkeit ebenfalls einer Reaktion erster Ordnung.
- Der Zusatz von Natriumnitrat zur Lösung von Amidorhodamin G in destilliertem Wasser bewirkt zwar eine Erhöhung der Photolysegeschwindigkeit, aber keine Abweichung von der Reaktion erster Ordnung. In der gleichen Weise, aber weniger stark, wirkt der Zusatz von Ammoniumchlorid. Der Zusatz von Kalziumchlorid zur Lösung in destilliertem Wasser hat keine Auswirkung auf die Photolyse. Eine Uebersättigung der Lösung mit Sauerstoff hat eine Erhöhung der Zerfallsgeschwindigkeit des Farbstoffs mit Abweichung von einer Reaktion erster Ordnung zur Folge.
  Ein gleicher Effekt tritt bei Verschiebung des pH-Wertes in den sauren oder alkalischen Bereich ein. Hierbei ist besonders zu vermerken, dass die Erhöhung der Lichtempfindlichkeit nicht über eine Veränderung der Absorptionsspektren durch die pH-Verschiebung zustande kommt, da im untersuchten Bereich die Absorptionsspektren vollkommen gleich blieben.
- Wenn die Belichtung von Amidorhodamin G in Leitungswasser erfolgt, das vor der Herstellung der Lösung bereits im farb-

stofffreien Zustand belichtet worden war, so resultiert eine erhöhte Zerfallsgeschwindigkeit des Farbstoffs; in diesem Fall tritt wiederum die beschriebene Abweichung von der Reaktion erster Ordnung auf.

Alle Farbstoffe der Gruppe II zeigen, wenn sie in destilliertem Wasser gelöst sind, wie das Amidorhodamin G eine Zersetzung durch Licht nach einer Reaktion erster Ordnung. Die unter diesen Verhältnissen festgestellten Zerfallsgeschwindigkeiten sind zugleich die niedrigsten für diese Farbstoffe messbaren Geschwindigkeiten des photochemischen Zerfalls (s. Fig. 3).

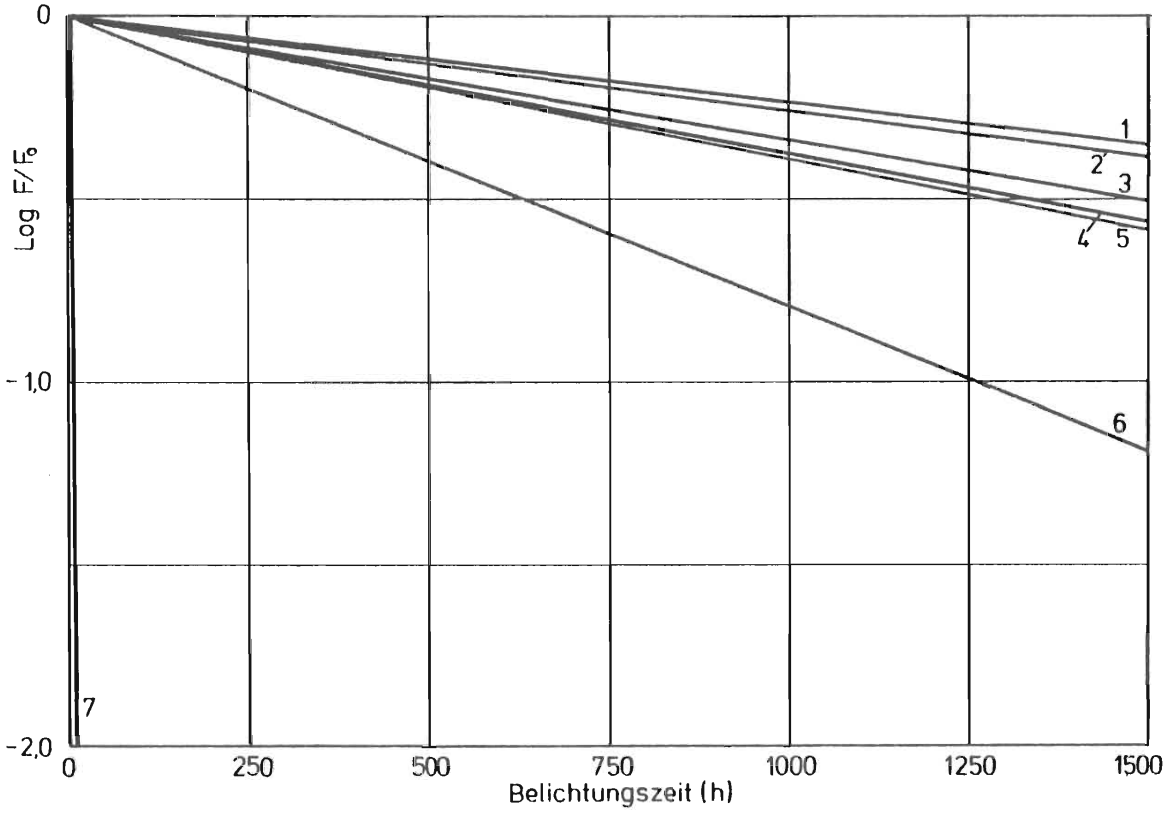


Fig. 3 Abnahme des Fluoreszenzvermögens von wässrigen Lösungen ausgewählter Farbstoffe bei Belichtung mit künstlichem Tageslicht (Lösungsmittel: destilliertes Wasser).
Lösungen: 1 Rhodamin WT
2 Brillantsulfoflavin FF
3 Sulforhodamin B
4 Rhodamin B
5 Amidorhodamin G
6 Rhodamin 6G
7 Eosin

Nur für diese Bedingung - Lösung in destilliertem Wasser - können also für die Farbstoffe der Gruppe II sinnvolle Halbwertszeiten der Photolyse angegeben und sowohl untereinander wie mit den photolytischen Daten der Gruppe I verglichen werden. Diese Werte sind in Tab. 1 dargestellt.

Tabelle 1 Daten zur photochemischen Zersetzung von Fluoreszenztracern in destilliertem Wasser; Belichtung mit künstlichem Tageslicht im Belichtungsgerät.

Farbstoff	Gemessene Halbwertszeit *) (h)	Rel. Halbwertszeit (T1/2 Eosin = 1)
Eosin	6	1
Uranin	11	1,8
Tinopal CBS-X	17	2,8
Pyranin	47	7,8
Rhodamin 6G	375	62
Amidorhodamin G	770	128
Rhodamin B	780	130
Sulforhodamin B	820	137
Brillantsulfoflavin FF	1200	200
Rhodamin WT	1300	217

*) Bei einer Beleuchtungsstärke von 2000 ± 100 lx (Tageslichtspektrum)

Schlußfolgerungen

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß der photochemische Zerfall von Fluoreszenztracern für einen Teil der Farbstoffe (Gruppe II) komplexer verläuft als bisher anzunehmen war. Obwohl die genaueren Ursachen für dieses Phänomen bisher noch nicht ermittelt sind, kann angenommen werden, daß verschiedene Inhaltsstoffe von natürlichen Gewässern für diese Reaktion maßgebend

sind. Aus diesem Grunde erscheint es schwierig, exakte Korrekturen des photochemischen Zerfalls bei Traceranwendungen in Oberflächengewässern vorzunehmen. Über die bisher im Labor beobachteten Erscheinungen hinaus werden in natürlichen Gewässern weitere Effekte wie Schwebstoffgehalt, evtl. photochemischen Reaktionen der Fluoreszenztracer an den Schwebstoffoberflächen und Änderungen der Lichtzusammensetzung mit der Gewässertiefe eine Rolle spielen.

Literatur:

SMART, P.L. und LAIDLAW, I.M.S. (1977): An Evaluation of some Fluorescent Dyes for Water Tracing - Water Resources Research, Vol. 13, No. 1

BEITRAEGE ZUR GEOLOGIE DER SCHWEIZ - HYDROLOGIE	Bd. 28 I	S. 79 - 89	Bern, 1982

EINFLUSS DER WASSERVERSCHMUTZUNG AN DER ZERSTÖRUNG DER FLUORESZENZTRACER

Martina Zupan, Ljubljana

Hidrometeorološki zavod SRS, Ljubljana/YU

Abstract: Analysing the fluorescent tracers in samples of highly polluted water, the much faster decomposition of dyes as in clear water samples was noticed. The concentration diminution of fluorescent tracers was in single cases so intensive and irregular that it certainly could not be caused only by photochemical decomposition.
This was the reason for further investigations. We tried to find the correlation between bacteriological and chemical pollution and decomposition of fluorescent dyes. The experiments were made with uranin, eosin, amidorhodamin and rhodamin dyes in the waters of different chemical composition and pollution degrees. This correlation was confirmed by experiments, although the quantitative influence of single substances, which are the cause of dyes' decomposition could not be determined.

1. EINLEITUNG

Bei Markierversuchen mit Fluoreszenztracern fielen uns in den Konzentrationskurven unerwartete und ungewöhnliche Absenkungen der Tracerkonzentration auf. Den Grund für diese Erscheinung haben wir unter anderem im photochemischen Zerfall, analytischen Fehlern, Fehlern bei der Beschriftung und ähnlichem gesucht. Da es jedoch auch bei sorgfältiger Eliminierung der angeführten Ur-

sachen zu Absenkungen in den Tracerkonzentrationen gekommen ist, haben wir erneut die Resultate geprüft. Wir stellten fest, dass solche Abweichungen bei Proben von verschutztem Wasser häufiger auftreten als bei reinem Wasser.

2. ZWECK DER UNTERSUCHUNGEN

Fluoreszenztracer verwendet man als Markierungsstoff in Wasser von unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und variierendem Verschmutzungsgrad. Die chemische Beschaffenheit des Wassers als Folge der geologischen Bodenzusammensetzung ist hauptsächlich abhängig von meteorologischen und hydrologischen Bedingungen, und wir können sie bei Kenntnis der Prozessdynamik im Wasser vorausbestimmen. Wir können auch den Einfluss dieser chemischen Stoffe auf die Markierungsmittel untersuchen.

Ein Problem aber stellt die Feststellung des Einflusse jener chemischen Stoffe im Wasser dar, die von Abwässern herrühren und deren Menge und Zusammensetzung sich mit der Zeit stark ändern. Im grossen und ganzen teilen wir sie in zwei Gruppen ein: in Makroelemente und in Mikroelemente. Die Bestimmung der ersten Gruppe stellt kein grösseres analytisches Problem dar, während die Bestimmung des gesamten Spektrums der zweiten Gruppe viel anspruchsvoller und umfangreicher ist. Zur Erklärung möchten wir anführen, dass man in den USA eine Liste von rund 1250 verschiedenen chemischen Verbindungen aufgestellt hat, die in Abwässern, Oberflächen- und Trinkwasser als Schadstoffe in Erscheinung treten (ALFORD A., 1978). In industrialisierten, dicht bewohnten Gebieten Europas ist die Lage höchstwahrscheinlich auch nicht viel anders. Alle diese Verbindungen können auf die Tracerfluoreszenz einwirken.

Die molekuläre Zusammensetzung der Lösungsmittel, in unserem Fall des Wassers, kann stark auf die Zersetzung oder chemische Veränderung der Fluoreszenzstoffe einwirken. Die Verschmutzung des Lösungsmittels kann als "Löschung" der Fluoreszenz schon in sehr niedrigen Konzentrationen wirken. Die Löschung der Fluoreszenz tritt vor allem bei Verschmutzung organischen Ursprungs, die durch Anwesenheit von Sauerstoff und Metallen noch potenziert (GUIBAULT, 1973) wird, auf. Die Bestimmung der meisten

Mikroelemente im Wasser ist nur unter Anwendung anspruchsvoller analytischer Verfahren, wie Massenspektrometrie in Kombination mit Gaschromatographie, Aktivierungsanalyse, Polarographie usw., möglich. Die Analysierung von Mikroelementen im Wasser wäre kostspielig und unter den heutigen Verhältnissen praktisch undurchführbar. Wir haben uns für einen andern Weg entschlossen, der auch für die Planung und Interpretation der Ergebnisse nützlich sein könnte. Unsere Absicht war es, ohne im Wasser alle Mikroelemente analysieren zu müssen, abzuklären:

- ob die Verschmutzung des Wassers auf die Fluoreszenz der gewählten Tracer einwirkt,
- welchen Einfluss die einzelnen Arten der Wasserverschmutzung auf die Fluoreszenz ausüben,
- welchen Einfluss die charakteristischen Stoffe der einzelnen Wässer auf die Fluoreszenz haben, wenn diese die Fluoreszenz dominieren.

3. DER EXPERIMENTELLE TEIL

3.1. Die Feststellung des Einflusses der Wasserverschmutzung auf die Fluoreszenz der Tracer

Die Versuche haben wir mit den Fluoreszenztracern Uranin AP, Eosin FB, Amidorhodamin G extra und Rhodamin B durchgeführt. In diesen Experimenten haben wir die Bleichmittel weggelassen, da sie sich zur Markierung von verschmutzten Wassern wegen des hohen Untergrundwertes nicht eignen.

Wir arbeiteten mit zwei verschiedenen Tracerkonzentrationen. Mit der einen auf einem Gebiet, auf dem meistens maximale Tracerkonzentrationen auftreten und mit der anderen im Bereich, wo die Fluoreszenztracer bei grösster Sensitivität des Instruments ein noch genügend starkes Signal geben.

Die ersten Orientierungsversuche führten wir mit 28 verschiedenen verschmutzten Wasserproben durch. Mit diesen bereiteten wir Tracerlösungen mit einer Konzentration 0,10 bis 10 mg/m^3 vor. Zum Vergleich setzten wir Tracerlösungen in gleicher Konzentration im Ljubljana-Leitungswasser sowie in zwei reinen Quellenwassern mit etwas verschiedener chemischer Zusammensetzung an. Zwischen der gemessenen Fluoreszenz im Leitungswasser und im

Wasser beider Quellen gab es keine Unterschiede, so dass in den Resultaten zum Vergleich die Daten verwendet wurden, die aus den Untersuchungen des Ljubljaner Leitungswassers gewonnen wurden.

Bereits bei den Anfangsmessungen der Fluoreszenztracerkonzentrationen zeigten sich bei den einzelnen Wasserproben erhebliche Unterschiede. Bei höheren Konzentrationen erreichte die Konzentrationsabsenkung als C/C_0 Werte zwischen 0,33 und 0,98, bei niedrigen Konzentrationen jedoch 0,25 bis 0,93 (C ist die gemessene Fluoreszenzfarbstoffkonzentration in der Wasserprobe, C_0 die Anfangskonzentration des gleichen Fluoreszenzfarbstoffes im Leitungswasser).

Unter 28 Wasserproben wählten wir auf Grund dieser Orientierungsergebnisse die folgenden sechs Proben aus, mit denen wir das Experiment fortsetzten:

Savinja - Letuš, mit kommunalen Abwässern und von Abwässern der kleineren holzverarbeitenden Industrie mässig verschmutztem Wasser

Savinja - Tremerje, mit kommunalen und Industrieabwässern von Celje (Eisenhüttenwerk, chemische, metallverarbeitende, Nahrungsmittel- und Textilindustrie) stark verschmutztem Wasser. Mit dem Abwasser der Brauerei ist die Verschmutzung überwiegend organischer Herkunft, steht jedoch immer noch auch unter dem Einfluss der organischen Abwässer von Celje

Ljubljanica - Vrhnika, mit Abwässern der Lederindustrie stark verschmutztem Wasser

Ljubljanica - Podpeč, das Wasser ist ziemlich verschmutzt durch Abwasser der Vrhnika und dem Borovniščica-Fluss, der ca. 2 km flussaufwärts einmündet

Borovniščica - Podpeč (Mündung in die Ljubljanica), sehr stark verschmutztes Wasser, vor allem mit Abwässern der Phenolzarzindustrie.

Alle von uns gewählten Wasser stammen aus Karstgebieten. Um besser vergleichen zu können, haben wir uns für Probeentnahmestellen mit verschiedener Verschmutzung auf gleichen Wasserwe-

Tabelle 1: Ergebnisse der chemischen und bakteriologischen Analyse der Wasserproben

Entnahmestelle	mgO_2/l		mg/l			mgTBS/l	Gesamtzahl d.Bakterien in 1 ml	Coliforme Bakterien MPN/1 l
	CSB	BSB_5	N	PO_4	Phenol	Detergentien		
Savinja-Letuš	3,0	1,9	0,86	0,13	0,001	0,05	320.000	24.000
Savinja-Tremerje	8,0	4,1	1,81	0,25	0,003	0,10	30.000	240.000
Savinja-Laško	22,4	8,2	1,55	0,13	0,001	0,07	35.000	24.000
Ljubljanica-Vrhnika	6,1	5,1	1,99	0,06	0,001	0,02	15.000	240.000
Ljubljanica-Podpeč	9,6	5,8	1,56	0,05	0,015	0,01	-	2,400.000
Borovniščica-Podpeč	53,6	15,2	3,06	0,06	0,210	0,03	2.400	24.000

Tabelle 2: Schwermetall im Sediment

Entnahmestelle	ug/g Trockengewicht							Fe %
	As	Cd	Co	Cr	Hg	Sb	Zn	
Savinija - Letuš	9,0	0,3	9,0	63	0,08	0,54	51	1,7
Savinja-Tremerje	67,9	10,0	45,0	274	0,99	5,9	2100	4,7
Savinja-Laško	45,0	9,0	15,0	192	0,80	2,9	1340	4,5
Ljubljanica-Podpeč	8,2	0,6	8,0	400	0,10	0,4	97	2,3

Tabelle 3: Die Veränderungen der gemessenen Fluoreszenzfarbstoffkonzentration nach Beigabe des Phenols und Stickstoffverbindungen

Fluoreszenztracer	C/C_o	+0,250 mg Phenol/l	+0,250 mg Phenol +3,0 mg N/l
Uranin	1	1,06	0,89
Eosin	1	1,03	0,83
Amidorhodamin	1	1,03	0,90
Rhodamin	1	1,05	0,88

gen, anstatt für solche auf verschiedenen Wasserwegen entschlossen.

Bei allen Wasserproben führten wir eine standardisierte physikalisch-chemische und bakteriologische Analyse durch. Damit konnte der qualitative Stand des Wassers festgelegt werden. An einigen Probeentnahmestellen verfügten wir auch über Angaben über den Gehalt von Metallen im Sediment, woraus wir auf den Metallgehalt im Wasser schliessen können, der bis 1/5 des Gehalts im Sediment erreichen kann (STUMM W., 1970 und HOME R.A., 1978). Die Verschmutzung der Wasserproben, in denen wir die Verminderung der Konzentration von Fluoreszenzfarbstoffen gemessen haben, wächst in der gleichen Reihenfolge, in der die Proben aufgezählt werden. Zur Illustrierung sammelten wir in der Tabelle 1 einige Daten über die chemische und bakteriologische Analyse der Wasserproben und in der Tabelle 2 jene der Sedimentproben.

Mit den angeführten Wasserproben und Fluoreszenzfarbstoffen haben wir je zwei Lösungen mit je zwei verschiedenen Konzentrationen vorbereitet und darauf die Konzentrationssenkungen im Verlaufe von 150 Tagen gemessen. Die Fluoreszenzfarbstofflösungen bewahrten wir an einem dunklen Ort in Plastikbehältern auf (Typ Kautex 30l). Die Fluoreszenz wurde mit dem Fluoreszenzspektrophotometer Perkin-Elmer 204 nach der Methode von H. BEHRENS (1971, 1973) gemessen. Die Resultate dieser Messungen sind auf den Figuren 1 a und 1 b dargestellt. Die letzte Messung ist zwar nicht eingezeichnet, doch bleibt der Senkungstrend der gleiche wie bei den vorhergehenden Messungen.

Aus den Messresultaten können wir den Schluss ziehen, dass bei den untersuchten Wasserproben der Einfluss auf die Fluoreszenzfarbstoffe bei den mit Abwässern der organisch-chemischen Industrie (Ljubljanica-Podpeč, Borovniščica) verschmutzen Wasser viel grösser ist als der Einfluss der Industrieverschmutzung anorganischen Ursprungs (Savinja - Tremerje) und der Einfluss kommunaler Abwässer. Auch die Abwässer der Brauerei, die vor allem organischen Ursprungs sind und mit den kommunalen Abwässern in etwa vergleichbar, verursachten in den gemessenen Fluoreszenzfarbstofflösungen keine wesentlich grössere Verminderung der Fluoreszenz (Savinja-Laško). Der Einfluss der organischen

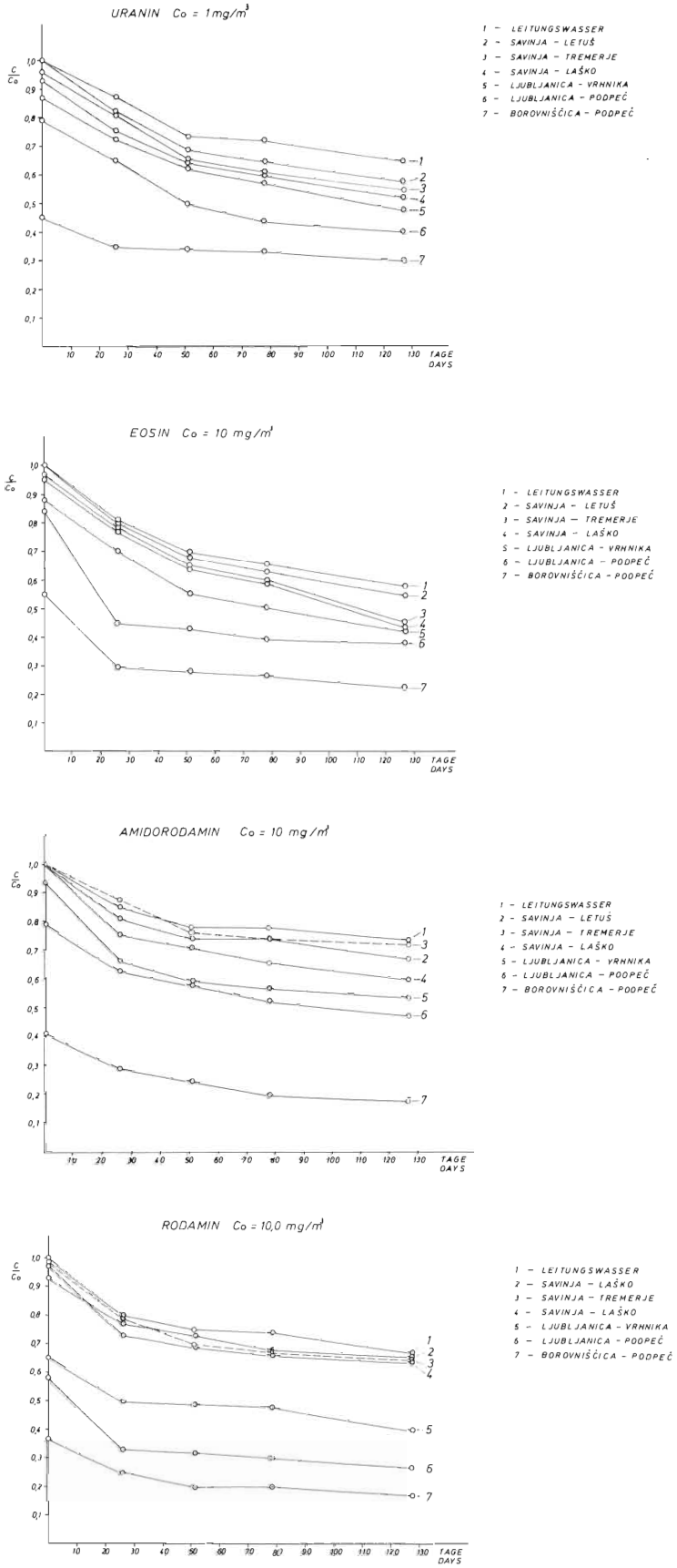

URANIN Co = 1 mg/m³
EOSIN Co = 10 mg/m³
AMIDORODAMIN Co = 10 mg/m³
RODAMIN Co = 10,0 mg/m³
C/Co
TAGE
DAYS
1 - LEITUNGSWASSER
2 - SAVINJA - LETUŠ
3 - SAVINJA - TREMERJE
4 - SAVINJA - LAŠKO
5 - LJUBLJANICA - VRHNIKA
6 - LJUBLJANICA - PODPEČ
7 - BOROVNIŠČICA - PODPEČ

Fig. 1 a

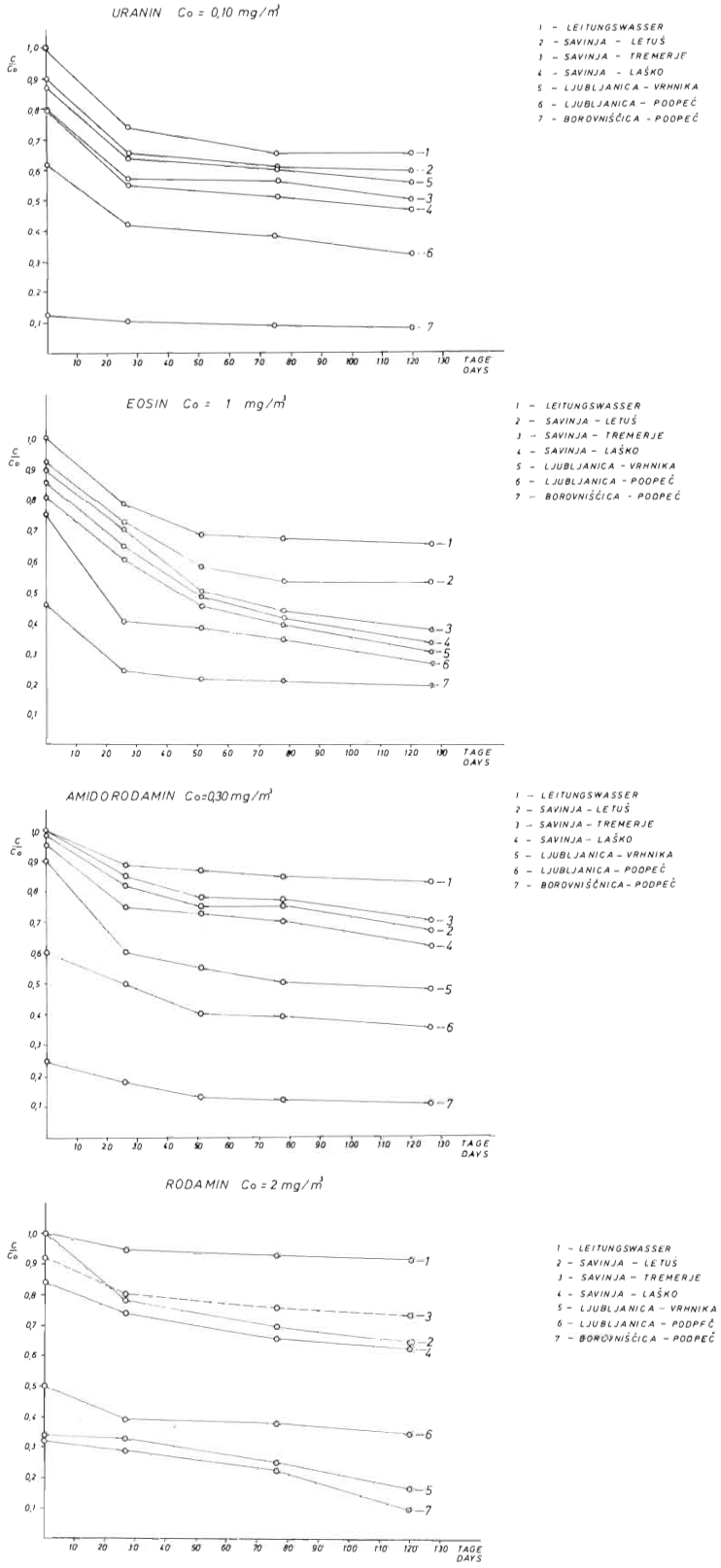


Fig. 1 b

Fig. 1 a und 1 b: Darstellung der Verminderung der Konzentration (C) der Fluoreszenztracer in Abhängigkeit von der Zeit in unterschiedlich verschmutztem Wasser. C_o ist die anfängliche Konzentration des Tracers im Leitungswasser.

Industrieverschmutzung kommt auch in den Wasserproben der Ljubljanica-Podpeč zum Ausdruck. Hier steigert sich der negative Einfluss auf die Fluoreszenz, wegen des Zuflusses der Borovniščica, im Vergleich zu den Lösungen, die mit Wasserproben der Ljubljanica - Vrhnika vorbereitet wurden, noch. Auf Grund der Resultate der chemischen Analyse kamen wir zum Ergebnis, dass dafür vor allem der hohe Gehalt an Phenolstoffen im Wasser entscheidend ist.

Bedeutend erscheint auch die Feststellung, dass sich mit grösserer Wasserverschmutzung auch die anfangs gemessene Konzentration der Farbstoffe vermindert. Die Fluoreszenzfarbstoffkonzentration wurde, wie bereits gesagt, zuerst sofort nach dem Ansetzen der Lösungen gemessen. Die Abnahme der Fluoreszenz war bei allen Tracern, bei beiden Konzentrationen und allen Wasserproben im Anfangsstadium ca. 25 Tage am intensivsten. Das bedeutet, dass es bei Markierungsversuchen in verschmutzten Gewässern zu beträchtlichen Tracerverlusten kommen kann.

Die Verminderung der Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Verschmutzung ist bei niedrigeren Fluoreszenzfarbstoffkonzentrationen beträchtlich grösser. Das ist verständlich, da sich ja nur die Fluoreszenzfarbstoffkonzentration vermindert, indes die Konzentration der chemischen Stoffe im Wasser, die die Fluoreszenz löschen, die gleiche bleibt.

Die Sensitivität der einzelnen Fluoreszenztracer in Hinsicht auf die Verunreinigung können wir auf Grund unserer Ergebnisse nur schwer exakt darlegen. Bei Verschmutzung mit kommunalen Abwässern und Industrieabwässern anorganischer Herkunft könnte man sagen, dass der Fluoreszenztracer Amidorhodamin auf Verunreinigungen am wenigsten reagiert, es folgen Rhodamin und Uranin, am empfindlichsten ist Eosin. Bei chemischer Verschmutzung organischer Herkunft gilt jedoch in den gemessenen Wasserproben diese Reihenfolge nicht für alle Fluoreszenztracer und Konzentrationen.

In jenen Wasserwegen, in welche Abwässer einer grösseren Anzahl von Industriebetrieben einfliessen, können die Schwankungen der Wasserqualität beträchtlich sein. Zur Bestimmung des Einflusses dieser Veränderungen auf die Tracerfluoreszenz haben wir in der Savinja-Laško 12 Wasserproben in einem Zeitabstand von 10 Minu-

ten entnommen. Wir haben Farbstofflösungen von 10 mg/l vorbereitet und die Konzentration im Vergleich zu den Tracerlösungen Leitungswasser gemessen. Zwischen den Fluoreszenztracern gab es keine wesentlichen Unterschiede hinsichtlich der Differenzen zwischen den einzelnen Messungen, sie bewegten sich von + 1 bis - 10 %. Ein ähnliches Resultat erhielten wir beim Messen von Lösungen, die aus drei vierstündigen Durchschnittsproben aus derselben Entnahmestelle stammten. Hier betrugen die Unterschiede - 2 bis - 13 %. Der Fehler bei der Herstellung der Lösungen betrug bei dieser Konzentration höchstens 2 %.

3.2. Feststellung des Einflusses von Phenol und Stickstoffverbindungen auf Fluoreszenztracer

Auf Grund der chemischen Analysen mussten wir die Möglichkeit erwägen, dass die mit phenolhaltigem Wasser aus der Borovniščica und Ljubljanica-Podpeč vorbereiteten Farbstofflösungen die Fluoreszenz beeinflussen. Für die Bestätigung dieser Vermutung haben wir einige laboratorische Versuche durchgeführt, bei welchen wir den Tracerlösungen Phenol beigefügt haben. Wir arbeiteten mit Fluoreszenztracerlösungen in Leitungswasser von höherer Konzentration und fügten Phenol in derselben Konzentration hinzu, die wir in der Probe aus der Borovniščica gemessen hatten. Die Resultate zeigten bei allen Fluoreszenzfarbstoffen, dass Phenol allein sogar eine geringe Steigerung der Fluoreszenz verursacht. Wenn wir aber neben dem Phenol noch Stickstoff zugegeben haben, ist die Fluoreszenz abgesunken. Doch ist die Abnahme viel geringer als bei den Lösungen gleicher Konzentration der Wasserproben aus der Borovniščica. Der Grund dafür könnte die Tatsache sein, dass wir den Lösungen bei unseren Versuchen nur reines Phenol hinzugefügt haben, während wir bei der Analyse der Flusswasserproben auch andere Phenolstoffe (substituierte Phenole) bestimmten, die auch einen andern Einfluss haben könnten. Es kann aber auch die Folge eines synergetischen Einflusses anderer in der Wasserprobe aus der Borovniščica vorhandenen Stoffe sein.

Einigermassen erschliessen uns die Resultate dieses Experiments den Komplex des gegenseitigen Einflusses, den die chemische Zusammensetzung des Wassers, vor allem die Verunreinigung, haben kann.

4. ABSCHLUSS

Aus dem Dargelegten folgt, dass die Ergebnisse, die wir erhalten haben, eigentlich erst den Anfang der weiteren Arbeit darstellen. Mit ihnen können wir noch keine allgemein gültige Bewertung darüber aufstellen, wie eine gewisse Verschmutzung des Wassers auf die einzelnen Tracer wirkt. Es beweist jedoch, dass ein Einfluss durch Verschmutzung besteht und dass dadurch die Tracerfluoreszenz wesentlich verändert werden kann. Wegen der Dynamik der Prozesse im Wasser wird es wohl auch schwierig sein, die Einflüsse mit grösserer Genauigkeit für alle im Wasser bestehenden Stoffe festzustellen.

Die Versuche machen uns darauf aufmerksam, dass es bei Markierungsversuchen mit Fluoreszenztracern in verschmutzten Wassern nützlich sein dürfte, den Einfluss der Verschmutzung empirisch zu bestimmen. Dies ist umso bedeutender, wenn es sich um Quellen handelt, die verschmutzt sind, da sich hier wegen grosser Verdünnung eine Verschmutzung relativ stärker auswirkt.

Literatur:

ALFORD A. (1978): Environmental Applications of Mass Spectrometry - Biomedical Mass Spectrometry, Vol. 5, No 4

BEHRENS H. (1971): Untersuchungen zum quantitativen Nachweis von Fluoreszenzfarbstoffen bei ihrer Anwendung als hydrologische Markierungsstoffe - Geol. Bavarica, 64, München

BEHRENS H. (1973): Eine verbesserte Nachweismethode für Fluoreszenzindikatoren und ihre Anwendung zur Feststellung von Fliesswegen im Grundwasser - Z.Deutsch. Geol. Ges., 124, S. 535-544, Hannover

GUILBAULT G.G. (1973): Practical Fluorescence Theory, Methods, Techniques - Marcel Dekker, New York

HOME R.A. (1978): The Chemistry of Our Environment - J. Wiley & Sons, New York

STUMM W., MORGAN J.J. (1970): Aquatic Chemistry, J. Wiley & Sons, New York.

BEITRAEGE ZUR GEOLOGIE DER SCHWEIZ - HYDROLOGIE	Bd. 28 I	S. 91 - 100	Bern, 1982

ESSAIS "IN SITU" DE QUATRE TRACEURS FLUORESCENTS

J. C. Fourneaux, Grenoble

Laboratoire d'Hydrogéologie, Institut Dolomieu, Grenoble/F

J. Rochat, La Tronche

Laboratoire d'Hydrologie, U.E.R. de Pharmacie de Grenoble
La Tronche/F

Abstract: On a well known karstic site where the hydrodynamic conditions can be permanently monitored, we have tested four fluorescent tracers: amidorhodamin G extra, amidorhodamin B conc., amido-flavin F.F.P., lanaperl yellow 10 G.F.F.
These tracers have been injected into living underground flow. The samples have been carried out 250 m down stream by mean of a piezometer and a pump.
The results of the spectrofluorimetric determinations have allowed to establish a concentration v.s. time relationship and to calculate the rate of restitution for each of these different products.
The comparison between these results and the one obtained with fluorescein and $K_2Cr_2O_7$ allows to assess the relative value of each product as well for the qualitative study of underground flows than for their quantitative study.
The fullsize assay on a site whose features are already known, follows laboratory studies. The results we bring out allow us to propose the use of fluorescent tracers to measure the delivery underground flow in karstic areas; the precision is close to the one which can be reached by chemical determinations on superficial waters.

1. INTRODUCTION

A la suite des travaux réalisés en laboratoire sur des traceurs fluorescents xanthéniques et les résultats obtenus, nous avons

poursuivi ces études sur le comportement des traceurs dans les circonstances mêmes de leur utilisation sur le terrain. Notre but a été de définir les possibilités d'utilisation de quatre corps fluorescents comme traceurs en hydrogéologie. Compte tenu de leurs caractéristiques spectrales respectives, nous n'avons pas envisagé leur emploi simultané dans le cadre d'un multi-traçage.

Sur un site karstique connu où nous pouvions mesurer et contrôler les débits, nous avons injecté ces quatre traceurs, les conditions hydrodynamiques restant identiques pendant toute la durée des injections.

Ce sont les résultats de cette opération que nous présentons et discutons ici.

2. LE SITE

Le site choisi pour les opérations sur le terrain est le karst de la vallée du Suran, dans le département de l'Ain, dans la partie sud du Jura français.

Il s'agit d'un réseau pelliculaire qui se développe dans un vaste synclinal, au sein des calcaires du Kimméridgien (figures 1 et 2).

Dans la zône où nous avons travaillé, le karst est en charge sous la couverture quaternaire. Mais ces dépôts ne sont pas très épais et au niveau de la rivière il existe de nombreuses relations avec le cours superficiel du Suran.

Les circulations se font dans des galeries développées à l'intersection des joints de bancs subhorizontaux et de fractures verticales.

Pour un gradient compris entre 1 et 2 pour cent, on observe des vitesses de transit de l'ordre de 600 m/h (FOURNEAUX J.C. et al., 1981).

Plan du site Fig.1

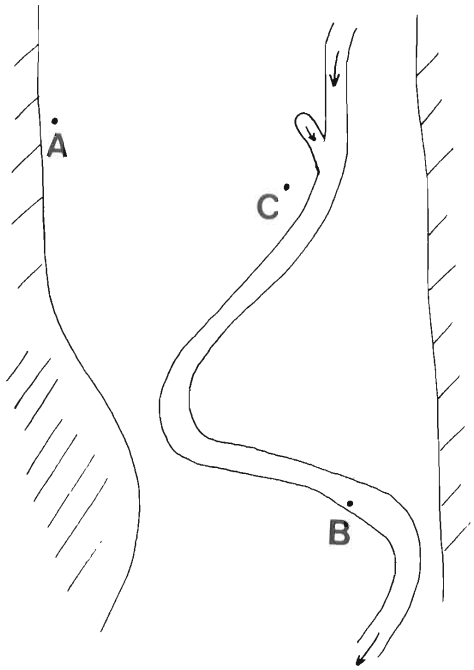
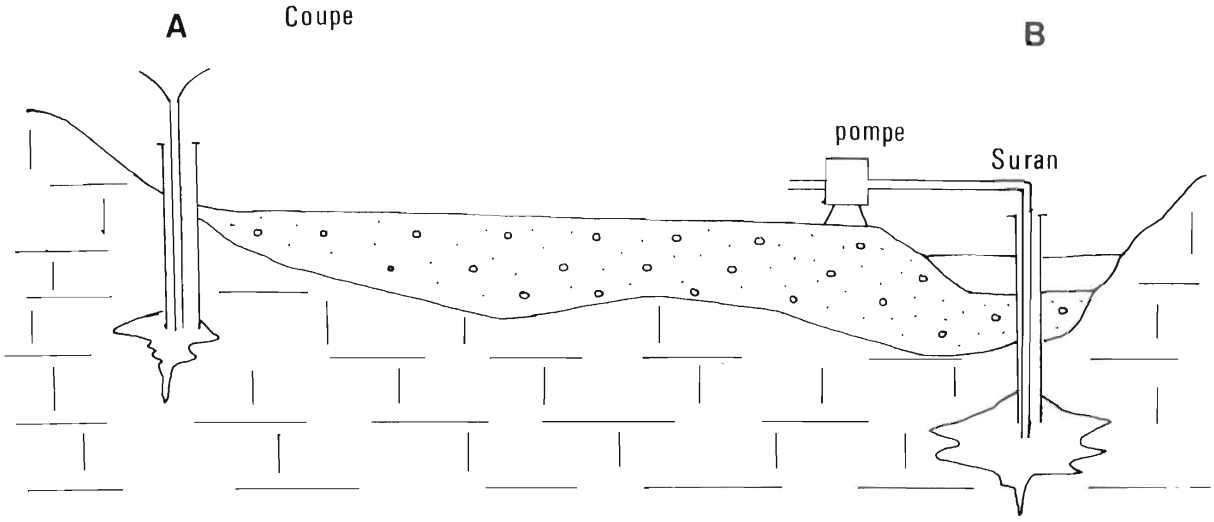
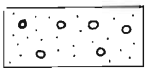
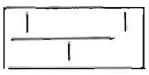


Figure 1: Plan du site avec en A, le point d'injection, en B, le point de prélèvement et en C, le point de contrôle du niveau piézomètrique





Quaternaire



Kimméridgien

Fig.2

Figure 2: Même légende pour A et B; vue en coupe du dispositif expérimental

3. MODE OPERATOIRE

3.1. Les traceurs

Les quatre traceurs utilisés sont: l'amidorhodamine G extra, l'amidorhodamine B concentrée, l'amidoflavine FFP et le jaune Lanaperl 10 GFF.

Les deux amidorhodamines nous ont donné des résultats satisfaisants lors des essais en laboratoire (ROCHAT J. et al., 1981). L'amidoflavine FFP et le jaune Lanaperl 10 GFF nous ont été proposés par le fabricant afin de comparer le comportement respectif de ces différentes molécules.

Il s'agit de produits fluorescents présentés sous forme de poudres solubles dans l'eau. Le seuil de détection au spectrofluorimètre est compris entre 1×10^{-10} pour l'amidorhodamine G et 1×10^{-8} pour l'amidoflavine FFP.

3.2. Opérations sur le terrain

Dans un premier temps, nous avons mesuré le débit de l'écoulement karstique par la méthode au bichromate de potassium mise au point antérieurement sur le même site (FOURNEAUX J.C. et al., 1981). La valeur de ce débit est restée voisine de 630 l/s. Pendant toute la durée des opérations, la hauteur piézométrique a été suivie dans le piézomètre C afin d'apprécier les éventuelles variations des conditions hydrodynamiques.

Cinq cents grammes de chacun des différents traceurs ont été pesés en laboratoire et injectés de façon instantanée après dispersion dans 10 l d'eau.

L'injection a été faite dans le piézomètre A par l'intermédiaire d'un tube plastique de 6 m de long afin d'atteindre directement le niveau de l'écoulement souterrain. Les traceurs ont été "poussés" par injection d'un débit de 5 l/s pendant 20 mn.

Les prélèvements ont été effectués par pompage direct au niveau de l'écoulement souterrain dans le piézomètre B. Leur fréquence a été d'un échantillon toute les 6 mn pendant 2 h à partir du début de l'injection.

Le débit d'exhaure était voisin de 3 l/s. La distance entre les

points A et B est de 250 m.

Les échantillons ont été transportés et stockés à l'abri de la lumière; les analyses spectrofluorimétriques ont été commencées 5 à 6 jours apres le début des prélèvements et ont été effectuées en 48 h.

4. RESULTATS

Sur les quatre produits testés, trois nous ont donné des résultats satisfaisants. Le dosage de l'amidoflavine a, par contre, conduit à des résultats aberrants.

Pour l'amidorhodamine B, la courbe de concentration en fonction du temps est présentée sur la figure 3. Il s'agit d'une courbe unimodale traduisant un bon mélange.

La première arrivée s'est manifestée au bout de 20 mn, le pic 27 mn environ après l'injection. La concentration était en dessous du seuil de détection au bout de 112 mn.

Sur les 500 g d'amidorhodamine B injectés, le calcul de restitution donne un chiffre de 340 g, soit 68 %.

Le calcul a été fait pour un débit du karst de 630 l/s connu avec moins de 10 % d'erreur. Par ailleurs, l'incertitude sur le tracé de la courbe est inférieure à 2 %, ce qui donne une erreur inférieure à 12 % sur le taux de restitution.

Pour l'amidorhodamine G, la courbe de concentration en fonction du temps est présentée sur la figure 4. Cette courbe est tout à fait semblable à celle de l'amidorhodamine B et sur les 500 g injectés, il en est ressorti 350 g, soit 70 %.

Le temps d'arrivée est là aussi de l'ordre de 20 mn et le pic intervient vers la 27ème mn. La concentration devient inférieure au seuil de détection après 80 mn.

En ce qui concerne le jaune Lanaperl, on retrouve une courbe de concentration comparable (figure 5), mais avec un taux de restitution plus faible. On n'a retrouvé que 280 g de traceurs sur les 500 g injectés, soit 56 %. Les temps de transit sont identiques aux précédents.

La forme parfaitement semblable des trois courbes confirme à la

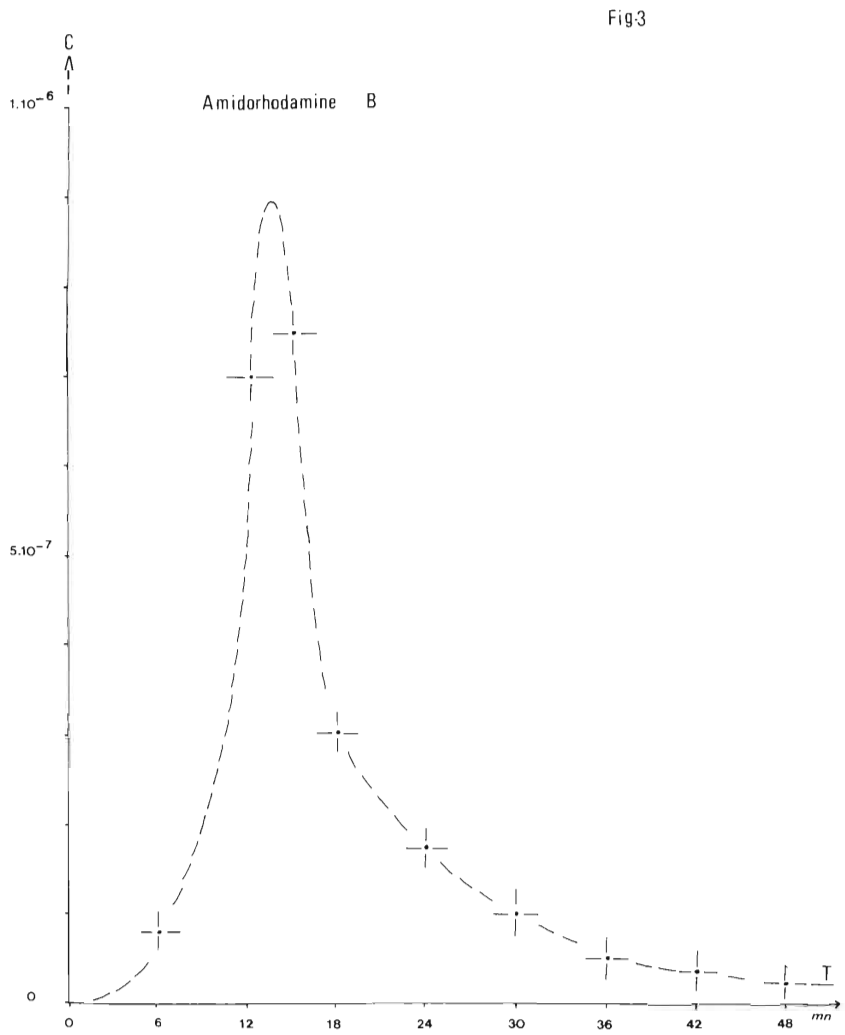


Fig. 3: Courbe de restitution (concentration en fonction du temps) de l'amidorhodamine G

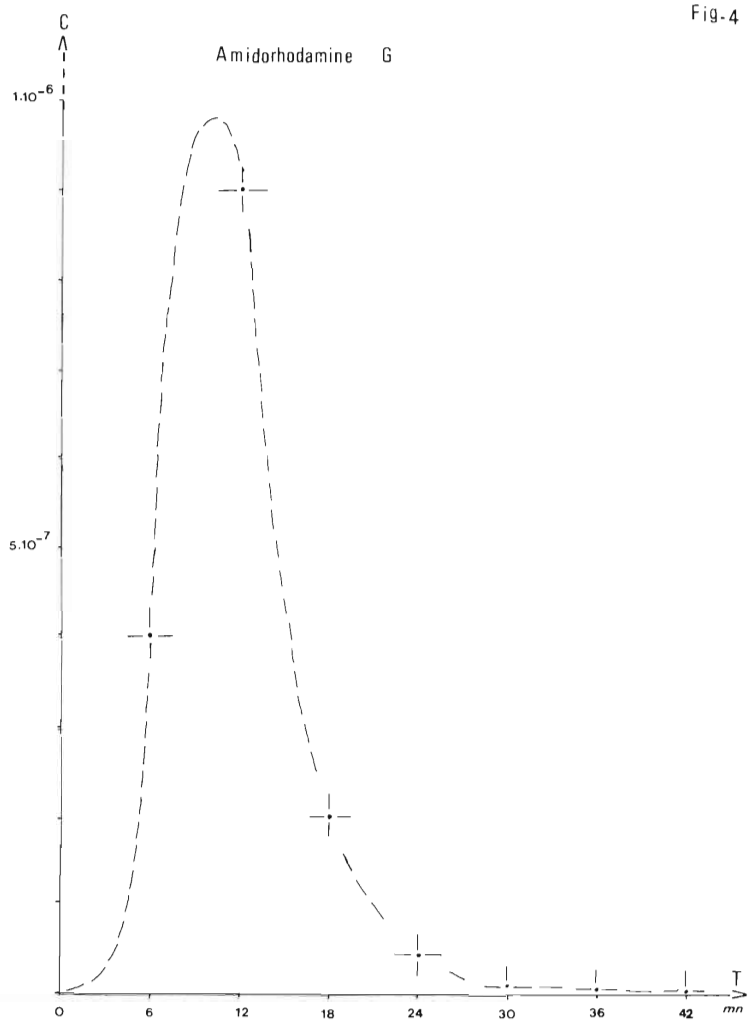


Fig. 4: Courbe de restitution de l'amidorhodamine G

fois le bon mélange et la constance des conditions hydrodynamiques pendant la durée de l'expérimentation. Il est donc parfaitement possible de comparer entre eux les différents résultats obtenus.

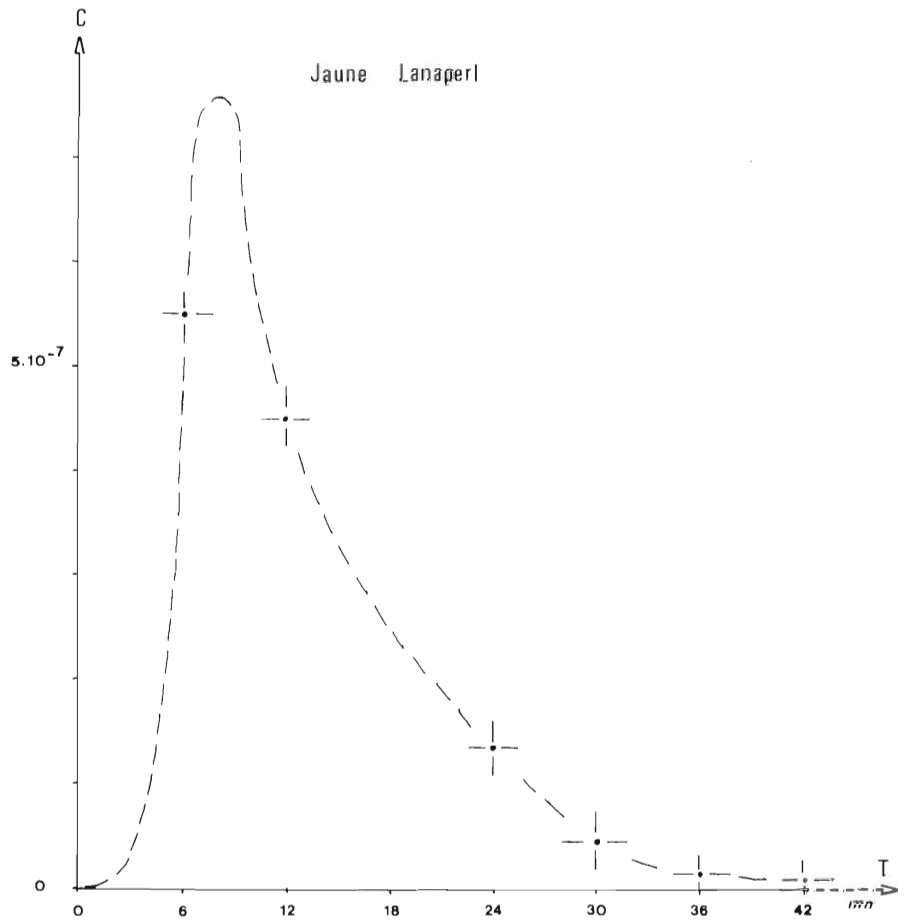


Figure 5: Courbe de restitution du jaune Lanaperl

Les essais en laboratoire sur des solutions titrées ont montré que ces trois traceurs peuvent être conservés de façon satisfaisante sur une période d'une semaine avec un minimum de précautions.

5. DISCUSSION

Les amidorhodamines B et G ont des performances identiques. Le jaune Lanaperl donne des résultats qui, bien qu'inférieurs, n'en sont pas moins intéressants et permettent d'envisager son utilisation comme traceur qualitatif.

Si l'on considère les taux de solubilités, les seuils de détection, les taux de restitution, et les coûts des deux amidorhodamines, on constate que ces deux produits ont un rapport qualité/prix analogue à celui de l'uranine. Des deux, l'amidorhodamine B est la plus intéressante en raison de son prix plus faible.

En ce qui concerne le jaune Lanaperl, sa solubilité est moindre, ce qui pourrait expliquer le plus faible taux de restitution observé. Mais son rapport qualité/prix en fait tout de même un traceur qualitatif intéressant.

Les qualités spectrales des deux amidorhodamines permettent d'utiliser l'une ou l'autre en même temps que l'uranine dans les opérations de multitraçage. A cet égard l'amidorhodamine B est plus aisément séparable; ses longueurs d'onde d'excitations et de fluorescence sont plus éloignées de celles de l'uranine.

En ce qui concerne l'amidoflavine, les résultats obtenus traduisent une extinction quasi totale de la fluorescence qui ne peut s'expliquer que par une modification de la molécule dans les conditions physico-chimiques de notre expérimentation.

Les taux de restitution obtenus avec les deux amidorhodamines traduisent la disparition d'environ 30 % du produit dans les deux cas. Ce déficit ne peut pas être imputé à une adsorption. En effet, l'injection directe dans l'écoulement et la vitesse de celui-ci limite les temps de contact.

Il n'est pas question non plus d'invoquer l'existence d'eaux mortes. La forme des courbes des concentrations en fonction des temps, aussi bien pour les traceurs fluorescents que pour le bichromate, permet d'écarter cette possiblité.

Les essais en laboratoire n'ont pas montré de dégradation notable des molécules.

Si l'on admet une sous-estimation de 10 % du débit et une erreur de l'ordre de 10 % sur les taux de restitution, il manquerait encore plus de 10 % de la quantité de produit injecté.

Cette différence ne peut s'expliquer que par l'existence d'une diffluence très près du point d'injection, ou par des diminutions de la fluorescence des traceurs liées aux conditions

physico-chimiques propres à ce karst.

6. CONCLUSIONS

Sur les quatre molécules fluorescentes testées, trois donnent des résultats satisfaisants comme traceurs qualitatifs en hydrologie. Les deux amidorhodamines ont d'ailleurs été employées dans le massif du Vercors où elles ont permis de mettre en évidence des relations inconnues jusqu'alors (ROUSSET Ph., 1981).

Le comportement de ces deux produits sur le terrain et les résultats que nous avons obtenus en laboratoire vis-à-vis des principaux composants du sol (ROCHAT J. et al, 1981) sont autant d'arguments en faveur de leur utilisation. Ces observations et leur faible écotoxicité (BENOIT-GUYOD J.L. et al, 1979) nous incitent à les recommander dans les opérations de traçage.

Les traceurs étudiés sont commercialisés par la maison HOECHST. Des produits analogues ou des préparations voisines peuvent avoir d'autres origines et être sur le marché sous des appellations différentes. Il s'agit en particulier de l'amidorhodamine B dont les premiers essais comme traceurs en milieu karstique semble avoir été effectués en France par LALLEMAND A. et PALOC H. dès 1964.

Ces traceurs peuvent être utilisés dans les massifs où de précédents essais à l'uranine risquent d'être responsables de confusions de d'interprétations erronées. Ils peuvent, en outre, être employés en association avec d'autres molécules fluorescentes dans les opérations de multitraçage.

Bibliographie:

BENOIT-GUYOD J.L., ROCHAT J., ALARY J., ANDRE C., TAILLANDIER G. (1979): Corrélations entre les propriétes physico-chimiques et écotoxicité de traceurs fluorescents xanthéniques. Toxicological European Research, 2 (5)

FOURNEAUX J.C. et GRANGE R. (1980): Utilisation de la spectrofluorimétrie et de la spectrophotométrie pour la mesure des débits karstiques. Colloque National pour la protection des eaux souterraines, Besançon

LALLEMAND A. et PALOC H. (1964): Possibilités d'utilisation d'un nouveau colorant, le "Pontacyl Brillant Pink B", pour l'étude des circulations karstiques. Spelunca, No 4

ROCHAT J., ALARY J., FOURNEAUX J.C. (1981): Comportement des traceurs fluorescents xanthéniques. Influence des principaux composants du sol. Spelunca

ROUSSET Ph. (1981): Résultats d'un traçage effectué sur le système karstique des sources d'Arbois-Bournillon (Vercors, France). Congrès de la Fédération Française de Spéléologie, Seyssins.

BEITRAEGE ZUR GEOLOGIE DER SCHWEIZ - HYDROLOGIE	Bd. 28 I	S. 101 - 112	Bern, 1982

A REVIEW OF THE TOXICITY OF 12 FLUORESCENT DYES USED FOR WATER TRACING

P. L. Smart, Bristol

Department of Geography, University of Bristol, Bristol/GB

Abstract: A literature search for published toxicity information on fluorescent dyes used for water tracing yielded useful information on 12 substances: the fluorescent whitening agents CI28 and CI351, the dye intermediate amino G acid, the green fluorescent dyes Diphenyl Brilliant Flavine 7GFF, Pyranine, Lissamine Yellow FF and Fluorescein, and the orange fluorescent dyes Eosine, Rhodamine WT, Rhodamine B, Sulphorhodamine B and Sulphorhodamine G. Tests on mammals indicate a low level of both acute and chronic toxicity for all the tracers, but Rhodamine B, the only cationic dye, showed the highest toxic effects. Studies of carcinogenicity and mutagenicity often yielded conflicting results: the optical brighteners, Fluorescein and Eosin, were however judged nonmutagenic, while the Rhodamine dyes were suspect. Further screening of tracer dyes for mutagenicity is urgently needed. In aquatic organisms even prolonged exposure did not cause lethality until concentrations well in excess of those commonly persisting in tracer studies. However much lower concentrations were found to affect the development of eggs and larvae of shellfish. Persistent concentrations in tracer studies should therefore be below 100 µg/l.

Introduction

A large number of fluorescent substances have now been used as water tracers, but limited information is available on their toxicity in both aquatic organisms and mammals. Given an increasing concern on the effects of chemicals introduced into natural waters, there is a growing need for this information. A review of the available published studies has therefore been undertaken for the 12 fluorescent dyes listed in Table 1, whose exact structural formula is known. The fluorescent whitening agent CI15 is not included because this information is not available.

Table 1: Colour Index (3rd ed.) designations, dye type and bibliographical code used for the fluorescent dye tracers

Name	CI Number	Dye Type	Code
CI Fluorescent Brightener	28	Stilbene derivative	CI28
CI Fluorescent Brightener	351	Sulphostyryl derivative	CI351
Amino G Acid	-	Dye intermediate	AGA
Diphenyl Brilliant Flavine 7GFF	DY 96	Stilbene derivative	DY96
Pyranine	CI 59040	Pyrene	P
Lissamine Yellow FF	CI 56205	Aminoketone	LYFF
Fluorescein Sodium	CI 45350	Xanthene	FL
Eosine Sodium	CI 45380	Xanthene	E
Rhodamine WT	-	Xanthene	RWT
Rhodamine B	CI 45170	Xanthene	RB
Sulphorhodamine B	CI 45100	Xanthene	SRB
Sulphorhodamine G	CI 45220	Xanthene	SRG

Many dye manufacturers now produce a standard data sheet detailing handling and hazard information for their products, and this is a most useful primary source of information. It has also the advantage of referring directly to the material as supplied. However, because several manufacturers may produce chemically identical dyes, data is also available from collective tests, often conducted by manufacturers organisations. The wide-ranging tests sponsored by the American Dye Manufacturers Association and published in Dyes and the Environment are an example of such a source. Much published information results from environmental

concern, and this data is often most useful for our purposes, but medical studies, for instance of fluorescein in angiography, and experimental toxicology work on mechanisms of metabolism and excretion, are also useful. Finally, state regulatory agencies may be responsible for the instigation of toxicity tests and often provide useful reviews of toxicity data. The Toxic Substances List of the United States Department of Health, Education and Welfare, is an example of such a review dealing with data pertaining to toxicity in man.

There are two exposure patterns in toxicity studies; acute, referring to a single often large dose, and chronic, referring to prolonged ingestion through time. In acute studies lethality or pathological change are the main criteria of toxicity in the test subject. The former is a rather crude but readily identified measure, while the latter is often more sensitive but requires sacrifice of the test animals and expert investigation. More sophisticated criteria involve the measurement of biochemical changes in, for instance, enzymes. These methods are often very sensitive but may require an understanding of the mode of toxic action which is frequently not available. Finally, behavioural changes, such as avoidance reactions in fish, whilst integrating all biochemical and physiological changes, are frequently difficult to measure. In addition to these criteria the lack of impairment in reproduction, which often involves the most sensitive stage in an organism, is important. Finally, some compounds produce changes following prolonged exposure at low concentrations which are very different from the simple acute effects and involve the development of tumours in mammals or mutagenicity in lower organisms. Wide ranging studies have shown that mutagenicity and carcinogenicity of chemicals are generally correlated, and the former is now frequently used as a simple screening procedure for the latter, being much cheaper and more easily tested. However, there is not complete correspondence between the two, nor is the mutagenic response of different measurement systems and organisms consistant.

Before examining the data it is important to remember that dif-

ferences in test protocols and methods, in test species, route of administration and dose, all make comparison of toxicity data from different studies difficult. Furthermore, the standard of toxicity tests has improved with time, and some of the earlier studies may follow protocols no longer acceptable in modern toxicology. A more difficult problem is that the toxicity of dyes may well vary with the supplier or even batch of dye tested. For instance, some supplies of Rhodamine B contain a mutagenic impurity, but the dye itself is not mutagenic in the Ames test (Douglas et al., 1967). In addition to variation in impurities and other additives there are frequently differences in the supplied concentration of the dye-stuff which make comparison of different products difficult. No attempt has been made in this review to deal with these problems, but referal back to the original source will often clarify these points. Again the advantage of using a product from a single manufacturer, for which a hazard data sheet is available, are readily apparent. Finally when using dyes in the environment it must be remembered that photochemical and biological degradation of the tracer will occur, and the decomposition products may actually be more toxic than the parent compounds. A similar problem also arises at potable water intakes where chlorination of the water may cause chlorophenols to be formed from the original dyestuff. These often have a very astringent taste even at low concentrations and may again be more toxic than the original tracer. No studies of either of these problems have as yet been conducted.

The toxicity data reviewed have been collected in Tables 2 (mammal data), 3 (mutagenicity/carcinogenicity) and 4 (aquatic organisms). Toxicity criteria and measures have been selected to permit wide comparisons of all the dyes, and emphasis has been placed on comparative figures from a single source where possible. Where several sources are available they have been checked for conformity and the most toxic result recorded. The greater than sign (>) indicates that negative results were obtained at the highest test concentration or dose which was used, the true toxic effect occuring above this value. The reference source quoted is given on the table and quoted in full in the bibliography, including a code for

Table 2: Toxicity of fluorescent tracer dyes in mammals

Test	Animal	CI28	CI351	AGA	DY96	P	LYFF	FL	E	RWT	RB	SRB	SRG	Source
Acute Oral LD50	Rat	14.5	5.58	-	>15.0	>15.0	8.56	6.72	>1.0	>25.0	>0.5	>10.0	>10.0	2,5,8,9,11, 15,16,23,28, 56,62.
g/kg	Mouse	>10.0	>5.0	-	-	-	-	4.74	-	-	-	-	-	8,28.
Acute Intravenous LD50 mg/kg	Mouse	-	-	-	-	1050	110	300	550	430	a	b	b	26,36,40.
No Effect Acute Intraperitoneal mg/kg	Mouse	375	-	-	-	>50	>50	>91	>50	>167	5	>75	>75	1,12,31,37.
	Rat	400	-	-	-	-	-	500	250	-	125	-	-	3,8,16,23,31.
No Effect Chronic Oral. Dose (%) / Time (Weeks)	Rat	>1.0 / 106	>0.5 / 12.9	-	-	-	-	-	>2.0 / 18	-	0.1 / 18	-	-	2,6,8,21,28, 38.
	Dog	-	>1.0 / 12.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	28.
	Hampster	-	-	-	-	-	-	<0.75 / 8.6	-	-	-	-	-	10.
No Effect on Reproduction or Teratogenicity Dose/Time	Chronic	1% / 18m	0.1% / 3 gen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,8,28,38.
	Acute	-	-	-	-	-	-	0.5g/kg	-	-	-	-	-	53.
Irritation c	Eyes	m	e	-	o	s	s	-	-	se	-	s	s	1,2,5,8,9,15,
	Skin	o	s	-	o	o	o	-	-	m	-	o	o	20,23,56.
Photoactivity d		o	v	-	-	-	-	+	+	-	v	-	-	1,17,18,23,30, 42,43,57.

Notes: a. LD50 Less than RWT. b. LD50 Greater than RB. c. o=none, s=slight, m=moderate, se=severe, e=extreme.
d. + = toxicity increased with light exposure. o = no effect. v = toxicity decreased with light exposure.

Table 3: Carcinogenicity/Mutagenicity data for the fluorescent tracer dyes

Test	CI28	CI351	AGA	DY96	P	LYFF	FL	E	RWT	RB	SRB	SRG	Source
Rec-assay[a] - Bacillus subtlis	-	-	-	-	-	-	0	0	-	-	-	-	58
- Escherichia coli	-	-	-	-	-	-	0	0	-	0	-	-	27
Disc test[a] - Escherichia coli	-	-	-	-	-	-	0	?	-	?	-	-	35
Petite mutations and gene conversions - Yeasts[a]	-	0	-	-	-	-	0	-	-	-	-	-	29,30,45.
Ames test[a,b,c] - Salmonella typhum	-	0/1	-	-	-	-	0/3	0/2	A+/1	0/5[d]	-	-	14,19,30,41,46, 47,48,49,55.
Chromosome aberrations in Chinese Hampster cells	-	0	-	-	-	-	-	-	?	+	-	-	13,14,33.
DCB Test for DNA alteration	-	-	-	-	-	-	A?	-	-	-	-	-	32
Dominant Lethal Mutagenicity Test Rat & Mouse-No effect g/kg	1.0	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,8,28,34,44.
Carcinogenicity - Rat & Mouse	0/3	0/3	-	-	-	-	0/1	0/3	-	0/3	-	-	6,8,18,22,24,
	-	-	-	-	-	-	?/1	?/1	-	+/2	-	-	25,38,59,60.

Notes: a O = nonmutagenic/carcinogenic, ? = possibly mutagenic/carcinogenic, + = mutagenic/carcinogenic,
b A = activation required.
c O/n, n = number of test results.
d Mutagenic impurities present in some commercial products.

the dyes reported (Table 1). The tables are for general information only, and a full evaluation of the original sources should be conducted by those using them. In order to update this review I would appreciate receiving details of additional sources of information as they become available.

Discussion

i) Toxicity in Mammals (Table 2)

Of the acute lethal data reported, the LD50 value (dose causing mortality of 50 % of the test animals) for oral administration is the best general indication of dye toxicity. The values are very high for all 12 dyes, although the maximum reported experimental doses for FL, E and RB are lower than desirable. In general none of the other dyes would be considered toxic by this criterion, the corresponding value for common salt being 8 to 10 g/kg. The acute intravenous and intraperitoneal administrations provide a test of the worst possible situation where there is effectively no barrier to movement of toxicant from the gut into the body. Only Rhodamine B and Pyranine are strongly absorbed from the gut but the fluorescent whitening agents appear to be particularly resistant to uptake. In general there is again no indication of substantial toxicity, and Lutty (1978) concluded that P, LYFF, E, RWT, and by extension FL, are suitable for angiography in the human eye. Given the higher intravenous and intraperitoneal toxicity of Rhodamine B and its strong absorption it is not surprising that in long term feeding studies, it was substantially more toxic than the other dyes tested, despite the fact it is metabolised to a less toxic compound in the body. Only LYFF of the other dyes is metabolised, although both FL and E combine with glucuronic acid and are excreted in the bile. Both FL and E have been shown to be more toxic when administration is combined with exposure to light, although more complete studies of the fluorescent whitening agents do not show this effect. In the case of E, release of bromine atoms after photo-decomposition is the probable mechanism for this effect. In general, personnel handling dyes should use protective gloves and clothing

and wash exposed skin and particularly eyes after any spillage. Excessive inhalation of dust from dye powders should also be avoided. No toxic effects are, however, expected either from handling dye concentrates or ingestion of dye at the concentrations used in tracer tests.

ii) Mutagenicity/Carcinogenicity (Table 3)

Toxicologists now generally agree that a hierarchial approach to the identification of potential carcinogens should be adopted. Initially a rapid screening of many chemicals can be carried out using micro-organism tests such as the Ames test. These should include several test strains and some form of metabolic activation. The results of such tests should be supported by parallel tests in other test systems such as yeasts or preferably more complex procedures to examine chromosome aberrations and DNA directly *in vitro* in mammal cells. Finally proven mutagens should be subjected to *in vivo* testing using long term feeding studies of mice and rats. These tests are the only definite way to prove a compound carcinogenic, but for the dyes examined, such studies are often found lacking with the respect to exposure period, numbers of surviving animals and adequate control (IARC 1977 and 1978). For this reason FL, RB and RWT are currently being retested using modern test procedures. The data in Table 3 are arranged according to the hierarchial scheme discussed above.

The fluorescent whitening agents tested show negative results in both micro-organism and mammal tests including *in vivo* feeding studies and the Dominant Lethal Mutagenicity tests, which measures the number of lethal mutations in off-spring caused by administration of the test compound to male rats. Rhodamine WT was positive in the Ames test with metabolic activation, a result confirmed by weak mutagenic activity in the chromosomes of Chinese hampster ovary cells. However, feeding studies at present underway will probably be negative (Douglas pers.comm.) Rhodamine B, while non-mutagenic, is Salmonella typhum proved positive in chromosome aberration and the Disc tests. Of 5 feeding studies, two were reported as positive but IARC (1978) report it's carcinogenicity as uncertain.

Preliminary Ames test on SRB are also positive, and it appears that the Rhodamine group as a whole is suspect. Fluorescein shows two possible positive results but overall appears to be non-mutagenic and non-carcinogenic. Similarly Eosin gave a positive result only in the Disc test and a possible *in vivo*, and therefore appears to be clear. Data are urgently needed for AGA, P, LYFF, SRB and SRG.

iii) Aquatic Organisms (Table 4)

Table 4: Toxicity of fluorescent tracer dyes in aquatic organisms.

		CI28	CI351	AGA	DY96	P	LYFF	FL	E	RWT	RB	SRB	SRG	Source
LC50 mg/l -	96hr.Salmo gairdneri	-	130	>1000	-	-	>1000	1372	>100	>320	155	-	-	4,28,39,54.
	48hr.Salmo gairdneri	-	-	>1000	>1000	-	>1000	3420	>100	>320	506	450	-	9,39,54,57.
	96hr.Lepomis macrochirus	>1000	241	-	-	-	-	3433	-	-	379	-	-	8,39.
	96hr.Ictalurus punctatus	-	126	-	-	-	-	2267	-	-	526	-	-	28,39.
Maximum Lethal Concentration mg/l	48hr.Oryzias latipes	-	-	>3000	-	-	-	>3000	1500	-	-	-	-	57.
	48hr.Leuciscus idus	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	>500	5,23.
	96hr.Idua melanshes	-	-	-	-	>500	>500	-	-	-	-	-	-	5,23.
LC50 mg/l	96hr.Asellus aquaticus	-	-	>1000	-	-	>1000	-	-	>2000	550	-	-	54,61.
	24hr.Artemia salina	-	-	-	-	-	-	100-300	-	-	180	-	-	50.
No Effect Development of Eggs mg/l	48hr.Crassostrea virginica	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	51.
	48hr.Crassostrea gigas	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0	-	-	-	52.
	48hr.Hemicentrotus pulcherrimus	-	-	-	-	-	-	10.0	-	-	10.0	-	-	50.
	48hr.Mytilus edulis		-	-	-	-	-	1.0	-	-	3.2	-	-	50.

RB and CI51 are the most toxic tracer dyes in fish, with the results for *Asellus aquaticus* confirming this for RB. However, for 48 hours exposure the maximum lethal concentration for RB is still 3 orders of magnitude higher than the visible threshold of this dye in water and over 5 orders greater than the minimum fluorometric detectability. Because the high concentrations present on dye injection are usually transitory, no restriction on dye concentrations should be necessary in the range 0 to 100 μg/l. Indeed, aesthetic considerations relating to the visible colouration of water by the tracer are more likely to limit tracer concentrations in populated areas. If prolonged continuous injection is planned, dilution of the dye stock solution will be effective in limiting concentrations adjacent to the input site.

The fish tests did not in any case produce a value for the threshold lethal concentration (the concentration at which no

additional mortalities result from continued exposure). The results for the development of the eggs and larvae of shellfish are therefore significant in indicating the toxicity to the most sensitive portion of the life cycle. RWT appears to be less toxic than RB, but in other organisms FL is equally or more toxic than RB. These tests suggest that in marine (and probably freshwater) systems dye concentrations should be maintained below 100 µg/l as far as possible. However, the most absorptive dye (RB) is readily cleaned from the flesh of shellfish on transfer to clean water, a finding also reported for several of the tracer dyes in fish. Further tests should be conducted using these sensitive systems to enable more comparative data on the dyes to be obtained.

Conclusions

In general, no hazard is anticipated in the normal conduct of tracer tests with fluorescent dyes. RB is generally the most toxic of the tracers investigated, is a proved mutagen/carcinogen and a poor quantitative tracer. It's use should therefore be discontinued. The other rhodamine dyes (RWT, SRB and SRG) are probably also mutagens and it may be necessary in situations where traced water passes into supply to use E as an orange fluorescent tracer. Photo-toxicity might then also need to be considered. FL and the fluorescent whitening agents are not hazardous but unfortunately can suffer from considerable photo-decomposition, limiting their use in quantitative tracer tests. More information is needed on the toxicity of AGA, DY96, P, LYFF, SRB and SRG.

Acknowledgements

I would like to thank all the dye manufacturers who made product data sheets and toxicity information available, including American Cyanamid Co.Ltd., Bayer UK ltd., Ciba-Geigy UK Ltd., Du Pont de Nemours and Co.Ltd., Hickson and Welch Ltd., Hoechst UK Ltd., and L.B.Holliday and Co.Ltd. The following individuals also provided information: Dr. R.Anliker and Dr. E.A.Clarke (Ecological and Toxicological Association of the Dyestuffs Manufacturing Industry), Dr. G.R.Douglas and Dr. E.R.Nestman (Health and Welfare, Canada), Dr. R.W.Hill (Imperial Chemical Industries Ltd.), Dr. B. Kilbey (University of Edinburgh), Dr. S.Leeny (National Cancer Institute), Dr. G.A.Lutty (John's Hopkins Hospital) and Dr. G.

Turner (Turner Designs Ltd.) Dr. J.F.Quinlan (National Park Service) provided data sources for the fluorescent whitening agents, and Dr. T.C.Atkinson (University of E.Anglia) made test data on Rhodamine WT available. Finally the University of Bristol funded the considerable amount of interlibrary loan material required in the compilation of this review.

Bibliography

AKAMATSU K. and MATSUO M. (1973): Safety of optical whitening agents - Senryo to Yakuhin,18(2), 2-11. (English Translation available from British Library, Boston Spa, Yorkshire, England. Translation RTS 9415, June 1975, pp. 18). (CI28)

AMERICAN CYANAMID CO.LTD.: Product Data Sheets. (CI28)

ANNON (1950): Summary tables of biological tests - Chemical Biological Coordination Center Review, 2, 1-77. (RB)

BANDT H.J. (1957): Giftig oder ungiftig für Fische - Deutsche Fischerei Zeit.,4, 170-171.(FL,E)

BAYER (1981): Product Data Sheet. (P)

BONSER G.M., CLAYSON D.B. and JULL J.W. (1956): The induction of tumours of the subcutaneous tissues, liver and intestine in the mouse by certain dye-stuffs and their intermediates - Brit. Journ. Cancer 10, 653-667. (RB)

BROWN J.P., DIETRICH P.S. and BAKNER C.M. (1979): Mutagenicity testing of some drug and cosmetic dye lakes with the Salmonella/mammalian microsome assay - Mutat.Res. 66, 181-185. (RB, E)

BURG A.W., ROHOVSKY M.W. and KENSLER C.J. (1977): Current status of human safety and environmental aspects of fluorescent whitening agents used in detergents in the United States - CRC Crit. Rev. Env. Control 7, 91-120. (CI28, CI351)

CIBA-GEIGY UK LTD. (pers.comm.) (SRB, DY96)

DE MARCO T.J. and SOKOLOF M.Y. (1973): Effect of sodium fluorescein on the mucosa of the hampster - Journ. Peridontol. 44, 640-644. (FL)

DEWITT J.B., BELLACK E., KLINGENSMITH C.W., WARD J.C. and TREICHLER R. (1953): Relationship between chemical structure and toxic actions on rats - Chemical-Biological Coordination Center Review 5. (RB)

DOUGHERTY T.J. (1968): Activated dyes as anti-tumour agents - Journ. Nat. Cancer Inst., 52, 1333-1336. (FL)

DOUGLAS G.R., GRANT C.E., BELL R.D.L. and WYTSMA J.M. (1980): Weak mutagenic activity of Rhodamine WT in Chinese hampster ovary cells - Paper presented to Canadian Society of Microbiologists/Genetics. Society of Canada Joint Annual Meeting 1980, (Abstract). (RWT)

DOUGLAS G.R., GRANT C.E., BELL R.D.L., WYTSMA J.M., NESTMAN E.R. and KOWBEL D.J. (1980): Effect of impurities and metabolic activation on the mutagenic activity of Rhodamine B in bacterial and mammalian cells - Env. Mutagen. 2, 289-290 (Abstract). (RB)

DU PONT DE NEMOURS & CO. (pers.comm.) and Product Data Sheet. (RWT)

EMERSON G.A. and ANDERSON H.H. (1934): Toxicity of certain proposed antileprosy dyes: Fluorescein, eosine, erythrosin and others - Int. Journ. Leprosy 2, 257-263. (FL, E)

FONDREN J.E. and HEITZ J.R. (1978): Xanthene dye-induced toxicity in the adult face fly, Musca autumnalis - Env. Entomol. 7, 843-846. (RB, E, FL)

FORBES P.D. and URBACH F. (1975): Experimental modification of photocarinogenesis,I. Fluorescent whitening agents and short wave UVR. II. Fluorescent whitening agents and simulated solar UVR. III. Simulation of exposure to sunlight and fluorescent whitening agents - Fd. Cosmet. Toxicol. 13, 335-337, 339-342, 343-345. (CI351)

GREEN M.R. and PASTEWKA J.V. (1980): Mutagenicity of some lipsticks and their dyes - Journ.Nat. Cancer Inst. 64, 665-669. (RB)

GRIFFITH J.F. (1973): Fluorescent whitening agents - tests for skinsensitizing potential - Arch. Dermatol. 107, 728-833. (CI28, CI351)

HANSEN W.H., FITZHUGH O.G. and WILLIAMS M.W. (1958): Subacute oral toxicity of nine D & C Coaltar colours - Journ. Pharmacol. Exp. Ther. 122, 29A (Abstract). (E, RB)

HILLIER F.K. (1962): Prüfung des Tetrabromfluoresceins (Eosin-säure) auf Verträglichkeit und Cancerogenität - Arzneimittel. Forsch., 12, 587-588. (E)

HOECHST UK LTD (1981): Product Data Sheets. (LYFF, SRB, SRG)

LARC (1977): Eosin and Eosin Disodium Salt - I.A.R.C. Monographs 15, 183-193. (E)

I.A.R.C. (1978): Rhodamine B - IARC Monograph 16, 221-230. (RB)

IGA T., AWAZU S. and NOGAMI H. (1971): Pharmakinetic behaviour of biliary excretion. III Comparison of excretion behaviour in xanthene dyes, fluorescein and bromosulpthalein - Chem. Pharm. Bull. 19, 297-308. (FL, E)

KADA T., TUTIKAWA K. and SADAIE Y. (1972): In Vitro and host-mediated 'rec-Assay' procedures for screening chemical mutagens; and phloxine, a mutagenic red dye detected - Mutat. Res. 16, 165-174. (RB, E)

KEPLINGER M.L., FANCHER O.E., LYMAN F.L. and CALANDRA J.C. (1974): Toxicological studies of four fluorescent whitening agents - Toxicol. Applied Pharmacol.27, 494-506. (CI351)

KILBEY B.J. (1977): A review of genetic studies with fluorescent whitening agents using bacteria, fungi and mammals - Mutat. Res. 39, 177-188. (CI28, CI351)

KILBEY B.J. and ZETTERBERG L.G. (1975): Mutagenicity assays on fluorescent whitening agents using micro-organisms, Ch.VII/II in Anliker R. and Müller G., (eds.) - Fluorescent Whitening Agents. Environmental Quality and Safety, Supp. Vol.IV, Theim, Stuttgart. (CI351)

KLASSEN C.D. (1973): Comparison of the toxicity of chemicals in newborn rats to bile duct-ligated and sham-operated rats and mice - Toxicol. Appl. Pharmacol. 24, 37-44. (FL)

KUBINSKI H., GUTZKE G.E. and KUBINSKI Z.O. (1981): DNA-cell-binding (DCB) assay for suspected carcinogens and mutagens - Mutat. Res. 89, 95-136. (FL)

LEWIS I.L., PATTERSON R.M. and MCBAY H.C. (1981): The effects of Rhodamine B on the chromosomes of Muntiacus muntiac - Mutat. Res. 88, 211-216. (RB)

LORKE D. and MACHEMER L. (1975): Testing mutagenic properties with the dominant lethal test on the male mouse, Ch.VII/9 in Anliker R. and Müller G. (eds.) Fluorescent Whitening Agents. Environmental Quality and Safety, Suppl. Vol. IV, Theim, Stuttgart. (CI28, CI351)

LUCK VAN H., WALLNÖFER P. and BACH H. (1963): Lebensmittelzusatzstoffe und mutagene Wirkung VII Mitteilung Prüfung einiger Xanthen-Farbstoffe auf mutagene Wirkung an Escherichia coli - Path. Microbiol. 26, 206-224. (RB, E, FL)

LUTTY G.A. (1978): The acute intravenous toxicity of biological stains, dyes and other fluorescent substances - Toxicol. Appl. Pharmacol. 44, 225-249. (E, RWT, LYFF, P)

LUTTY G.A. (1979): An intraperitoneal survey of biological stains, dyes, and other fluorescent substances - Bull.Nippon Kankoh-Shikiso Kenkyusho, 50, 26-50. (LYFF,E,SRB,SRG,RB,RWT,P,FL)

LYMAN F.L., SCHULZE J., GANZ C.R., STENSBY P.S., KEPLINGER M.L. and CALANDRA J.C. (1975): Long-term toxicity of four fluorescent whitening agents - Fd.Cosmet.Toxicol.13, 521-527. (CI351)

MARKING L.L. (1969): Toxicity of Rhodamine B and Fluorescein Sodium to fish and their compatibility with Antimycin A - Progr. Fish-Culturist, 31, 139-142. (FL, RB)

MCDONALD T., KASTEN K., HERVEY R., GREGG S., ROBB C.A. and BORGMANN A.R. (1974): Acute-subacute toxicity evaluation of intraveneous fluorescein in mice, rats and dogs - Toxicol. Appl. Pharmacol. 29, 97-87 (Abstract). (FL)

MCGREGGOR D.B. and AINSWORTH L. (1976): Lack of mutagenic activity in Salmonella typhimurium of four optical brighteners - Mutat. Res. 40, 169-172. (CI351)

MIYATA M. and TANAKA K. (1972): Toxicity of fluorescein - Nippon Ganka Gakkai Zasshi 76, 1601-1607. (FL)

MORIKAWA F., FUKUDA M., NAGANUMA M. and NAKAYAMA Y. (1976): Phototoxic reaction to xanthene dyes induced by visible light - Journ. Derm. 3, 59-67. (E)

MÜLLER D., FRITZ H., LANGAUER M. and STRASSER F.F. (1976): Nucleus anomally test and chromosomal analysis of bone marrow cells of the Chinese hampster and dominant lethal test in male mice after treatment with fluorescent whitening agents. Ch.VII/10 in Anliker R. and Müller G., (eds.) - Fluorescent Whitening Agents. Environmental Quality and Safety, Suppl. Vol. IV, Theim, Stuttgart. (CI351)

MURTHY M.S.S. (1979): Induction of gene conversions in diploid yeast by chemicals: correlations with mutagenic action and its relevance in genotoxicity screening - Mutat.Res.64, 1-17. (FL)

MUZALL J.M. and COOK W.M. (1979): Mutagenicity test of dyes used in cosmetics with the Salmonella/Mammalian Microsone test - Mutat. Res. 67, 1-8. (FL, RB, E)

NESTMANN E.R., DOUGLAS G.R., MATULA T.I., GRANT C.E. and KOWBEL D.J. (1979): Mutagenic activity of rhodamine dyes and their inpurities as detected by mutation induction in Salmonella and DNA damage in Chinese hampster ovary cells - Cancer.Res. 39, 4412-4417. (RB)

NESTMANN E.R. and KOWBEL D.J. (1979): Mutagenicity in Salmonella of Rhodamine WT, a dye used in environmental water tracing studies - Mutat. Res. 68, 389-392. (RWT)

NESTMANN E.R., KOWBEL D.J. and ELLENTON J. (1980): Mutagenicity in Salmonella of fluorescent dye tablets used in water tracing - Water Res. 14, 901-902. (RB, FL)

OKURO K. and OKUBO T. (1962): Study of the bio-assay method for the evaluation of Water Pollution II - Use of fertilised eggs of sea urchins and bivalves - Bull. Tokai Regional Fisheries Res. Lab. 32, 131-140. (RB, FL)

PANCIERA M. (1967): The toxicity of rhodamine B to eggs and larvae of Crossostrea virginica - Proc. Nat. Shellfish Assoc. 58, 7-8 (Abstract). (RB)

PARKER G.G. (1973): Tests of Rhodamine WT dye for toxicity to oysters and fish - Journ. Res. U.S. Geol. Surv. 1, 449. (RWT)

SALEM H., LOUX J.J., SMITH S. and NICHOLS C.W. (1979): Evaluation of the toxicological and teratogenic potentials of sodium fluorescein in the rat - Toxicol. 12, 143-150. (FL)

SMART P.L. and SMITH R. (in prep.): The toxicity of some fluorescent dyes used for water tracing. (FL, AGA, RWT, RB, LYFF)

SUGIMURA T., SATO S., NAGAO M., YAHAGI T., MATSUSHIMA T., SEINO Y., TAKEUCHI M. and KAWACHI T. (1976): Overlapping of carcinogens and mutagens. in Magee, P.N., Takayama S., Sugimura T. and Matsushima T. (eds). Fundamentals in Cancer Prevention. p. 191-215.Univ.Tokyo Press,Tokyo (FL)

THOMAN P. and KRUGER L. (1975): Acute oral, dermal and inhalation studies, Ch. VII/2 in Anliker R. and Müller G., (eds.) - Fluorescent Whitening Agents. Environmental Quality and Safety, Supp. Vol. IV, Theim, Stuttgart. (CI28, CI351)

TONOGAI Y., IWAIDA M., TATI M., OSE Y. and SATO T. (1978): Biochemical decomposition of coal-tar dyes. II. Acute toxicity of coal-tar dyes and their decomposed products - Journ. Toxicol. Sci. 3, 205-214. (AGA, FL)

TONOGAI Y., ITO Y., IWAIDA M., TATI M., OSE Y. and SATA T. (1979): Studies of the toxicity of coal-tar dyes II. Examination of the biological reaction of coal-tar dyes to vital body - Journ. Toxicol. Sci. 4, 211-220. (E, FL)

UMEDA M. (1956): Experimental study of xanthene dyes as carcinogenic agents - Gann, 47, 51-78. (E, RB, FL)

WILLHELM R. and IVY A.C. (1953): A preliminary study concerning the possibility of dietry carcinogenesis - Gastroenterol. 23, 1-11. (RB, E)

WORTLEY J.S. and ATKINSON T.C. (pers. comm.) (RWT)

YANKELL S.L. and LOUX J.J. (1971): Acute toxicity testing of Erythrosine and sodium fluorescein in mice and rats - Peridontol. 48, 228-231. (FL)

BEITRAEGE ZUR GEOLOGIE DER SCHWEIZ - HYDROLOGIE	Bd. 28 I	S. 113 - 117	Bern, 1982

AN EVALUATION OF SOME ORANGE FLUORESCENT DYES

I.M.S. Laidlaw and P.L. Smart

Department of Geography, University College of Wales, Aberystwyth
Department of Geography, The University, Bristol/GB

Zusammenfassung: Die Farbstoffe Acid Red 52 (Sulpho Rhodamin B), Acid Red 50 (Sulpho Rhodamin G), Rhodamine WT und Rhodamin B werden in bezug auf den photochemischen Zerfall und auf die Adsorption miteinander verglichen.

High analytical sensitivity and low background levels have resulted in the dominant use of orange fluorescent dyes in quantitative water tracing and flow gauging applications. Comparisons of the losses from photochemical decay and adsorption onto organic and inorganic materials are presented for four such materials: Acid Red 52 (Sulpho Rhodamine B), Acid Red 50 (Sulpho Rhodamine G), Rhodamine WT and Rhodamine B (Basic Violet 10).

These dyes are produced by a variety of manufacturers and are sold in different strengths in powder or liquid form. Acid Red 52 for example is usually provided as a powder diluted with NaCl or Dextrine and is thus available in 200 % and 400 % strengths with correspondingly less diluent. Apart from Rhodamine WT these fluorescent dye stuffs are not specifically produced for quantitative water tracing applications and the standard

strengths are controlled by wool dyeing tests by the manufacturers.

Table 1 gives a simple presentation of the source, cost and relative fluorescence intensity of the orange fluorescent dyes evaluated in this laboratory study. The methods used are based on SMART P.L. and LAIDLAW I.M.S. (1977) and involve a batch procedure with duplicated dye samples run in 100 ml Erlenmeyer flasks along with adequate numbers of dye and sediment blanks to ensure consistency of results.

Table 1. ORANGE FLUORESCENT DYES

Generic Name	Common Name	Supplier†	Strength*	Cost £/10Kg+	Relative Fluorescent Intensity ø
CI Basic Violet 10	Rhodamine B	Durham Chemicals (ICI)	200%, L	96	4.0
CI Acid Red 50	Sulphorhodamine G	Durham Chemicals	400%, P	389	1.0
CI Acid Red 52ϒ	Sulphorhodamine B	Ciba Geigy U.K. Ltd.	40%, P	438	1.4
-	Rhodamine WT	Du Pont	20% W/V,L	-	2.6

Notes:

† Source of dye used in experiments. Many alternative sources are available, (Colour Index, 1971).

* Except for Rhodamine WT given as 'Standard Strengths', L-Liquid, P-Powder.

ϒ Also four other supplies of Acid Red 52 were tested: ICI Ltd., 200%, P; Hoechst U.K. Ltd., 200%, P, £359/10 Kg; GAF Corporation, 100% P; Durham Chemical Distributors Ltd., 100%, P, £570/10 Kg. (see Table 2).

\+ All costings based on "400%" powders being undiluted and Rhodamine B 200 being 20% W/V. Small quantity surcharges are included to provide 1981 prices in the U.K., excluding 15% V.A.T.

ø Using Standard Rhodamine filters (Smart and Laidlaw, 1977) at a dye concentration of 1×10^{-7} grams/litre.

The relation between pH and dye fluorescence established by the methods of SMART P.L. and LAIDLAW I.M.S. (1977) are shown in Figure 1. In general the sulphonic acid substituted dyes are stable to a lower pH, but there is little to choose between Sulphorhodamine B and Sulphorhodamine G.

The possible variations in dye characteristics between manufacturers was explored with Acid Red 52 samples from five

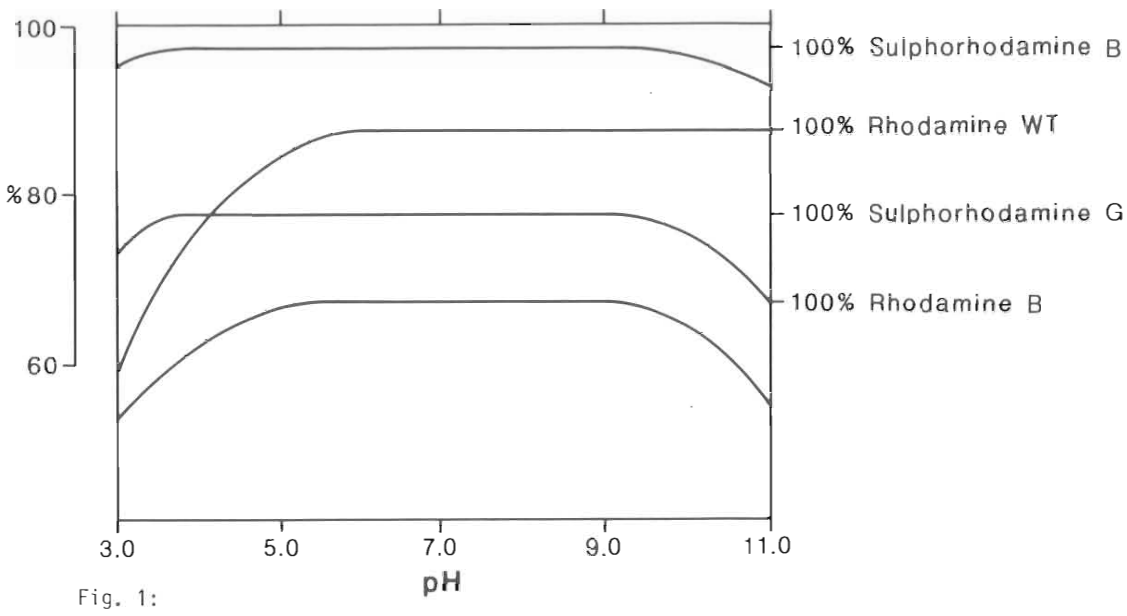


Fig. 1:
Variation of dye fluorescence with pH (100% at pH 7.0)

different firms (Table 2). Little difference in adsorption characteristics was noted between the five batches of dye but the Durham Chemicals and Hoechst U.K. samples appeared rather more susceptible to photochemical decay. A study to determine any significant chemical variations between the products using liquid chromatography remains unresolved.

Table 3 allows a rapid evaluation of dye loss characteristics of these four orange fluorescent dyes together with two yellow/green fluorescent materials recommended for water tracing applications. The high adsorptive losses of the cationic dye Rhodamine B makes it generally unusable for quantitative work although its relative cheapness and high fluorescence intensity accounts for its continued use in simple water tracing applications. In the last few years Rhodamine WT has been widely used as a fluorescent tracer dye but is now no longer manufactured in, or readily available in, the United Kingdom. This study confirms that both Acid Red 50 and Acid Red 52 have good resistance to adsorption losses, especially onto organic materials

Table 2. COMPARISON OF ACID RED 52 DYES

SUPPLIER	DYE NAME (+ STRENGTH)	RELATIVE FLUORESCENCE	PHOTOCHEMICAL TESTS/SUNLIGHT % Original Fluorescence		ADSORPTION TESTS % Original Fluorescence at equilibrium	
		$1x10^{-7}$ grams/litre (Rhodamine Filters)	6 days	14 days	40 grams/ litre 2 ø Sand-stone	20 grams/ litre peat
Ciba Geigy	Erio Acid Red X B 400%	126	94	80	77	15
Durham Chemicals	Kenacid Red 4B (100%)	117	89	64	77	14
I.C.I.	Lissamine Red 4B (200%)	121	94	82	74	16
Hoechst U.K.	Amino Rhodamine B Conc (200%)	118	88	72	76	14
G.A.F.	Sulpho-Rhodamine B (100%)	114	92	83	75	17

Table 3. FLUORESCENT LOSS DYE EXPERIMENTS

% Dye Remaining

Dye	Supplier	Plastic Bottle Cardboard Seal	1 Sheet of Clingfilm	Stored in Sunlight	50 grams per litre of sediment added		
					2ø Sandstone	2ø Limestone	Peat
Acid Red 50	Durham Chemicals	100%	100%	79%	75%	95%	19%
Acid Red 52	Ciba Geigy U.K. Ltd.	100%	100%	97%	87%	100%	16%
Rhodamine WT	Du Pont	100%	100%	91%	87%	98%	6%
Rhodamine B	I.C.I.Ltd.	81%	5%	88%	46%	86%	1%
Fluorescein	I.C.I.Ltd.	43%	45%	3%	78%	100%	8%
Lissamine Yellow FF	L.B.Holliday	100%	98%	92%	98%	100%	61%

Experimental Conditions:- $1x10^{-7}$ grams/litre Initial Dye Concentration, 100 mls sample size, Experiment of 72 hours duration with Intermittent agitation of sample flasks.

and make excellent tracer materials. On balance the preferred tracer would be Acid Red 52 on account of its better photo-chemical stability with Hoechst U.K. providing the cheapest source of the material. This confirms the recommendation of FEUERSTEIN D.L. and SELLECK R.E. (1963) before Rhodamine WT was available.

Acknowledgements

The authors would like to thank Mrs. R.J. Laidlaw, Mrs. P.L. Smart and Mr. George Turner (of Turner Designs) who have made this study more enjoyable.

References

FEUERSTEIN D.L. and SELLECK R.E. (1963): Fluorescent tracer for dispersion measurements. J. Sanit. Eng. Div. Amer. Soc. Civil Eng., 89 (SA4), p. 1 - 21

SMART P.L. and LAIDLAW I.M.S. (1977): An evaluation of some fluorescent dyes for water tracing. Water Resources Research, v. 13 (1), p. 15 - 33.