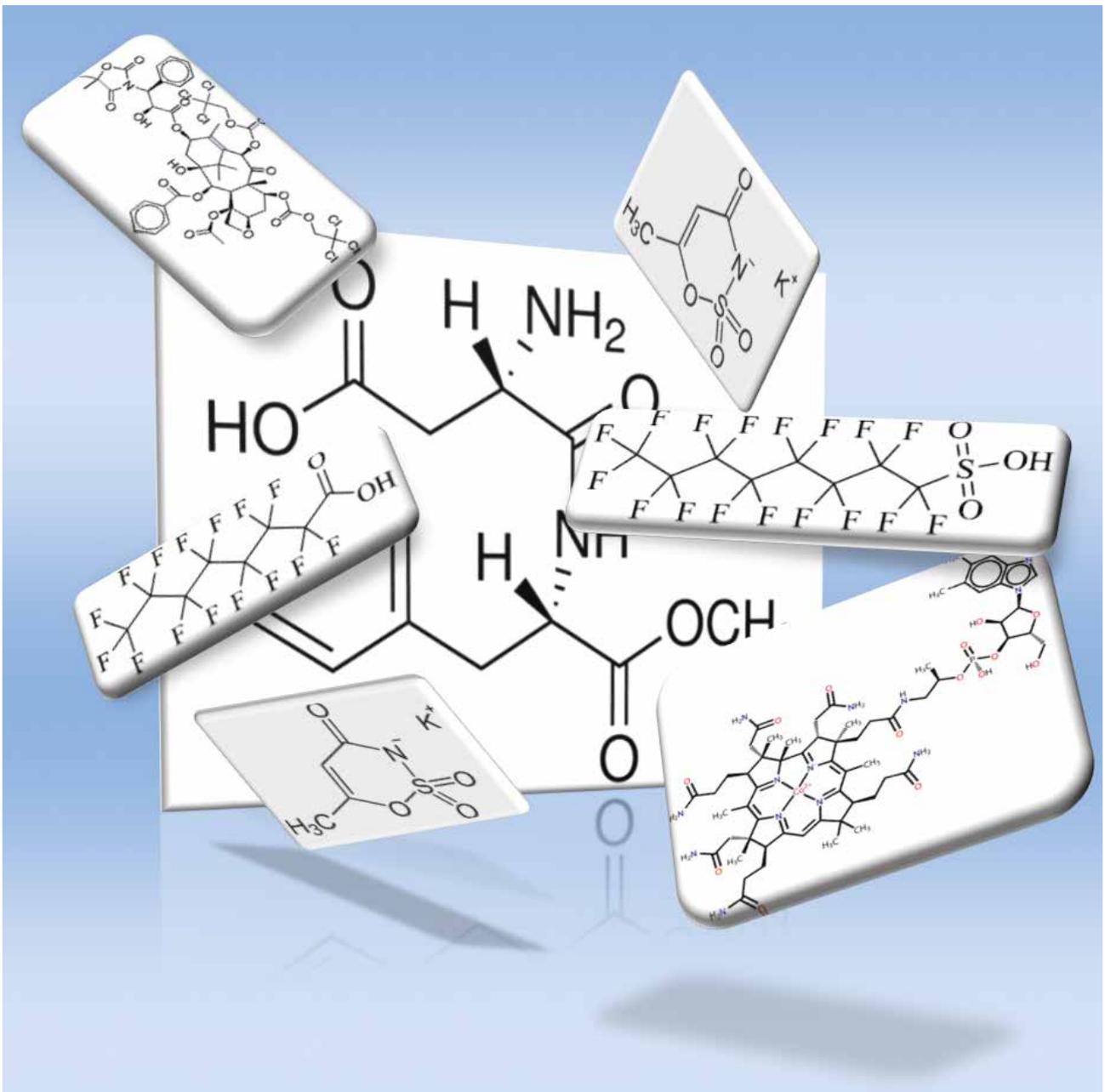


Grundwasserbeschaffenheit - Ausgewählte organische Spurenstoffe 2016 -

W4

HARALD RÜCKERT



1 Einleitung

Als Spurenstoffe (Mikroverunreinigungen oder Mikroschadstoffe) werden in der Regel gelöste Wasserinhaltsstoffe bezeichnet, die Konzentrationen in Mikro- und Nanogramm pro Liter aufweisen. Zu den organischen Spurenstoffen zählen insbesondere Arzneimittel, Röntgenkontrastmittel, Kosmetikpro-

dukte, Haushaltschemikalien, Biozide und Pestizide sowie Industriechemikalien, die über verschiedene Eintragspfade in unsere Gewässer gelangen können. Durch verbesserte Analyseverfahren können immer mehr Stoffe mit niedrigeren Nachweisgrenzen in den Gewässern gefunden werden.

2 Messnetz und Messprogramm

Um die Qualität des Grundwassers zu überwachen, wird durch das HLNUG ein landeseigenes, flächendeckendes Grundwassermessnetz betrieben. Mit Ausnahme des Hessischen Rieds wurde die Lage der Messstellen so gewählt, dass sie möglichst weitgehend anthropogen unbeeinflusste Grundwässer erfassen. Die regionale Messstellendichte ergibt sich aus der Überwachung der Grundwassergewinnung, daher ist z. B. in dem für die Grundwassergewinnung wichtigen Hessischen Ried die Messstellendichte höher. Das Messnetz des Landesgrundwasserdienstes für die Grundwasserqualität umfasst rd. 400 Messstellen, davon sind rd. zwei Drittel Grundwassermessstellen und ein Drittel Quellen.

Im Landesmessprogramm des HLNUG werden im Bereich Grundwasser Feldparameter, An-/Kationen,

Metalle und PSM standardmäßig untersucht.

In den letzten Jahren wurde das Messprogramm um folgende Parametergruppen der organischen Spurenstoffe erweitert:

- Per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC)
- Nicht relevante Metabolite (nrM)
- Süßstoffe
- Arzneimittelrückstände

Für viele dieser Parameter liegen jetzt aktuelle Zeitreihen von bis zu 6 Jahren vor und erlauben eine Einschätzung der Entwicklung hinsichtlich der Konzentrationen im Grundwasser. Sie bilden den Schwerpunkt des vorliegenden Berichtes.

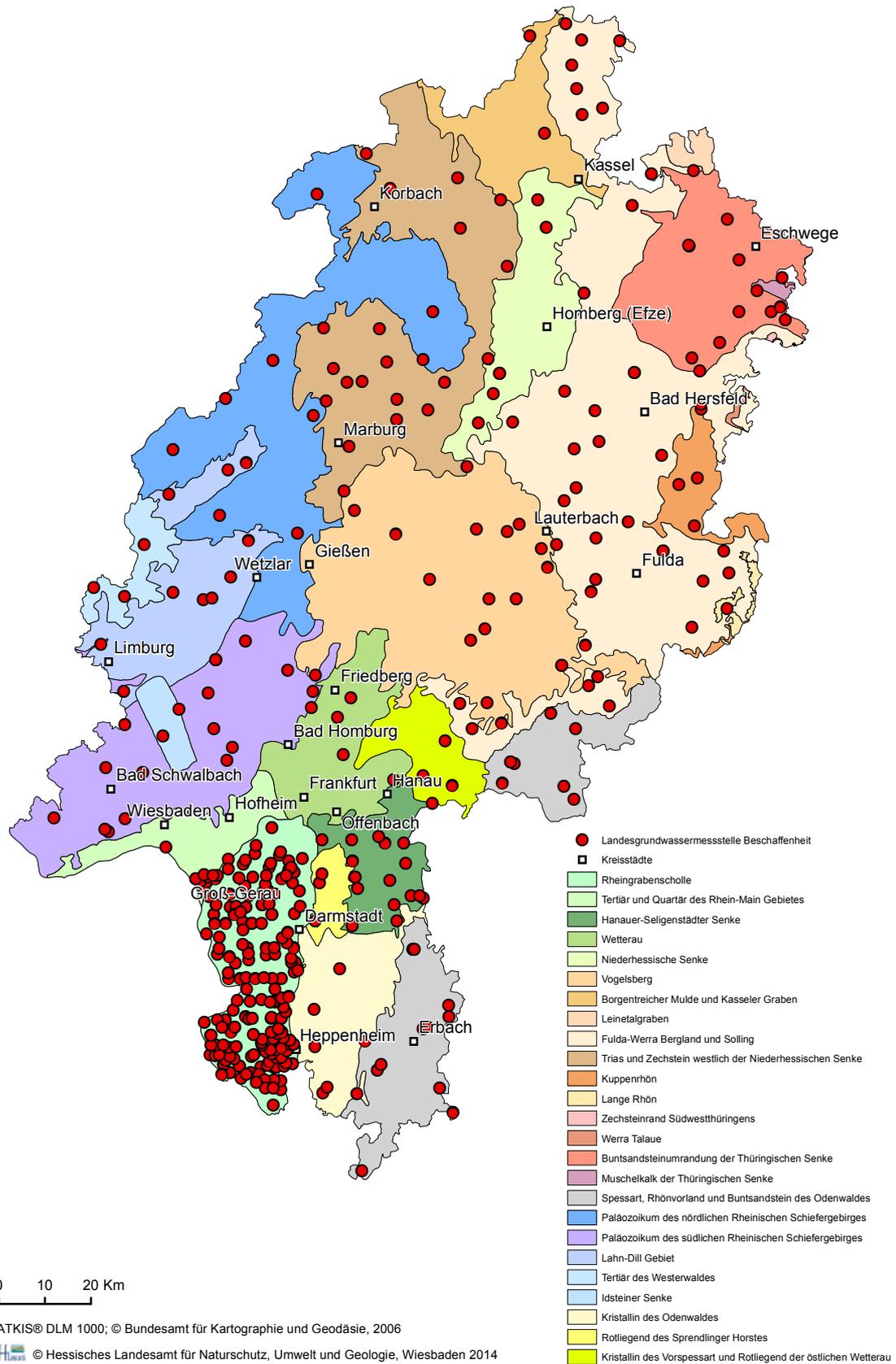


Abb. 1: Messnetz des Landesgrundwasserdienstes für die Grundwasserbeschaffenheit

3 Per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC)

Zu den organischen Spurenstoffen gehört die Stoffgruppe der PFC die mehr als 800 Stoffe umfasst. Chemisch gesehen bestehen PFC aus Kohlenstoffketten verschiedener Längen, bei denen die Wasserstoffatome vollständig (perfluoriert) oder teilweise (polyfluoriert) durch Fluoratome ersetzt sind.

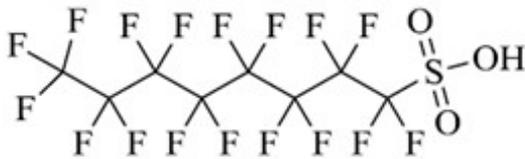


Abb. 2: Strukturformel Perfluorooctansulfonsäure (PFOS).

Die am häufigsten untersuchten und im Grundwasser gefundenen Vertreter sind die Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) und die Perfluorooctansäure (PFOA) (UBA 2016). Diese beiden Stoffe werden auch als sogenannte Leitparameter herangezogen (Abbildung 2 und 3).

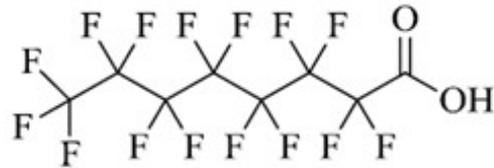


Abb. 3: Strukturformel Perfluorooctansäure (PFOA).

PFC kommen nicht natürlich vor, sondern haben einen anthropogenen Ursprung. Sie können z. B. aus Imprägnierungsmitteln, Feuerlöschschäumen, Lacken, Pfannenbeschichtungen, Antistatika, Reinigungsmitteln und fotografischen Prozessen stammen.

PFC sind sehr persistente Stoffe. Weder biotische Prozesse (Bakterien) noch abiotische Prozesse (Wasser, Luft, Licht) führen zum Abbau dieser Stoffe. Dadurch können sie auch kaum in Kläranlagen abgebaut werden. Vielmehr entstehen in Kläranlagen durch verschiedene Umwandlungsprozesse weitere

perfluorierte Chemikalien aus den Vorläuferverbindungen. Die wasserlöslichen PFC können über Flüsse und Meere global verteilt und damit auch in entlegenen Gebieten wie der Arktis gefunden werden. Das heißt, es findet eine Akkumulation und ubiquitäre Verteilung der PFC in der Umwelt statt. Andere PFC können sich in Klärschlämmen anreichern. Wird dieser Klärschlamm z. B. als „Bodenmischgut“ in der Landwirtschaft genutzt, können Pflanzen die PFC aus dem verunreinigten Boden aufnehmen oder die Chemikalien versickern in das Grundwasser (UBA 2016).

Bewertungskriterien

Bisher gibt es noch keine gesetzlich geregelten Grenzwerte für PFC im Trinkwasser, jedoch wurden Richtwerte durch eine Stellungnahme der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesund-

heit (BMG) beim Umweltbundesamt herausgegeben. Diese Richtwerte orientieren sich an den Ergebnissen von toxikologischen Untersuchungen (UBA 2006).

Tab. 1: Bewertungskriterien für per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC).

Lebenslang duldbarer Trinkwasserleitwert (LW)	Allgemeiner Vorsorgewert bzw. langfristiges Mindestqualitätsziel. Gesundheitlicher Orientierungswert (GOW)	Vorsorglicher Maßnahmenwert für Säuglinge (VMW)	Maßnahmenwert für Erwachsene (MW)
≤ 300 ng/l ¹	≤ 100 ng/l ²	500 ng/l ¹	5000 ng/l ³

¹ Summe PFOA und PFOS

² Summe PFOA und PFOS und evtl. weitere PFC

³ Summe aller PFC

Ergebnisse

Von 2010 – 2015 wurden jährlich rd. 300 Grundwasserproben auf folgende PFC untersucht:

Zum Gesamtüberblick wurden die PFC als Summenparameter ausgewertet und in den Abbildungen 8 und 9 dargestellt.

Tab. 2: Untersuchte Parameter.

Parametername	Kurzbezeichnung	Anzahl C-Atome
1H,1H,2H,2H-Perfluorooctansulfonat	H4PFOS	8
Perfluorbutansulfonat	PFBS	4
Perfluordecanoat	PFDA	10
Perfluordodecanoat	PFDoA	12
Perfluorheptanoat	PFHpA	7
Perfluorhexanoat	PFHxA	6
Perfluorhexansulfonat	PFHxS	6
Perfluornonanoat	PFNA	9
Perfluoroctanoat	PFOA	8
Perfluorooctansulfonat	PFOS	8
Perfluorooctansulfonsäureamid	PFOSA	8
Perfluortetradecanoat	PFTA	14
Perfluorundecanoat	PFUA	11
Perfluorbutanoat	PFBA	4
Perfluorpentanoat	PFPA	5
Perfluordecansulfonat	PFDS	10

Nachweise von PFC im Grundwasser finden sich am häufigsten im Hessischen Ried. Dies liegt an der Einleitung von, nach aktuellem Stand der Technik, geklärten Abwässern in die Vorfluter und erfolgt dort, wo eine Interaktion von Oberflächengewässern mit dem Grundwasser stattfinden kann. Weiterhin weisen die überwiegend sandig und kiesig aufgebauten Grundwasserleiter im Hessischen Ried eine gute bis sehr gute hydraulische Durchlässigkeit auf, die zu einer Ausbreitung von in das Grundwasser eingetragenen Stoffen beiträgt. Ob ein Eintrag über das Aufbringen von Bodenmischgut auf landwirtschaftlichen Flächen ebenfalls eine Ursache sein könnte, kann nicht abschließend festgestellt werden.

Im Norden Hessens wurde in den Jahren 2003 – 2006 auf einigen landwirtschaftlichen Flächen PFC belastetes Bodenmischgut aufgebracht (HLUG 2010).

Der gesundheitliche Orientierungswert (GOW) wurde, durch die Summe von PFOA und PFOS, an einer Grundwassermessstelle überschritten. Alle anderen Richtwerte wurden eingehalten.

Tab. 3: Summe von PFOA und PFOS nach Klassen, angelehnt an die Bewertungskriterien.

JAHR	Anzahl der Messstellen					Positivbefunde
	insgesamt	< BG	> BG bis 100 ng/l	> 100 bis 300 ng/l	> 300 ng/l	%
2010	214	172	42	0	0	19,6
2011	288	209	79	0	0	27,4
2012	298	252	45	1	0	15,4
2013	357	263	93	1	0	26,3
2014	359	206	153	0	0	42,6
2015	291	186	105	0	0	36,1

Einzelauswertungen von PFC an ausgewählten Grundwassermessstellen

Perfluorohexylsulfonat (PFHxS)

Bei einigen Grundwasserproben konnte insbesondere der Parameter Perfluorohexylsulfonat (PFHxS)

identifiziert werden. Dieser Parameter zeigt in der Zeitreihe eine ansteigende Tendenz.

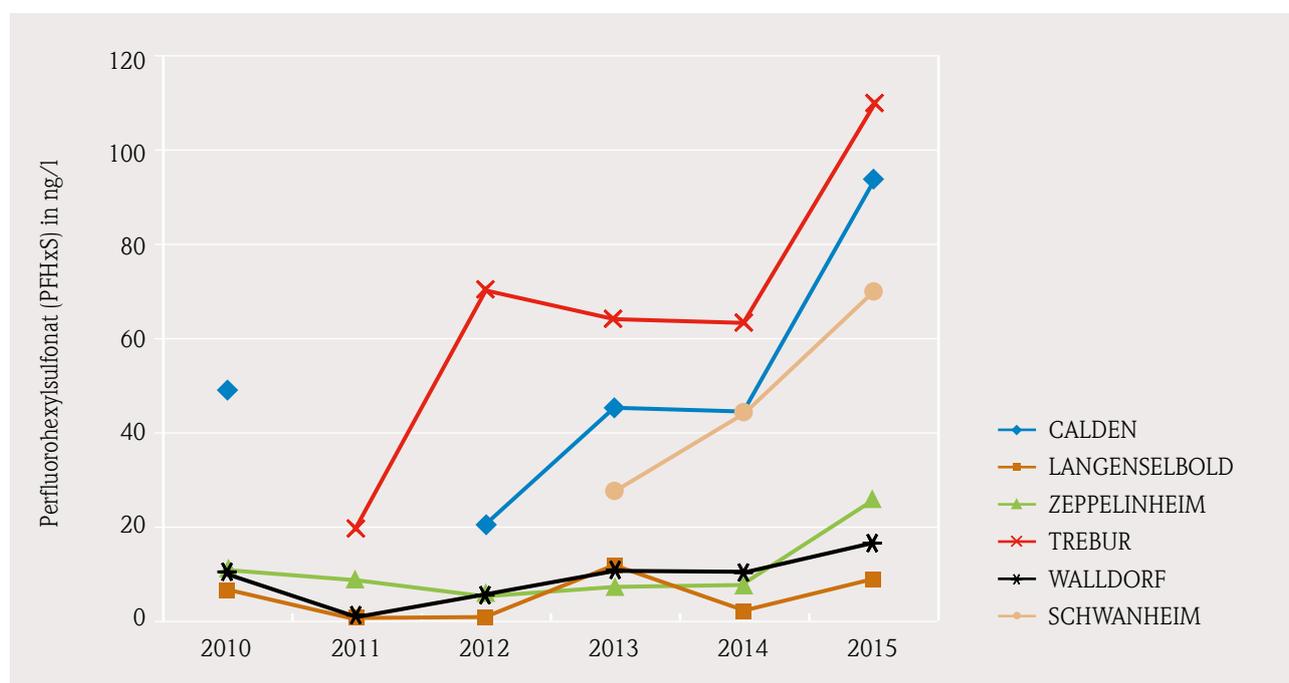


Abb. 4: Zeitreihen für Perfluorohexylsulfonat (PFHxS).

Perfluorpentanoat (PFPA)

Der Parameter Perfluorpentanoat (PFPA) ist ebenfalls öfter im Grundwasser zu detektieren, er tritt allerdings in niedrigeren Konzentrationen auf. Aber auch

hier ist bei einigen Messstellen eine zunehmende Tendenz feststellbar.

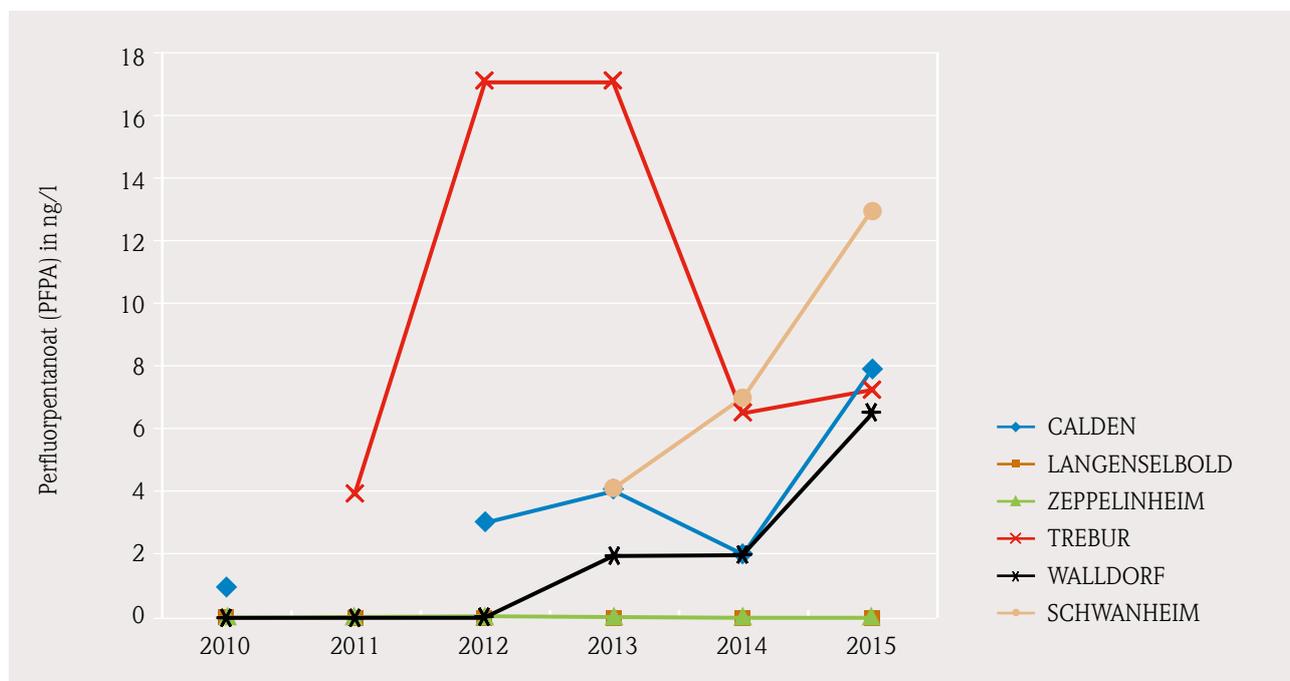


Abb. 5: Zeitreihen für Perfluorpentanoat (PFPA).

Summe Perfluoroctansulfonat (PFOS) und Perfluoroctanoat (PFOA)

Der Summenparameter PFOA + PFOS zeigt die höchsten Konzentrationen, die sich aber nach den aktuellsten Analyseergebnissen wieder rückläufig

zeigen. Der Summenparameter wird häufig zur Bewertung herangezogen (s. Tabelle 1).

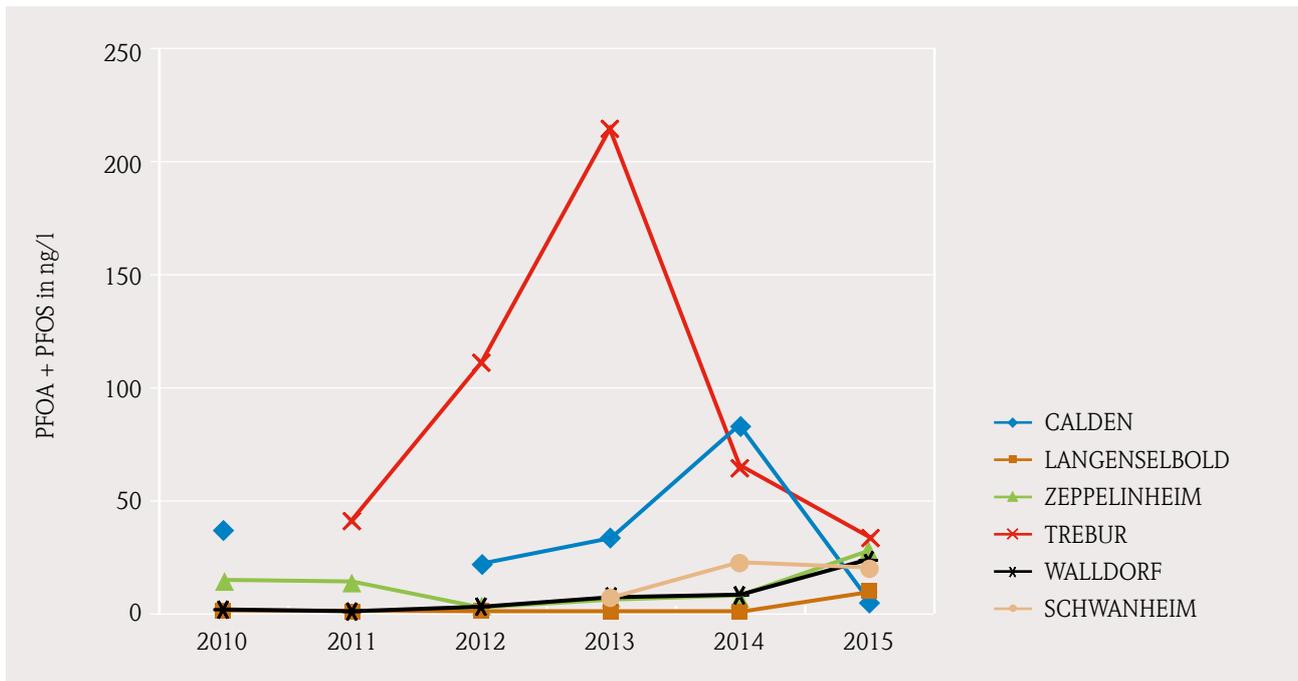


Abb. 6: Zeitreihen für die Summe Perfluoroctansulfonat (PFOS) und Perfluoroctanoat (PFOA).

Perfluorohexanoat (PFHxA)

Auch Perfluorohexanoat (PFHxA) ist relativ häufig im Grundwasser nachweisbar. Insbesondere die GWM

Schwanheim zeigt eine deutlich ansteigende Tendenz seit Untersuchungsbeginn dieses Parameters.

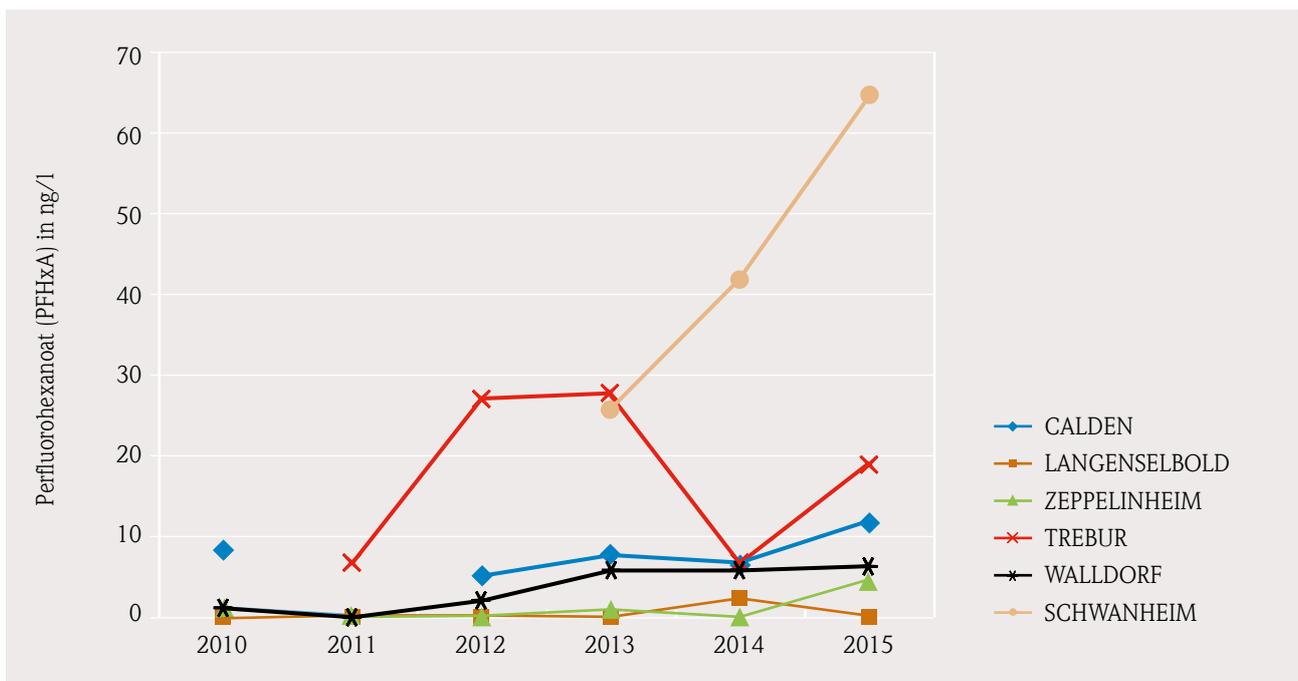


Abb. 7: Zeitreihen Perfluorohexanoat (PFHxA).

Die GWM Trebur liegt sehr nahe am Schwarzbach bei Trebur, der einen hohen Abwasseranteil besitzt. Hohe Bor ($> 400 \mu\text{g/l}$) und EDTA-Ethylendiamin-Tetraessigsäure Konzentrationen ($> 20 \mu\text{g/l}$) in dieser Grundwasserprobe zeigen, dass das Grundwasser eine starke Interaktion mit dem Schwarzbach aufweist. Oberflächenwasserproben des Schwarzbaches bei Trebur – Astheim zeigen für PFC (gesamt) Konzentrationsbereiche von $40 - 175 \text{ ng/l}$ (HLUG 2010). Die GWM Trebur zeigt deutlich höhere gesamt PFC-Konzentrationen von bis zu über 300 ng/l . Auch die Summe PFOS + PFOA im Grundwasser ist i.d.R. höher. Warum die Konzentrationen im Grundwasser höher liegen als die im Einzugsbereich liegende Konzentrationen des Schwarzbaches ist nicht abschließend erklärbar. Reichern sich bestimmte PFC im Porengrundwasserleiter an (Akkumulation)? Oder passieren kurzkettige PFC, wie hier z. B. Perfluorhexylsulfonat (PFHxS), sehr schnell die Bodenschichten und sind dadurch eher im Grundwasser nachweisbar?

Die GWM Schwanheim zeigt bei den PFC eine Entwicklung zu höheren Konzentrationen. Interessanterweise zeigen alle Indikatorparameter für einen Einfluss von Abwässern (Bor, EDTA, Chlorid) aus Vorfluter(n) oder undichten Kanälen, keine Auffälligkeiten. Kein Indikator deutet auf eine Herkunft der

PFC aus Abwässern hin. Die GWM liegt auch nicht unmittelbar an einem Vorfluter, allerdings befindet sie sich in einer Entfernung von knapp 3 km im Abstrom des Frankfurter Flughafens. Um die Herkunft der PFC erklären zu können, müssen weitere Untersuchungen von GWM im Abstrom des Flughafens erfolgen.

Die Grundwasserproben der GWM Calden sind mit einigen PFC belastet. Die GWM liegt an dem Bach Galde, mit angrenzenden landwirtschaftlichen Flächen und Siedlungen. Die Indikatorparameter für den Einfluss von Abwässern zeigen keine Auffälligkeiten. Im Norden Hessens wurde in den Jahren 2003 – 2006 auf einigen landwirtschaftlichen Flächen PFC belastetes „Bodenmischgut“ aufgebracht (HLUG 2010). Diese Flächen könnten in der Region Calden potenzielle Eintragsquellen für das Grundwasser darstellen. Den Flughafen Kassel-Calden gilt es als Eintragsquelle auszuschließen.

Die drei weiteren GWM Langenselbold, Zeppelinheim und Walldorf beschreiben eine mittlerweile verbreitet anzutreffende PFC – Belastung des Grundwassers in anthropogen beeinflussten Regionen. Auch bei diesen GWM ist eine leicht zunehmende Tendenz der PFC-Konzentrationen ableitbar.

Korrelationen mit anderen Parametern

Für viele der Grundwassermessstellen ist nicht immer eine signifikante Korrelation zwischen den PFC-Konzentrationen und den Bor-, Chlorid- und EDTA-Konzentrationen als Abwasserindikatoren festzustellen. Einerseits sind, trotz teils hoher Bor- und EDTA-Konzentrationen im Grundwasser, häufig

keine PFC nachweisbar, andererseits können PFC auch über Klärschlämme und Bodenmischgut aufgebracht werden und in das Grundwasser gelangen, ohne dass dies mit den Abwasserindikatoren in einen Zusammenhang gebracht werden kann.

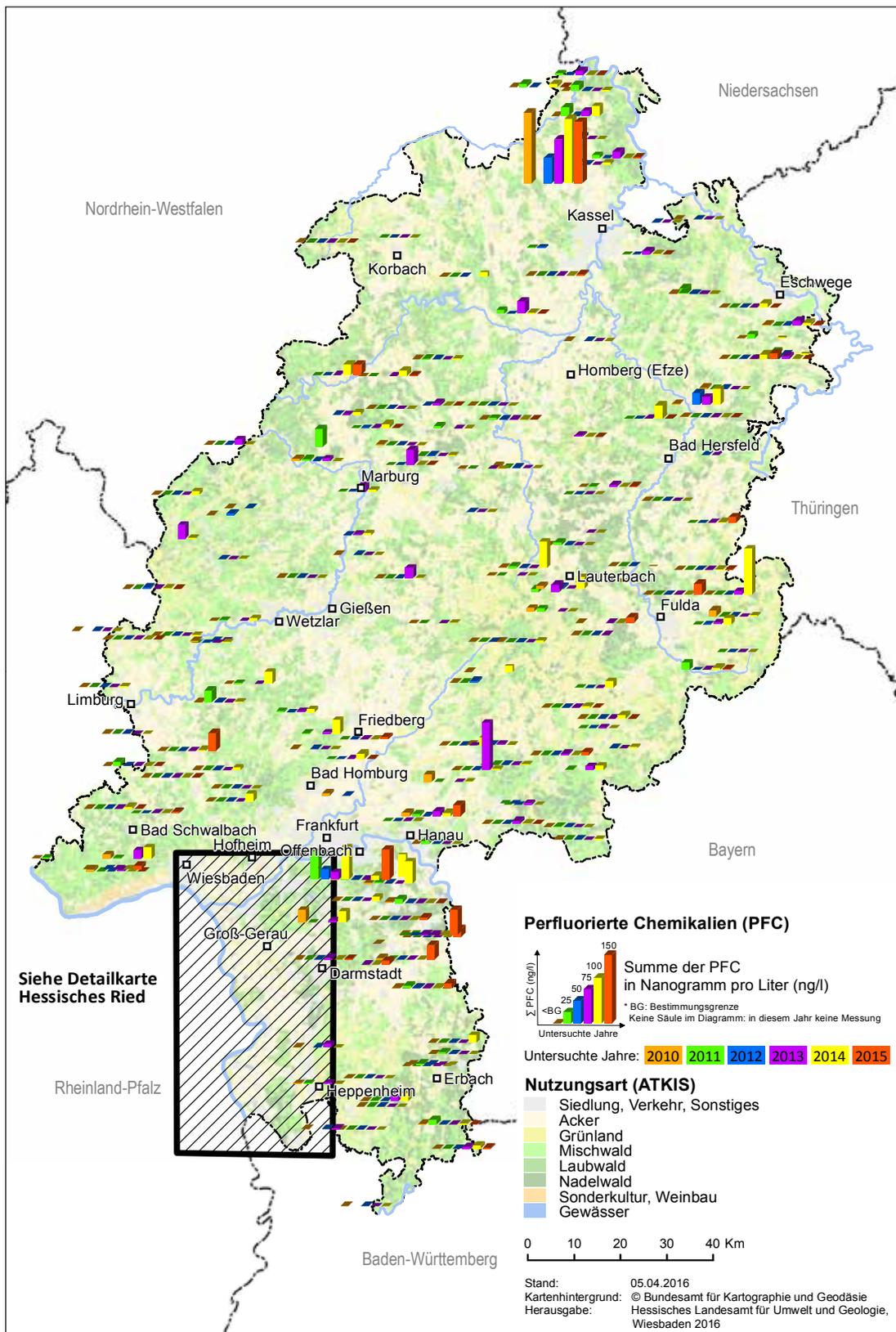


Abb. 8: Summe aller PFC Einzelparameter für die Jahre 2010 – 2015 (ohne Hessisches Ried).

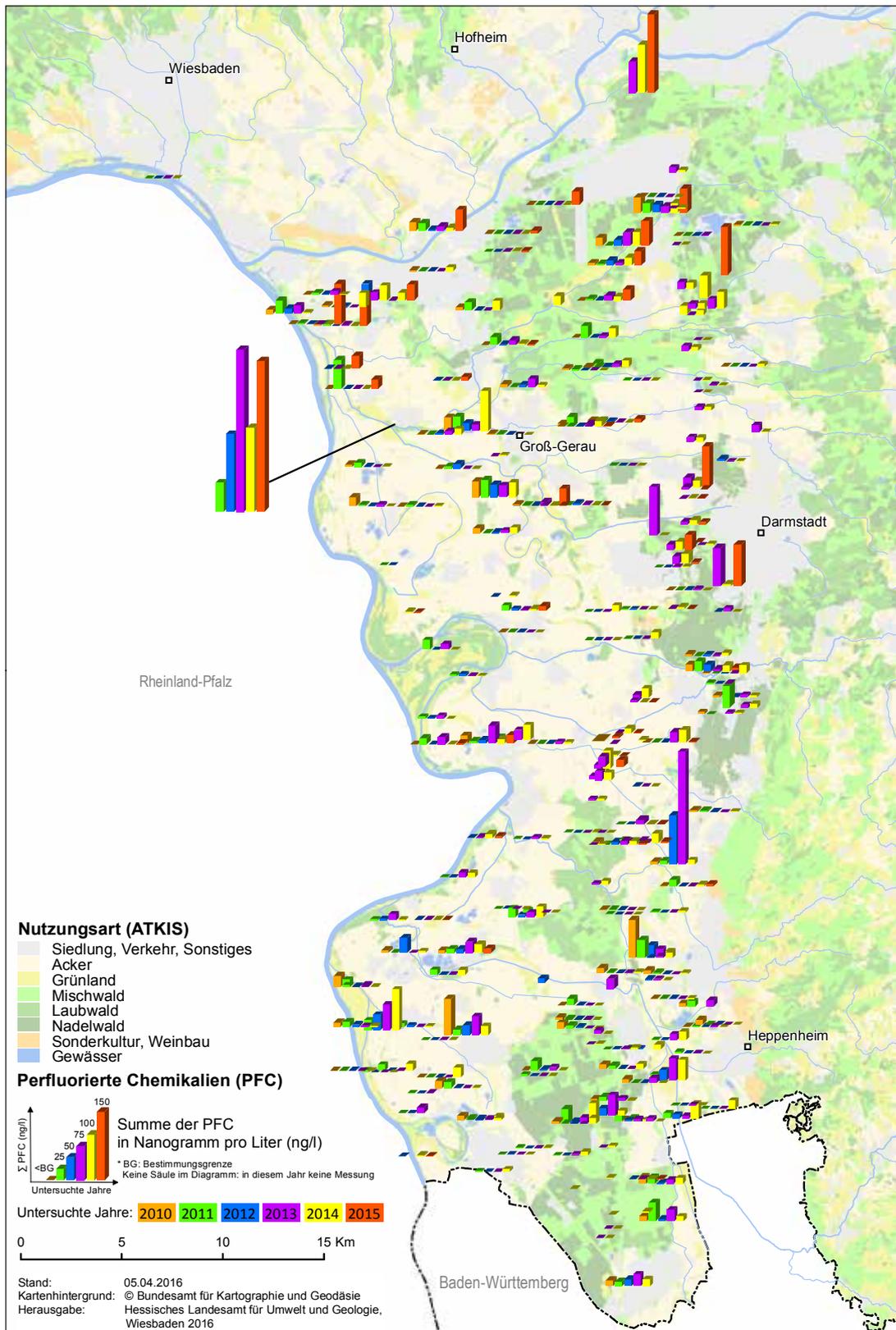


Abb. 9: Detailkarte Hessisches Ried, Summe aller PFC Einzelparameter für die Jahre 2010 – 2015.

4 Nicht relevante Metabolite (nrM)

Unter „nicht relevante Metaboliten“ (nrM) von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen werden, im Sinne des Pflanzenschutzrechts, Abbauprodukte verstanden, die nach heutigem Kenntnisstand nicht bedenklich hinsichtlich ihrer human- und ökotoxikologischen Eigenschaften sind und keine pestizide Wirkung mehr aufweisen. Die Bezeichnung „nicht relevant“ ist nicht so zu verstehen, dass diese Stoffe ohne Bedeutung für das Grundwasser wären. Das Umwelt-

bundesamt hat für nicht relevante Metabolite einen gesundheitlichen Orientierungswert (GOW) empfohlen (UBA 2008). Die GOW entspringen dem allgemeinen trinkwasserhygienischen Vorsorgegedanken und sind rechtlich nicht bindend.

In den Jahren 2010 – 2015 wurden acht nicht relevante Metabolite im Messnetz des Landesgrundwasserdienstes untersucht (Tab. 4 und 5).

Tab. 4: Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und deren untersuchte nicht relevante Wirkstoffe.

Wirkstoff	Wirkbereich	Anwendung/Kulturen	nicht relevante Metabolite
Chloridazon	Herbizid	Rüben	Desphenyl-Chloridazon Methyl-Desphenyl-Chloridazon
Tolyfluanid	Fungizid	Reben, Obst, Hopfen	N,N-Dimethylsulfamid
S-Metolachlor	Herbizid	Mais	S-Metolachlorsulfonsäure S-Metolachlorcarbonsäure
Metazachlor	Herbizid	Raps, Gemüse, Zierpflanzen	Metazachlorcarbonsäure Metazachlorsulfonsäure
Dichlobenil	Herbizid	Reben, Obst, Zierpflanzen	2,6-Dichlorbenzamid

Tab. 5: Untersuchte nicht relevante Metabolite von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen 2010 – 2015.

Nicht relevante Metabolite	GOW in µg/l	% Proben > GOW	Anzahl der Probenahmen						
			Insg. untersucht	< BG 0,05	nachgewiesen [µg/l]				
					bis 0,1	> 0,1 bis 1	> 1 bis 3	> 3 bis 10	> 10
Desphenyl-Chloridazon	3,0	2,4	1785	1131	88	387	137	41	1
Methyl-Desphenyl-Chloridazon	3,0	0,1	1784	1416	73	258	36	1	0
N,N-Dimethylsulfamid	1,0	0,9	1735	1404	159	157	10	2	3
S-Metolachlorsulfonsäure	3,0	0,2	1747	1587	33	110	14	2	1
S-Metolachlorcarbonsäure	3,0	0,1	1548	1524	6	16	1	0	1
Metazachlorcarbonsäure	1,0	0,3	1548	1484	18	42	4	0	0
Metazachlorsulfonsäure	3,0	0,0	1751	1611	29	98	13	0	0
2,6-Dichlorbenzamid	3,0	0,0	1548	1517	13	18	0	0	0

Ergebnisse

Desphenyl-Chloridazon, Methyl-Desphenyl-Chloridazon, N,N-Dimethylsulfamid sind die am häufigsten zu findenden Vertreter in hessischen Grundwässern. Bemerkenswert ist, dass der Ausgangsstoff Chloridazon nur bei zwei Proben nachweisbar war, während die beiden Metaboliten von Chloridazon sehr häufig zu finden sind. Chloridazon ist schwer wasserlöslich und wird sehr schnell metabolisiert, so dass dadurch die Metabolite leichter zu finden sind.

Einen Trend für einzelne nrM ist im Allgemeinen nicht abzuleiten, nur bei Metazachlorcarbonsäure ist eine leichte Zunahme zu erkennen. Die Metaboliten

Desphenyl-Chloridazon und Methyl-Desphenyl-Chloridazon des „Rübenherbizids“ Chloridazon sind am häufigsten zu finden (Abb. 10). Eine Fundhäufigkeit von Desphenyl-Chloridazon in knapp 40 % der untersuchten Proben sowie detektierte Konzentrationen von über 10 µg/l zeigen, dass diese Stoffe mittlerweile deutlich über der Fundhäufigkeit und Konzentrationen der klassischen PSM liegen (Tab. 5). Insgesamt kann festgestellt werden, dass sich die Positivbefunde auf Grundwässer unter landwirtschaftlich beeinflussten Gebieten konzentrieren. Wo hingegen in Grundwässern unter Waldgebieten kaum nrM nachgewiesen werden können (Abb. 11).



Abb. 10: Relative Fundhäufigkeit der nicht relevanten Metaboliten 2010 – 2015.

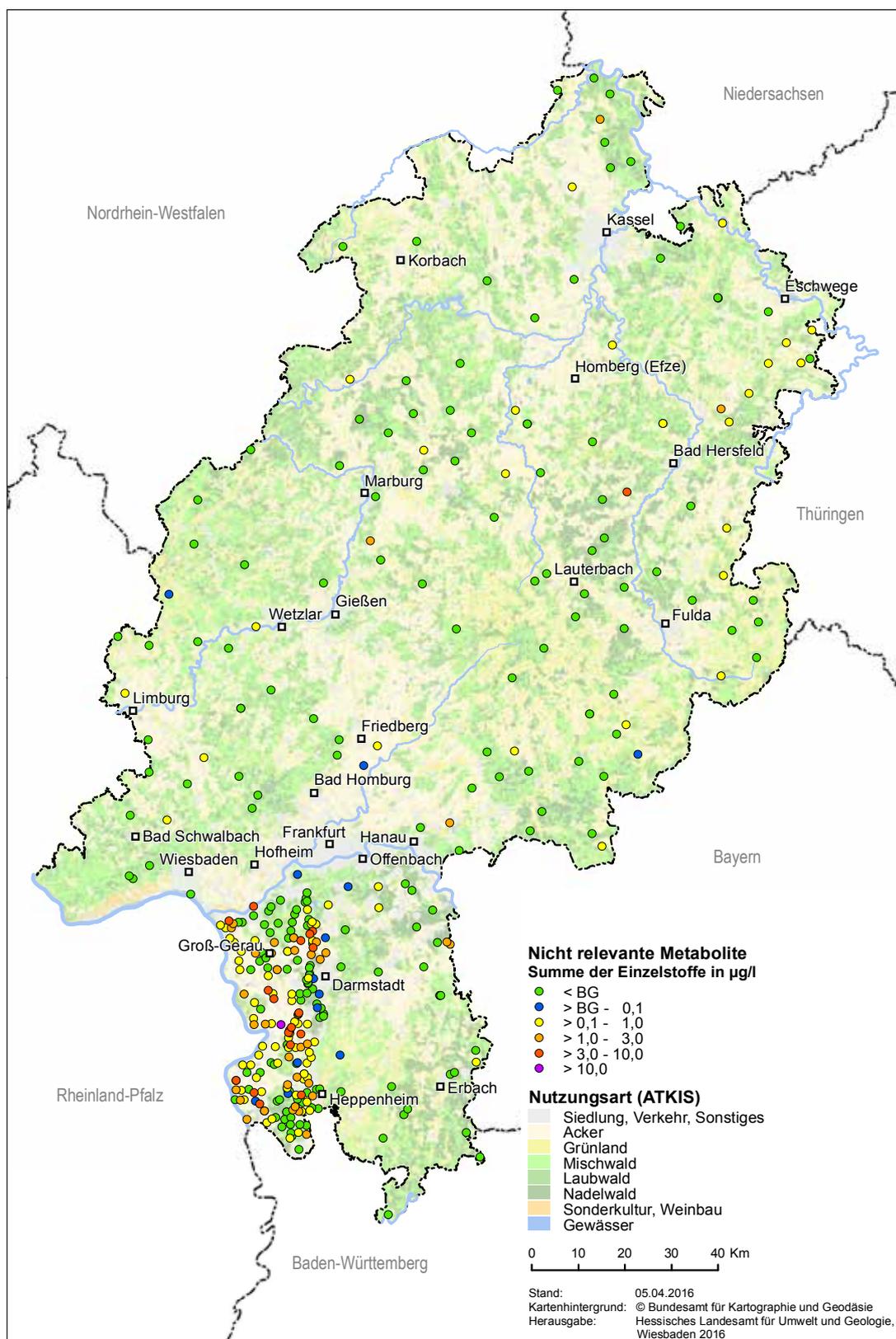


Abb. 11: Grundwassermessstellen die im Jahr 2014 auf nicht relevante Metabolite untersucht wurden.

5 Süßstoffe

Süßstoffe sind synthetisch hergestellte oder natürliche Ersatzstoffe für Zucker, die dessen Süßkraft erheblich übertreffen. Sie werden weltweit in großen Mengen als Zuckerersatzstoff in Lebensmitteln, inklusive Getränken, verarbeitet. Die vielseitige Anwendung von Süßstoffen und die weitgehend fehlende Metabolisierung im menschlichen Organismus führen dazu, dass Süßstoffe über häusliche Abwässer in die Vorfluter gelangen, auch deshalb, weil sie in Kläranlagen nur unvollständig entfernt werden. In Regionen, die eine Interaktion zwischen Oberflächengewässern und Grundwässern aufweisen, können Süßstoffe so in das Grundwasser gelangen. Süßstoffe finden nicht nur eine breite Anwendung in der Lebensmittelindustrie, sondern auch in der Pharma- und Agrarindustrie (Mawhinney et al. 2011, Buerge et al. 2011).

Acesulfam weist von allen künstlichen Süßstoffen die mit Abstand höchsten Konzentrationen in deutschen Oberflächengewässern auf. Im Körper wird es nicht verstoffwechselt, weshalb es keine Energie liefert und als Diätsüßstoff benutzt werden kann. Acesulfam wird vom Körper unverändert wieder ausgeschieden und auch in Kläranlagen nicht abgebaut. Dadurch reichert es sich in der Natur an. Es schmeckt dem natürlichen Zucker sehr ähnlich, hat aber in höherer Konzentration einen leicht bitteren Geschmack. Acesulfam wird beispielsweise für Getränke verwendet, meist in Kombination mit anderen Süßstoffen wie Aspartam. Es ist auch in Zahnpasten enthalten, da es keine Karies auslöst.

(<https://de.wikipedia.org/wiki/Acesulfam>)

Ergebnisse

Im Messnetz des Landesgrundwasserdienstes werden seit vier Jahren die Grundwässer auf Süßstoffe untersucht. Acesulfam und Cyclamat sind die am häufigsten nachgewiesenen Süßstoffe. Auch hier ist die Fundhäufigkeit beachtlich. Bei über 15 % der untersuchten Proben wurde mindestens ein Süßstoff nachgewiesen, teils in Konzentrationen von

über 10 µg/l. Süßstoffe sind Indikatoren für Einflüsse von häuslichen Abwässern aus z. B. Vorflutern mit hohem Abwasseranteil oder evtl. undichter Kanalisation. Daher sind Süßstoffe insbesondere in den Grundwässern des Hessischen Rieds zu finden. Nur rd. 2,5 % der Positivbefunde liegen außerhalb des Hessischen Rieds.

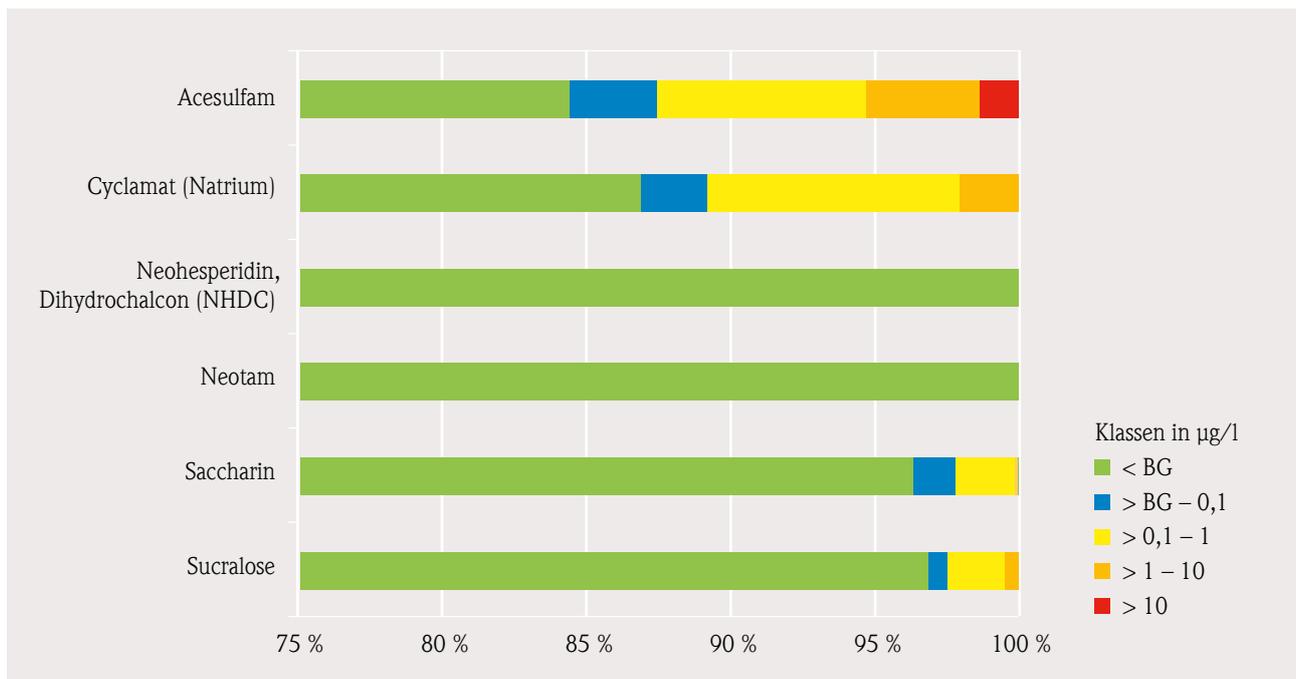


Abb. 12: Häufigkeit der untersuchten Süßstoffe 2012 - 2015.

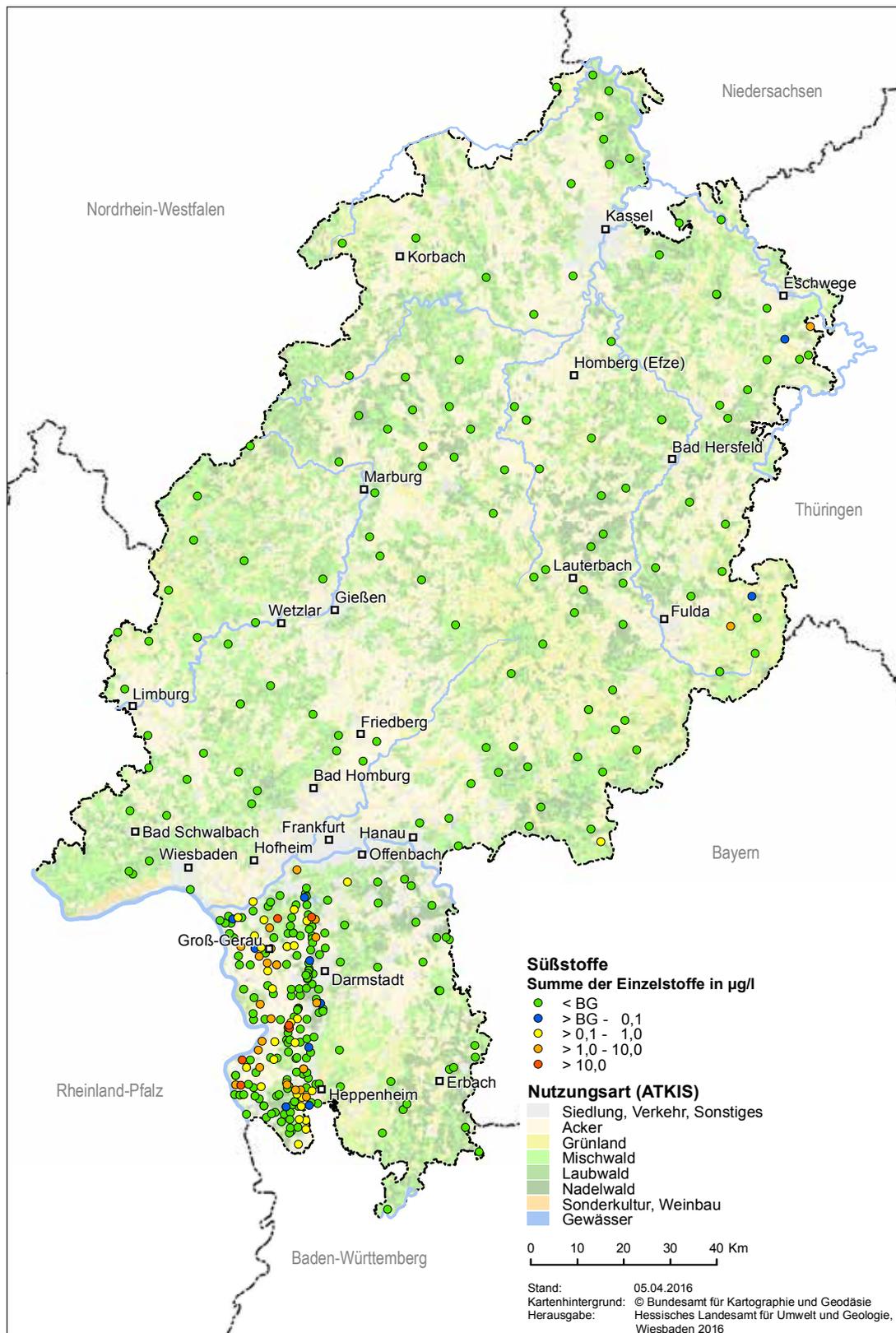


Abb. 13: Grundwassermessstellen die im Jahr 2014 auf Süßstoffe untersucht wurden.

6 Süßstoffe und nicht relevante Metabolite in Abhängigkeit der Entfernung zum Vorfluter

Untersucht wurde der Zusammenhang zwischen Messwert und Vorfluterentfernung bei künstlichen Süßstoffen und nicht relevanten Metaboliten (nrM).

Künstliche Süßstoffe

Erhöhte Messwerte von künstlichen Süßstoffen treten vor allem in der Nähe von Vorflutern auf. Der Eintrag von künstlichen Süßstoffen erfolgt in der Regel durch Kläranlagen in die Vorfluter. Messstellen mit positiven Werten liegen daher vermutlich relativ nah an den Vorflutern.

Nicht relevante Metabolite von Pflanzenschutzmitteln (nrM)

Der Eintrag von nrM erfolgt i. d. R. über landwirtschaftlich genutzte Flächen und wird diffus in das Grundwasser eingetragen.

In einer Grundwasserprobe ist häufig der relative Anteil der Süßstoffe zu den nrM in Vorfluternähe größer. Mit zunehmender Entfernung zum Vorfluter verschiebt sich das Verhältnis zugunsten der nrM (Abb. 14 und 15).

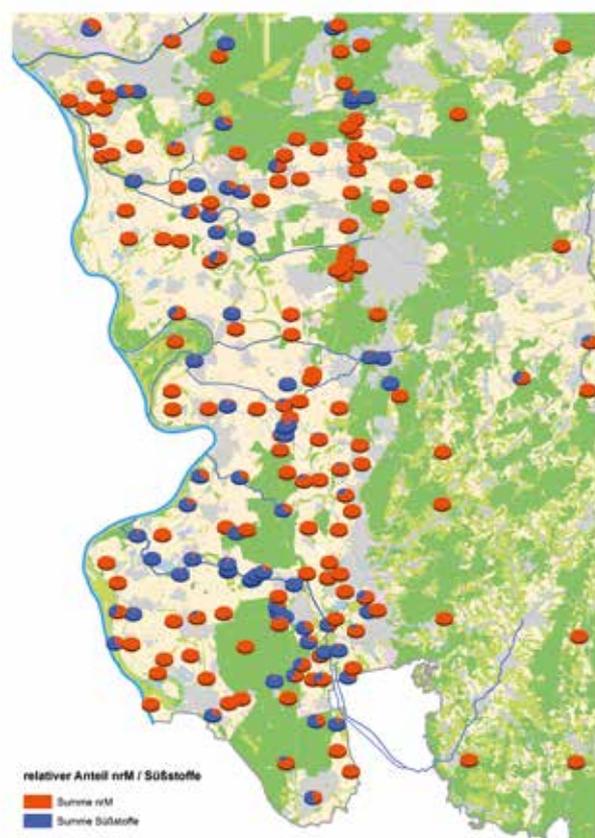


Abb. 14: Hessisches Ried, relativer Anteil Süßstoffe / nrM.

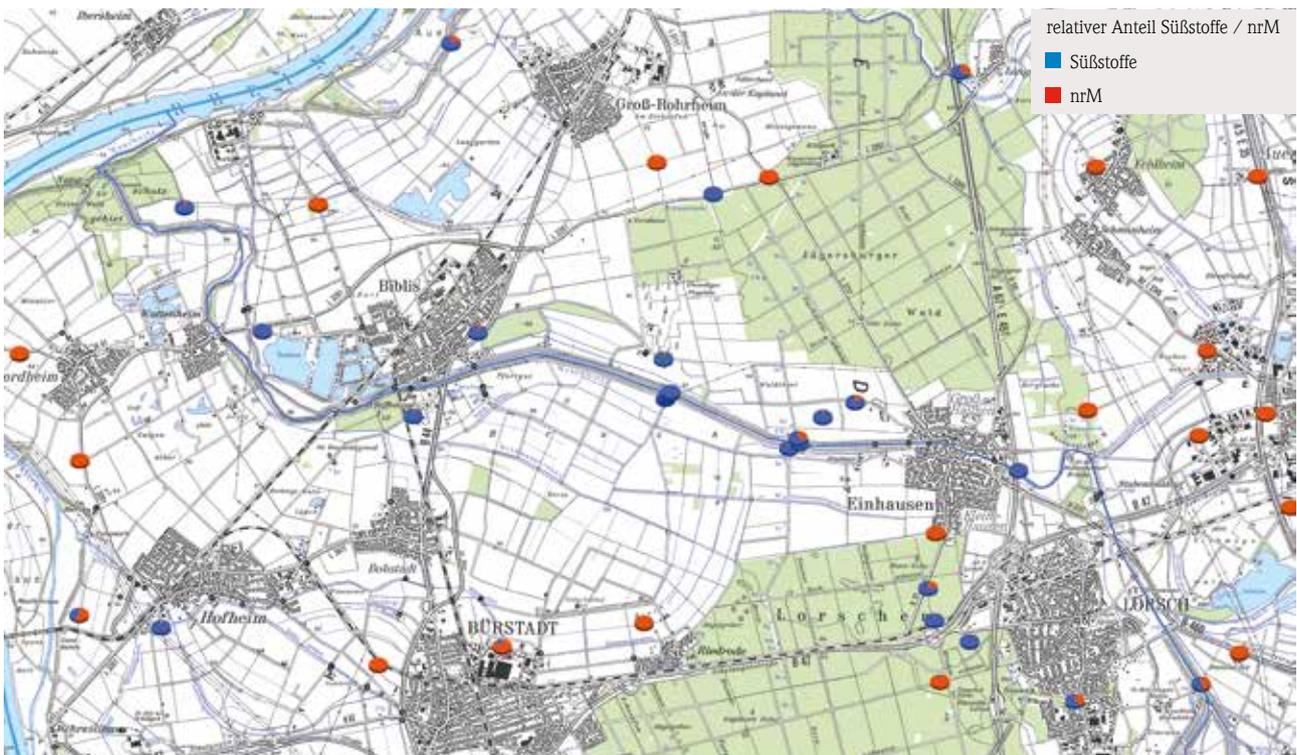


Abb. 15: Detailkarte Beispiel Weschnitz, relativer Anteil Stüßstoffe / nrM.

Der Zusammenhang kann mit Hilfe von Konzentrationsverteilungsmustern beschrieben werden. Es besteht für diese Beziehung keine lineare Korrelation, sondern es findet vielmehr eine Anhäufung von Messwerten in einem bestimmten Bereich statt. Mit Hilfe des Box-Plot-Diagramms ist beschreibbar, dass

Süßstoffe fast ausschließlich in den ersten 100 Metern zum Vorfluter nachgewiesen werden können. Die nrM dagegen können auch noch in größerer Entfernung von den Vorflutern nachgewiesen werden (Abb. 16 und 17). Süßstoffe sind daher ein deutlicher Indikator für abwasserbeeinflusstes Grundwasser.

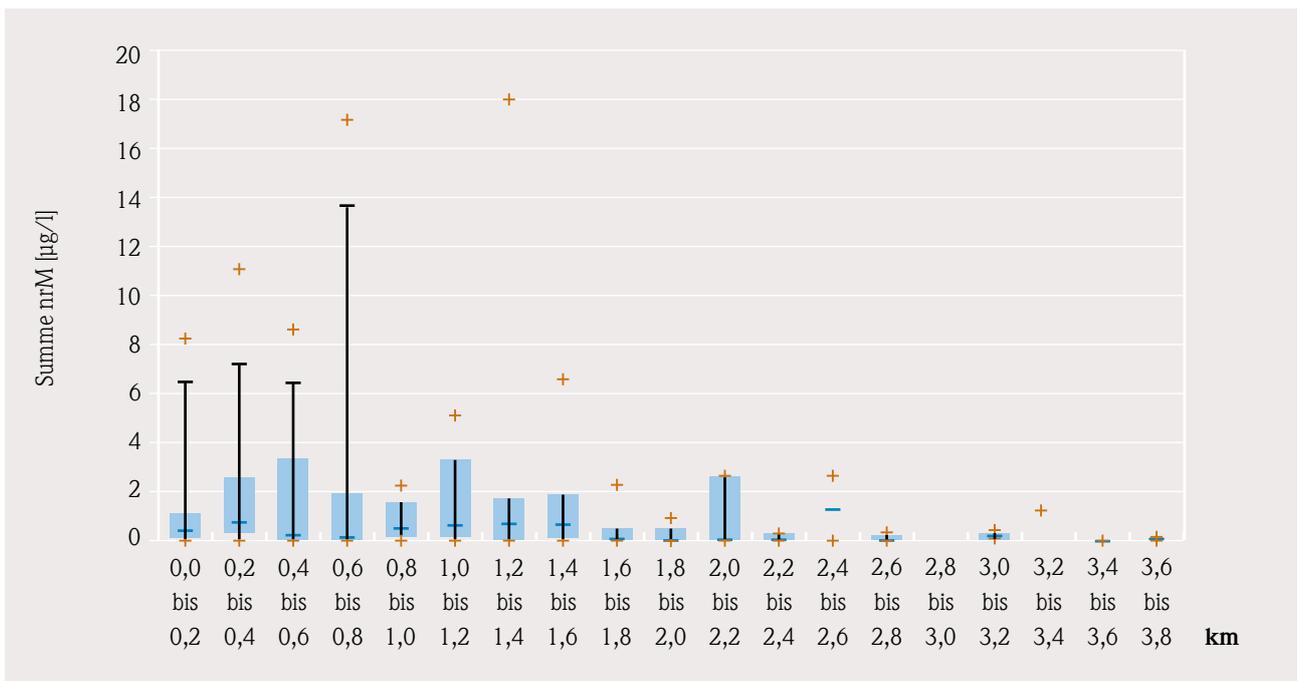


Abb. 16: Verteilung der nrM – Konzentrationen in Abhängigkeit der Vorfluterentfernung.

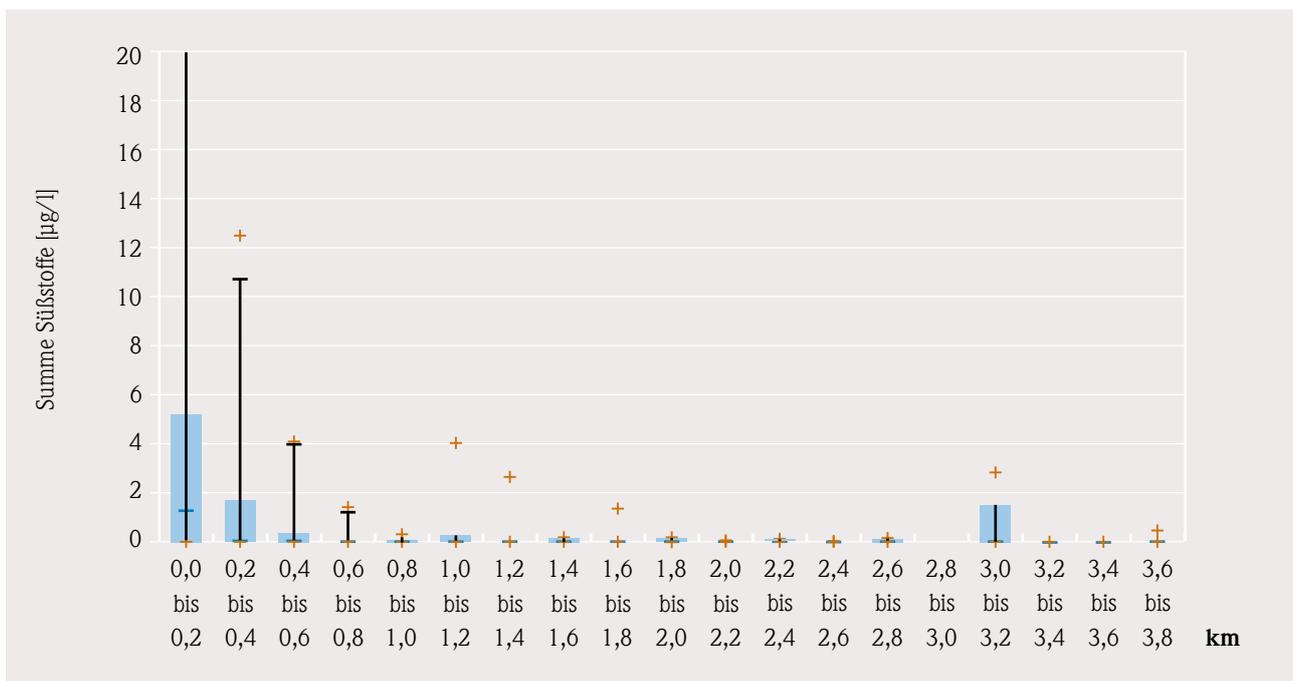


Abb. 17: Verteilung der Süßstoff – Konzentrationen in Abhängigkeit der Vorfluterentfernung.

7 Arzneimittelrückstände

Bereits in den 90er Jahren wurden umfangreiche Untersuchungen zur Belastung von Abwässern, Fließgewässern und Grundwässern mit Arzneimittelrückständen vom HLNUG durchgeführt. Dabei wurden in den untersuchten Grundwässern vor allem Rückstände von Lipidsenkern, Antirheumatika sowie Reste von Analgetikawirkstoffen nachgewiesen. In der zwischen 1996 und 2000 durchgeführten Studie zur „Untersuchung der Beeinflussung von oberflächennahem Grundwasser durch stark belastete kleinere Fließgewässer in Südhessen“, konnten Rückstände von Arzneimitteln sowohl im Oberflächenwasser als auch im Grundwasser nachgewiesen werden. Anhand dieser Untersuchungen konnten sogenannte Leitparameter herausgearbeitet werden. Leitparameter sind Wirkstoffe, die ein chemisch ähnliches Verhalten aufweisen wie andere Untersuchungsparameter ihrer Substanzklasse, z. B. bezüglich ihrer Stabilität und Polarität. Sie werden in der Analytik als Indikatoren für andere Substanzen Substanzklasse verwendet. Hierdurch lässt sich der analytische Aufwand verringern.

Im Rahmen des Landesgrundwassermessprogrammes werden die Leitparameter für Arzneimittelwirkstoffe regelmäßig untersucht.

Vor allem die Clofibrinsäure (Lipidsenker und Abbauprodukt von Clofibrat) eignet sich wegen der geringen Sorptionsneigung, der guten Wasserlöslichkeit und der ubiquitären Verbreitung als Indikator für Arzneimittelrückstände. Clofibrat selber ist nicht mehr im Untersuchungsprogramm enthalten. Darüber hinaus gibt es für jede Indikationsgruppe charakteristische Substanzen, welche sich als Indikatoren zur Bestimmung von Arzneimittelverunreinigungen eignen. Infolgedessen werden Carbamazepin (Antiepileptika) und Diclofenac (Antirheumatika) als weitere Leitparameter untersucht.

Haupteintragspfade für Arzneimittelrückstände in das Grundwasser sind abwasserführende Vorfluter. Dies liegt an der Einleitung von dem nach aktuellem Stand der Technik entsprechend geklärten Abwässern in die Vorfluter. Vor allem dort, wo eine

Interaktion zwischen Grund- und Oberflächenwasser stattfindet, besteht die Gefahr eines Eintrags in das Grundwasser. Weiterhin weisen die überwiegend sandig und kiesig aufgebauten Grundwasserleiter im Hessischen Ried eine gute bis sehr gute hydraulische

Durchlässigkeit auf, die zu einer Ausbreitung von in das Grundwasser eingetragenen Stoffen beiträgt.

Tab. 6: Untersuchte Arzneimittelwirkstoffe im Zeitraum 2010 – 2015

Arzneimittel	Indikationsgruppe	GOW [µg/l]	untersuchte Proben	< BG	> BG bis	> 0,3 bis	> 1 bis	> 3 µg/l
				0,05 µg/l	0,3 µg/l	1 µg/l	3 µg/l	> 3 µg/l
Carbamazepin	Antiepileptika	0,3	1802	1784	15	3	0	0
Clofibrinsäure	Lipidsenker	3,0*	1797	1774	15	6	2	0
Diclofenac	Antirheumatika	0,3	1797	1767	23	7	0	0

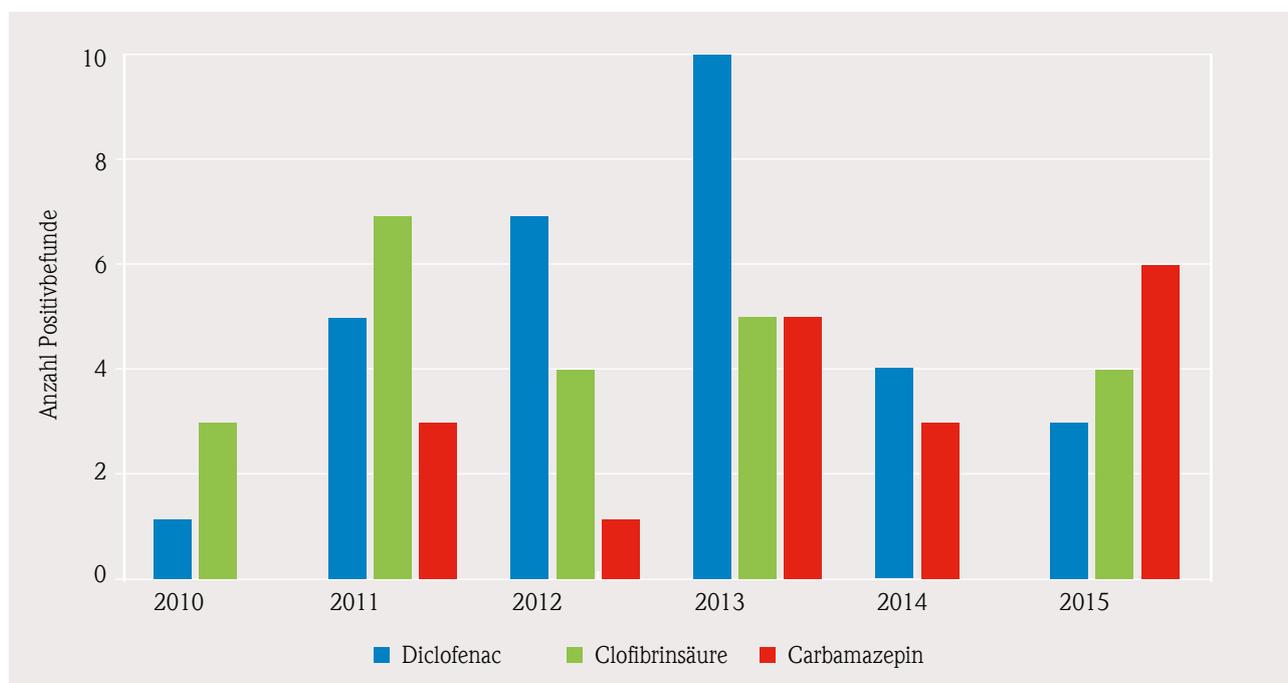


Abb. 18: Positivbefunde der untersuchten Arzneimittelrückstände 2010 – 2015.

Bei den Arzneimittelrückständen ist kein signifikanter Trend hinsichtlich einer Zu- oder Abnahme von Positivbefunden erkennbar (Abb. 18). Es treten immer wieder gebietsweise Einzelbefunde mit unterschiedlichen Konzentrationen auf, die sich im Wesentlichen in Bereichen von Vorflutern mit hohem

Abwasseranteil im Hessischen Ried konzentrieren. Die Anzahl der Positivbefunde der Stoffgruppe Arzneimittelwirkstoffe ist landesweit von allen untersuchten Gruppen der organischen Spurenstoffe am geringsten. Die Leitparameter sind als Indikator für häusliche Abwässer zu bewerten.

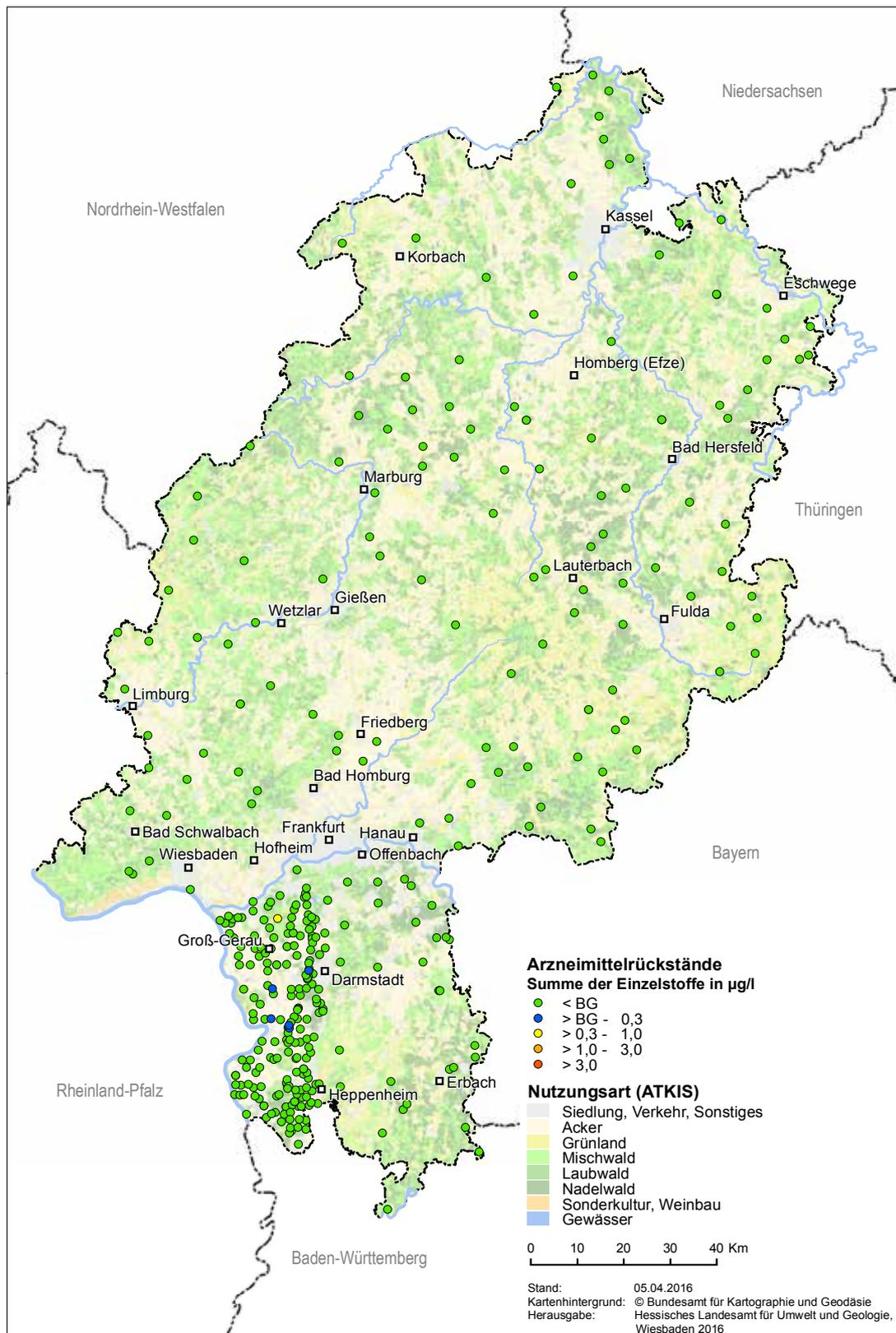


Abb. 19: Grundwassermessstellen die im Jahr 2014 auf Arzneimittelwirkstoffe untersucht wurden.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Produkte aus der pharmazeutischen und chemischen Industrie, wie Arzneimittel, Desinfektionsmittel, Imprägnierungsmittel, Farbstoffe, Pestizide, Lacke, Waschmittel etc. gelangen durch ihre bestimmungsgemäße Anwendung in die aquatische Umwelt. Zunehmend wird die Qualität des Grundwassers auch durch den Eintrag an sogenannten organischen Spurenstoffen beeinflusst. Bei den organischen Spurenstoffen handelt es sich um eine Vielzahl an Stoffen mit chemisch sehr heterogenen Eigenschaften, die in der Umwelt teils nur schwer oder kaum abbaubar sind und von denen einige eine gute Wasserlöslich-

keit aufweisen. Durch die chemisch-physikalischen Eigenschaften der organischen Stoffe im Zusammenhang mit den hydraulischen Eigenschaften des Porengrundwasserleiters und den teilweise geringmächtigen Deckschichten im Hessischen Ried besteht dort ein erhöhtes Gefahrenpotenzial für das Grundwasser. Gleichzeitig sind die Fließgewässer im hessischen Ried sehr hoch belastet, da aufgrund der hohen Besiedlungsdichte große Abwassermengen anfallen, die in Gewässer mit relativ geringem Abfluss eingeleitet werden.

Per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC)

PFC sind in der Umwelt kaum abbaubar und haben sich dadurch in der Umwelt verteilt. Mittlerweile sind viele PFC auch in den Grundwässern nachweisbar. In der Tendenz sind die Fundhäufigkeit und Konzentrationen im Grundwasser zunehmend. Die Fundhäufigkeit für die Summe von PFOA und PFOS liegt aktuell bei rd. 36 % der untersuchten Messstellen. Es ist dabei zu berücksichtigen, dass für das LGD-Messnetz, mit Ausnahme des Hessischen Rieds, die Lage der Messstellen so gewählt wurde, dass möglichst naturbelassene und damit weitgehend anthropogen

unbeeinflusste Grundwässer erschlossen werden. Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS) werden zurzeit von Vertretern aus der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) und der Länderarbeitsgemeinschaft Boden (LABO) neu erarbeitet. Dabei sollen, soweit erforderlich und möglich, auch polyfluorierte Substanzen wie die fluorierten Telomeralkohole und -sulfonate mit berücksichtigt werden (LfU 2015). Grund sind aktuelle humantoxikologische Studien bzw. eine Neubewertung bekannter Studien.

Nicht relevante Metabolite (nrM)

Eine Fundhäufigkeit von Desphenyl-Chloridazon von bis zu knapp 40 % der untersuchten Proben sowie Konzentrationen von über 10 µg/l zeigen, dass diese Stoffe mittlerweile deutlich über der Fundhäufigkeit und Konzentrationen der klassischen PSM liegen. Aufgrund dessen sollten Grundwasseruntersuchungen auf nrM auch in den nächsten Jahren weiter fortgesetzt werden.

Die Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) hält es angesichts der hohen Zahl an Funden von nrM im Grundwasser für erforderlich, bundesweit einen Schwellenwert von 1,0 µg/l für alle nrM festzusetzen.

Bundesweit sind 257 Wirkstoffe zugelassen. Es kann also davon ausgegangen werden, dass in Zukunft noch weitere Wirkstoffe und deren Metabolite hinzukommen (BVL 2010).

Süßstoffe

Süßstoffe sind ein eindeutiger Indikator für abwasserbeeinflusstes Grundwasser. Insbesondere der Süßstoff Acesulfam ist weit verbreitet und kann an rd. 15 % der untersuchten Grundwassermessstellen nachgewiesen werden, zum Teil in hohen Konzentrationen.

Fast alle Positivbefunde sind in den Grundwässern des Hessischen Rieds anzutreffen und induzieren die anthropogene Beeinflussung durch häusliche Abwässer.

Arzneimittelrückstände

Die im Untersuchungszeitraum analysierten Leitparameter Clofibrinsäure, Diclofenac und Carbamazepin zeigen keine Tendenz hinsichtlich ihrer Fundhäufigkeit und Konzentration. Die Positivbefunde sind meist in Vorfluternähe mit hohem Abwasseranteil zu finden.

Die drei Leitparameter spiegeln die kompletten Substanzklassen der Arzneimittelrückstände nur unvollständig wieder. Das Messprogramm sollte, z. B. um Parameter der Röntgenkontrastmittel und Antibiotika, erweitert werden.

Literaturverzeichnis

HLUG 2010

Perfluorierte Chemikalien (PFC) in Hessen Untersuchungsprogramm des HLUG. Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie; Wiesbaden 2010.

UBA 2006

Stellungnahme der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit (BMG) beim Umweltbundesamt vom 21.06.06 überarbeitet am 13.07.06. <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/419/dokumente/pft-im-trinkwasser.pdf>

UBA 2016

Per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC). Umweltbundesamt. <https://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/chemikalien-reach/stoffgruppen/per-polyfluorierte-chemikalien-pfc>

LfU 2015

Leitlinien zur vorläufigen Bewertung von PFC-Verunreinigungen in Wasser und Boden, Stand: Januar 2015.

BVL 2010

Übersicht nicht relevanter Grundwassermetaboliten von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen, hg. v. BVL – Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Abteilung Pflanzenschutzmittel, 25. November 2010.

Mawhinney, D.B., R.B. Young, B.J. Vanderford, T. Borch, S.A. Snyder (2011): *Environ Sci Technology*, 45 (20), pp 8716 – 8722, DOI: 10.1021/es202404c. Publication Date (Web): August 31, 2011, American Chemical Society.

Buerge, J., Poiger, T. (2011)

Acesulfam: Ein künstlicher Süßstoff als Abwasserindikator. *Nachrichten aus der Chemie*. Volume 59, Issue 11, pages 1084-1086, November 2011.

<https://de.wikipedia.org/wiki/Acesulfam>
Zugegriffen: 24.06.2016