



Für eine lebenswerte Zukunft

HESSEN



1. Wiesbadener Grundwassertag

Ausgewählte Spurenstoffe in hessischen Grundwässern

Harald Rückert

Hessisches Landesamt für Umwelt
und Geologie



Ausgewählte Spurenstoffe

1. Nicht relevante Metabolite (nrM)

2. Süßstoffe

3. Süßstoffe vs. nicht relevante Metabolite in Abhängigkeit
der Entfernung zum Vorfluter

4. Chrom VI

5. Zusammenfassung



1. Nicht relevante Metabolite (nrM)

Definition:

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.

Dem Begriff „nicht relevant“ ist nicht zu entnehmen, dass diese Stoffe für das Grundwasser ohne Bedeutung sind.

(LAWA-Unterausschuss, Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit PSM, 2010)

Bundesweite Übersichtstabelle hinsichtlich nrM (2006 – 2008)

HESSEN



Überschreitungen der Gesundheitlichen Orientierungswerte (GOW)

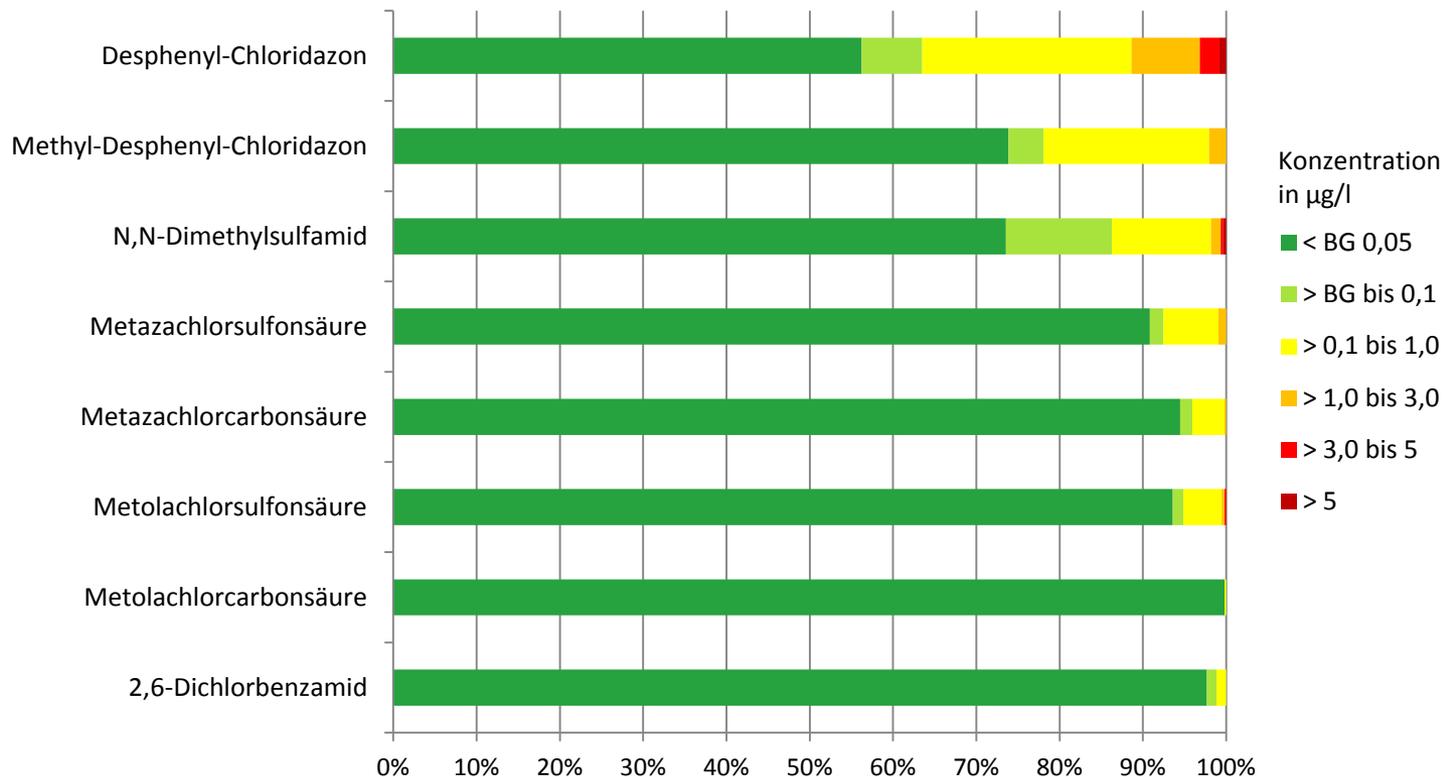
Metabolit	GOW in µg/l	Anz. Mst.	Anz. Mst. > GOW	% Mst. > GOW	Anzahl Bundes- länder
N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	1,0	578	52	9,0	8
Desphenylchloridazon (Metabolit B)	3,0	1.277	32	2,5	11
Metolachlor-Sulfonsäure CGA 380168 / CGA 354743	3,0	307	1	0,3	4
Metazachlor-Sulfonsäure BH 479-8	3,0	306	1	0,3	4
Metazachlorsäure BH 479-4	1,0	306	1	0,3	4
2,6-Dichlorbenzamid	3,0	3.926	2	0,1	9
Methyl-desphenylchloridazon (Metabolit B1)	3,0	463	0	0,0	5
Metolachlorsäure CGA 51202 / CGA 351916	3,0	307	0	0,0	4
Metolachlorsäure CGA 368208	3,0	21	0	0,0	1
Metolachlor-Metabolit CGA 357704	3,0	21	0	0,0	1
Chlorthalonil-Sulfonsäure R 417888	3,0	310	0	0,0	5
Metazachlor-Metabolit BH 479-12	1,0	265	0	0,0	3
Chlorthalonil-Metabolit R 611965	3,0	239	0	0,0	4
Metazachlor-Metabolit BH 479-9	3,0	261	0	0,0	3
Metazachlor-Metabolit BH 479-11	1,0	226	0	0,0	3
Quinmerac-Metabolit BH 518-2	1,0	236	0	0,0	3
Dimethenamid-Sulfonsäure M27	1,0	228	0	0,0	3
Dimethenamidsäure M23	1,0	232	0	0,0	3
Metalaxylsäure CGA 62826 /NOA 409045	1,0	235	0	0,0	3
Metalaxyl-1-Carbonsäure CGA 108906	1,0	235	0	0,0	3
Trifloxystrobin-E,Z-disäure NOA 413161	1,0	236	0	0,0	3
Trifloxystrobin-Metabolit NOA 413163	1,0	217	0	0,0	2
Trifloxystrobin-Metabolit CGA 321113	1,0	217	0	0,0	2
Tritosulfuron- Metabolit BH 635-2	1,0	2	0	0,0	1

Untersuchte nicht relevante Metabolite 2013

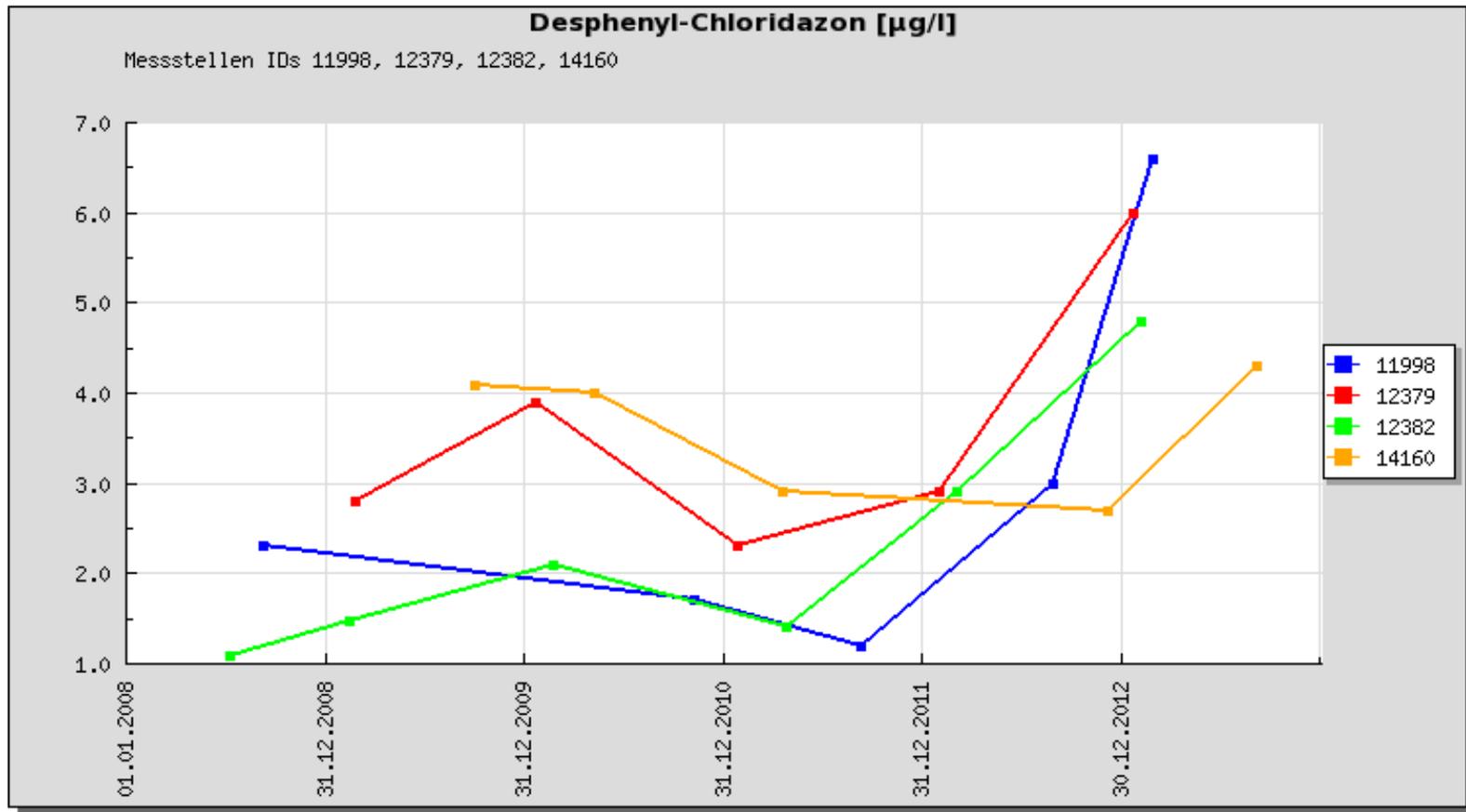


Wirkstoff	Wirkbereich	Anwendung/Kulturen	nicht relevante Metabolite
Chloridazon	Herbizid	Rüben	Desphenyl-Chloridazon Methyl-Desphenyl-Chloridazon
Tolyfluanid	Fungizid	Reben, Obst, Hopfen	N,N-Dimethylsulfamid
S-Metolachlor	Herbizid	Mais	S-Metolachlorsulfonsäure S-Metolachlorcarbonsäure
Metazachlor	Herbizid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

Relative Fundhäufigkeit der nicht relevanten Metaboliten 2013

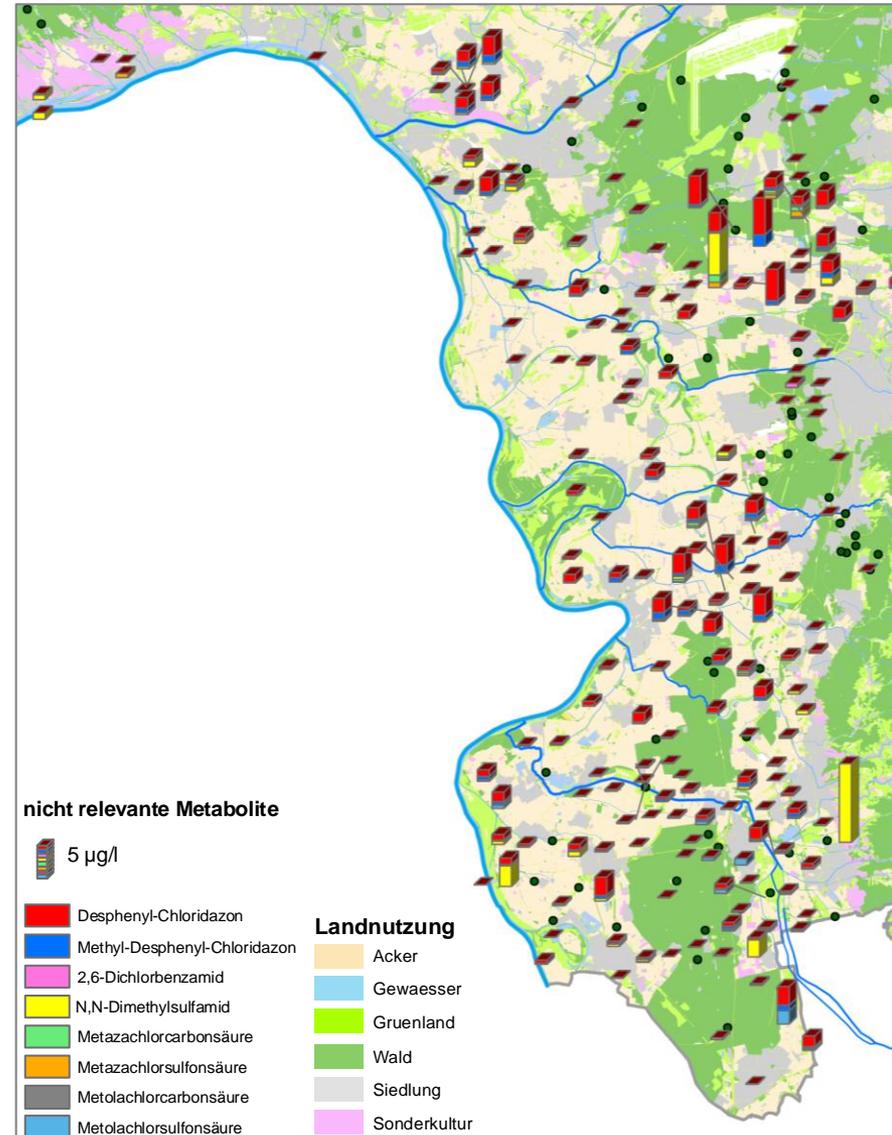
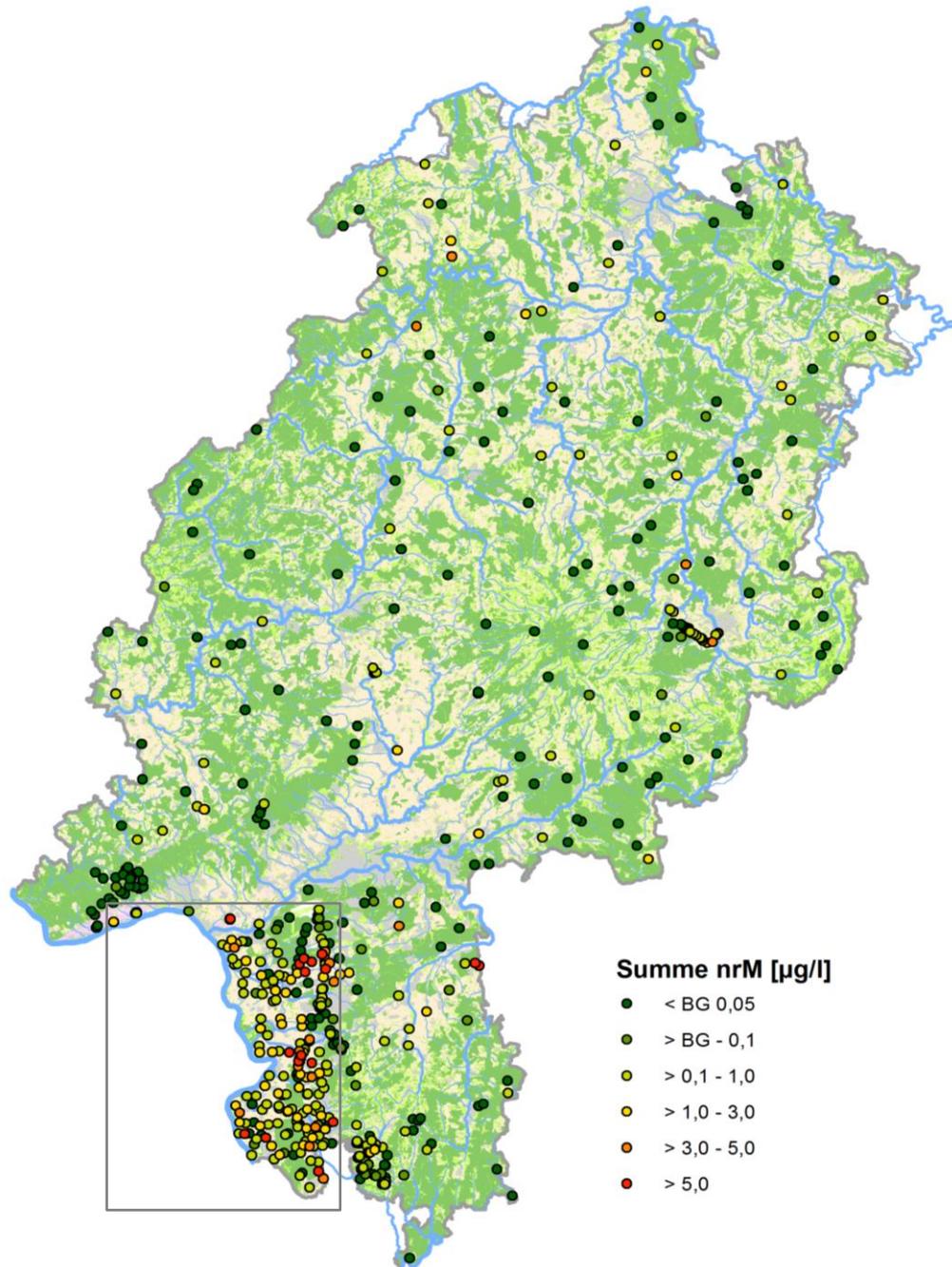


Zeitreihen ausgewählter Grundwassermessstellen



Mst.-ID	Bezeichnung	Kurzname	Betreiber	Gemeinde
11998	MÖRFELDEN	527303	Regierungspräsidium Darmstadt	Mörfelden-Walldorf
12379	SCHAAFHEIM	528070	Regierungspräsidium Darmstadt	Schaafheim
12382	SCHAAFHEIM	528029	Regierungspräsidium Darmstadt	Schaafheim
14160	VIERNHEIM	544182	Regierungspräsidium Darmstadt	Viernheim

Räumliche Verteilung der nrM-Konzentrationen 2013



2. Süßstoffe

Untersuchte Parameter 2013:

- Acesulfam
- Neohesperidin, Dihydrochalcon (NHDC)
- Cyclamat (Natrium)
- Neotam
- Sucralose
- Saccharin

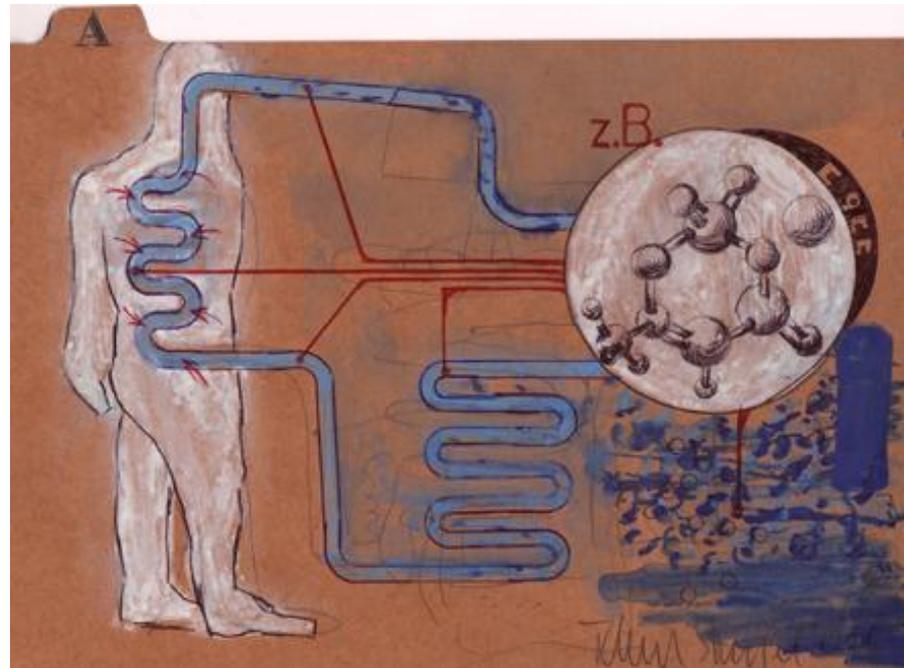
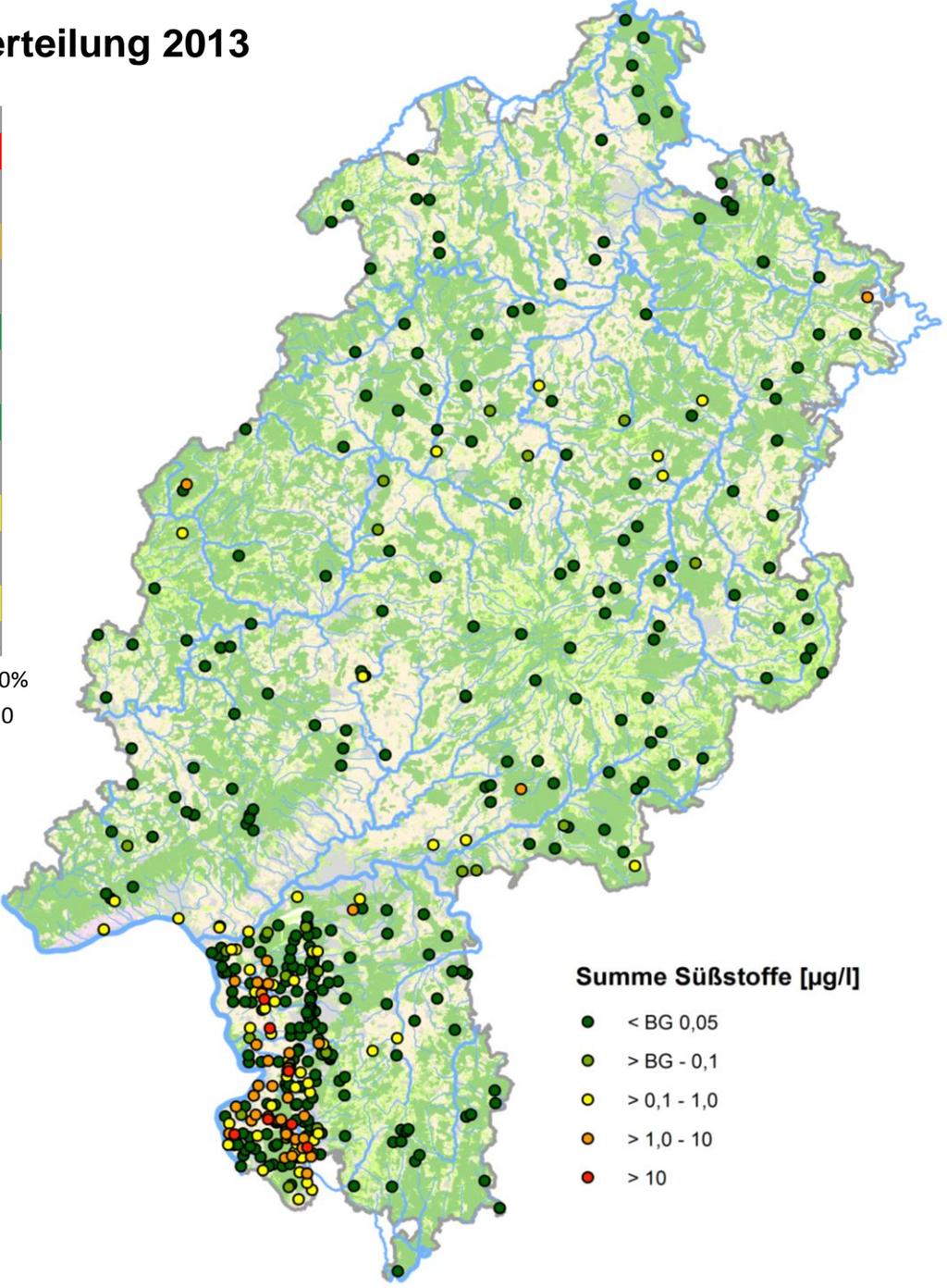
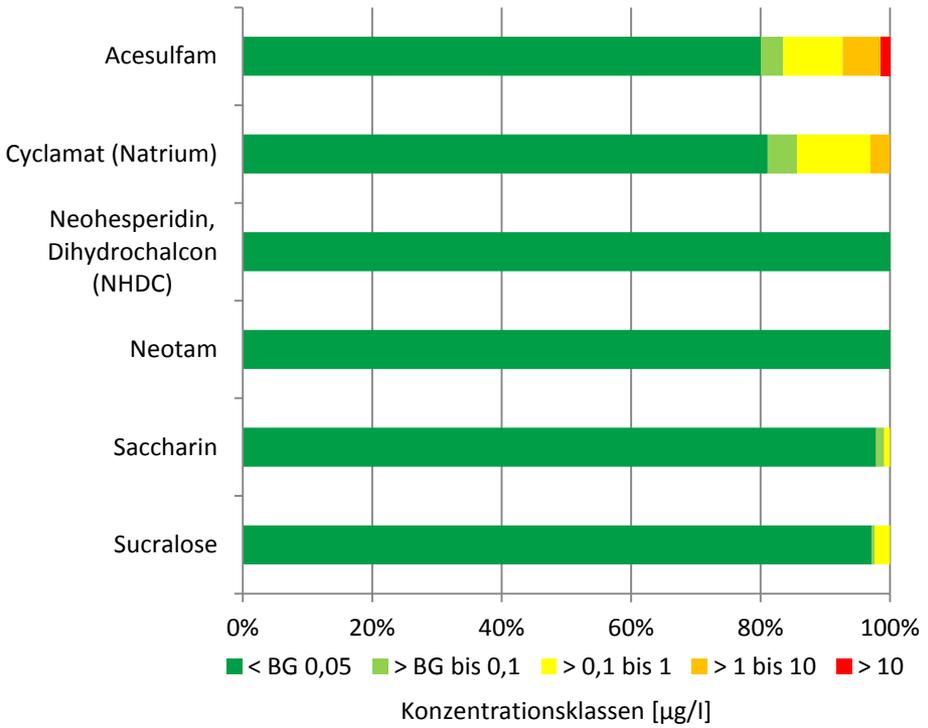


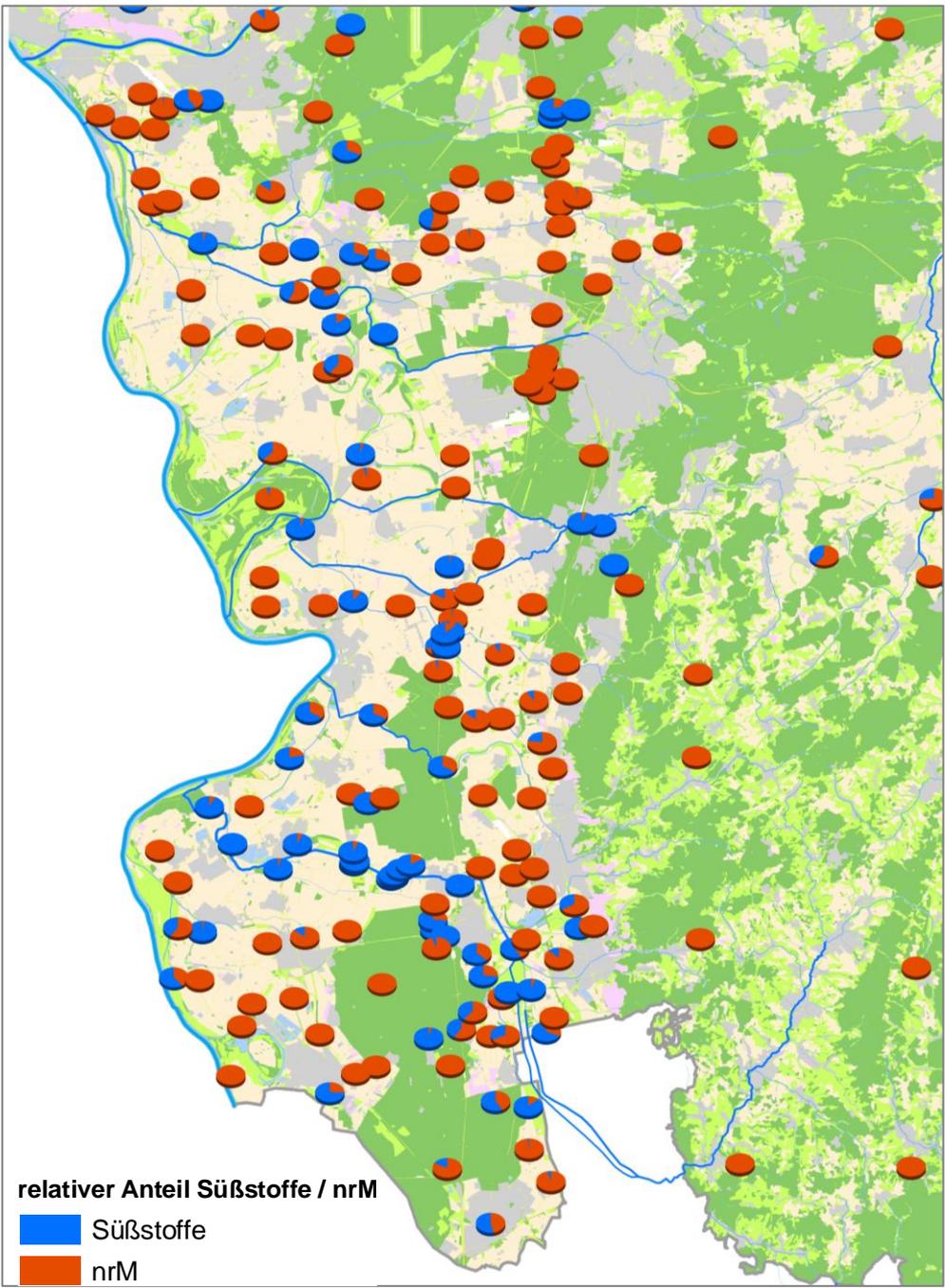
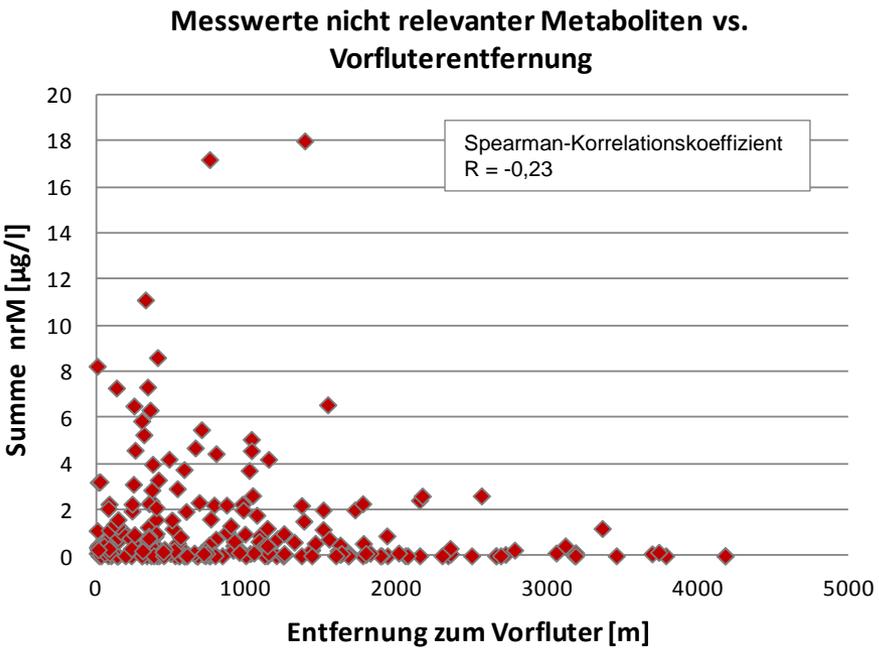
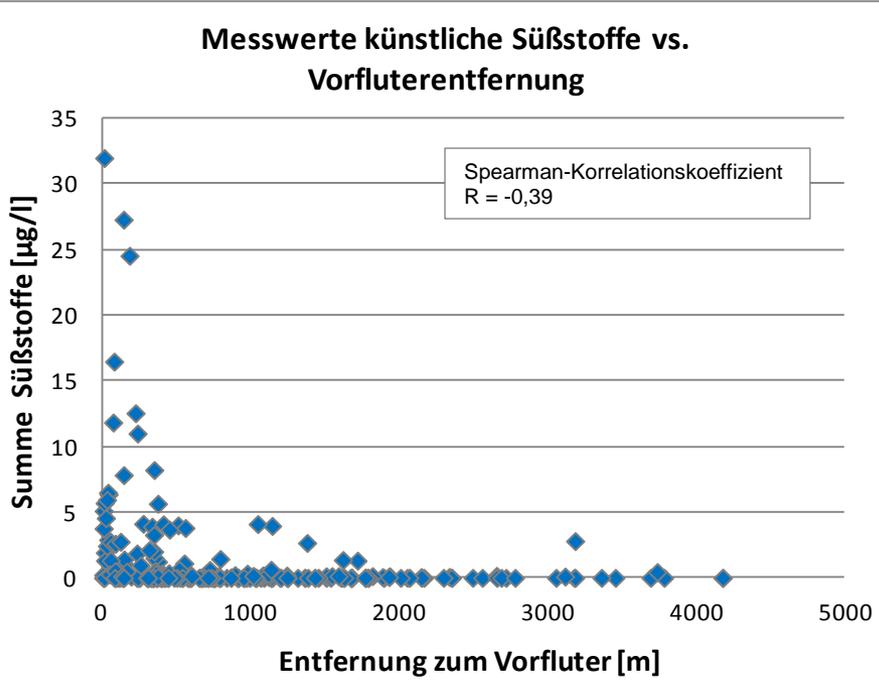
Bild: Acesulfam (Tobias Stengel). Beschreibt den nur unvollständigen Abbau von Acesulfam durch den Körper sowie die Kläranlage und gelangt somit in die Gewässer.

Quelle: Projekt „Exzentrische Moleküle“ von Deutschlandfunk, Tobias Stengel und Volker Mrasek.

Süßstoffkonzentrationen und räumliche Verteilung 2013



3. Süßstoffe / nrM in Abhängigkeit zur Vorfluterentfernung



5. Chrom VI



Chrom VI Messprogramm 2014

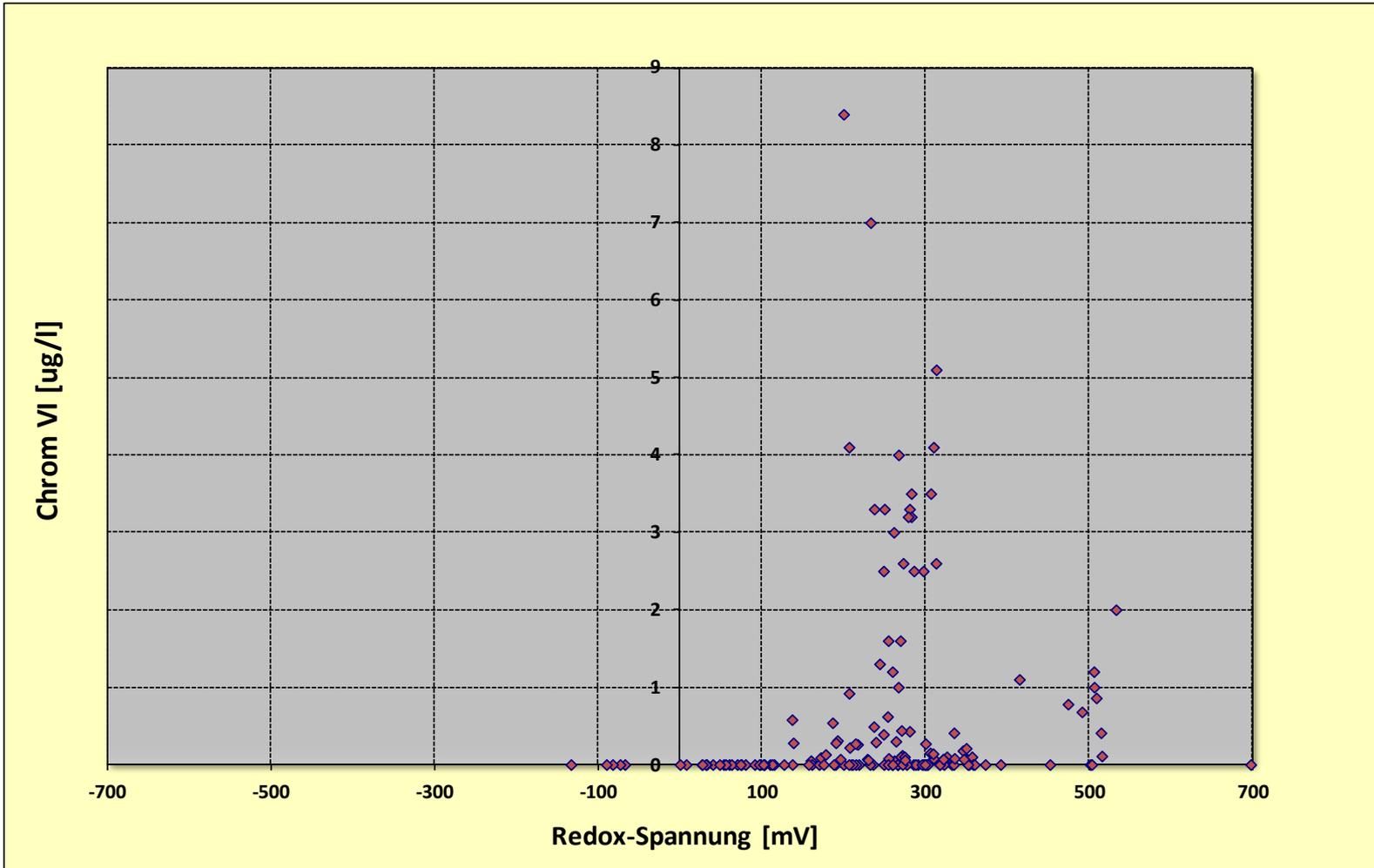
Ziel: Hessenweiter Überblick der Chrom-VI Konzentrationen in den Rohwässern und Klärung der Frage, ob die Herkunft geogen bedingt ist.

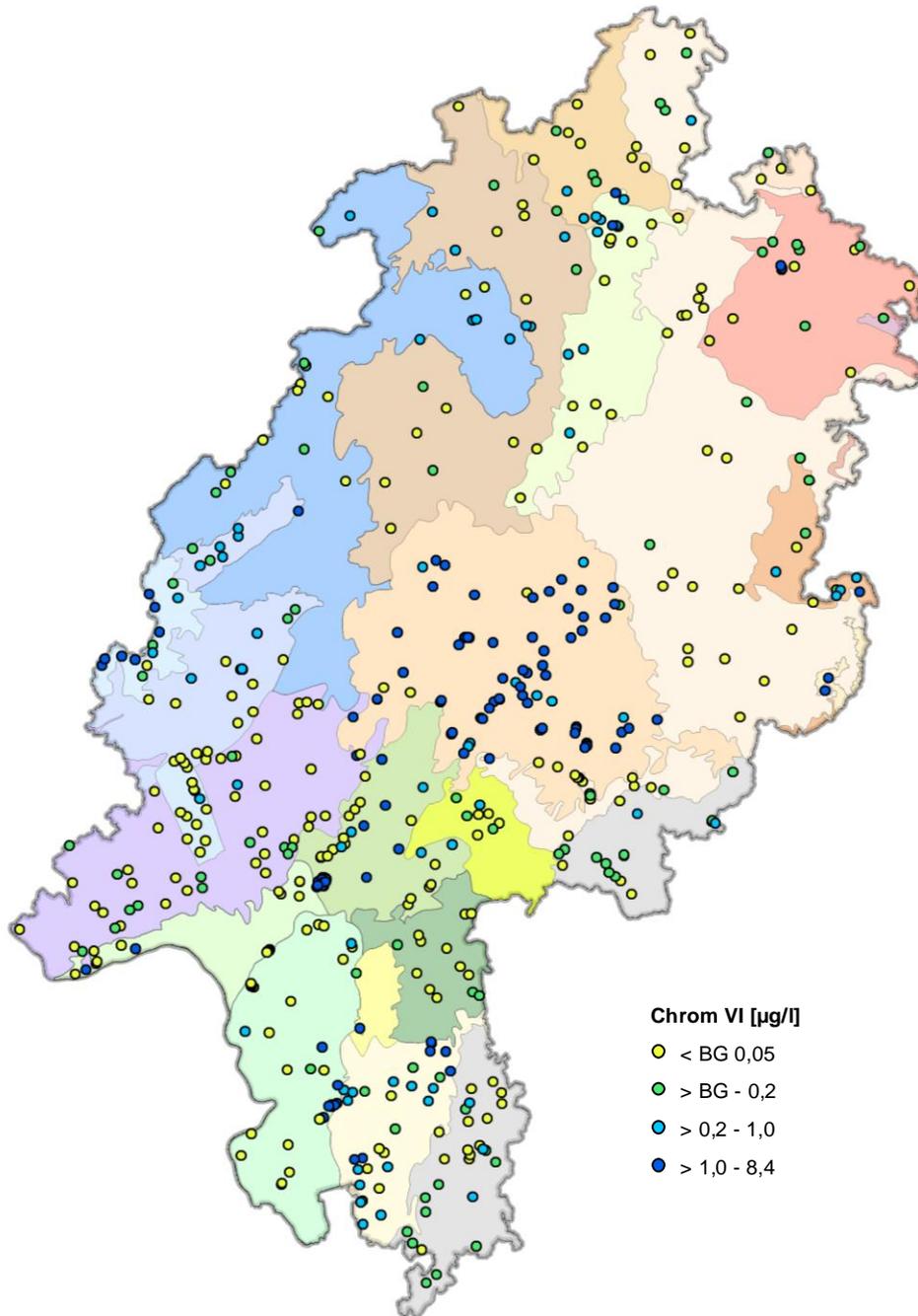
- Es sind über 400 Messstellen beprobt worden.
- Die Probenahmestellen decken alle hydrogeologischen Teilräume in Hessen ab und sind weitgehend anthropogen unbeeinflusst.
- Weiterhin wurden Messstellen ausgewählt, in deren Rohwasser $\text{Cr}_{\text{ges.}}$ gefunden wurde.

Oxidations-/ Reduktionsprozesse von Chrom-VI

Reaction	Comment	Reference
$2\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 1.5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + 6\text{H}^+$ $[\text{CrO}_4^{2-}]/[\text{Cr}(\text{OH})_2^+] = 7 \cdot 10^{15}$	Thermodynamic equilibrium at pH 6.5-8.5	Schroeder and Lee (1975)
Reaction of chromium (VI) with reducing agents		
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ $\log K_{\text{eq}} = 64$	Reaction with dihydroxy phenols	Saleh et al. (1989)
$2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{C}^0 + 16\text{H}^+ \rightleftharpoons 4\text{Cr}^{3+} + 3\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	General reaction with carbon sources	Palmer and Wittbrodt (1991)
$2\text{HCrO}_4^- + 3\text{HSO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	Reaction with sulphites (excess sulphite)	Palmer and Wittbrodt (1991)
$2\text{HCrO}_4^- + 3\text{HSO}_3^- + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	Reaction with sulphites (excess chromate)	Palmer and Wittbrodt (1991)
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{S}^{2-} + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{S} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ $\log K_{\text{eq}} = 187$	Reaction with sulphides	Saleh et al. (1989)
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ $\log K_{\text{eq}} = 57$	Reaction with ferrous iron	Saleh et al. (1989)
$\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{Fe}^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 3\text{H}^+$		Schroeder and Lee (1975)
Reaction of chromium (III) with oxidising agents		
$2\text{Cr}^{3+} + 3\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{Mn}^{3+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}^+$ $\log K_{\text{eq}} = -10.16$	Reaction with manganese oxide	Saleh et al. (1989)

Chrom-VI Konzentrationen in Abhängigkeit der Redox-Spannung





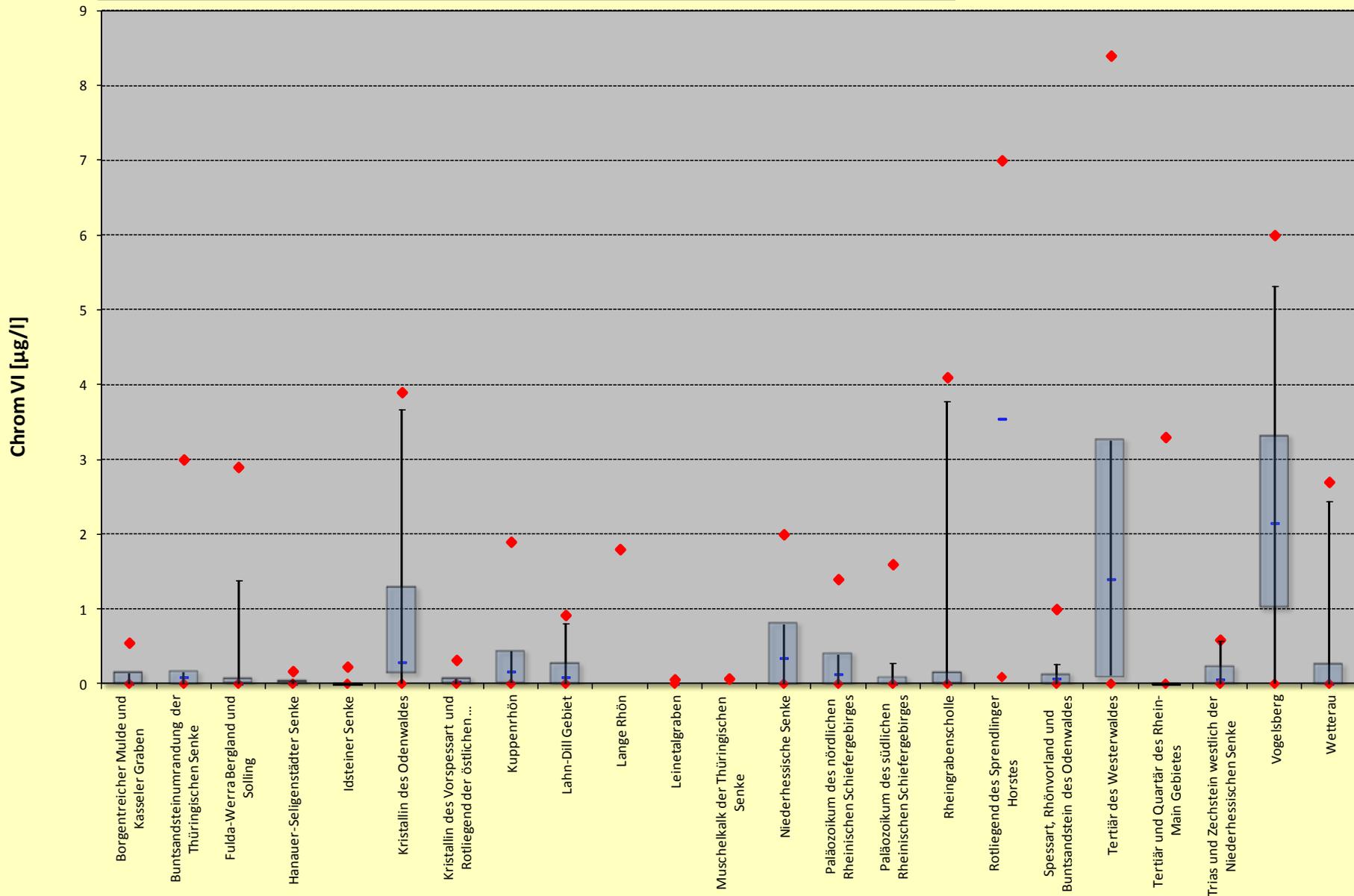
Chrom VI [$\mu\text{g/l}$]

- < BG 0,05
- > BG - 0,2
- > 0,2 - 1,0
- > 1,0 - 8,4

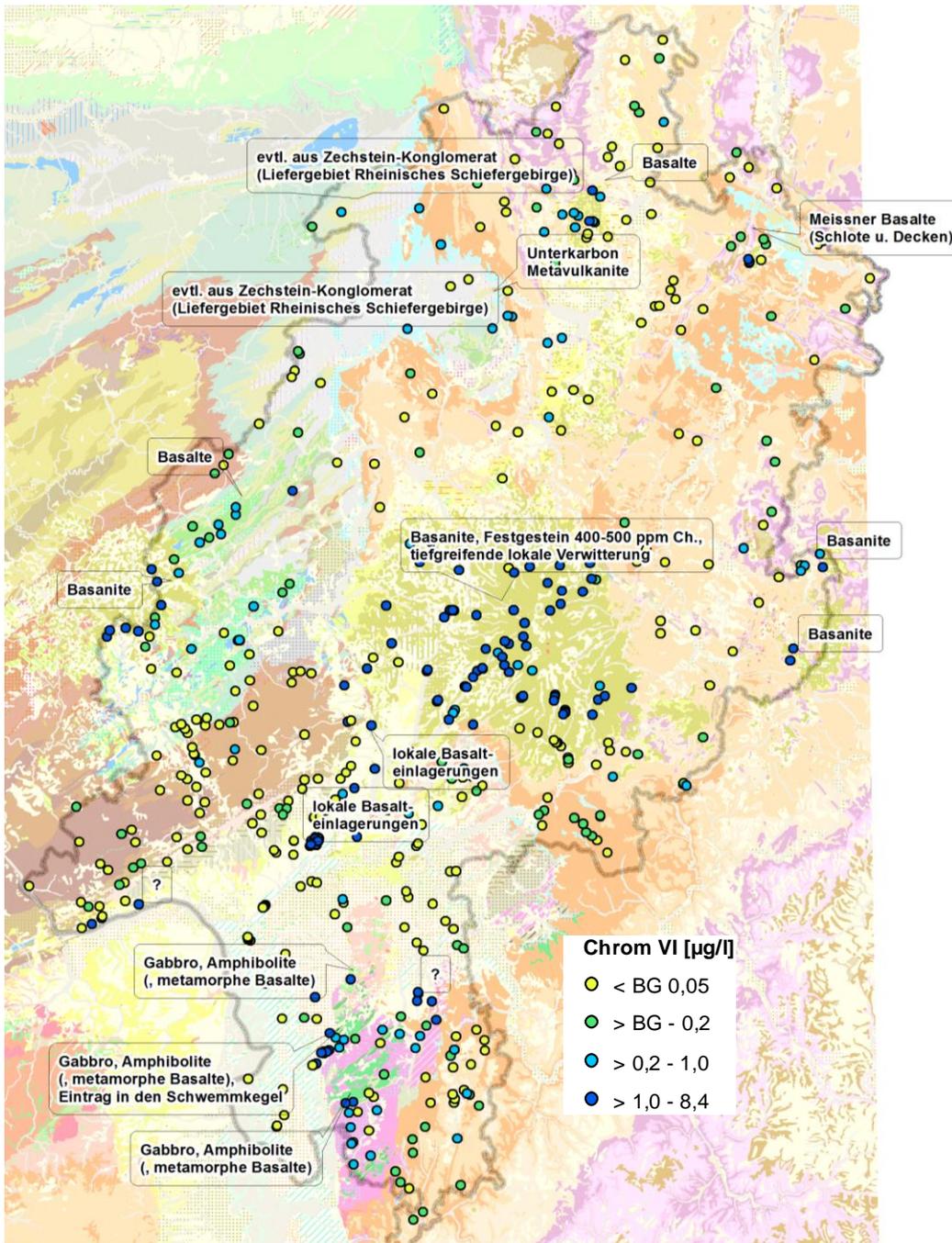
Hydrogeologische Teilräume

- Rheingrabenscholle
- Tertiär und Quartär des Rhein-Main Gebietes
- Hanauer-Seligenstädter Senke
- Wetterau
- Niederhessische Senke
- Vogelsberg
- Borgentreicher Mulde und Kasseler Graben
- Leinetalgraben
- Fulda-Werra Bergland und Solling
- Trias und Zechstein westlich der Niederhessischen Senke
- Kuppenrhön
- Lange Rhön
- Zechsteinrand Südwestthüringens
- Werra Talaue
- Buntsandsteinumrandung der Thüringischen Senke
- Muschelkalk der Thüringischen Senke
- Spessart, Rhönvorland und Buntsandstein des Odenwaldes
- Paläozoikum des nördlichen Rheinischen Schiefergebirges
- Paläozoikum des südlichen Rheinischen Schiefergebirges
- Lahn-Dill Gebiet
- Tertiär des Westerwaldes
- Idsteiner Senke
- Kristallin des Odenwaldes
- Rotliegend des Spredlinger Horstes
- Kristallin des Vorspessart und Rotliegend der östlichen Wetterau

Chrom-VI Konzentrationen in den hydrogeologischen Teilräumen



Ergebnisse der Chrom VI Untersuchungen in hessischen Grundwässern – Petrographie



Basanit (Quelle: Wikipedia)



Pikrit (Quelle: Mineralienatlas)



Amphibolit

Gesteinsart

Amphibolit ist definiert als Gestein, das durch die metamorphe Umwandlung von Basalt, dessen Tiefenäquivalent Gabbro oder anderen Meta-Basiten unter Druck- und Temperaturbedingungen der Amphibolit-Fazies entstanden ist. [Wikipedia](#)



5. Zusammenfassung

- Nicht relevante Metabolite (nrM) sind zunehmend in hessischen Grundwässern zu finden. Die Ausgangsstoffe der Metaboliten können meist bei den Untersuchungen im Grundwasser nicht nachgewiesen werden. Das deutet darauf hin, dass diese Stoffe bereits abgebaut bzw. metabolisiert worden sind.
 - Die Positivbefunde der nrM konzentrieren sich auf Grundwässer unter landwirtschaftlich beeinflussten Gebieten. Süßstoffe können an Grundwassermessstellen detektiert werden, die durch Oberflächengewässer mit hohem Abwasseranteil beeinflusst sind.
 - Die überwiegend sandig und kiesig aufgebauten Grundwasserleiter gerade im Hessischen Ried und in der Hanau-Seligenstädter Senke weisen eine gute bis sehr gute hydraulische Durchlässigkeit auf, die dort zu einer Ausbreitung der in das Grundwasser eingetragenen Stoffen beiträgt.
 - Chrom-VI Konzentrationen sind abhängig vom Redoxpotential und dem pH-Wert im Grundwasserleiter.
 - Die vorliegenden positiven Befunde können überwiegend plausibel den in Hessen verbreiteten Magmatiten (tertiäre Vulkanite, devonische und karbonische Metavulkanite des Rheinischen Schiefergebirges) sowie den Plutoniten (Gabbros) und metamorph überprägten Vulkaniten (Amphibolite des Odenwalds) zugeordnet werden.
- => Die Positivbefunde sind i.d.R. geogen bedingt.

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

HESSEN



Für eine lebenswerte Zukunft