

# Qualitative Aspekte der Grundwasserbeschaffenheit im Hessischen Ried

GEORG BERTHOLD & BENEDIKT TOUSSAINT

## 1 Allgemeine Beschreibung der geogenen Grundwasserbeschaffenheit

Im Hinblick auf die Grundwasserbeschaffenheit kann der Oberrheingraben in Teilbereiche differenziert werden. Überwiegend wurden die Lockerablagerungen vom Rhein aufgeschüttet. Sie sind mehr oder weniger kalkreich. Nördlich der Linie Trebur–Groß-Gerau–Dreieich–Sprendlingen wird das jüngere Quartär mit Annäherung an den heutigen Mainlauf, der früher weiter südlich lag, in zunehmendem Maße durch kalkarme und z. T. fast kalkfreie Sedimente des Mains repräsentiert.

Im Altholozän nahm der Neckar stark mäandrierend seinen Lauf diagonal durch den Oberrheingraben und mündete etwa bei Trebur in den Rhein. Er hinterließ nicht nur Hochflutlehme, sondern auch verlandete Altarme, die mit organischen Sedimenten und insbesondere Torf verfüllt sein können. Bis zu seiner Begräbigung im ausgehenden 19. Jahrhundert mäandrierte auch der Rhein und hinterließ ebenfalls Auenlehme und organische Sedimente in den natürlich oder künstlich abgeschnittenen Mäanderschlingen.

Das Grundwasser im Oberrheingraben ist meist mittelhart bis hart, in Rheinnähe im Mäanderbereich kommen oberflächennah örtlich auch sehr harte Grundwässer (um 30° dGH) vor. Häufig ist das Grundwasser auch eisenhaltig, höhere Eisengehalte treten besonders in der Umgebung der verlandeten moorigen Altläufe von Neckar und Rhein und auch im tieferen Untergrund auf. Nur in Teilen des Unterrmaingebietes ist das Grundwasser weich und eisenfrei.

Generell können im gesamten Oberrheingraben im oberflächennahen Grundwasser die  $\text{SO}_4^-$  und  $\text{NO}_3^-$  Gehalte erheblich streuen, wenn S- und N-Verbindungen in den Deckschichten bzw. im Grundwasser-raum in stark wechselnden Gehalten vorhanden sind. Da in den pleistozänen Sedimenten auch in größeren Tiefen Torf- und Holzlagen angetroffen werden, sind geringe  $\text{NH}_4^-$  und  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalte nicht ungewöhnlich, sehr kleine bis fehlende Nitrat- und Sauerstoffwerte belegen die reduzierenden Bedingungen.

Mit der Tiefe nimmt der Salzgehalt des Grundwassers zu. Die Salzwässer werden von miozänen Salzlagern im Gebiet Bruchsal/Worms oder untergeordnet auch von Erdölrandwässern abgeleitet. Es handelt sich um nahezu reine NaCl-Wässer mit nur geringem Erdalkaligehalt und fast ohne Sulfat. In der Regel liegt die Süß-/Salzwassergrenze bei 150–300 m u. Gel. An den westlichen und östlichen Grabenrandverwerfungen wurden erhöht mineralisierte Wässer in geringer Tiefe erbohrt, z. B. bei Bensheim und Heppenheim.

Im Bereich Astheim–Trebur–Geinsheim ist die hoch liegende Salzwasseroberfläche (z. T. <10 m u. Gel.) an die westliche Randverwerfung des zentralen Oberrheingrabens gebunden, an der wasserstauende Tertiär- und Rotliegendgesteine der Nackenheimer Scholle tektonisch bedingt gegen die tertiäre und quartäre Lockergesteinsfüllung grenzen. Im Gegensatz zu den sonstigen Mineralwässern han-

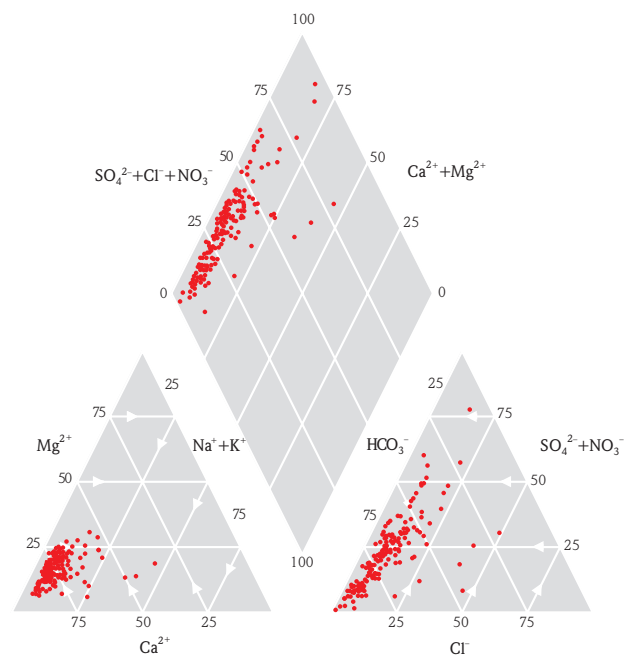


Abb. 1: PIPER-Diagramm der geogen geprägten Grundwasserbeschaffenheit im hessischen Teil des Oberrheingrabens.

delt es sich hier um einen Na-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-Grundwassertyp, der mit dem Kontakt des aufsteigenden Tiefenwassers mit mergeligen Tertiärschichten, die z.T. Gipseinlagerungen enthalten, erklärt werden kann.

Es handelt sich pauschal um Grundwässer, die dem Ca-HCO<sub>3</sub>-Typ angehören, der Sulfat- und z. T. auch der Chlorid-Anteil ist jedoch nicht zu vernachlässigen. Der Lösungsinhalt beträgt im Durchschnitt 14,5 mmol(eq)/l. Da wegen dichter Gewerbe- und Industrieansiedlung im Oberrheingraben viele Men-

schen leben, zahlreiche wichtige Verkehrsverbindungen existieren und wegen des günstigen Klimas das Gebiet intensiv landwirtschaftlich genutzt wird (Anbau von Sonderkulturen), ist ein Teil der Mineralisation anthropogen bedingt, vor allem Nitrat und auch Sulfat, z.T. auch Chlorid. Die Darstellung der hydrochemischen Messwerte in einem PIPER-Diagramm (Abb. 1) verdeutlicht einerseits die Ca-HCO<sub>3</sub>-Vormacht im Grundwasser, andererseits ist aber auch zu erkennen, dass lokal auch SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und/oder Cl<sup>-</sup> als Anionen dominant sein können.

## 2. Anthropogene Beeinflussung der Grundwasserbeschaffenheit

Da der Oberrheingraben dicht besiedelt und stark industrialisiert ist, Straßen und Schienenwege gebündelt sind und das Gebiet landwirtschaftlich intensiv genutzt wird, ist das Kontaminationspotenzial für das Grundwasser besonders hoch. Im Unterstrom von Siedlungsflächen, unterhalb der am westlichen Odenwaldrand gelegenen Weingärten, unter landwirtschaftlichen Nutzflächen sowie im Umfeld der zahlreichen Altablagerungen und Altstandorte machen sich die anthropogenen Einflüsse deutlich bemerkbar.

### 2.1 Nitrat und Chlorid

Die Nitratkonzentration im Grundwasser ist nicht primär auf die hydrogeologischen Gegebenheiten zurückzuführen, da in Grundwasserleitern (organischer) Stickstoff in der Regel nur eine sehr geringe Bedeutung hat. Deswegen kann Nitrat als einer der wichtigsten Indikatoren für eine anthropogene Beeinflussung des Grundwassers angesehen werden.

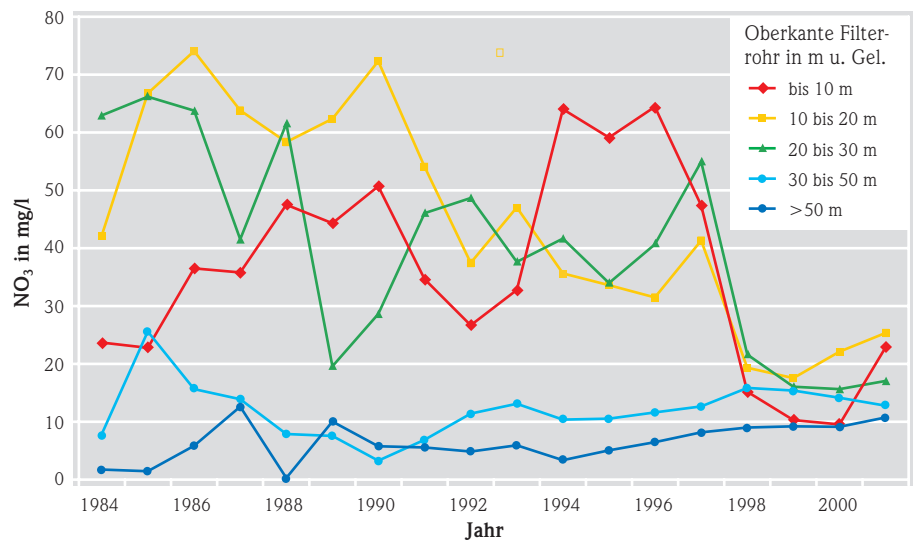
N-Verbindungen werden durch mikrobielle Redox-Vorgänge gebildet bzw. abgebaut. Nitrate bilden sich bei der Mineralisation von organischen N-Verbindungen durch nitrifizierende Bakterien. Andererseits kann bei anaeroben Verhältnissen eine Reduktion des Nitrats bis hin zur Bildung von Ammonium bzw. Ammoniak erfolgen. Nitrat kann in einem Grundwasserleiter ebenfalls reduziert werden, wenn Pyrit oder Markasit (FeS<sub>2</sub>) als festes Reduktionsmittel vorhanden ist. Durch diese Redox-Reaktion entstehen Sulfate; aus einem Nitratproblem kann somit ein Sulfatproblem werden und möglicherweise auch ein Ni-Problem, da durch Absenkung des pH-Wertes insbesondere dieses mobile

Schwermetall aus Sulfiden freigesetzt werden kann.

Der größte Eintrag von Nitrat in das Grundwasser erfolgt im Zusammenhang mit der ackerbaulichen Flächennutzung. Das Nitrat stammt entweder aus der mikrobiellen Umwandlung der organischen Substanz der Böden oder aus den N-Düngergaben. Sandböden, die eine geringere Wasserspeicherkapazität als Lehm-, Löss- oder Tonböden haben, werden stärker und schneller ausgewaschen als diese. Daneben wird der Nitratreintrag vor allem durch die Höhe der Grundwasserneubildung, das landwirtschaftliche Management (z. B. Höhe und Zeitpunkt der Stickstoffdüngung, Bedeckungsdauer bzw. N-Entzug des Pflanzenbestandes, Zwischenfruchtanbau) und das natürliche Stickstoffnachlieferungsvermögen (Menge an abbaubarer organischer Substanz) bestimmt. Auch im weiteren Grundwasserabstrom von Deponien und Altablagerungen werden häufig hohe Nitratkonzentrationen beobachtet.

Stickstoff kann außerdem aus der Luft in Form der nassen, feuchten oder trockenen Deposition eingetragen werden. Im südhessischen Raum wurden z. B. im Niederschlagswasser Nitratgehalte von bis zu 35 mg/l ermittelt, die vermutlich überwiegend auf Emissionen und Depositionen von Abgasen aus dem Ballungsraum Frankfurt zurückzuführen sind.

Neben der aktuellen Belastungssituation durch Nitrat ist vor allem die zeitliche Entwicklung der Nitratkonzentration der Grund- und Rohwässer von Bedeutung. Hierzu wurden für die Jahre 1984 bis 2001 (insgesamt über 6200 Einzelmessungen) pro Jahr die mittleren Nitratkonzentrationen in Abhängigkeit von



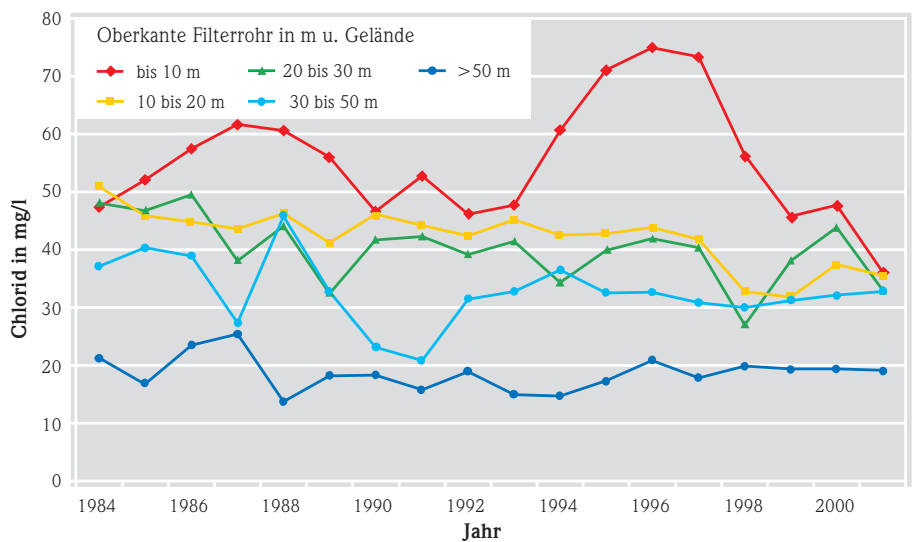
**Abb. 2:** Durchschnittliche Nitratkonzentrationen der Grund- und Rohwässer im Hessischen Ried in Abhängigkeit von Filtertiefe und Zeit.

der Filtertiefe gebildet. Wie Abb. 2 verdeutlicht, ergeben sich starke Schwankungen der mittleren Nitratkonzentrationen vor allem im oberflächennahen Grundwasser. Besonders markant ist hier der auffällige Rückgang der Nitratkonzentrationen ab dem Jahr 1998. Dagegen verhalten sich die mittleren Nitratkonzentrationen in Grund- und Rohwasserproben aus Messstellen bzw. Brunnen, die tiefer als 30 m verfiltert sind, konstanter. Besorgniserregend ist jedoch der allmähliche Anstieg der mittleren Nitratkonzentrationen im tieferen Grundwasser.

Um zu klären, welche Gesetzmäßigkeiten diesen auffälligen Rückgang der Nitratkonzentrationen verursachen, wurden analog zu Nitrat auch die Chlorid-

konzentrationen der Grund- und Rohwässer nach diesem Verfahren untersucht. Chlorid ist aufgrund seiner Stoffeigenschaften ein "Durchläufer", d.h. es wird weder im Zusammenhang mit der Abwasserreinigung noch bei den natürlichen Selbstreinigungsprozessen im Untergrund festgelegt. Somit ist es ein wichtiger Indikator für eine anthropogene Beeinflussung des Grundwassers.

Der Verlauf der durchschnittlichen Chloridkonzentrationen in Abhängigkeit von der Filtertiefe der Messstellen oder Förderbrunnen zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die zeitliche Entwicklung der Nitratkonzentrationen in den Grund- bzw. Rohwässern (Abb. 3). Ab dem Jahr 1998 ist im oberflächennahen



**Abb. 3:** Durchschnittliche Chloridkonzentrationen der Grund- und Rohwässer im Hessischen Ried in Abhängigkeit von Filtertiefe und Zeit.

nahen Grundwasser ein deutlicher Rückgang der Chloridkonzentrationen zu verzeichnen. Da bei Chlorid keine nennenswerten Interaktionen mit Boden und Grundwasserleiter zu erwarten sind, kann der auffällige Rückgang der Chloridkonzentrationen nur mit Verdünnungseffekten erklärt werden. Für diese Annahme spricht auch die Tatsache, dass der beobachtete Rückgang vornehmlich das flach anstehende Grundwasser betrifft.

Diese Interpretation wird durch die Ganglinien der Grundwasserstände im Hessischen Ried bestätigt. Im Jahr 1998 ist ein sprunghafter Anstieg der Grundwasserstände zu verzeichnen (besonders ausgeprägt in flach ausgebauten Messstellen). Dies ist gleichbedeutend mit einer verstärkt stattfindenden Grundwasserneubildung. Beispielhaft für eine Vielzahl von Ganglinien wird dies in Abb. 4 veranschaulicht. Deutlich zu erkennen ist der steile Anstieg im Sommer/Herbst 1998 sowie das Verharren der Grundwasseroberfläche auf hohem Niveau im Vergleich zu den Vorjahren. Zeitgleich ist der Rückgang der Mineralisation (beispielhaft wurden Chlorid und Nitrat betrachtet) zu verzeichnen. Die verstärkt stattgefunden Grundwasserneubildung hat sich al-

so relativ schnell auf die qualitative Beschaffenheit der Roh- und Grundwässer ausgewirkt. Erstaunlich ist allerdings, dass dieser Einfluss kaum zeitverzögert selbst in Grund- bzw. Rohwasserproben aus Messstellen bzw. Brunnen mit Filterrohroberkanten bis 30 m unter Gelände beobachtet werden kann. Noch bemerkenswerter ist das Phänomen der allmählichen Zunahme der Konzentrationen von Nitrat und Chlorid im tieferen Grundwasser (Filteroberkante >30 m u. G.). Dies bedeutet, dass sich das aktuelle Geschehen (Grundwasserneubildung, Stoffeinträge) nicht wie allgemein angenommen erst nach Jahrzehnten in größeren Tiefen bemerkbar macht, sondern eine Stoffverlagerung in größere Tiefen in Abhängigkeit von den geohydrologischen Einflussgrößen auch relativ rasch erfolgen kann.

Da die Abnahme der Nitratkonzentrationen in den Grund- und Rohwasserproben aus Messstellen bzw. Brunnen mit einer Filteroberkante bis 30 m unter Gelände stärker ausgeprägt ist als die der Chloridkonzentrationen, müssen neben Verdünnungseffekten noch zusätzliche Mechanismen beteiligt sein. Denkbar wäre hier eine verstärkte Denitrifikation des Nitrates, da mit steigenden Wasserständen weniger

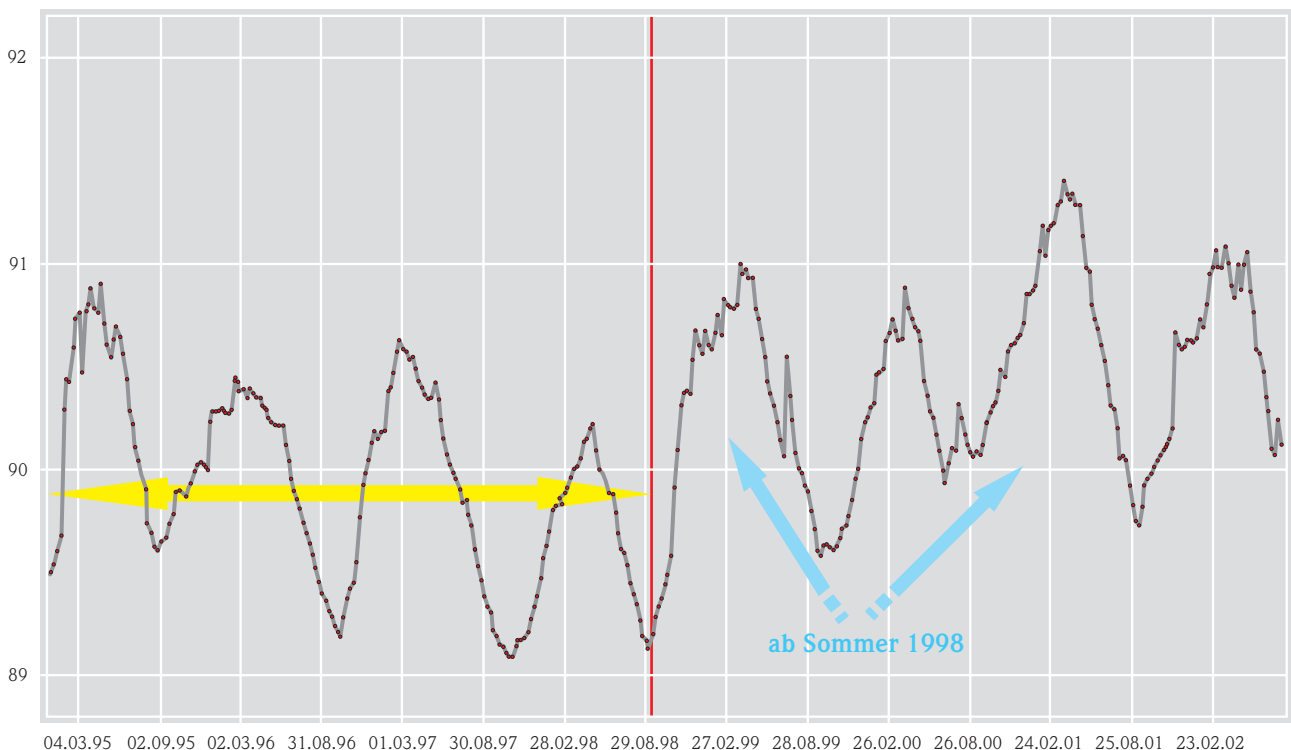


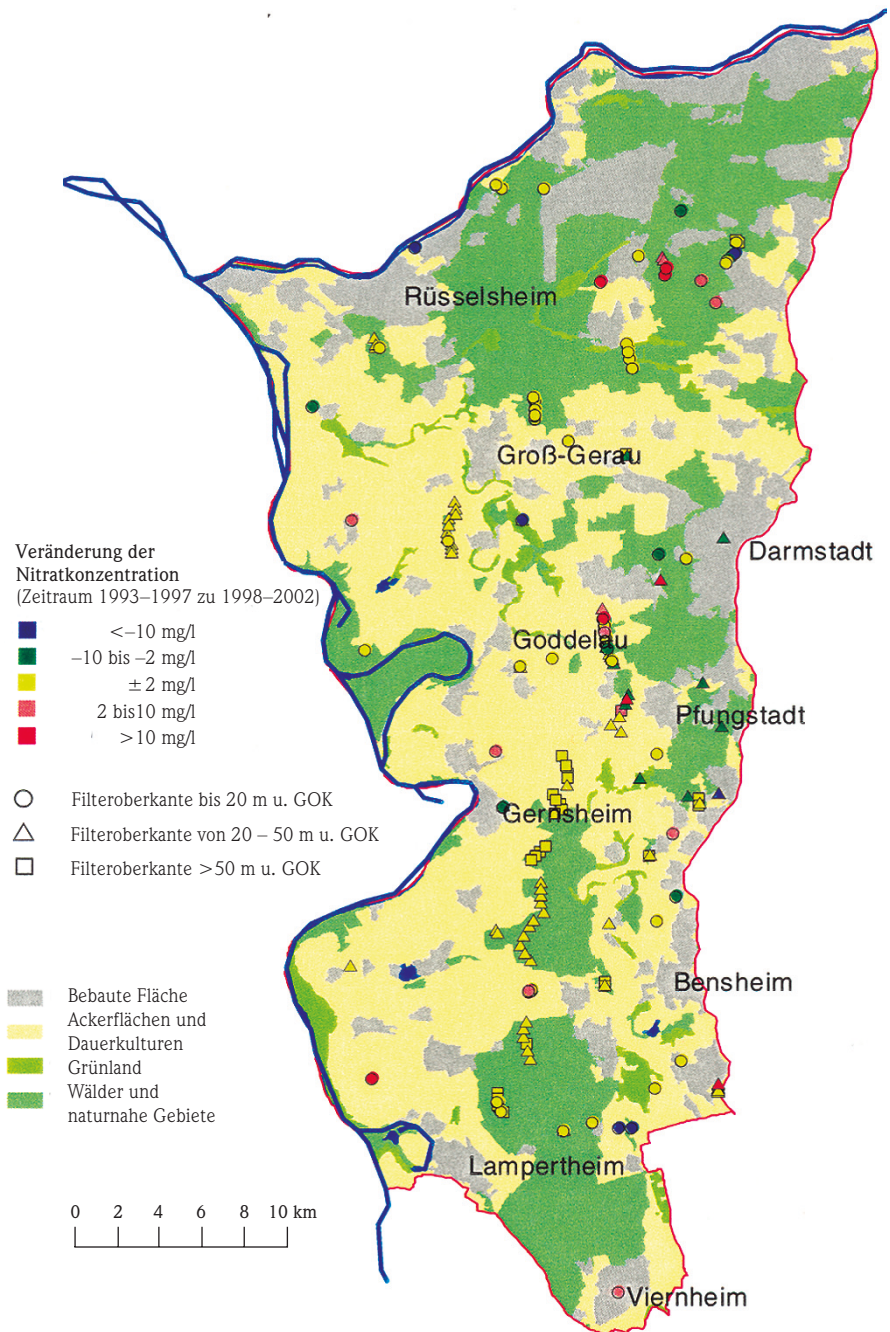
Abb. 4: Grundwasserganglinie der Messstelle „Wolfskehlen“.

luftegefüllte Hohlräume im Grundwasserleiter vorhanden sind. Als Ersatz für den fehlenden Luftsauerstoff könnte bei biologischen Prozessen der im Nitrat chemisch gebundene Sauerstoff herangezogen werden.

Die dargelegten Zusammenhänge „Beschaffenheit des Grund- und Rohwassers–Grundwasserneubildung“ beruhen auf einer statistischen Auswertung, die alle Messstellen in der hydrogeologischen Einheit 8 (Quartär des Oberrheingraben) als Basis hat. Da Jahres-Mittelwerte verwendet werden, wird hierdurch nur die durchschnittliche Veränderung des gesamten Grundwasserkörpers erfasst. Ein räumlicher Bezug wird hierdurch nicht hergestellt. Ebenfalls werden individuelle Veränderungen der Grundwasserbeschaffenheit nicht erfasst. Für eine Messstellen-orientierte Auswertung bietet sich eine kartografische Auswertung an.

In Abb. 5 werden deshalb die durchschnittlichen Veränderungen der Nitratkonzentrationen der Grund- und Rohwässer auf Messstellen bezogen dargestellt. Entgegen dem klaren Bild, das die statistische Auswertung ergeben hat (Abnahme der durchschnittlichen Nitratkonzentrationen), ist zu erkennen, dass bei einer auf Messstellen bezogenen Auswertung ein durchaus gegenläufiges Verhalten beobachtet werden kann. Allgemein ist aus Abb. 5 zu entnehmen, dass der Großteil der Grund- und Rohwässer nur geringfügige Veränderungen hinsichtlich ihrer Nitratgehalte aufweist (vornehmlich in den Bereichen mit reduzierenden Verhältnissen, die anscheinend hier stark nivellierend wirken). Gleichfalls ist zu erkennen, dass Grund-

und Rohwässer mit negativen (Abnahme) und positiven Differenzen der Nitratkonzentrationen (Zunahme) durchaus recht eng beieinander liegen können. Allerdings ist die Anzahl an Grund- und Rohwässern mit negativen Differenzen und damit mit fallenden Nitratkonzentrationen merklich gegenüber denen mit steigenden Nitratgehalten erhöht. Auffallend ist der Anstieg der Nitratgehalte der Grund- und Roh-



**Abb. 5:** Veränderung der durchschnittlichen Nitratkonzentrationen in den Grund- und Rohwässern des Hessischen Rieds.

wässer südlich von Frankfurt. Da diese Messstellen vornehmlich in Waldgebieten liegen, könnte der Anstieg der Nitratkonzentrationen in den Wässern auf den Eintrag von Stickstoffverbindungen auf dem Luftweg zurückgeführt werden.

## 2.2 Pflanzenschutzmittelrückstände

Die Überwachung der Gehalte an Pflanzenschutzmitteln (PSM) im Grundwasser ist ein wichtiger Bestandteil des Grundwasserschutzes. Ziel muss es sein, PSM vom Grundwasser fernzuhalten.

In Abb. 6 wird die Summe der PSM-Gehalte ( $\mu\text{g/l}$ ) in den Grund- und Rohwässern des Hessischen Rieds dargestellt. Die Summe der PSM ergibt sich aus der Summierung der gemessenen Einzelwirkstoffe.

Die Grundwasserflurabstände in den Porengrundwasserleitern des Hessischen Rieds sind in weiten Teilen sehr gering. Damit ist in einigen Gebieten eine geringe Verweilzeit der PSM-Rückstände in der ungesättigten Zone verbunden. Geringe Verweilzeiten bedeuten eine geringe Zeitspanne für einen eventuellen Abbau der PSM-Wirkstoffe im Untergrund. Weiterhin werden in diesen Gebieten vielerorts sandige Böden, die eine geringe Sorptionskapazität für PSM aufweisen, angetroffen. Der Großraum Frankfurt weist zudem die höchste Besiedlungsdichte in Hessen auf und ist durch eine extreme Bündelung von Verkehrswegen gekennzeichnet. Im Hessischen Ried wird aufgrund der klimatischen Gunst und der idealen Bodenverhältnisse für Sonderkulturen (leichte, sandhaltige Böden) eine intensive Landwirtschaft betrieben. Die Summe der genannten Faktoren führt dazu, dass dieses Gebiet ein hohes Verunreinigungspotenzial durch Schadstoffe aufweist.

Aufgrund der Häufigkeit der positiven Befunde kann man in diesen Regionen nicht mehr nur von einer punktuellen Belastung des Grundwassers ausgehen. In weiten Teilen des Hessischen Rieds muss von einer flächenhaften Belastung des Grundwassers (vornehmlich oberflächennahes Grundwasser) ausgegangen werden. Bevorzugte Linienquellen stellen auch in diesen Gebieten Gleisanlagen (vor allem der Ballungsraum Frankfurt) und belastete Vorfluter (natürliche oder künstliche Grundwasseranreicherung) dar. Überlagert wird dieser Effekt

zusätzlich durch die flächenhafte Ausbringung von PSM durch die Landwirtschaft.

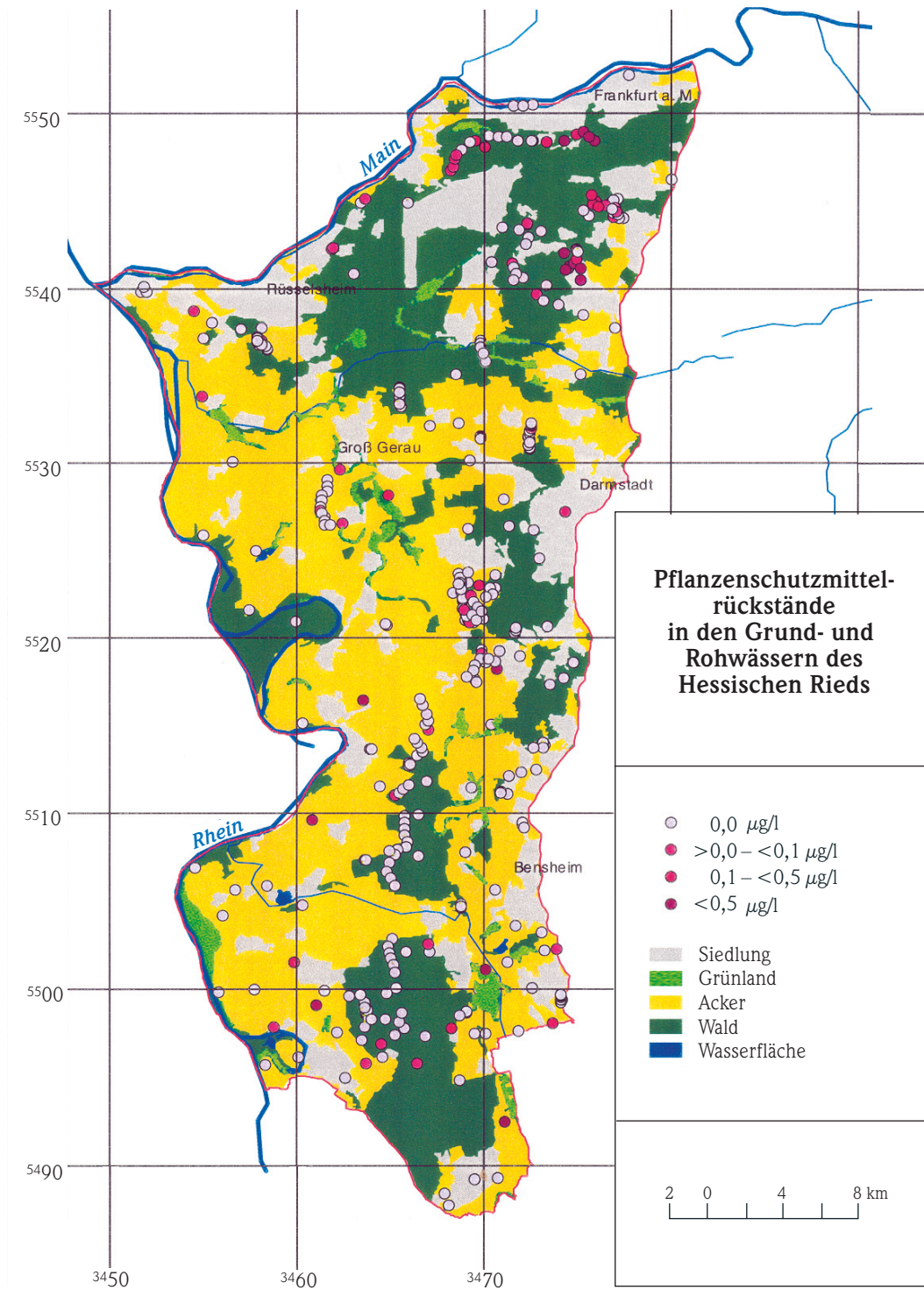
Allgemein ist allerdings festzustellen, dass die Gesamtsituation hinsichtlich PSM-Belastung sich in der jüngeren Vergangenheit verbessert hat. Die Anzahl der Messstellen mit hohen PSM-Gehalten ist in den letzten Jahren geringfügig zurückgegangen. Gleichzeitig ist dafür der Anteil der Messstellen ohne PSM-Nachweis bzw. mit geringen PSM-Gehalten gestiegen. Diese Veränderungen geben erste Hinweise darauf, dass die zahlreichen Aktivitäten der Länder zur Überwachung des Grundwassers, zur Beratung der PSM-Anwender und die Verschärfungen bei der Zulassung von Pflanzenschutzmittel Wirkung zeigen.

## 2.3 Arzneimittelrückstände

Seit Jahren ist bekannt, dass oberirdische Gewässer in der Regel mit Arzneimittelrückständen belastet sind. In den oberirdischen Gewässern wird eine breite Palette an Arzneimittelwirkstoffen gefunden. In der Regel sind die Konzentrationen in den oberirdischen Gewässern eine Größenordnung höher als in den entsprechenden Grund- und Rohwässern. Besonders dort, wo ein belastetes oberirdisches Gewässer versickert, ist die Wahrscheinlichkeit der Kontamination des Grundwassers als hoch einzuschätzen. Neben dieser eher linienhaften Kontaminationsquelle „oberirdische Gewässer“ kann auch eine „punktuelle“ Belastung des Grund- und Rohwassers durch belastetes Deponiesickerwasser in Erscheinung treten.

Als Leitparameter wird vor allem die Clofibrinsäure herangezogen, da aufgrund der geringen Sorptionsneigung bzw. guten Wasserlöslichkeit, hervorgerufen durch die saure Carboxylgruppe, von einer guten „Grundwassergängigkeit“ auszugehen ist. Dies gilt ebenfalls für die Wirkstoffe Benzafibrat, Fenofibrinsäure und Gemfibrozil. Alle aufgeführten Wirkstoffe gehören zur Indikationsgruppe „Lipidsenker“, also Mittel zur Senkung der Blutfettwerte.

Die Abb. 7 zeigt die Belastung der oberirdischen Gewässer und des Grundwassers durch Lipidsenker für das Jahr 1998. Oberirdische Gewässer weisen in der Regel immer nennenswerte Rückstände dieser Arzneimittelgruppe auf. Bei den Grundwässern kommt es vor allem im Einflussbereich von infiltrierenden Vorflutern zu positiven Befunden. Anzumer-



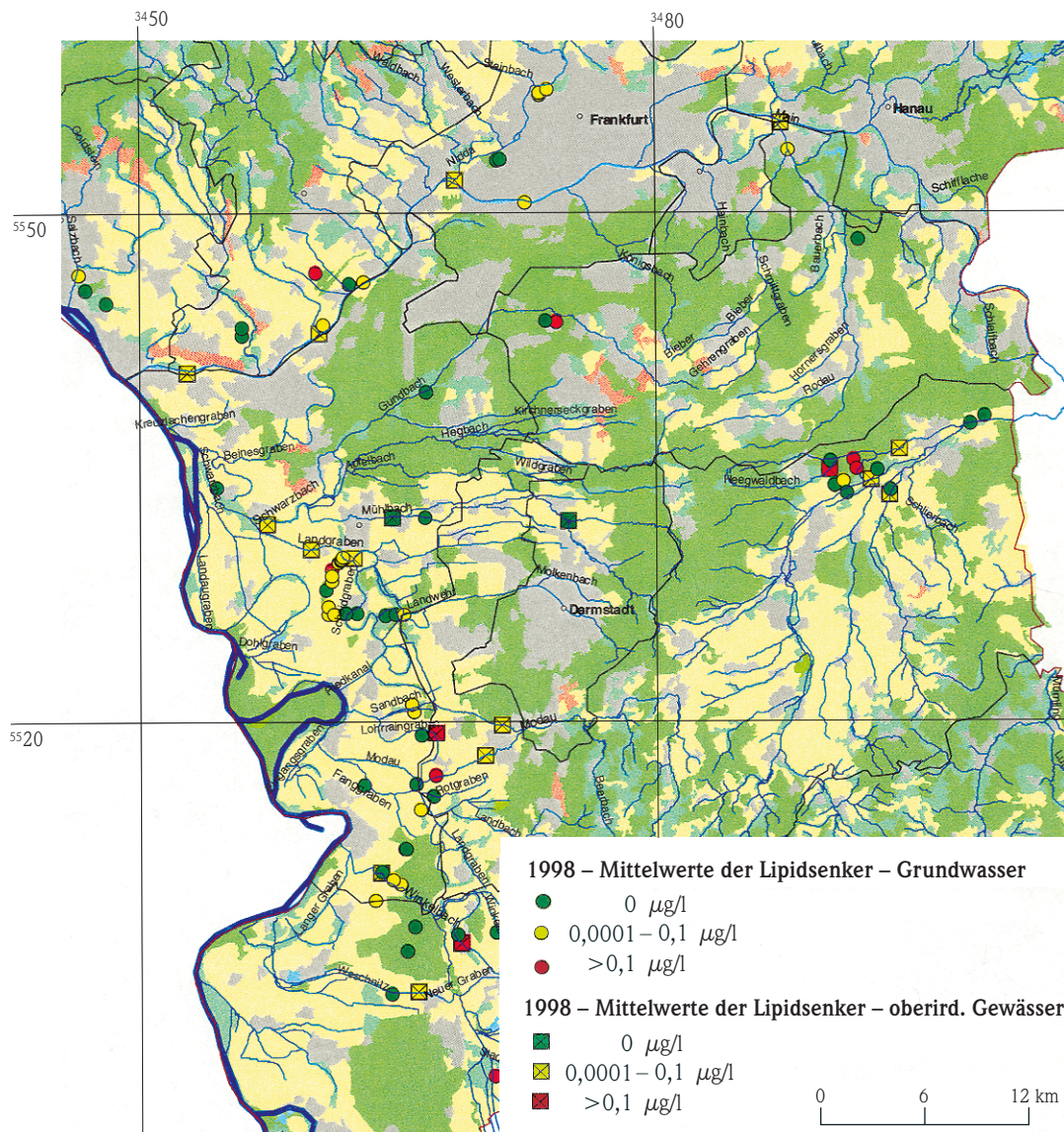
**Abb. 6:** PSM-Rückstände in den Grund- und Rohwässern des Hessischen Rieds.

ken ist allerdings, dass die Auswahl der Messstellen die mögliche Interaktion „Oberirdisches Gewässer–Grundwasser“ in den Vordergrund stellte. In nicht durch oberirdische Gewässer beeinflusstem Grundwasser dürfte die Belastungssituation wesentlich geringer sein.

Schwerer zu fassen dürfte der Einfluss des vielerorts undichten Kanalsystems sein. Da hier keine Verringerung der Konzentrationen durch eine Klär-

anlage stattfindet, dürfte dieser Eintragspfad vermutlich eine noch größere Rolle spielen.

Weiterhin ist zu beachten, dass es sich in den oberirdischen Gewässern und abgeschwächt auch im Grund- und Rohwasser immer um ein Mix von Arzneimittelrückständen handelt. Inwieweit hierdurch synergetische oder auch abschwächende Effekte zu erwarten sind, ist noch nicht geklärt. Fest steht allerdings, dass derartige Stoffe im Grund- und Rohwasser mehr als unerwünscht sind.



**Abb. 7:** Rückstände an Lipidsenkern in den Grund- und Rohwässern des Hessischen Rieds.



### 3. Zusammenfassung

Die Beschaffenheit des Grund- und Rohwassers im Hessischen Ried wurde anhand der Parameter Nitrat, Chlorid, PSM und Lipidsenker diskutiert.

- Es wurde festgestellt, dass die Grundwasserneubildung einen großen Effekt auf die Zusammensetzung der Grundwässer hat. Verdünnungseffekte wirken sich teilweise bis in größere Tiefen in relativ kurzer Zeit aus.
- Neben Verdünnungseffekten scheinen höhere Grundwasserstände bei Nitrat eine stärkere Denitrifikation hervorzurufen.
- Die Belastung an Pflanzenschutzmittelrückständen ist nach wie vor im Hessischen Ried ausgeprägt. Eine leichte Verbesserung der Belastungssituation ist erkennbar. Diese Tendenz ist vor allem auf die Auswirkung des vollständigen Anwendungsverbots von Atrazin zurückzuführen.
- Im Einflussbereich von oberirdischen Gewässern können im Grundwasser Arzneimittelrückstände nachgewiesen werden. Saure Verbindungen wie die Clofibrinsäure sollten als Leitparameter zur Überwachung der Grundwasserqualität zukünftig herangezogen werden.

