Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie

HESSEN

Grundwasserbeschaffenheitsbericht 2022

Grundwasser in Hessen, Heft 5

Grundwasser in Hessen

Grundwasserbeschaffenheitsbericht 2022

Wiesbaden, 2023

Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie

Impressum

Grundwasser in Hessen, Heft 5

ISBN: 978-3-89026-964-1
ISSN 2364-9828

Grundwasserbeschaffenheitsbericht 2022

Redaktion:	Harald Rückert, Renate Senner
Bearbeiter:	Dr. Georg Berthold, Dr. Karl-Heinz Emmerich, Mario Hergesell, Dr. Christoph Kludt, Lukas Raffelsiefen, Harald Rückert, Sandra Schäfer, Renate Senner, Michael Zacharias
Kartographie:	Kevin Hartung, Michaela Hoffmann
Layout:	ci company GmbH
Titelbild:	© Sashkin – stock.adobe.com
Datengrundlagen:	TK25 der Hessische Verwaltung für Bodenmanagement und Geoinformation; GeoBasis-DE / Bundesamt für Kartographie und Geodäsie 2013

Herausgeber, © und Vertrieb:

Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie
Rheingaustraße 186, 65203 Wiesbaden

Telefon: 0611 6939-111
Telefax: 0611 6939-113
E-Mail: vertrieb@hlnug.hessen.de

www.hlnug.de

Nachdruck – auch auszugsweise – nur mit schriftlicher Genehmigung des Herausgebers.

Inhalt

Vorwort **1**

1 Einleitung **2**

2 Allgemeines zum Grundwasserhaushalt Hessens **3**

2.1 Wasserkreislauf und Wasserhaushaltsgrößen 3

2.2 Grundwasserneubildung 5

2.3 Grundwasserleiter 9

2.4 Hydrogeologische Teilräume 10

3 Grundwasserbeschaffenheit in Hessen **11**

3.1 Landnutzung 11

3.2 Trinkwasser- und Heilquellenschutzgebiete 13

3.2.1 Trinkwasserschutzgebiete 13

3.2.2 Heilquellenschutzgebiete 14

3.3 Messnetze 16

3.3.1 Grundwasser-Messnetz des Landesgrundwasserdienstes (LGD) 16

3.3.2 Rohwasser-Messnetz nach der Rohwasseruntersuchungsverordnung (RUV) 16

3.3.3 Monitoring-Messnetz nach der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) 17

3.3.4 Ausweisungsmessnetz zur Abgrenzung der mit Nitrat belasteten Gebiete nach den Vorgaben der Düngeverordnung 17

3.4 Datenverarbeitung und Bereitstellung 19

4 Anorganische Wasserinhaltsstoffe **26**

4.1 Hauptinhaltsstoffe (Kationen/Anionen) 26

4.2 Wasserhärte 28

4.3 Stickstoffverbindungen 30

4.3.1 Nitrat 30

4.3.2 Mineralisation und Denitrifikation, N2/Argon, Sauerstoff 34

4.3.3 Nitrit 40

4.3.4 Ammonium 42

4.4 Phosphat 45

4.4.1 Phosphoreinträge in die Gewässer 46

4.4.2 Ortho-Phosphatkonzentrationen in hessischen Grundwässern 46

4.4.3 Phosphor-Gehaltsklassen in der Landwirtschaft 47

4.5 Ausgewählte anorganische Spurenstoffe 50

4.5.1 Aluminium 52

4.5.2 Arsen 52

4.5.3 Barium 55

4.5.4 Bor 55

4.5.5 Chrom 58

4.5.6 Nickel 60

4.5.7 Strontium 62

4.5.8 Uran 62

4.5.9 Vanadium 64
4.5.10 Zink 64
4.5.11 Weitere Spurenstoffe 68

5 Organische Wasserinhaltsstoffe 69

5.1 Pflanzenschutzmittel 69
5.1.1 Einführung 69
5.1.2 Eintragspfade von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen in die Gewässer 71
5.1.3 Pflanzenschutzmittelbefunde für das Jahr 2020 72
5.1.4 Zugelassene Pflanzenschutzmittelwirkstoffe 74
5.1.5 Pflanzenschutzmittelwirkstoffe, bei denen ein Anwendungsverbot besteht 75
5.1.6 Nicht relevante Metaboliten von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen 77

5.2 Arzneimittelrückstände 81
5.2.1 Einführung 81
5.2.2 Eintragspfade in die aquatischen Systeme 81
5.2.3 Untersuchungen in Hessen 82
5.2.4 Leitparameter für Arzneimittelwirkstoffe 82
5.2.5 Arzneimittelmessungen im HLNUG 83

5.3 Süßstoffe im Grundwasser 85

5.4 Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) 88

5.5 Dikegulac im Bereich des Landgrabens 92
5.5.1 Untersuchungsprogramm Dikegulac 2019 93

6 Mikrobiologische Parameter 95

6.1 Einführung 95

6.2 Ergebnisse 96

7 Mineral- und Heilwässer in Hessen 100

7.1 Herkunft und Definition der Begriffe Mineral- und Heilwasser 100

7.2 Bezeichnung/Klassifizierung von Wässern anhand ihrer Beschaffenheit 101

7.3 Ressourcenschutz 101

7.4 Entstehung und Vorkommen mineralisierter Wässer in Hessen 102

7.5 Vorkommen von mineralisierten Wässern, Solen, Säuerlingen und Thermalwässern in Hessen 104
7.5.1 Mineralisierte Wässer 104
7.5.2 Solevorkommen 104
7.5.3 Kohlensäurereiche Wässer – Säuerlinge 108
7.5.4 Thermalwässer 109

8 Wasserrahmenrichtlinie und Grundwasserbeschaffenheit 111

8.1 Bewertung des qualitativen Zustands der Grundwasserkörper 111

8.2 Maßnahmengebiete 113

8.3 Zeitliche Entwicklung der Nitratkonzentrationen in den hessischen Grundwässern 115

9 Zusammenfassung und Ausblick 117

10 Literaturverzeichnis 119

11 Abkürzungsverzeichnis 127

Vorwort

Liebe Leserin, lieber Leser,

der Klimawandel hat weitreichende Konsequenzen auf unser Leben. Auch das Grundwasser bleibt davon nicht verschont. Das betrifft das Grundwasserdargebot, was uns zur Nutzung zur Verfügung steht, aber auch die Qualität, also die Beschaffenheit des Grundwassers. Wird weniger Grundwasser aufgrund geringerer Niederschläge neugebildet, kann das dazu führen, dass unerwünschte Stoffe im Grundwasser weniger stark verdünnt werden. Geringere Abflüsse in den oberirischen Gewässern führen bei gleichbleibender Einleitung von z. B. gereinigten Abwässern aus Kläranlagen zu höheren Schadstoffkonzentrationen. Durch die Interaktion von Oberflächengewässern mit dem Grundwasser können diese Stoffe dann in das Grundwasser gelangen. Die Vermeidung von Schadstoffeinträgen in die Oberflächengewässer schützt somit auch das Grundwasser.

Hessen hat das Glück, dass der weit überwiegende Teil des Trinkwassers aus Grundwasser gewonnen wird. Die systematische und flächendeckende Erfassung und Auswertung der Grundwasserbeschaffenheit ist deshalb eine unverzichtbare Grundlage für den Grund- und somit auch für den Trinkwasserschutz. Tendenzen einer sich verändernden Grundwasserbeschaffenheit können nur durch eine möglichst flächendeckende Erfassung von Grundwasserdaten erkannt und bewertet werden.

Der Ihnen vorliegende Grundwasserbeschaffenheitsbericht 2022 ist nun der dritte Bericht in dieser Form nach 2012 und 2017. Die grundlegende Struktur des Berichtes wurde zur besseren Vergleichbarkeit weitgehend beibehalten.

Die Fortschreibung gibt Ihnen aktualisierte Auskünfte zu geogenen und anthropogenen Einflussgrößen auf die Grundwasserbeschaffenheit und ermöglicht es, weitergehende Vergleiche und damit Veränderungen im Grundwasser aufzuzeigen. Somit bietet der Grundwasserbeschaffenheitsbericht 2022 eine weiterführende Basis, um vorhandene Belastungen und schädliche Entwicklungen zu erkennen, damit gegebenenfalls entsprechende Maßnahmen eingeleitet bzw. bestehende fortgesetzt werden können.

Wichtig zu beachten ist, dass die gegenwärtigen Belastungen des Grundwassers häufig schon vor mehreren Jahren oder Jahrzehnten verursacht worden sind. Um signifikante Verbesserungen in der Grundwasserqualität zu erreichen, sind daher langfristig angelegte Maßnahmen erforderlich. Im Sinne eines vorsorgenden Grundwasserschutzes muss jedoch immer die Vermeidung jeglicher Art von Grundwasserbelastung das oberstes Ziel sein.

Im vorliegenden Bericht wird die Beschaffenheit des Grundwassers in Hessen möglichst anschaulich und allgemeinverständlich dargestellt, sodass sowohl der allgemeinen Öffentlichkeit sowie dem Fachpublikum wertvolle Informationen bereitgestellt werden.

Prof. Dr. Thomas Schmid
Präsident des Hessischen Landesamtes für Naturschutz, Umwelt und Geologie

Einleitung

Grundwasser ist nach dem Wasserhaushaltsgesetz (WHG 2009) das unterirdische Wasser, welches in unmittelbarer Berührung mit dem Boden oder dem Untergrund (Gesteinen) steht.

Hessen zeichnet sich durch eine große Vielfalt an Locker- und Festgesteinen aus. Die unterschiedliche Zusammensetzung dieser Gesteine spiegelt sich in der Beschaffenheit des Grundwassers wider. Hieraus resultieren unterschiedliche Grundwassertypen. Die Art der Landnutzung, z. B. durch Landwirtschaft oder Siedlungen, kann einen Einfluss auf die Beschaffenheit des Grundwassers haben. Das Grundwasser ist nachhaltig zu bewirtschaften, insbesondere mit dem Ziel bestehende und künftige Nutzungsmöglichkeiten für die öffentliche Wasserversorgung (Daseinsvorsorge) zu erhalten oder zu schaffen.

Eine strenge Überwachung sorgt dafür, dass das von den Wasserwerken ins öffentliche Netz eingespeiste Wasser von gleichbleibend hoher Qualität ist. Das Wasser erfüllt dabei die gesetzlichen Vorgaben der Trinkwasserverordnung (TrinkwV). Das Trinkwasser muss danach so beschaffen sein, dass durch seinen Genuss oder Gebrauch eine Schädigung der menschlichen Gesundheit auszuschließen ist.

Das Grundwasser verdankt seine in der Grundwasserverordnung geforderte Reinheit überwiegend den schützenden Deckschichten. Deshalb gilt es im Vergleich zu oberirdischen Gewässern allgemein als gut geschützt gegenüber Verunreinigungen. Doch Reinigungs- und Rückhaltevermögen der überlagernden Deckschichten können stark variieren. Bei ungünstigen Standortgegebenheiten kann daher auch das Grundwasser anfällig gegenüber Verschmutzungen sein.

Ist Grundwasser einmal verschmutzt, muss es mit meist großem technischen und finanziellen Aufwand saniert werden. Solche Maßnahmen benötigen überwiegend längere Zeiträume. Daher kommt dem vorbeugenden Grundwasserschutz eine sehr große Bedeutung zu. Die systematische und flächendeckende Erfassung und Auswertung der Grundwasserbeschaffenheit ist eine unverzichtbare Voraussetzung für einen erfolgreichen Grundwasserschutz. Wenn der vorbeugende Grundwasserschutz nicht ausreichen sollte, können Veränderungen der Grundwasserbeschaffenheit frühzeitig erkannt und entsprechende Maßnahmen eingeleitet werden.

Zur Überwachung der Grundwasserbeschaffenheit wird in Hessen seit dem Jahr 1984 ein Grundwasser-Messnetz betrieben. Dieses inzwischen auf etwa 400 Messstellen angewachsene Messnetz des Landesgrundwasserdienstes (LGD) spiegelt überwiegend die natürliche Grundwasserbeschaffenheit der unterschiedlichen hydrogeologischen Räume von Hessen wider. Zudem sind die Betreiber der Wassergewinnungsanlagen seit dem Jahr 1991 auf Grundlage der Rohwasseruntersuchungsverordnung (RUV 1991) gehalten, mindestens einmal im Jahr eine Analyse des geförderten Rohwassers an insgesamt etwa 4800 Messstellen vornehmen zu lassen. Beide Messnetze liefern zusammen einen umfangreichen Datenpool zur Grundwasserbeschaffenheit, welcher vom Hessischen Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie (HLNUG) zentral gesammelt und bewertet wird. Dieser Datenpool ist die Grundlage für den hier vorliegenden Bericht. Mit dem erst 2022 überarbeiteten Fachinformationssystem Grund- und Trinkwasserschutz Hessen (GruSchu) werden die Daten für die Öffentlichkeit bereitgestellt
https://gruschu.hessen.de/

Ergänzend zu den Inhalten der Grundwasserbeschaffenheitsberichte 2012 und 2017 erfolgt in dem vorliegenden Bericht auch eine hessenweite Betrachtung der per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS). Die regional auftretende Belastung des Grundwassers mit Dikegulac räumt diesem Thema ebenfalls einen gebührenden Platz ein.

2 Allgemeines zum Grundwasserhaushalt Hessens

2.1 Wasserkreislauf und Wasserhaushaltsgrößen

Rund 70 % der Erdoberfläche sind mit Wasser bedeckt. Jedoch ist nur etwa 2,5 % der globalen Wasserressource Süßwasser, wobei hiervon wiederum rund 69 % in Schnee und Eis gebunden und vor allem an den Polen vorhanden ist (Galler 1999). Grundwasser ist vor diesem Hintergrund eine wertvolle Süßwasserressource, deren weitgehend uneingeschränkte Nutzung in Hessen keine Selbstverständlichkeit ist. Das hessische Trinkwasser stammt fast ausschließlich aus dem Grundwasser.

Ein großer Anteil des auf die Erde fallenden Niederschlags gelangt durch verschiedene Verdunstungsprozesse (Transpiration, Evaporation, Interzeption), die am Boden, an bzw. durch Pflanzen oder über Wasserflächen stattfinden, direkt wieder in die Atmosphäre (Abb. 1). Die nicht verdunsteten Niederschlagsanteile (Gesamtabfluss) gelangen teils als Direktabfluss (Summe aus Oberflächenabfluss und oberflächennahem Zwischenabfluss) mit einer geringen zeitlichen Verzögerung in die Oberflächengewässer. Der restliche Teil versickert und gelangt nach einer Passage durch die ungesättigte Gesteinszone mit einer deutlichen zeitlichen Verzögerung in den Grundwasserraum.

Auf der Grundlage korrigierter Niederschlagsdaten des Deutschen Wetterdienstes (DWD) fallen in Hessen im 30-jährigen Mittel (1971–2000) rund Niederschlag pro Jahr. Durch die topographische Struktur des Landes mit Mittelgebirgen und Ebenen ist die Niederschlagsverteilung räumlich stark gegliedert (Abb. 2a).

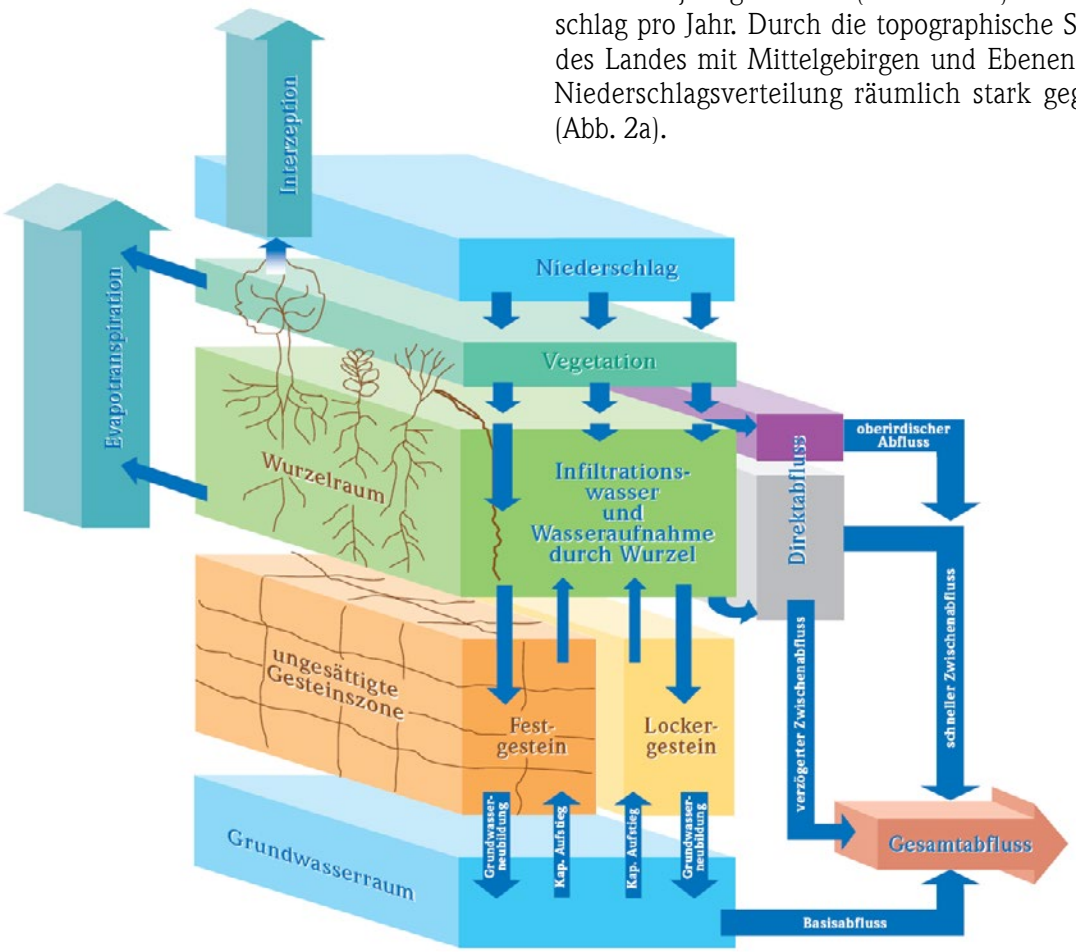


Abb. 1: Der terrestrische Wasserhaushalt (Dörhöfer et al., 2001)

Die größten mittleren jährlichen Niederschlagshöhen werden in den Höhenlagen der Mittelgebirge gemessen, während sich die Niederungen als relativ niederschlagsarm erweisen. Im Landesmittel verdunsten rund 70 % des gefallenen Niederschlags (reale Verdunstung: 589 mm/a), die verbleibenden 30 % sind als Gesamtabfluss (256 mm/a) an den verschiedenen Abflussprozessen beteiligt.

Bei der mit dem Bodenwasserhaushaltsmodell GWN-BW (KLIWA 2017) ermittelten Verteilung der realen Verdunstung (Abb. 2b) fällt auf, dass diese in nicht bewaldeten Niederungen deutlich geringer als in den bewaldeten Hochlagen der Mittelgebirge ist. Das liegt daran, dass in den Niederungen die Wasserverfügbarkeit für Verdunstungsprozesse geringer und der Verdunstungsanspruch bei Wäldern am höchsten ist. Mit abnehmendem Bodenwassergehalt nimmt die reale Verdunstung ab bzw. ab einem kritischen Bodenwassergehalt findet diese nicht mehr statt. Die räumliche Verteilung des Gesamtabflusses (Abb. 2c) resultiert aus der Überlagerung der Verteilungsmuster des Niederschlags und der realen Verdunstung. Der Einfluss von Orographie und Landnutzung ist deutlich zu erkennen. Vom Gesamtabfluss in Höhe von 256 mm/a entfallen 155 mm/a auf den Direktabfluss und 102 mm/a auf die Grundwasserneubildung aus dem Niederschlag, d. h. nur 12 % des Niederschlags werden zu Grundwasser.

Da mit zunehmender Reliefenergie die schnellen Abflusskomponenten (Oberflächen- und Zwischenabfluss) zunehmen, ist das Verteilungsmuster des Direktabflusses (Abb. 2d) erwartungsgemäß am stärksten durch die topographische Gliederung Hessens geprägt. Der Direktabfluss ist in den reliefierten Mittelgebirgsregionen am höchsten und in den reliefarmen Niederungen am niedrigsten. Im Hessischen Ried und der Untermain-Ebene findet mit Ausnahme der versiegelten Flächen (Siedlungsflächen) kein nennenswerter Direktabfluss statt. Hier entspricht der Gesamtabfluss im Wesentlichen der aus Niederschlag gebildeten Grundwasserneubildung.

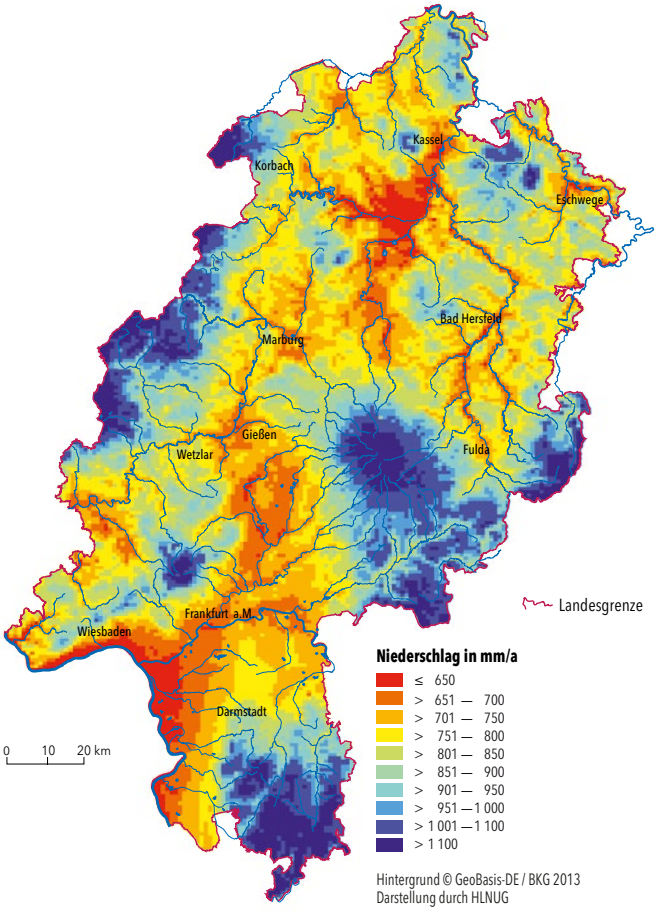


Abb. 2a: Korrigierter Niederschlag (30-jähriges Mittel 1971–2000)

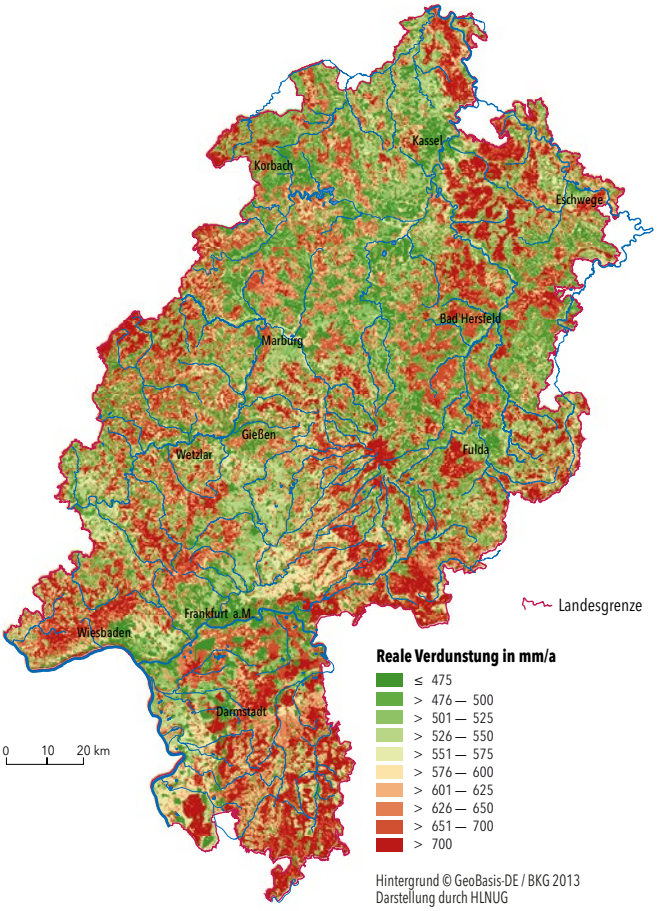


Abb. 2b: Reale Verdunstung (30-jähriges Mittel 1971–2000)

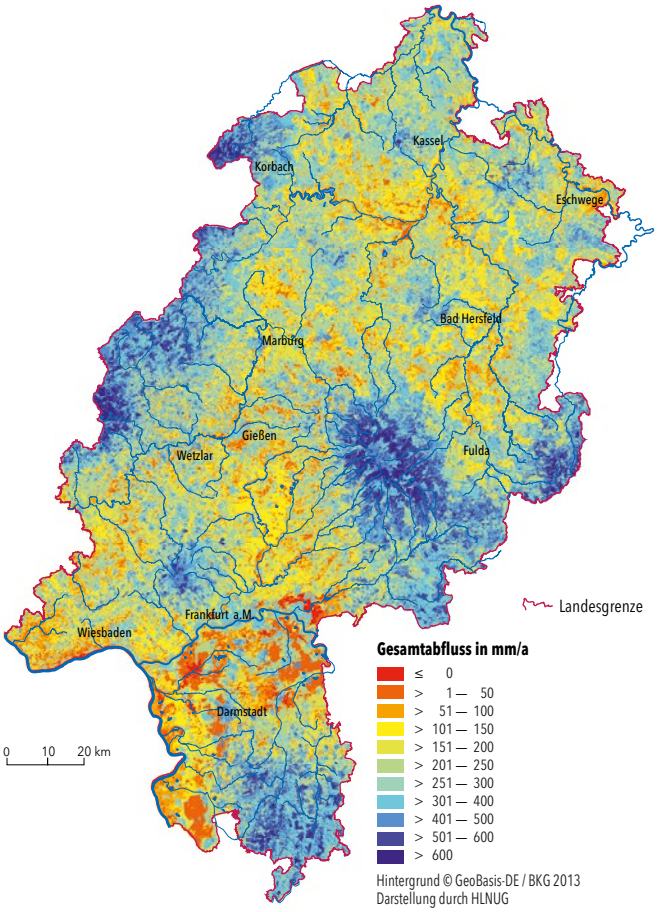


Abb. 2c: Gesamtabfluss (30-jähriges Mittel 1971–2000)

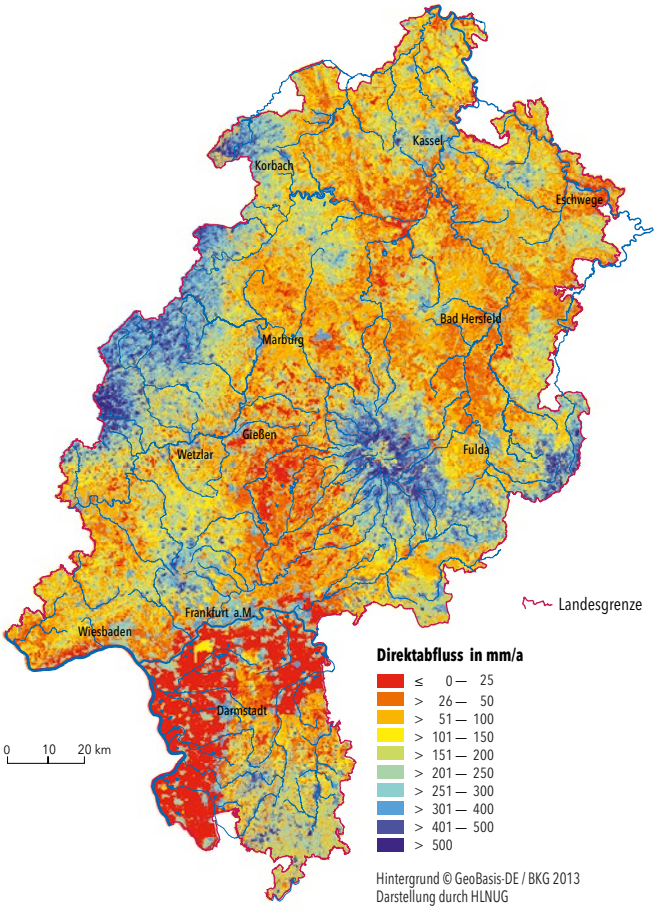


Abb. 2d: Direktabfluss (30-jähriges Mittel 1971–2000)

2.2 Grundwasserneubildung

Unter Grundwasserneubildung wird laut DIN 4049-3 der Zufluss von in den Boden infiltriertem Wasser zum Grundwasser verstanden. Die Grundwasserneubildung ist ein Maß für die natürliche Regenerationsfähigkeit der Grundwasserressource und deshalb eine wichtige hydrogeologische Kenngröße für die Beurteilung des mengenmäßigen Grundwasserzustands. Da in Hessen das Trinkwasser fast ausschließlich aus dem Grundwasser gewonnen wird, sind regional differenzierte Kenntnisse der Grundwasserneubildung besonders wichtig.

Die Grundwasserneubildung hat nicht nur einen Einfluss auf den mengenmäßigen Zustand, sondern auch auf die Beschaffenheit des Grundwassers. Die Menge an Wasser, die durch die Bodenpassage und die Gesteine in das Grundwasser gelangt, kann Einfluss auf die Konzentration von Stoffen im Grundwasser haben. Einerseits ist mit einer höheren Grundwasserneubildung ein verstärktes Auswaschen von Stoffen möglich, andererseits kann es durch eine erhöhte Grundwasserneubildung auch zu Verdünnungseffekten im Grundwasser kommen.

Als ein Teilprozess des terrestrischen Wasserkreislaufs (Kapitel 2.1) ist die Grundwasserneubildung von einer Vielzahl von Einflussgrößen abhängig. Neben den klimatischen Bedingungen (Niederschlag und Verdunstung) wird die Grundwasserneubildung durch die Landnutzung, die Bodenart, den geologischen Aufbau des Untergrunds, die Topographie, den Grundwasserflurabstand und durch die Lage zu oberirdischen Gewässern beeinflusst. Neben der Niederschlagsversickerung kann die Versickerung aus oberirdischen Gewässern zur Grundwasserneubildung beitragen. Zudem kann der unterirdische Zustrom aus Nachbargebieten das Grundwasserdargebot erhöhen.

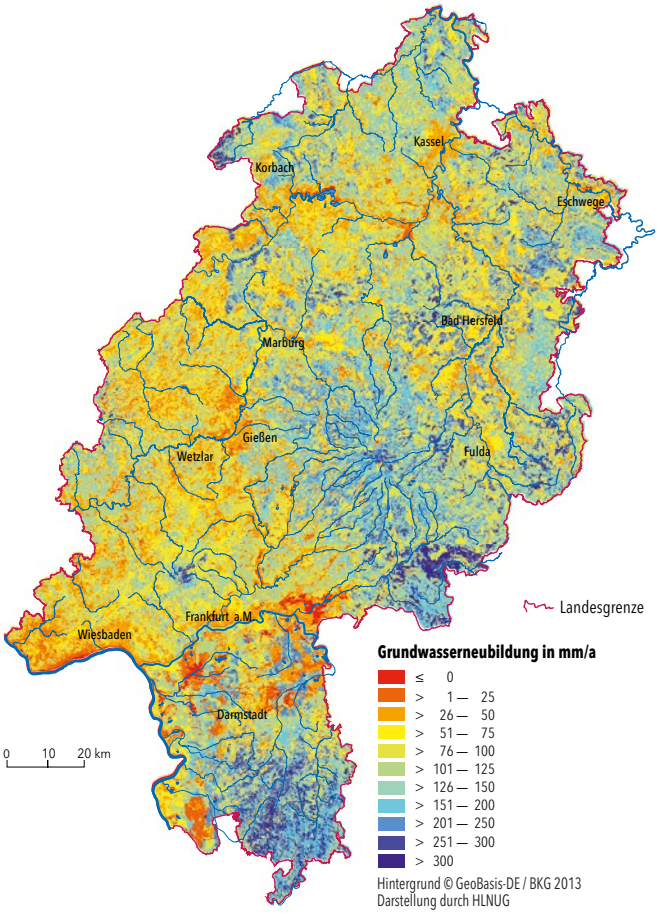


Abb. 2e: Grundwasserneubildung aus Niederschlag (30-jähriges Mittel 1971–2000)

In Hessen findet die Grundwasserneubildung überwiegend während des Winterhalbjahres statt, wenn die Verdunstung sowie der Wasserverbrauch durch die Vegetation gering sind und deshalb der Niederschlag größtenteils versickern kann.

Die mittlere jährliche Grundwasserneubildung aus Niederschlag ist für die Referenzperiode 1971–2000 in Abbildung 2e als Übersichtskarte dargestellt. Aufgrund der vielen Einflussgrößen ist die Grundwasserneubildung durch ein sehr heterogenes Verteilungsmuster gekennzeichnet. Der Einfluss der Niederschlagsmenge ist deutlich zu erkennen. Regional und lokal treten allerdings andere Einflussgrößen in den Vordergrund. So sind z. B. die niedrigeren Grundwasserneubildungsraten im Rheinischen Schiefergebirge auf die dort anzutreffenden geringen hydraulischen Durchlässigkeiten und Speicherkapazitäten des Gesteinsuntergrundes zurückzuführen.

Umgerechnet auf die Fläche Hessens werden im langjährigen Mittel (1971–2000) jährlich rund 2,13 Mrd. m^3 Grundwasser neu gebildet. Demgegenüber werden im Mittel jährlich rund 407 Mio. m^3 Grundwasser entnommen. Der Vergleich zeigt, dass im langjährigen Mittel hessenweit jährlich rund 5-fach mehr Grundwasser neu gebildet als gefördert wird. Allerdings ist die Grundwasserneubildung durch eine ausgeprägte jährliche und periodische Variabilität gekennzeichnet.

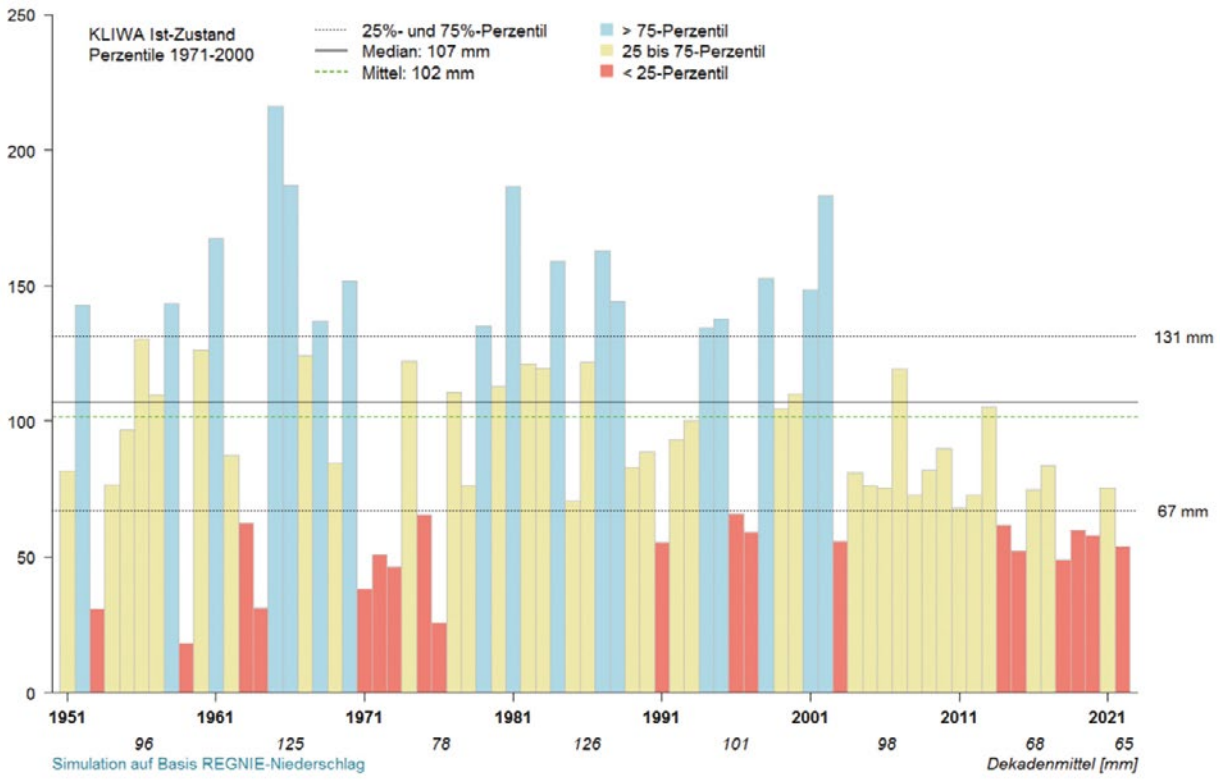


Abb. 3: Entwicklung der Grundwasserneubildung aus Niederschlag (KLIWA 2017, aktualisiert).

In Abbildung 3 ist die Entwicklung der Grundwasserneubildung aus dem Niederschlag von 1951 bis 2022 dargestellt (KLIWA 2017). Die Jahreswerte unterliegen extremen Schwankungen, der Schwankungsbereich beträgt mehr als 200 mm. Für die Grundwasserneubildung ist über den gesamten Betrachtungszeitraum kein einheitlicher Trend erkennbar. Auffällig ist, dass die bis zum Jahr 2003 zu beobachtende extreme jährliche Variabilität ab dem Jahr 2003 deutlich weniger ausgeprägt ist und die jährliche Grundwasserneubildung meist unterhalb des langjährigen Mittelwertes liegt. Ausgeprägte Nassjahre wurden in Hessen seit 2003 nicht mehr beobachtet. Dadurch lag die Grundwasserneubildung in den vergangenen 20 Jahren (2003 bis 2022) 28 % unter dem langjährigen Mittel (1971–2000). Ob diese Abnahme auf den Klimawandel oder die natürliche Klimavariabilität zurückzuführen ist, lässt sich gegenwärtig noch nicht beantworten, weil der Betrachtungszeitraum hierfür noch zu kurz ist.

Während in Hessen bis Ende des Jahrhunderts mit einem weiteren deutlichen Temperaturanstieg zu rechnen ist, wird sich die Summe des mittleren Jahresniederschlags wahrscheinlich kaum ändern. Regionale Klimaprojektionen zeigen aber, dass sich der Jahresgang des Niederschlags verschieben wird. So ist in Zukunft mit einer Zunahme der Winterniederschläge, einem Rückgang der Sommerniederschläge und längeren Trockenperioden im Sommer zu rechnen. Höhere Temperaturen und eine damit verbundene höhere Verdunstung wirken in Richtung abnehmender Grundwasserneubildung. Da die Grundwasserneubildung überwiegend im Winterhalbjahr stattfindet, würde sich eine Zunahme der Winterniederschläge positiv auf die Grundwasserneubildung auswirken. Aufgrund dieser gegenläufigen Entwicklungen ist eine eindeutige Richtungsaussage für die Zukunft bislang nicht möglich. Es ist unklar, inwieweit eine Zunahme der Winterniederschläge die Wirkung der Erwärmung (Verdunstung) auf die Grundwasserneubildung kompensieren wird. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass bei feuchteren Wintern und trockeneren Sommern die Grundwasserneubildung und die Grundwasserstände gegenüber heute größeren saisonalen Schwankungen unterliegen werden.

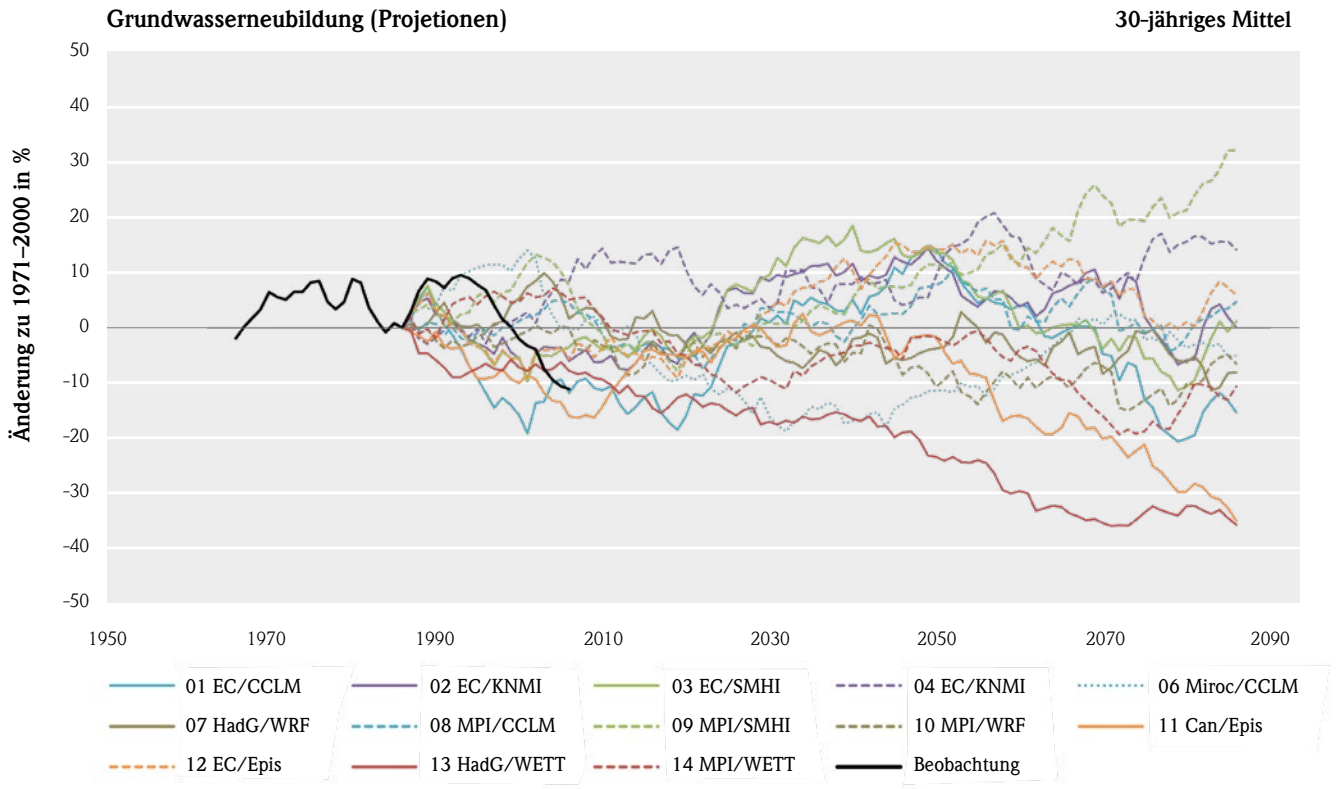


Abb. 4: Projizierte Entwicklung der Grundwasserneubildung aus Niederschlag (KLIWA-Ensemble)

In Abbildung 4 sind die auf dem sogenannten KLIWA-Ensemble beruhenden möglichen Entwicklungspfade der Grundwasserneubildung für Hessen dargestellt. Die Projektionsergebnisse zeigen für die Grundwasserneubildung keinen eindeutigen Entwicklungstrend. Es gibt Projektionen mit Zu- und Abnahmen der Grundwasserneubildung.

Aufgrund der (natürlichen) dekadischen Variabilität zeigen die meisten Entwicklungspfade einen stark schwankenden Verlauf. Die aufgrund der betrachteten Projektionen erwartete Schwankungsbreite der Grundwasserneubildung liegt bis Mitte des Jahrhunderts in der Größenordnung der bereits in der Vergangenheit beobachteten Schwankungen. Gegen Ende des Jahrhunderts nimmt die Bandbreite der Projektionsergebnisse und damit die Unsicherheit deutlich zu. Für die nahe Zukunft (2021–2050) liegt die Bandbreite zwischen -16,5 und +15,2 %, die mittlere Änderung liegt bei +0,4 %. Für die ferne Zukunft (2071–2100) liegt die Bandbreite zwischen -35,6 und +32,1 %, die mittlere Änderung liegt bei -4,5 %.

Der Mittelwert der stark variierenden Projektionsergebnisse zur Grundwasserneubildung erscheint für die nahe und ferne Zukunft moderat auszufallen. Es ist allerdings wahrscheinlich, dass das Auftreten einzelner Trockenjahre oder Trockenperioden, wie in den Jahren 2018–2020, in Zukunft häufiger und extremer wird. Deshalb sind die Änderungssignale der 30-jährigen Mittel nur begrenzt aussagekräftig. Da die Eintrittswahrscheinlichkeit aller Projektionen gleich groß ist, sind auch die extremen Projektionen als realistische Entwicklungspfade anzusehen. Insbesondere aus Gründen der Vorsorge (Sicherstellung der Trinkwasserversorgung) sollte man sich auf die Worst-Case-Szenarien einstellen. Die Realität hat in den Jahren 2018–2020 gezeigt, welche Extreme es schon heute geben kann.

2.3 Grundwasserleiter

Grundwasser wird nach der DIN 4049 als unterirdisches Wasser definiert, das die Hohlräume der Erdrinde zusammenhängend ausfüllt und dessen Bewegung ausschließlich oder nahezu ausschließlich durch die Schwerkraft und den durch die Bewegung selbst ausgelösten Reibungskräften bestimmt wird. Man unterscheidet Poren-, Kluft- und Karstgrundwasserleiter.

In Nord- und Mittelhessen überwiegen Kluftgrundwasserleitersysteme, wie z. B. im Rheinischen Schiefergebirge, im Vogelsberg und im Fulda-Werra-Bergland. In Südhessen sind neben Kluftgrundwasserleitersystemen (z. B. im Odenwald, im Spessart und im Taunus) auch großflächige Porengrundwasserleitersysteme vorhanden, z. B. im Hessischen Ried und in der Untermainebene.

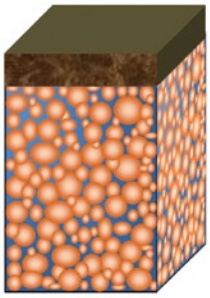


Abb. 5a: Porengrundwasserleiter

Porengrundwasserleiter sind nach DIN 4049-3 Grundwasserleiter im Locker- oder Festgestein, dessen durchflusswirksamer Hohlraum von Poren gebildet wird. Sie bestehen in Hessen zumeist aus locker gelagerten Sanden und Kiesen und bilden häufig ergiebige Grundwasserspeicher.

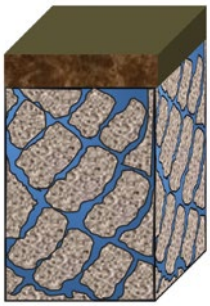


Abb. 5b: Kluftgrundwasserleiter

Kluftgrundwasserleiter sind Festgesteine, deren durchflusswirksamer Hohlraumanteil aus Klüften und anderen Trennfugen gebildet wird (DIN 4049-3). Das Wasser fließt durch die mehr oder weniger weiten Klüfte. In der Regel weisen Kluftgrundwasserleiter gegenüber Porengrundwasserleitern eine geringere Speicherfähigkeit auf.

Abb. 5c: Karstgrundwasserleiter

Karstgrundwasserleiter sind Festgesteine, in denen Klüfte aufgrund von chemischen Lösungsvorgängen zu größeren, unterirdischen Hohlräumen aufgeweitet wurden. Sie sind typisch für wasserlösliche Gesteine wie Kalke, Dolomite und Gips/Anhydrit.

2.4 Hydrogeologische Teilräume

Nach den Kriterien Durchlässigkeit, geochemischer Gesteinstyp, Hohlraumart, Gesteinsart und Verfestigung wurden in Deutschland durch die Staatlichen Geologischen Dienste (SGD) hydrogeologische Großräume, Räume und Teilräume abgegrenzt.

Die hessische Landesfläche hat Anteile an fünf hydrogeologischen Großräumen, neun hydrogeologischen Räumen und 25 hydrogeologischen Teilräumen (Abb. 6). Die hydrogeologischen Abgrenzungen zu den unterschiedlichen hydrogeologischen Räumen beziehen sich dabei überwiegend auf die Eigenschaften bzw. die Beschaffenheit des oberen Grundwasserleiters. Fritsche et al. (2003) liefert hierzu eine umfassende Beschreibung der hydrogeologischen Teilräume in Hessen.

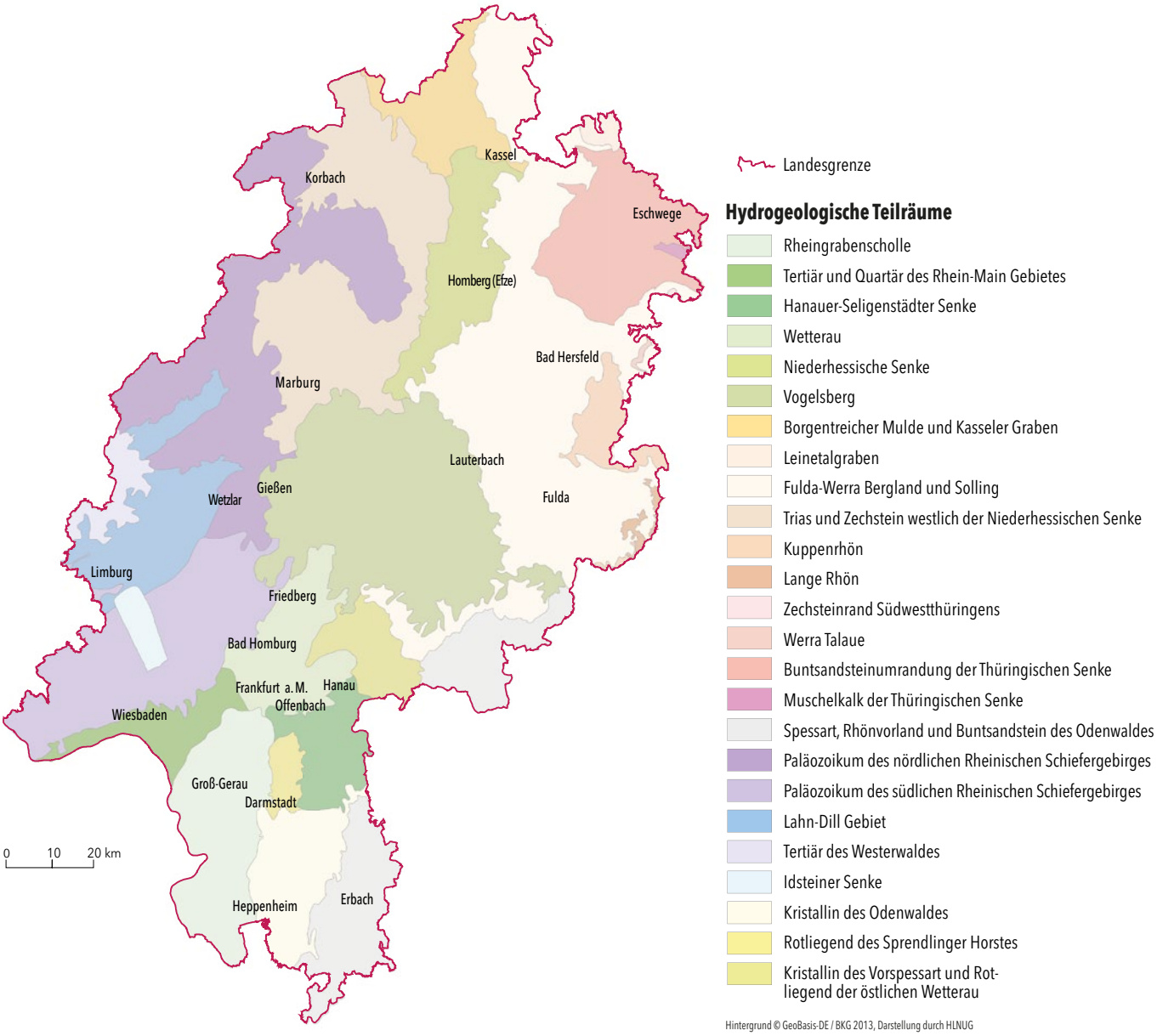


Abb. 6: Hydrogeologische Teilräume in Hessen (Fritsche et al. 2003)

3 Grundwasserbeschaffenheit in Hessen

3.1 Landnutzung

Die Landnutzung beeinflusst auf vielfältige Weise die Umwelt. Sie wirkt auf die Böden, den Wasserhaushalt (z. B. Höhe der Grundwasserneubildung), den oberflächennahen Abfluss, die Erosion sowie die Beschaffenheit von Gewässern. Neben direkten Umweltauswirkungen bestehen durch klimatische Einflüsse auch Wirkungen auf andere Umweltkompartimente. Beispielhaft sind hier die spürbaren Auswirkungen genannt, die urbane Räume oder Waldgebiete auf die Lufttemperatur und Luftfeuchte haben.

Knapp die Hälfte der hessischen Landesfläche wird landwirtschaftlich genutzt (rund 45 %). Der Waldanteil ist mit knapp 43 % der Landesfläche nur unwesentlich kleiner. Gebiete mit hohen Waldanteilen sind die Mittelgebirgslandschaften wie Odenwald, Spessart, Taunus, das nördliche hessische Schiefergebirge sowie das Weserbergland. Für Hessen wird eine Ackerfläche von nahezu 6 000 km² ausgewiesen. Die Grünlandfläche beläuft sich auf ca. 3 500 km². Innerhalb der Gewässereinzugsgebiete variieren die einzelnen Flächennutzungen. Generell ist für das Wesereinzugsgebiet eine stärkere ländliche Ausrichtung der Flächen als im Rheineinzugsgebiet (z. B. Ballungsraum Rhein-Main) zu ermitteln. Die Siedlungs- und Verkehrsfläche beträgt im landesweiten Durchschnitt knapp 12 %, wobei in den Ballungsräumen (z. B. Rhein-Main-Gebiet) der Anteil an Siedlungs- und Verkehrsflächen erheblich größer ist.

In den klimatisch besonders begünstigten Regionen Hessens (z. B. Rheingau, Bergstraße) gibt es Sonderkulturen wie den Weinbau. Im Hessischen Ried werden verstärkt Marktfrüchte wie z. B. Spargel, Erdbeeren und Salat angebaut. In Mittel- und Nordhessen sind Ackerland und Grünlandnutzung die vorherrschende Nutzungsform. Die Wetterau zeichnet sich mit ihren mächtigen Lößstandorten als guter Ackerbaustandort aus. In den südhessischen (z. B. Odenwald), nordwesthessischen (z. B. Waldeck-Frankenberg, Lahn-Dill-Gebiet) sowie osthessischen Mittelgebirgslagen (z. B. Werra-Meißner-Kreis, Schwalm-Eder-Gebiet) sind in der Regel für die landwirtschaftliche Produktion weniger ertragsfähige Räume anzutreffen (Abb. 7).

Insgesamt ist die Landnutzung eine wesentliche Grundlage zur Abschätzung des Gefährdungspotenzials für das Grundwasser. Die Art und Intensität der jeweiligen Landnutzung können wichtige Hinweise auf mögliche Belastungen und Risiken für das Grundwasser geben. Diese Risikoabschätzung kann auf Grundlage von leicht zugänglichen Daten (topografische Daten, Bevölkerungs- und Agrarstatistik u. a.) durchgeführt werden.

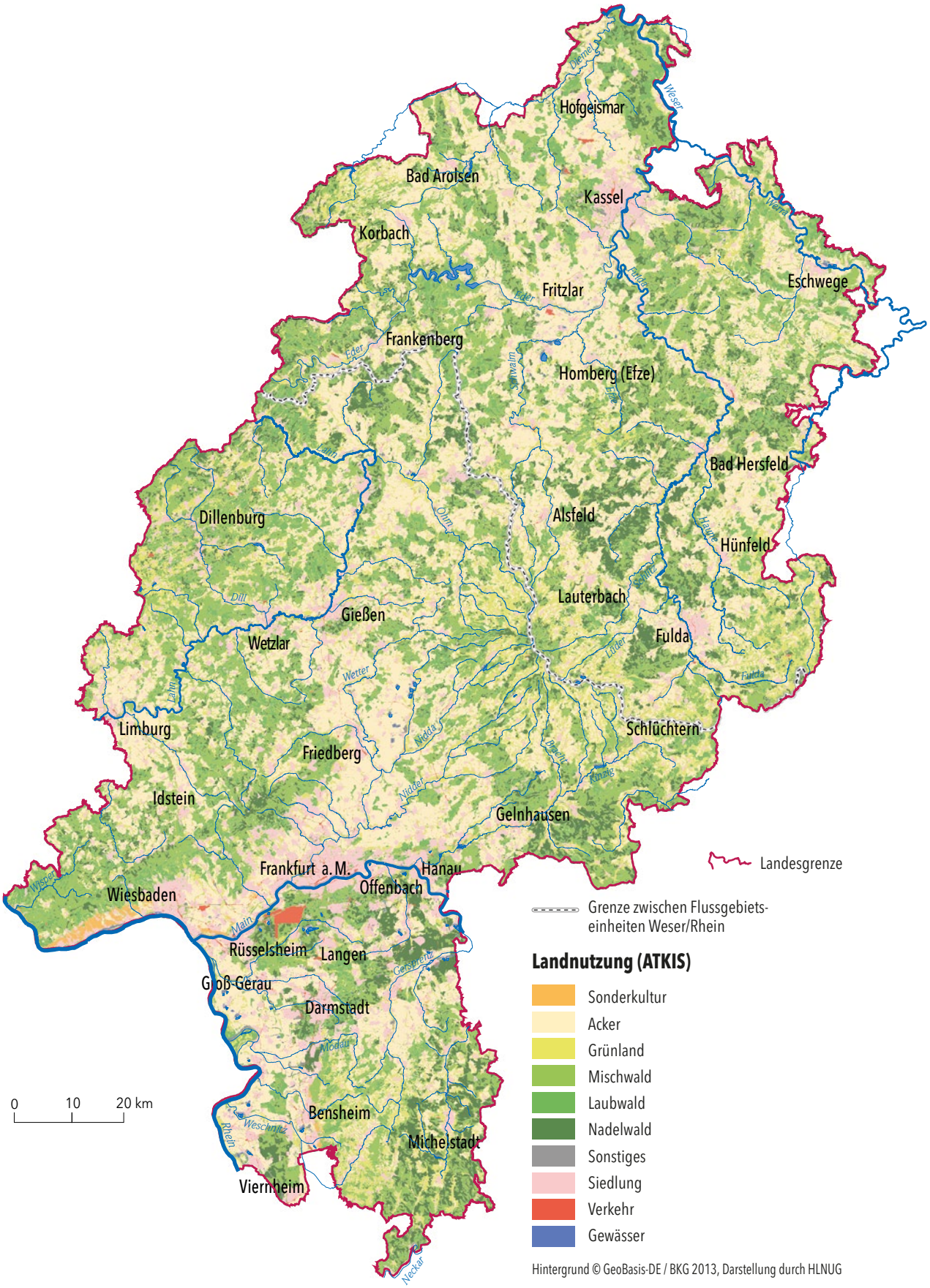


Abb. 7: Flächennutzung in Hessen (Stand August 2018)

3.2 Trinkwasser- und Heilquellenschutzgebiete

In Hessen werden Trinkwasser- und Heilquellenschutzgebiete ausgewiesen, in denen bestimmte Handlungen und Nutzungen verboten bzw. eingeschränkt sind. Ein Wasserschutzgebiet umfasst grundsätzlich das gesamte Einzugsgebiet einer Wassergewinnungsanlage.

1 640 Trinkwasserschutzgebiete und 25 Heilquellenschutzgebiete sind derzeit ausgewiesen (Abb. 8). Weitere 233 Trinkwasserschutzgebiete und 7 Heilquellenschutzgebiete befinden sich im Verfahren zur Ausweisung. Daraus ergibt sich eine Schutzgebietsfläche von rund 40 % (8.258 km^2) der Landesfläche (Stand 01.07.2022).

3.2.1 Trinkwasserschutzgebiete

Die Festsetzung von Trinkwasserschutzgebieten mit der jeweiligen Wasserschutzgebietsverordnung stellt ein klassisches Instrument des vorbeugenden Grundwasserschutzes in den Einzugsgebieten der öffentlichen Wasserversorgung dar. Die Wasserschutzgebietsverordnungen beinhalten u. a. Ver- und Gebote in den einzelnen Schutzzonen der Trinkwasserschutzgebiete, in denen bestimmte Handlungen und Nutzungen verboten bzw. eingeschränkt sind. Hierdurch kann z. B. die Ausbringung von Stickstoff und Pflanzenschutzmitteln in den landwirtschaftlichen Nutzflächen geregelt und dadurch der Eintrag in das Grundwasser verhindert oder minimiert werden. Das DVGW-Regelwerk – Arbeitsblatt W 101 (A) (DVGW 2021) zeigt Kriterien dafür, wie und mit welcher Zoneneinteilung und mit welchen Schutzanordnungen dies erreicht werden kann. Im HLNUG erfolgt die zentrale Erfassung und Darstellung der festgesetzten und im Verfahren befindlichen Wasserschutzgebiete in enger Zusammenarbeit mit den Regierungspräsidien.

Ein Trinkwasserschutzgebiet umfasst grundsätzlich das gesamte Einzugsgebiet einer Wassergewinnungsanlage. Da die Gefahr schädigender Einflüsse mit der Annäherung an den Fassungsbereich zunimmt, werden in der Regel drei Zonen (I, II und III) unterschieden, in denen die Schutzanforderungen zum Fassungsbereich (Zone I) hin ansteigen.

Zone I (Fassungsbereich)

Die Zone I im unmittelbaren Nahbereich der Wassergewinnungsanlage soll gewährleisten, dass das Grundwasser in diesem Bereich vor jeglichen Verunreinigungen und Beeinträchtigungen geschützt ist. Die Zone I ist daher durch eine Einzäunung vor unbefugtem Betreten zu sichern. Nach dem DVGW-Arbeitsblatt W 101 (A) soll die Ausdehnung der Zone I in der Regel bei Brunnen allseits mindestens 10 m und bei Quellfassungen in Richtung des zuströmenden Grundwassers mindestens 20 m betragen. Eine Flächennutzung, gleich welcher Art, ist in der Zone I nicht zugelassen.

Zone II (Engere Schutzzone)

Die Zone II soll den Schutz des Grundwassers vor Verunreinigungen durch pathogene Mikroorganismen (z. B. Bakterien, Viren, Parasiten und Wurmeier) gewährleisten, die bei geringer Fließdauer und –strecke zu der Wassergewinnungsanlage gefährlich sind. Daher soll die Zone II den Bereich der Umgebung der Wassergewinnungsanlage abdecken, in dem das Grundwasser 50 Tage oder weniger bis zum Erreichen der Fassung benötigt. Nach dem DVGW-Arbeitsblatt W 101 (A) sollte für die Bestimmung der 50-Tage-Linie zunächst die Abstandsgeschwindigkeit des Grundwassers ermittelt werden.

Zone III (Weitere Schutzzone)

Die Zone III soll den Schutz vor weitreichenden Beeinträchtigungen, insbesondere vor nicht oder nur schwer abbaubaren chemischen oder radioaktiven Verunreinigungen gewährleisten. In der Regel umfasst die Zone III das gesamte unterirdische Einzugsgebiet der Wassergewinnungsanlage.

Einen Anhalt zur Bestimmung der Größe des benötigten Einzugsgebiets lässt sich aus der maximal genehmigten jährlichen Entnahmerate und aus der für das Gebiet anzunehmenden mittleren Grundwasserneubildungsrate ableiten. Dabei ist zu berücksichtigen, dass das im Einzugsgebiet neugebildete Grundwasser nicht zu 100 % der Wassergewinnungsanlage zuströmt. Durch diese Ableitung lässt sich die benötigte minimale Größe eines Trinkwasserschutzgebiets abschätzen.

Die tatsächliche Größe des Wasserschutzgebiets bzw. des Einzugsgebiets der Wassergewinnungsanlage wird jedoch primär durch die Fließrichtung des die Wassergewinnungsanlage anströmenden Grundwassers bestimmt.

Die Zone III kann in eine Zone IIIA und eine Zone IIIB aufgeteilt werden.

Nitratklassen

Die in Hessen zur Trinkwassernutzung geförderten Grundwässer haben zu einem Teil erhöhte Nitratkonzentrationen. Nach der Trinkwasserverordnung liegt der Grenzwert für Nitrat im Trinkwasser bei 50 mg/l. Wasser, das den Grenzwert überschreitet, darf nicht als Trinkwasser genutzt werden. Um einen Anstieg der Nitratkonzentrationen im Trinkwasser zu verhindern bzw. eine Trendumkehr zu erreichen, sind in den entsprechenden Wasserschutzgebieten Maßnahmen umzusetzen. Die Art der Maßnahmen hängt auch von der Höhe der Nitratkonzentrationen ab. Dabei werden drei Klassen unterschieden:

Klasse A:
Wasserschutzgebiete mit Nitratkonzentrationen im Rohwasser der zu schützenden Wassergewinnungsanlagen kleiner 15 mg/l

Klasse B:
Wasserschutzgebiete mit Nitratkonzentrationen im Rohwasser der zu schützenden Wassergewinnungsanlage von 15 bis 25 mg/l

Klasse C:
Wasserschutzgebiete mit Nitratkonzentrationen im Rohwasser der zu schützenden Wassergewinnungsanlage von größer 25 mg/l

Entsprechend der Einstufung gelten mehr oder weniger strenge Auflagen für die landwirtschaftliche Landnutzung. In der überwiegenden Zahl der Wasserschutzgebiete, die zur Klasse C gehören, gehen der Wasserversorger und die im Wasserschutzgebiet wirtschaftenden Landwirte eine Kooperation ein, mit dem Ziel einer grundwasserschonenden Landbewirtschaftung.

3.2.2 Heilquellenschutzgebiete

Heilquellenschutzgebiete sollen den quantitativen und qualitativen Schutz der Heilquellen mit ihren erschlossenen oder natürlich zutage tretenden Grundwässern sicherstellen.

Der quantitative Schutz soll gewährleisten, dass die Schüttung oder Ergiebigkeit nicht gemindert oder der individuelle Charakter der Heilquelle nicht verändert wird. Dabei wird je nach Tiefe der Eingriffe in den Untergrund und nach dem Ausmaß der anthropogen verursachten Veränderung der Oberfläche oder Druckfläche des sonstigen Grundwassers zwischen Zone B (Äußere Zone) und Zone A (Innere Zone) unterschieden. Nach den LAWA-Richtlinien für Heilquellenschutzgebiete (LAWA 1998) sind für alle Heilquellenschutzgebiete beide quantitativen Schutzzonen auszuweisen.

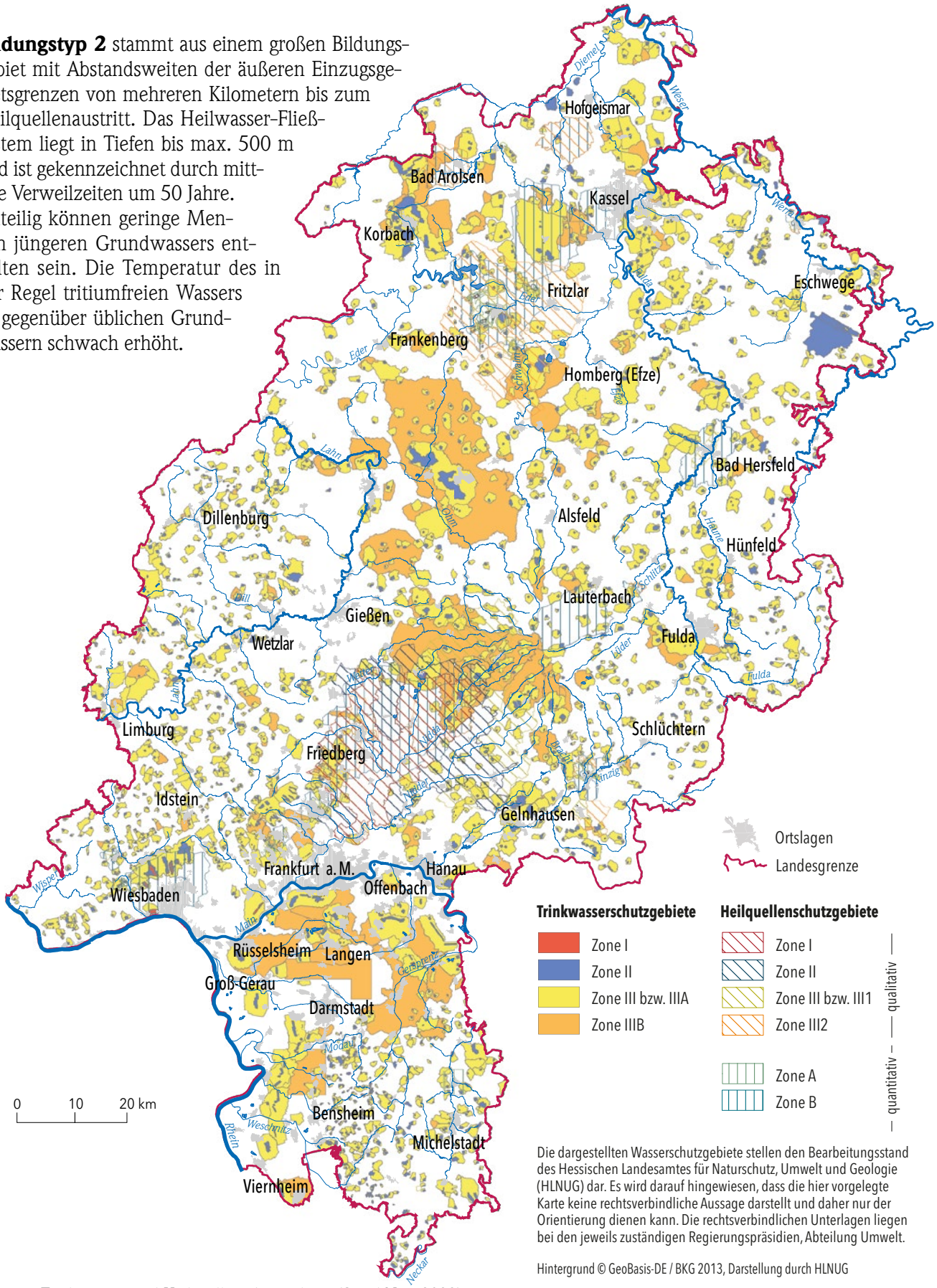
Der qualitative Schutz soll eine chemische und hygienische Verunreinigung der Heilquelle verhindern. Die Schutzzonen unterteilen sich entsprechend der Regelungen für Trinkwasserschutzgebiete in den Fassungsbereich (Zone I), die engere Schutzzone (Zone II) und die weitere Schutzzone (Zone III). Die qualitativen Zonen II und III werden bei Bedarf für ein Heilquellenschutzgebiet, die Zone I wird immer ausgewiesen.

Bildungstypen

Nach den LAWA-Richtlinien für Heilquellenschutzgebiete (LAWA 1998) werden Heilquellen in Abhängigkeit von der Größe des Bildungsgebiets, der Tiefe und der Überdeckung des Heilwasser-Fließsystems, der mittleren Verweilzeit des Heilwassers im Untergrund, dem Nachweis von Tritium und der Temperatur der Heilwässer in drei verschiedene Bildungstypen unterteilt:

Bildungstyp 1 weist ein sehr großes Bildungsgebiet mit Abstandsweiten der äußeren Einzugsgebietsgrenzen über 10 km und einem über 500 m in die Tiefe reichenden Heilwasser-Fließsystem auf. Seine Überdeckung gewährleistet ein von anderen Fließsystemen unbeeinträchtigtes Strömen in den Formationswasserleitern. Die mittlere Verweilzeit im Untergrund beträgt 50 Jahre und mehr. Die Temperaturen der Heilwässer sind im Vergleich zu üblichen Grundwässern deutlich erhöht. Das Wasser ist tritiumfrei.

Bildungstyp 2 stammt aus einem großen Bildungsgebiet mit Abstandsweiten der äußeren Einzugsgebietsgrenzen von mehreren Kilometern bis zum Heilquellenaustritt. Das Heilwasser-Fließsystem liegt in Tiefen bis max. 500 m und ist gekennzeichnet durch mittlere Verweilzeiten um 50 Jahre. Anteilig können geringe Mengen jüngeren Grundwassers enthalten sein. Die Temperatur des in der Regel tritiumfreien Wassers ist gegenüber üblichen Grundwässern schwach erhöht.



Die dargestellten Wasserschutzgebiete stellen den Bearbeitungsstand des Hessischen Landesamtes für Naturschutz, Umwelt und Geologie (HLNUG) dar. Es wird darauf hingewiesen, dass die hier vorgelegte Karte keine rechtsverbindliche Aussage darstellt und daher nur der Orientierung dienen kann. Die rechtsverbindlichen Unterlagen liegen bei den jeweils zuständigen Regierungspräsidien, Abteilung Umwelt.

Hintergrund © GeoBasis-DE / BKG 2013, Darstellung durch HLNUG

Abb. 8: Trinkwasser- und Heilquellenschutzgebiete (Stand Nov. 2022)

Bildungstyp 3 verfügt über ein kleines bis mittelgroßes Bildungsgebiet von einigen 100 Metern um die Austrittsstelle. Sein Fließsystem liegt meist in geringen Tiefen von weniger als 100 m. Der Anteil an jüngerem Grundwasser ist hoch. Bei mittleren Verweilzeiten von maximal 30–50 Jahren ist Tritium vorhanden. Die Temperatur des Heilwassers entspricht weitgehend den ortsüblichen Grundwassertemperaturen.

Zwischen den Bildungstypen kann es Übergänge geben, so dass sich einzelne Heilquellen nicht eindeutig einem Bildungstyp zuordnen lassen. In diesen Fällen sind besondere Aussagen zur Abgrenzung der Schutzzonen und zu den Schutzmaßnahmen zu treffen.

Wie bei den Trinkwasserschutzgebieten erfolgt die zentrale Erfassung und Darstellung der festgesetzten und im Verfahren befindlichen Heilquellenschutzgebiete in Zusammenarbeit mit den Regierungspräsidien im HLNUG.

3.3 Messnetze

Die zur Bewertung der Grundwasserbeschaffenheit herangezogene Datenbasis bezieht sich auf unterschiedliche Messnetze, die trotz ihrer unterschiedlichen Zielvorgaben Bestandteil des landesweiten Grundwassermonitorings sind. Hierbei handelt es sich im Wesentlichen um das Grundwasser-Messnetz des Landesgrundwasserdienstes und um das Rohwasser-Messnetz, das Wassergewinnungsanlagen der öffentlichen Trinkwasserversorgung beinhaltet.

Weitere Messnetze (Abb. 9), die für europäische Belange zusammengestellt wurden, setzen sich aus den Messstellen der beiden vorgenannten Messnetze zusammen (WRRL-, EUA- und EU-Nitrat-Messnetz).

Die Daten all dieser Messprogramme werden im HLNUG in der Grund- und Rohwasserdatenbank Hessen (GruWaH) zusammengeführt und stehen der interessierten Öffentlichkeit im Fachinformationssystem Grund- und Trinkwasserschutz https://gruschu.hessen.de/ zur Recherche zur Verfügung.

3.3.1 Grundwasser-Messnetz des Landesgrundwasserdienstes (LGD)

Um die Qualität und Quantität des Grundwassers zu überwachen, wird durch die Regierungspräsidien und das HLNUG ein landeseigenes, flächendeckendes Grundwasser-Messnetz betrieben. Grundlage für den Landesgrundwasserdienst (LGD) in Hessen sind die Grundwasserrichtlinien für Beobachtung und Auswertung der Grundwasserqualität und -quantität (LAWA 1982, 1987, 1993 und 1995) sowie die daraus resultierende Durchführungsanweisung des Landes Hessen (HMUE 1087).

Die Lage der Messstellen wurde so gewählt, dass sie möglichst naturgemäße und damit weitgehend anthropogen unbeeinflusste Grundwässer erschließen. Die regionale Messstellendichte wird von der Notwendigkeit der Grundwasserüberwachung bei der Gewinnung von Grundwasser bestimmt, daher ist z. B. im für die Grundwassergewinnung wichtigen Hessischen Ried eine höhere Messstellendichte anzutreffen. Weiterhin schließen die Grundwassermessstellen und Quellen räumliche Lücken zwischen den Messstellen der Wasserversorgungsunternehmen (siehe Rohwasser-Messnetz). Das Grundwasser-Messnetz des Landesgrundwasserdienstes für die Grundwasserqualität umfasst etwa 400 Messstellen, davon sind 85 % Grundwassermessstellen und 15 % Quellen.

3.3.2 Rohwasseruntersuchungsverordnung (RUV)

Um die Qualität des zur Trinkwassergewinnung geförderten bzw. gefassten Grundwassers zu überwachen, werden diese vor einer möglichen Aufbereitung als sogenannten Rohwässer untersucht. Grundlage ist die Verordnung über die Untersuchung des Rohwassers von Wasserversorgungsanlagen (RUV) vom 19.05.1991 sowie die Verwaltungsvorschrift zur Durchführung der Rohwasseruntersuchungsverordnung (VV-RUV 1995). Eine Untersuchungspflicht der Wasserversorger besteht, wenn Wasser zur Trinkwassergewinnung genutzt wird oder zu anderen Zwecken Trinkwasserqualität haben muss (z. B. Nahrungs- und Genussmittelherstellung) und deren Gesamtwasserentnahme jährlich mehr als 1 000 m^3 beträgt. In der RUV ist ein Mindestumfang der zu

untersuchenden anorganischen und organischen Parameter festgelegt.

Standardmäßig sind einmal im Jahr Rohwasserproben zu nehmen und zu analysieren. Nitrat ist in der Regel viermal im Jahr zu untersuchen. In begründeten Ausnahmefällen kann mit Zustimmung der zuständigen Behörde vom Umfang der Untersuchungspflicht oder den vorgeschriebenen Abständen zwischen den Untersuchungen abgewichen werden.

Das Rohwasser-Messnetz der RUV umfasst fast 4800 Messstellen, davon sind 60 % Brunnen und 40 % Quellen, Stollen oder Schürfungen. Die Analysenergebnisse des Rohwassers werden an das HLNUG übermittelt und in der und Grund- und Rohwasserdatenbank (GruWaH) erfasst. In den letzten Jahren wurde verstärkt eine Digitalisierung des Datenflusses vorangetrieben. So bietet das HLNUG diverse Import-Schnittstellen zur Datenübertragung der Rohwasserdaten an. Dabei werden die Analysen direkt von den Laboren an das HLNUG weitergeleitet und automatisiert in die GruWaH eingelesen. Die Zuständigkeit der Unteren Wasserbehörden, die Plausibilität und Vollständigkeit der Analysen zu überwachen, bleibt auf diesem Weg erhalten.

3.3.3 Monitoringmessnetz nach der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL)

Ziel der europäischen Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) ist die Erreichung bzw. der Erhalt eines guten mengenmäßigen und chemischen Zustandes des Grundwassers und der oberirdischen Gewässer bis Ende 2027. Für die Umsetzung wurden in Hessen 127 Grundwasserkörper abgegrenzt und aus den bestehenden Messnetzen rund 440 Messstellen ausgewählt, deren Grundwässer in ihrer Beschaffenheit repräsentativ für die jeweiligen Grundwasserkörper sind (WRRL-Monitoring).

Die Messstellendichte richtet sich nach den lokalen Gegebenheiten. In Grundwasserkörpern, die im Sinne der WRRL nicht im „guten chemischen Zustand“ sind, wurden mehrere Messstellen zur Überwachung des qualitativen Grundwasserzustands herangezogen, während in überwiegend anthropogen unbeeinflussten Grundwasserkörpern in der Regel zwei bis drei Messstellen zur Überwachung ausgewählt wurden.

3.3.4 Ausweisungsmessnetz zur Abgrenzung der mit Nitrat belasteten Gebiete nach den Vorgaben der Düngeverordnung

Mit der Verurteilung Deutschlands im Juni 2018 durch den europäischen Gerichtshof wegen Nichtumsetzung bzw. unzureichender Umsetzung der EU-Nitratrichtlinie wurde die Düngeverordnung (DüV 2021) im Jahr 2020 verschärft, um Strafzahlungen zu verhindern.

Für die Abgrenzung der mit Nitrat belasteten Gebiete müssen Messstellen nach den Vorgaben der Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zur Gebietsausweisung (AVV GeA) für das Ausweisungsmessnetz zugrunde gelegt werden. Dieses besteht derzeit aus 120 Messstellen. Eine Verdichtung des Messnetzes wird in den nächsten Jahren erfolgen, so dass ein geostatistisches Regionalisierungsverfahren plausibel angewendet werden kann. Eine einfache Übernahme in das Ausweisungsmessnetz von Messstellen aus den anderen Messnetzen ist nicht oder nur nach Prüfung möglich, da hohe Anforderungen an diese Messstellen gestellt werden.

Nach den Vorgaben der aktuellen DüV und der AVV GeA (2022) muss das Messnetz eine Messnetzdichte von einer Messstelle je 20 km^2 aufweisen. Rechnerisch müssten über Hessen verteilt 1025 Messstellen dem Ausweisungsmessnetz zugeordnet werden. Ein Teil dieser Messstellen soll aus den bestehenden Messnetzen herangezogen werden, nachdem diese überprüft und regeneriert bzw. saniert wurden. Zusätzlich werden neue Messstellen errichtet, um die Anforderungen der AVV GeA zu erfüllen.

Das Ausweisungsmessnetz (Abb. 9) dient dazu, die Nitratbelastung der Grundwässer in Hessen abzubilden. In den mit Nitrat belasteten Gebieten gelten strengere rechtliche Vorgaben zur Anwendung von Düngemitteln nach den Vorgaben der DüV. Eine Überprüfung dieser Nitrat-Kulisse ist mindestens alle vier Jahre vorzunehmen, so dass eine Entwicklung der Belastungssituation schnellstmöglich abgebildet werden kann.

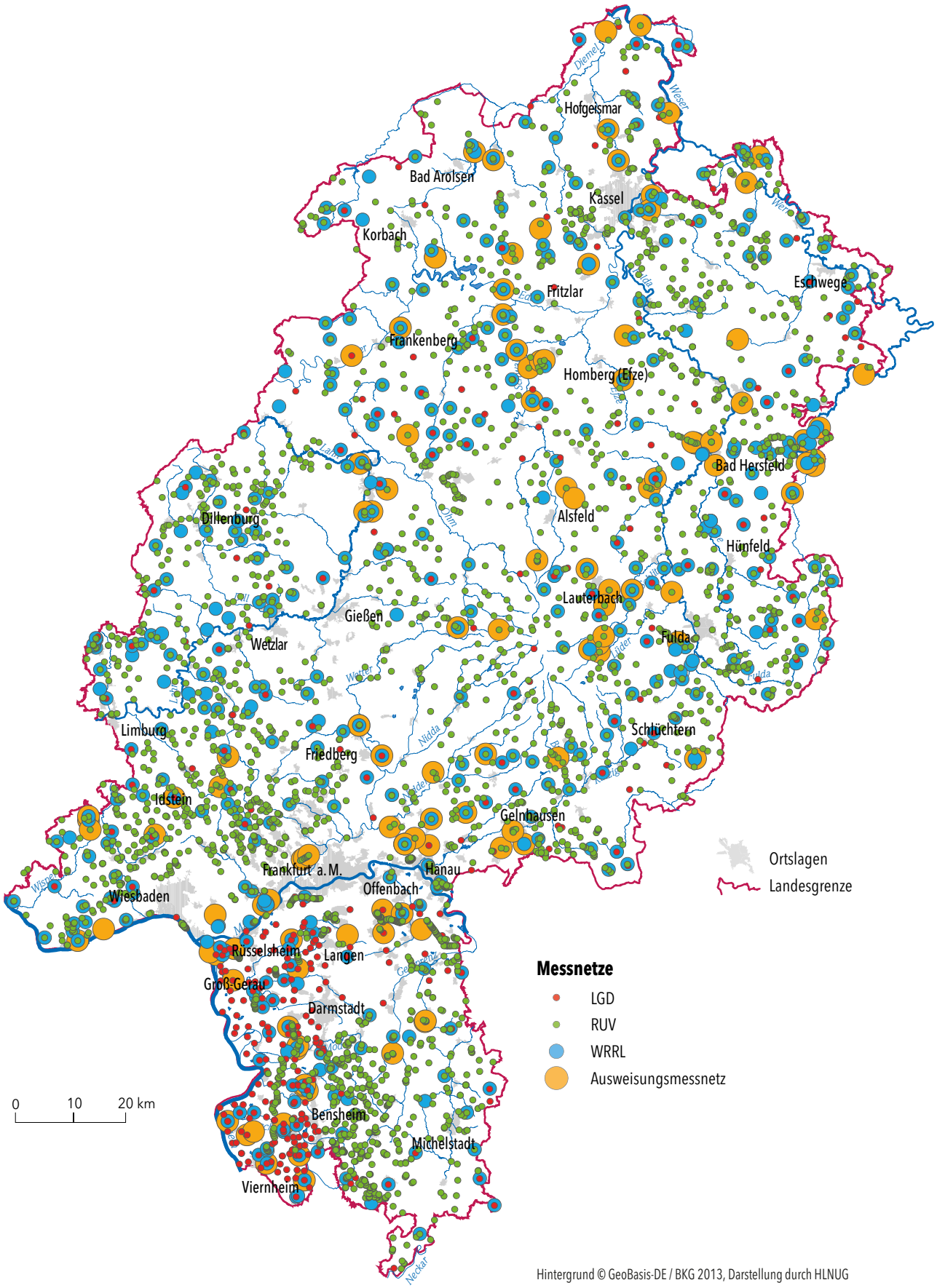


Abb. 9: Darstellung der wichtigsten Grundwasser-Messnetze

3.4 Datenverarbeitung und Bereitstellung

Die regelmäßig erhobenen Grundwasserdaten werden automatisiert oder durch manuelle Eingabe in die hessische Grund- und Rohwasserdatenbank (GruWaH) importiert. Diese zentrale Datenbank des Landes Hessen gewährleistet eine Übersicht über alle relevanten Grundwasseranalysen und auch Grundwasserstände.

Die GruWaH hält Daten zu fast 12 000 hessischen Messstellen aus rund 440 000 Proben bereit. Die Summe der Einzelanalysen in der Datenbank liegt bei knapp 7,7 Millionen (Stand August 2022). Dabei können über 1 700 verschiedene Parameter erfasst werden. Fast 7 Millionen Grundwasserstandsdaten stehen außerdem zur Verfügung.

Zur Auswertung dieser Datenfülle steht das 2004 eingeführte, 2016 überarbeitete und 2022 aktualisierte Fachinformationssystem Grund- und Trinkwasserschutz Hessen (GruSchu) zur Verfügung.

Fachinformationssystem Grund- und Trinkwasserschutz Hessen (GruSchu)

Das Fachinformationssystem (FIS) GruSchu ermöglicht die Darstellung und Auswertung der Grund- und Rohwassermessstellen, sowie der Messstellen des Landesgrundwasserdienstes. Auch zu Wassergewinnungsanlagen und Trinkwasser- und Heilquellenschutzgebieten können detaillierte Informationen abgerufen werden. Standortbeurteilungen für die Errichtung von Erdwärmesonden und Basisdaten zu hydrogeologischen Räumen und weiteren Schutzgebieten stehen ebenfalls zur Verfügung.

Das FIS GruSchu ist erreichbar unter:
https://gruschu.hessen.de/

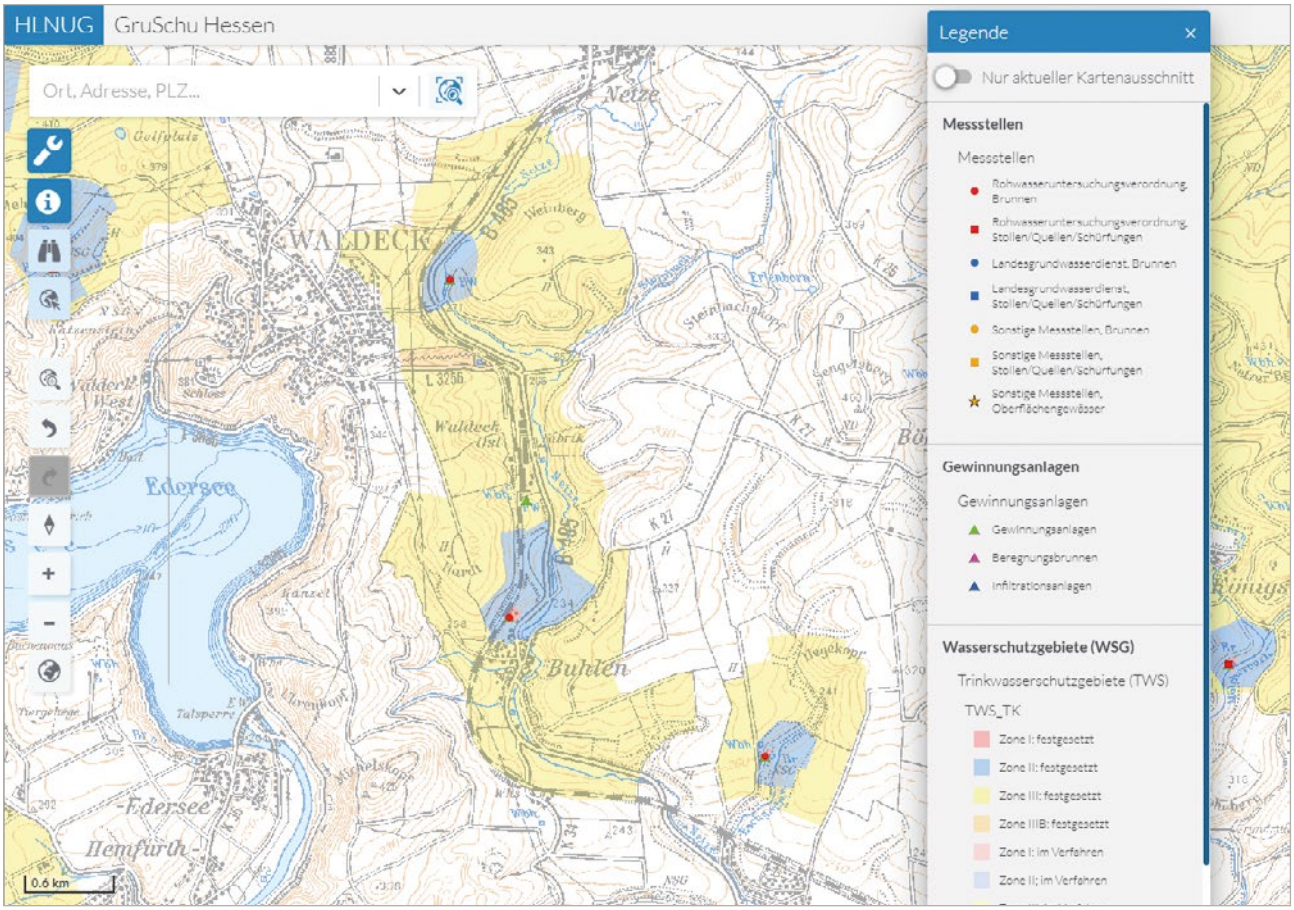


Abb. 10: Fachinformationssystem Grund- und Trinkwasserschutz Hessen (GruSchu)

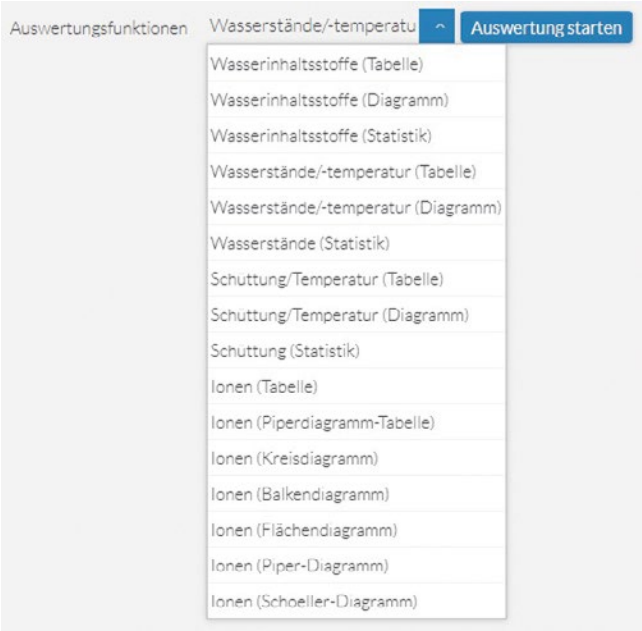


Abb. 11: Auswertungsfunktionen

Es gibt umfangreiche Auswertungsfunktionen zu den qualitativen und quantitativen Grundwasserdaten, die sowohl tabellarisch, als auch grafisch dargestellt werden können (Abb. 11).

Tabellen können bis zu 50 000 Einzelergebnisse beinhalten und lassen einen Datenexport zur Weiterverwendung in Tabellenkalkulationsprogrammen, wie z. B. Microsoft Excel, zu (Abb. 12).

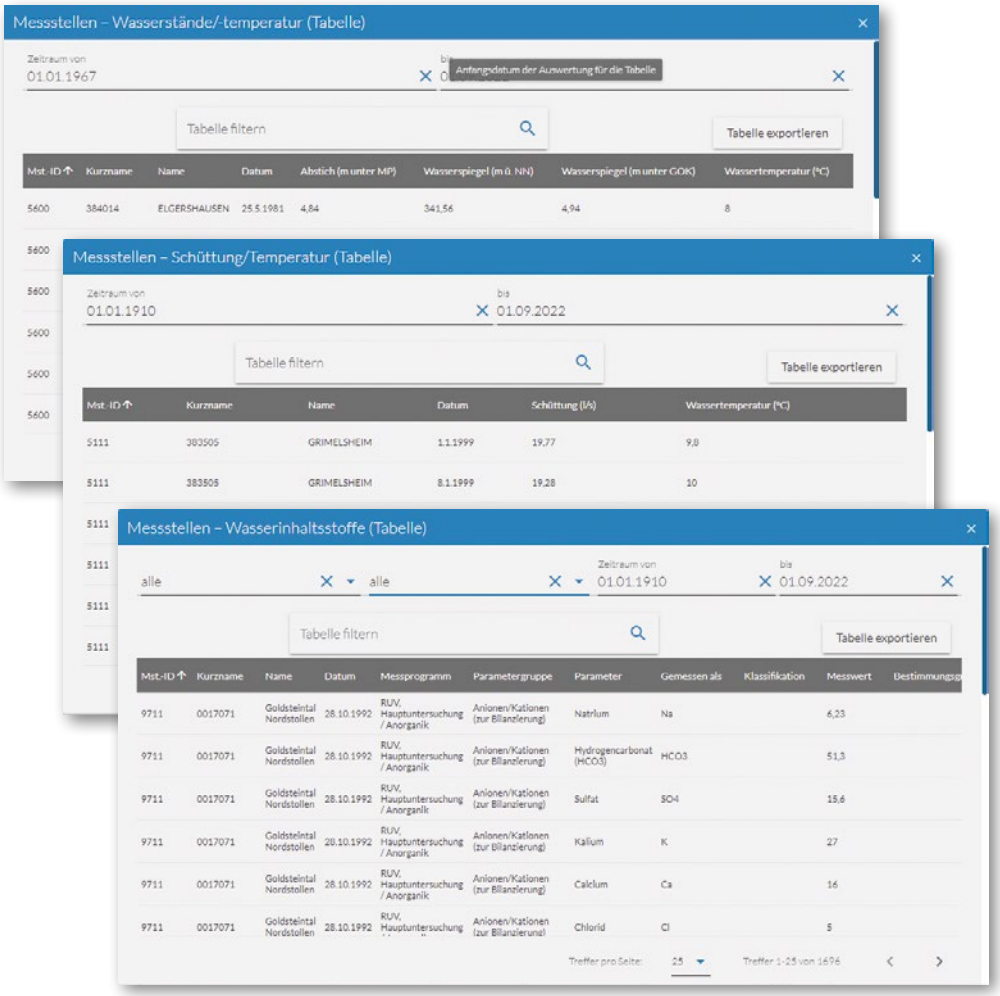


Abb. 12: Tabellarische Auswertungen zu Wasserständen/Schüttungen/Wasserinhaltsstoffen

Zeitreihendiagramme erlauben die gleichzeitige Darstellung von maximal zehn Messstellen und können als Grafiken exportiert werden (Abb. 13). Bei den qualitativen Grundwasserdaten bietet sich der Messstellenvergleich einzelner Parameter an.

Die Diagramme zu den quantitativen Grundwasserdaten der Messstellen des Landesgrundwasserdienstes können bei Mehrfachauswahl die Zeitreihen vergleichend darstellen (Abb. 14 und 15) und bei Einzelauswahl statistische Kenngrößen anzeigen (Abb. 16).

Das Diagramm Wasserstände bietet zudem noch die Anzeige der Geländeoberkante (GOK) an. Dies dient zum Verdeutlichen des Bezugs der Tiefe des Grundwassers zur Geländeoberfläche (Flurabstand).

Statistische Auswertungen bieten dem Anwender eine schnelle und sichere Darstellung gängiger Kenngrößen. Sie stehen sowohl für die qualitativen als auch quantitativen Daten zur Verfügung (Abb. 16).

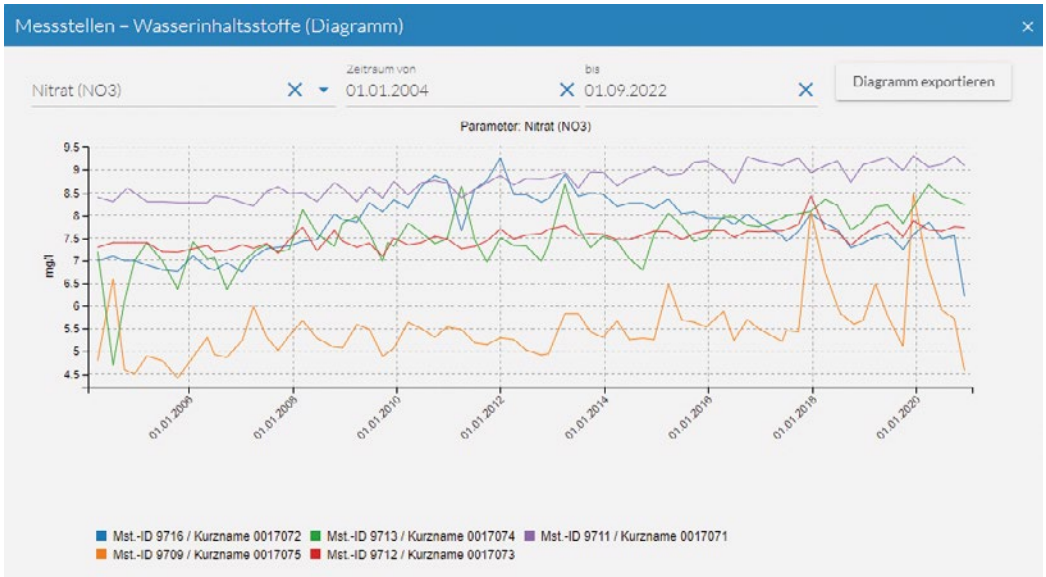


Abb. 13: Diagramm-Auswertung qualitativer Grundwasserdaten (Wasserinhaltsstoffe)

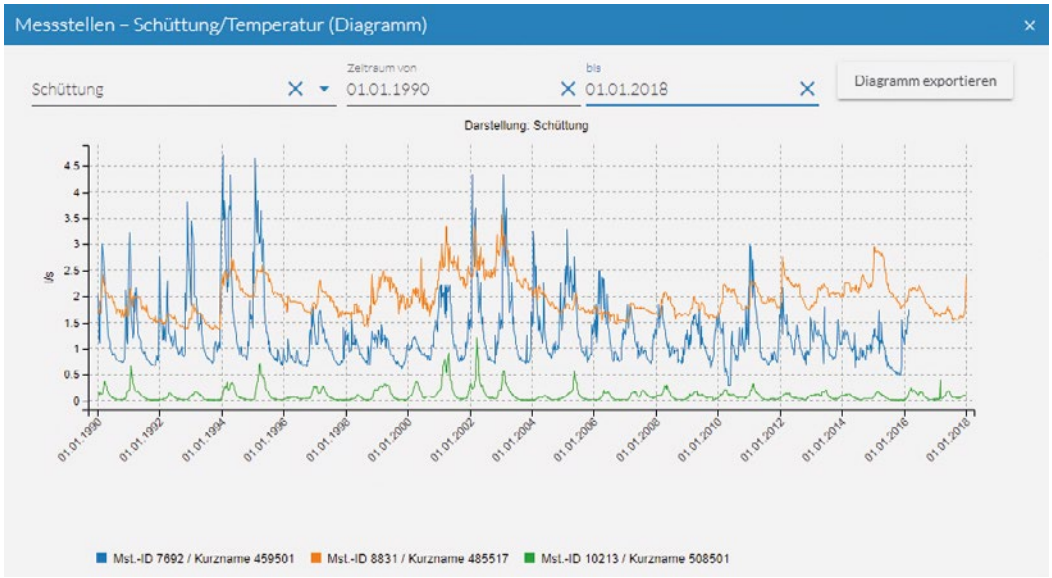


Abb. 14: Diagramm-Auswertungen quantitativer Grundwasserdaten (Schüttung)

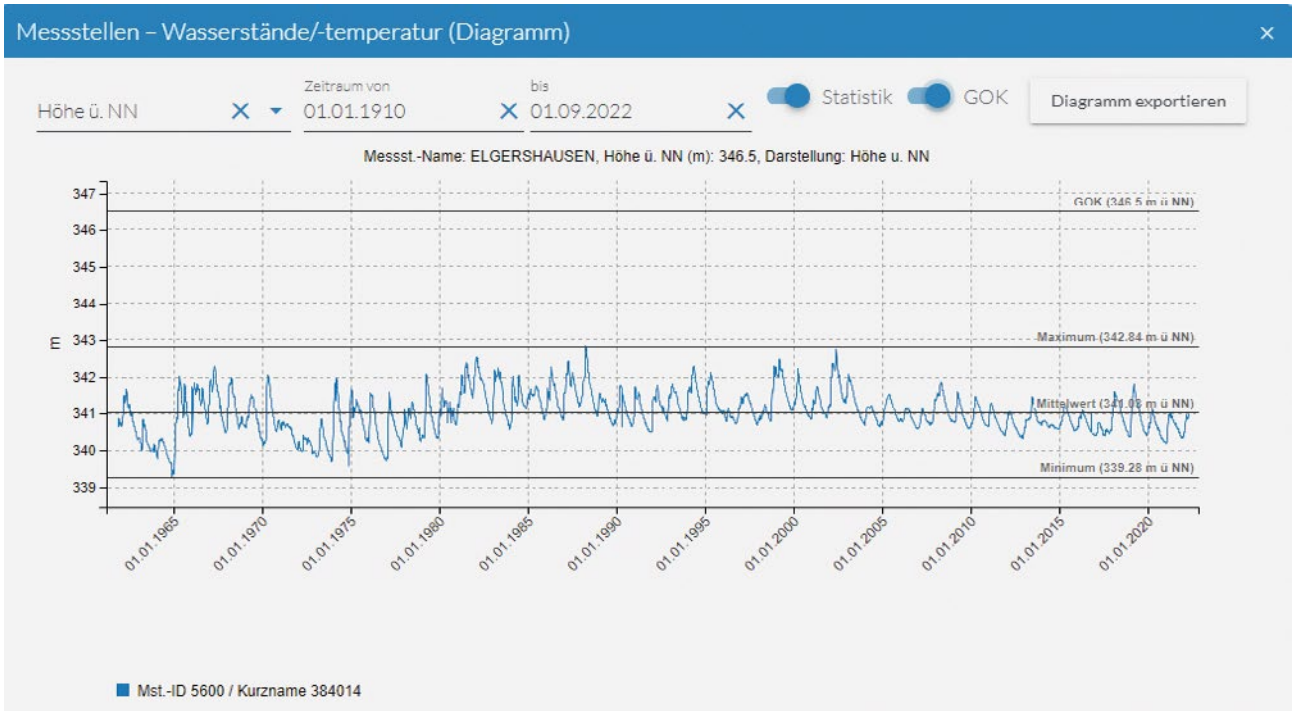


Abb. 15: Diagramm-Auswertung quantitativer Grundwasserdaten (Grundwasserstände)

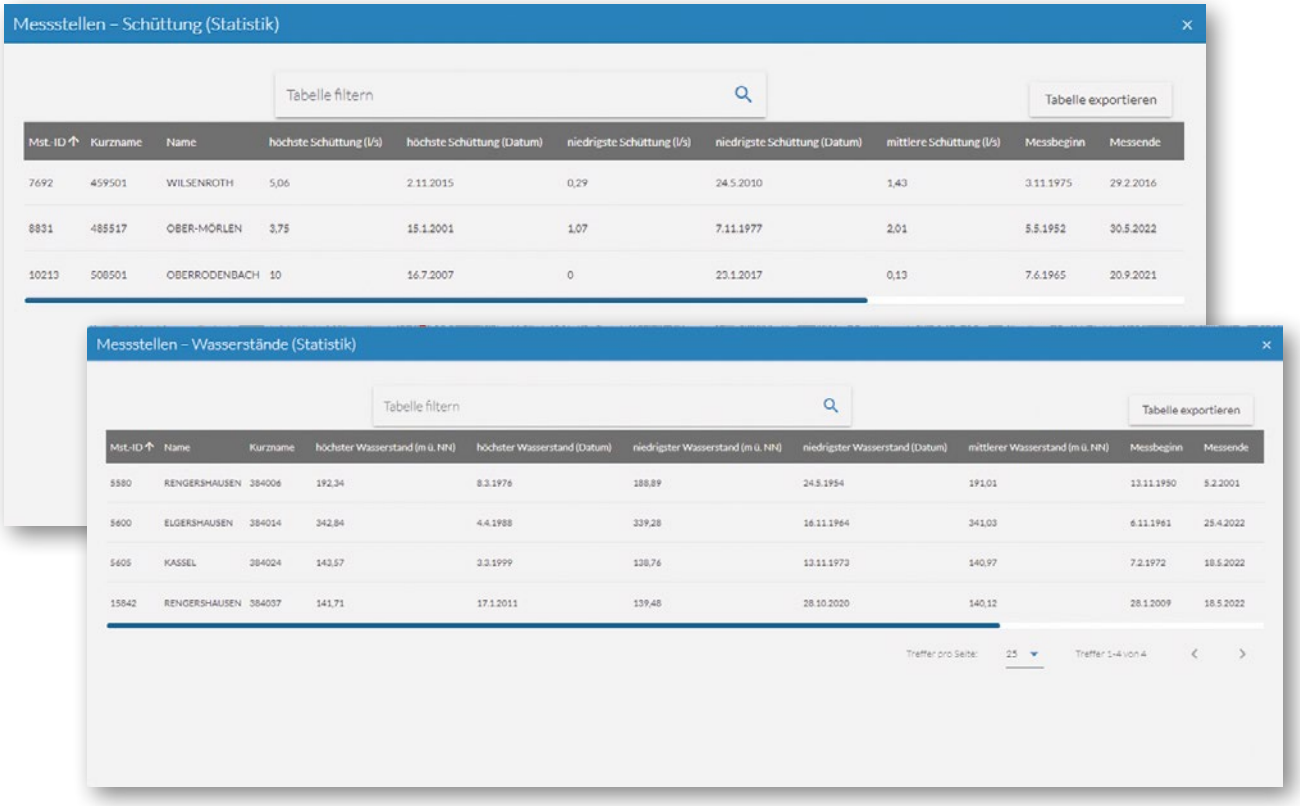
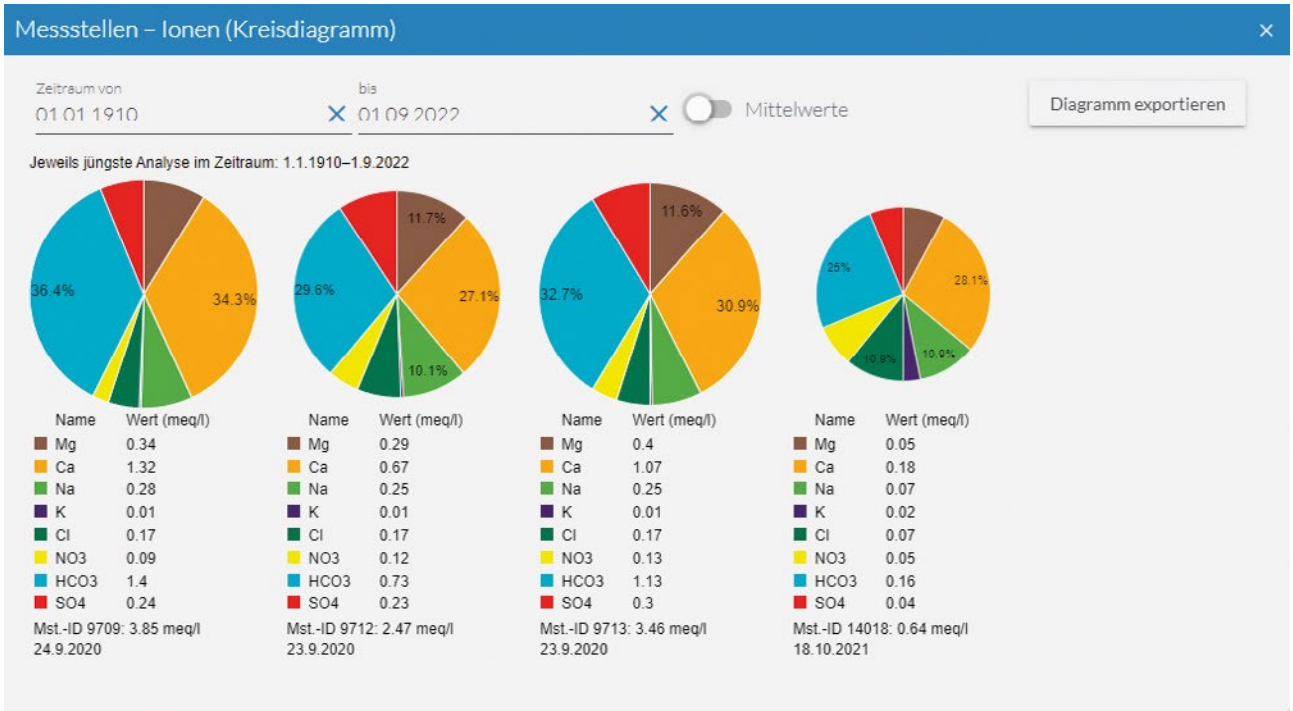


Abb. 16: Auswertung Statistik (Wasserinhaltsstoffe/Wasserstände/Schüttung)

Bei hydrochemischen Fragestellungen wurde Wert auf die Auswertung der Äquivalenzkonzentrationen der Hauptionen gelegt. Im Kreisdiagramm lassen sich Messstellen miteinander vergleichen. Im Balkendiagramm hingegen lässt sich die zeitliche Entwicklung darstellen (Abb. 17).



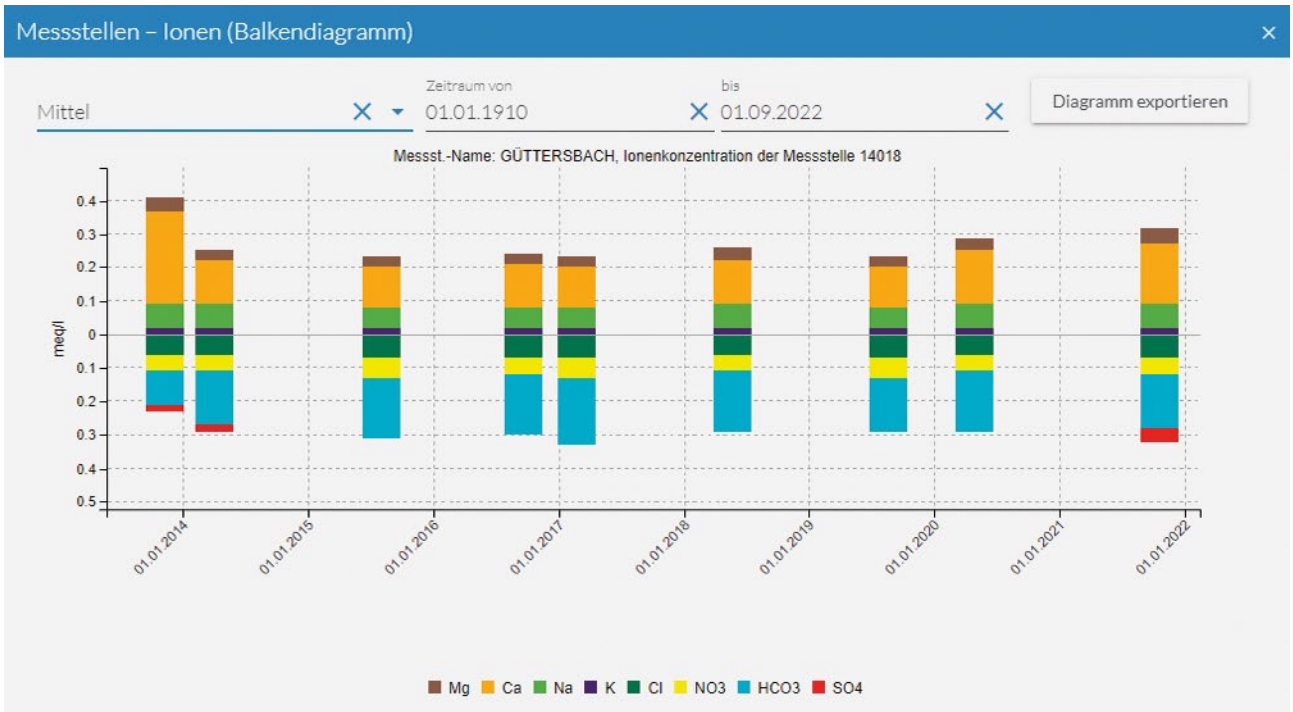


Abb. 17: Auswertung Ionen (Kreisdiagramm/Balkendiagramm)

Für fachliche Auswertungen können zudem Schoeller- und Piper-Diagramme abgebildet werden. Das Schoeller-Diagramm stellte die Analysen in einem semilogarithmischen Vertikaldiagramm dar (Abb. 18). Das Piper-Diagramm ermöglicht die Darstellung der Verhältnisse zwischen den Kationen und Anionen, aber auch der Anionen bzw. Kationen untereinander (Abb. 19). Die einblendbare Klassifikation nach Furtak & Langguth (1967) ermöglicht eine Grundwassertypisierung der dargestellten Analysen.

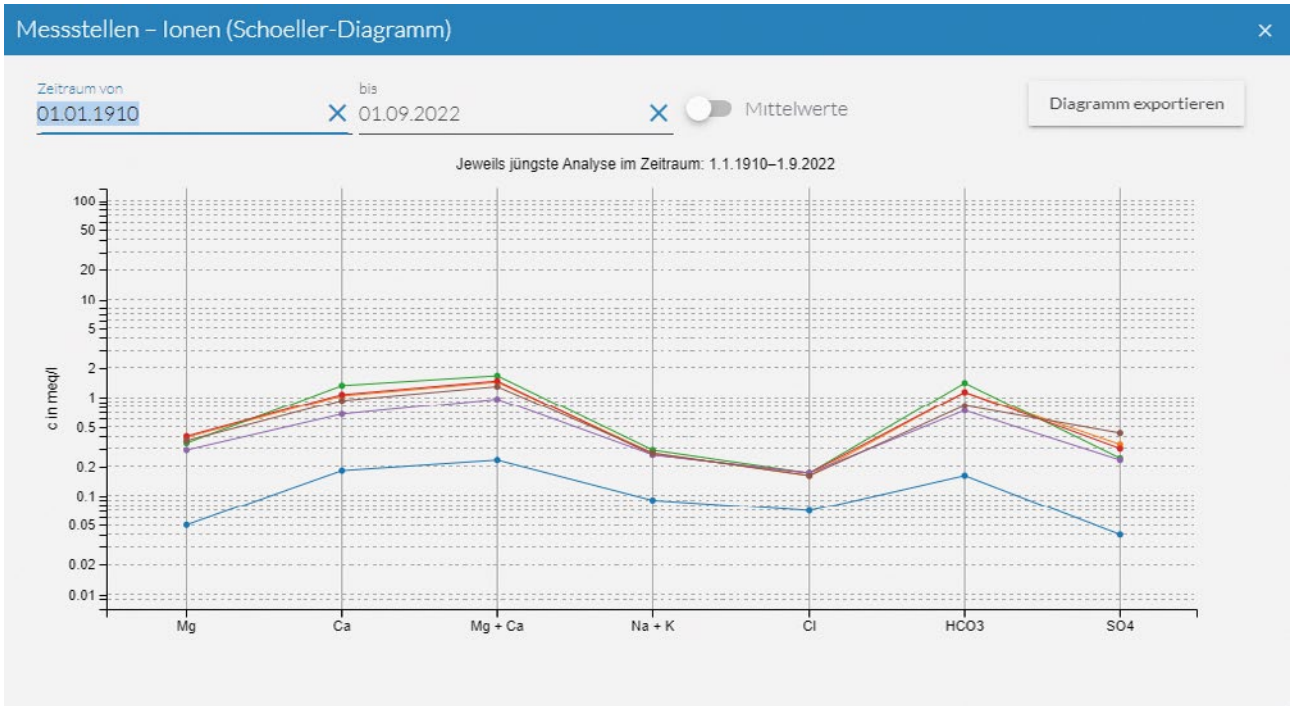


Abb. 18: Schoeller-Diagramm

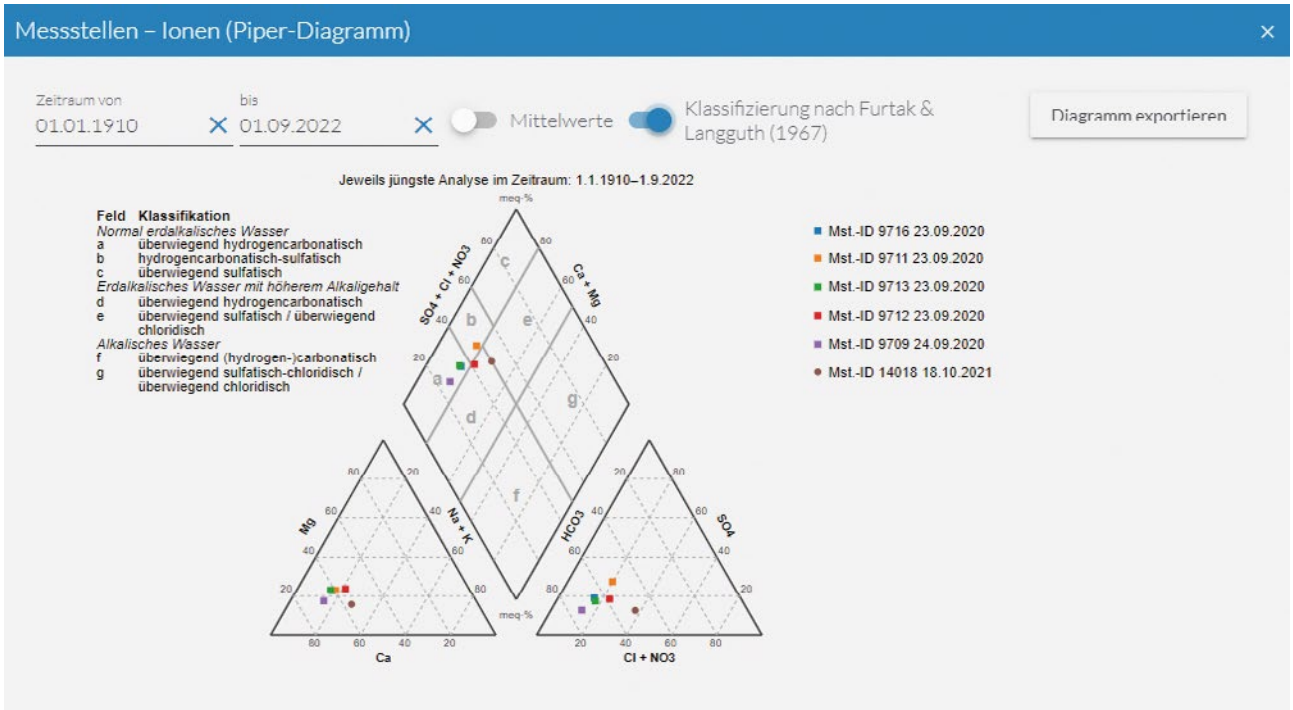


Abb. 19: Piper-Diagramm

Die Tabelle zum Piper-Diagramm listet die im Diagramm dargestellten Analysen in Form der prozentualen Äquivalenzkonzentrationen der Hauptionen (meq %) und gibt die Klassifikation nach FURTAK & LANGGUTH (1967) zur Grundwassertypisierung an (Abb. 20).

Messstellen – Ionen (Piperdiagramm-Tabelle)

Zeitraum von 01.01.1910 bis 01.09.2022

Tabelle filtern

Tabelle exportieren

Mst-ID	Kurzname	Name	Datum	Na (meq-%)	K (meq-%)	Ca (meq-%)	Mg (meq-%)	Cl (meq-%)	NO3 (meq-%)	HCO3 (meq-%)	SO4 (meq-%)	Klassifikation
9709	0017075	Goldsteintal Südgalerie	27.9.1994	7,89	0,56	33,52	8,45	3,94	1,97	37,46	6,2	Normal erdalkalisches Wasser, überwiegend hydrogencarbonatisch
9709	0017075	Goldsteintal Südgalerie	18.9.1996	7,28	0,54	34,23	8,63	4,04	1,89	38,01	5,39	Normal erdalkalisches Wasser, überwiegend hydrogencarbonatisch
9709	0017075	Goldsteintal Südgalerie	8.10.1997	8,08	0,56	32,31	8,36	4,18	1,95	39	5,57	Normal erdalkalisches Wasser, überwiegend hydrogencarbonatisch
9709	0017075	Goldsteintal Südgalerie	24.9.1998	7,5	0,28	33,33	8,61	4,17	1,94	38,61	5,56	Normal erdalkalisches Wasser, überwiegend hydrogencarbonatisch
9709	0017075	Goldsteintal Südgalerie	13.9.1999	7,51	0,58	33,53	8,38	4,05	2,02	37,86	6,07	Normal erdalkalisches Wasser, überwiegend hydrogencarbonatisch
9709	0017075	Goldsteintal Südgalerie	30.9.2004	7,4	0,55	34,25	8,22	4,00	1,92	37,01	5,40	Normal erdalkalisches Wasser, überwiegend

Treffer pro Seite: 25 Treffer 1-25 von 137

Abb. 20: Tabelle zum Piper-Diagramm

4 Anorganische Wasserinhaltsstoffe

4.1 Hauptinhaltsstoffe (Kationen/Anionen)

Die Kationen Calcium, Magnesium, Natrium und Kalium sowie die Anionen Hydrogencarbonat, Sulfat, Nitrat und Chlorid bilden in der Regel bei den gelösten Ionen die Hauptbestandteile der Grundwässer. Außer Nitrat sind diese Parameter als überwiegend natürliche Bestandteile anzusehen.

Um anthropogene Beeinflussungen erkennen zu können, ist es entscheidend, die geogenen bzw. natürlichen Stoffkonzentrationen zu kennen. Die Ionenkonzentrationen werden vornehmlich durch die hydrogeologische Herkunft und die Landnutzung im Einzugsgebiet bestimmt. Dieser Einfluss auf die Grundwasserbeschaffenheit ergibt unterschiedliche Konzentrationsmuster der Grundwässer (Abb. 21).

Die Grundwässer in der **Rheingrabenscholle** zeichnen sich durch verhältnismäßig hohe Stoffkonzentrationen aus. Durch die dort vorkommenden hohen Calciumkonzentrationen werden hohe Wasserhärten hervorgerufen. Wo sulfat- und pyrithaltige Sedimente anzutreffen sind, weisen die Grundwässer in den quartären Sedimenten hohe Sulfatkonzentrationen auf. Vorwiegend durch die intensive landwirtschaftliche Landnutzung haben die oberflächennahen Grundwässer hohe bis sehr hohe Nitratkonzentrationen. Bei Nitrateinträgen und gleichzeitigem Vorhandensein von Pyrit (Eisen-Schwefel-Verbindung [FeS_2]) kommt es zum Nitratabbau (Denitrifikation). Dieser Nitratabbau geht mit steigenden Sulfatkonzentrationen einher.

Im **Kristallin des Odenwaldes** ist eine geringere Gesamtmineralisation aufgrund der geringen Löslichkeit der kristallinen Gesteine festzustellen. Die Anteile an Sulfat und Calcium sind gering, Nitrat ist vorhanden.

Im **Buntsandstein des Odenwaldes** ist das Grundwasser gleichfalls durch sehr niedrige Stoffkonzentrationen geprägt. Die Hydrogencarbonatanteile sind geringer als im Kristallin. Der Buntsandstein wird überwiegend durch Silikate geprägt, die die generell geringe Gesamtmineralisation bedingen.

Die **Thüringische Senke** ist geprägt durch Buntsandstein und karbonatisch-sulfatische Gesteine. Die Grundwässer zeigen daher höhere Härten. Die Konzentrationen von Calcium und Sulfat sind erhöht.

Das Gebiet der **Kuppenrhön** ist geprägt durch Grundwasserleiter des Buntsandsteins mit verbreitetem Vorkommen von Muschelkalk, daher überwiegen in diesen Grundwässern Calcium- und Hydrogencarbonatanteile.

Die Grundwässer des **Buntsandsteins im Fulda-Werra-Bergland** sind schwach mineralisiert. Der Anteil an Natrium- und Chloridionen deutet auf Steinsalz im Untergrund hin.

Die Grundwässer des **Vogelsberges**, der überwiegend aus Vulkangesteinen besteht, sind schwächer mineralisiert und weicher. Bei den Kationen zeigt sich oft ein größerer Anteil von Magnesium gegenüber Calcium. Als Anion überwiegt deutlich das Hydrogencarbonat. Dies trifft auch auf den **Westerwald** zu.

Das **Rheinische Schiefergebirge** im Westen Hessens beinhaltet mehrere hydrogeologische Teilräume. Überwiegend lösungsarme Grundwässer herrschen vor. Im Taunus und hierbei besonders am Taunussüdrand ist z. T. mit aufsteigenden mineralisierten Tiefengrundwässern zu rechnen.

Die unterschiedliche Mineralisation der Grundwässer ist in Abbildung 21 beispielhaft an der Gesamtmineralisation der Grundwässer im Buntsandstein-Odenwald mit rd. 1 mmol (eq)/l und in der Rheingrabenscholle mit rd. 35 mmol (eq)/l zu erkennen.

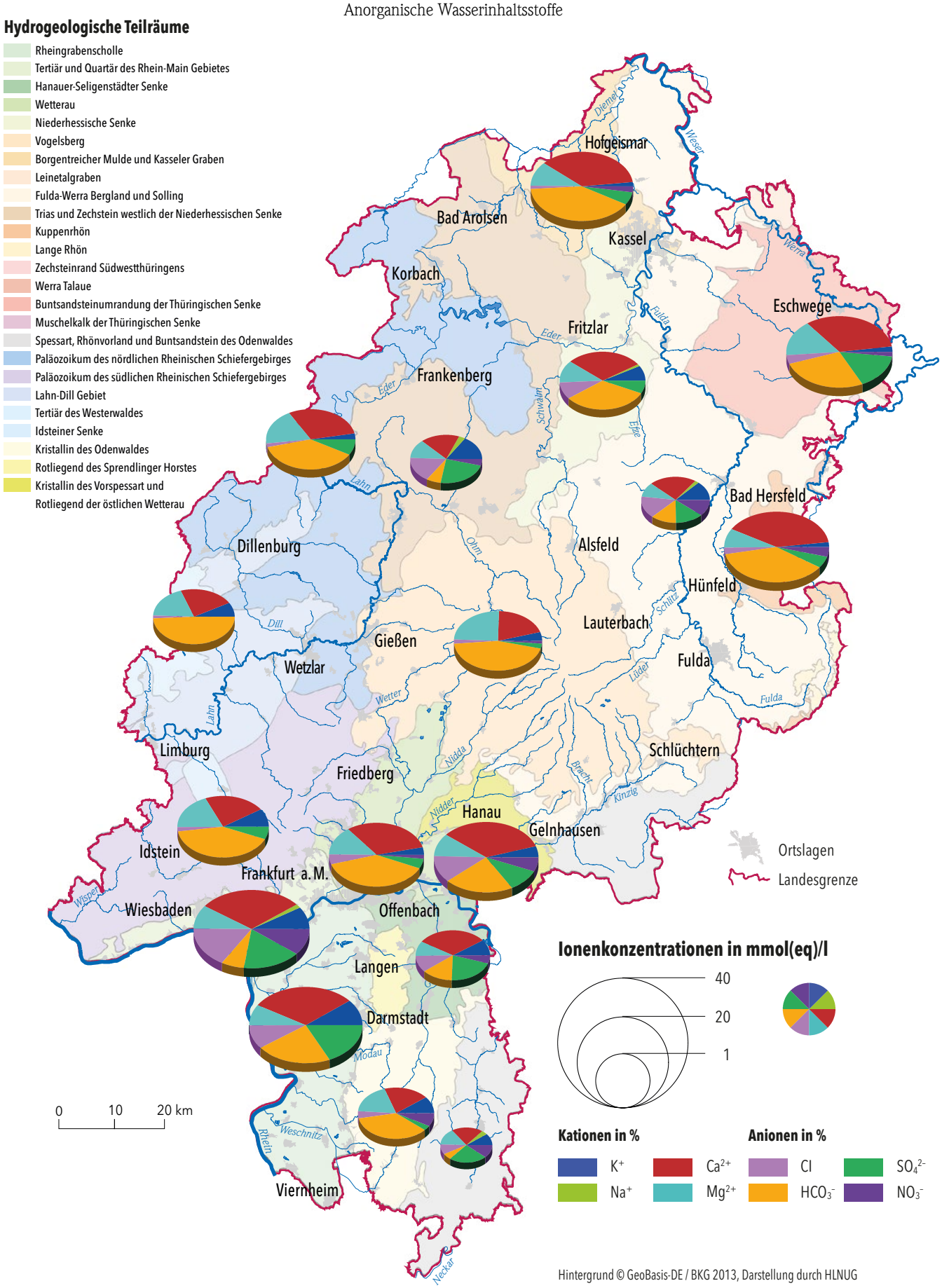


Abb. 21: Beispielhafte Grundwassertypen für die hydrogeologischen Teilräume. Die Größe der Kreisdiagramme steht in Relation zur Menge der gelösten Inhaltsstoffe.

4.2 Wasserhärte

Wasser nimmt aus der Luft und bei der Sickerraumpassage Kohlensäure auf und erhält dadurch eine leicht lösliche Wirkung. Trifft es dann im Untergrund auf wasserlösliche Gesteine, löst es Mineralstoffe heraus und kann sich dadurch aufhärten.

Die Gesamthärte ist ein hydrochemisches Maß für den Gehalt an Calciumoxid (CaO) und Magnesiumoxid (MgO) im Wasser. Diese Verbindungen sind schwer wasserlöslich und fallen beim Erwärmen meist als Karbonate aus. Die Karbonathärte zeigt den Anteil an Calcium und Magnesium auf, für den eine äquivalente Konzentration an Hydrogencarbonat vorhanden ist (Hölting & Coldewey 2013).

Hohe Gesamthärten treten von Natur aus überall dort auf, wo der betroffene Grundwasserleiter entweder aus Karbonatgestein (Mergel-, Kalk-, Dolomitstein) besteht, Gips und Anhydrit vorkommen oder aber das Bindemittel bei Locker- und Festgesteinen karbonatisch ist.

Die niedrigste Gesamthärte in Hessen weisen die Grundwässer aus dem Buntsandstein des Odenwalds auf, da dieser überwiegend silikatisch gebundene Sandsteinfolgen enthält. Gleichfalls niedrige Gesamthärten werden im Spessart und dem Schlüchterner Becken angetroffen. Die Grundwässer im Taunus, der fast ausschließlich durch unterdevonische Schichten gekennzeichnet ist, weisen ebenfalls sehr geringe Härtegrade auf. Die Grundwässer aus den Quartär- und Tertiärregionen (z. B. Oberrheingraben) weisen meist höhere Gesamthärten auf. Eine Ausnahme stellt hier die Hanau-Seligenstädter Senke dar, in der vom Main aufgeschüttete, fast karbonatfreie Sande und Kiese dominieren. Entsprechend niedrig ist die mittlere Gesamthärte der Grundwässer (Abb. 22).

Gebiete mit harten Grundwässern haben ein höheres Pufferungsvermögen gegenüber pH-Verschiebungen durch Säureeinträge.

Gebiete mit weichen Grundwässern verfügen dagegen über kein bzw. nur ein geringes Puffervermögen und sind empfindlich gegenüber Säureeinträgen. Die wichtigsten Säurebildner sind Schwefel- und Stickstoffverbindungen, die aus Verbrennungsprozessen stammen.

Grundwässer unter Wäldern können wegen deren großer Kronenoberfläche, die Luftschadstoffe „auskämmt“, durch luftgetragene Stoffeinträge, verglichen mit Freiflächen, stärker belastet sein. Diese anhaltenden Einträge wirken sich auf die Ökosysteme und die Grundwasserqualität vor allem in Waldgebieten mit geringem Puffervermögen gegenüber Säureeinträgen aus.

Da die Härte einen großen Einfluss auf die Verwendung der Wässer hat, sind verschiedene Härtebereiche definiert. Wasserversorger müssen deshalb nach § 9 des Wasch- und Reinigungsmittelgesetzes (WRMG 2007) die Härtebereiche des Trinkwassers für ihre einzelnen Versorgungsgebiete veröffentlichen. Nach dem Wasch- und Reinigungsmittelgesetz wird die Härte des Wassers in die drei Härtebereiche weich, mittel und hart unterteilt (Tab. 1). Die Angabe der Gesamthärte (Stoffmengenkonzentration) erfolgt entsprechend den Vorgaben der Europäischen Union in mmol/l. Die Angabe in °dH (Grad Deutscher Härte) ist weiterhin üblich.

Tab. 1: Härtestufen nach dem „Wasch- und Reinigungsmittelgesetz“ (WRMG 2007)

Härtebereich	Gesamthärte (Stoffmengenkonzentration) in mmol/L	Gesamthärte in ° dH
weich	< 1,5	< 8,4
mittel	1,5–2,5	8,4–14,0
hart	> 2,5	> 14,0

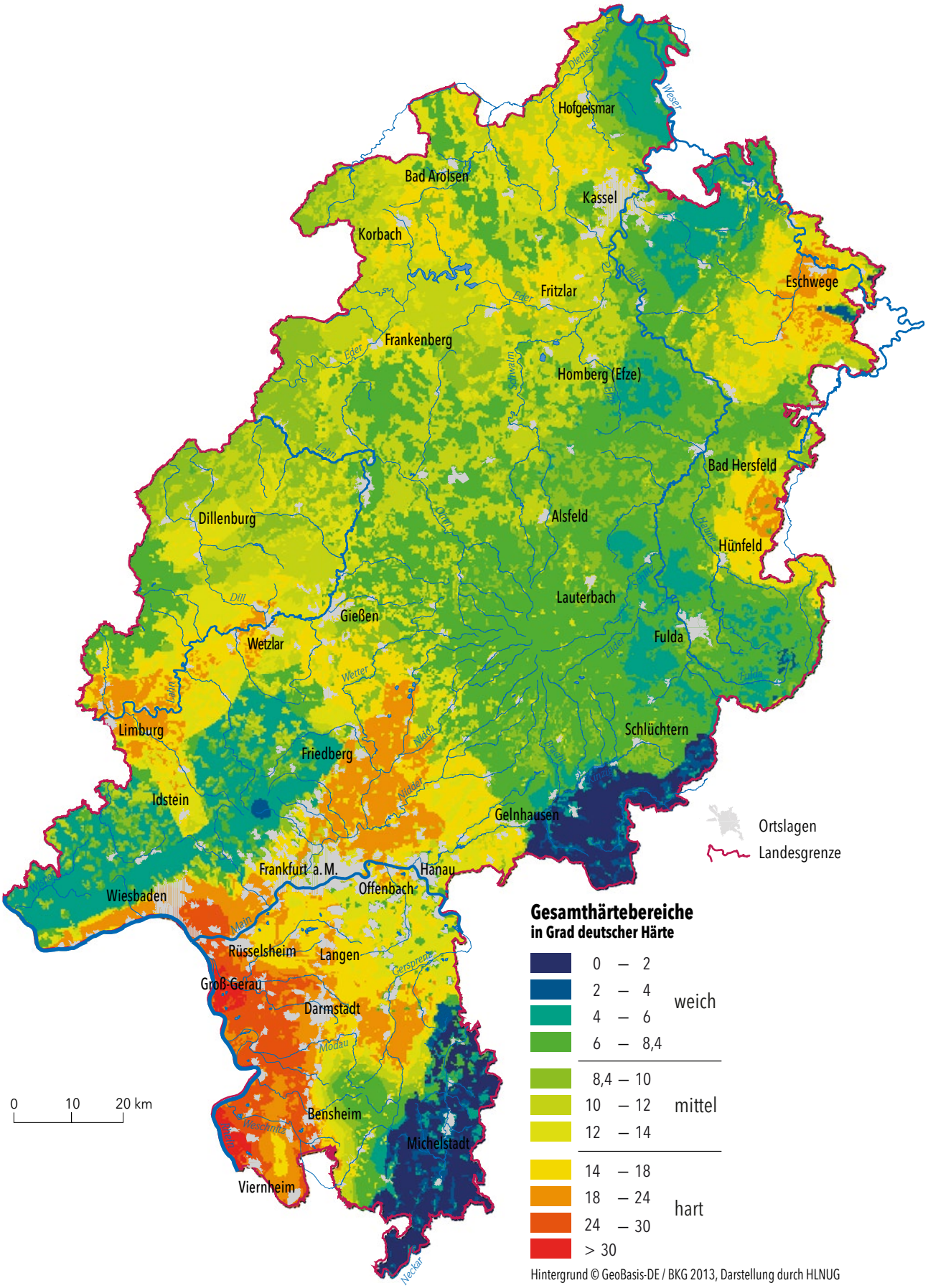


Abb. 22: Regionalisierte Darstellung der Gesamthärte des Grundwassers unter Verwendung von Grundwasser-Messdaten aus dem Zeitraum 2015–2017

4.3 Stickstoffverbindungen

4.3.1 Nitrat

Die Nitratkonzentration im Grundwasser ist nicht primär auf die hydrogeologischen Gegebenheiten zurückzuführen, da in Grundwasserleitern (organischer) Stickstoff 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) Redoxvorgänge gebildet bzw. abgebaut. Nitrate bilden sich bei der Mineralisation von organischen N-Verbindungen durch nitrifizierende Bakterien. Andererseits kann bei anaeroben Verhältnissen eine Reduktion des Nitrates bis hin zur Bildung von Ammonium bzw. Ammoniak erfolgen. Diese dissimilatorische NO_3^- Reduktion tritt vornehmlich bei geringen Sauerstoffgehalten und gleichzeitiger Anwesenheit von bioverfügbarer organischer Substanz auf. Diese Prozesse sind gekoppelt an das Vorhandensein von leicht verfügbarem organischen Material. Damit besteht die Gefahr, dass die in der ungesättigten Bodenzone und im Grundwasserraum vorhandene organische Substanz durch den mikrobiellen Nitratabbau allmählich verbraucht wird. Steht den Mikroorganismen keine Energie für die Nitratreduktion zu Verfügung, kommt es zwangsläufig zu einem sprunghaften Anstieg von Nitrat, auch in bisher diesbezüglich unauffälligen Wässern.

Nitrat kann in einem Grundwasserleiter ebenfalls reduziert werden, wenn Pyrit oder Markasit (FeS_2) als festes Reduktionsmittel vorhanden ist. Durch diese Redoxreaktion entstehen Sulfate und aus einem Nitratproblem kann somit ein Sulfatproblem werden. Nitrate kommen über die Mineraldüngeranwendung in der Landwirtschaft in die Umwelt. Organische Stickstoffverbindungen sind u. a. in Wirtschaftsdüngern (Mist, Gülle, Gärresten u. a.) enthalten. Zudem werden in den Böden organische Stickstoffverbindungen durch biologische Prozesse unter Anwesenheit von Sauerstoff in einem mehrstufigen Prozess zu Nitrat oxidiert. Diese Prozesse zeigen sich stark abhängig von den jeweiligen Bodeneigenschaften (Bodenart, Gehalt an organischer Substanz u. a.) sowie der Witterung. Da die Bodentemperatur und die Bodenfeuchte diese Prozesse maßgeblich steuern, besteht ein direkter Zusammenhang zur jeweiligen Witterung.

Die Verfügbarkeit reaktiven Stickstoffs steuert und begrenzt wie kein anderes Element das Pflanzenwachstum und sorgt für gute Ernten. Anderseits gefährdet die Auswaschung von Nitrat unser Grundwasser und damit die Grundlage unseres Trinkwassers. Zudem verstärken die Lachgasemissionen den Klimawandel.

Die landwirtschaftliche Bearbeitung des Bodens, Stickstoffdüngemittel und die Tierhaltung sind entscheidende Emissionsquellen für die Treibhausgase Lachgas und Methan. 2021 stammten 65 % der gesamten Methan- und sogar 77 % der Lachgas-Emissionen in Deutschland aus der Landwirtschaft (UBA 2022).

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. Aus Sandböden wird Nitrat stärker und schneller ausgewaschen als aus Lehm-, Löß- oder Tonböden, die eine höhere Wasserspeicherkapazität haben.

Vor allem unter Sonderkulturen (Weinbau, Gemüsebau) bzw. in Gebieten mit einem hohen Viehbesatz werden in den Grundwässern häufig hohe Nitratkonzentrationen beobachtet. Daneben wird der Nitrateintrag vor allem durch die Höhe der Grundwasserneubildung, das landwirtschaftliche Management (z. B. Höhe und Zeitpunkt der Stickstoffdüngung, Bedeckungsdauer bzw. N-Entzug des Pflanzenbestandes, Zwischen-fruchtanbau) und das natürliche Stickstoffnachlieferungsvermögen (Menge an abbaubarer organischer Substanz) bestimmt. Der Grenzwert für Trinkwasser beträgt nach der TrinkwV (2021) 50 mg/l. In einigen Gebieten sind die Nitratkonzentrationen im Grundwasser so hoch, dass hierdurch Probleme für die dort vorhandene Trinkwasserversorgung entstehen können. Im Körper kann aus Nitrat Nitrit gebildet werden, das bei Kleinkindern zu einer lebensbedrohlichen Methämoglobinämie führen kann. Außerdem kann Nitrat in kanzerogene Nitrosamine und Nitrosamide umgebildet werden (Stuhrmann 2000).

Nitratuntersuchungen der Grund- und Rohwässer

Auf Grundlage der Rohwasseruntersuchungsverordnung (RUV) sind Betreiber von Wasserversorgungsanlagen verpflichtet, das geförderte Grundwasser nach den Bestimmungen der RUV untersuchen zu lassen. Zusammen mit dem Messnetz des Landesgrundwasserdienstes kann daher auf ein dichtes und weitgehend konsistentes Messstellennetz zugegriffen werden. Für die Zeit vor 1991 ergibt sich eine größere Varianz der Messwerte, da die Anzahl der Messstellen öfter variierte und insgesamt geringer war.
Auf nationaler sowie regionaler Ebene sind seit geraumer Zeit erhöhte Nitratkonzentrationen in den Grundwässern bzw. Trinkwässern im Blickpunkt des öffentlichen Interesses. Auch in Hessen gibt es eine Reihe von Gebieten, in denen die Grundwässer hohe Nitratkonzentrationen aufweisen.

Tab. 2: Häufigkeitsverteilung der Nitratkonzentrationen in den hessischen Grund- und Rohwässern (Mittelwerte pro Messstelle für den Zeitraum von 2010 bis 2022)

Nitratkonzentrationen in mgl/l	Anzahl der Messtellen	Prozentualer Anteil der Messstellen
< 5	1 142	28
≥ 5 bis 10	964	24
≥ 10 bis 25	1 301	32
≥ 25 bis 37,5	412	10
≥ 37,5 bis 50	141	3
≥ 50	110	3

Im Folgendem wird die Situation hinsichtlich Nitrat in den hessischen Grund- und Rohwässern dargestellt. Zum Zeitpunkt der Datenauswertung waren 5 625 Grund- und Rohwassermessstellen in der Grundwasserdatenbank Hessen mit Nitratmessungen vorhanden. Jedoch lagen „nur“ bei 4 070 Messstellen mehr als zehn Einzelmessungen für den Parameter Nitrat vor. Nur diese gingen in die weiteren Auswertungen ein.

In Tabelle 2 werden die Messstellen nach ihrer jeweilig gemittelten Nitratkonzentration (Mittelwerte pro Messstelle, Bewertungszeitraum 2010 bis 2022) klassifiziert. Die Mittelwertbildung pro Messstelle führt zu einer robusten Bewertung der Grundwasserbeschaffenheit, da hierdurch Schwankungen und Extremwerte weitgehend ausgeglichen werden.

Ein gutes Viertel aller Grund- und Rohwassermessstellen weisen mittlere Nitratkonzentrationen < 5 mg/l auf. Ein weiteres knappes Viertel hat Nitratkonzentrationen zwischen 5 und 10 mg/l. Damit liegen etwas mehr als die Hälfte aller Messstellen bei mittleren Nitratkonzentrationen unter 10 mg/l.

Diese Grund- und Rohwässer können als weitgehend anthropogen unbeeinflusst deklariert werden (Ausnahme sind hierbei die Grund- und Rohwässer in landwirtschaftlich genutzten Gebieten, die durch reduzierende Verhältnisse im Grundwasserleiter niedrige Nitratkonzentrationen aufweisen).

Der große Anteil an Grund- und Rohwässern mit im Mittel geringen Nitratkonzentrationen < 10 mg/l Nitrat ist dem hohen Anteil an Rohwassergewinnungsanlagen, deren Wässer in die Auswertung eingehen, geschuldet. Der überwiegende Teil der Rohwassergewinnungsanlagen mit geringen Nitratkonzentrationen liegt in Waldgebieten, in denen keine Düngungsmaßnahmen stattfinden.

Ein weiteres Drittel der Grund- und Rohwässer liegt im Konzentrationsbereich zwischen 10 und 25 mg/l. Hier zeichnet sich bereits eine anthropogene Überprägung der Wässer ab. Weitere 13 % aller Grund- und Rohwässer zeigen Nitratkonzentrationen zwischen 25 und 50 mg/l. Diese sind, wie bereits bei der Beschreibung der räumlichen Verteilung erwähnt, überwiegend in landwirtschaftlich genutzten Bereichen anzutreffen. Drei Prozent aller Grund- und Rohwässer haben Nitratkonzentrationen, die oberhalb des Grenzwertes der Trinkwasserverordnung bzw. der Qualitätsnorm der Grundwasserverordnung (50 mg/l) liegen.

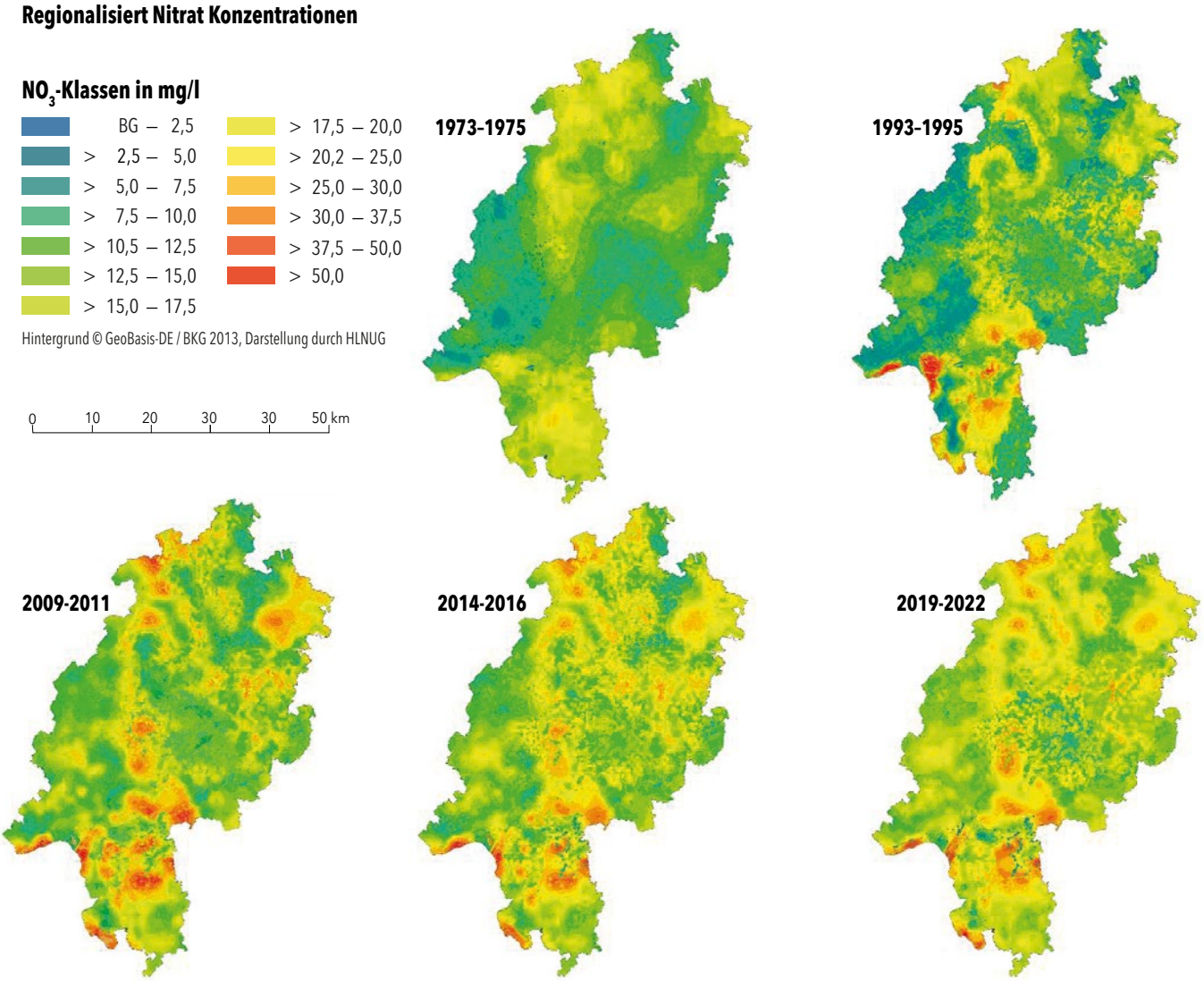


Abb. 23: Mit SIMIK+-Verfahren regionalisierte Nitratkonzentrationen der hessischen Grund- und Rohwässer über die Zeit.

Flächenhafte Darstellung der Nitratkonzentrationen

Die Grundwasserbeschaffenheit und damit auch die Nitratkonzentrationen können kleinräumig sehr unterschiedlich sein. Für einen landesweiten Überblick ist es von Nutzen, die punktuellen Messungen zu regionalisieren, um einen flächenhaften Überblick der Nitratkonzentrationen und damit Belastungsschwerpunkte zu erhalten. Zu beachten ist jedoch, dass hiermit nur das großräumige Belastungsniveau dargestellt werden kann, nicht aber kleinräumige Belastungszustände oder Einzelmesswerte.

Um die Daten zu regionalisieren und flächenhaft darzustellen, wurde das SIMIK+ Verfahren angewandt (Simple Updating and Indicator Kriging based on additional Information). Das Verfahren SIMIK+ ist ein geostatistisches Verfahren, das von der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz in Baden-Württemberg entwickelt wurde (Bárdossy et al. 2003). Hierzu wurden die Nitratkonzentrationen der Grundwässer, die Landnutzung und die hydrogeologischen Teilräume datentechnisch so aufbereitet, dass sie mit SIMIK+ eingelesen und mit Hilfe des räumlichen Interpolationsverfahrens flächig berechnet werden konnten.

Abbildung 23 zeigt, dass zu Beginn der flächenhaften Auswertungen (1973 bis 1975) in weiten Teilen von Hessen niedrige Nitratkonzentrationen angetroffen wurden. Besonders niedrige Konzentrationen wurden in den von Wald dominierten Mittelgebirgsregionen ermittelt. Hier lagen die Nitratkonzentrationen in der Regel zwischen 5 und 10 mg/l. Die ackerbaulich geprägten Regionen in Süd- und Nordhessen wiesen meist Nitratkonzentrationen zwischen 20 und 30 mg/l im Flächenmittel auf.

Im weiteren zeitlichen Verlauf nahmen die Nitratkonzentrationen erheblich zu. Bereits im Betrachtungszeitraum 1993 bis 1995 kristallisierten sich einzelne Belastungszentren heraus. Die Nitratbelastungen durch den Weinbau und die intensive ackerbauliche Nutzung im Rhein-Main-Gebiet, Südhessen, Wetterau, im Raum Groß-Umstadt und Waldeck-Frankenberg/Kassel machten sich durch flächenhaft erhöhte Nitratkonzentrationen mit weit über 25 mg/l bemerkbar. In einigen Regionen wurde bereits der Schwellenwert der Grundwasserverordnung (GrwV) von 50 mg/l Nitrat überschritten.

Im weiteren zeitlichen Verlauf bis zum Jahr 2011 zeigte sich eine weitere Ausbreitung von Bereichen mit erhöhten Nitratkonzentrationen. Das bedeutet, Flächen mit niedrigen Nitratkonzentrationen (bis 15 mg/l) sind den Flächen mit Konzentrationen von über 20 mg/l gewichen. Gleichermaßen haben die Gebiete mit Nitratkonzentrationen über 50 mg/l in den mittel- und nordhessischen Regionen zugenommen. Die „Hot-Spots“ der Nitratbelastung wurden in den Jahren 2009 bis 2011 besonders deutlich.

In den folgenden zwei Zeitabschnitten, die sich hinsichtlich ihrer Nitratkonzentrationen nur unwesentlich unterscheiden, gingen die Belastungsspitzen etwas zurück. Da in den letzten zwei Jahrzehnten verstärkt Maßnahmen ergriffen worden sind, um hohe Nitrateinträge in den „Hot-Spot“-Regionen zu reduzieren (z. B. Kooperationen, WRRL-Beratung der landwirtschaftlichen Betriebe), könnte die Abnahme von extrem hohen Nitratkonzentrationen auf diese Aktivitäten zurückzuführen sein.

Allerdings fand eine mehr oder weniger in die Fläche gehende Erhöhung der Nitratkonzentrationen von vormals unter 15 mg/l hin zu flächenhaften Nitratkonzentrationen zwischen 15 und 20 bzw. 25 mg/l statt.

Weiterhin sind einige Gebiete mit reduzierenden Milieuverhältnissen im Grundwasser erkennbar, bei denen, trotz der vorhandenen hohen Stickstoffeinträge aus der landwirtschaftlichen Flächennutzung, Nitratkonzentrationen <2 mg/l analysiert werden (z. B. im Hessischen Ried). Durch das reduzierende Milieu im Grundwasserleiter sind zwar die Nitratkonzentrationen gering, allerdings sind dadurch erhöhte Ammonium- und zum Teil Sulfatkonzentrationen zu erwarten. Es ist deutlich ersichtlich, dass sich vor allem im Hessischen Ried Bereiche mit hohem und geringen Nitratkonzentrationen lokal abwechseln, obwohl die Art der Flächenbewirtschaftung keine derartige Veränderung erfährt.

Die Region Groß-Umstadt, der Rheingau, Teile des Hessischen Rieds, die über keine reduzierenden Verhältnisse (mehr) verfügen, die Hanau-Seligenstädter Senke, der Vorspessart, die Wetterau und die westliche Niederhessische Senke sind Gebiete, in denen auch aktuell hohe Nitratkonzentrationen anzutreffen sind. In all diesen Gebieten ist eine intensive landwirtschaftliche Flächennutzung anzutreffen.

In Abbildung 24 werden die Häufigkeitsverteilungen der Nitratkonzentrationen des Zeitraums 2000 bis 2021 dargestellt. Die verwendeten Boxplot-Darstellungen geben das 5/25/75 und 95 Perzentil an und der Median wird als waagrechter Strich dargestellt. Die gefüllten Säulen geben die sogenannten „inneren 50 %“ der Nitratkonzentrationen der Grundwässer pro Jahr an. In die Bewertung gingen rund 3 500 Grundwässer pro Jahr ein.

Es ist klar erkennbar, dass sich über die Jahre keine gravierenden Veränderungen hinsichtlich der Nitratverteilungen ergeben haben. Das 25 Perzentil liegt bei 5 mg/l Nitrat, der Median bei rund 10 mg/l Nitrat, das 75 Perzentil bei knapp 20 mg/l und das 95 Perzentil bei gut 40 mg/l Nitrat. Dies bedeutet aber auch, dass rund 5 % der Grundwässer (rund 180 Messstellen) Nitratkonzentrationen >40 mg/l aufweisen.

Gleichfalls wird durch die Darstellung der Maximalkonzentrationen (rote Kreuze) ersichtlich, dass es Grundwässer mit extrem hohen Nitratkonzentrationen gibt. Die Darstellung bestätigt die flächenhafte Entwicklung der Nitratkonzentrationen, die sich in den letzten zwei Jahrzehnten nicht grundlegend verändert hat.

Es gibt Grundwässer, deren Nitratkonzentrationen stagnieren, steigen bzw. fallen oder eine Kombination aus allen Entwicklungsmöglichkeiten beinhalten. Deshalb eignet sich diese Darstellung gut, um die Häufigkeitsverteilung der Nitratkonzentrationen für die einzelnen Jahre darzustellen, nicht jedoch für eine „Trendermittlung“. Für eine Trendbetrachtung müssen die Entwicklungen der Nitratkonzentrationen der einzelnen Messstellen bewertet werden.

4.3.2 Mineralisation und Denitrifikation, N_2/Argon, Sauerstoff

Mineralisation

Der Stickstoff-Kreislauf im Boden verläuft fast ausschließlich über mikrobielle Vorgänge. Aus den im Oberboden vorliegenden organischen Stickstoff-Verbindungen werden durch Mikroorganismen Ammonium- (NH_4^+) und Nitrat- (NO_3^-) Ionen freigesetzt. Dieser Vorgang wird als Mineralisierung bezeichnet. Er stellt die natürliche Auffüllung des N_{min}-Vorrates (in mineralisierter bzw. Nitratform vorliegender Stickstoff im Boden) dar. Nitrat ist in der gesättigten und ungesättigten Zone sehr mobil, da es als Anion nicht am Bodenkörper sorbiert wird.

Die Nitrifikation läuft im Allgemeinen so schnell ab, dass sowohl die Ammonium- als auch die Nitritkonzentrationen in der Bodenlösung sehr gering sind. Der N_{min}-Vorrat besteht dann im Wesentlichen aus dem leicht auswaschbaren Nitrat. Bei einer mittleren jährlichen Mineralisierungsrate von 3 % und einem organischen N-Pool bei landwirtschaftlich genutzten Böden von 5 000 kg/ha N beträgt die jährlich freigesetzte natürliche N_{min}-Menge ca. 90 bis 150 kg/ha N.

Mehr als 95 % der im Boden vorhandenen Stickstoff-Verbindungen befinden sich in der Regel im Oberboden (sog. A-Horizont). Anorganisch gebundener Stickstoff ist teilweise als Ammonium in verschieden gut austauschbarer Form an Tonminerale gebunden. Die in der Bodenlösung befindlichen Nitrat- und Nitrit-Ionen sowie das austauschbare Ammonium bilden den pflanzenverfügbaren Stickstoff-Anteil und werden durch Mineralisierung organischer Materie bzw. durch Stickstoff-Einträge dem Boden zugeführt.

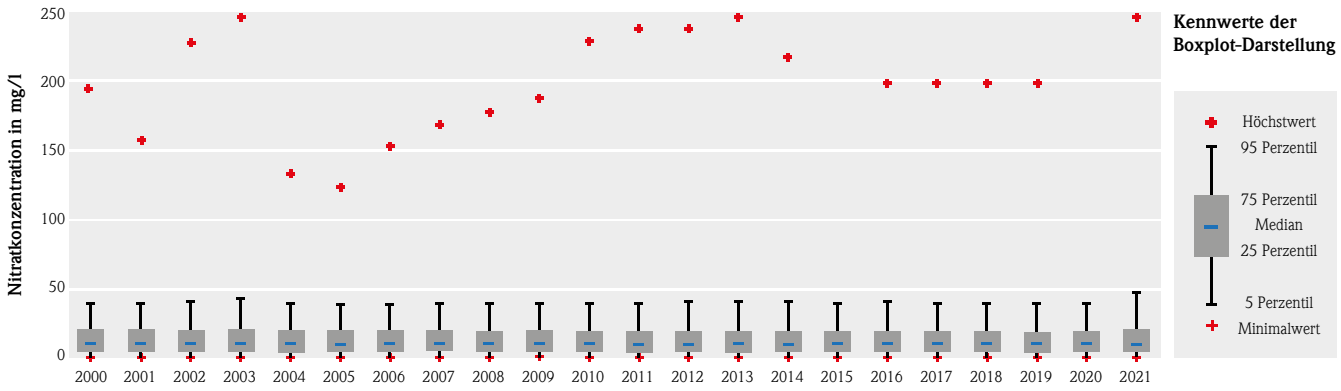


Abb. 24: Häufigkeitsverteilungen der Nitratkonzentrationen in den hessischen Grundwässern für die Jahre 2000 bis 2021

Die Abschätzung der standortspezifischen Stickstoffnachlieferung ist auch heute noch häufig ein offener Punkt bei der Düngebedarfsempfehlung. Ohne adäquate Berücksichtigung der Stickstoffnachlieferung des Bodens kommt es zwangsläufig zu erhöhten Düngebedarfsempfehlungen. Damit verbunden sind erhöhte Nitratmengen, die potentiell auswaschungsgefährdet sind. Die Stickstoff-Mineralisation wird durch den Bodenwassergehalt und die Bodentemperatur gesteuert. Diese Witterungseinflüsse sind bei der Prognose der Stickstoff-Nachlieferung zu berücksichtigen.

Denitrifikation

Unter Denitrifikation im eigentlichen Sinne wird die Reduktion oxidierter Stickstoffverbindungen wie Nitrat (NO_3^-) und Nitrit (NO_2^-) zu den gasförmigen Produkten Stickstoffmonoxid (NO), Distickstoffoxid (N_2O) und elementarem Stickstoff (N_2) verstanden. Denitrifikationsprozesse in Böden sind die Hauptquelle von atmosphärischem N_2O und verursachen ungefähr 57 % der globalen Emission.

Die Denitrifikation läuft unter anaeroben Verhältnissen ab, wobei Bakterien wie Pseudomonas oder Achromobacter bei O_2-Mangel fähig sind, NO_2- oder NO_3-Sauerstoff anstelle von elementarem Sauerstoff als H-Akzeptor bei enzymatischen Oxidationsreaktionen zu verwerten. Die Reduktion von NO_3^- führt zu gasförmigem NO_2^-, N_2O und N_2. In geringer Menge wird auch Ammoniak (NH_3) gebildet (Ammonifikation). Denitrifikationsfördernde Faktoren sind der Mangel an gelöstem Sauerstoff im Bodenwasser, schlechte Bodendurchlüftung, leicht zersetzbare organische Substanzen, die von den Bakterien zum Aufbau ihrer Körpersubstanz benötigt werden und hohe NO_3-Gehalte.

Je nach Art der ablaufenden Denitrifikation entstehen als Reaktionsprodukte Sulfat (SO_4^-), Hydrogencarbonat (HCO_3^-) und/oder zweiwertiges Eisen (Fe_2^+) bzw. Mangan, die im reduzierten Milieu in Lösung gehen können. Diesen Reaktionsprodukten kommt ebenfalls eine Bedeutung zu, da sie zu einer unerwünschten Aufhärtung des Wassers führen. Die entsprechenden Rohwässer neigen bei Sauerstoffzufuhr immer zur Ausfällung von Eisen- und Manganverbindungen.

Organisch gebundener Kohlenstoff und Pyrit stellen die wichtigsten Reduktionsmittel dar. Als Oxidationsmittel kommen Sauerstoff (im reduzierenden Milieu nur in geringen Mengen vorhanden), Nitrat und Sulfat in Frage.

Denitrifikationsprozesse, die auf organische Kohlenstoffquellen angewiesen sind, werden als heterotroph bezeichnet. Erfolgt der Nitratabbau dagegen unter Beteiligung von Pyrit, so spricht man von autotropher Denitrifikation.

Ist ein Grundwasser sauerstoffarm, kann das mit dem Sickerwasser in den Grundwasserleiter eingetragene Nitrat während der Verweilzeit im Grundwasserleiter bei Anwesenheit von organischen Kohlenstoffverbindungen und/oder Schwefel-Eisenverbindungen (Pyrit) zu molekularem Stickstoff (N_2) reduziert werden.

Der wichtigste Teilschritt der autotrophen Denitrifikation verläuft nach der Reaktionsgleichung:

$$14\ NO_3^- + 5\ FeS_2 + 4\ H^+ = 7\ N_2 + 10\ SO_4^{2-}\ 5\ Fe^{2+} + 2\ H_2O$$

Entsprechend dieser Reaktion verbraucht 1 kg Nitrat zur vollständigen Denitrifikation 0,69 kg Pyrit. Bei der Denitrifikation von Nitrat entsteht als Endprodukt überwiegend Stickstoffgas, das wieder zum Bestandteil der Atmosphäre wird. Als Ergebnis der Denitrifikation entweicht also elementarer Stickstoff sowie als Zwischenprodukt N_2O (Lachgas) aus dem Boden.

Für die Beurteilung eines landwirtschaftlichen Einflusses auf das Grundwasser ist daher nicht nur die aktuelle Belastung mit Nitrat von Interesse, sondern auch die Fragen, ob ein Stickstoffeintrag stattfindet und vergleichsweise geringe Nitratgehalte das Ergebnis einer ablaufenden Denitrifikation sind. Diese Fragen sind auch deshalb von Bedeutung, da der Vorgang der Denitrifikation mit dem Abbau des Vorrates an oxidierbaren Stoffen im Grundwasserleiter verbunden und somit nicht unerschöpflich ist.

Bei einem nur geringen Denitrifikationspotenzial und einem gleichzeitig stattfindenden Nitrateintrag, besteht dann die Gefahr eines Nitratdurchbruchs auch in das Grundwasser. Die Denitrifikation führt zu einem irreversiblen Verbrauch des reduzierenden Stoffdepots (Pyrit) im Grundwasserleiter. Bei Erschöpfung des Denitrifikationspotenzials ist daher mit einem sukzessiven Anstieg der Nitratkonzentrationen zu rechnen.

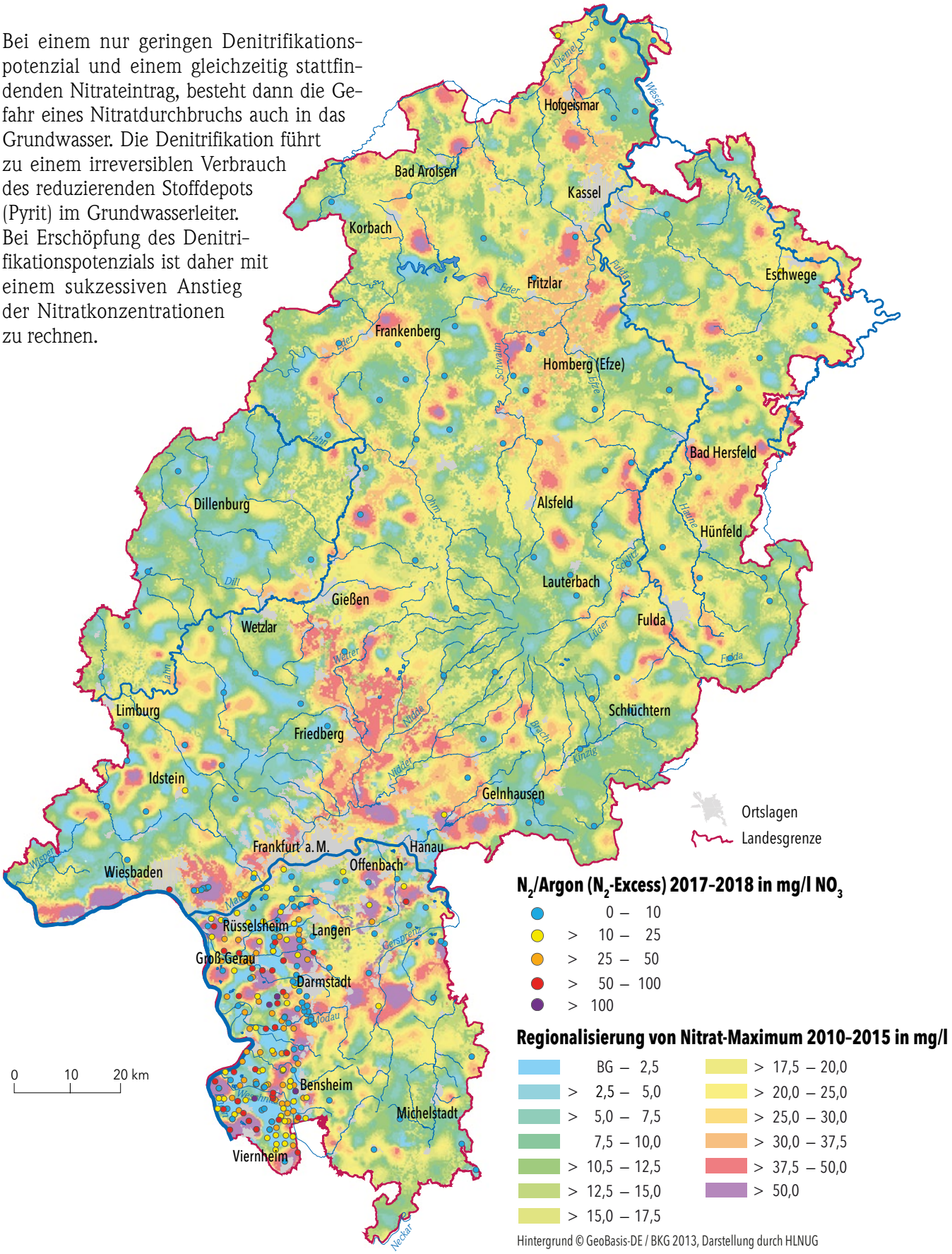


Abb. 25: Regionalisierte Nitratkonzentrationen und N_2-Exzess-Konzentrationen (in mg/l Nitrat)

N_2/Argon-Methode

Um die in der Vergangenheit stattgefundene Denitrifikation im Grundwasser abzuschätzen, hilft die N_2/Argon-Methode.

Mit der N_2/Argon-Methode kann der aus der Denitrifikation stammende und im Grundwasser gelöste molekulare Stickstoff (Exzess-N_2) gemessen werden. Damit kann der tatsächliche Eintrag von Nitrat in das Grundwasser bestimmt werden. Dieser setzt sich aus den herkömmlich gemessenen Nitratkonzentrationen und den Nitratkonzentrationen, die über die N_2/Argon-Methode bestimmt werden, zusammen.

Durch die N_2/Argon-Methode können somit die potentiell gefährdeten Bereiche hinsichtlich Nitrat identifiziert werden, die sich manifestieren werden, sobald das Denitrifikationspotenzial im Grundwasserleiter verbraucht ist.

Die gemeinsame Betrachtung von im Grundwasser gemessenem Nitrat und N_2-Exzess (in mg/l Nitrat) zeigt, dass Denitrifikationsprozesse vor allem im Hessischen Ried und etwas abgeschwächt im Rhein-Main-Gebiet einen großen Einfluss auf die Beschaffenheit der Grundwässer in diesen Regionen haben (Abb. 25).

Auch lässt sich eine flächenhaft in diesen Gebieten auftretende Ammoniumbelastung nachweisen, die vornehmlich auf ablaufende Denitrifikationsprozesse zurückführen ist, die wiederum auf die landwirtschaftlich bedingten Nitrateinträge zurückzuführen sind. Durch die Ergebnisse der N_2/Argon-Methode kann dies mit Messwerten belegt werden.

Höhere N_2-Überschüsse treten überwiegend in sauerstoffarmen Grundwässern auf.

Die Gebiete, in denen eine intensive landwirtschaftliche Nutzung stattfindet (Ackernutzung und Sonderkulturen) und deren Grundwässer gleichzeitig über geringe Sauerstoffkonzentrationen (< 2 mg/l) sowie Nitratkonzentrationen (< 5 mg/l) verfügen, sollten daher auf ihre N_2-Exzess-Konzentration hin untersucht werden.

Anhand der N_2-Exzess-Messungen kann aufgezeigt werden, dass die Nitratbelastung in vielen hoch belasteten Brunnen ohne Denitrifikation noch höher wäre, da zusätzlich zum Nitrat in vielen Fällen noch hohe Mengen an Exzess-N_2 gemessen wurden.

Detaillierte Informationen finden sich im HLNUG Jahresbericht 2019 (HLNUG 2019).

Sauerstoffkonzentrationen

Freier Sauerstoff ist auf die Assimilationsleistung von grünen Pflanzen zurückzuführen. Man findet freien Sauerstoff nur in der Atmosphäre und in gelöster Form in den Gewässern.

Die Bodenluft steht mit der atmosphärischen Luft im Austausch, wobei die Sauerstoffkonzentration meist zur Tiefe hin abnimmt. Aufgrund mikrobieller Sauerstoffzehrung kann es auch in gut durchlüfteten Böden zu Sauerstoffdefiziten kommen. Meist geht der Sauerstoffgehalt in bzw. unterhalb schlecht durchlässigen Böden und Stauhorizonten durch den fehlenden Gasaustausch gegen Null.

Die Löslichkeit des Sauerstoffs im Wasser nimmt mit steigender Temperatur sowie mit steigendem Gehalt an gelösten Substanzen ab. Der Sättigungswert beträgt bei 0 °C 14,6 mg O_2/l und sinkt bei 20 °C auf 9,1 mg O_2/l. Die Sättigungskonzentration im Wasser beträgt bei 15 °C 10 mg O_2/l.

Grundwässer werden in sauerstoffhaltige und nahezu sauerstofffreie (reduzierte) Grundwässer eingeteilt. Vor allem in oberflächennahen Grundwässern werden häufig gelöste Sauerstoffkonzentrationen von 6 bis 12 mg/l angetroffen.

Als Reduktionsmittel ist im Grundwasserraum neben anorganischen Substanzen (z. B. Pyrit) vor allem organisches Material an der Sauerstoffzehrung beteiligt. Der Übergang vom aeroben Milieu mit freiem Sauerstoff zum anaeroben Milieu ohne merkliche Mengen an freiem Sauerstoff erfolgt, sobald der Sauerstoffnachschub aus der Atmosphäre unterbunden ist. Ist im Grundwassersystem genügend organisches Material vorhanden, folgen dem Verbrauch des gelösten Sauerstoffs verschiedene Redoxreaktionen.

Diese Redoxprozesse werden in der Regel durch Mikroorganismen katalysiert, die damit ihren Energie- und Sauerstoffbedarf decken.

Tab. 3: Häufigkeitsverteilung der Sauerstoffkonzentrationen in hessischen Grund- und Rohwässern Grundwässern (Mittelwerte pro Messstelle für den Zeitraum von 2014 bis 2018, BG = Bestimmungsgrenze)

Sauerstoff-konzentration in mg/l	Anzahl der Messstellen	Prozentualer Anteil der Messstellen	Prozentualer Anteil der Messstellen (kumuliert)
> BG bis 2,0	503	14,1	14,1
2,0 bis 4,0	364	10,2	24,3
4,0 bis 6,0	479	13,5	37,8
6,0 bis 8,0	800	22,5	60,3
8,0 bis 10,0	998	28,0	88,3
> 10,0	416	11,7	100,0

Somit bedingen tonige Deckschichten und erhöhte Gehalte an organischer Substanz auch in oberflächennahen Grundwässern anaerobe Verhältnisse.

Als Folge der sauerstoffzehrenden Bedingungen ist in einem Grundwasserleiter üblicherweise eine Abnahme des Redoxpotenzials mit der Tiefe festzustellen. Die elektrochemische Veränderung mit der Tiefe lässt sich aus dem Fehlen von freiem Sauerstoff, dem Vorhandensein von Eisen(II)- und Mangan(II)-Verbindungen und dem Auftreten von NO_2^- und NH_4^+ im Zusammenhang mit dem Verschwinden von NO_3^- beurteilen.

Der niedrige Sauerstoffgehalt in Grundwässern ist oft die Folge von chemischen und physikalischen Prozessen, die zu einem Aufzehren des Sauerstoffs führen. Da die überwiegende Zahl der Reaktionen, an denen Sauerstoff beteiligt ist, durch Mikroorganismen katalysiert werden, sind diese Reaktionen abhängig von deren Populationsdichte, dem Nährstoffangebot und der Temperatur und weisen daher große Schwankungsbreiten auf.

Bei Sauerstoffkonzentrationen unterhalb von 2 mg/l wird ein Grundwasser als „reduziert“ bezeichnet. Typische Merkmale reduzierter Grundwässer sind das Fehlen von Nitrat, erhöhte Eisen- und Mangankonzentrationen sowie das Auftreten von Nitrit und Ammonium. Ammonium kann somit als Indikator für nitratreduzierende Verhältnisse im Grundwasserleiter verwendet werden.

Für die Auswertung wurden die Sauerstoffkonzentrationen pro Messstelle ab dem Jahr 2014 bis 2018 herangezogen und zu einem Mittelwert pro Messstelle zusammengefasst. Insgesamt flossen 3 560 Grund- und Rohwasser (-messstellen) in die Auswertung ein (Abb. 26).

Rund 15 % aller hessischen Grundwässer sind als „reduziert“ zu bezeichnen, da deren mittlere Sauerstoffkonzentrationen weniger als 2 mg/l betragen (Tabelle 3). Weitere 10 % weisen geringe Sauerstoffkonzentrationen zwischen 2 und 4 mg/l auf.

Die Mehrheit der hessischen Grundwässer weisen jedoch im Mittel Sauerstoffkonzentrationen größer 6 mg/l auf.

Tab. 4: Sauerstoffkonzentrationen in hessischen Grundwässern in Abhängigkeit von den hydrogeologischen Räumen.

Hydrogeologischer Raum	Statistische Kennzahlen in mg/l		
	25 Perzentil	Median	75 Perzentil
Mitteldeutscher Buntsandstein	6,2	7,6	8,9
Nordhessisches Tertiär	7,0	8,3	9,2
Nordwestdeutsches Bergland	7,4	8,2	9,7
Oberrheingraben mit Mainzer Becken	0,3	1,1	4,3
Rheinisches Schiefergebirge	3,8	6,7	9,2
Schwarzwald, Vorspessart und Odenwald	5,2	7,5	8,8
Süddeutscher Buntsandstein und Muschelkalk	8,9	9,7	10,5
Thüringische Senke	6,8	8,4	9,9
Untermainsenke	1,6	3,3	5,4

Durch die räumliche Zuordnung der Grundwässer in Abbildung 26 zu hydrogeologischen Teilräumen wird deutlich, dass besonders geringe Sauerstoffkonzentrationen in den Lockergesteinsbereichen (Porengrundwasserleitern) „Oberrheingraben mit Mainzer Becken“ und in der „Untermainsenke“ auftreten.

Die Verteilung der Sauerstoffkonzentrationen wird durch die hydrogeologischen Rahmenbedingungen gesteuert. In den Lockergesteinsbereichen bzw. Porengrundwasserleitern (Hessisches Ried und Rhein-Main-Ebene) werden extrem geringe Sauerstoffkonzentrationen angetroffen.

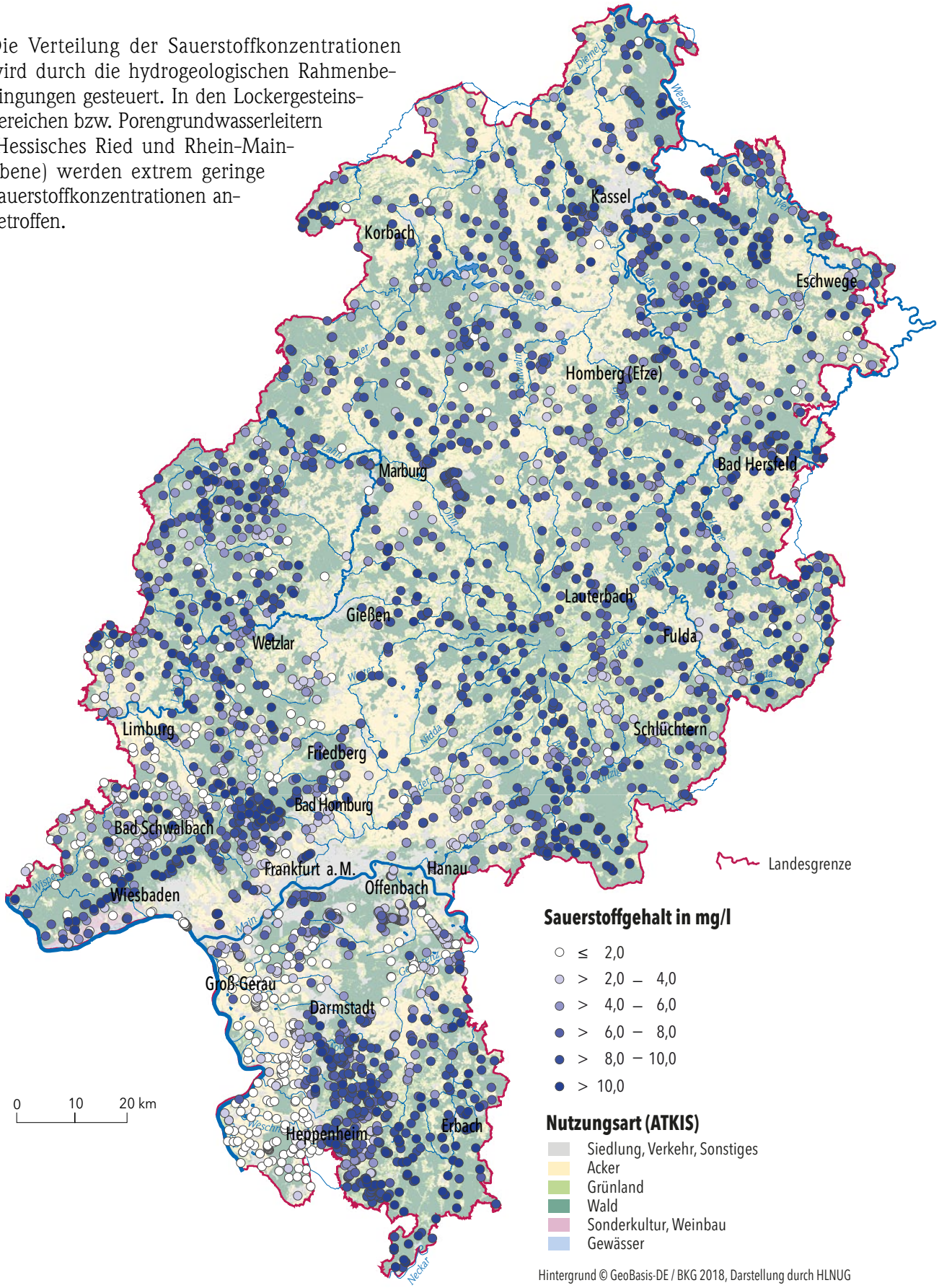


Abb. 26: Sauerstoffkonzentrationen hessischer Grundwässer (Mittelwerte pro Messstelle von 2014 bis 2018)

Viele Tallagen sind ebenfalls durch geringe Sauerstoffkonzentrationen geprägt, bedingt durch die dort anzutreffenden kolluvialen Sedimente[1] . Hohe Sauerstoffkonzentrationen sind häufig in den Mittelgebirgsregionen (meist Kluftgrundwasserleiter) anzutreffen. Eine Ausnahme bildet das Rheinische Schiefergebirge, dessen Tonschiefer zum Teil organische Substanz und Pyrit enthalten, was zu reduzierenden Milieubedingungen führen kann.

Bei dem Vergleich der räumlichen Verteilung der Ammoniumkonzentrationen mit der der Sauerstoffkonzentrationen wird deutlich, dass hohe Ammoniumkonzentrationen nur in Regionen mit niedrigen Sauerstoffkonzentrationen, die gleichzeitig eine landwirtschaftliche Nutzung erfahren, anzutreffen sind. Denitrifikationsprozesse sind gekoppelt an reduzierende Bedingungen sowie das Vorhandensein von merklichen Nitratmengen in der ungesättigten Zone und im Grundwasserleiter.

4.3.3 Nitrit

Die Stickstoffverbindungen Ammonium, Nitrit und Nitrat werden als Maß für die Stickstoffbelastung eines Grundwassers herangezogen. Wenn in einem mit Stickstoffverbindungen belasteten Grundwasser reduzierende Verhältnisse vorliegen, äußert sich dies in hohen Ammonium- und niedrigen Nitratwerten. Die Nitratreduktion wird v. a. durch Bakterien und Pilze bewirkt. Die Mikroben reduzieren im sauerstoffarmen Milieu das Nitrat zunächst zu Nitrit, welches dann mikrobiell zu elementaren Stickstoff-Gas abgebaut werden kann. Andere Bakterien bilden aus Nitrit durch Reduktion Ammonium-Ionen. Nitrit tritt also als Zwischenprodukt bei der mikrobiellen Umwandlung von Ammonium (Nitrifikation) und Nitrat (Denitrifikation) auf. Sofern diese Reaktionen vollständig abgeschlossen sind, enthält das Grundwasser kein Nitrit bzw. nur sehr geringe Nitritkonzentrationen.

Im unbeeinflussten, sauerstoffreichen Grundwasser ist es genau umgekehrt: Hier werden Ammonium- und Nitrit-Ionen durch Stickstoffbakterien zu Nitrat oder Stickstoff oxidiert. Das Verhältnis Ammonium – Nitrit – Nitrat gibt somit Auskunft über die elektrochemischen Verhältnisse der Wässer.

Nitrit gilt also als wichtiger Verschmutzungsindikator, durch den eine noch nicht abgeschlossene Nitrifikation angezeigt wird. Im normalen Nitrifikationsablauf ist das Nitrit nur kurzlebig und demzufolge meist in nur geringen Konzentrationen zu beobachten. Die bakterielle Oxidation des Ammoniums wird hauptsächlich durch die beiden Bakterienstämmen Nitrosomonas und Nitrobacter verursacht.

Da in den oberen Boden-Schichten ausreichend Sauerstoff vorhanden ist, kommt es hier auch zur Oxidation des Ammoniums zu Nitrit und Nitrat. Nitrit ist hier nur eine Zwischenstufe. Wenn also Nitrit vorhanden ist, deutet dies immer auf frische Einträge hin, da es sonst vollständig zu Nitrat umgewandelt ist.

Bei der Reaktion von Nitrit mit Aminosäuren können kanzerogene Nitrosamine gebildet werden.

Der Schwellenwert für Nitrit in der Grundwasserverordnung (2022) sowie der Grenzwert für Nitrit in der Trinkwasserverordnung (2021) wurden jeweils auf 0,5 mg/l festgesetzt.

Für die Auswertung (Tabelle 5) wurden die Nitritkonzentrationen ab dem Jahr 2000 bis 2021 herangezogen und zu einem Mittelwert pro Messstelle zusammengefasst. Insgesamt flossen 4732 Grundwässer bzw. Grundwassermessstellen in die Auswertung ein.

Tab. 5: Häufigkeitsverteilung der Nitritkonzentrationen in hessischen Grundwässern (Mittelwerte pro Messstelle für den Zeitraum von 2000 bis 2021)

Nitritkonzentration in mg/l	Anzahl der Messstellen	Prozentualer Anteil der Messstellen	Prozentualer Anteil der Messstellen (kumuliert)
> BG	4099	86,6	86,6
> BG bis 0,10	582	12,3	98,9
0,10 bis 0,25	39	0,8	99,7
0,25 bis 0,50	7	0,1	99,9
> 0,50	5	0,1	100,0

[1] Eine durch Erosion, überwiegend durch Wasser, aber auch Wind, verursachte und durch anthropogenen Einfluss entstehende mehrere Meter mächtige Schicht von Lockersedimenten.

Die Häufigkeitsverteilung der Nitritkonzentrationen hessischer Grundwässer (Tabelle 5) zeigt klar auf, dass Nitrit nicht bzw. nur in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden kann. In etwa 87 % aller Grundwässer konnte kein Nitrit nachgewiesen werden. In weiteren etwa 12 % aller Grundwasser werden geringe Spuren von Nitrit (< 0,1 mg/l) detektiert. Der Schwellenwert der Grundwasserverordnung von 0,5 mg/l Nitrit wird nur bei fünf Grundwässern überschritten.

Die räumliche Verteilung der Nitritkonzentrationen illustriert Abbildung 27.

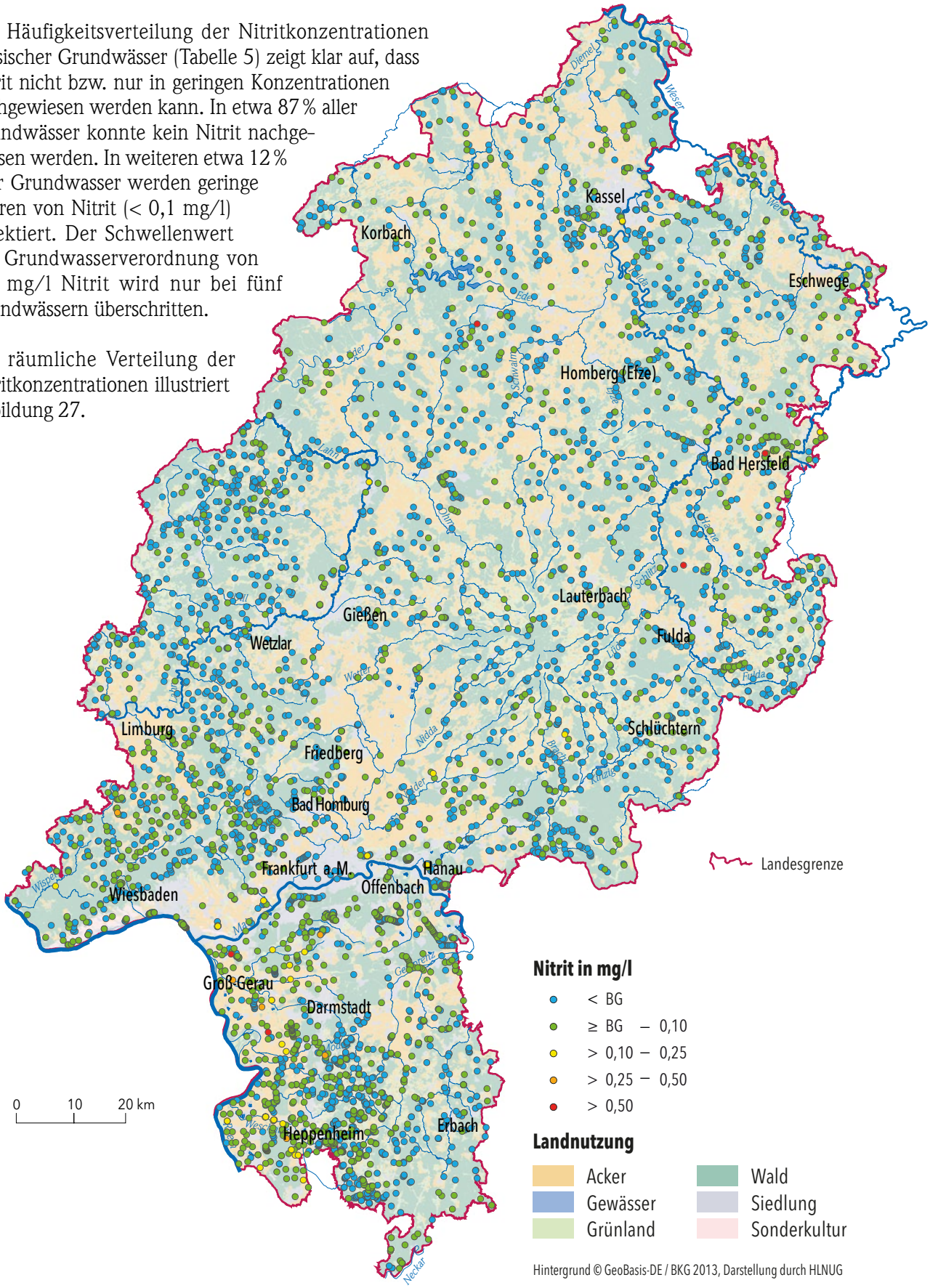


Abb. 27: Nitritkonzentrationen hessischer Grundwässer (Mittelwerte pro Messstelle von 2000 bis 2021)

Es wird deutlich, dass sich höhere Nitritkonzentrationen fast ausschließlich im Hessischen Ried und in den Porengrundwasserleitern „Oberrheingraben mit Mainzer Becken“ sowie in der angrenzenden „Untermainsenke“ befinden. In diesen Gebieten herrschen reduzierende Verhältnisse in den Grundwasserleitern und gleichzeitig findet durch die intensive landwirtschaftliche Nutzung dieser Gebiete ein anhaltender Eintrag von Stickstoff aus Stickstoffdüngern statt. Somit sind die Grundvoraussetzungen für mögliche Denitrifikationsprozesse gegeben. Die in diesen Regionen gehäuft auftretenden erhöhten Nitritkonzentrationen belegen zudem eindeutig, dass ein andauernder Eintrag von Stickstoffverbindungen in diese Grundwässer stattfindet.

Gleichfalls ist festzustellen, dass merkliche Nitritkonzentrationen ausschließlich in landwirtschaftlich genutzten Arealen anzutreffen sind. Dies bedeutet jedoch, dass die landwirtschaftlich bedingten Stickstoffeinträge in Form des Nitrates in weiten Gebieten (überall dort wo reduzierende Verhältnisse anzutreffen sind) durch die ablaufenden Denitrifikationsprozesse kaschiert werden.

Geringe Sauerstoffkonzentrationen sowie erhöhte Ammonium- und Nitritkonzentrationen sind eindeutige Anzeiger für stattfindende Stickstoffausträge aus den landwirtschaftlich genutzten Flächen. Damit gewinnt der Erhalt des Denitrifikationspotenzials eine entscheidende Bedeutung bei der Umsetzung von Maßnahmen zur Reduzierung von diffusen Stickstoffeinträgen.

4.3.4 Ammonium

Ammonium verhält sich chemisch in vielen seiner Verbindungen ähnlich wie Kalium. Dies liegt in erster Linie daran, dass die Ionenradien von Kalium und Ammonium ähnlich sind. Im Boden werden hohe Konzentrationen von fixiertem Ammonium festgestellt, die nach Scheffer & Schachtschabel (2017) im Bereich von 80 bis 900 mg/kg (N) liegen können. Träger des fixierten Ammoniums sind u. a. Tonminerale.

Die Emissionen von Ammoniak (NH_3) in die Luft stammen heute zu ca. 90 % aus der Tierhaltung in der Landwirtschaft (aus Stallluft, Lagerung und Ausbringung von Wirtschaftsdüngern). In der Luft wird er rasch zu Ammonium-Verbindungen umgewandelt, die zu einer Eutrophierung von Vegetation und Gewässern führen und indirekt als Säurebildner die Versauerung verstärken (Waldschäden).

Die Ammoniumkonzentrationen in den Grundwässern sind meist gering, da das Ammonium nach der Verlagerung aus der Bodenzone entweder direkt oxidiert (nitrifiziert, also mikrobiell zu Nitrat umgebaut) oder adsorbiert wird. Als positiv geladenes Kation können große Mengen an Ammonium durch Adsorptionsprozesse im Untergrund bzw. in den Böden gespeichert werden.

Auch reduzierende Grundwasserleiter enthalten in ihren obersten Schichten meist noch etwas Sauerstoff. Derjenige Anteil des Ammoniums, der diese Schicht auf seinem Weg nach unten überwinden kann, ohne oxidiert zu werden, hat zunächst einmal „überlebt“ und kann adsorbiert werden. In besonders gelagerten Fällen (intensive Landbewirtschaftung, reduzierende Verhältnisse) kann eine lineare Abhängigkeit der Konzentration an gelöstem Ammonium vom landwirtschaftlichen Einfluss beobachtet werden (Kölle 2007).

Unter anaeroben Verhältnissen im Grundwasserleiter kann das Ammonium nicht mehr nitrifiziert werden. Falls also merkliche Ammoniumkonzentrationen in den Grundwässern auftreten sind entweder die

- Mineralisation von organischer Substanz im Untergrund mit entsprechender Ammoniumbildung,
- eine nicht vollständige Nitrifizierung des eingetragenen Ammoniums in der ungesättigten Zone bzw. in den Grundwasserleitern oder
- eine Nachlieferung von adsorbiertem Ammonium (z. B. Tonmineralien) in der wässrigen Phase (Sickerwasser oder Grundwasser) als chemische Gleichgewichtsreaktion der Auslöser.

In der Regel zeigen somit flächenhaft auftretende Ammoniumkonzentrationen den Einfluss einer intensiven Landnutzung an.

Ammonium und Nitrit sind an belasteten Standorten häufig relevante Parameter. Oft treten diese Parameter im Bereich von Deponien und Grundwasserschadensfällen in Erscheinung. Aufgrund des biologischen Abbaus organischen Materials unter anaeroben

Bedingungen (z. B. Deponiekörper) entsteht Ammonium und als Zwischenprodukt Nitrit.

Ammonium und Nitrit sind in der Altlasten- und Abfallgesetzgebung geregelt. Falls Ammonium und/oder Nitrit an einem Standort als einzige Parameter eine Belastung des Grundwassers verursachen, stellt sich die Frage nach der Verhältnismäßigkeit von Maßnahmen, da Ammonium und Nitrit in Anwesenheit von Sauerstoff nach kurzer Fließzeit im weiteren Abstrom des Standortes wieder abgebaut werden.

Quantitative Bedeutung hat das Ammoniumbildungs-Potenzial durch den Abbau von organischem Material, welches durch zwei Prozesse bestimmt wird:

- Abbau von stickstoffreichen Verbindungen wie Proteinen (Ammonifikation),
- Oxidation von organischem Material unter anaeroben (sauerstoffarmen) Bedingungen; hier erfolgt eine Reduktion von Nitrat zu Ammonium über Nitrit (Nitrat-Reduktion).

Ammoniumsituation in den hessischen Grundwässern

Für die Auswertung (Tab. 6) wurden die Ammonium-Mittelwerte pro Messstelle ab dem Jahr 2000 bis 2022 herangezogen. Insgesamt flossen 4789 Grundwässer bzw. Grundwassermessstellen in die Auswertung ein. Die Mittelwertbildung schafft eine solide Datengrundlage über Hessen.

Ein Trend hinsichtlich einer Zu- bzw. Abnahme der Ammoniumkonzentrationen ist nicht zu erkennen, somit ist eine Mittelwertbildung pro Messstelle eine robuste Auswertungsmethode, um die Ammoniumkonzentrationen in hessischen Grundwässern zu beurteilen. Anzumerken ist, dass in den letzten Jahren die Bestimmungsgrenzen für Ammonium deutlich gesunken sind. Dadurch hat sich die Anzahl der Positivbefunde leicht erhöht.

Mehr als zwei Drittel aller Grundwässer weisen kein Ammonium auf. Weitere gut 22 % weisen nur geringe Ammoniumkonzentrationen auf, so dass rund 91 % aller Grundwässer hinsichtlich ihrer Ammoniumkonzentrationen als unauffällig zu bezeichnen sind. Allerdings weisen 4,8 % aller Grundwässer deutliche Ammoniumkonzentrationen (> 0,25 mg/l) auf, wobei knapp 2 % der Grundwässer den Orientierungswert nach der Grundwasserverordnung von 0,5 mg/l Ammonium überschreiten.

Die räumliche Verteilung der Ammoniumkonzentrationen hessischer Grundwässer geht aus der Abbildung 28 hervor.

Tab. 6: Häufigkeitsverteilung der Ammoniumkonzentrationen in hessischen Grundwässern (Mittelwerte pro Messstelle für den Zeitraum 2000 bis 2022)

Ammoniumkonzentration in mg/l	Anzahl der Messstellen	Prozentualer Anteil der Messstellen	Prozentualer Anteil der Messstellen (kumuliert)
< BG	3 274	68,4	68,4
> BG bis 0,10	1 069	22,3	90,7
0,10 bis 0,25	216	4,5	95,2
0,25 bis 0,50	141	2,9	98,1
> 0,50	89	1,9	100,0

Wie aus der Kartendarstellung hervorgeht, liegen die Ammoniumkonzentrationen der hessischen Grundwässer zum überwiegenden Teil unter der Bestimmungsgrenze bzw. in einem Konzentrationsbereich < 0,1 mg/l NH_4.

Erhöhte Ammoniumkonzentrationen treten überwiegend im Hessischen Ried und in der Rhein-Main-Ebene auf. Somit konzentrieren sich die Ammoniumbefunde überwiegend auf die Regionen, in den Porengrundwasserleiter vorherrschen.

Bekannt ist für das Hessische Ried, dass hier über weite Strecken reduzierende Verhältnisse im Untergrund anzutreffen sind. Sowohl im Hessischen Ried als auch in der Rhein-Main-Ebene inklusive des Rheingaus sind ausgedehnte Gebiete bekannt, in denen ein merkliches Denitrifikationspotenzial vorhanden ist. Die reduzierenden Verhältnisse, gepaart mit stattfindenden Denitrifikationsprozesse der durch die Landwirtschaft eingetragenen Stickstoffverbindungen, bedingen die flächenhaft erhöhten Ammoniumkonzentrationen.

Im Hessischen Ried stellt die Infiltration von abwasserbelastetem Oberflächenwasser in das Grundwasser eine weitere Belastungsquelle dar. Somit können im Interaktionsbereich „Oberflächenwasser – Grundwasser“ erhöhte Ammoniumkonzentrationen auch durch die Infiltration von belastetem Oberflächenwasser bedingt sein.

Die Klärung der Herkunft von Ammonium in den Grundwässern (Düngung, Denitrifikation oder auch Eintrag durch belastete Vorfluter) ist eines der Themen des im März 2023 beginnenden Verbundvorhabens „Nachhaltige, flexible Grundwasserbewirtschaftung in Ballungszentren auf Basis eines Wassersystemmodells am Beispiel der Metropolregion Frankfurt/Rhein-Main – Modellierung, Maßnahmen, Governance“.

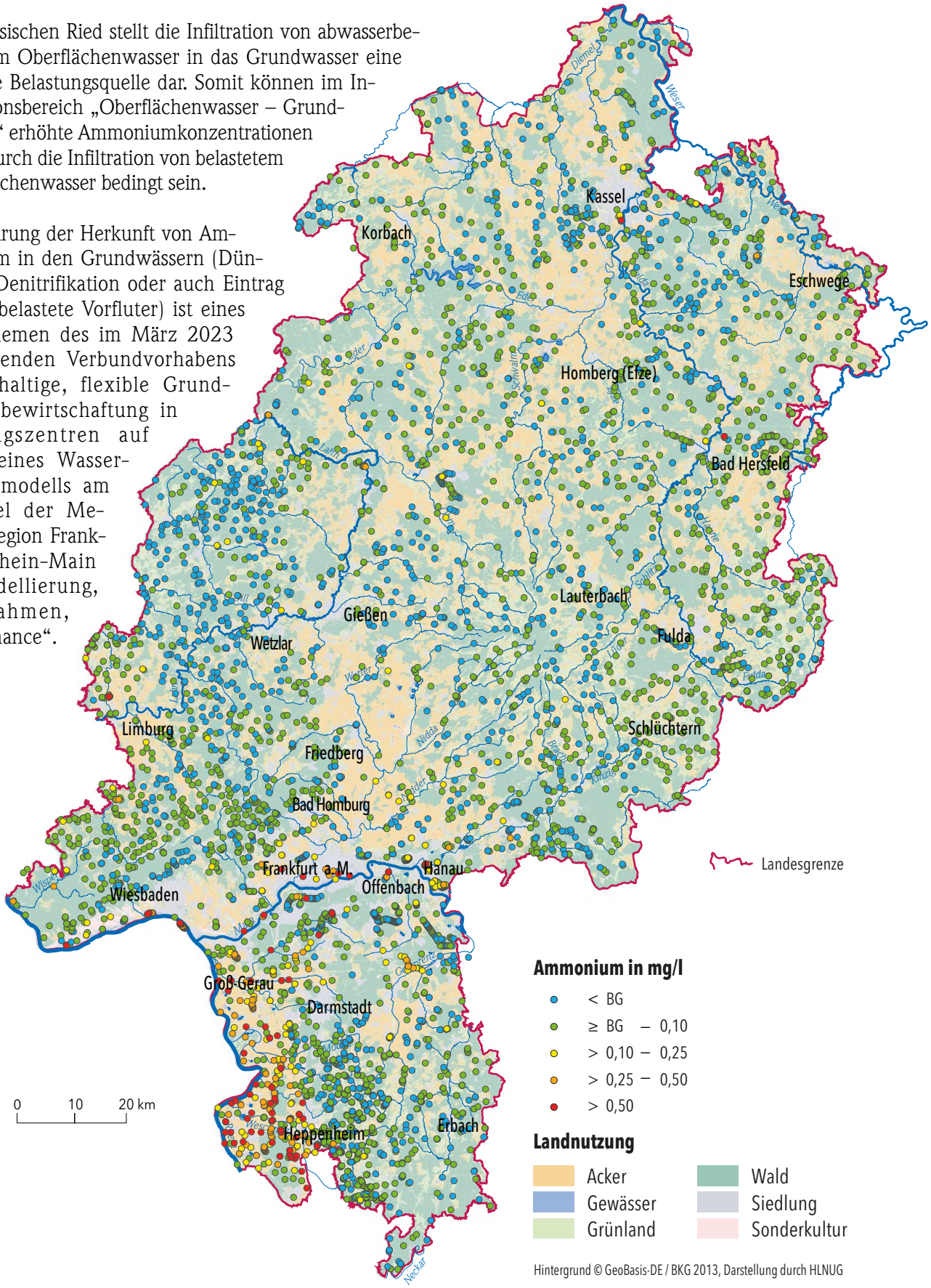


Abb. 28: Ammoniumkonzentrationen hessischer Grundwässer (Mittelwerte pro Messstelle von 2000 bis 2022)

Hierin sind umfangreiche Studien und Feldversuche geplant, um die Herkunftsfrage „Ammonium im Hessischen Ried“ zu klären, da besonders im Ried ein Nebeneinander an Nutzungseinflüssen sowie ausgedehnte Bereiche mit Interaktionen zwischen belasteten Oberflächengewässern und Grundwässern existieren.

Geplant sind Bebrütungsversuche von Böden sowie die Beprobung von Sickerwässern aus verschiedenen Tiefen. Hierzu werden fünf Pilotstationen, in denen Sickerwässer in verschiedenen Tiefen beprobt werden können, errichtet. Die Aufklärung der Herkunft der im Hessischen Ried vorhandenen Ammoniumkonzentrationen in den Grundwässern (Düngung, Denitrifikation oder auch Eintrag durch belastete Vorfluter) ist von hoher Bedeutung, um Vermeidungsstrategien für die landwirtschaftliche Flächennutzung und/oder Optimierung der Abwasserreinigung zu entwickelt.

4.4 Phosphat [2]

Phosphat hat eine elementare Bedeutung für das Leben. Es ist Bestandteil der Nukleinsäuren und spielt eine Hauptrolle beim molekularen Energietransport.

Die Düngung von Phosphor in der Landwirtschaft ist deshalb für die Pflanzenernährung meist erforderlich. Daraus resultierende Einträge in die Gewässer sind aber unerwünscht, da Phosphor wesentlich zur Eutrophierung der Gewässer beiträgt.

Phosphor ist in der Lithosphäre weit verbreitet und findet sich u. a. in dem Phosphat-Mineral Apatit, das in zahlreichen vulkanischen Gesteinen aber auch in sekundären Schwermineralseifen vertreten ist. Die Löslichkeit von Apatit ist vom pH-Wert abhängig und nimmt vom alkalischen Bereich mit zunehmender Azidität der Lösung zu (DVWK 1996). Relativ hohe Phosphor-Gehalte haben Magmatite und Tonsteine, geringere haben Sandsteine und Karbonatgesteine.

Im Grundwassersystem tritt Phosphor weitgehend als unlösliches, anorganisches Phosphat, insbesondere als Eisen- und Calciumphosphat sowie in organischen Komplexen auf. In der Literatur werden folgende Orientierungswerte für Westdeutschland genannt (Tab. 7).

Derzeit liegen seitens der Staatlichen Geologischen Dienste (BGR-Geoviewer) für ortho-Phosphat keine Hintergrundkonzentrationen, in Abhängigkeit von der geologischen Situation, vor. Eine gegenüber anderen Parametern (z. B. Sulfat) deutlich verringerte Datengrundlage ist allerdings für den Parameter Gesamt-Phosphor vorhanden. Da der mittlere Anteil des ortho-Phosphat-P am Gesamt-Phosphor sich in Hessen auf 72 % beläuft, können daher in erster Näherung die ausgewiesenen Hintergrundwerte der BGR mit dem Faktor 0,72 multipliziert werden, um eine Schätzgröße für den Parameter ortho-Phosphat-P (in Abhängigkeit der geologischen Situation) zu erhalten. Nachfolgend werden einige Beispiele aus der Datenzusammenstellung der BGR für den hessischen Raum gegeben (Tab. 8).

Tab. 7: Orientierungswerte für Gesamt-Phosphor in Grundwässern in Westdeutschland in Abhängigkeit von der Geologie (Schleyer & Kerndorff 1992).

	Geogener Normalbereich in mg/l P_{ges}	Beginn anthropogen beeinflusster Bereich in mg/l P_{ges}
Lockersedimente	> 0,015 – 0,100	0,16
Kalk/Dolomit	> 0,015 – 0,030	0,03
Buntsandstein	> 0,015 – 0,060	0,20
Sonstiges Festgestein	> 0,015	0,13

Anzumerken ist, dass es sich bei den genannten Orientierungswerten um Gesamt-Phosphorgehalte handelt. Die ortho-Phosphat-P-Konzentrationen liegen in der Regel rund ¼ unter den aufgeführten Gesamt-Phosphorgehalten. Allerdings werden in der deutschlandweiten Zusammenstellung der natürlichen, ubiquitär überprägten Grundwasserbeschaffenheit geogen bedingte Hintergrundkonzentrationen für ortho-Phosphat in Abhängigkeit der hydrogeologischen Räume gegeben.

[2] Für das Kapitel 4.4 Phosphat wurden Teile des Fachbeitrags Ortho-Phosphat des Bewirtschaftungsplans 2021–2027 übernommen und ergänzt (https://flussgebiete.hessen.de/fileadmin/dokumente/5_service/Hintergrunddokumente_2020/Fachbeitrag_ortho_Phosphat.pdf).

Tab. 8: Beispiele für 50 und 90 Perzentil für Gesamt-Phosphor aus der Datenzusammenstellung der BGR

Hydrogeologischer Raum	50 Perzentil in mg/l P_{ges}	90 Perzentil entspricht dem geogenen Hintergrundwert in mg/l P_{ges}
Buntsandstein, ungegliedert	0,011	0,142
Buntsandstein	0,033	0,150
Quartäre Sande und Kiese	0,009	0,125
Quartäre Sande und Kiese (silikatisch/karbonatisch)	0,016	0,061

Die in Tabelle 9 aufgeführten Hintergrundwerte für ortho-Phosphat unterschreiten alle den Schwellenwert der Grundwasserverordnung von 0,5 mg/l für ortho-Phosphat. Dies deutet an, dass Schwellenwertüberschreitungen auf anthropogene Einflüsse zurückzuführen sind.

Tab. 9: Zusammenstellung von 50 und 90 Perzentil für ortho-Phosphat auf Grundlage der deutschlandweiten Zusammenstellung der natürlichen, ubiquitär überprägten Grundwasserbeschaffenheit (Kunkel et al. 2004).

Hydrogeologischer Raum	50 Perzentil mg/l ortho-PO_4	90 Perzentil entspricht dem geogenen Hintergrundwert mg/l ortho-PO_4
Schotter und Kiese des Oberrheingrabens	0,013	0,130
Tertiäre Sedimente	0,007	0,098
Kalksteinfolge des Muschelkalkes	0,013	0,114
Paläozoische Kalksteine	0,013	0,108
Sandsteine und silikatische Wechselfolgen	0,001	0,065
Sandsteinfolgen des Buntsandsteines	0,029	0,108
Paläozoisches Sedimentgestein	0,003	0,042
Vulkanite	0,010	0,082
Saure Magmatite und Metamorphite	0,007	0,088

4.4.1 Phosphoreinträge in die Gewässer

Der Phosphoreintrag in das Grundwassersystem hat im wesentlichen folgende Quellen: Düngemittel, Phosphate aus organischer Substanz, undichte Abwasserkanäle, Infiltration von abwasserbelastetem Oberflächenwasser sowie die Freisetzung aus Gesteinen.

Laut UBA (2020) liegt der Anteil der Landwirtschaft an den Phosphoreinträgen in die Nord- und Ostsee zwischen 50 und 63 % der Gesamteinträge.

Die Langfristigkeit der negativen Nachwirkungen langjährig hoher P-Bilanzüberschüsse nicht nur bezogen auf den erosionsbedingten P-Austrag, sondern auch auf den P-Austrag mit dem Sickerwasser ist inzwischen wissenschaftlich zuverlässig abgesichert (z. B. Verloop et al. 2010).

Die Qualitätsnorm für Oberflächengewässer liegt bei den meisten Gewässertypen bei 0,1 mg/l Gesamt-Phosphor bzw. 0,07 mg/l ortho-Phosphat-P. In der Grundwasserverordnung wird ein Schwellenwert von 0,5 mg/l ortho-Phosphat (PO_4^{3-}) genannt. Dies entspricht einer ortho-Phosphat-P-Konzentration von 0,163 mg/l im Grundwasser. Je nach Verdünnungseffekt im Grundwasser könnte bei einer durchschnittlichen Grundwasserneubildung von rund 100 l/m² bereits die Auswaschung bzw. ein Eintrag von 0,163 kg Phosphat (P) pro ha und Jahr zur Erreichung dieses Schwellenwertes im Sickerwasser führen.

4.4.2 ortho-Phosphatkonzentrationen in hessischen Grundwässern

Das vorgestellte Verfahren ist ein erster Ansatz, um eine Bewertung vornehmen zu können. Vorgaben der EU oder der LAWA existieren nicht. Grundsätzlich ist eine bundesländerübergreifende Abstimmung sinnvoll und sollte auf LAWA-Ebene umgesetzt werden.

Für die Auswertung wurden ab dem Jahr 2000 bis 2021 die Gesamt-Phosphor- bzw. ortho-Phosphatkonzentrationen pro Messstelle herangezogen und zu je einem Mittelwert pro Messstelle zusammengefasst. Insgesamt flossen 4154 Grundwässer bzw. Grundwassermessstellen in die Auswertung für die

Gesamt-Phosphorkonzentrationen und 2615 Grundwässer bzw. Grundwassermessstellen für die Betrachtung der jeweiligen ortho-Phosphatkonzentrationen in die Bewertung ein.

Tab. 10: Häufigkeitsverteilung der ortho-Phosphatkonzentrationen in den hessischen Grundwässern.

ortho-Phosphat-P-Konzentration in mg/l PO_4-P	Häufigkeit	Prozent	Prozent kumuliert
< BG	983	37,6	37,6
> BG – 0,035	967	37,0	74,6
> 0,035 – 0,070	329	12,6	87,2
> 0,070 – 0,100	148	5,7	92,8
> 0,100 – 0,163	103	3,9	96,7
> 0,163	85	3,3	100,0

Wie aus der Tabelle 10 hervorgeht, überschreitet nur in wenigen Grundwässern (3,3 %) der Messwert den Schwellenwert der Grundwasserverordnung von 0,163 mg/l ortho-Phosphat-P (entspricht 0,5 mg/l ortho-Phosphat [PO_4]). Die überwiegende Zahl aller Grundwässer weisen keine bzw. nur geringe Konzentrationen an ortho-Phosphat auf.

Tab. 11: Richtwerte* für die Gehaltsklassen (GK) A bis E für Acker- und Grünlandstandorte (VDLUFA 2018).

Gehaltsklasse	Richtwert in mg CAL-P/100 g Boden
A	< 1,5
B	1,5 – 3,0
C	3,1 – 6,0
D	6,1 – 12,0
E	> 12,0

Überschreitungen des Schwellenwertes von 0,163 mg/l ortho-Phosphat-P können nicht durch die geologischen Randbedingungen erklärt werden und sind daher auf anthropogen bedingte Einträge zurückzuführen. Mögliche diffuse Einträge von ortho-Phosphat-P können aus der landwirtschaftlichen Nutzung resultieren.

In den Bereichen mit ausgeprägter Interaktion zwischen Grund- und Oberflächengewässern (z. B. Hessisches Ried) können erhöhte ortho-Phosphat-P-Konzentrationen in den Grundwässern auch durch die Infiltration von abwasserbelasteten oberirdischen Gewässern bedingt sein.

4.4.3 Phosphor-Gehaltsklassen in der Landwirtschaft

Für die Düngung mit Phosphat werden die Ackerböden anhand ihrer Nährstoffgehalte in bestimmte Gehaltsklassen (A-E) eingeteilt. Die Gehaltsklasse C entspricht der pflanzenbaulich anzustrebenden Gehaltsklasse bei der Düngung. Die Gehaltsklassen werden für Acker- und Grünlandstandorte nach P-Gehalten in mg CAL-P/100 g Boden (CAL-P = Calcium-Acetat-Lactat-Phosphor) festgelegt. Die Klasseneinteilung unterscheidet sich teilweise in den Bundesländern, weshalb der Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchung- und Forschungsanstalten VDLUFA (2015 & 2018) eine neue einheitliche Klasseneinteilung vorgeschlagen hat.

Im Rahmen der Umsetzung der „Besonderen Ernteermittlung“ durch den Landesbetrieb Landwirtschaft Hessen (LLH) werden jährlich Bodendaten von rund 600 bis 700 Standorten über Hessen verteilt erhoben. Die Bodendaten werden im Rahmen einer Verwaltungsvereinbarung dem HLNUG zu Auswertungszwecken zur Verfügung gestellt. Die Standortauswahl erfolgt nach einem vorgegeben Verfahren des Statistischen Landesamtes Hessen. Damit wird sichergestellt, dass alle Kulturen gleichgerichtet erfasst werden. Die Standorte wechseln von Jahr zu Jahr.

Die in der Abbildung 29 zugrunde gelegten Gehaltsklassen entsprechen den neuen Richtwerten, die vom Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten empfohlen werden und als Beratungsgrundlage innerhalb der WRRL-Maßnahmenräume fungieren. Nach den neuen Richtwerten liegen rund 45 % der Böden in der Gehaltsklasse D und 15 % in der Gehaltsklasse E.

* Die Richtwerte gelten für alle Standorte mit einer Niederschlagsmenge von > ~550 mm/Jahr. In Trockengebieten (> ~550 mm) betragen die Richtwerte in GK A < 2,5 , in GK B 2,5–5,0, in GK C 5,1–7,5, in GK D 7,6–12,0 und in GK E > 12,0 mg CAL-P/100 g Boden.

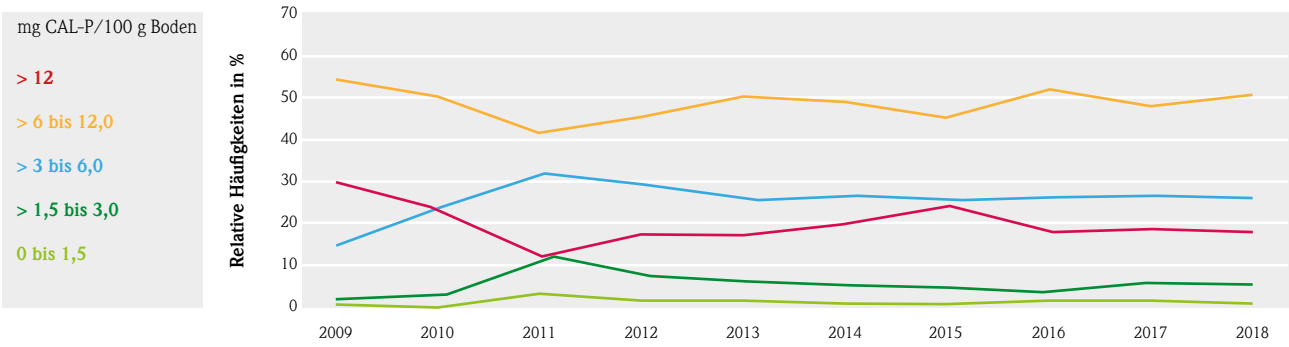


Abb. 29: Gehaltsklassen für Acker- und Grünlandstandorte in mg/l CAL-P/100 g Boden (neue empfohlene Richtwerte)

Wie aus der Abbildung 30 hervorgeht, sind die hohen und sehr hohen Gehaltsklassen der Böden nahezu homogen verteilt in den landwirtschaftlich genutzten Gebieten vorhanden. Hohe ortho-Phosphat-P-Konzentrationen in den Grundwässern liegen oft (allerdings nicht immer) in unmittelbarer Nähe von Böden, die hohe und sehr hohe Gehaltsklassen aufweisen. In den Grundwasserkörpern, die wegen Überschreitungen des Schwellenwertes für ortho-Phosphat-P einen schlechten chemischen Zustand aufweisen, werden überwiegend hohe bis sehr hohe Gehaltsklassen der Böden für Phosphor angetroffen.

Die obersten 20–30 cm eines landwirtschaftlichen Bodens enthalten 0,02–0,15 % Phosphor, im Mittel sind es 0,05 % und damit 1 500 kg P oder 3 437 kg P_2O_5 pro ha (LTZ 2011). Damit enthält der Boden ein Vielfaches des jährlichen Bedarfes einer Kultur. Allerdings sind davon nur einige Kilogramm direkt pflanzenverfügbar. Pflanzen nehmen Phosphor als PO_4^{3-} auf, entweder direkt über die Wurzeln oder unter Mitwirkung von Pilzen (Mykorrhiza). Grundsätzlich bleibt festzuhalten, dass der früher angenommene direkte Zusammenhang, dass hohe Erträge nur bei hohen Phosphorgehalten im Boden realisiert werden können, als widerlegt gilt.

Hohe bzw. sehr hohe Phosphorgehalte in den Oberböden bergen ein potentiell erhöhtes Austragsrisiko von ortho-Phosphat-P über die Sickerwässer in die Grundwässer. Gleichfalls führen hohe Phosphorgehalte in den Oberböden bei Abschwemmung und erosiven Ereignissen zwangsläufig zu höheren Einträgen an Phosphor bzw. ortho-Phosphat-P in die oberirdischen Gewässer.

Die Phosphor-Einträge in die Oberflächengewässer stammen nur zum Teil aus der Landwirtschaft. Durch die Kläranlagen erfolgen nach wie vor die mengenmäßig größten Einträge von ortho-Phosphat-P in die Oberflächengewässer. Allerdings gelang es in den letzten Jahren durch Ausbau der Kläranlagen und Ersatz von Phosphat in Waschmitteln, die Einträge aus urbanen Quellen stark zu senken, wodurch der prozentuale Anteil aus landwirtschaftlichen Quellen anstieg (Fuchs et al. 2010).

Der Eintrag von ortho-Phosphat-P in die Grundwässer bzw. die ortho-Phosphat-P -Verluste über das Grundwasser sind meist gering, da ortho-Phosphat-P überwiegend an Bodenpartikel gebunden vorliegt und gelöstes ortho-Phosphat-P während der Bodenpassage wieder gebunden werden kann.

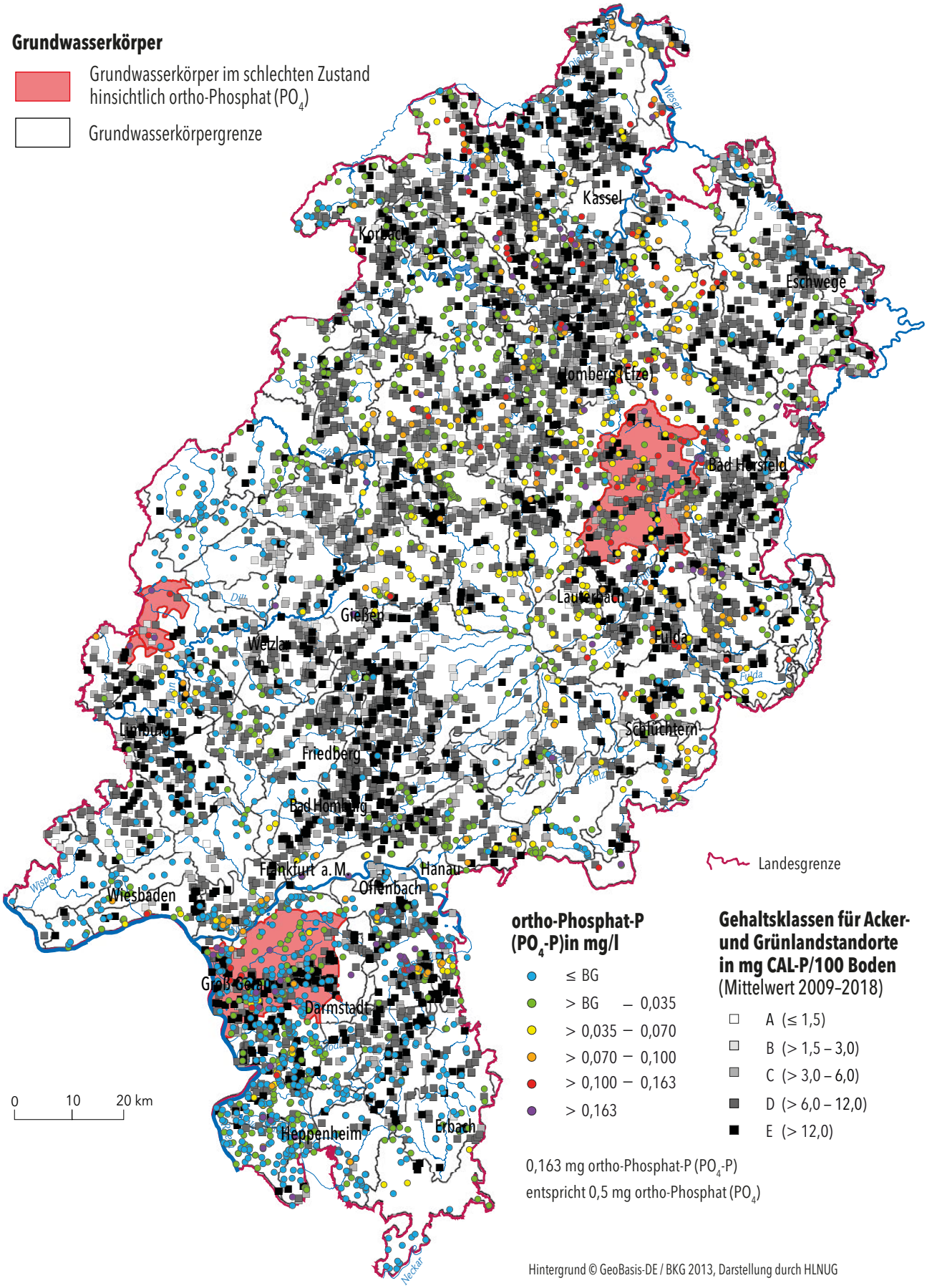


Abb. 30: ortho-Phosphat-P-Konzentrationen in den Grundwässern sowie Gehaltsklassen für Acker-und Grünlandstandorte in mg CAL-P/100 g Boden (neue Richtwerte)

4.5 Ausgewählte anorganische Spurenstoffe

In der Regel werden als Spurenstoffe solche anorganischen Wasserinhaltsstoffe bezeichnet, die Konzentrationen im Bereich von Mikro- und Nanogramm pro Liter aufweisen.

Spurenstoffe haben z. T. für den menschlichen Organismus eine wichtige Funktion. Sie können jedoch auch ein erhöhtes Toxizitätspotenzial aufweisen (Ebermann & Emadfa 2011), das von Art und Konzentration sowie vom Zusammentreffen verschiedener Spurenstoffe abhängig sein kann.

Viele Spurenstoffe sind Metalle und kommen in der Lithosphäre und somit auch im Grundwasser geogen vor. Über die Atmo- und Biosphäre werden Stoffe in den Boden und ins Grundwasser eingetragen. Verstärkt werden diese Prozesse durch den zunehmenden Eingriff des Menschen in den Naturhaushalt. Mit zunehmender Industrialisierung kommt ein verstärkter atmosphärischer Eintrag von Spurenstoffen hinzu.

Der Höhepunkt der anthropogen bedingten atmosphärischen Spurenstoffeinträge in Böden in Mitteleuropa lag in der letzten Hälfte des 20. Jahrhunderts. Deutlich zeigt sich der Rückgang Anfang der 1990er Jahre, mit Ausnahmen für Zink und Kupfer. Ursächlich hierfür ist vor allem die Abnahme von Emissionen der Schwerindustrie in den neuen Bundesländern seit dem Jahr 1989, sowie die sukzessive Einführung strengerer Umweltstandards.

Durch landwirtschaftliche Bodennutzung werden dem Boden mit der Ernte ständig Stoffe entzogen. Diesem Stoffentzug tritt man durch Düngung entgegen. Mineralische Dünger (z. B. N-P-K-Dünger), Wirtschaftsdünger (z. B. Gülle, Dung) und Sekundärrohstoffdünger (z. B. Klärschlamm, Kompost) führen zu einem Eintrag von anorganischen Spurenstoffen in den Boden. Allerdings ist in den letzten 20 Jahren der Schwermetall-Eintrag durch Mineraldünger um über 70 % zurückgegangen (BayStMUGV, HMULV & TMLNU 2008).

Punktuelle Quellen für anorganische Spurenstoffe sind Mülldeponien, Kläranlagen, Klärschlamm und Verbrennungsanlagen; Lineare Quellen sind u. a. Verkehrswege. Vereinzelt gibt es in Hessen Altlastenstandorte, die als Punktquellen zu erhöhten Schwermetallkonzentrationen im Grundwasser führen. Die bekannten relevanten Fälle befinden sich in Sanierungsprogrammen.

Metalle sind persistent und können langfristig im Boden und der ungesättigten Zone angereichert werden. Die meisten Metalle gehen im Erdreich in die Oxidform über und binden sich dort reversibel an organischer Bodensubstanz oder Tonminerale. Wenn das Filter- und Puffervermögen der Böden überschritten wird, werden die Schadstoffe wieder freigesetzt. Dies geschieht insbesondere bei sauren Bodenverhältnissen und/oder skelettreichen, sandigen Böden recht schnell. Bei Böden mit gutem Filter- und Puffervermögen kann es Jahrzehnte dauern bis das System „überläuft“. Dadurch kann es dazu kommen, dass Schadstoffe im Grundwasser zunehmen, obwohl der Eintrag abnimmt.

Die grundwasserleitenden Gesteine im Einzugsgebiet einer Wassergewinnungsanlage können einen großen Einfluss auf die Grundwasserbeschaffenheit haben. So können z. B. in basischen magmatischen Gesteinen (Basalte, Gabbros) die Elemente Cobalt, Chrom, Nickel und Vanadium, in sauren magmatischen Gesteinen (Rhyolithe, Granite) die Elemente Barium, Lithium, Blei und Uran sowie in Schwarzschiefern die Elemente Kupfer, Blei, Uran und Zink beachtlich angereichert sein (Fauth et al. 1985), (Abb. 31).

Des Weiteren bestimmen lokal die Säurekapazität und die Gesamthärte der Grundwässer die Aufnahmefähigkeit für Protonen und damit die Löslichkeit von Metallen.

Für toxische, persistente und bioakkumulierbare Spurenstoffe wurden in Deutschland durch die Grundwasserverordnung – deren Grundlage die europäische Grundwasserrichtlinie ist – sogenannte Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS) eingeführt. Dabei handelt es sich um Konzentrationen, bei deren Unterschreitung und Exposition über die Nahrungskette von keiner Gefährdung auszugehen ist. Für einige Stoffe sind Grenzwerte nach der Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2021) verfügbar, die zusätzlich zur Beurteilung herangezogen werden.

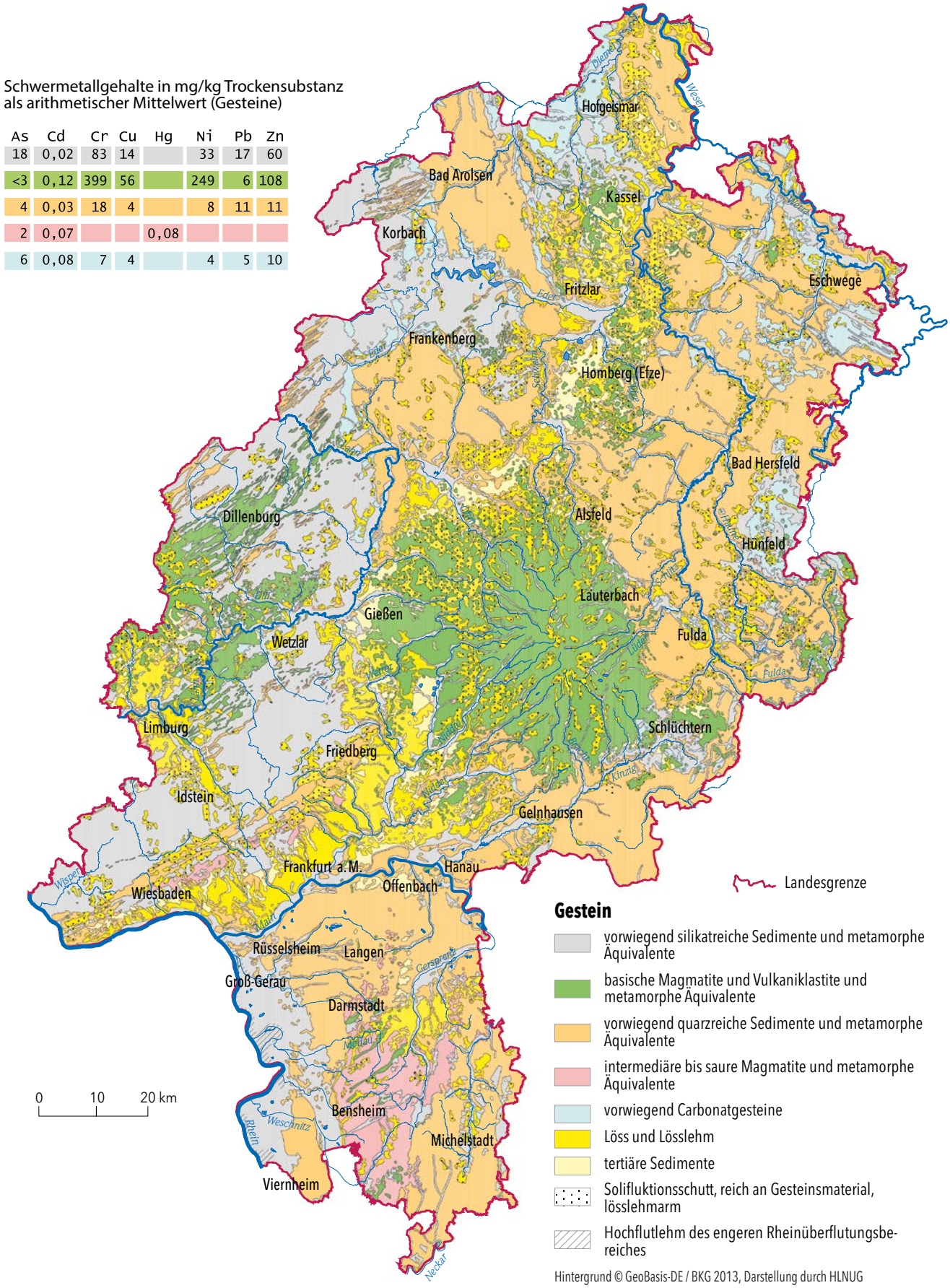


Abb. 31: Hintergrundgehalte umweltrelevanter Schwermetalle in Gesteinen und Böden (ROSENBERG & SABEL 1996)

4.5.1 Aluminium

Aluminium (Al) ist ein in der Natur allgegenwärtiges Leichtmetall. Aluminium kommt aufgrund seiner Reaktionsfreudigkeit fast nur als Verbindung vor. Im Boden ist Aluminium an Tonminerale gebunden und zentraler Bestandteil des Puffersystems. Unter einem pH-Wert von 5 geht es in Lösung und kann unter diesen Bedingungen in höheren Konzentrationen in das Grundwasser gelangen. Die Aluminiumkonzentration im Grundwasser ist damit vom Säuregehalt abhängig. Das z. B. durch den sauren Regen gelöste Al^{3+}-Ion gilt als pflanzentoxisch und wird als eine Ursache für das „Waldsterben“ angesehen. Bei den pH-Werten, die in der Regel in anthropogen unbeeinflussten Grundwasserleitern vorherrschen, hydrolisieren die Alumiumverbindungen zu Aluminiumhydroxid. In Kläranlagen werden Aluminiumionen zur Ausfällung von Phosphat eingesetzt.

Inwieweit Aluminium für den Menschen schädlich ist, ist umstritten. Aluminiumionen schädigen vor allem durch die Bindung an Phosphat; das bedeutet, sie beeinflussen den Phosphatstoffwechsel. (Wischmeier-Bayer & Bayer 1995; Merian 1991; Birke et al. 2006).

Der Aluminium-Grenzwert nach der TrinkwV (2021) und der Wert als Indikatorparameter in der EG-Trinkwasserrichtlinie liegt bei 200 µg/l; 3,5 % der untersuchten 14 447 Grundwasserproben in Hessen liegen darüber.

Die höchsten Aluminiumkonzentrationen in hessischen Grundwässern sind insbesondere in Buntsandsteingebieten in Verbindung mit niedrigen pH-Werten anzutreffen, z. B. im Buntsandstein-Grundwasserleitern des Odenwaldes.

Niedrige Aluminiumkonzentrationen überwiegen, wenn die geologische Verfügbarkeit gering ist und/oder die pH-Werte der Grundwässer im basischen Bereich liegen. Niedrige Konzentrationen finden sich deshalb z. B. im Gebiet mit Muschelkalkverbreitung sowie im vulkanischen Vogelsberg (Abb. 32).

4.5.2 Arsen

Arsen (As) ist ein Halbmetall. Arsen tritt in der Umwelt am häufigsten als Sulfid auf und kommt als Nebenprodukt in vielen Erzen vor. Ursächlich für höhere Konzentrationen von Arsenverbindungen im Grundwasser sind die Auswaschungen aus arsenhaltigen Erzen. Arsen ist im Gegensatz zu den meisten Metallen unter reduzierenden Bedingungen besser löslich als unter oxidierenden.

Alle löslichen Arsenverbindungen sind giftig. Toxisch wirkt vor allem Arsentrioxid aus der Metallgewinnung und aus Pflanzenschutzmitteln. Arsentrioxid wird als Schädlingsbekämpfungs- und Desinfektionsmittel eingesetzt und gelangt so in die Nahrungskette (Merian 1991; Birke et al. 2006).

Der Grenzwert für Arsen nach TrinkwV (2021) und der neuen EG-Trinkwasserrichtlinie beträgt 10 µg/l. Er entspricht dem aktuellen Geringfügigkeitsschwellenwert der LAWA (2017). In Hessen wurde in 11,4 % der Grundwasserproben Arsen über 10 µg/l gefunden.

Das Auftreten von Arsen steht überwiegend im Zusammenhang mit der geogenen Verfügbarkeit, dem pH-Wert und dem Redox-Milieu im Grundwasser.

Geogen vorhandene erhöhte Arsenkonzentrationen können zu Einschränkungen für die Wassergewinnung führen. Erhöhte Arsenkonzentrationen sind in der Regel geogen bedingt und insbesondere im Kristallin des Vorspessarts und Odenwalds, im Rotliegend des Sprendlinger Horst und der östlichen Wetterau und im Nord- und Osthessischen Buntsandstein anzutreffen. Auch im Bereich von quartären Bach- und Fluss-Sedimenten kann es zu erhöhten Arsenkonzentrationen kommen. Dadurch sind erhöhte Einzelfunde in den Grundwässern der ehemaligen Auen des Alt-Neckars und Mäandern des Rheins im Hessischen Ried möglich (Abb. 33).

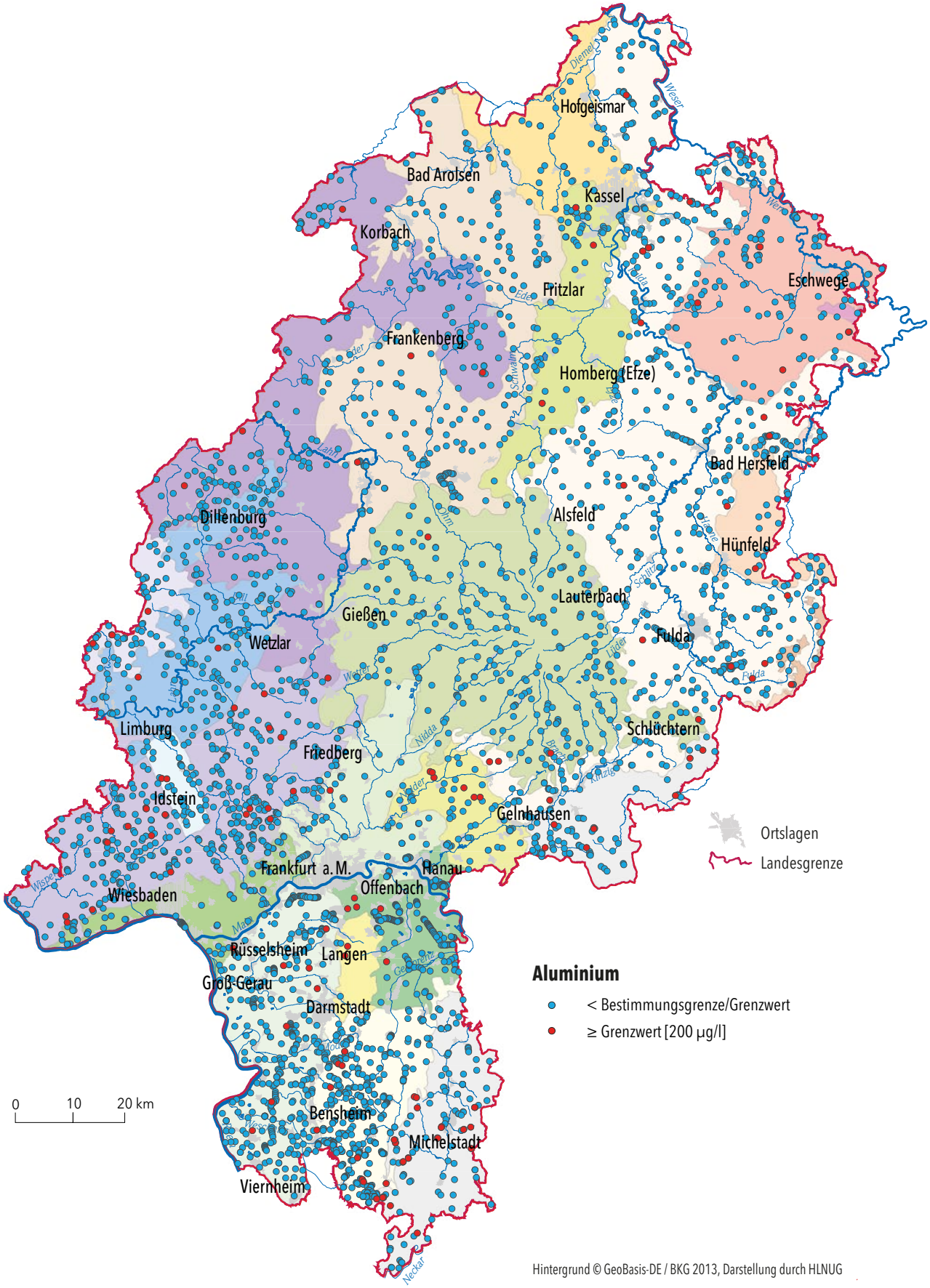


Abb. 32: Aluminiumkonzentrationen in 14 447 Grundwasserproben der Jahre 2017–2022 (Darstellung des jeweils aktuellsten Messwertes einer Messstelle)

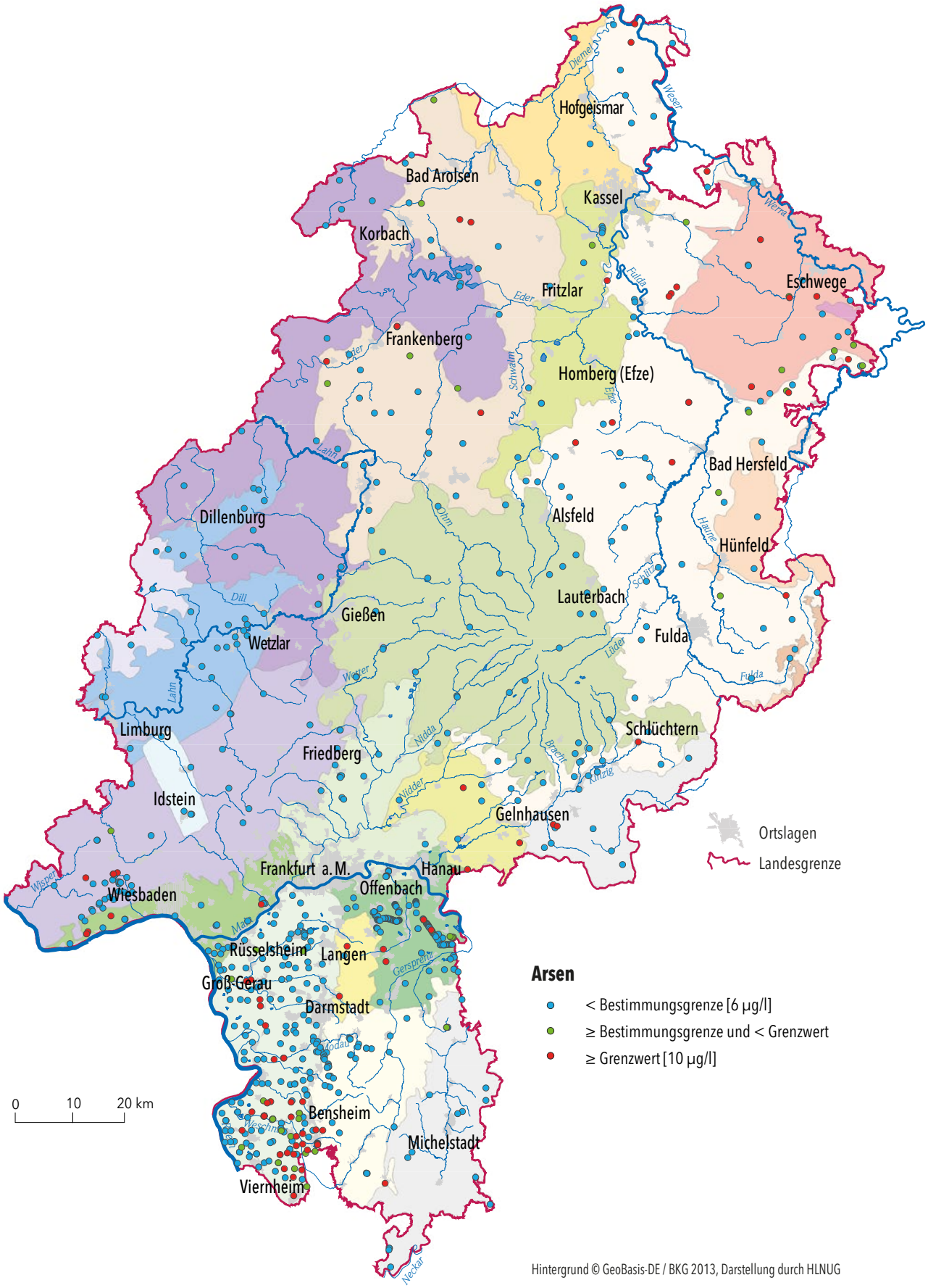


Abb. 33: Arsenkonzentrationen in 3 206 Grundwasserproben der Jahre 2017–2022 (Darstellung der jeweils aktuellsten Messwertes einer Messstelle)

4.5.3 Barium

Barium (Ba) gehört zu den Erdalkalimetallen und wird vor allem in den Mineralen Schwerspat (Baryt bzw. Bariumsulfat; wasserunlöslich) und Witherit (Bariumcarbonat; schwerlöslich im Wasser) gebunden. Barium ähnelt in seinen chemischen Eigenschaften dem Calcium und wird häufig in Feldspäten und Glimmern im Kristallgitter als isomorpher Ersatz eingebaut.

Die wasserunlöslichen Bariumverbindungen sind für den Menschen ungiftig. Alle löslichen Bariumverbindungen sind dagegen für den Menschen und für Wasserorganismen giftig, kommen aber in natürlicher Form kaum vor (Birke et al. 2006).

Zweiwertiges Barium wirkt toxisch, da es die physiologischen Wirkungen des Calciums „simulieren" kann und Signale weitergibt, die den Stoffwechsel negativ beeinflussen können (Ebermann & Elmadfa 2011).

Der derzeit angewandte geltende Geringfügigkeitsschwellenwert (GFS) für Barium im Grundwasser liegt bei 175 µg/l. 23,6 % der 2 243 in Hessen im Zeitraum von 2017–2022 gemessenen Werte liegen über dem GFS-Wert.

Bariumfunde sind in der Regel geogen bedingt und damit natürlichen Ursprungs. Im Südwesten Hessens lassen sich die erhöhten Bariumkonzentrationen in den Proben einiger Grundwassermessstellen nicht durch das anstehende Gestein begründen. Sie sind vielmehr durch Auswaschungen aus biogenen Sedimenten von Niedermooren entlang der ehemaligen Flussläufe und Mäander des Rheines und des Neckars bedingt (Abb. 34).

4.5.4 Bor

Bor (B) ist ein weit verbreitetes Element, das aber meist nur in sehr geringen Konzentrationen vorkommt. Bor kommt ausschließlich in Verbindungen vor und ist ein essentieller Mikronährstoff für höhere Pflanzen. Früher wurde es als unwichtig für Säugetiere erachtet. Inzwischen wird davon ausgegangen, dass es für Tiere und Menschen essentiell ist.

Nach Schätzungen stammen etwa zwei Drittel des in der Umwelt vorhandenen Bors aus anthropogenen Quellen (LFU 2001). Bor wird vor allem durch Wasch- und Reinigungsmittel in die Gewässer eingetragen. Es kann über undichte Abwasser- und Abfallanlagen sowie durch Infiltration von Oberflächengewässern in das Grundwasser gelangen. Wegen seiner meist geringen geogenen Konzentration ist Bor ein geeigneter Indikator für anthropogene Beeinflussungen des Grundwassers. Für die Wasserwirtschaft ist die Verwendung von Perboraten in Waschmitteln als Bleichmittel von Bedeutung. Diese gelangen als Borate in die Abwässer und dienen somit als nichtfäkale Abwasserindikatoren. In Klärschlämmen werden Borate angereichert (Kölle 2017).

Oft treten erhöhte Borkonzentrationen in Gebieten mit hoher Besiedlungs- und Industrialisierungsdichte auf. Da einige Düngemittel borhaltig sind, können auch unter landwirtschaftlich gedüngten Flächen erhöhte Borkonzentrationen auftreten.

Der Grenzwert für Bor nach der Trinkwasserverordnung liegt bei 1 000 µg/l (= 1 mg/l), der GFS bei 180 µg/l. Bei 1,8 % der 3 828 Messwerte wird der GFS-Wert im Grundwasser überschritten. Den Grenzwert der TrinkwV überschreiten 5 Messwerte, die aber alle von der gleichen Entnahmestelle im Rheingau stammen. 94,1 % der Werte liegen unterhalb der Bestimmungsgrenze.

In Hessen zeigen sich Borkonzentrationen über 100 µg/l im Grundwasser hauptsächlich im Hessischen Ried und im Rheingau (Abb. 35), da hier die Besiedelungsdichte und die landwirtschaftliche Düngung relativ hoch sind. Gleichzeitig gibt es im Hessischen Ried ein Bach-, Kanal- und Grabensystem, das einen erhöhten Abwasseranteil aus Kläranlagen und Mischwasserenlastungen mit sich führt. Daraus kann Bor in das Grundwasser infiltriert werden und erklärt Borkonzentrationen über 100 µg/l. Borkonzentrationen über 40–50 µg/l sprechen für einen anthropogenen Einfluss (z. B. durch Abwasser).

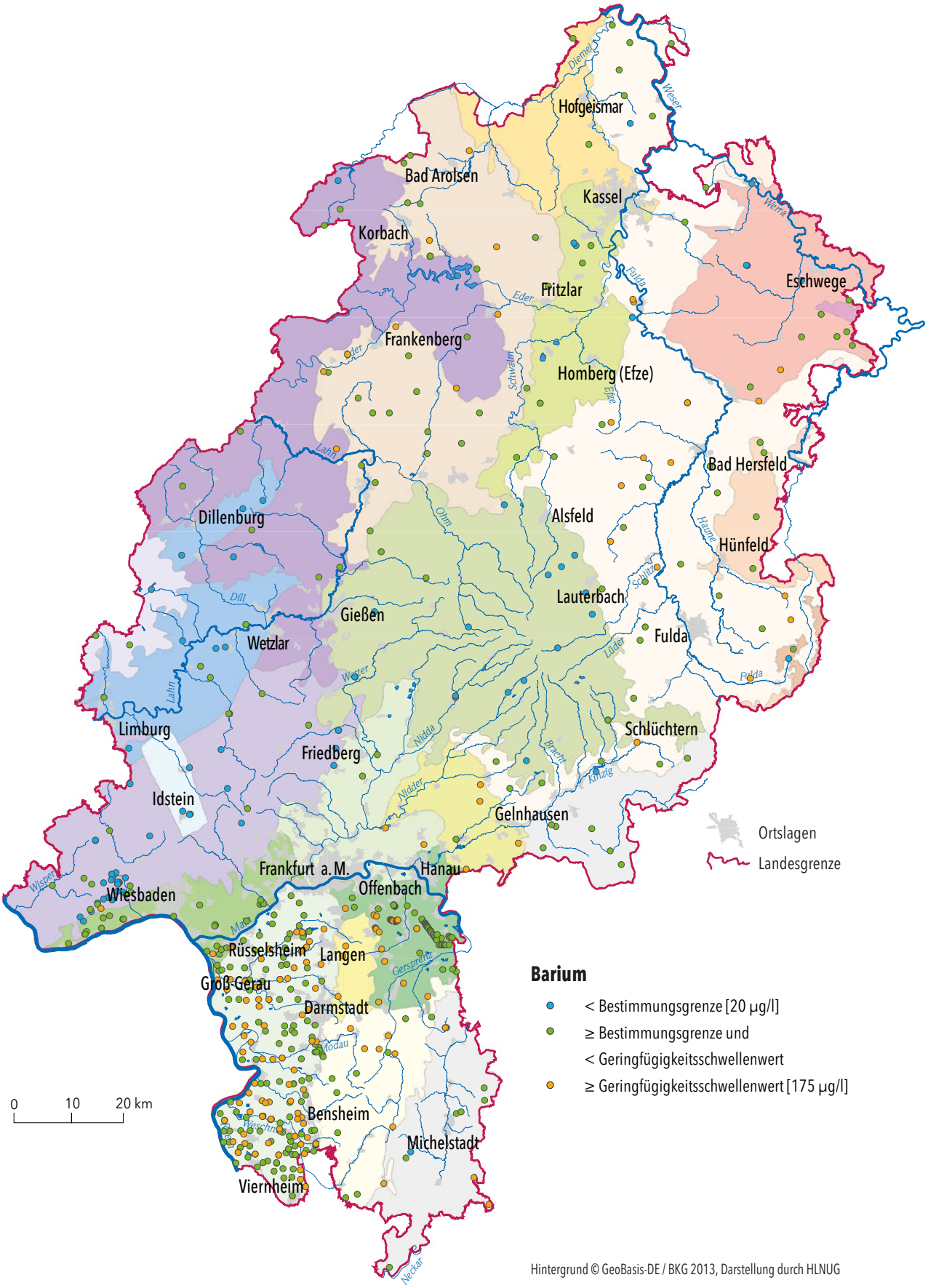


Abb. 34: Bariumkonzentrationen in 2243 Grundwasserproben der Jahre 2017–2022 (Darstellung der jeweils aktuellsten Messwerte einer Messstelle)

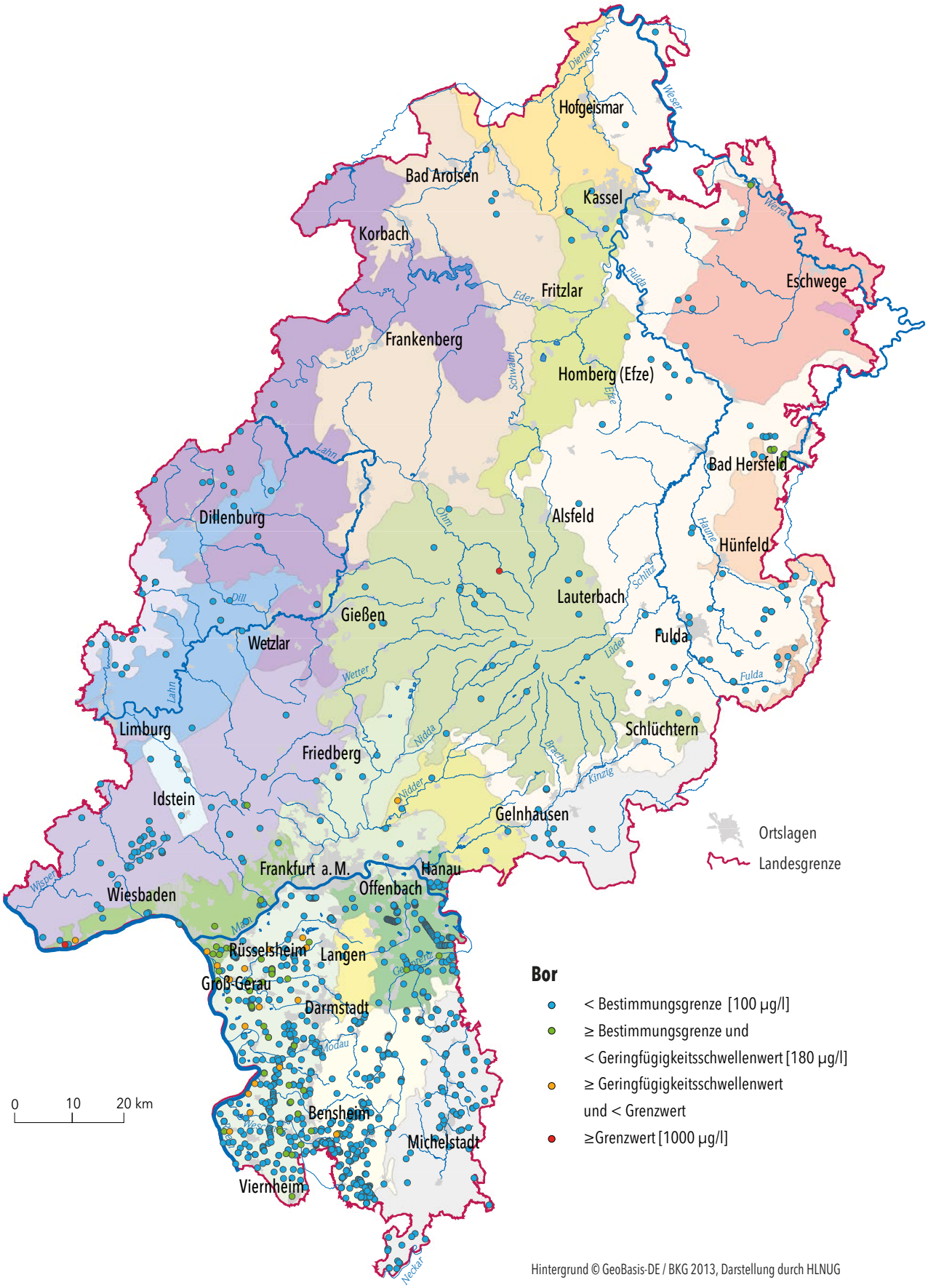


Abb. 35: Borkonzentrationen in 3 828 Grundwasserproben der Jahre 2017–2022 (Darstellung der jeweils aktuellsten Messwerte einer Messstelle)

4.5.5 Chrom

Chrom (Cr) ist ein weitverbreitetes, lithophiles Übergangsmetall, das in vielen Mineralen vorkommt. Chrom tritt in relativ hohen Konzentrationen in Silikatmineralen auf. Hohe geogene Chromgehalte sind in basischen Magmatiten zu finden. Eine Anreicherung kann außerdem in tertiären Lateriten als Fe-Cr-Oxid erfolgen, z. B. im Vogelsberg (Abb. 36).

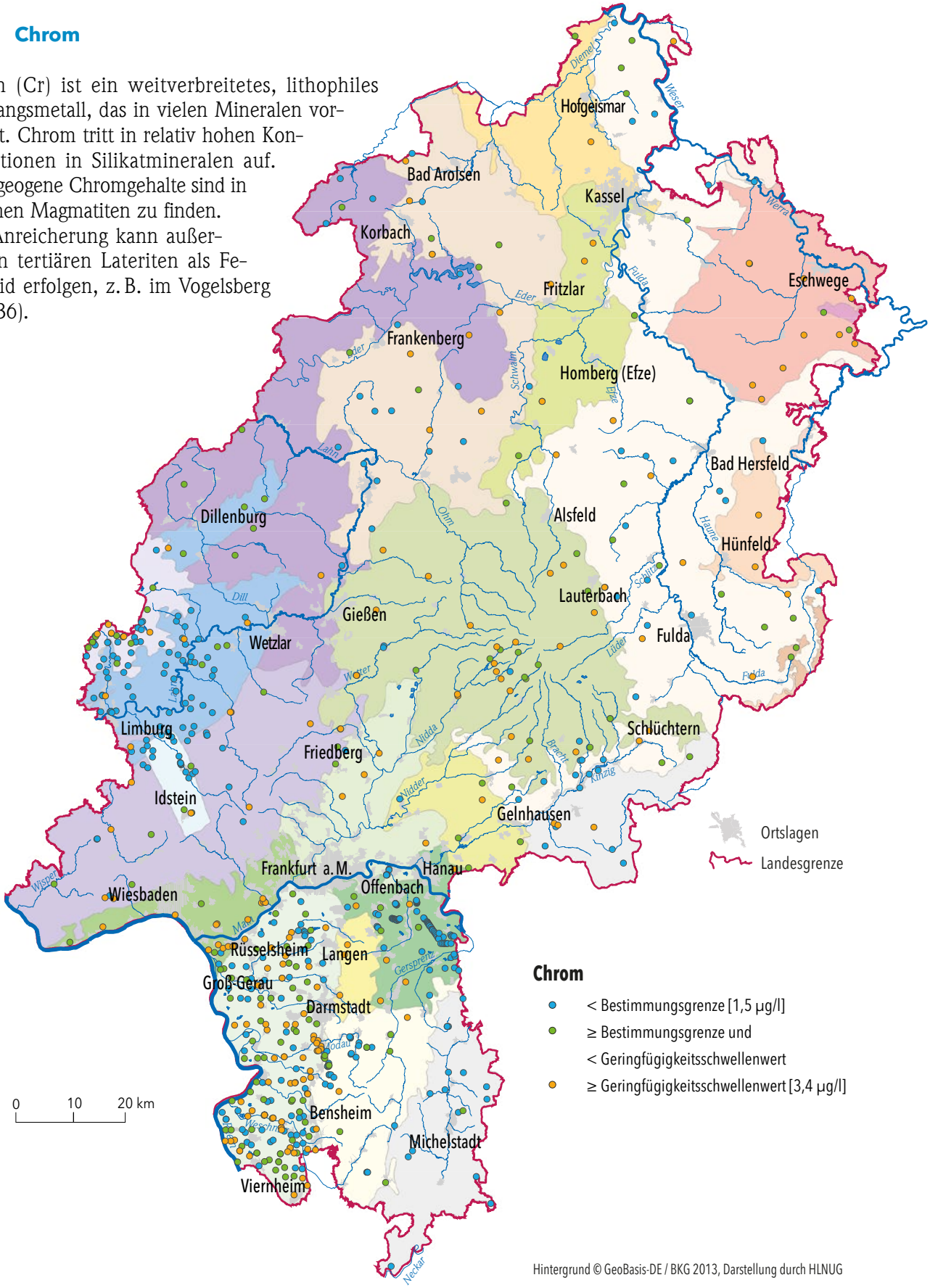
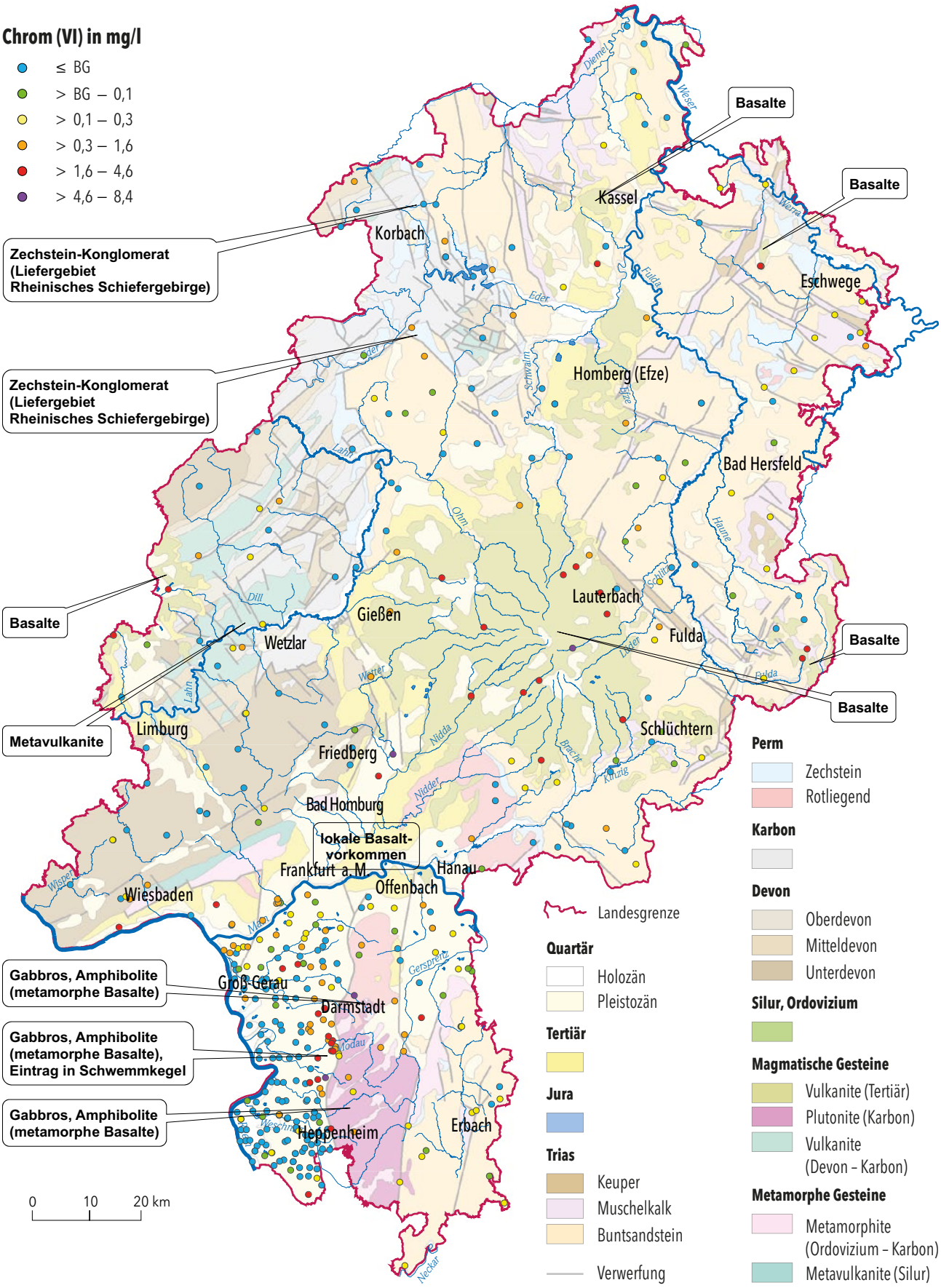


Abb. 36: Gesamt-Chromkonzentrationen in 2 337 Grundwasserproben der Jahre 2017–2022 (Darstellung der jeweils aktuellsten Messwerte einer Messstelle)



Datengrundlage: Geologie vereinfacht nach der Geologischen Übersichtskarte von Hessen 1 :300 000 (GÜK 300)

Abb. 37: Zusammenhang zwischen magmatischen Gesteinen und Chrom(VI)-Konzentrationen im Grundwasser (BG = Bestimmungsgrenze). Cr(VI)-Konzentrationen in 1 938 Grundwasserproben der Jahre 2017–2022 (Darstellung der jeweils aktuellsten Messwerte einer Messstelle).

Chrom ist in geringen Mengen ein lebensnotwendiges Spurenelement. Dreiwertiges Chrom ist Bestandteil des Glucosestoffwechsels, ein Mangel kann zu Diabetes, Arteriosklerose, Wachstumsstörungen und Augenlinsentrübung führen. Jedoch ist das vier- und sechswertige Chrom giftig. Im metallischen Zustand wird es im täglichen Umgang in Form von Beschichtungen von Alltagsgegenständen, wie verchromten Autofelgen oder Sanitärarmaturen, eingesetzt. In die Umwelt kann Chrom im Zusammenhang mit industriellen Produktionsprozessen, wie beispielsweise bei der Legierung von Stahl oder bei der Lederherstellung, gelangen. Atmosphärische Einträge stammen aus der Verbrennung fossiler Energieträger (Birke et al. 2006).

Chrom kommt im Wasser in verschiedenen Oxidationsstufen vor. Die beiden stabilen Oxidationsstufen des Chroms, dreiwertiges Chrom [Cr(III)] und sechswertiges Chrom [Cr(VI)], weisen dabei merkliche Unterschiede in ihrer Mobilität und Toxizität auf. Im Unterschied zum dreiwertigen Chrom, das wenig toxisch wirkt und eine hohe Affinität zur Adsorption besitzt, hat sechswertiges Chrom eine große toxikologische Bedeutung (Pohling 2015, Kunkel et al. 2004).

Der derzeit geltende Geringfügigkeitsschwellenwert der LAWA für Gesamt-Chrom im Grundwasser liegt bei 3,5 µg/l. Der Grenzwert der TrinkwV liegt mit 50 µg/l deutlich darüber.

Die Verteilung von Chrom im Grundwasser wird in erster Linie vom Gestein der Grundwasserleiter beeinflusst. Der Grenzwert der TrinkwV wurde in keiner der 2 337 Messungen hessischer Grundwässer überschritten.

Chrom(VI) ist ein Chromtrioxid (CrO_3). Cr(VI) ist giftig und wird als umwelt- und wassergefährdend eingestuft (Wassergefährdungsklasse 3 UBA). In der Stahlindustrie wird es zur Oberflächenbehandlung eingesetzt. Durch das HLNUG wurde Cr(VI) im Jahr 2014 im Rahmen eines Sondermessprogrammes erstmals flächenhaft untersucht. Inzwischen wird es in den meisten Grundwasserproben als Standardparameter mit analysiert. Für Cr(VI) gibt es keine gesonderten Schwellenwerte.

Bei rund 52 % der 2 337 untersuchten Grundwasserproben konnte Cr(VI) nachgewiesen werden. Die höchste Konzentration wurde mit 7,9 µg/l festgestellt.

Die vorliegenden positiven Befunde von Cr(VI) im Grundwasser sind nahezu ausnahmslos geogen bedingt und können plausibel den in Hessen verbreiteten Magmatiten (tertiäre Vulkanite in Mittel- und Nordhessen, devonische und karbonische Metavulkanite im rheinischen Schiefergebirge und Gabbros und Amphibolite im Odenwald) zugeordnet werden (Abb. 37).

Die Cr(VI)-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Redox-Spannung zeigen, dass Cr(VI) zwischen 100–600 mV stabil im Grundwasser vorliegt (Abb. 38). Durch den Eintrag von Nitrat-Stickstoff, überwiegend aus der landwirtschaftlichen Flächennutzung, können sich die Redox-Verhältnisse (reduzierendes/oxidierendes Milieu) ändern und sich so auf die Löslichkeit und die Konzentrationen von Crges und Cr(VI) im Grundwasser auswirken, d. h. Cr(VI)-Verbindungen werden unter anaeroben Bedingungen zu Cr(III)-Verbindungen reduziert. Der umgekehrte Prozess ist in einem oxidierenden Milieu auch möglich.

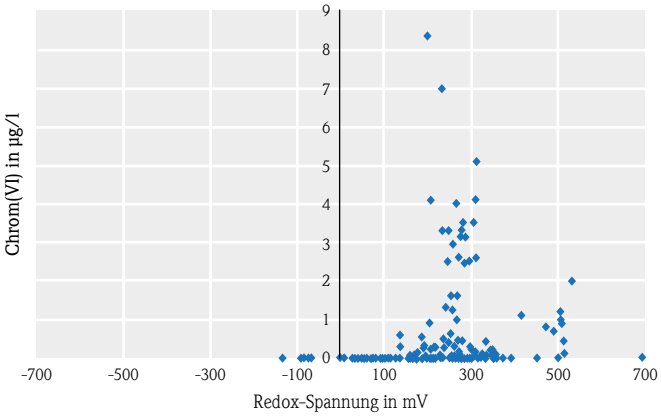


Abb. 38: Chrom(VI)-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Redox-Spannung

4.5.6 Nickel

Nickel (Ni) ist ein Schwermetall, das im Rahmen der WRRL als prioritär gefährlich eingestuft wird. Es gilt als kanzerogen und keimschädigend. Die EU-Grundwasserrichtlinie schreibt vor, dass die Mitgliedsstaaten Maßnahmen ergreifen müssen, um u. a. die Einleitung von Nickel in Grundwässer zu verhindern.

Deutschland produziert kein Nickel, importiert aber große Mengen zur Herstellung von Edelstahlsorten. In der EU ist Deutschland der größte Nickelverbraucher. Über die chemische Industrie und das Recycling gelangt es in die Umwelt (Andruleit et al. 2017).

Erhöhte geogene Nickelkonzentrationen sind im oberflächennahen Grundwasser vornehmlich in Verbreitungsgebieten mit quarzreichen und karbonatarmen Böden und Gesteinen zu finden. Aufgrund der schwachen pH-Pufferkapazität des Untergrunds herrschen in diesen Grundwässern niedrige pH-Werte vor, die zu einer Desorption von Nickel führen können.

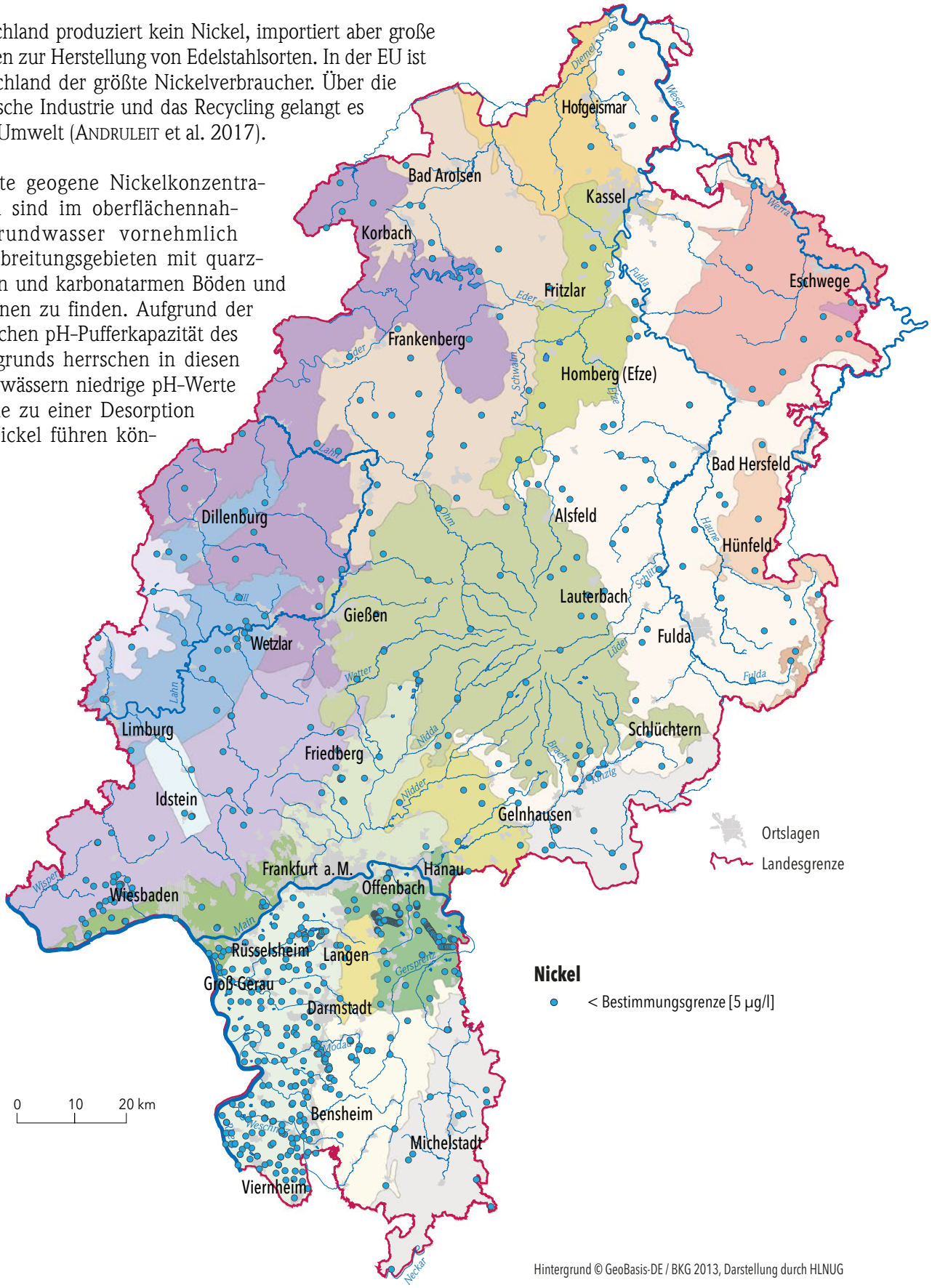


Abb. 39: Nickelkonzentrationen in 2 816 Grundwasserproben der Jahre 2017–2022 (Darstellung der jeweils aktuellsten Messwerte einer Messstelle)

Der Geringfügigkeitsschwellenwert für Nickel im Grundwasser liegt bei 7 µg/l. Die TrinkwV legt 20 µg/l als Grenzwert fest.

Keiner der in den Jahren 2017–2022 2 816 gemessenen Nickel-Werte überschreitet den GFS-Wert oder den Grenzwert. 99,9 % der Werte liegen unter der Bestimmungsgrenze. Der Mittelwert aus 2 816 Analysen von hessischen Grundwässern liegt bei 0,002 µg/l (Abb. 39).

4.5.7 Strontium

Strontium (Sr) ist ein weit verbreitetes Erdalkalimetall, das wegen seiner Reaktionsfreudigkeit in der Natur aber nicht elementar, sondern nur in Verbindungen vorkommt. Strontium kommt in geringen Mengen im menschlichen Körper vor, ist aber nicht essentiell. Am häufigsten liegt es in Form von Sulfaten und Carbonaten vor. Strontium gilt als nicht toxisch. Lediglich Strontiumchromat ist wegen des toxischen Chroms gesundheitsrelevant, seine Verwendung ist jedoch stark reglementiert und eingschränkt, so dass es kein Risiko darstellt. Die radioaktiven Strontium-Isotope 85Sr, 89Sr und 90Sr treten nicht natürlich auf, sie entstehen bei der Atomspaltung. Strontium ist gut pflanzenverfügbar und gelangt dadurch auch in die Nahrungskette. Die Wirkung von Strontiumverbindungen beruht auf dessen Homologie zu Calcium. Strontium kann Calcium in den meisten chemischen Prozessen ersetzen. In Gebieten mit hohen Anteilen von karbonatischen und silikatisch-/karbonatischen Gesteinen treten im Grundwasser höhere Strontiumkonzentrationen auf.

Höhere Strontiumgehalte sind in den Gebieten mit einem hohen Anteil von karbonatischen und silikatisch-karbonatischen Gesteinen zu finden. Eine Ausnahme bildet das Lahn-Dill-Gebiet, in dem neben den überwiegenden unterkarbonischen Schiefern und Grauwacken auch Massenkalkzüge des Devons vorkommen. Im Massenkalk existieren jedoch zu wenig Grundwassermessstellen, so dass diese sich statistisch nicht bemerkbar machen. Die Strontiumkonzentrationen in Abhängigkeit der hydrogeologischen Teilräume sind in den Abbildungen 40 und 41 dargestellt.

4.5.8 Uran

Uran (U) ist ein Metall, das in Form instabiler radioaktiver Isotope existiert, die unterschiedlichen Halbwertszeiten aufweisen. Es setzt sich aus den drei Hauptisotopen 238U (99,3 %), 235U (0,7 %) und 234U (0,05 %) zusammen. Urananreicherungen können in Sedimentgesteinen mit einem hohen organischen Anteil, in Phosphatlagerstätten, in Kohlen und in Graniten auftreten. Mineralische Düngemittel können in Abhängigkeit vom Phosphatgehalt beachtliche Mengen an Uran enthalten.

Pflanzen können Uran aus der Bodenlösung aufnehmen und im pflanzlichen Gewebe akkumulieren. Im Boden finden Immobilisierungsprozesse statt, wobei besonders die Bindung an Tonminerale und die organische Substanz eine Rolle spielen. Unter reduzierenden Bedingungen liegt Uran als Uran (IV) vor, welches weniger mobil ist als Uran (VI). Uran (IV) bildet relativ schwer lösliche Minerale und kann deshalb besser zurückgehalten werden (Birke et al. 2006).

Ludwig & Berthold (2010) untersuchten Urankonzentrationen in anthropogen möglichst unbeeinflussten Grundwässern in Hessen. Um einen möglichen Uraneintrag durch Düngemittel zu belegen wurden 2013 neben Grundwasserproben auch Bodenproben untersucht. Weder das Isotopenverhältnis noch die Tiefenprofile im Boden konnten einen verstärkten Eintrag durch Düngemittel untermauern.

Bei rund 2,9 % der 3 094 untersuchten hessischen Grundwässer liegen die ermittelten Urankonzentrationen oberhalb des Trinkwassergrenzwertes von 10 µg/l. Konzentrationen > 10 µg/l treten überwiegend im Bereich des Oberrheingrabens, im Sprendlinger Horst und in der südlichen Wetterau sowie in Nordhessen im Bereich Kassel-Eschwege auf (Abb. 42). Diese können häufig mit Gesteinen in Verbindung gebracht werden, die von Natur aus erhöhte Urankonzentrationen aufweisen. Nach ersten Erkenntnissen können aber auch quartäre Torfablagerungen in den Lockergesteinen des Oberrheingrabens höhere Urankonzentrationen in den Grundwässern bedingen.

In Nordhessen stehen die gefundenen Urankonzentrationen offenbar im Zusammenhang mit Gesteinen des Mittleren Buntsandsteins. Eine mögliche Ursache könnte der erhöhte Urangehalt eines Ton- und Tonsteinhorizontes der Oberen Hardegsen-Folge, dem obersten Abschnitt des Mittleren Buntsandsteins sein (LUDWIG 1961). Die Urankonzentrationen im Grundwasser werden im Wesentlichen durch die vorherrschenden Redox-Bedingungen bestimmt, wobei das Uran aus den Grundwasserleitern stammt.

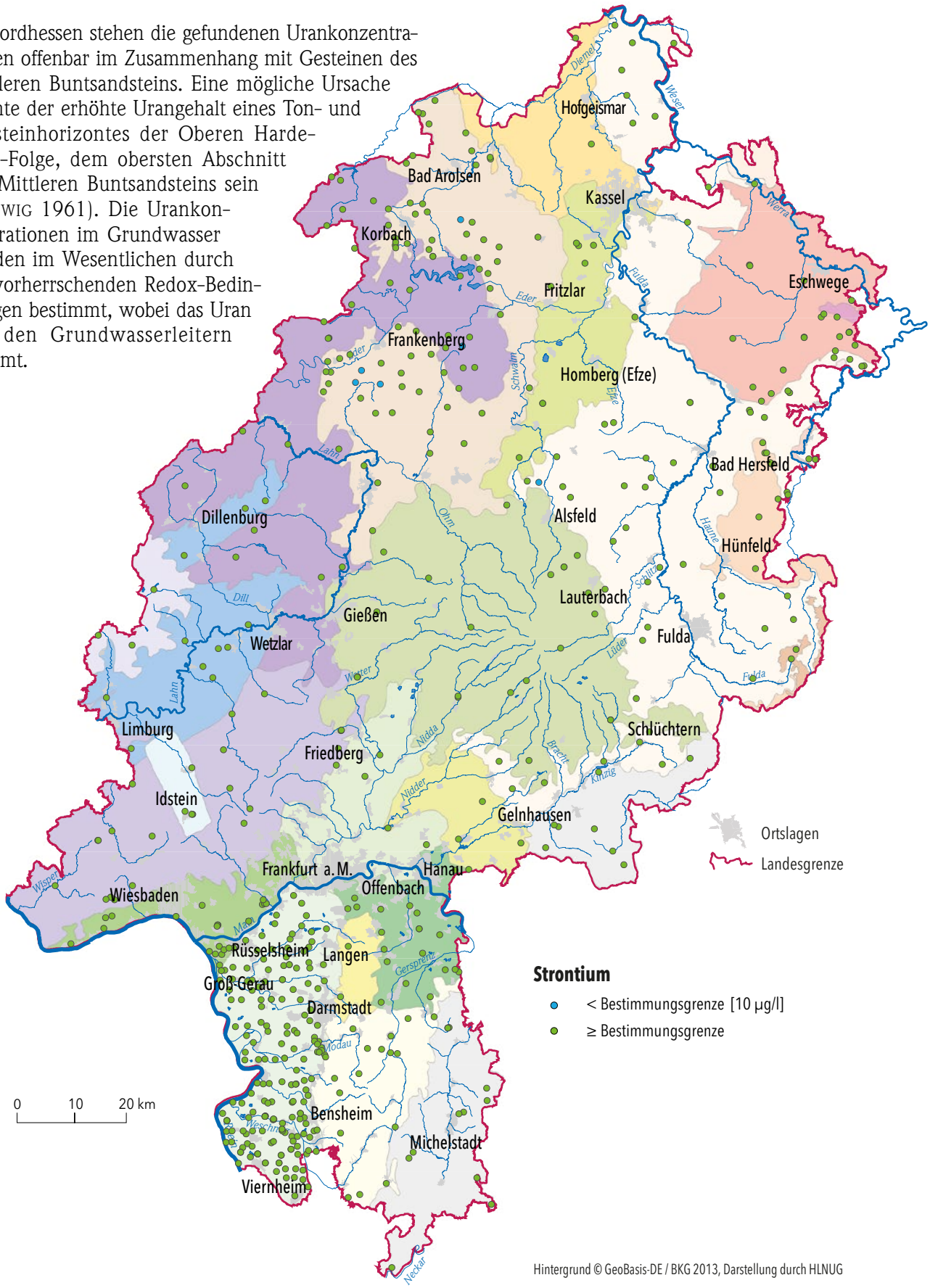


Abb. 40: Strontiumkonzentrationen in 2 172 Grundwasserproben der Jahre 2017–2022 (Darstellung der jeweils aktuellsten Messwerte einer Messstelle)

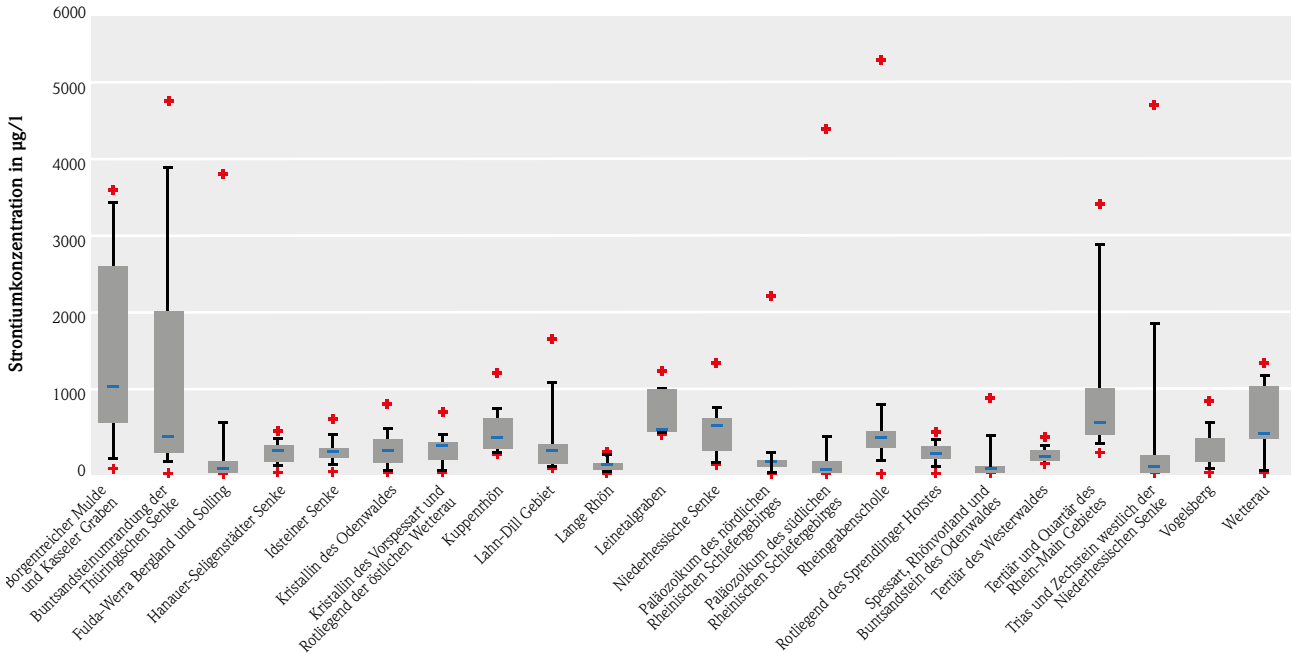


Abb. 41: Strontiumkonzentrationen von 2 172 Grundwässern in den hydrogeologischen Teilräumen Hessens (Zur Erläuterung der Kennwerte siehe Abb. 24 in Kapitel 4.3.2.)

Weiterhin wurde untersucht, ob als Ursache für die erhöhten Urankonzentrationen im Grundwasser uranhaltige Phosphatdüngemittel in Betracht kommen. Dazu wurden an ausgewählten Messstellen Uranisotopenaktivitäten im Grundwasser bestimmt. Mit Hilfe der Isotopendaten wurde versucht, einen Einfluss von uranhaltigen Phosphatdüngemitteln auf die Urankonzentrationen im Grundwasser nachzuweisen. Die Isotopenuntersuchungen zeigten keinen signifikanten Zusammenhang. Das Isotopenaktivitätsverhältnis der untersuchten Grundwässer lag (bis auf eine Probe) über dem charakteristischen Bereich für Uran aus mineralischen Phosphatdüngern.

4.5.9 Vanadium

Vanadium (V) ist für einige Tierarten ein essentielles Element, das aber auch negative Einflüsse auf die Reproduktion und auf die Mortalität der Nachkommenschaft haben kann. Wirkungen konnten außerdem hinsichtlich des Cholesterinspiegels beobachtet werden. Beim Menschen ist diese Wirkung nicht eindeutig nachgewiesen (Ebermann & Elmadfa 2011). Vanadium ist in der Lithosphäre weit verbreitet. Der größte Teil des Vanadiums findet sich in Spuren in Mineralen, dabei vor allem in mafischen Magmatiten wie Pyroxenen und Amphibolen (Mattess 1994). Die Konzentration im Grundwasser wird vom Gestein bestimmt.

Der Geringfügigkeitsschwellenwert für Vanadium liegt bei 4 µg/l, er wird in 6 % der 2 057 untersuchten Wasserproben überschritten. Chrom und Vanadium zeigen ähnliche räumliche Verteilungsmuster. Folgende hydrogeologische Teilräume weisen erhöhte Konzentrationen auf; hier werden auch die GFS-Werte überschritten (Abb. 43):

- tertiäre Basalte des Westerwalds, der Langen Rhön, des Vogelsbergs, der Niederhessischen Senke,
- Rotliegend des Sprendlinger Horstes, Rotliegend der östlichen Wetterau,
- tertiäre sedimentäre Speichergesteine, insbesondere der Rheingrabenscholle.

4.5.10 Zink

Zink (Zn) zählt zu den Übergangsmetallen und ist ein in der Erdkruste relativ häufig vorkommendes Element. Zink tritt nicht elementar, sondern als Sulfat, Sulfid, Carbonat, Silicat oder Oxid auf, häufig vergesellschaftet mit Blei oder Cadmium.

Zink findet sich überwiegend in gebundenen Erzen, in Hessen gibt es keine bedeutenden Vorkommen. An Straßenrändern sammelt sich Zinkoxid aus dem Reifenabrieb. Außerdem wird Zink in vielen Metallprodukten, Farben und manchen Düngemitteln eingesetzt und kann so in die Umwelt gelangen. Weitere Quellen sind fossile Brennstoffe sowie Klärschlamm. Nicht unerhebliche Zink-Mengen können durch Düngung mit Schweinegülle eingetragen werden (BAYSTMUGV, HMULV & TMLNU 2008).

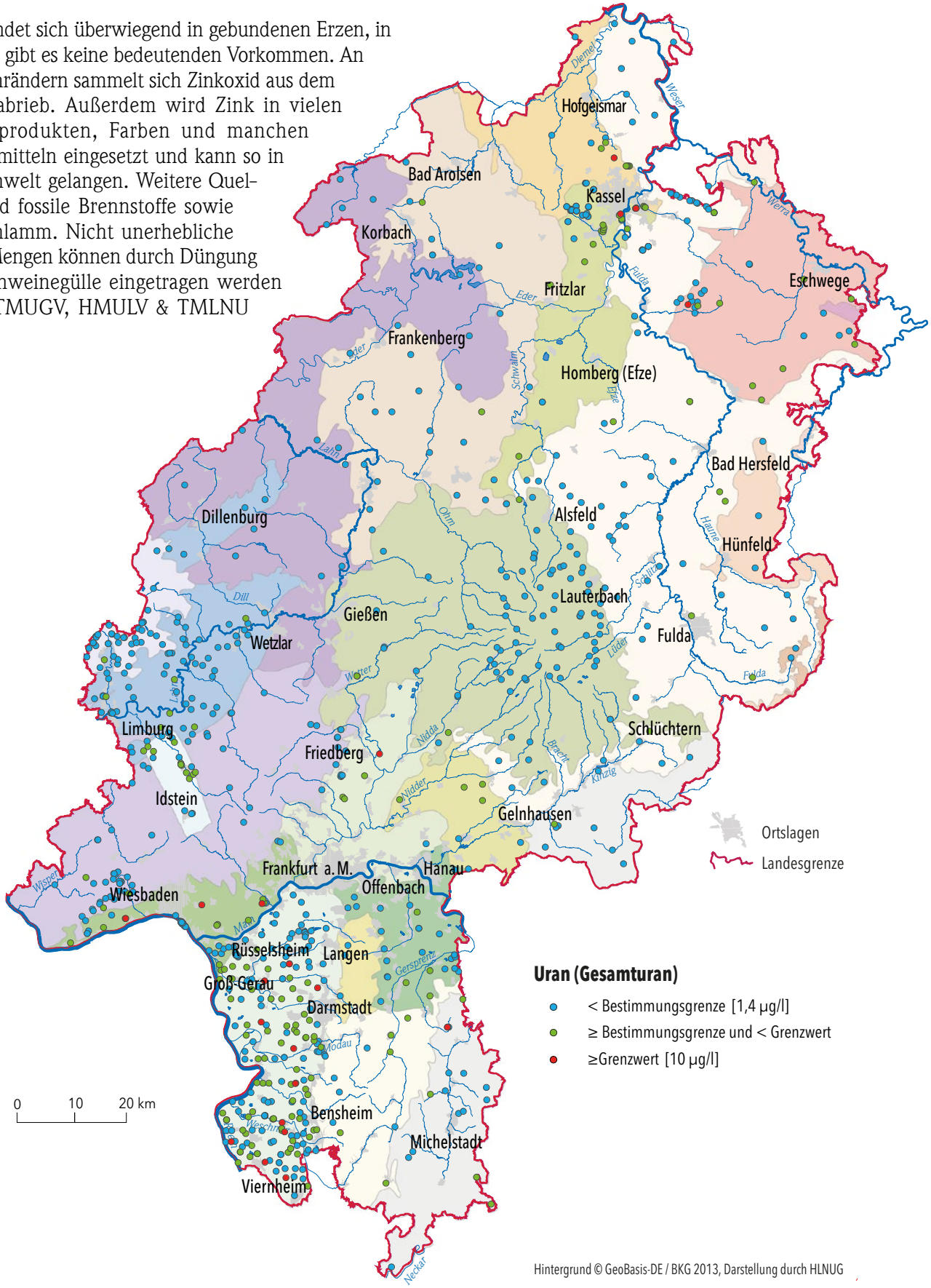


Abb. 42: Urankonzentrationen in 3094 Grundwasserproben der Jahre 2017–2022 (Darstellung der jeweils aktuellsten Messwerte einer Messstelle)

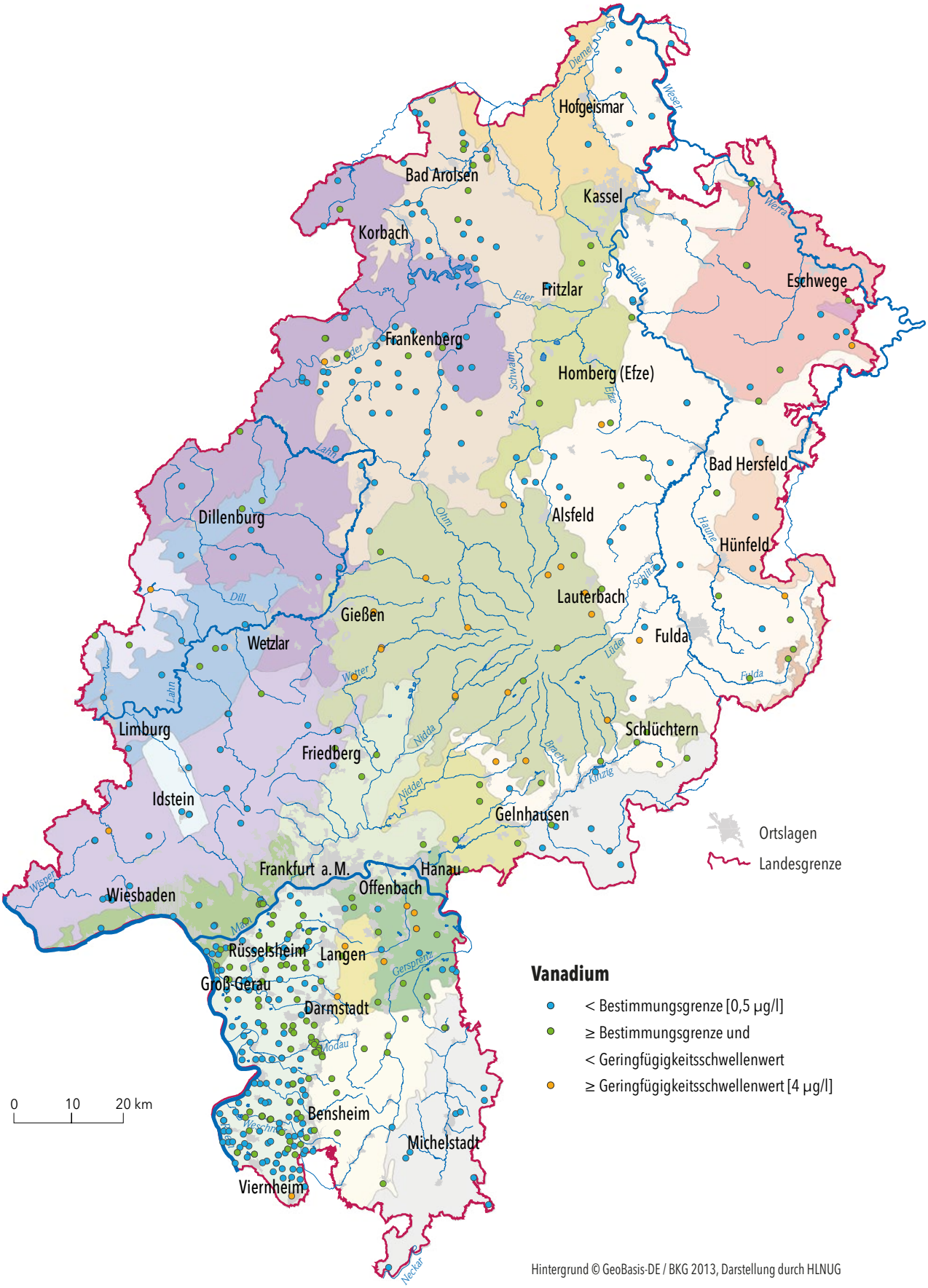


Abb. 43: Vanadiumkonzentrationen in 2057 Grundwasserproben der Jahre 2017–2022 (Darstellung der jeweils aktuellsten Messwerte einer Messstelle)

Die Zinkkonzentrationen in der 2291 untersuchten hessischen Grundwässern liegen weitgehend (99,7 %) unter der Bestimmungsgrenze von 1 µg/l. Nickel und Zink zeigen ähnliche räumliche Verteilungsmuster und sind überwiegend in folgenden hydrogeologischen Teilräumen zu finden (Abb. 44):

- tertiäre Sedimente mit Salzwassereinfluss (insbesondere der Rheingrabenscholle),
- Rheinisches Schiefergebirge,
- Buntsandsteinumrandung der Thüringischen Senke.

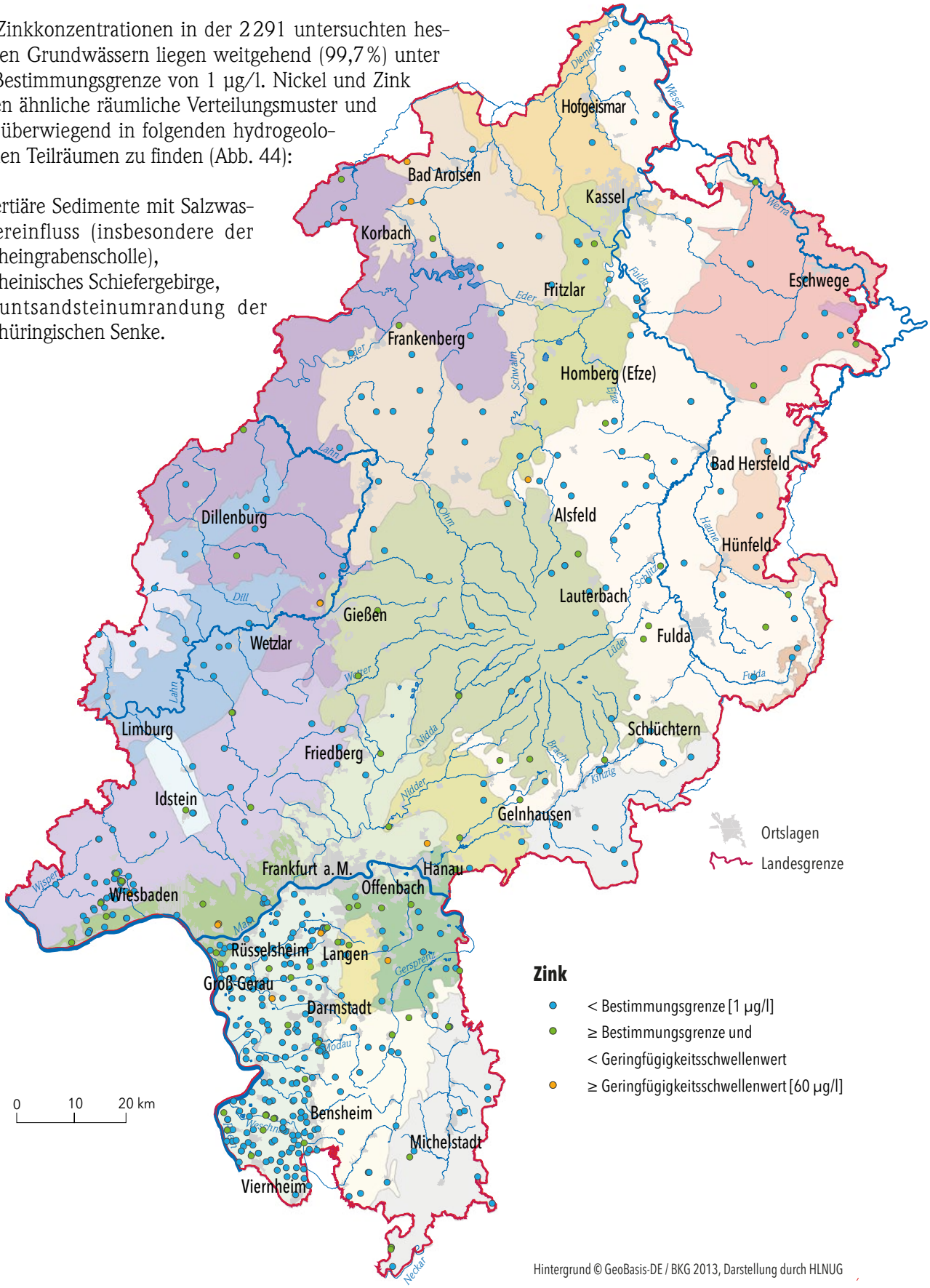


Abb. 44: Zinkkonzentrationen in 2291 Grundwasserproben der Jahre 2017–2022 (Darstellung der jeweils aktuellsten Messwerte einer Messstelle)

4.5.11 Weitere Spurenstoffe

Zusätzlich wurden Grundwasseranalysen bezüglich der Schwermetalle Cadmium (Cd), Blei (Pb), Kupfer (Cu) und Quecksilber (Hg) ausgewertet. Aufgrund nur weniger Überschreitungen der Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS) sowie der Grenzwerte nach Grundwasser- und Trinkwasserverordnung (GrundwV 2010, TrinkwV 2021) werden sie hier nur tabellarisch dargestellt.

Tabelle 12 enthält eine Übersicht aller ausgewerteten anorganischen Spurenstoffe. Bei fast allen Elementen liegen mehr als die Hälfte der Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze. Der Median wird in diesen Fällen nicht angegeben, da er nicht aussagekräftig ist. Insgesamt wurden über 73 000 Grundwassermesswerte ausgewertet.

Tab. 12: Zusammenfassung der Ergebnisse der Grundwasseruntersuchungen aller Schwermetalle der Jahre 2017–2022

	Al	As	Ba	B	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Sr	Pb	U	V	Zn
aktueller GFS in µg/l	-	10	175	180	0,5	3,4	14	0,2	7	-	10	-	4	60
Grenzwert nach GrundwV in µg/l	-	10	-	-	0,5	-	-	0,2	-	-	10	-	-	-
Grenzwert nach TrinkwV in µg/l	200	10	-	1 000	3	50	2 000	10	20	-	10	10	-	-
Max. Bestimmungsgrenze in µg/l	200	6	20	100	0,5	1,5	10	0,2	5	10	10	1,4	0,5	1
Anzahl ausgewertete Messungen	**14 447**	**3 206**	**2 243**	**3 828**	**2 418**	**2 337**	**2 494**	**716**	**2 816**	**2 172**	**2 771**	**3 094**	**2 057**	**2 291**
> GFS Anzahl Prozent	-	367 11,4	529 23,6	68 21,8	11 0,4	253 10,8	54 2,2	0	0	-	20 0,7	-	124 6,0	0
> GW Anzahl Prozent	224 1,6	367 11,4	-	5 0,1	3 0,1	0	0	0	0	-	20 0,7	94 3	-	-
> BG Anzahl Prozent	14 215 98,0	2 587 80,7	361 16,1	3 606 94,1	2 415 99,9	2 322 99,4	2 387 95,7	716 100	2 815 99,9	11 0,5	2 749 99,2	2 380 76,9	1 127 54,8	2 284 99,7
Median in µg/l	0	0	87,1	0	0	0	0	0	0	296	0	0	0	0
Mittelwert in µg/l	21,2	3,7	131,4	23,3	0,02	1,2	2,0	0,01	0,002	394	0,3	1,5	1,0	9,9
Maximaler Wert Einzelmessung in µg/l	7 220	170	1 960	1 400	11	34	410	3,4	0,138	1 070	91	83	35	1 630

5 Organische Wasserinhaltsstoffe

5.1 Pflanzenschutzmittel

5.1.1 Einführung

Nach § 2 des Pflanzenschutzgesetzes (PflSchG) sind Pflanzenschutzmittel Stoffe, die dazu bestimmt sind,

a) Pflanzen oder lebende Teile von Pflanzen und Pflanzenerzeugnisse vor Schadorganismen zu schützen,

b) Pflanzen oder lebende Teile von Pflanzen und Pflanzenerzeugnisse vor Tieren, Pflanzen oder Mikroorganismen zu schützen, die nicht Schadorganismen sind,

c) die Lebensvorgänge von Pflanzen zu beeinflussen, ohne ihrer Ernährung zu dienen (Wachstumsregler),

d) das Keimen lebender Teile von Pflanzen und Pflanzenerzeugnissen zu hemmen,

ausgenommen sind Wasser, Düngemittel im Sinne des Düngemittelgesetzes und Pflanzenstärkungsmittel; als Pflanzenschutzmittel gelten auch Stoffe, die dazu bestimmt sind, Pflanzen abzutöten oder das Wachstum von Pflanzen zu hemmen oder zu verhindern, ohne dass diese Stoffe unter Buchstabe a oder c fallen.

Für den Grundwasserschutz sind die Vermeidung von Schadstoffeinträgen, das Ergreifen von Maßnahmen zur Reduzierung bereits eingetretener Verunreinigungen und die Überwachung der Schadstoffkonzentrationen im Grundwasser bedeutsam. Wegen der ökotoxikologischen Bedeutung kommt den Pflanzenschutzmittelwirkstoffen und deren Metaboliten (Abbauprodukte) im Grundwasserschutz eine besondere Bedeutung zu.

In Deutschland sind der Vertrieb und die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (PSM) seit vielen Jahren reglementiert. Seit 1968 besteht eine Zulassungspflicht. Danach haben sich die rechtlichen Vorschriften ständig weiterentwickelt.

1991 folgte die europäische Richtlinie 91/414/EWG (Richtlinie 1991a) über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln. Die Grundlage für eine einheitliche Prüfung und Bewertung wurde geschaffen. Die Richtlinie wurde in Deutschland mit einer Novelle in das Pflanzenschutzgesetz umgesetzt. Auf dieser Grundlage werden Wirkstoffe von Pflanzenschutzmitteln in einem gemeinschaftlichen Verfahren auf europäischer Ebene geprüft. Im Jahr 2011 wurde die Richtlinie durch die Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 abgelöst.

Das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) in Braunschweig ist in Deutschland für die nationale Zulassung von Pflanzenschutzmitteln (Handelsprodukten) zuständig. In den Handelsprodukten dürfen nur die von der EU zugelassenen Wirkstoffe enthalten sein (LAWA 2010).

Am 22.12.2000 ist die europäische Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) in Kraft getreten (Richtlinie 2000/60/EG. Einer der Grundsätze dieser Richtlinie ist es, dass Grundwässer einen „guten chemischen Zustand“ aufweisen oder in einen solchen gebracht werden müssen. Um den Zustand der Grundwasserkörper zu beurteilen, gibt die Richtlinie 2006/118/EG eine Qualitätsnorm für Konzentrationen der Pflanzenschutzmittelwirkstoffe im Grundwasser von 0,1 µg/l für den Einzelwirkstoff oder die relevanten Metaboliten bzw. von 0,5 µg/l für die Summe aller PSM-Wirkstoffe oder die relevanten Metaboliten vor.

In Hessen wird das Grundwasser regelmäßig im Rahmen der Rohwasseruntersuchungsverordnung (RUV) auf die in Tabelle 13 aufgeführten PSM-Wirkstoffe untersucht. Darüber hinaus kann das Grundwasser jeweils anlassbezogen auf weitere im Grundwasser auftretende PSM-Wirkstoffe (z. B. Metaboliten) untersucht werden.

Tab. 13: RUV-Liste der untersuchten Pflanzenschutzmittelwirkstoffe

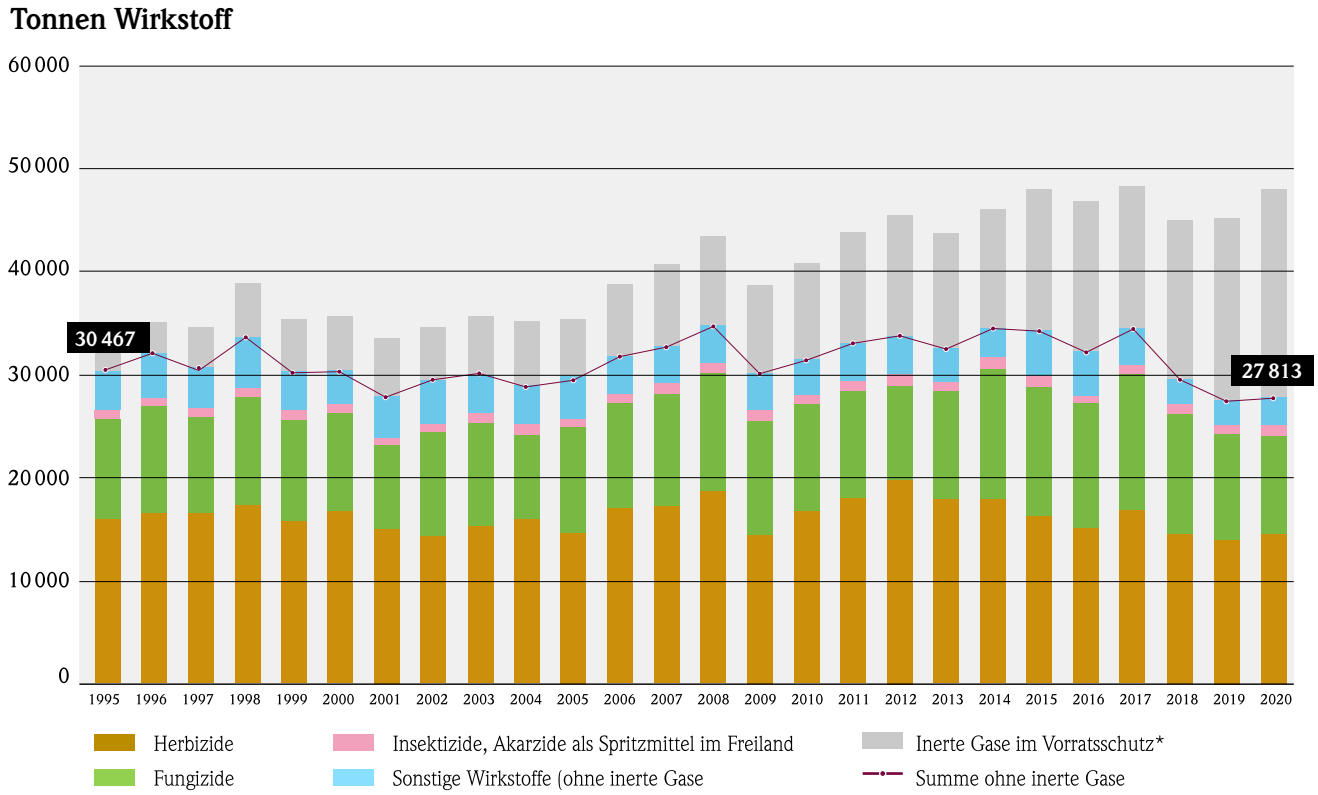
Atrazin	**Desisopropylatrazin**	**MCPA**	**Parathionethyl**
Bentazon	**Dichlorprop**	**Mecoprop**	**Propazin**
Bromacil	**Diuron**	**Metazachlor**	**Sebuthylazin**
Carbofuran	**Gamma-HCH (Lindan)**	**Methabenzthiazuron**	**Simazin**
Chlortoluron	**Hexazinon**	**Metobromuron**	**Terbuthylazin**
Desethylatrazin	**Isoproturon**	**Monuron**	

Das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) stellt jährlich Daten in dem Bericht „Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland“ zusammen. Der Bericht enthält die zusammengefassten Ergebnisse der Meldungen für das Jahr 2020 (BLV 2020).

Der Inlandsabsatz schwankt in den letzten 10 Jahren zwischen 30 000 und 35 000 t Wirkstoffe (ohne inerte Gase). Für das Jahr 2020 werden 27 813 t Wirkstoffe (ohne inerte Gase) ausgewiesen. Die Gruppe der Herbizide stellt mit mehr als 14 000 t den größten Anteil an den abgegebenen Pflanzenschutzmitteln dar. Die Fungizide sind mit rund 9 000 bis 10 000 t die zweitstärkste Gruppe. Der Inlandsabsatz an Insektiziden beträgt rund 1 000 t (Abb. 45).

Aus den Angaben über den Inlandsabsatz (Verkauf) von Pflanzenschutzmitteln kann allerdings nicht unmittelbar auf den Verbrauch je Hektar (ha) landwirtschaftlicher Nutzfläche geschlossen werden, da die ausgebrachten Mengen je nach Art des Anbaus und der Fruchtfolge sowie den standörtlichen Bedingungen zum Teil erheblich variieren und die Präparate unter Umständen auch über mehrere Jahre hinweg gelagert werden.

Etwa 6 % der Inlandsabsätze gehen an sogenannte „nicht berufliche Verwender“. 94 % werden von den beruflichen Verwendern eingesetzt.



* z. B. Kohlendioxid; inert = wenig reaktionsfreudig; Einsatz in geschlossenen Räumen/Lagerungsbehältern

Abb. 45: Inlandsabsatz an Wirkstoffen in Tonnen, Entwicklung seit 1995 (BLV 2020, bearbeitet)

5.1.2 Eintragspfade von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen in die Gewässer

Pflanzenschutzmittelwirkstoffe können auf verschiedenen Wegen ins Grundwasser gelangen. Grundsätzlich können Punktquellen und diffuse Eintragsquellen unterschieden werden. Ein direkter Eintrag der Pflanzenschutzmittelwirkstoffe in das Grundwasser kann durch Versickerung z. B. von Acker-, Garten- und Grünflächen geschehen (Abb. 47).

Als diffuse Quellen können genannt werden:

- Run off (Oberflächenabfluss, Abschwemmung und Erosion),
- Drainagen,
- Ackerflächen, Spraydrift,
- Gärten oder öffentliche Grünflächen.

Abb. 46: Ausbringung von Pflanzenschutzmittel (Foto: Dr. Frank Steinmann)

Als Punktquellen können genannt werden:

- Hofabläufe aus landwirtschaftlichen Betrieben,
- PSM-Herstellung und Lagerung.

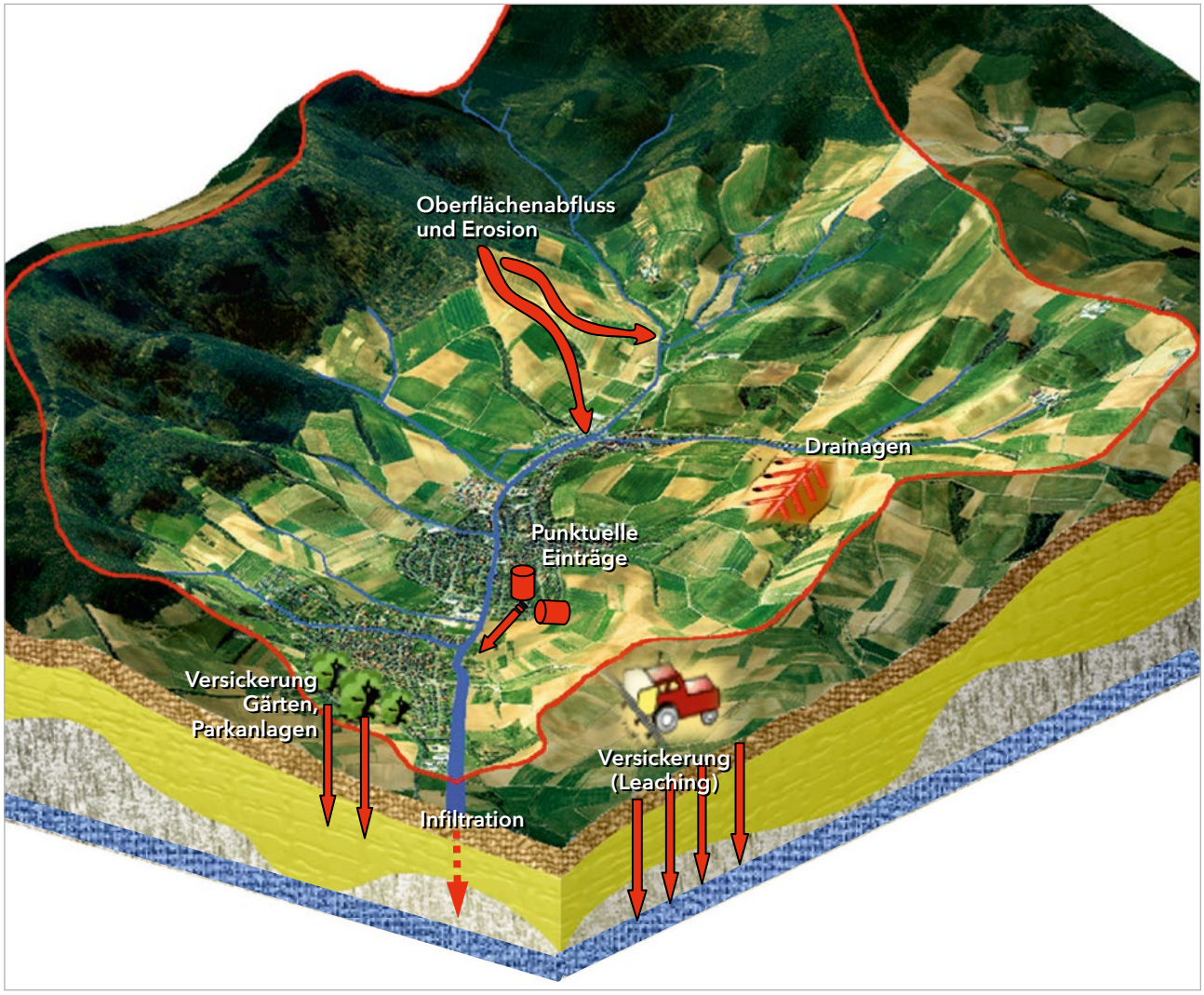


Abb. 47: Eintragspfade von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen in Oberflächengewässer und Grundwässer. Mit der roten Linie ist das oberirdische Einzugsgebiet des dargestellten Gewässerabschnittes abgegrenzt (Blockbild HLNUG)

Tab. 14: Häufigkeit der Pflanzenschutzmittelwirkstoffe im Grundwasser im Jahr 2020 (Auszug)

Pflanzenschutzmittelwirkstoffe	Anzahl der Messstellen				
	insgesamt untersucht	nicht nachgewiesen	nachgewiesen		
			bis 0,1 µg/l	> 0,1 bis 1,0 µg/l	> 1,0 µg/l
Desethylatrazin	2 462	2 363	89	9	1
Bentazon	2 444	2 417	17	10	0
Bromacil	2 329	2 302	20	8	2
Atrazin	2 461	2 437	24	0	0
Hexazinon	2 430	2 415	11	4	0
AMPA	430	416	6	8	0
Desisopropylatrazin	2 405	2 395	8	2	0
Simazin	2 450	2 440	9	1	0
Mecoprop	2 418	2 412	2	4	0
Metazachlor	2 444	2 438	6	0	0
Diuron	2 419	2 415	4	0	0
Monuron	2 356	2 353	3	0	0
Desethylterbuthylazin	821	819	1	1	0
Glyphosat	452	450	1	1	0
Isoproturon	2 419	2 417	0	1	1
Metolachlor	797	795	0	2	0
Propazin	2 428	2 426	2	0	0
1,2-Dichlorethan	351	350	0	0	1
b-Hexachlorcyclohexan	382	381	0	1	0
Chloridazon	919	918	1	0	0

5.1.3 Pflanzenschutzmittelbefunde für das Jahr 2020

Von den untersuchten Pflanzenschutzmittelwirkstoffen (rund 130) wird am häufigsten Desethylatrazin mit 99 positiven Befunden (4 %) nachgewiesen (Untersuchungsumfang: 2 462 Messstellen). Bentazon ist der zweithäufigste detektierte Wirkstoff mit 27 positiven Befunden (1,1 %, Untersuchungsumfang: 2 444 Messstellen). Für Atrazin und Bromacil besteht seit 1992 ein Anwendungsverbot bzw. die Stoffe sind nicht mehr zugelassen. Atrazin findet sich dennoch in 24 von 2 461 (rd. 1 %) und Bromacil in 27 von 2 329 (1,6 %) untersuchten Messstellen (Tab. 14).

Tab. 15: Häufigkeit der Summenkonzentration von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen im Grundwasser für das Jahr 2020 an 2 431 untersuchten Messstellen

Summenkonzentration der PSM-Einzelwirkstoffe in µg/l	Anzahl	Prozent
< Bestimmungsgrenze (BG)	2 247	92,4
> BG – 0,1	132	5,4
> 0,1 – 0,5	47	1,9
> 0,5	5	0,2

An fünf (rd. 0,2 %) von 2 431 untersuchten Messstellen wurde im Grundwasser der Summengrenzwert der PSM-Einzelwirkstoffe von 0,5 µg/l überschritten. Meist sind erhöhte Konzentrationen in den Grundwässern Südhessens aufgrund der dort intensiv genutzten landwirtschaftlichen Flächen zu finden. Gleichzeitig weisen die überwiegend sandig und kiesig aufgebauten Grundwasserleiter gerade im Hessischen Ried und in der Hanau-Seligenstädter Senke eine gute bis sehr gute hydraulische Durchlässigkeit auf, die zum Eintrag und einer Ausbreitung von in das Grundwasser eingetragenen Stoffen beiträgt (Abb. 48).

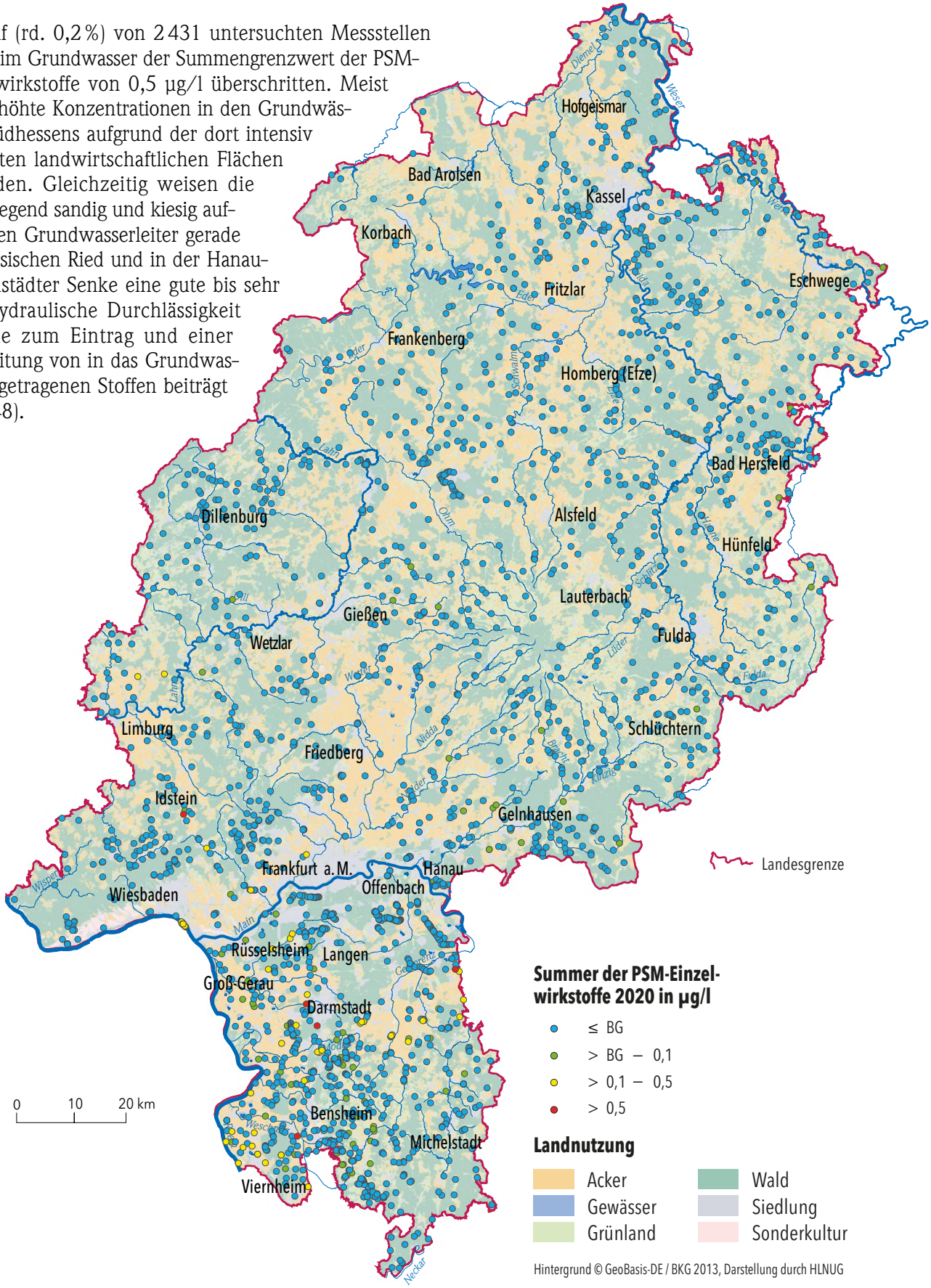


Abb. 48: Räumliche Verteilung der Summenkonzentration der PSM-Einzelwirkstoffe (RUV-Liste) in hessischen Grundwässern im Jahr 2020

5.1.4 Zugelassene Pflanzenschutzmittelwirkstoffe

Von den im Berichtszeitraum zugelassenen Pflanzenschutzmittelwirkstoffen wurden Mecoprop und Bentazon (Bentazon mit Aufbrauchfrist bis 31.07.2019) für eine weitergehende Betrachtung ausgewählt, da sie zu den häufigsten gefundenen Wirkstoffen im Grundwasser gehören. Glyphosat wird aufgrund des öffentlichen Interesses kurz dargestellt.

Bentazon

Die Zulassung für das letzte bentazonhaltige Pflanzenschutzmittel endete in Deutschland am 31.01.2018 mit einer Aufbrauchfrist bis zum 31.07.2019. Der Berichtszeitraum umfasst die Jahre bis 2020, so dass Bentazon hier noch unter den zugelassenen PSM dargestellt wird.

Bentazon wird als Herbizid für Winter- und Sommergetreide, aber auch im Mais-, Soja- und Gemüseanbau angewendet. Bentazon gehört zu den häufig eingesetzten und weit verbreiteten PSM-Wirkstoffen. Bentazon rangiert mittlerweile auf Platz zwei der am häufigsten gefunden Pflanzenschutzmittelwirkstoffe im Grundwasser (Tab. 14).

Für Bentazon zeigt sich bis zum Jahr 2006 ein Rückgang der positiven Befunde. Bentazon wurde nur noch im Grundwasser von 0,4 % der untersuchten Grundwassermessstellen nachgewiesen. Seitdem nehmen die positiven Befunde wieder kontinuierlich zu. So konnte in den letzten Jahren bei über 1 % der untersuchten Grundwässer erhöhte Konzentrationen festgestellt werden (Abb. 49).

Mecoprop

In Deutschland sind mehrere mecoprophaltige Pflanzenschutzmittel – zum Teil in Kombination mit anderen Wirkstoffen – zur Bekämpfung von unerwünschten Kräutern in Sommer- und Wintergetreide, Kernobst, Wiesen und Weiden, Rasen im Haus-und Kleingartenbereich sowie im Weinbau als Herbizid zugelassen.

Im ersten Beobachtungsjahr 1991 waren rund 2 % der Befunde positiv. Danach ist im gesamten Beobachtungszeitraum kein eindeutiger Trend festzustellen. Der relative Anteil der positiven Befunde liegt bei einem Anteil unter 1 % (Abb. 50).

Glyphosat

Glyphosat (N-(Phosphonomethyl)glycin) gehört in Deutschland zu den mengenmäßig bedeutendsten Pflanzenschutzmitteln und findet eine weite Verbreitung als nicht-selektives Blattherbizid in der

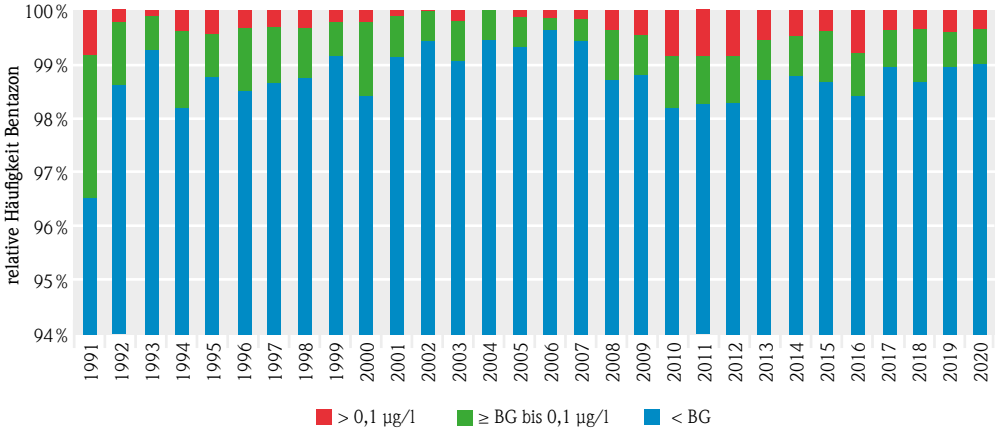


Abb. 49: Prozentualer Anteil von Konzentrationsklassen für Bentazon

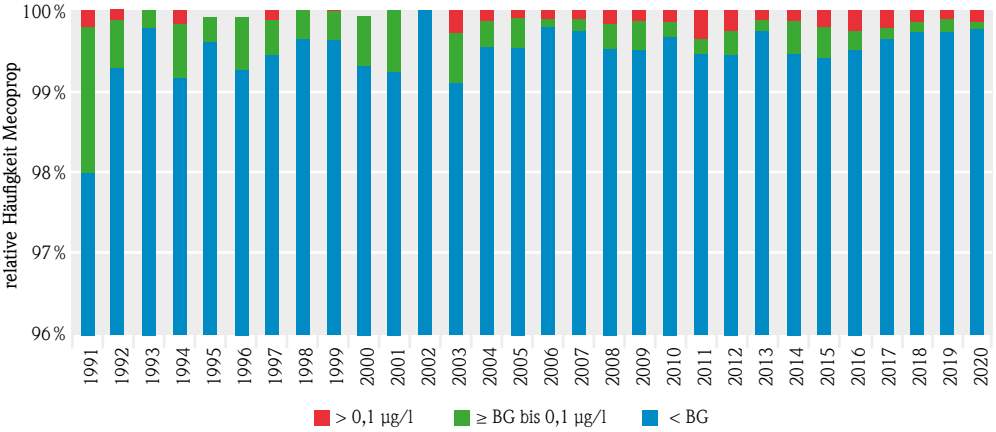


Abb. 50: Prozentualer Anteil von Konzentrationsklassen für Mecoprop

Landwirtschaft sowie bei nicht-landwirtschaftlichen Vegetationskontrollmaßnahmen. Glyphosat ist eine polare Verbindung, die an mineralischen und organischen Substanzen im Untergrund sorbiert und einen im Vergleich zu anderen PSM schnelleren Abbau aufweist.

Glyphosat ist bisher wenig auffällig im Grundwasser. Im Jahr 2020 wurde die Qualitätsnorm von 0,1 µg/l nur einmal an den 452 untersuchten Grundwässern überschritten und in einer Probe konnte Glyphosat nachgewiesen werden. In den restlichen 450 Proben konnte Glyphosat nicht nachgewiesen werden.

5.1.5 Pflanzenschutzmittelwirkstoffe, bei denen ein Anwendungsverbot besteht

Atrazin

Seit 1992 besteht in Deutschland ein Anwendungsverbot für Atrazin. Auch in der EU ist Atrazin nicht mehr als Wirkstoff zugelassen. Der Wirkstoff wurde zur Unkrautbekämpfung hauptsächlich im Mais-, Spargel- und Kartoffelanbau eingesetzt. Verbliebene Restmengen von Atrazin im Boden können aufgrund der Persistenz ins Grundwasser gelangen.

Bei neuen Einträgen in Gewässer können illegale Anwendungen nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Atrazin wird über die Wurzeln und die Blätter aufgenommen und stört die Photosynthese und andere fermentative Prozesse in der Pflanze. Die Metaboliten von Atrazin sind bedeutend weniger toxisch. Atrazin wird als Substanz mit potentieller Wirkung auf das Hormonsystem des Menschen und der Tiere eingestuft (Hillenbrand et al. 2007).

Atrazin ist ein Herbizid, das im Rahmen der Umsetzung der WRRL als prioritärer Stoff eingestuft wurde. Ein prioritärer Stoff gilt auf EU-Ebene im Sinne des Gewässerschutzes als höchst bedenklich (Hillenbrand et al. 2007). Trotz des lange zurückliegenden Verbots wurde die Zielvorgabe der LAWA für das Schutzgut Grundwasser von 0,1 µg/l an wenigen Messstellen in der jüngeren Vergangenheit nicht eingehalten.

Trotz des Anwendungsverbots seit 1992 ist immer noch in knapp 2 % der Grundwasserproben Atrazin zu finden (Abb. 51). Einige wenige Grundwässer liegen noch über dem Grenzwert von 0,1 µg/l der Trinkwasserverordnung. Allerdings ist insgesamt eine deutlich fallende Tendenz zu beobachten (Rückert 2006).

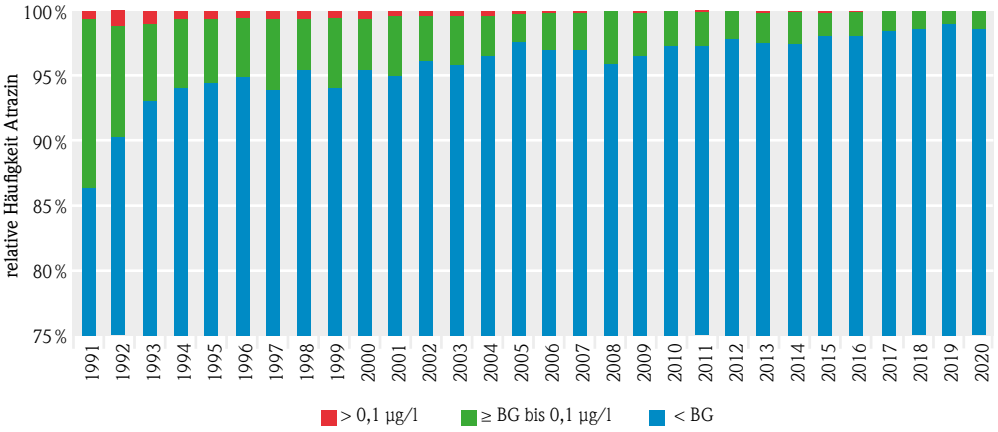


Abb. 51: Prozentualer Anteil von Konzentrationsklassen für Atrazin

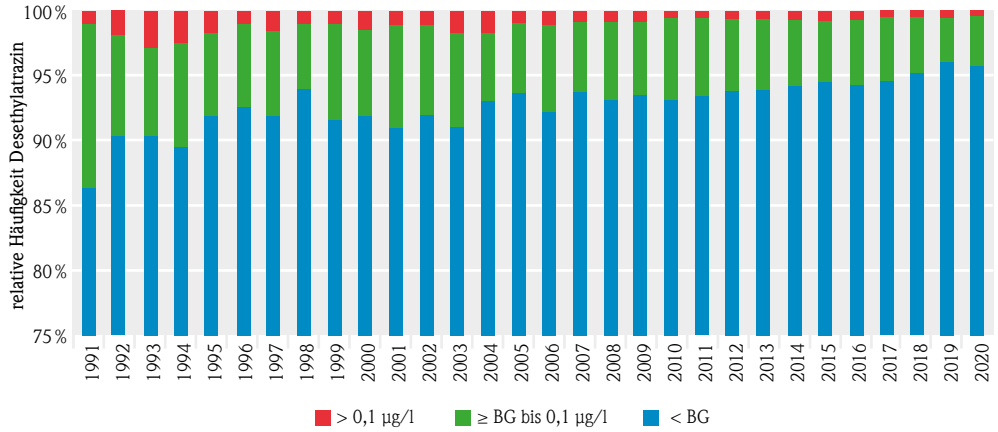


Abb. 52: Prozentualer Anteil von Konzentrationsklassen für Desethylatrazin

Desethylatrazin

Desethylatrazin ist ein Abbauprodukt (Metabolit) von Atrazin. Wie Abbildung 52 zeigt, ist Desethylatrazin auch heute noch in rund 5 % aller Grundwasserproben zu finden. Zwar ist die Tendenz auch hier abnehmend, da es sich aber um ein Abbauprodukt handelt, ist es insgesamt immer noch häufiger im Grundwasser zu finden als der Ausgangsstoff Atrazin selbst.

Diuron

Für Diuron gilt seit 1997 ein Anwendungsverbot entlang von Gleisanlagen, seit 2003 auch im Haus- und Kleingartenbereich. Die Zulassung beschränkte sich bis Juni 2007 auf Nichtkulturland und Flächen im Obst- und Weinbau. Am 31.12.2007 wurde die Zulassung für diuronhaltige PSM mit einer einjährigen Aufbrauchfrist vom Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit widerrufen (LAWA 2010).

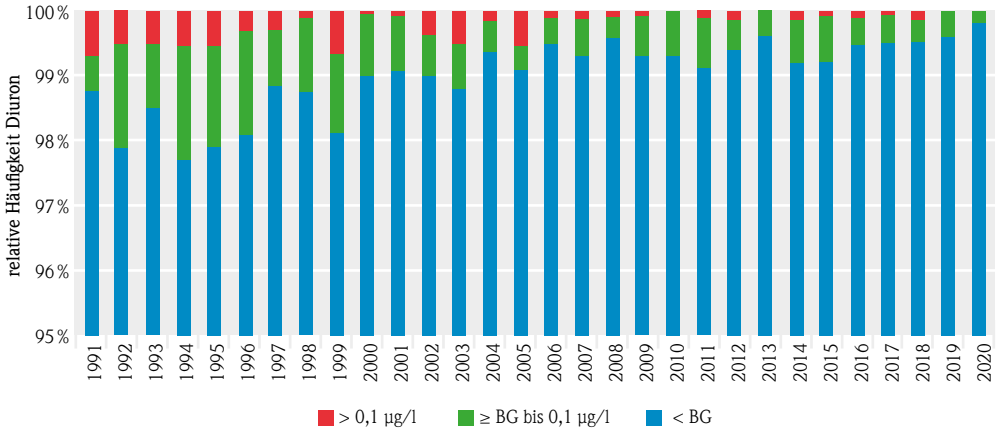


Abb. 53: Prozentualer Anteil von Konzentrationsklassen für Diuron

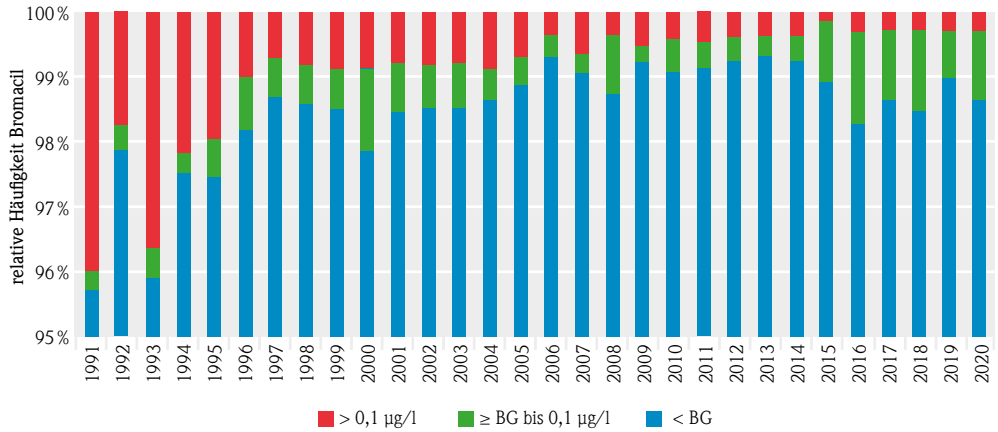


Abb. 54: Prozentualer Anteil von Konzentrationsklassen für Bromacil

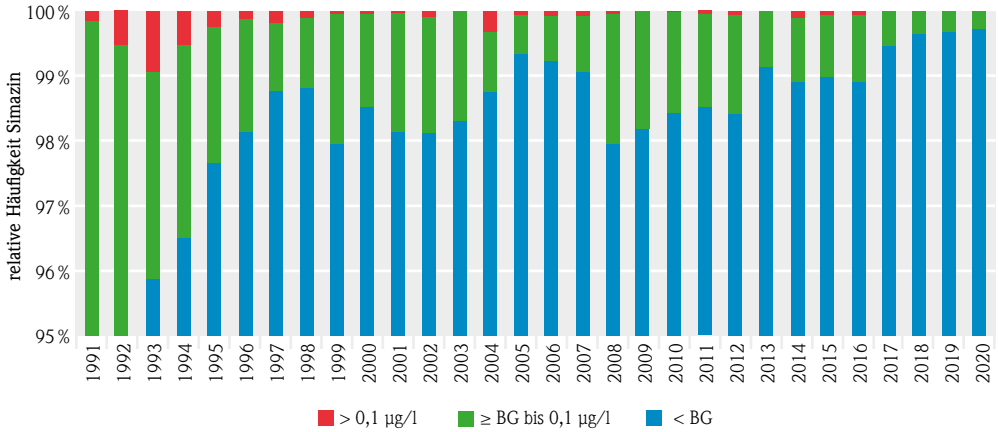


Abb. 55: Prozentualer Anteil von Konzentrationsklassen für Simazin

Die Wirkungsweise des Stoffes findet vor allem über die Wurzeln der behandelten „Unkraut"-Pflanzen statt und hemmt die Photosynthese. Diuron ist ein Herbizid, das im Rahmen der WRRL als prioritärer Stoff eingestuft wurde und als gesundheitsschädlicher, ökotoxischer und persistenter Pflanzenschutzmittelwirkstoff gilt. Der Verbrauch wurde für 2005 mit 25–100 Tonnen in Deutschland abgeschätzt. Da Diuron viele Jahre lang u. a. von der Deutschen Bahn AG zur Gleisentkrautung eingesetzt wurde, sind Diuron-Einträge in das Grundwasser in Hessen hauptsächlich an Gleisanlagen zu finden (Rückert 2006).

Da Diuron auch in gewerblichen und häuslichen Bereichen Verwendung fand, können diese Eintragspfade ebenfalls an den Einträgen in das Grundwasser beteiligt sein.

Diuron wurde in den letzten Jahren nur noch bei einem sehr geringen Teil (< 1 %) der Grundwässer nachgewiesen. Die Tendenz der positiven Befunde ist hier seit den 1990er Jahren abnehmend (Abb. 53).

Bromacil

Der Photosynthesehemmer Bromacil ist seit 1992 nicht mehr als Herbizid zugelassen. Bromacil wurde zur „Unkraut"-Bekämpfung auf Nichtkulturland und zur selektiven Bekämpfung von „Unkräutern" z. B. im Obst- und Weinbau eingesetzt. Auch die Deutsche Bahn AG setzte es entlang von Gleisanlagen ein. Die Häufigkeit der positiven Befunde, insbesondere der Konzentrationen > 0,1 µg/l, ist seit dem Verbot rückläufig. Dennoch ist Bromacil weiterhin im Grundwasser nachzuweisen. Aktuell mit leicht steigender Häufigkeit (Abb. 54). Dies kann auf eine hohe Persistenz und Sorption des Wirkstoffes im Boden hindeuten (Copenhaver & Wilkinson 1979).

Simazin

Simazin ist ein Herbizid, das seit dem Jahr 2000 in Deutschland nicht mehr zugelassen ist. Es wurde häufig im Maisanbau verwendet und hemmt in seiner Wirkungsweise die Photosynthese der „Unkräuter".

Im Jahr1991 zeigten über 8 % der untersuchten Grundwässer positive Befunde. Im weiteren zeitlichen Verlauf nahmen die positiven Befunde ab. Nach Rücknahme der Zulassung war noch einmal ein Rückgang zu erkennen, der sich aber nicht fortgesetzt hat. Der Wirkstoff gilt als sehr persistent (Knorr & Schell 1997) und kann bis heute im Grundwasser nachgewiesen werden (Abb. 55).

Fazit:

Die Belastungen des Grundwassers durch die hier untersuchten Pflanzenschutzmittelwirkstoffe haben sich im Beobachtungszeitraum der letzten 25 Jahre verringert. Der relative Anteil der positiven Befunde nahm von rund 6 auf 1,2 % ab. Insbesondere die anfänglich hohe Fundhäufigkeit von Atrazin, Desethylatrazin, Diuron, Bromacil und Simazin, bei denen seit vielen Jahren ein Anwendungsverbot besteht, sind deutlich zurückgegangen. Dennoch sind diese Wirkstoffe bis heute im Grundwasser nachzuweisen. Selbst biologisch gut abbaubare Verbindungen, die unter Laborbedingungen eine Halbwertszeit von wenigen Tagen aufweisen, können durch Sorption an die Bodenmatrix noch Jahre nach der letzten Anwendung im Boden nachweisbar sein (Knorr & Schell 1997).

Bei einigen der zugelassenen Wirkstoffe (z. B. Bromacil) ist die Fundhäufigkeit in den letzten Jahren gestiegen, so dass dieser Entwicklung besondere Aufmerksamkeit gilt. Hierzu werden die positiven Befunde durch das Umweltbundesamt bundesweit erfasst. Bei der Fundaufklärung sollen die Ursachen für die Anwesenheit des Wirkstoffes im Grundwasser untersucht und interpretiert werden. Hieraus kann ein Handlungsbedarf für die Anwender, ein Modifizieren des Zulassungsverfahrens, eine Anwendungsbeschränkung oder ein Widerruf der Zulassung des Pflanzenschutzmittelwirkstoffes abgeleitet werden. Um langfristig die Belastungen des Grundwassers mit PSM-Wirkstoffen zu verringern, ist die Fundaufklärung ein wichtiges Instrument und muss systematisch fortgesetzt werden (Rückert 2011).

5.1.6 Nicht relevante Metaboliten von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen

Unter „nicht relevanten 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.

Aufgrund von Routineuntersuchungen im Labor der Landeswasserversorgung Baden-Württemberg im Jahr 2006 wurden zwei neue, bis dahin unbekannte Substanzen im Grundwasser gefunden. Diese hatten teils erhebliche Konzentrationen und konnten als Metaboliten des Rübenherbizids Chloridazon identifiziert werden. Auch wurde vom Technologiezentrum Wasser/Karlsruhe erkannt, dass aus dem Fungizid Tolylfluanid das bis dato nicht bekannte Metabolit N,N-Dimethylsulfamid (DMS) gebildet wird. Die Problematik bei DMS besteht darin, dass bei der Trinkwasseraufbereitung durch Ozonung DMS-haltiger Wässer das kanzerogene N-Nitrosodimethylamin

Tab. 16: Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und deren untersuchte nicht relevante Metaboliten (nrM)

Wirkstoff	Wirkbereich	Anwendung/Kulturen	nicht relevante Metabolite
Chloridazon	Herbizid	Rüben	Desphenyl-Chloridazon (B)
			Methyl-Desphenyl-Chloridazon (B1)
Tolylfluanid	Fungizid	Reben, Obst, Hopfen, Zulassung ruht seit 2007	N,N-Dimethylsulfamid (DMS)
Metolachlor	Herbizid	Mais, Lupine, Hirse	Metolachlorsulfonsäure (CGA 380168 / CGA 354743)
			Metolachlorcarbonsäure (CGA 351916 / CGA 51202)
			Metolachlore (NOA 413173)
			Metolachlore (CGA 357704)
Metazachlor	Herbizid	Raps, Gemüse, Zierpflanzen	Metazachlorcarbonsäure
			Metazachlorsulfonsäure
			Metazachloroxalsäure (BH 479-4)
Dichlobenil	Herbizid	Reben, Obst, Zierpflanzen	2,6-Dichlorbenzamid
Metalaxyl-M	Fungizid	Kartoffeln, Salate, Reben	Metalaxylcarbonsäure (CGA 62826)
			Metalaxyldicarbonsäure (CGA108906)
Dimethachlore	Herbizid	Raps	Dimethachlore (CGA 369873)
			Dimethachlorcarbonsäure (CGA 50266)
			Dimethachlorsulfonsäure (CGA 354742)
Flurtamone	Herbizid	Wintertriticale, Winteroggen, Wintergerste, Winterweichweizen und Trifluoressigsäure als Industriechemikalie	Trifluoressigsäure (TFA)
Glyphosat		z. B. Winterraps, Wintergesrste und Winterweizen	Aminomethanphosphonsäure (AMPA)

entstehen kann. Daraufhin wurden in einigen Bundesländern weitere Untersuchungen zu den nicht relevanten Metaboliten durchgeführt. Aufgrund der DMS-Funde im Grundwasser wurde zunächst das Ruhen der Zulassung für die Anwendung tolylfluanidhaltiger Produkte im Freiland durch das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) angeordnet. Ende 2008 wurde deren Zulassung ganz widerrufen. Die Anwendung in Gewächshäusern ist weiterhin zulässig.

Das Umweltbundesamt (UBA) hat ein Verfahren zur Ableitung von gesundheitlichen Orientierungswerten (GOW) für nicht relevante Metaboliten von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln für das Trinkwasser empfohlen (UBA 2017). Hierbei wird bei Vorliegen aussagekräftiger Studien für nicht relevante Metaboliten ein trinkwasserhygienisch bis auf weiteres hinnehmbarer GOW genannt. Nicht relevante Metaboliten besitzen weder eine definierte pestizide Restaktivität noch ein pflanzenschutzrechtlich relevantes humantoxisches oder ökotoxisches Potenzial. Die GOW entsprechen dem allgemeinen trinkwasserhygienischen Vorsorgegedanken und sind rechtlich nicht bindend.

Messprogramm und Ergebnisse in Hessen

Die Untersuchungen von nicht relevanten Metaboliten (nrM) wurden in Hessen an Grundwässern aus Messstellen des Landesgrundwasserdienstes (LGD) durchgeführt. Die Lage der Messstellen des LGD wurde bei der allgemeinen Konzeption überwiegend so gewählt, dass sie „anthropogen unbeeinflusste“ Grundwässer repräsentieren sollen. Das bedeutet, dass die potentielle Fundhäufigkeit in einigen Gebieten höher liegen kann, als dies durch das Messnetz dargestellt wird.

Die am meisten gefundenen nrM in der hessenweiten Untersuchung sind die Metaboliten Desphenyl-Chloridazon und Methyl-Desphenyl-Chloridazon des Rübenherbizids Chloridazon. Weiterhin wurde N,N-Dimethylsulfamid (DMS) häufig nachgewiesen. Dies ist ein Metabolit des Pflanzenschutzmittelwirkstoffes Tolylfluanid (Tab. 16 und 17, Abb. 56).

Tab. 17: Untersuchte nicht relevante Metaboliten von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen 2020

Nicht relevante Metabolite	GOW in µg/L	% Messst. > GOW	Insg. unter-sucht	< BG 0,05	nachgewiesen in µg/L				
					bis 0,1	> 0,1 bis 1	> 1 bis 3	> 3 bis 10	> 10
Desphenyl-Chloridazon (B)	3,0	2,9	581	351	66	103	44	17	0
N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	1,0	1,2	490	380	58	56	5	0	1
AMPA (Aminomethanphosphonsäure)	-	0,0	427	410	10	7	0	0	0
Methyl-Desphenyl-Chloridazon (Metabolit B1)	3,0	0,0	405	314	23	60	8	0	0
Metazachlorsulfonsäure (BH 479-8)	3,0	0,0	404	340	24	37	3	0	0
2,6-Dichlorbenzamid	3,0	0,0	400	390	7	3	0	0	0
Metazachlorsulfonsäure (380168 / CGA 354743	3,0	0,5	395	329	21	37	6	2	0
Metolachlorcarbonsäure (351916 / CGA 51202)	3,0	0,6	337	318	7	10	0	2	0
Metazachlorcarbonsäure	1,0	0,0	327	302	12	13	0	0	0
Metazachloroxalsäure (351916 / CGA 51202)	1,0	1,4	73	69	3	1	0	0	0
Dimethachlorsulfonsäure (CGA 354742)	3,0	0,0	67	66	1	0	0	0	0
Trifluoressigsäure (TFA)	*	-	24	1	0	17	5	1	0

*Trinkwasserleitwert 60 µg/l

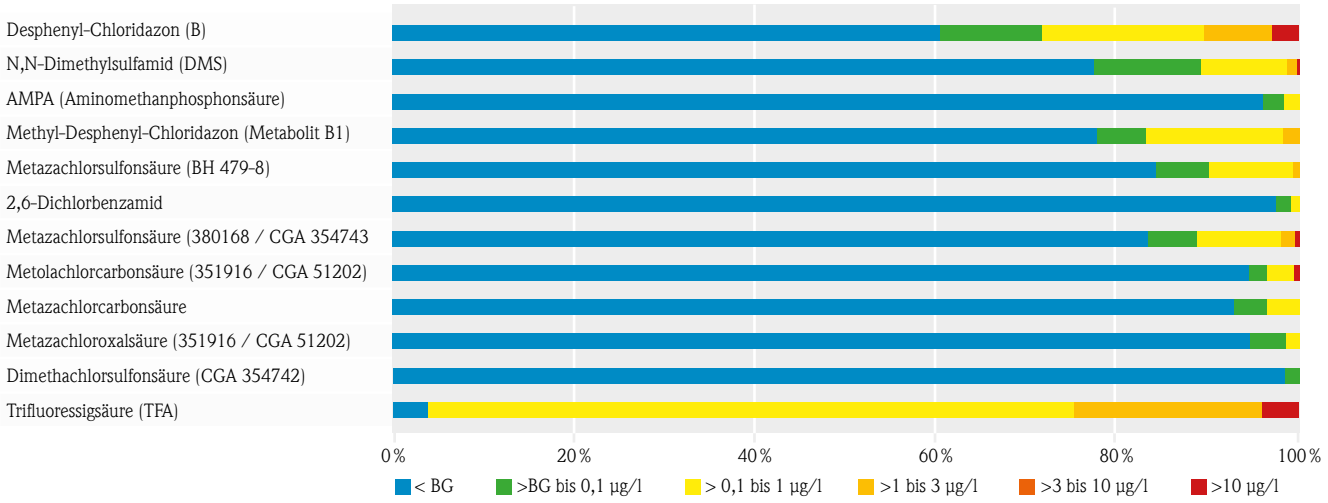


Abb. 56: Relative Fundhäufigkeit der nicht relevanten Metaboliten im Jahr 2020

Die Ausgangstoffe der Metaboliten Chloridazon, Tolylfluanid, S-Metolachlor, Metazachlor und Dichlobenil (Tab. 16) konnten bei den Untersuchungen im Grundwasser nicht nachgewiesen werden. Das deutet darauf hin, dass diese Stoffe bereits abgebaut bzw. metabolisiert worden sind. Insgesamt kann festgestellt werden, dass sich die Positivbefunde der nicht relevanten Metaboliten auf Grundwässer unter landwirtschaftlich beeinflussten Gebieten konzentrieren (Abb. 57).

Abb. 57: Nicht relevante Metaboliten, Summe der Einzelstoffe im Jahr 2020

Trifluoressigsäure (TFA)

Durch die Trifluoressigsäure (TFA) sind heute bereits viele Oberflächengewässer und oberen Grundwasserleiter in Deutschland belastet (Abb. 56). Viele Seen und Fließgewässer weisen Konzentrationen im mittleren einstelligen Mikrogramm pro Liter Bereich auf, einige Grundwasserkörper in landwirtschaftlich genutzten Gebieten haben Konzentrationen über 10 µg/l. Diese Belastungen stammen aus wenigen Jahrzehnten der Nutzung fluorierter Chemikalien. In einigen Bereichen, z. B. dem Pflanzenschutz, ist der Absatz potenziell TFA-bildender Stoffe in den letzten zehn Jahren kontinuierlich gestiegen. Ebenfalls steigt der Absatz von TFA-bildenden Kältemitteln, die etwa in Pkw-Klimaanlagen eingesetzt werden. Mittel- und langfristig ist bei kontinuierlichen und steigenden Einträgen von einer Vergrößerung der TFA-Belastung auszugehen – wobei derzeit nicht abgeschätzt werden kann, wie schnell und bis zu welcher Höhe die TFA-Konzentrationen ansteigen werden (UBA 2020a).

Aminomethylphosphonsäure (AMPA)

Im Boden wird das Pflanzenschutzmittel Glyphosat zu AMPA abgebaut. In Freilandversuchen in Mitteleuropa erfolgte dies mit einer Halbwertszeit von fünf bis zwölf Tagen. AMPA kann aber auch aus Phosphonsäuren gebildet werden, die in Wasch- und Reinigungsmitteln sowie in Kühlkreisläufen, in Kesselspeisewässern sowie in industriellen und gewerblichen Reinigern eingesetzt werden.

Daher sind Funde nicht zwangsläufig auf die mögliche Ausgangssubstanz Glyphosat zurückzuführen. Vor allem in Vorfluternähe sind AMPA-Einträge in den Grundwasserleiter durch Zufluss von Oberflächenwasser nicht auszuschließen.

5.2 Arzneimittelrückstände

5.2.1 Einführung

In der Humanmedizin sind in Deutschland ca. 2 500 Arzneimittel in Anwendung. In der Tiermedizin sind ca. 400 Wirkstoffe erfasst (UBA 2022), bestimmte Stoffe werden sowohl in Human- als auch Veterinärarzneimitteln verwendet.

Obgleich Arzneimittel zu den toxikologisch am besten untersuchten und charakterisierten Stoffen gehören, sind die Konsequenzen einer geringen, jedoch permanenten Exposition von Arzneimittelwirkstoffen und deren Rückständen im Grund- und Trinkwasser humantoxikologisch und ökotoxikologisch weitgehend unerforscht (UBA 2012a). Zudem sind zahlreiche so genannte „Alt-Arzneimittel“ auf dem Markt, die nicht auf ihre Umweltwirkung hin überprüft wurden. Für einzelne Wirkstoffe (z. B. Sexualhormone) sind schädliche Auswirkungen auf Lebewesen in Oberflächengewässern bereits experimentell bestätigt worden (Grommelt & Schönauer 2001). Die Konzentrationen liegen jedoch in der Regel weit unterhalb der humantherapeutisch begründeten Wirkungsschwellen und der maximal zulässigen Rückstandsmengen in Nahrungsmitteln für den menschlichen Gebrauch. Der Eintrag sowohl von Human- als auch von Veterinärpharmaka in den ökologischen Kreislauf vor den Hintergründen steigender Verordnungsmengen, einer nur teilweisen Resorption der Wirkstoffe im Organismus (z. T. werden mehr als 50 % ungenutzt wieder ausgeschieden) sowie der unvollständigen Abbaubarkeit in kommunalen Kläranlagen, wird zukünftig noch an Bedeutung zunehmen (Bergmann et al. 2011).

5.2.2 Eintragspfade in die aquatischen Systeme

Die Humanarzneimittelwirkstoffe gelangen mit den kommunalen Abwässern in die Kläranlagen. In den Kläranlagen können die meist polaren organischen Substanzen zum Teil nur unzureichend aus dem Abwasser entfernt oder eliminiert werden (UBA 2022). So können sie in die Oberflächengewässer und ins Grundwasser gelangen. Mengenmäßig ist dies der bedeutendste Eintragspfad (Stumpf et al. 1996).

Ein weiterer Eintragspfad sind Hausmüll und Deponien sowie undichte Abwasserrohre, die gerade in urbanen Räumen einen Einfluss auf die Beschaffenheit des Grundwassers haben können (Beier 2008). Rund 24 % der öffentlichen Kanalisation sind bundesweit laut DWA (Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall) kurz- bzw.

mittelfristig sanierungsbedürftig (Berger et al. 2016). Der Zustand von privaten Abwasserleitungen zur Grundstücksentwässerung ist jedoch weitgehend unbekannt. Die Ausbringung von Klärschlamm zur Düngung kann zudem zu einem flächenhaften Eintrag von Arzneimittelrückständen führen und stellt ein zunehmendes Problem dar (Wischer et al. 2012).

Tierarzneimittel und Futtermittelzusatzstoffe sowie deren Metabolite gelangen durch Stallmist und Gülle als Dünger in den Boden und können nach Regenereignissen durch Oberflächenabfluss in ein oberirdisches Gewässer oder nach Bodenpassage in das Grundwasser gelangen (UBA 2022). Die Pharmaka-Einsätze bei der Fischzucht (Aquakulturen) sind besonders problematisch. Laut Literaturstudie des Umweltbundesamtes von 1996 werden die Mittel in erheblichen Mengen und mit langer Dauer oft auf Verdacht eingesetzt. Außerdem ist eine gewisse Unkenntnis über therapeutische Wirkungen vorhanden (Römbke et al. 1996). Antibiotika werden hier extensiv verwendet. Die hauptsächlich zum Einsatz kommenden Mittel sind Tetracycline, Sulfonamide und Chloramphenicol. Sie werden dem Futter zugemischt oder einfach ins Wasser gegeben (Hirsch et al.1999).

5.2.3 Untersuchungen in Hessen

Schon ab Mai 1995 wurden im Rahmen eines BMBF-Forschungsvorhabens umfangreiche Untersuchungen zur Belastung von Abwässern, Fließgewässern und Grundwässern mit Arzneimittelrückständen durchgeführt.

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 (Greb 2005). Insgesamt konnten von 55 analysierten Arzneimittelwirkstoffen (einschließlich jodierter Röntgenkontrastmittel) 36 in kommunalen Kläranlagenabläufen nachgewiesen werden. Zusätzlich wurden von neun untersuchten Metaboliten fünf gefunden.

Die Ergebnisse zeigen, dass mit Ausnahme der Gruppen der Antibiotika, Zytostatika und Hämorheologika alle untersuchten Indikationsgruppen nachgewiesen werden konnten. Im Grundwasser fallen insbesondere die Lipidsenker, die Analgetika und die Antiepileptika sowie die Röntgenkontrastmittel mit den höchsten Anteilen an positiven Befunden auf. Diese vier Indikationsgruppen ergeben zusammen rund 70 % aller positiven Befunde im Grundwasser (Abb. 58).

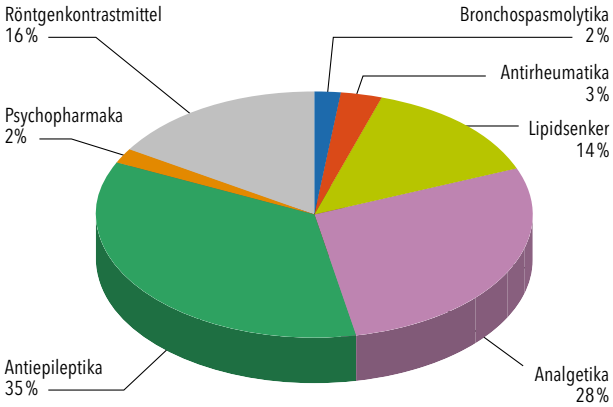


Abb. 58: Prozentuale Verteilung der Arzneimittel-Indikationsgruppen im Grundwasser

Bei der Betrachtung der untersuchten Einzelsubstanzen entfallen die höchsten prozentualen Anteile der Funde im Grundwasser auf das Antiepileptikum Carbamazepin, das Analgetikum Phenazon und den Lipidsenker Clofibrinsäure sowie die Röntgenkontrastmittel Iopamidol, Iopromid und Diatriozat (GREB 2005).

5.2.4 Leitparameter für Arzneimittelwirkstoffe

Erhöhte Borkonzentrationen geben erste Hinweise auf anthropogen durch Abwasser beeinflusstes Grundwasser. Bor findet zwar kaum noch Verwendung in Waschmitteln, dennoch ist es im Grundwasser immer noch in erhöhten Konzentrationen nachweisbar. Bei Borkonzentrationen > 40–50 µg/l sind auch Arzneimittelrückstände im Grundwasser zu erwarten. 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 verwendet. Hierdurch lässt sich der analytische Aufwand verringern. Folgende Leitparameter können aus dem Arzneimitteluntersuchungsprogramm Südhessen abgeleitet werden (Tab 18):

Tab. 18: Leitparameter für die Indikationsgruppen (Greb 2005)

Indikationsgruppen	Leitparameter für Grundwasser
Analgetika	Phenazon
Antiepileptika	Carbamazepin
Antirheumatika	Diclofenac
Betablocker	Metoprolol
Desinfiziens	Biphenylol, Chlorofen
Lipidsenker	Clofbrinsäure , Bezafibrat
Röntgenkontrastmittel	Iopamidol, Diatriozat

Vor allem die Clofibrinsäure eignet sich wegen der gerinen Sorptionsneigung, der guten Wasserlöslichkeit und der ubiquitären Verbreitung als Indikator für Arzneimittelrückstände. Darüber hinaus gibt es für jede Indikationsgruppe charakteristische Substanzen, welche sich als Indikatoren zur Bestimmung von Arzneimittelverunreinigungen eignen.

5.2.5 Arzneimittelmessungen im HLNUG

Landeseigenes Arzneimittelmessprogramm

Das HLNUG hat die Arzneimittelwirkstoffe Clofibrinsäure, Diclofenac und Carbamazepin seit 2006 routinemäßig in das landeseigene Messprogramm zur Grundwasserbeschaffenheit aufgenommen. Ziel ist es, eine eventuelle Tendenz zur flächendeckenden Verbreitung dieser Wirkstoffe im Grundwasser frühzeitig zu erkennen. Alle diese Substanzen waren bereits im Zeitraum 2009–2011 in hessischen Grundwässern in Erscheinung getreten, z. T. vereinzelt mit Maximalkonzentrationen über den GOW, insgesamt lagen die gefundenen Werte im Mittel aber im niedrigen Mikrogramm/Liter-Bereich, also weit unter den therapeutischen Dosen. Tabelle 19 zeigt die Auswertung der Jahre 2017 bis 2022. Es sind keine Trends erkennbar.

Nur 22 von insgesamt 324 auf Arzneimittelrückstände untersuchten Messstellen zeigen positive Befunde, davon liegen 20 im Hessischen Ried auf. Dies liegt an der Einleitung von nach dem aktuellen Stand der Technik geklärten Abwässern in die Vorfluter und der Infiltration von Oberflächenwässern 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 eingetragenen Stoffen beiträgt (Abb. 59).

Arzneimittelanalysen weiterer Messprogramme

Seit einigen Jahren werden dem HLNUG vermehrt Arzneimittelwirkstoffanalysen zur Verfügung gestellt, insbesondere aus den Messprogrammen für die Grundwasserüberwachung von Deponien, freiwillig gelieferten Arzneimittelanalysen im Rahmen der Rohwasseruntersuchungsverordnung sowie Analysen aus dem Messprogramm Spurenstoffe des HLNUG. Während die Analysen im Rahmen der Deponieüberwachung in diese Auswertungen nicht mit eingehen, da die Werte durch falsch entsorgte Medikamentenreste unverhältnismäßig hoch sein können und daher eine eigene Auswertung für die Deponieanalysen durchgeführt werden sollte, wird hier noch eine Übersicht für die im Rahmen der RUV und anderer Messprogramme freiwillig gelieferten Wirkstoffe und Metaboliten gegeben (Tab. 20).

Tab. 19: Landeseigenes Arzneimittelmessprogramm der Jahre 2017–2022

Arzneimittel	Anzahl der Untersuchungen	Anzahl < BG	< BG in %	% positiv	Mittelwert in µg/l	Maximalkonzentration in µg/l
Carbamazepin	2073	2028	2,1	2,5	0,003	0,50
Clofibrinsäure	2333	4218	0,7	0,9	0,002	0,71
Diclofenac	2342	2363	2,4	3,1	0,005	1,28

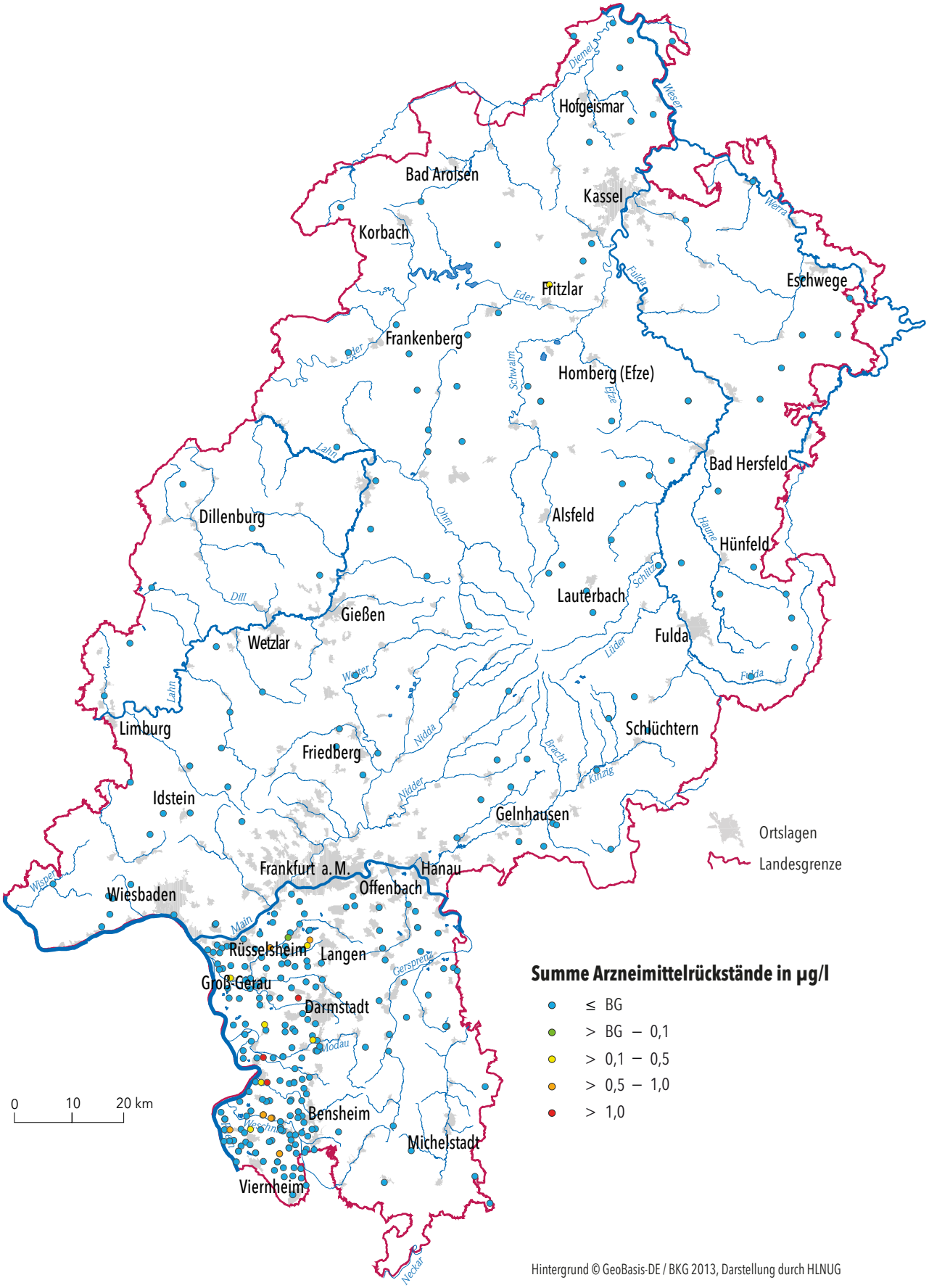


Abb. 59: Summe von Clofibrinsäure, Diclofenac und Carbamazepin der Jahre 2017–2022

Tab. 20: Arzneimittelanalysen weiterer Messprogramme der Jahre 2017–2022

Wirkstoff	Anzahl	> BG	% positiv	Mittelwert in µg/l	Max in µg/l	Indikationsgruppe
Amidotrizoesäure	1 621	47	3,0	0,017	2,73	Kontrastmittel
Bezafibrat	48	0	0	0	0	Lipidsenker
Bisoprolol	42	0	0	0	0	Lipidsenker
Doxycyclin	1 834	0	0	0	0	Antibiotika
Fenobrinsäure	25	0	0	0	0	Lipidsenker
Gabapentinn	166	0	0	0	0	Antiepileptikum (Antikonvulsivum)
Indometacin	49	0	0	0	0	Nicht-steroidale Antirheumatika, Analgetika
Iohexol	1 445	0	0	0	0	Kontrastmittel
Iomeprol	1 445	0	0	0	0	Kontrastmittel
Iopamidol	1 648	6	0,4	0,001	0,36	Kontrastmittel
Iopromid	1 445	0	0	0	0	Kontrastmittel
Metoprolol	44	0	0	0	0	Betablocker
Naproxen	25	0	0	0	0	Nicht-steroidale Antirheumatika, Analgetika
Phenazon	48	0	0	0	0	Nicht-steroidale Antirheumatika, Analgetika
Propanolol	28	0	0	0	0	Betablocker
Sulfamethazin	1 834	0	0	0	0	Antibiotika, Chemotherapeutika
Sulfamethoxazol	2 035	6	1,3	0,001	0,25	Antibiotika
Sulfapyridin	109	0	0	0	0	Antibiotika
Terbutalin	103	0	0	0	0	Antibiotika

5.3 Süßstoffe im Grundwasser

Süßstoffe werden weltweit in erheblichen Mengen als Zuckeraustauschstoffe in Lebensmitteln inkl. Getränken konsumiert. Die vielseitige Anwendung von Süßstoffen und deren geringer bis nicht stattfindender Abbau 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.

In der EU sind derzeit 11 Süßstoffe zugelassen (Tab. 21).

Süßstoffe werden bei Lebensmitteln verwendet, weil sie einen sehr geringen physiologischen Brennwert im Vergleich zu Saccharose aufweisen.

Tab. 21: Zugelassene Süßstoffe in der Europäischen Union

Zugelassene Süßstoffe
Acesulfam K (E 950)
Advantam (E 969)
Aspartam (E 951)
Aspartam-Acesulfamsalz (E 962)
Cyclamat (Cyclohexansulfamidsäure und ihre Na- und Ca-Salze) (E 952)
Neohesperidin DC (E 959)
Neotam (E 961)
Saccharin und seine Na-, K- und Ca-Salze (E 954)
Steviolglycoside (E 960)
Sucralose (E 955)
Thaumatin (E 957)

Süßstoffe finden nicht nur eine breite Anwendung in der Lebensmittelindustrie, sondern auch in der Pharma- oder Agrarindustrie (Mawhinney et al. 2011, Buerge et al. 2011).

Untersuchungen zur mittleren Eliminationsrate in Kläranlagen für verschiedene Süßstoffe ergaben große Unterschiede in den Entfernungsleistungen für die Substanzen. So konnte auch gezeigt werden, dass in den Zuläufen der Kläranlagen die Konzentrationen der Stoffe Cyclamat und Saccharin überwogen, mit Konzentrationen bis in den zweistelligen µg/l-Bereich, in den Abläufen dagegen waren überwiegend die Stoffe Sucralose und Acesulfam messbar (LUBW 2014).

In Deutschland liegt Acesulfam mit bis zu etwa 3 µg/l in Oberflächengewässern mit Abstand in den höchsten Konzentrationen dieser vier Stoffe vor. Da es schwer abbaubar und spezifisch für kommunale Kläranlagenabläufe ist, stellt es einen idealen Tracer für (gereinigtes) Abwasser dar. Damit lassen sich u. a. abwasserbürtige Anteile eines Gewässers ermitteln. Auch Leckagen im Abwassersystem, die zu Grundwasserverunreinigungen führen, können auf diese Weise eindeutig nachgewiesen werden (Scheurer et al. 2009).

Aus toxikologischer Sicht sind nach derzeitigem Kenntnisstand auch die höchsten, gemessenen Konzentrationen als unkritisch zu betrachten (BfR 2014). Die nachfolgende Tabelle 22 zeigt die ADI (Acceptable Daily Input) -Werte für einige häufig verwendete Süßstoffe (BfR 2014). Allerdings gibt das BfR in einer Stellungnahme vom 9. April 2019 bekannt, dass beim Erhitzen von Lebensmitteln mit dem Süßstoff Sucralose gesundheitsschädliche Verbindungen entstehen können (BfR 2019).

Tab. 22: ADI*-Werte für einige Süßstoffe (BfR 2014)

E-Nr.	Süßstoff	ADI-Wert in mg/kg Körpergewicht und Tag
E 950	Acesulfam K	9
E 951	Aspartam	40
E 952	Cyclamat	7
E 954	Saccharin	5
E 955	Sucralose	15
E 959	Neohesperidin DC	5
E 961	Neotam	2

* ADI (Acceptable daily Input)

Grundsätzlich gilt, dass anthropogene Stoffe im Trinkwasser nicht erwünscht sind.

Tab. 23: Funde von Süßstoffrückständen im Grundwasser von Hessen 2019 - 2021

Süßstoff	Anzahl Proben	Positiv-befunde	Positivbefunde in %
Acesulfam	1.213	240	20
Cyclamat	1.041	101	10
Saccharin	1.041	19	2
Sucralose	1.209	194	16
Neotam	1.041	0	0
Neohesperidin, Dihydrochalcon (NHDC)	1.041	13	1

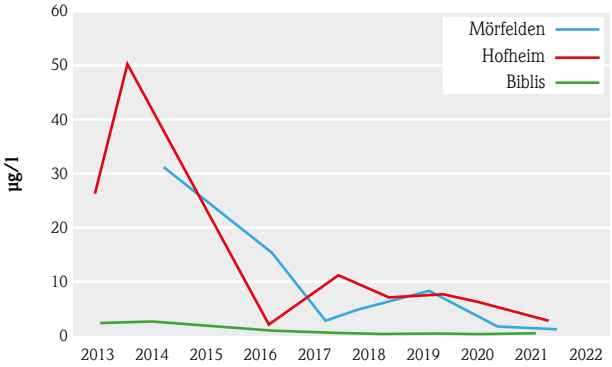


Abb. 60: Zeitreihen Acesulfam an ausgewählten Messstellen

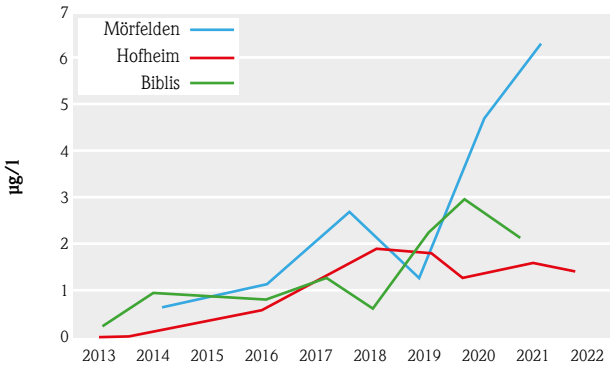


Abb. 61: Zeitreihen Sucralose an ausgewählten Messstellen

Neuere Untersuchungen in Hessen

In den letzten Jahren wird das hessische Grund- und Rohwasser vermehrt auf das Vorkommen von Süßstoffen untersucht. So werden Süßstoffanalysen sowohl in den Routinemessprogrammen der landeseigenen Messnetze als auch im Rahmen der Rohwasseruntersuchungen durchgeführt.

Seit 2012 werden die Süßstoffe Acesulfam, Cyclamat, Saccharin und Sucralose im Grundwasser untersucht. Ab 2019 werden darüber hinaus auch die Süßstoffe Neotam und Neohesperidin-Dihydrochalcon (NHDC) untersucht. Am häufigsten kann der Stoff Acesulfam nachgewiesen werden (Tab. 23). Dennoch zeigen sich bei einigen Grundwässern eine Abnahme der Acesulfam-Konzentrationen und eine Zunahme der Sucralose-Konzentrationen (Abb. 60 und 61). Das kann auf eine Veränderung hinsichtlich der bevorzugten Anwendung als Süßstoff von Acesulfam zu Sucralose hindeuten.

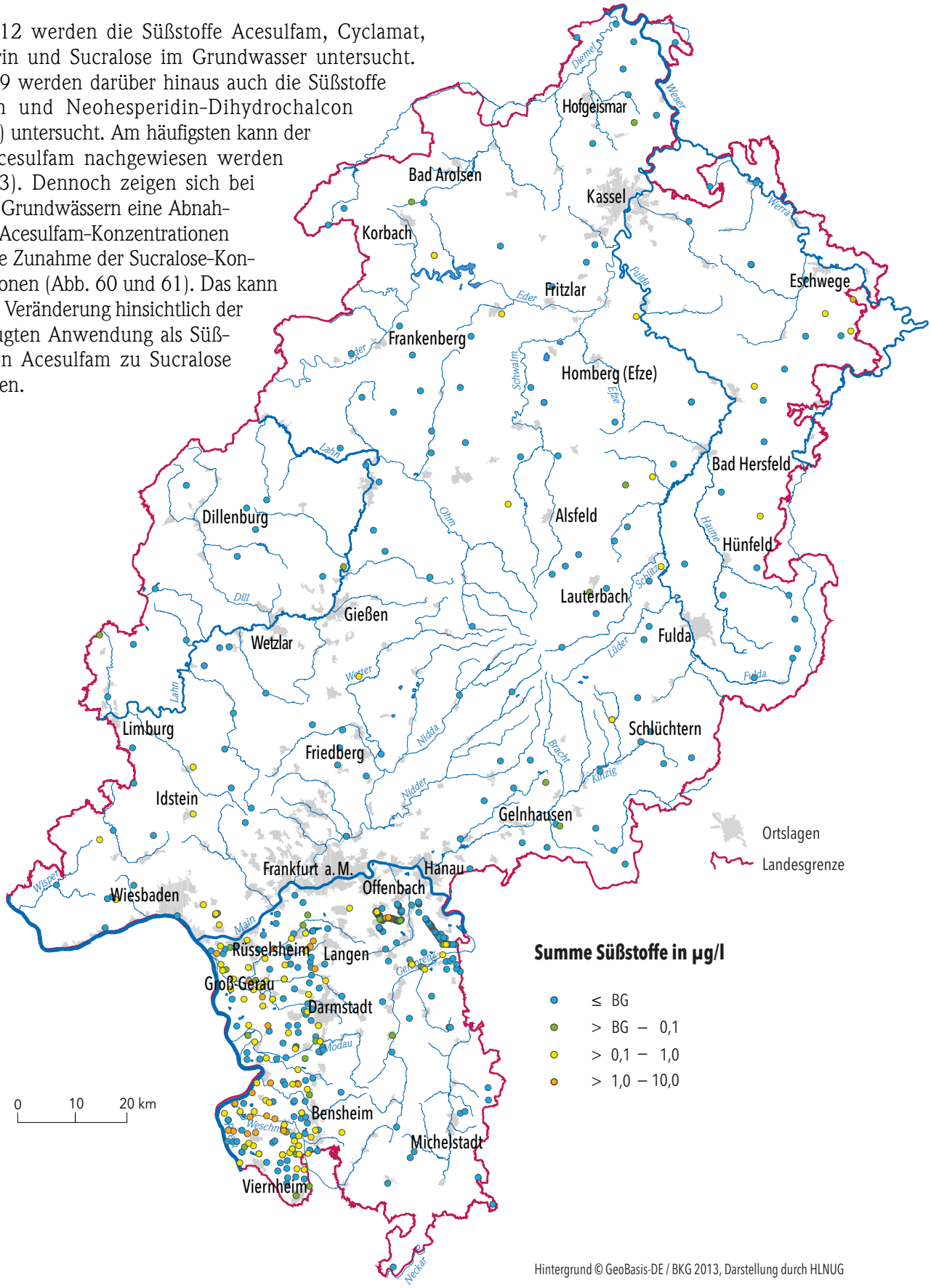


Abb. 62: Summe der Süßstoffrückstände von Acesulfam, Cyclamat, Saccharin, Sucralose, Neohesperidin- Dihydrochalcon (NHDC) und Neotam im Grundwasser der Jahre 2019 – 2021

5.4 Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

Mit dem Titel „PFAS – Gekommen, um zu bleiben“ wurde die Ausgabe 01/2020 des Magazins des Umweltbundesamtes „Schwerpunkt“ veröffentlicht (UBA 2020b). In diesem wird die Problematik der organischen Kohlenstoff-Fluor-Verbindungen thematisiert, die sich aufgrund ihres breiten Anwendungsspektrums und ihrer chemischen Eigenschaften zunehmend zu unseren „ewigen Begleitern“ entwickeln.

PFAS (per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen) bestehen aus fluorierten Kohlenstoffketten verschiedener Längen und werden in Polymere und Nicht-Polymere gruppiert. Die Gruppe der Nicht-Polymere umfasst per- und polyfluorierte Alkylverbindungen, bei denen Fluoratome die Wasserstoffatome vollständig (perfluoriert), bzw. teilweise (polyfluoriert) ersetzen. Die wichtigsten Untergruppen der PFAS sind perfluorierte Carbon- (-COOH) und Sulfonsäuren (-SOOOH), die sich durch ihre funktionelle Gruppe voneinander unterscheiden.

Seit Beginn der PFAS-Herstellung in den 1950er Jahren hat sich das Anwendungsspektrum stetig erweitert. PFAS haben äußerst stabile Kohlenstoff-Fluor-Verbindungen, die auch chemischen, photolytischen und biologischen Abbauprozessen widerstehen. Durch ihren Aufbau haben PFAS sowohl hydrophobe als auch hydrophile Eigenschaften, die für Tenside charakteristisch sind. Durch den bei PFAS zusätzlich vorhandenen lipophoben Charakter sind sie zudem fett- und ölabweisend.

PFAS werden in der industriellen Produktion und in vielen alltäglichen Lebensbereichen eingesetzt. Dabei wird heute von ca. 5 000 genutzten PFAS-Einzelverbindungen ausgegangen. Großteils sind dies polyfluorierte Verbindungen, die häufig auch als Vorläuferverbindungen (Precurser) bezeichnet werden, da sie in der Umwelt zu perfluorierten Verbindungen abgebaut werden können. Diese sind in der Umwelt persistent. Die Eintragspfade von PFAS in die Umwelt sind divers. Die organischen Fluorverbindungen gelangen beispielsweise über Kläranlagen in Oberflächengewässer oder nach Schadensfällen mit dem Sickerwasser durch die Bodenpassage ins Grundwasser. Zudem werden PFAS über den Luftpfad weltweit verteilt, sodass sie inzwischen auch in abgelegenen Gebieten nachweisbar sind.

Neben den persistenten Eigenschaften sind PFAS auch bioakkumulierbar und werden daher im menschlichen Organismus sowie in Lebensmitteln und im Trinkwasser nachgewiesen. Da inzwischen Erkenntnisse über die Bioakkumulation und Toxizität zu einigen PFAS-Einzelverbindungen vorliegen, ist die Herstellung und Verwendung erster PFAS (PFOS seit 2006, PFOA seit 2017) nur noch in sehr wenigen Ausnahmefällen gestattet. Zudem wird derzeit ein Vorschlag zur EU-weiten Beschränkung von PFAS diskutiert.

Aktuell gelten für dreizehn PFAS-Einzelverbindungen Geringfügigkeitsschwellenwerte oder Gesundheitliche Orientierungswerte (LAWA 2017). Im Dezember 2020 wurde die Europäische Richtlinie (EU) 2020/2184 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch veröffentlicht, in der für die Parameter „PFAS gesamt“ und „Summe der PFAS“ eine Mindestanforderung zur Bewertung der Trinkwasserqualität festgelegt wurde. Aufgrund der zweijährigen Übergangsfrist sollte Deutschland diese Anforderungen bis spätestens zum 12. Januar 2023 in nationales Recht überführen und damit eine neue Trinkwasserverordnung (TrinkwV) in Kraft setzen.

Von den inzwischen ca. 5 000 genutzten PFAS-Einzelverbindungen werden derzeit maximal 30 Verbindungen regelmäßig erfasst und ausgewertet. Überwiegend sind dies perfluorierte Alkylsubstanzen. In Hessen werden an den Landesgrundwassermessstellen jährlich folgende Parameter im Rahmen des Routine-Messprogramms untersucht:

- Perfluorbutansäure (PFBA),
- Perfluoroctansulfonsäure (PFBS),
- Perfluordecansäure (PFDA),
- Perfluordecylsulfonsäure (PFDS),
- Perfluorheptansäure (PFHpA),
- Perfluorhexansäure (PFHxA),
- Perfluornonansäure (PFnA),
- Perfluoroctansäure (PFOA),
- Perfluorpentansäure (PFPA, PFPeA),
- Perfluortetradecansäure (PFTeA, PFTetA),
- Perfluorundecansäure (PFuA),
- H4-Perfluoroctylsulfonsäure (H4PFOS).

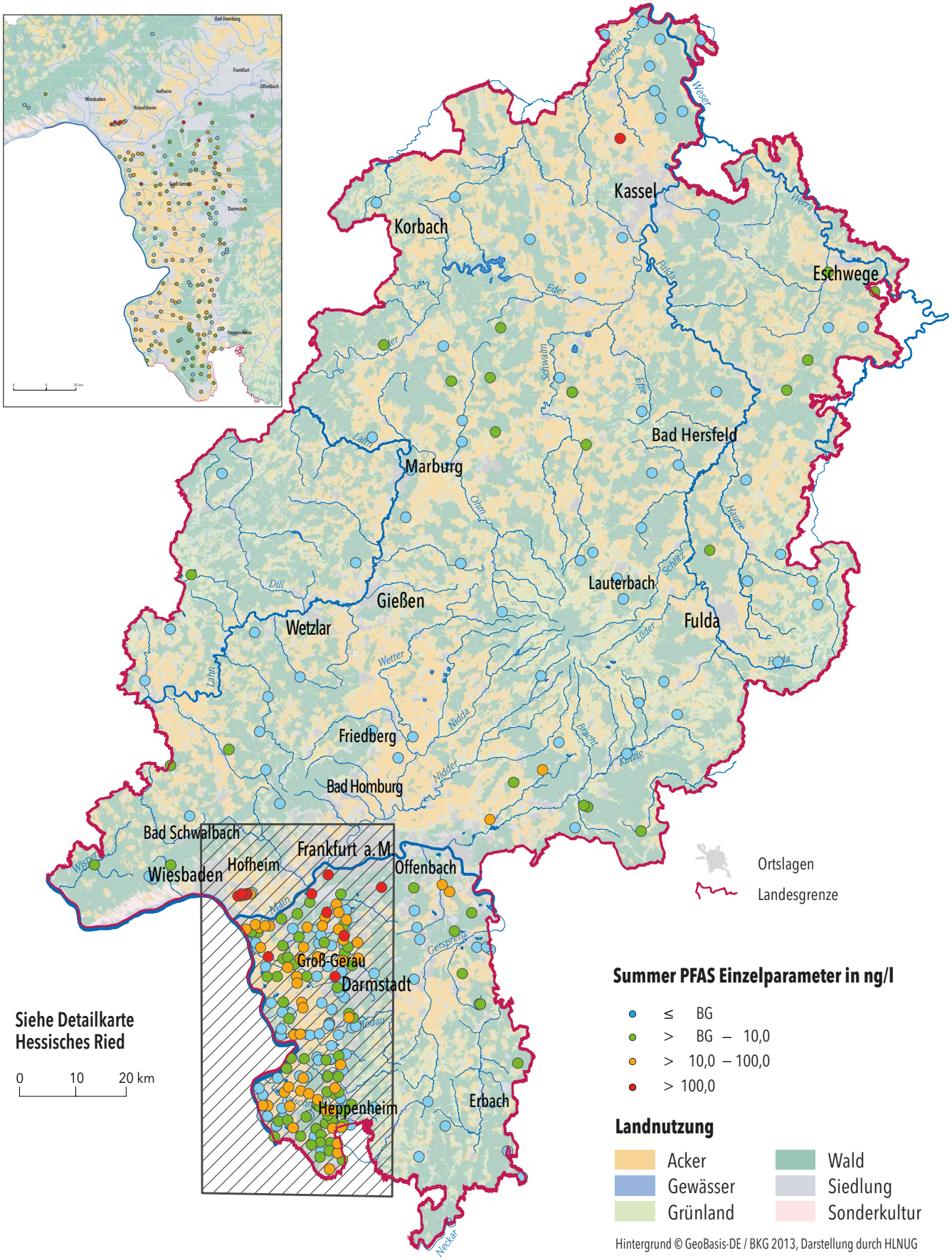


Abb. 63: Summe der PFAS-Einzelparameter 2021

Ergebnisse des Untersuchungsprogrammes

Für einen Gesamtüberblick wurden die PFAS als Summenparameter ausgewertet und in der Abbildung 63 dargestellt. Nachweise von PFAS im Grundwasser finden sich am häufigsten im Hessischen Ried. Dies liegt insbesondere 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. Insgesamt können in den 298 untersuchten Grundwasserproben in 149 Fällen PFAS nachgewiesen werden. Das heißt, die Hälfte aller untersuchten Grundwässer haben Positivbefunde von PFAS.

Im Norden Hessens wurde in den Jahren 2003–2006 auf einigen landwirtschaftlichen Flächen mit PFAS belastetes Bodenmischgut aufgebracht und können dort weiterhin zu erhöhten PFAS-Konzentrationen im Grundwasser führen (HLUG 2010).

Fingerprints zur Charakterisierung der Grundwassererprobe

Hinsichtlich der anteiligen Zusammensetzung der einzelnen PFAS-Parameter (Fingerprint) erfolgt die Charakterisierung des Grundwassers über einen längeren Zeitraum. Die Auswertung für das Grundwasser zeigt in den Fingerprints für die einzelnen Messjahre eine relative Abnahme des Parameters PFBA bei einer deutlichen relativen Zunahme des Parameter PFHxS. Zu Beginn der Messreihe im Jahr 2010 betrug der Anteil von PFOS und PFOA zusammen etwa 35 % und liegt in 2019 nach Schwankungen weiterhin bei ca. 35 %. Die Charakteristik veränderte sich also hauptsächlich durch die Parameter PFBA und PFHxS (Abb. 64). Für die absoluten Werte zeichnet sich eine steigende Tendenz im hessischen Grundwasser ab, wobei nur der Einzelparameter PFBA keine eindeutig steigende Tendenz zeigt (Ott 2023).

Nordöstlicher Teil des Schwarzbachsystems mit Flughafen Frankfurt am Main

Der nördliche Teil des Hessischen Ried mit der nördlichen Begrenzung durch den Main zeigt eine vielfältige Flächennutzung. Das dichtbesiedelte Gebiet mit dem Verkehrsflughafen Frankfurt am Main und stellenweiser land- und forstwirtschaftlicher Nutzung soll beispielhaft dargestellt werden.

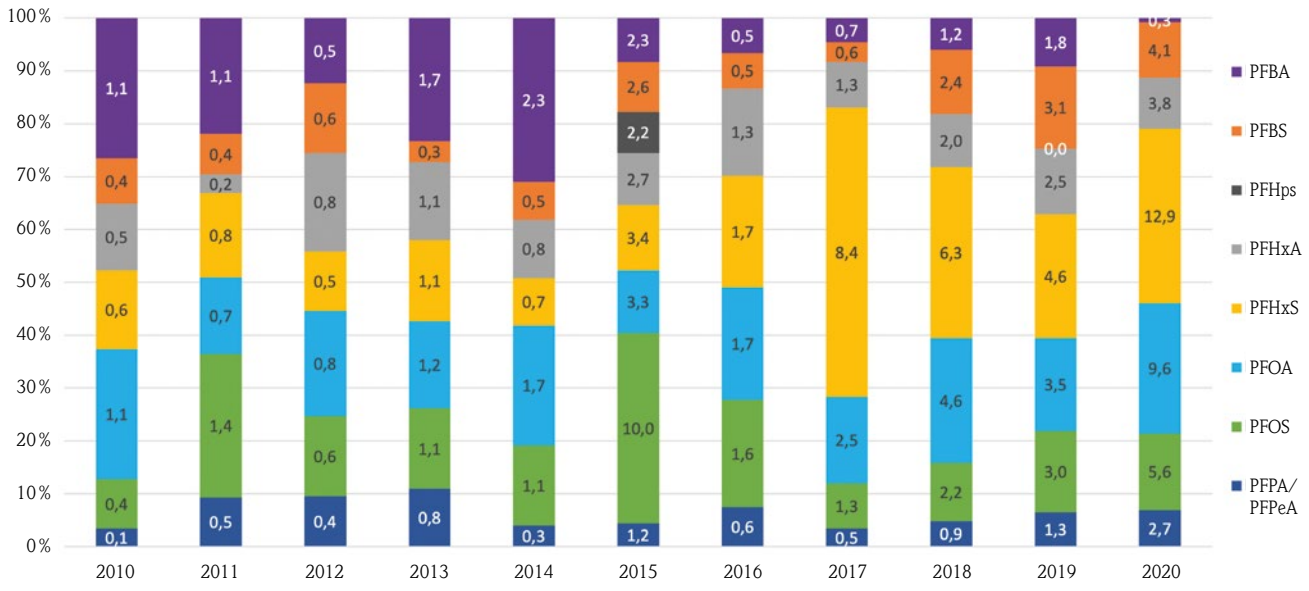


Abb. 64: Fingerprints des Grundwassers für die einzelnen Messjahre (Zahlenangaben der Balken geben den Mittelwert der gemessenen Konzentrationen in ng/l an)

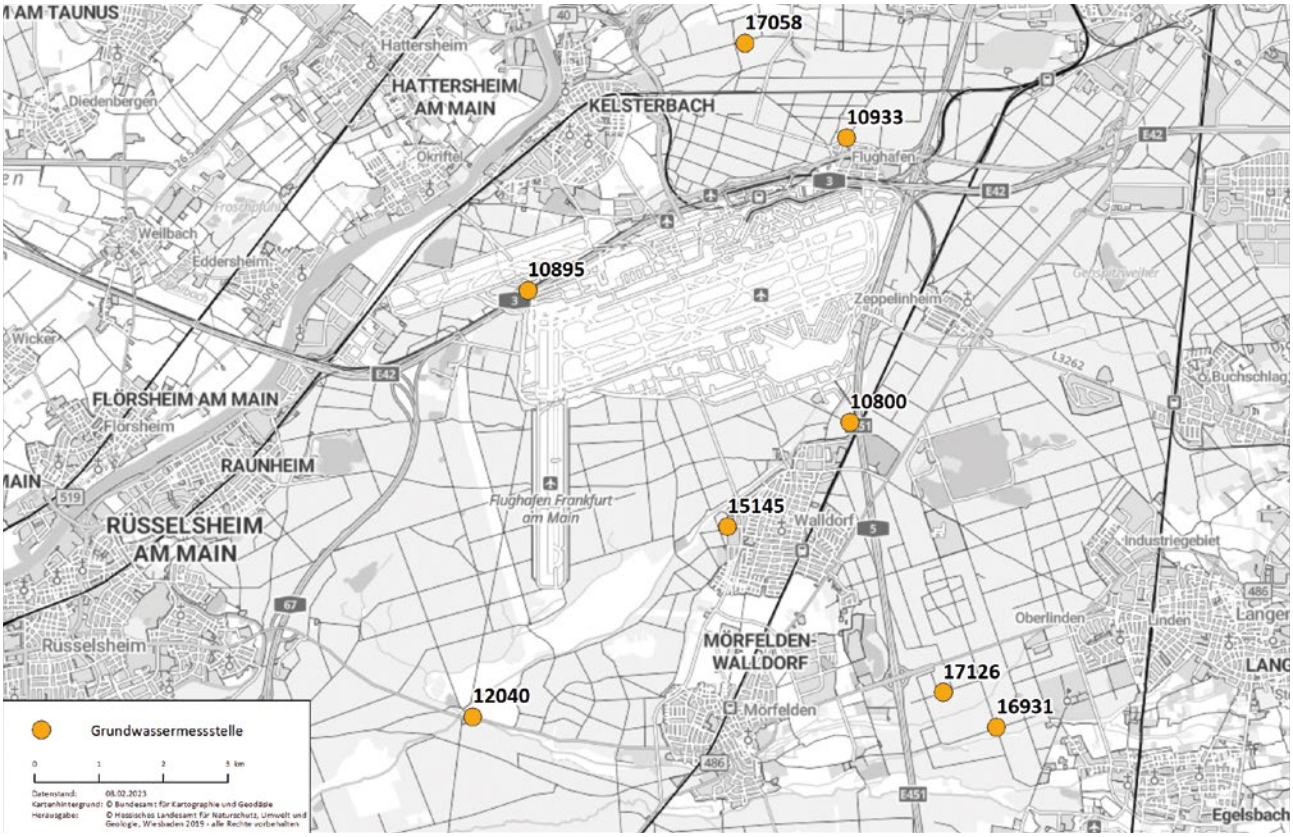


Abb. 65: Lage der Grundwassermessstellen nördliches Ried, Frankfurter Flughafen

Anlass für die nachfolgende Betrachtung, bei der die Mediane der PFAS-Konzentrationen für die dargestellten Grundwassermessstellen (GWM) genutzt werden, ist eine Zunahme der PFAS-Konzentration in der GWM 10895 Kelsterbach nördlich des Flughafens Frankfurt am Main (Abb. 66). Die Lage der untersuchten GWM im Bereich des Frankfurter Flughafens ist in Abbildung 65 dargestellt.

Die Fingerprints der Umfeld-GWM sind in Abbildung 67 dokumentiert. Dargestellt sind die jeweiligen Mediane der Grundwässer für die Jahre 2010 bis 2020. Der Flughafen Frankfurt am Main liegt im Bereich von zwei Grundwasserkörpern (GWK), DEHE_2490_3101 und DEHE_2398_3101. Der Grundwasserkörper DEHE_2490_3101 liegt direkt südlich des Mains und ist durch eine nordwestliche

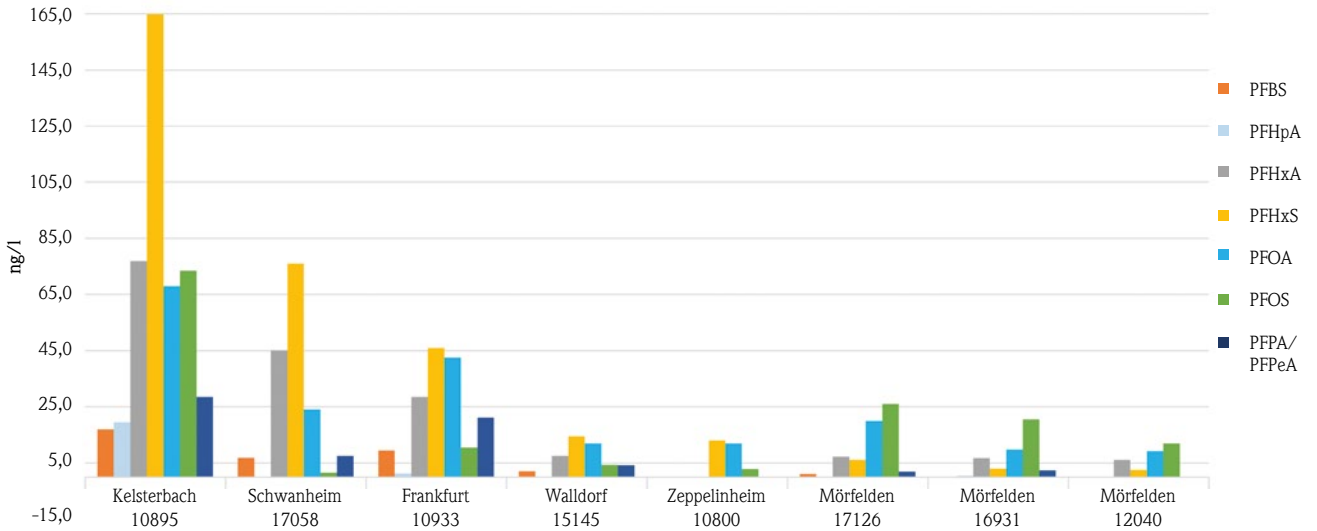


Abb. 66: Höhe der Belastung mit PFAS in Umfeld-GWM Flughafen Frankfurt am Main

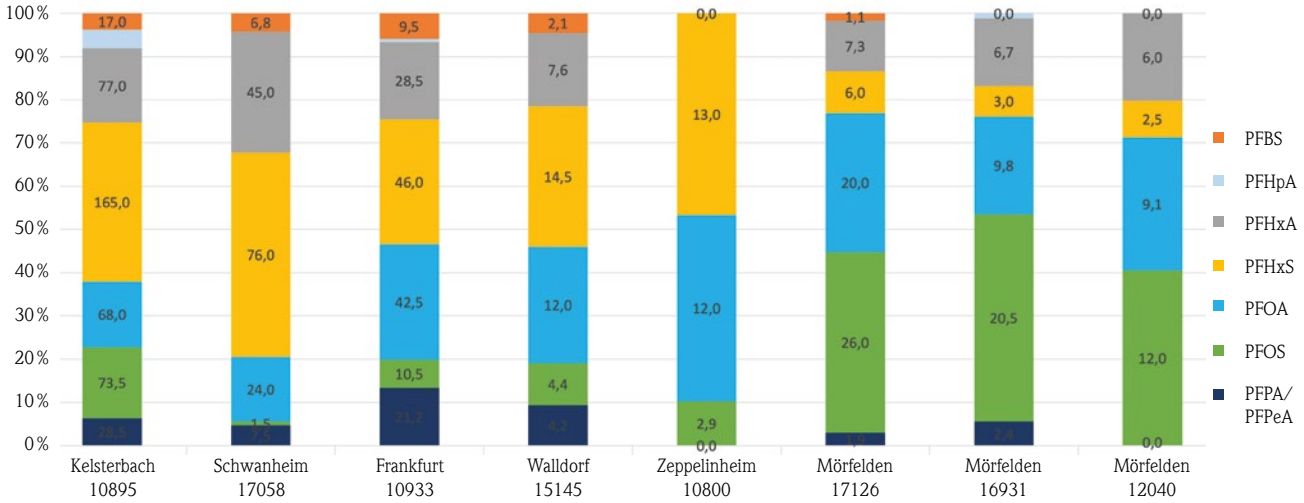


Abb. 67: Fingerprints Umfeld-GWM Flughafen Frankfurt am Main (Zahlenangaben der Balken geben den Median der gemessenen Konzentrationen in ng/l an)

Fließrichtung zum Main gekennzeichnet. Der sich weiter südlich daran anschließende GWK DE-HE_2398_3101 deckt das sogenannte Landgrabensystem mit dem Schwarzbach ab und hat eine abweichende Grundwasserfließrichtung nach Westen zum Rhein.

Die Fingerprints der drei im GW-Abstrom des Flughafens liegenden GWM 10895 (Kelsterbach), 17058 (Schwanheim) und 10933 (Frankfurt) zeigen zwar Abweichungen zueinander, sind aber in der Charakteristik grundsätzlich vergleichbar. Unter diesen Messstellen ist die GWM 17058 (Schwanheim) im GW-Abstrombereich des Flughafens vergleichsweise weit entfernt, so dass hier die Signatur aufgrund von physikalisch-chemischen-Effekten abweichen könnte. Die GWM 10933 (Frankfurt) und 15145 (Walldorf) zeigen eine sehr ähnliche Signatur, obwohl die GWM 15145 nicht im GW-Abstrom des Flughafens liegt. Die Signatur der GWM 10800 (Zeppelinheim), hat eine abweichende Signatur, die zu 90 % aus den Parametern PFHxS und PFOA besteht.

Hier wird deutlich, dass die Fingerprints die unterschiedlichen Einflussbereiche der GWM abbilden. Die GWM, die im Süden des Flughafens liegen, sind vermutlich stärker durch die Vorfluter Landgraben/ Schwarzbach durch Infiltration Oberflächenwasser/ Grundwasser beeinflusst. Hier zeigt sich im Grundwasser ein höherer Anteil an PFOS mit geringerem Anteil an PFHxS. Die GWM im Abstrom des Flughafens zeigen eine andere Charakteristik mit hohen Anteilen an PFHxS und geringen an PFOS. Die abweichende PFAS-Charakteristik der GWM 10800 (Zeppelinheim) scheint durch eine andere Belastungsquelle verursacht zu sein.

5.5 Dikegulac im Bereich des Landgrabens

Dikegulac (DAG) gelangte etwa zwischen 1966 bis 1999 als Abfallprodukt der Ascorbinsäure- Produktion (Vitamin C) in das Landgrabensystem und von dort über Infiltrationsvorgänge in das Grundwasser. Vor diesem Zeitraum (bis 1965) erfolgte ein Eintrag über die Verrieselung des Produktionsabwassers. Ende 2018 wurde infolge der intensiven landwirtschaftlichen Beregnung während des trockenen Sommers eine Dikegulac-Belastung von Spinat in der Nähe von Wallerstädten nahe des Landgrabens gefunden. Das Produkt war nicht mehr vermarktungsfähig. Daraufhin wurden im Frühjahr 2019 vom HLNUG im Auftrag des HMUKLV Dikegulac im Bereich des Landgrabens an 48 ausgewählten Messstellen und Brunnen untersucht.

Dikegulac ist sehr gut wasserlöslich, wird bei der Bodenpassage bzw. durch die Grundwasserüberdeckung nur eingeschränkt sorbiert und nimmt daher an der Interaktion zwischen oberirdischen Gewässern und dem Grundwasser teil. In Teilabschnitten des Landgrabensystems besteht ein ausgeprägter Austausch zwischen Oberflächenwasser und Grundwasser, dadurch konnte Dikegulac in das Grundwasser gelangen.

Die Verbindung Dikegulac wird nicht als PSM gewertet. Für Dikegulac wurde der Leitwert (Besorgniswert) für Trinkwasser auf 1 000 µg/l (1 mg/l) und der spezifische Vorsorgewert auf 50 µg/l festgelegt. Letzterer wurde als Zielwert für die Trinkwasserversorgung durch die Gesundheitsbehörden des Landkreises Groß-Gerau für den Betreiber des Wasserwerks Dornheim vorgegeben.

5.5.1 Untersuchungsprogramm Dikegulac 2019

Ziel des Untersuchungsprogrammes war es u. a., zeitnahe Ergebnisse zur Verteilung der Dikegulac-Konzentrationen im Bereich des Landgrabensystems zu erhalten. Dazu wurden ausgewählte Grundwassermessstellen beprobt. Die Lage der im Untersuchungsprogramm ausgewählten Messstellen sind in Abbildung 68 dargestellt.

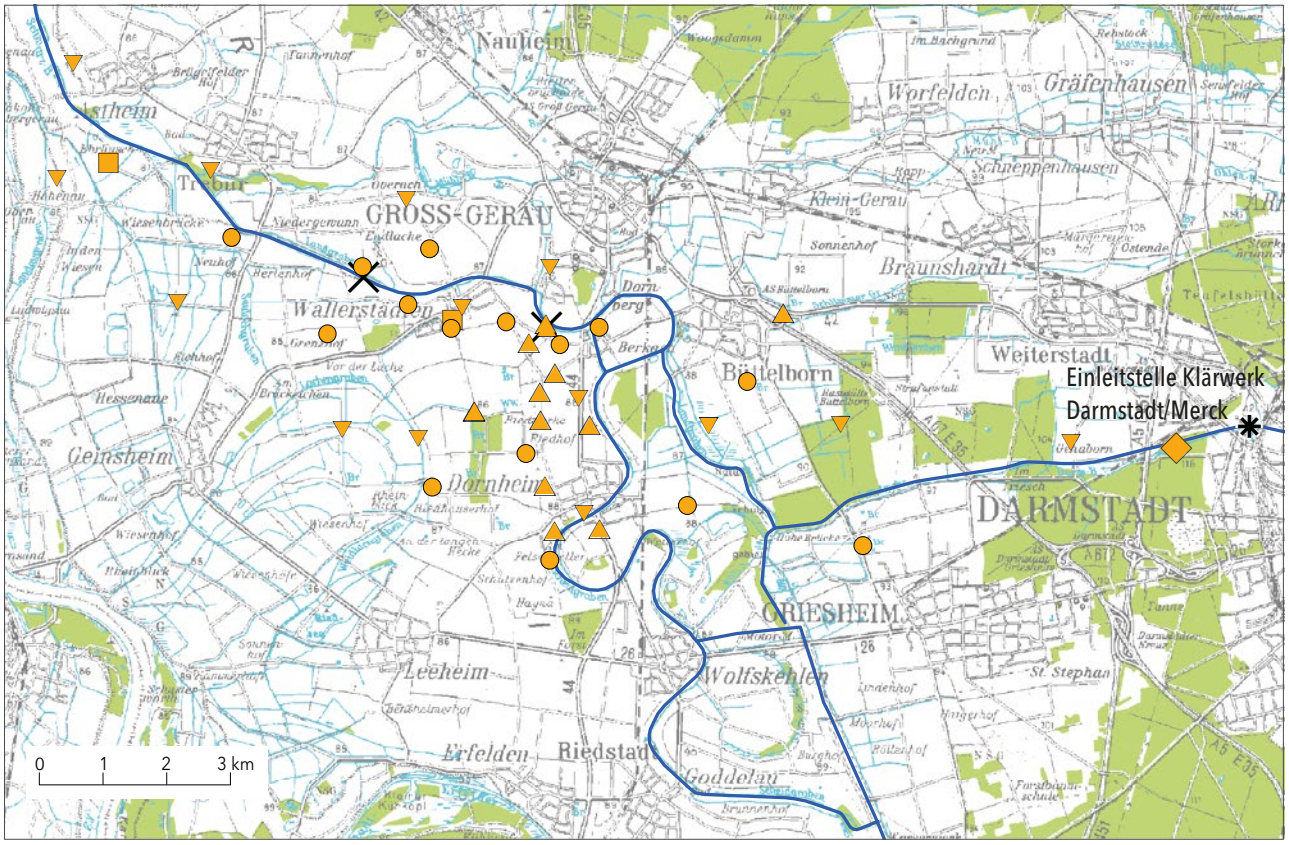
Dikegulac - Befunde Oberflächengewässer

Im Oberlauf des Landgrabens, unterhalb der Einleitestellen von Merck und der Kläranlage Darmstadt, wurden Dikegulac-Konzentration von 3,3 µg/l im Oberflächenwasser festgestellt. In den Sedimentproben des Landgrabens konnte kein Dikegulac nachgewiesen werden (Abb. 68 und 69).

Dikegulac – Befunde Grundwasser

Keine der ausgewerteten Grundwasserproben überschreitet den Trinkwasserleitwert von 1 000 µg/l. Der Trinkwasserleitwert gibt die Höchstkonzentration im Trinkwasser an, die für den Menschen ein Leben lang ohne Gesundheitsschädigung aufgenommen werden kann.

In 16 Grundwasserproben konnte kein Dikegulac nachgewiesen werden. 5 Grundwasserproben (3



Messstellen Kategorie

- Beregnungsbrunnen
- Hofbrunnen
- Landesgrundwasserdienst
- Oberflächengewässer
- Sediment
- Vorfeldmessstelle
- betrachtetes Fließgewässersystem

Hintergrund © GeoBasis-DE / BKG 2013, Darstellung durch HLNUG

Abb. 68: Lage der Messstellen des Untersuchungsprogrammes 2019

Beobachtungsmessstellen von Hessenwasser sowie je 1 Beregnungs- und Hofbrunnen) wiesen Konzentrationen größer als der Zielwert für Trinkwasser (50 µg/l) entsprechend dem vorgeschlagenen Geringfügigkeitsschwellenwert (GFS) von 50 µg/l auf. Die Analyseergebnisse einzelner im Privatbesitz befindlicher Brunnen, können aus datenschutzrechtlichen Gründen nicht kartografisch dargestellt werden (Abb. 69).

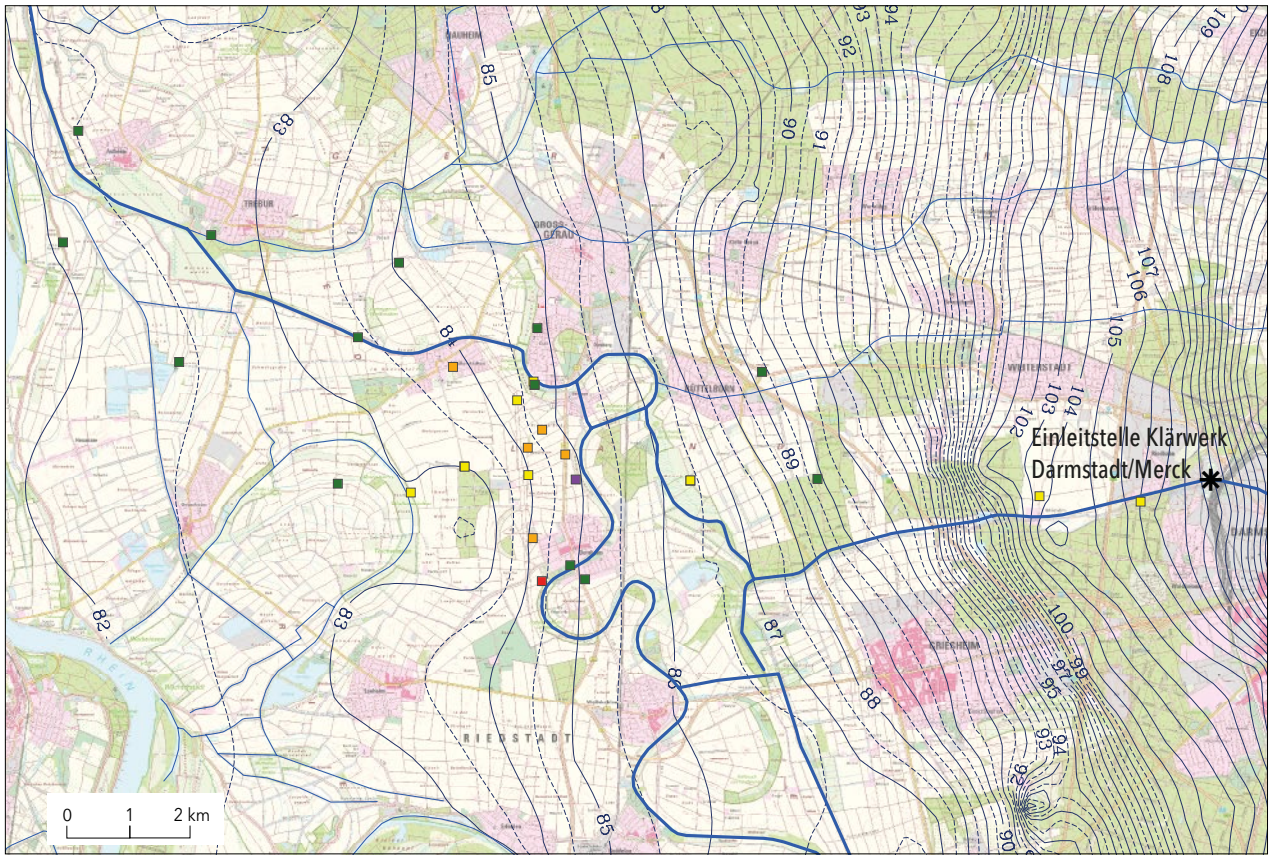
Gesamtbewertung des Untersuchungsprogramms Dikegulac

Nördlich des Landgrabens von Büttelborn bis Astheim war kein Dikegulac in den untersuchten Messstellen nachweisbar. Dieser Bereich ist aufgrund der Grundwasserfließrichtung deutlich weniger durch infiltriertes Wasser aus dem Landgraben beeinflusst als der südliche Bereich.

Schwerpunkte der positiven Dikegulac-Befunde liegen in den Bereichen südlich Wallerstädten und in Teilabschnitten entlang des Scheidgrabens bei Dornheim.

Die Untersuchung zeigte, dass die aktuellen Dikegulac-Konzentrationen im Grundwasser überwiegend unterhalb des Zielwertes für Trinkwasser von 50 µg/l lagen, vereinzelt lagen Hotspots mit Werten bis max. 470 µg/l vor.

Weitere Informationen können unter dem Link https://umwelt.hessen.de/Presse/Fruehwarnsystem-fuer-moegliche-Dikegulac-Belastung abgerufen werden.



Hintergrund © GeoBasis-DE / BKG 2013, Darstellung durch HLNUG

Abb. 69: Messergebnisse des Untersuchungsprogrammes 2019 mit Grundwassergleichenplan

6 Mikrobiologische Parameter

6.1 Einführung

Nach der Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2021) dürfen im Trinkwasser keine Krankheitserreger, die durch Wasser übertragen werden können, in Konzentrationen enthalten sein, die eine Schädigung der menschlichen Gesundheit verursachen können. Dies gilt als erfüllt, wenn in 100 ml Trinkwasser keine mikrobiologischen Parameter (Tab. 24) nachweisbar sind. Im Rahmen der Trinkwasseruntersuchungen müssen weiterhin Indikatorparameter (Tab. 24) untersucht werden, wobei Clostridium perfringens nur im Rohwasser, das aus Oberflächenwasser gewonnen oder von Oberflächenwasser beeinflusst wird, untersucht werden muss. Die zur Trinkwasserüberwachung oben genannten mikrobiologischen Parameter und Indikatorparameter ermöglichen Rückschlüsse auf eine mögliche Belastung durch weitere Mikroorganismen.

Der Nachweis von E. coli oder Enterokokken zeigt mit hoher Wahrscheinlichkeit eine fäkale Verunreinigung an, daher besteht auch die Möglichkeit, dass das Wasser mit pathogenen Mikroorganismen (Bakterien, Viren, Parasiten) verunreinigt ist. Sind E. coli und Enterokokken in 100 ml Wasser nicht nachweisbar, können Erkrankungen auslösende Konzentrationen von potentiell gefährlichen Mikroorganismen weitgehend ausgeschlossen werden (UBA 2012b).

Die Untersuchung von Clostridium perfringens wurde eingeführt, weil dieser Organismus ein Indikator für das Vorhandensein von Parasiten wie Cryptosporidium und Giardien sein kann. Clostridium perfringens bildet Sporen, die vergleichsweise ähnlich widerstandsfähig gegenüber Umwelteinflüssen und Aufbereitungsverfahren für Trink- und Badewasser wie die Dauerformen der Parasiten sind. Im Trinkwasserbereich muss Clostridium perfringens deshalb bei der Aufbereitung von (möglicherweise auch mit Parasitendauerformen) kontaminierten Oberflächenwässern als „Indikator“ und Überwachungsparameter regelmäßig mit untersucht werden (BMG & UBA 2013). Coliforme Bakterien können Indikatoren sowohl für

- fäkale Verunreinigungen

als auch für

- Verunreinigungen nicht fäkaler Herkunft sein.

Unabhängig von ihrer Herkunft ist der Nachweis von coliformen Bakterien in 100 ml Trinkwasser ein Hinweis auf einen nicht bestimmungsgemäßen Zustand, der daher nicht akzeptabel ist und der Maßnahmen zur Ursachenabklärung und Kontrolle erfordert (UBA 2009).

Tab. 24: Übersicht über die mikrobiologischen Parameter und die Indikatorparameter (TrinkwV 2018, Schindler 2003)

Parametergruppe	Parameter	Grenzwert Anforderung (Verfahren)	Quelle der Verunreinigung
Mikrobiologische Parameter	Escherichia coli (E. coli) *	0/100 ml	Hinweis auf frische fäkale Verunreinigung durch Warmblüter
	Enterokokken	0/100 ml	Bestätigung und Hinweis auf fäkale Verunreinigung, die länger zurückliegt (vermehrtes Auftreten bei Tieren, aber auch Wachstum in organischem Material, keine Vermehrung im Wasser)
Indikator-parameter	Coliforme Bakterien *	0/100 ml	Hinweis auf ältere fäkale Verunreinigung, allgemeiner Hinweis auf Anfälligkeit gegenüber Verunreinigungen
	Koloniezahl bei 22 °C *	ohne anormale Veränderung bzw. 100/ml **	Hinweis auf Beeinflussung durch Oberflächenwasser oder durch die obere Bodenschicht, Stagnationswasser, usw.
	Koloniezahl bei 36 °C *		
	Clostridium perfringens	0/100 ml	Hinweis auf möglicherweise länger zurückliegende fäkale Verunreinigung oder Belastung mit Parasiten

* für RUV (1991) relevante Parameter
** nach TrinkwV 2018 Anlage 3

Die Parameter Koloniezahl (22 °C und 36 °C) bedeuten keinen direkten Nachweis von Krankheitserregern. Die Parameter geben Informationen über den Zustand des Wasserversorgungssystems. Ein plötzlicher Anstieg kann ein Hinweis auf eine Kontamination mit Mikroorganismen sein. Eine erhöhte Konzentration der Koloniezahl ist nicht unmittelbar mit einer Gefährdung der menschlichen Gesundheit verbunden (BMG & UBA 2013).

Die Ausweisung von Wasserschutzgebieten dient als Vorsorgemaßnahme dem Schutz des Grundwassers. Insbesondere soll die Zone II (engere Schutzzone) den Schutz des Grundwassers vor Verunreinigungen durch pathogene Mikroorganismen (z. B. Bakterien, Viren, Parasiten und Wurmeier) gewährleisten. Diese Zone wird in der Regel so abgegrenzt, dass die Fließzeit des Grundwassers vom äußeren Rand der Schutzzone bis zur Fassung mind. 50 Tage beträgt. Der 50-Tage-Linie liegt die Annahme zugrunde, dass die Keime innerhalb dieser Fließzeit – also vor Erreichen der Gewinnungsanlage – absterben. In Wasserschutzgebieten können in der Schutzgebietsverordnung Nutzungseinschränkungen ausgesprochen werden. So sind in Zone II das Ausbringen von Wirtschafts- (z. B. Gülle, Stallmist) und Sekundärdünger (z. B. Klärschlamm) sowie die Weidehaltung in der Regel verboten (DVGW 2021).

Trotz dieser Vorsorgemaßnahmen können potentielle Krankheitserreger im geförderten Grundwasser auftreten, wenn z. B. verunreinigtes Oberflächenwasser mit kurzer Fließzeit einer Gewinnungsanlage zufließt. Treten Belastungen auf, müssen entsprechende Aufbereitungsmaßnahmen ergriffen werden (z. B. UV-Bestrahlung, Ozonierung, Chlorierung, Ultrafiltration oder andere geeignete Maßnahmen) oder die Anlage muss außer Betrieb genommen werden (eventuell vorübergehend bis zu einer erfolgreichen Sanierung). Die durchzuführenden Maßnahmen werden einvernehmlich mit dem zuständigen Gesundheitsamt abgesprochen und umgesetzt. Nachfolgend sind einige Ursachen für Kontaminationen aufgelistet:

- verstärkter Oberflächenwasserzutritt nach langen Regenperioden, Starkniederschlagsereignisse, Überschwemmungen oder nach der Schneeschmelze,
- Ausbringen von Wirtschafts- oder Sekundärdünger zu wasserwirtschaftlich ungünstigen Zeitpunkten,
- Kluftgrundwasserleiter mit fehlenden bzw. geringmächtigen schützenden Deckschichten (schlechtgeschützte Quellen; Gefährdung flacher Brunnen, die oberflächennahes Wasser nutzen),
- Karstgrundwasserleiter,
- Verletzung von Deckschichten (z. B. durch forstwirtschaftliche/landwirtschaftliche Nutzung, Sturmschäden, Wohn-/Grabbauten von Tieren),
- Ausbildung präferentieller Fließwege durch Trockenrisse, Pflanzenwurzeln usw.,
- Ausbauschäden- und Ausbaufehler an Brunnen (undichte Ringraumsperre, undichte Schachtabdeckung usw.).

6.2 Ergebnisse

Wie aus Tabelle 25 hervorgeht waren 98 % der beprobten Brunnen bezüglich E. coli unauffällig. Bei ca. 91 % der analysierten Wasserproben konnten zum Untersuchungszeitpunkt keine coliformen Bakterien nachgewiesen werden. Koloniezahlen bei 22 °C waren zum Untersuchungszeitpunkt bei ca. 72 % unauffällig und bei ca. 70 % waren die Koloniezahlen bei 36 °C ebenfalls unauffällig. Quellen, die oberflächennahe Grundwasserleiter erschließen, sind bzgl. mikrobiologischer Beeinflussungen häufig empfindlicher. Erwartungsgemäß werden häufiger Bakterien nachgewiesen. Dem entsprechend waren in nur 39 % der Quellwässer keine Koloniezahlen bei 22 °C und in 56 % der Quellwässer und keine Koloniezahlen bei 36 °C nachweisbar. E. coli waren in ca. 86 % der Fälle unauffällig, coliforme Bakterien in ca. 54 % aller Analysen von Quellen. Wird für die Koloniezahlen der nach TrinkwV (2021, Anlage 3) geltende Grenzwert von 100 Keimen in 1 ml Probe zugrunde gelegt (Tab. 26), wird der Grenzwert für Koloniezahlen bei 22 °C sowie bei 36 °C bei weniger als 1 % der Brunnenwässer überschritten. Bei Quellen wird der Grenzwert für Koloniezahlen bei 22 °C von ca. 3 % und für Koloniezahlen bei 36 °C von ca. 1 % der Quellwässer überschritten. Da gemäß der Rohwasseruntersuchungsverordnung keine Pflicht zu Meldung der gemessenen Enterokokken sowie der Clostridien besteht, werden hier zurzeit nur die freiwillig

gemeldeten Werte aufgenommen. Die Auswertung dieser Zahlen belegt, dass bei den Enterokokken-Werten ca. 95 % der untersuchten Wasserproben unauffällig waren, Clostridium perfringens war in ca. 97 % der untersuchten Wasserproben unauffällig. Die oben aufgeführten Ergebnisse haben sich im Vergleich zu den Jahren 2012 bis 2016 nur unwesentlich verändert.

Die Karten (Abb. 70 und 71) auf den folgenden Seiten geben einen Überblick über das regionale Auftreten der Keime in Grundwässern hessischer Wassergewinnungsanlagen. Datengrundlage sind die jeweils neusten Analyseergebnisse im Zeitraum 2017–2022. Das Auftreten von Verkeimungen ist überwiegend an die Mittelgebirgsregionen Hessens gebunden, besonders anfällig für Verkeimungen sind Quellwässer und geförderte Grundwässer aus flachen Brunnen im Kristallinen Odenwald, im Taunus und im nördlichen Rheinischen Schiefergebirge. Hier ist die Schutzfunktion der Grundwasserüberdeckung häufig gering.

Tab. 25: Nachweise von mikrobiologischen Parametern, differenziert dargestellt nach Brunnenwässern und Quell-/Stollenwässer. In die Auswertung ist das jeweils neueste Analyseergebnis einzelner Messstellen der Jahre 2017–2022 eingegangen (BG = Bestimmungsgrenze).

Mikrobiologischer Parameter	Art der Anlage	Gesamtanzahl der Proben	Anzahl < BG	Anzahl > BG	% unauffällig
E. coli	Quellen/Stollen	1 046	896	150	86
	Brunnen	2 015	1 975	40	98
coliforme Bakterien	Quellen/Stollen	1 015	549	466	54
	Brunnen	1 950	1 771	179	91
Koloniezahl bei 22 °C	Quellen/Stollen	1 032	400	632	39
	Brunnen	1 943	1 400	543	72
Koloniezahl bei 36 °C	Quellen/Stollen	820	456	364	56
	Brunnen	1 525	1 071	454	70
Enterokokken*	alle Arten	614	581	33	95
C. perfringens*	alle Arten	567	552	15	97

*Aufgrund der relativ geringen Anzahl der vorhandenen Werte wird hier auf eine Trennung in Quellen/Stollenwasser einerseits und Brunnenwasser andererseits verzichtet

Tab. 26: Nachweise Koloniezahlen bei 22°C sowie 36°C, differenziert dargestellt nach Brunnenwässern und Quell-/Stollenwässer. In die Auswertung ist das jeweils neueste Analyseergebnis einzelner Messstellen der Jahre 2017–2022 eingegangen (GW = Grenzwert).

Mikrobiologischer Parameter	Art der Anlage	Gesamtanzahl Proben	GW*	Anzahl < GW	Anzahl > GW	% < GW
Koloniezahl bei 22 °C	Quellen/Stollen	1 032	100/ml	999	33	96,8
	Brunnen	1 943	100/ml	1 928	15	99,2
Koloniezahl bei 36 °C	Quellen/Stollen	820	100/ml	813	7	99,1
	Brunnen	1 525	100/ml	1 519	6	99,6

*oder weitere in Anlage 3 der TrinkwV 2018 genannte

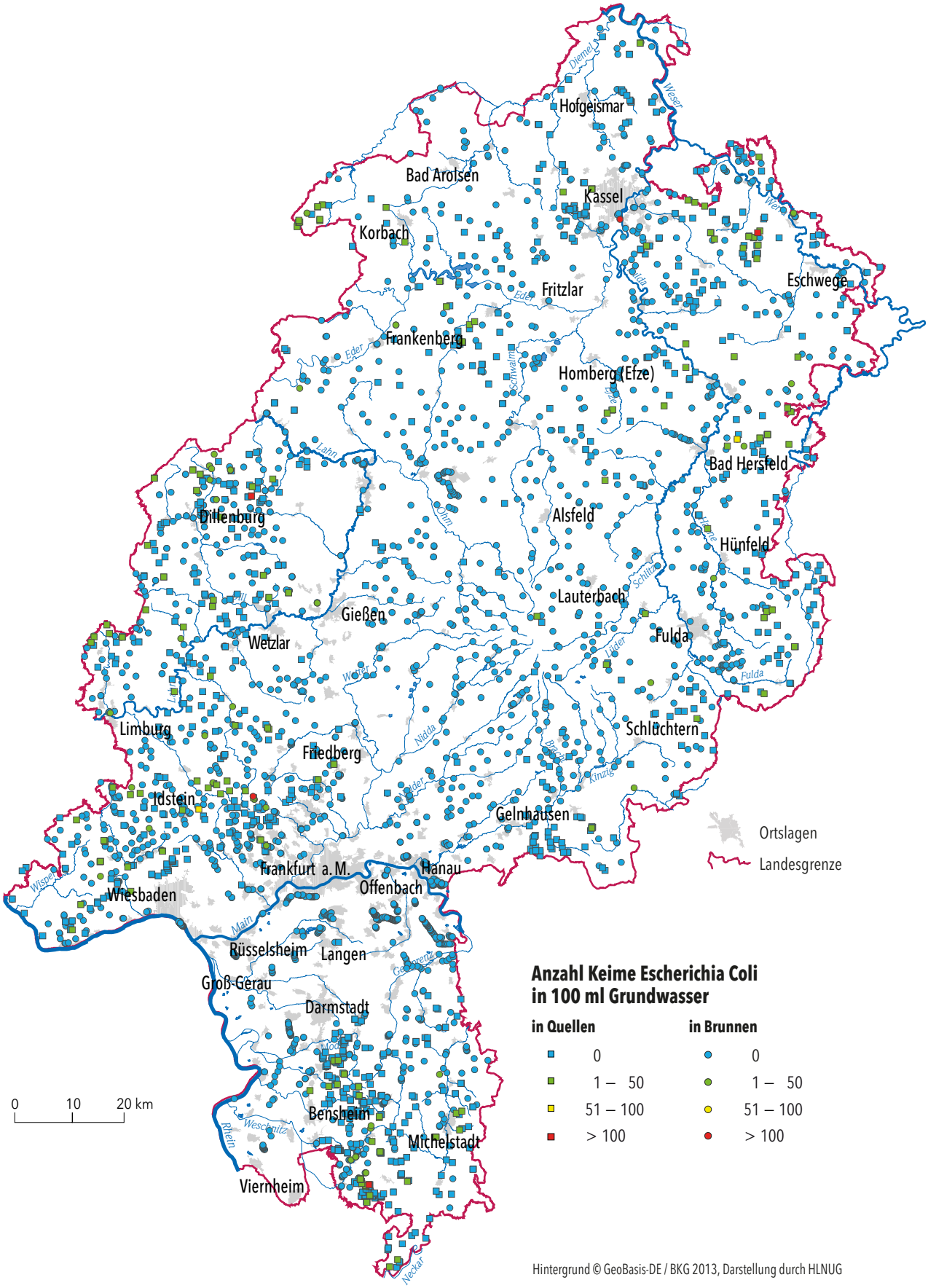


Abb. 70: Escherichia Coli pro 100 ml Grundwasser der Jahre 2017–2022

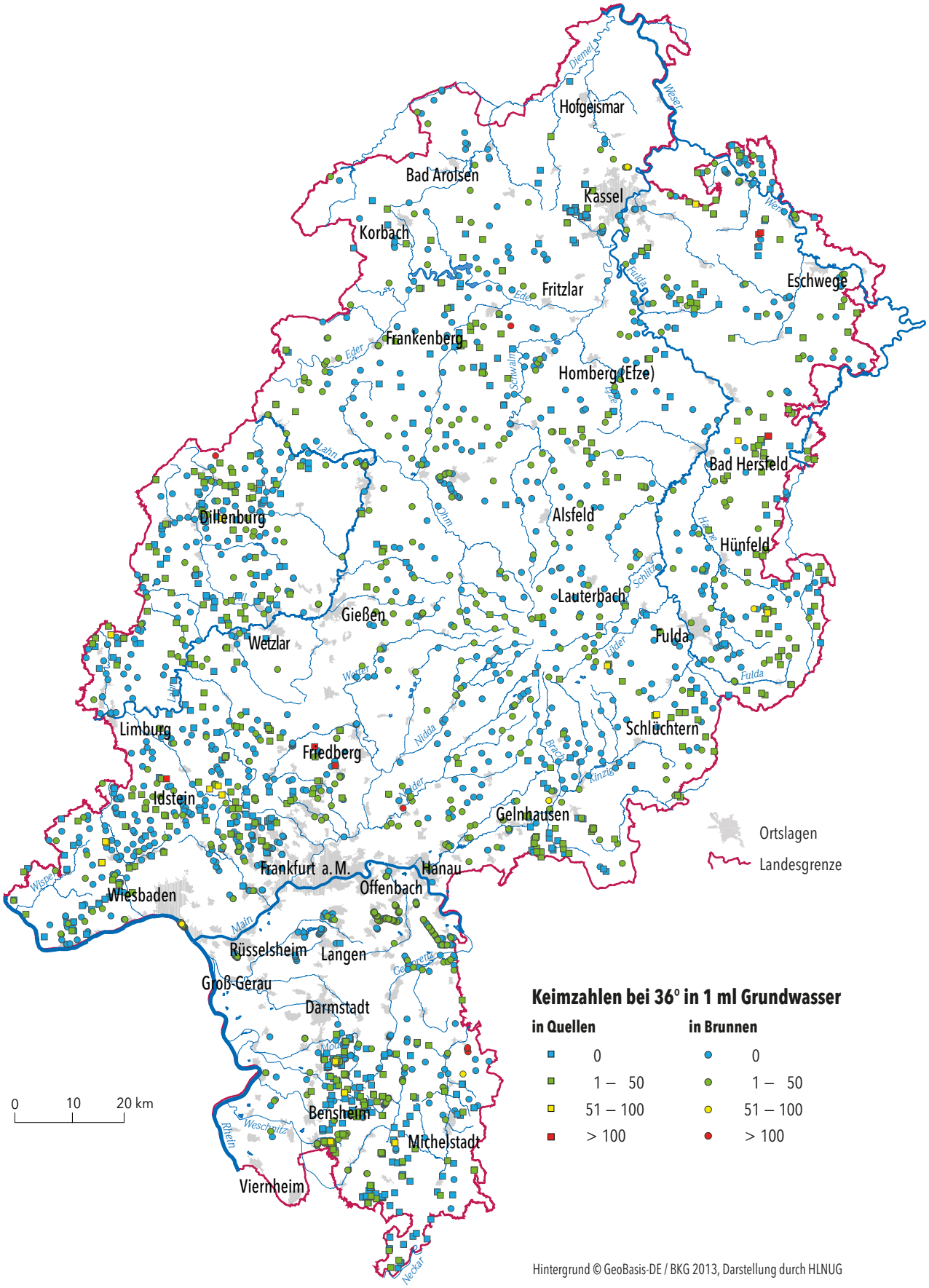


Abb. 71: Keimzahlen bei 36 °C pro 1 ml Grundwasser der Jahre 2017–2022

7 Mineral- und Heilwässer in Hessen

In Hessen werden pro Jahr rund 407 Mio. m^3 Grundwasser entnommen. Neben Trinkwasser, welches zur flächendeckenden Versorgung der Bevölkerung dient, wurden Wasserrechte zur Entnahme von rund 69 Mio. m^3 Mineralwasser und rund 6,9 Mio. m^3 Heilwasser vergeben (Stand 2016).

Die Begriffe Heil- und Mineralwasser sind durch allgemeine Anforderungen an einen natürlichen Ursprung, Reinheit und eine konstante Zusammensetzung sowie ggf. eine ernährungsphysiologische Wirkung oder medizinisch wirksame Inhaltsstoffe definiert (Min/TafelWV 1984).

Durch eine differenzierte Betrachtung der Beschaffenheit mineralisierter Wässer (Mineralgehalt/gelöste Kat- und Anionen, „wertbestimmende“ Einzelbestandteile sowie Temperatur) lässt sich ein hydrogeologischer bzw. hydrogeochemischer Überblick über das Auftreten höher mineralisierter Wässer und deren Entstehung (Genese) in Hessen gewinnen.

7.1 Herkunft und Definition der Begriffe Mineral- und Heilwasser

Der Begriff Mineralwasser wurde ursprünglich für Wässer mit, im Vergleich zum Trinkwasser, erhöhtem Gehalt an gelösten Mineralen (Salzen) und Gasen verwendet. Nach den „Nauheimer Beschlüssen“ aus dem Jahr 1911 wurden Mineralwässer als Grundwässer mit einem Massenanteil an gelösten Feststoffen (Salzen) und Gasen von über 1 000 mg/kg bezeichnet.

Mit der EG-Mineralwasserrichtlinie aus dem Jahr 1980 und der daran anschließenden Mineral- und Tafelwasserverordnung aus dem Jahr 1984 (Min/TafelWV 1984) wurde die Begriffsbestimmung für Mineralwasser erweitert. Nach § 2 der Min/TafelWV müssen nun für „natürliche“ Mineralwässer folgende Anforderungen erfüllt werden:

- Mineralwasser hat seinen Ursprung in unterirdischen, vor Verunreinigungen geschützten Wasservorkommen und wird aus einer oder mehreren natürlichen oder künstlich erschlossenen Quellen gewonnen.
- Mineralwasser ist von ursprünglicher Reinheit und gekennzeichnet durch seinen Gehalt an Mineralien, Spurenelementen oder sonstigen Bestandteilen und gegebenenfalls durch bestimmte, insbesondere ernährungsphysiologische Wirkungen.
- Seine Zusammensetzung, seine Temperatur und seine übrigen wesentlichen Merkmale bleiben im Rahmen natürlicher Schwankungen konstant; durch Schwankungen in der Schüttung werden sie nicht verändert.

Die Min/TafelWV enthält Grenzwerte für 16 Stoffe (z. B. Nitrat, Borat und versch. Schwermetalle). Eine Mindestkonzentration an gelösten Inhaltsstoffen (Mineralen) ist nicht vorgegeben. Natürlichem Mineralwasser dürfen Eisen, Mangan, Arsen und Schwefel entzogen, sowie Kohlensäure entzogen und/oder zugesetzt werden. Weitere Aufbereitungen sind nicht zulässig. Natürliche Mineralwässer müssen in Deutschland amtlich anerkannt werden. Für den Begriff „Mineralwasser“ ohne den Zusatz „natürlich“ gibt es keine gesetzliche Definition.

Als Heilwässer werden seit der Erweiterung der „Nauheimer Beschlüsse“ zu den „Salzuflener Beschlüssen“ 1932 natürliche Mineralwässer bezeichnet, welche medizinisch wirksame Inhaltsstoffe aufweisen, deren heilende Wirkung nachgewiesen und staatlich anerkannt ist.

Über die Anerkennung und den Widerruf der Anerkennung von Heilwässern entscheidet zentral für Hessen das Regierungspräsidium Darmstadt als Gesundheitsbehörde. Dabei werden sog. „balneologische Gutachten“ über die heilende Wirkung der Wässer sowie wasserwirtschaftliche Belange berücksichtigt. In Zusammenarbeit mit dem pharmazeutischen Fachdezernat werden arzneimittelrechtliche Belange in Bezug auf das Heilwasser abgestimmt. [3]

[3] https://rp-darmstadt.hessen.de (29.11.2022, Hinweis: Die Richtlinien des Hessischen Ministeriums für Soziales und Integration für das Verfahren zur staatlichen Anerkennung von Heilquellen werden derzeit überarbeitet.)

7.2 Bezeichnung/Klassifizierung von Wässern anhand ihrer Beschaffenheit

Da es keine eindeutige geochemische Abgrenzung zwischen Mineral- und Trinkwasser gibt, wird häufig eine Klassifizierung basierend auf den „Begriffsbestimmungen für Heilbrunnen“ (DHV & DTV 2016) vorgenommen. Die Klassifizierung kann so anhand der folgenden Kriterien erfolgen:

1. Mineralgehalt (an gelösten Kat- und Anionen) für die Bezeichnung „mineralisierte Wässer“

- Mindestgehalt von 1 000 mg/l an gelösten Mineralstoffen (gelöste Anionen und Kationen).
- Bei der Namensgebung werden alle Ionen herangezogen, die mit einem Äquivalentanteil von > 20 % an der Gesamtkonzentration beteiligt sind (in der Regel Natrium, Calcium, Magnesium, Chlorid, Sulfat und Hydrogencarbonat).
- Die Äquivalentanteile beziehen sich auf die Summe der Kationen = 100 % und die Summe der Anionen = 100 %.
- in der Namensgebung werden erst die Kationen und dann die Anionen in absteigender Reihenfolge aufgezählt.

2. „wertbestimmende“ Einzelbestandteile

Wässer, die besondere Einzelbestandteile enthalten, können nach den folgenden Kriterien benannt werden (Tab. 27).

Die Bezeichnung dieser Einzelbestandteile wird in der Regel vor die Bezeichnung der An- und Kationen gestellt (bspw. schwefelhaltiges Calcium-Sulfat-Wasser oder bei Mineralstoffkonzentrationen < 1 000 mg/l Bezeichnung als schwefelhaltiges Wasser).

Tab. 27: Wertbestimmende Einzelbestandteile mineralisierter Wässer

Kriterium	Bezeichnung
> 20 mg/l zweiwertiges Eisen (Fe^{2+})	Eisenhaltige Wässer
> 1 mg/l Iodid (I^-)	Jodhaltige Wässer
> 1 mg/l Fluorid (F^-)	Fluoridhaltige Wässer
> 1 mg/l Sulfidschwefel (S^{2-})	Schwefelhaltige Wässer
> 500 mg/l freies gelöstes Kohlenstoffdioxid (CO_2)	Kohlensäurehaltige Wässer
> 1000 mg/l freies gelöstes Kohlenstoffdioxid (CO_2)	Säuerlinge
> 666 Bq/l Radon (Rn-222)	Radonhaltige Wässer

3. Thermalwässer und Solen

Thermalwässer müssen am Austrittsort eine Temperatur von mindestens 20 °C aufweisen. Des Weiteren werden Wässer, die eine NaCl-Konzentration von > 1 400 mg/l und demnach mindestens 5,5 g Natrium- und 8,5 g Chlorid-Ionen (entsprechend 240 mmol (eq)/l Natrium- bzw. Chlorid-Ionen) enthalten, als „Solen“ bezeichnet.

7.3 Ressourcenschutz

Mineralwässer

Der Schutz von Mineralwässern ergibt sich aus den o. g. Anforderungen der Min/TafelWV. So dürfen demnach nur unterirdische, vor Verunreinigungen geschützte Wasservorkommen genutzt werden, deren Zusammensetzung, Temperatur und übrige wesentlichen Merkmale im Rahmen natürlicher Schwankungen konstant sind. Mit der zunehmenden Gewinnung von geringer mineralisierten Wässern aus oberflächennahen Grundwasserleitern steigt in diesem Zusammenhang auch die Gefahr durch anthropogene Stoffeinträge. Für die Einzugsgebiete von Mineralwasservorkommen sind keine amtlichen Schutzgebiete mit entsprechenden Ver- und Geboten ausgewiesen. Allerdings können die in dem von der Bundesregierung im Juni 2016 beschlossenen „Fracking-Gesetzespaket“ (Deutscher Bundestag 2016) formulierten Verbote von Fracking-Maßnahmen sowie der untertägigen Ablagerung von Lagerstättenwasser durch landesrechtliche Vorschriften auf Einzugsgebiete von Mineralwasservorkommen erstreckt werden.

Heilwässer

Für staatlich anerkannte Heilquellen können Heilquellenschutzgebiete (HQS) ausgewiesen werden, in denen bestimmte Handlungen und Flächennutzungen vorsorglich verboten oder eingeschränkt sind.

Die Schutzgebiete umfassen grundsätzlich das gesamte Einzugsgebiet der Gewinnungsanlage. Für den qualitativen Schutz, zur Erhaltung der natürlichen Beschaffenheit, werden analog zu Trinkwasserschutzgebieten drei Zonen unterschieden. Für den quantitativen Schutz vor Beeinträchtigungen des Fließsystems, d. h. zum Erhalt der Schüttung/Ergiebigkeit, wird zwischen innerer und äußerer Zone unterschieden.

Zur Abgrenzung von Heilquellenschutzgebieten werden Heilquellen verschiedenen Bildungstypen zugeordnet.

7.4 Entstehung und Vorkommen mineralisierter Wässer in Hessen

Die Entstehung von Mineral- und Heilwässern bzw. mineralisierten Wässern ist sehr vielfältig. Die nach der o. g. Begriffsbestimmung definierten natürlichen Mineral- und Heilwässer werden im Wesentlichen aus Niederschlägen gebildet (Grundwasserneubildung), welche teilweise mehrere hundert Meter tief in den Untergrund sickern. Lange Sicker- und Fließzeiten im Grundwasser sind dabei eine Voraussetzung für eine konstante Beschaffenheit. Hohe Mineralgehalte werden durch Kontakt mit lösungsfähigen Mineralen im Untergrund bedingt, wobei auch die physikalisch-chemischen Bedingungen für die Lösung gegeben sein müssen.

Löslichkeit von Mineralen

Als Löslichkeit wird die max. Menge eines Minerals oder Gases bezeichnet, die unter bestimmten Druck- und Temperaturbedingungen von einer bestimmten Menge Wasser aufgenommen werden kann. Die Löslichkeit kann als Massenanteil in g/kg bzw. g/l angegeben und in Löslichkeitsgrade unterteilt werden (siehe Tab. 28).

Temperatur

Die Wassertemperatur hat einen großen Einfluss auf die Löslichkeit vieler Salze, wobei die Löslichkeit in der Regel mit der Temperatur ansteigt.

pH-Wert und Kohlendioxid (Kohlensäure)

Der pH-Wert beeinflusst die Löslichkeit vieler Stoffe stark. Nur wenige Ionen wie Na^+, K^+, NO_3^- und Cl^- bleiben über fast alle pH-Stufen gleich löslich. Dagegen hängt die Löslichkeit der meisten Metallionen stark vom pH-Wert ab. Insbesondere amphotere Elemente (Schwermetalle wie bspw. Zink, Zinn, Chrom sowie das Leichtmetall Aluminium) sind in sauren Lösungen leicht löslich und können auch in basischen Lösungen als Komplexverbindungen in Lösungen gehen (Hölting & Coldewey 2013).

Typische pH-Werte in der Hydrogeosphäre sind in Tabelle 29 aufgeführt.

Tab. 28: Einteilung der Löslichkeit nach Hölting & Coldewey (2013) mit Beispielen aus Matthess (1994)

Bezeichnung	Löslichkeit in g/kg	Beispiele (bei T = 10 °C*)
leicht löslich	> 100	NaCl (Steinsalz), KCl, $MgSO_4$, $Ca(HCO_3)_2$
mäßig löslich	20–100	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (Karlsbader Salz)
schwer löslich	1–20	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (Gips)
sehr schwer löslich	0,1–1	$CaSO_4$ (Anhydrit)
praktisch unlöslich	< 0,1	

*entspricht in etwa der durchschnittlichen Grundwassertemperatur in Hessen

Tab. 29: Typische pH-Werte in der Hydrogeosphäre (Langguth & Voigt 2004)

Wasserart	pH-Wert
CO_2-haltiges Mineralwasser	4,5–5,6
Trinkwasser	6,5–9,5
Regenwasser (Reinluftgebiete)	5,6
Saurer Regen	3,5–4,5
Sickerwasser Boden	4,6

Der pH-Wert wird in natürlichen Wässern hauptsächlich durch den Kohlensäuregehalt bestimmt. Kohlensäure bildet sich durch in Wasser gelöstes CO_2 welches sich zum Teil in Kohlensäure (H_2CO_3) umsetzt. Die Kohlensäure steht, in Abhängigkeit vom pH-Wert, im Gleichgewicht mit gelöstem Hydrogencarbonat (HCO_3^-) (Gleichung 1). Bei hohen pH-Werten kommt es zudem zur Bildung von CO_3^{2-} (Gleichung 2).

Freies CO_2 zur Bildung von Kohlensäure im Grundwasser stammt im Wesentlichen aus zwei Quellen:

1. Eine wichtige Kohlensäurequelle für Mineral- und Heilwässer stellt die Exhalation durch (basischen) Vulkanismus dar. Die Anreicherung mit vulkanischem CO_2 in größeren Tiefen begünstigt zudem den Auftrieb von Wässer (sogen. Gaslift) entlang von Klüften und Störungen durch thermische und konzentrationsbedingte Dichteunterschiede (Diederich et al. 1992). Auch lange nach dem Abklingen vulkanischer Tätigkeit ist so entstandenes CO_2 im Untergrund zu finden, so z. B. bei den kohlensäurehaltigen Mineralquellen im Lüttertal (Rhön) als Relikt aus dem tertiären Vulkanismus.

2. Eine weitere Quelle stellt die Bodenluft dar. Der CO_2-Gehalt der Bodenluft ist durch biologische Respiration (Verrottung von Pflanzenresten) rund 100-mal höher als in der Atmosphäre wobei dieser jahreszeitlichen Schwankungen unterliegt und im Frühjahr unter Ackerflächen bis zu 200-mal höher sein kann (Langguth & Voigt 2004). Durch versickernde Niederschläge (Grundwasserneubildung) kann somit eine Anreicherung von CO_2 stattfinden.

Gleichung 1

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$$

Gleichung 2

$$HCO_3^- + H^+ \leftrightarrow 2H^+ + CO_3^{2-}$$

Gleichung 3

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \leftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$

Der Kohlensäuregehalt wird im Grundwasserleiter, neben Temperatur- und Druckbedingungen, über das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht durch Lösung und Fällung von Karbonaten wie $CaCO_3$ (Calciumcarbonat „Kalk“) reguliert (Gleichung 3).

Redoxpotenzial

Redoxprozesse zählen zu den wichtigsten Reaktionen in der Hydrosphäre und sind für die Konzentration wichtiger Spezies im Grundwasser verantwortlich. Redoxpotenziale entstehen vorzugsweise bei Metallen. In der hydrogeologischen Praxis sind besonders Eisen und Mangan hervorzuheben, da deren Löslichkeit entscheidend vom Redoxpotenzial abhängt (HÖLTING & COLDEWEY 2013). Beispielsweise kann die Oxidation „reduzierter“ Eisenverbindungen (bspw. Eisensulfide wie Pyrit) zu einer deutlichen Erhöhung von Eisen- und Sulfatkonzentrationen führen.

7.5 Vorkommen von mineralisierten Wässern, Solen, Säuerlingen und Thermalwässern in Hessen

In Abbildung 72 und 73 sind einige Beispiele für Vorkommen verschiedener Wässer in Bezug zu den hydrogeologischen Teilräumen Hessens (Fritsche et al. 2003) dargestellt.

7.5.1 Mineralisierte Wässer

Mineralisierte Wässer mit einem Lösungsinhalt von > 1 000 mg/l kommen in Hessen in fast allen hydrogeologischen Teilräumen vor. Dabei existiert kein eindeutiger Zusammenhang zu der Tiefe der Gewinnungsanlagen. Vielmehr hängt die Mineralisierung von den erschlossenen Formationen, dem Einzugsgebiet, der Verweildauer der Wässer im Untergrund und den damit verbundenen Lösungsvorgängen sowie dem Aufstieg bzw. der Wanderung mineralisierter Wässer im Untergrund ab.

Lösungsfähige Mineralien finden sich vor allem in salzhaltigen Gesteinen oder in Gesteinen mit karbonatischer und/oder sulfatischer Beschaffenheit. Diese Gesteine sind insbesondere für die hydrogeologischen Teilräume im Norden Hessens kennzeichnend. Dazu gehören die Teilräume „Borgentreicher Mulde und Kasseler Graben“, „Trias und Zechstein westlich der Niederhessischen Senke“, „Leinetalgraben“, „Buntsandsteinumrandung des Thüringischen Beckens“, „Muschelkalk der Thüringischen Senke“, „Zechsteinrand Südwestthüringens“ und „Kuppenrhön“. Des Weiteren sind auch Massenkalkvorkommen aus dem Mitteldevon für das Lahn-Dill-Gebiet als Karbonatgestein kennzeichnend.
Neben den o. g. Kluft- und Karstgrundwasserleitern sind zudem auch einige sedimentäre Ablagerungen (Porengrundwasserleiter) im „Tertiär und Quartär des Rhein-Main-Gebietes“, der „Wetterau“ und der „Rheingrabenscholle“ (insbesondere Flugsande) durch karbonatische Beschaffenheit gekennzeichnet.

Im Gegensatz dazu ist der Anteil an lösungsfähigen Mineralen in Gesteinen mit überwiegend silikatischer Beschaffenheit deutlich geringer. Zu diesen Gesteinen gehören vor allem vulkanische Gesteine wie bspw. die Basalte in den Teilräumen „Vogelsberg“ oder “Lange Rhön“ und kristalline Gesteine wie bspw. in dem Teilraum „Kristallin des Odenwaldes“. Aber auch die Gesteine des Buntsandsteins, Rotliegend und Paläozoikums (Rheinisches Schiefergebirge) sind überwiegend durch silikatische Beschaffenheit gekennzeichnet.

Der Aufstieg von mineralisierten Wässern aus größeren Tiefen ist an Störungszonen und damit einhergehenden Wasserwegsamkeiten gebunden und tritt daher insbesondere im Bereich von Grabenrändern auf. Beispiele dafür stellen u. a. der Aufstieg höher mineralisierter Wässer in der Idsteiner Senke oder der Einfluss von aufsteigenden Salzwässern im Leinetalgraben dar. Auch am westlichen Rheingrabenrand bei Geinsheim zeigt die oberflächennahe Mineralisierung des quartären Grundwassers den Einfluss der über tiefreichende Rheingrabenrandstörungen aufsteigenden Tiefenwässer.

7.5.2 Solevorkommen

Solevorkommen mit einem NaCl-Gehalt von > 1 400 mg/l sind in Hessen in der Regel an das Vorkommen von salzhaltigen Gesteinen gebunden. Ein Großteil der in Hessen und insbesondere im Nordosten und Norden Hessens auftretenden Solen stammen aus der bis zu 300 m mächtigen Werra-Formation (Werra-Salinar, Zechstein 1). Die Gesteine des Zechsteins sind durch einen zyklischen Aufbau einzelner Folgen aus Peliten (Tonsteinen), Karbonaten, Sulfaten und Stein- sowie Kalisalz geprägt. Das Werra-Salinar wird von tonigen und sulfatischen jüngeren Zechsteinformationen und mächtigen Buntsandsteinschichten überdeckt. Aufgrund der sulfathaltigen Gesteine (Gips und Anhydrit) zeigen die dort auftretenden Solen tlw. auch erhöhte Sulfatkonzentrationen.

Des Weiteren stellen die Tiefenwässer des Oberrheingrabens in den tertiären und älteren Abfolgen ebenfalls Solevorkommen dar (bspw. Dornheim, Stockstadt, Hähnlein). Herkunftsgebiete für die Salzwässer sind Salinare im Muschelkalk und Tertiär im südlichen Oberrheingraben (Baden-Württemberg, Elsass). Am Taunussüdrand (z. B. Wiesbaden) mischen sich diese Wässer wahrscheinlich mit sehr alten mineralisierten Wässern aus 3 bis 5 km Tiefe aus dem rheinischen Schiefergebirge (Loges et al. 2012).

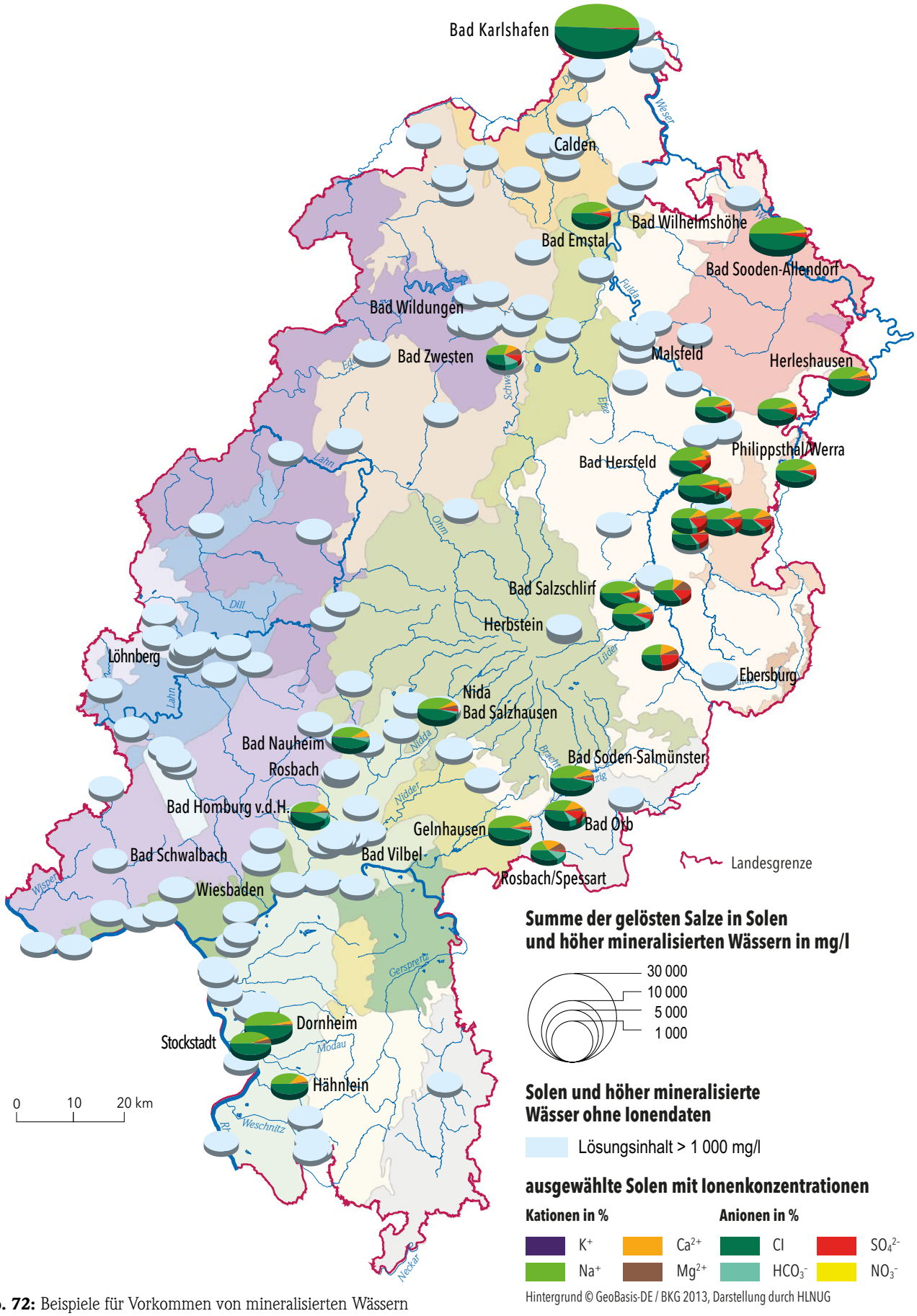


Abb. 72: Beispiele für Vorkommen von mineralisierten Wässern (Gesamtlösungsinhalt > 1 000 mg/l) und Solen (NaCl > 1 400 mg/l) in den hydrogeologischen Teilräumen Hessens

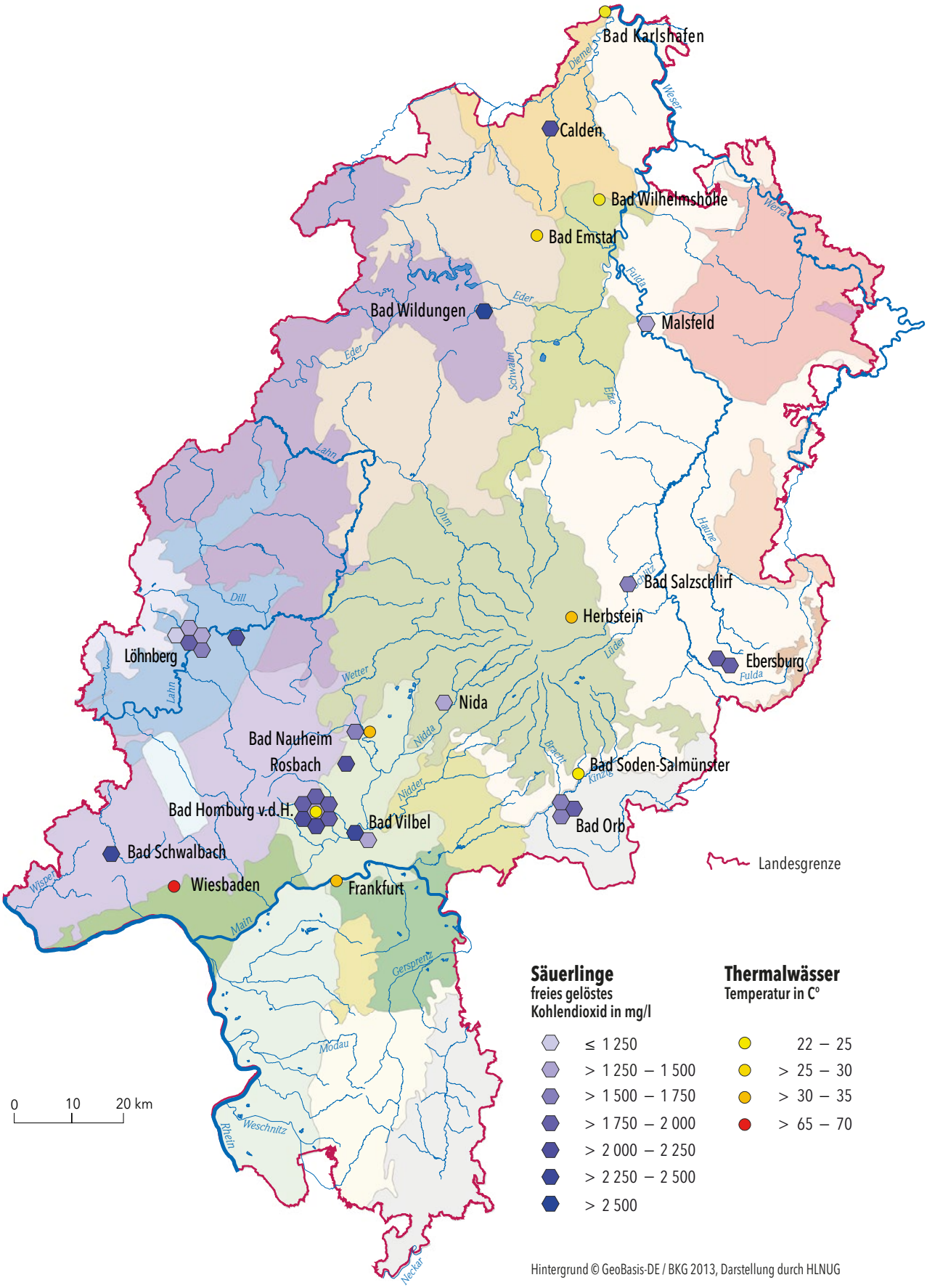


Abb. 73: Beispiele für Vorkommen von Säuerlingen (freies CO_2 > 1 000 mg/l) und Thermalwässern (Wassertemperatur > 20 °C) in den hydrogeologischen Teilräumen Hessens

Ebenfalls an der Taunussüdrandstörung steigen innerhalb älterer Gesteine des Devons in Bad Nauheim oder auch in vordevonischen Gesteinen z. B. in Bad Homburg, Solen auf, z. T. als bzw. in Verbindung mit kohlensäurereichen Thermalwässern.

Ein Beispiel für mineralisierte Wässer aus dem Zechstein stellen die Heilquellen in Bad-Sooden-Allendorf dar. Diese befinden sich im hydrogeologischen Teilraum „Buntsandsteinumrandung der Thüringischen Senke“, der durch Kluftgrundwasserleiter des Buntsandsteins, Zechsteins und Muschelkalks mit überwiegend silikatischer sowie sulfatischer und karbonatischer Gesteinsbeschaffenheit gekennzeichnet ist.

Im Bereich von Bad Sooden-Allendorf bilden gefaltete paläozoische Gesteine den sog. Unterwerra-Sattel. In der Altstadt treffen sich dort sowohl rheinisch (Nord-Süd) verlaufende als auch herzynisch (Nordwest-Südost) verlaufende tektonische Störungen und bilden ein wesentliches Kriterium für den natürlichen Austritt der Solen. Die dort gewonnenen Wässer sind mit einem Gehalt von rund 37 000 bis > 105 000 mg/kg gelösten Salzen vergleichsweise stark mineralisiert.

Auch die am Rand des Salzhanges des Werra-Salinars in Bad Hersfeld, Bad Salzschlirf, Burghaun und Herleshausen auftretenden Solen sind auf die Gesteine des Zechsteins zurückzuführen.

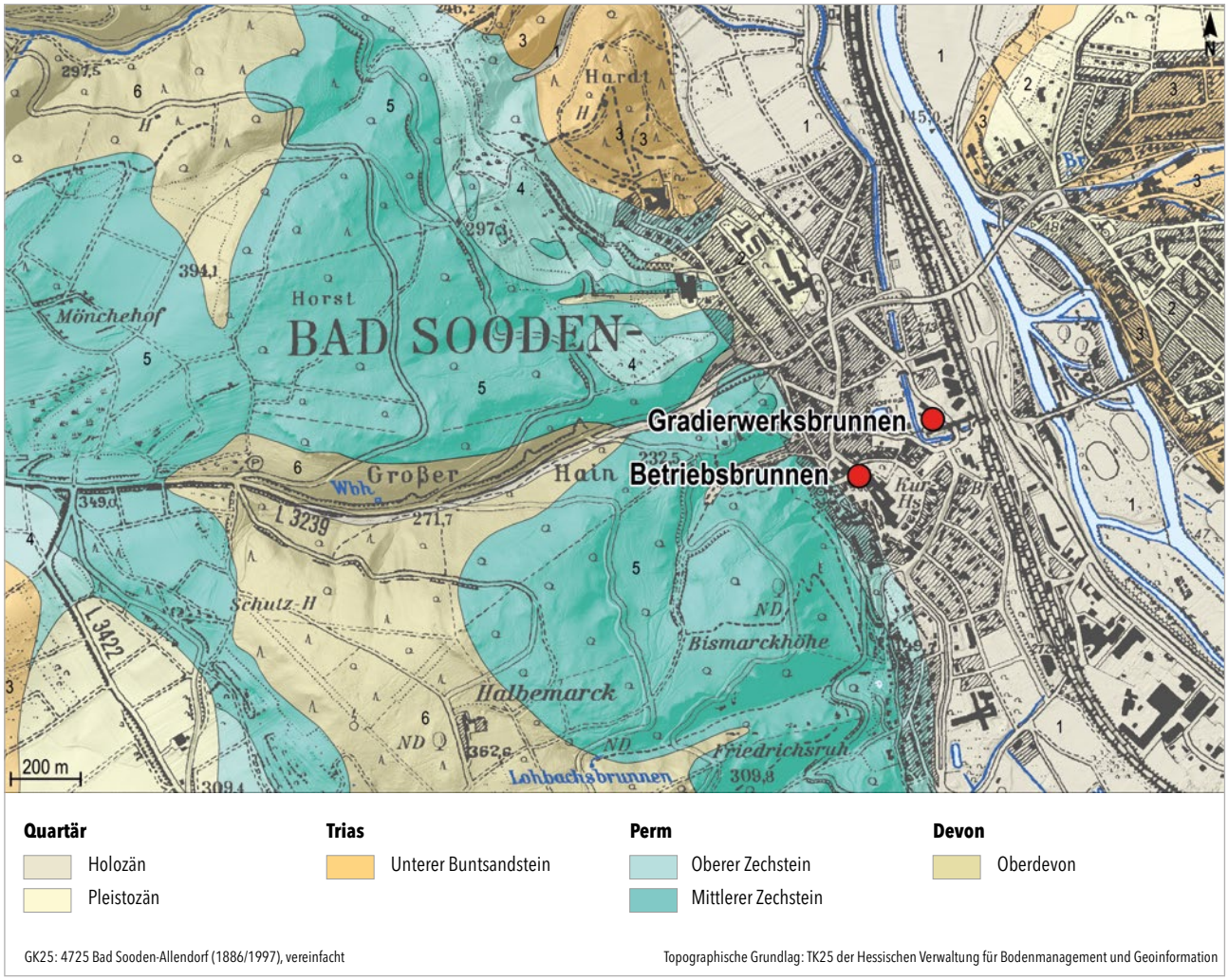


Abb. 74: Ausschnitt aus der geologischen Karte GÜK 300 am Standort Bad Sooden-Allendorf mit den Gewinnungsanlagen (rote Markierung)

7.5.3 Kohlensäurereiche Wässer – Säuerlinge

Kohlensäurereiche Mineralquellen, wie sie vor allem im nordwestlichen Taunus, in der Rhön (Lüttertal bei Weyhers) und in Nordwest-Hessen (Volkmarsen) auftreten sind eng an Aufstiegswege von Kohlensäure gebunden und treten laut Diederich et al. (1992), zumindest im südlichen Hessen, im Zusammenhang mit tertiären Vulkanbildungen als postvulkanische „Exhalationen“ auf.

Ein Beispiel für das Auftreten von kohlensäurehaltigen Wässern (Säuerlingen) sind die Heilquellen von Bad Wildungen. Der Kellerwald (Bad Wildungen) befindet sich am östlichen Vorsprung des Rheinischen Schiefergebirges und hebt sich als sogenannter Horst zwischen der Korbacher Mulde und der Frankenberger Bucht hervor. Die dortigen Heilwässer stammen vermutlich aus einer Tiefe von rund 300 m und steigen in sog. Zerrüttungszonen auf, die sich aus Verwerfungen und Überschiebungen in den Gesteinen des Kellerwaldgebirges gebildet haben. Der Aufstiegsmechanismus beruht auf dem sog. „Gaslift“ bei dem die mit vulkanischem Kohlendioxid (Kohlensäure) angereicherten Wässer aufgrund ihrer geringeren Dichte bis zur Erdoberfläche aufsteigen. Es wird dabei davon ausgegangen, dass das ursprünglich durch Niederschläge gebildete Wasser zuerst entlang der Zerrüttungszonen absinkt und dort als eher gering mineralisiertes Wasser in die Aufstiegszonen von Kohlendioxidentgasungen gelangt, wo es stark mit Kohlensäure angereichert wird. Beim anschließenden Aufstieg durchströmt das kohlensäurehaltige Wasser verschiedene Gesteinsarten und löst einen Teil der Minerale aus dem umgebenden Gestein. In Abhängigkeit von der durchströmten Formation bilden sich Säuerlinge mit unterschiedlicher Beschaffenheit. Bei einem Zustrom aus dem Zechstein sind die Wässer besonders hoch mineralisiert und zeigen, im Vergleich zu Wässern aus dem Tonschiefer oder den vulkanischen Gesteinen (Diabas), hohe Anteile an gelöstem Salz (NaCl) (Abb. 75).

Der Druckspiegel der Heilwässer liegt dabei teilweise mehrere Meter über der Erdoberfläche (artesisch). Die Wässer aus Bad Wildungen zeichnen sich als „Säuerlinge“ bzw. „Sprudel“ durch ihre hohe Konzentration (mind. 1 000 mg/l) an freier Kohlensäure bei geringen Temperaturen von 10–13 °C aus (Hemfler & Steinmetz 2006).

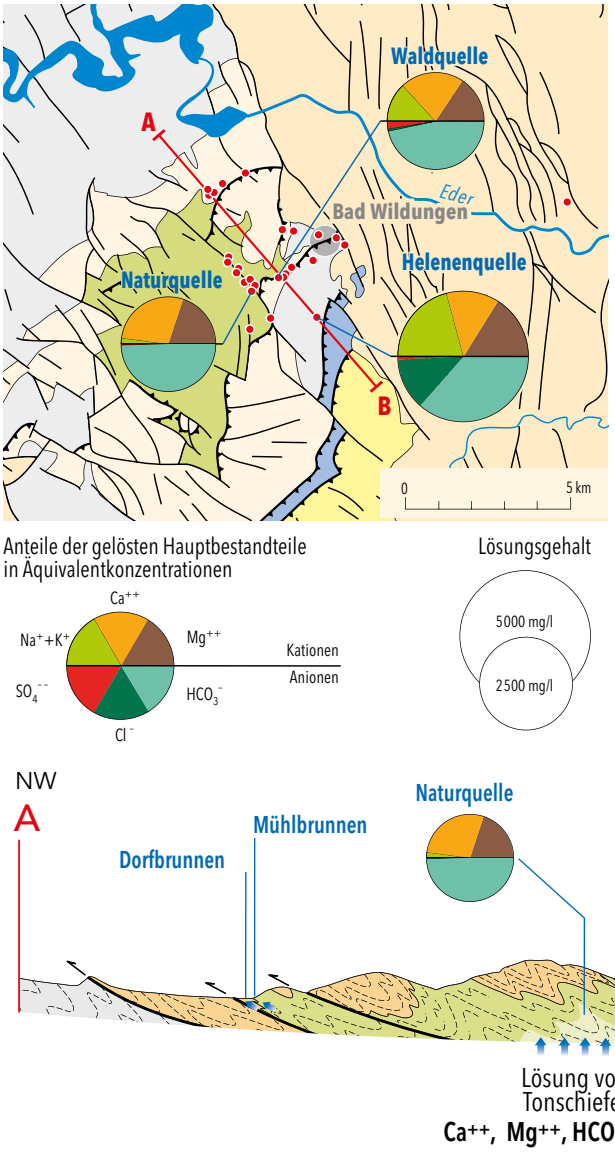


Abb. 75: Mineralwassertypen und deren Entstehung am Standort Bad Wildungen (Hemfler & Steinmetz 2006)

7.5.4 Thermalwässer

Thermalquellen stellen, wie die o. g. kohlensäurereichen Säuerlinge, lokale Phänomene dar, da sie nicht an bestimmte Gesteinsformationen, sondern in der Regel an das Auftreten von Vulkanismus geknüpft sind. Die z. T. höher temperierten Mineralwässer am Taunusrand (insbesondere Wiesbaden, Bad Nauheim, Schlangenbad) oder im Vogelsberg (Herbstein) können laut DIEDERICH et al. (1992) dadurch erklärt werden, dass die Grundwässer in größere Tiefen absinken und dort erwärmt werden, um dann ähnlich dem oben beschriebenen Gaslift bei Säuerlingen relativ schnell auf gut durchlässigen Klüften aufzusteigen.

Ein Beispiel dafür stellen die Thermalwässer in Wiesbaden dar. Wiesbaden befindet sich am südlichen Taunusrand, der sich nach ANDERLE (1998) in die drei Westsüdwest-Ostnordost streichenden Großeinheiten des Hintertaunus (Nordwesten), Taunuskamm und Vordertaunus (Südosten) gliedert. Die Dreigliederung wird durch Störungen in Form der Taunuskammüberschiebung (Grenze zwischen Hintertaunus und Taunuskamm), die „NPZ"-Scherzone (Nördliche Phyllitzone; Grenze zwischen Taunuskamm und Vordertaunus) und die Taunussüdrandstörung (Grenze zwischen Taunus und den Sedimenten des Mainzer Beckens) bedingt. Entlang der oben beschriebenen Taunussüdrandstörung liegen neben Wiesbaden noch weitere bekannte Mineralquellen und Heilbäder wie u. a. Bad Homburg und Bad Nauheim (vgl. 7.5.2 Solevorkommen).

Der geologische Aufbau kann durch einen Strukturfächer mit weitreichenden Überschiebungen erklärt werden. Der Südrand des Taunus wird dabei durch die steilstehende Taunussüdrandstörung begrenzt, hierbei handelt es sich um einen nach Südosten eintauchenden Staffelbruch. Die Wiesbadener Innenstadt wird durch die Taunussüdrandstörung in einen nördlichen Bereich mit paläozoischen Gesteinen und einen südlichen Bereich mit tertiären Gesteinen unterteilt. Die paläozoischen Gesteine bestehen aus metamorphen Vulkaniten, in die geringmächtige metamorphe Gesteine eingeschaltet sind. An diese schließen sich im Südosten metamorphe Sedimente an. Die paläozoischen Gesteine werden von sandig-kiesigen, teilweise auch tonigen Sedimenten des Tertiärs (Unteres Miozän) diskordant überlagert (Abb. 77).

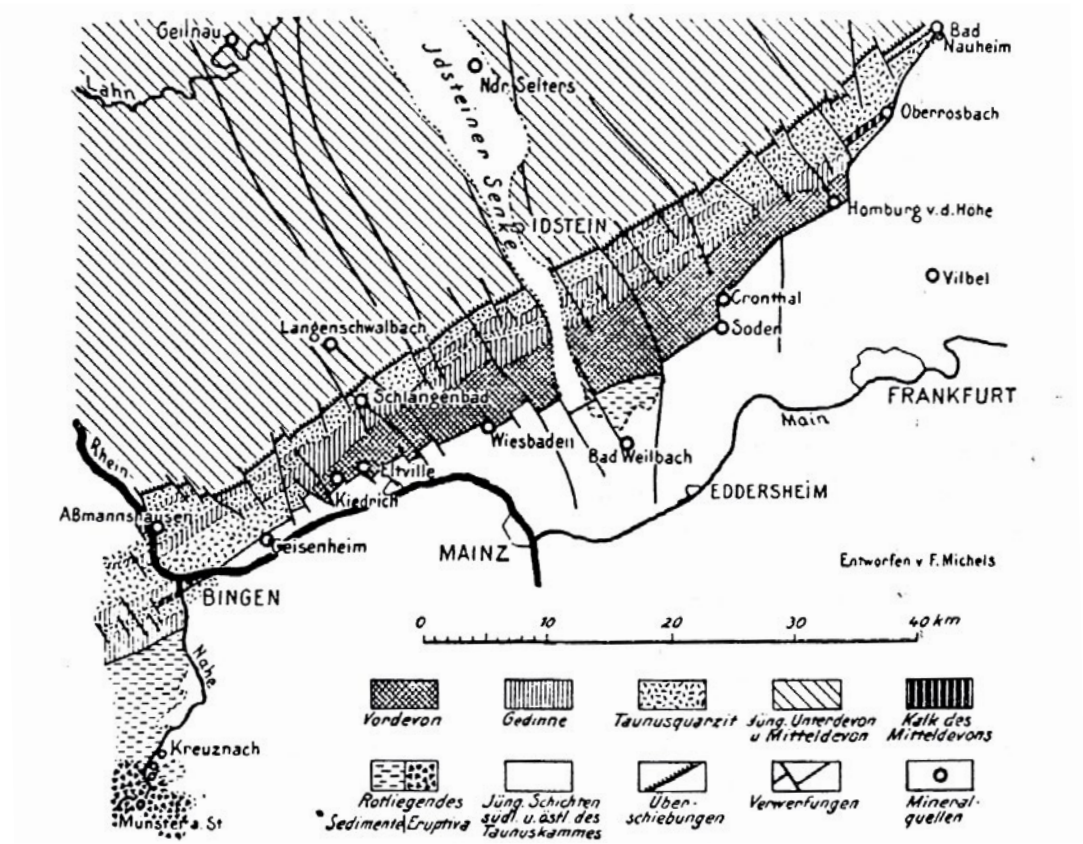
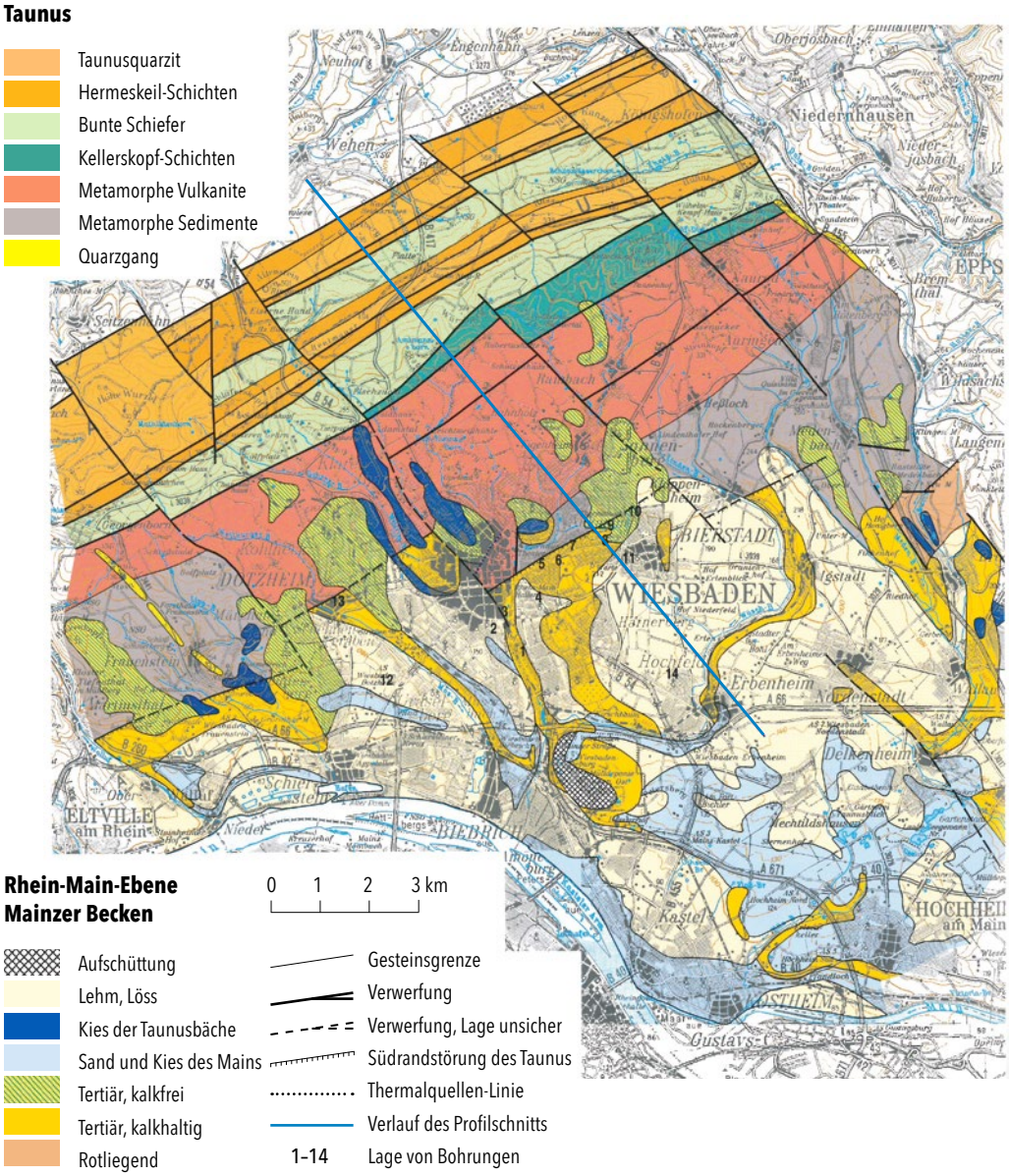


Abb. 76: Geologische Übersichtskarte des Taunussüdrandes mit den wichtigsten Mineral- und Thermalquellen und Störungssystemen (verändert nach MICHELS 1966)



Die Thermalwässer steigen entlang der Störungen bis zur bzw. nahe an die Oberfläche auf. Im Stadtgebiet von Wiesbaden waren laut Czysz (1995) 27 Thermal- und Mineralquellen mit Temperaturen von 14 °C bis zu 67 °C bekannt (Czysz 1995), wobei ein großer Teil der Brunnen und Quellen inzwischen überbaut oder abgedeckt wurde. In der Vergangenheit wurde an den 27 Quellen und Brunnen eine Gesamtschüttung von ca. 23 l/s (rund 2 000 m³/d) gemessen (Michels 1961).

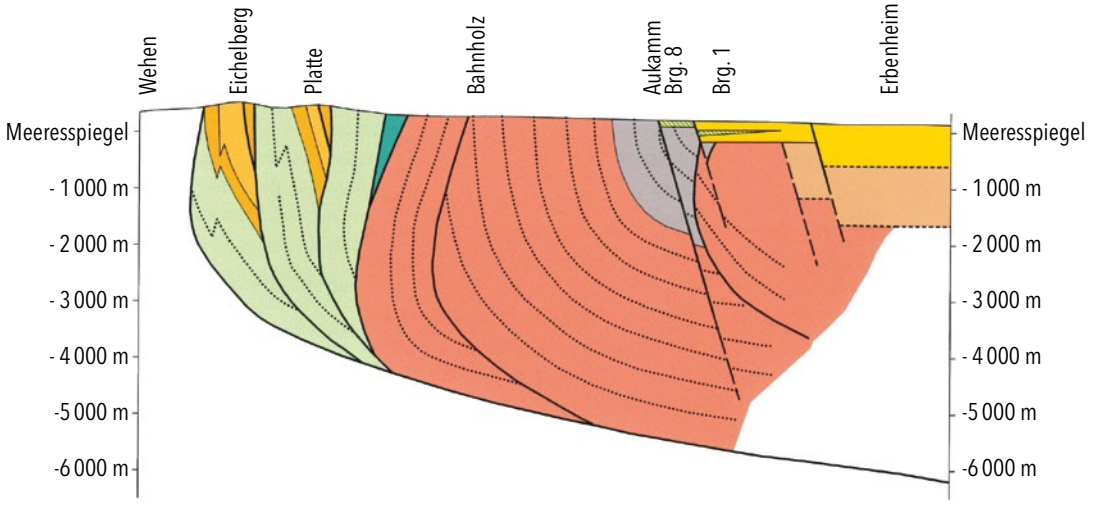


Abb. 77: Geologische Karte und Nordwest-Südost-Profilschnitt (blaue Linie) von Wiesbaden aus Anderle (2012)

8 Wasserrahmenrichtlinie und Grundwasserbeschaffenheit

Die Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EG) (WRRL) trat am 22. Dezember 2000 in Kraft. Ihr Ziel ist es, den guten Zustand der Fließgewässer, Seen, der Übergangs- und Küstengewässer sowie des Grundwassers zu erreichen. Von zentraler Bedeutung ist ein einheitlicher Gewässerschutz innerhalb der EU über die Staats- und Ländergrenzen hinweg sowie die Vermeidung einer weiteren Verschlechterung. Durch die Förderung einer nachhaltigen Wassernutzung soll der Schutz der Ressource Wasser in Europa außerdem langfristig sichergestellt werden (Artikel 1 WRRL).

Der derzeitige Bewirtschaftungsplan (BP) sowie das dazugehörige Maßnahmenprogramm (MP) wurden für den dritten Zyklus 2021–2027 fortgeschrieben. Detaillierte Informationen über den Prozess der hessischen Umsetzung der WRRL, die Projektstruktur und weiterführende Hintergrunddokumente zum Bewirtschaftungsplan finden sich auf der Projekthomepage https://flussgebiete.hessen.de.

Die Bewirtschaftungsplanung definiert als grundsätzliches Ziel für alle Grundwasserkörper (GWK) den guten chemischen und mengenmäßigen Zustand. Hierzu ist eine Analyse des vorhandenen Zustands notwendig sowie eine Abschätzung und Begründung, inwieweit und in welchen Zeiträumen die geforderten Zustände durch ein geeignetes MP erreicht werden können.

Die WRRL schreibt für die Erstellung bzw. Aktualisierung der Bewirtschaftungspläne und Maßnahmenprogramme einen strukturierten Planungsprozess vor, der alle sechs Jahre zu wiederholen ist. Im Jahr 2024 wird über die bis dahin durchgeführten Maßnahmen und ggf. erforderlichen Anpassungen des Planungsprozesses berichtet. Letztendlich müssen spätestens bis 2027 gemäß § 29 Abs. 3 WHG die in der WRRL genannten Ziele erreicht sein; in den Fällen, in denen sich die Bewirtschaftungsziele auf Grund von natürlichen Gegebenheiten nicht erreichen lassen, ist die Inanspruchnahme einer Fristverlängerung über das Jahr 2027 hinaus möglich.

Lage und Grenzen der Grundwasserkörper

Ein Grundwasserkörper (GKW) ist ein abgegrenztes Grundwasservolumen innerhalb eines Grundwasserleiters oder mehrerer Grundwasserleiter.

In Hessen wurden die GWK nach hydrogeologischen und hydrologischen Kriterien abgegrenzt. Dabei wurden die Grenzen der hydrogeologischen Teilräume mit den Grenzen von hydrologischen Einzugsgebieten verschnitten. Insgesamt ergeben sich hieraus 127 GWK mit einer mittleren Fläche von rd. 166 km². Darin enthalten sind die mit den Nachbarländern abgestimmten, die Landesgrenze übergreifenden, GWK. Bei 100 der 127 GWK liegt der größte Flächenanteil auf hessischem Landesgebiet. Diese werden federführend von Hessen bewirtschaftet.

Diffuse Stoffeinträge in die Grundwässer

Als Grundlage für die Beurteilung des qualitativen Zustands der hessischen Grundwässer dient die Grundwasserverordnung. In deren Anlage 2 werden Schwellenwerte aufgeführt, anhand derer der qualitative Zustand der Grundwasserkörper abgeleitet wird. Die Bestandsaufnahme der GWK erfolgte unter Berücksichtigung der Änderung der GrwV vom 04. Mai 2017. Mit dieser Änderung der Verordnung ist das im Folgenden näher beschriebene Flächenkriterium zur Einstufung eines GWK in einen guten oder schlechten chemischen Zustand von 33 % auf 20 % abgesenkt und damit verschärft worden. Zudem wurden die Parameter ortho-Phosphat und Nitrit in die Liste der zu bewertenden Parameter mit aufgenommen.

8.1 Bewertung des qualitativen Zustands der Grundwasserkörper

Von den 127 Grundwasserkörpern innerhalb der hessischen Landesgrenzen sind insgesamt 29 GWK (ohne Salz 23) aufgrund von Nitrat, PSM, Ammonium, Sulfat, ortho-Phosphat und/oder der Belastung durch die Salzabwasserversenkung im schlechten chemischen Zustand.

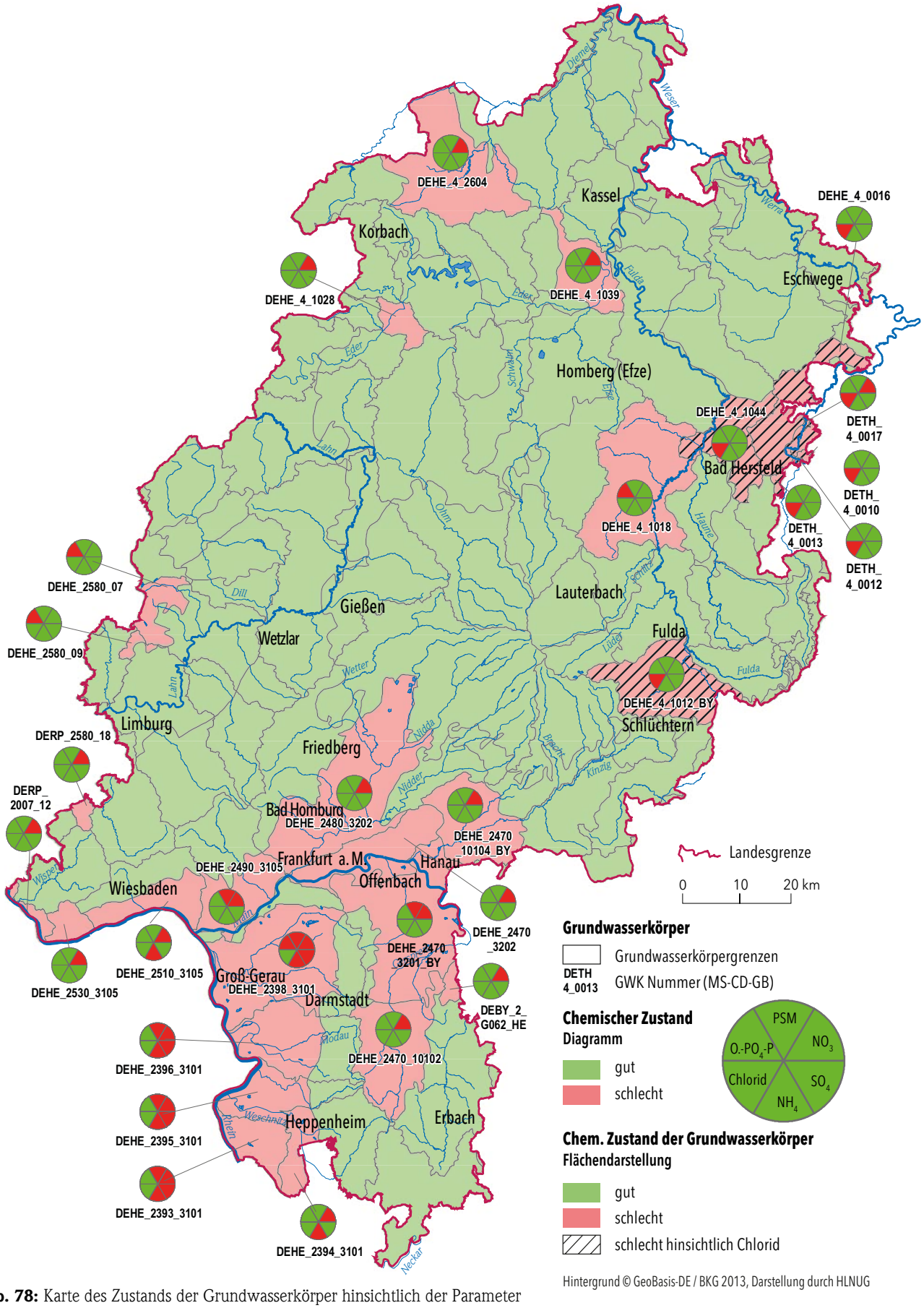


Abb. 78: Karte des Zustands der Grundwasserkörper hinsichtlich der Parameter SO_4, PSM, NO_3, NH_4, o-PO_4-P und Chlorid (nach Anlage 2 der GrwV; Stand: 2020; Quelle: HLNUG)

Die Abbildung 78 zeigt die GWK, die hinsichtlich der Parameter nach Anlage 2 der GrwV in den schlechten chemischen Zustand eingestuft wurden.

Insbesondere Überschreitungen des Schwellenwertes für Nitrat führen zur Einstufung von GWK in einen schlechten chemischen Zustand. 20 GWK sind aufgrund von Nitrat im schlechten chemischen Zustand. Sechs dieser GWK befinden sich zusätzlich wegen Schwellenwertüberschreitungen hinsichtlich Ammonium im schlechten chemischen Zustand. Weiterhin sind vier dieser GWK wegen Schwellenwertüberschreitungen bezüglich Sulfat im schlechten chemischen Zustand. Sowohl die Sulfatüberschreitungen, als auch die Ammoniumüberschreitungen sind überwiegend auf die landwirtschaftliche Düngung und/oder auf Nitratabbauprozesse zurückzuführen. Hinsichtlich des Parameters Sulfat kommt es auch in einzelnen nördlichen Regionen Hessens zu Überschreitungen des Schwellenwertes von 250 mg/l, die geogen bedingt sind. Bezüglich Salzbelastungen von Werra und Weser siehe BP und MP Salz. Analog den Ergebnissen des BP 2015–2021 sind weiterhin sieben GWK hinsichtlich des Parameters Chlorid im schlechten chemischen Zustand (Abb. 78).

Während im Berichtszeitraum 2009–2015 fünf hessische GWK wegen PSM-Funden in den schlechten chemischen Zustand eingestuft werden mussten, waren es im nachfolgenden Bewirtschaftungszyklus acht GWK und im aktuellen Berichtszeitraum (2021–2027) sind es noch sechs GWK. Anzumerken ist, dass sich diese sechs GWK auch wegen Überschreitung des Nitratschwellenwertes im schlechten chemischen Zustand befinden; vier dieser GWK befinden sich gleichzeitig wegen Überschreitung des Schwellenwertes für Ammonium und Sulfat im schlechten chemischen Zustand. Diese ist auf diffuse landwirtschaftliche Einträge zurückzuführen. Aus Abbildung 78 wird ersichtlich, dass sich die wegen PSM im schlechten Zustand befindlichen GWK ausschließlich im Hessischen Ried und im Rhein-Main-Gebiet befinden.

Der landwirtschaftliche Einfluss auf die Grundwasserbeschaffenheit wird auch dadurch deutlich, dass die sechs GWK, die wegen PSM im schlechten chemischen Zustand sind, gleichzeitig wegen Nitrat in den schlechten chemischen Zustand eingestuft werden.

Diese Aussage, dass die landwirtschaftliche Nutzung maßgeblich für die Nitratbelastung der Grundwässer verantwortlich ist, wird durch eine wissenschaftliche Studie der Universität Gießen mit dem Titel „Nichtagrarbedingte im Vergleich zu den agrarbedingten Einflussfaktoren auf die Nitratbelastung von Grundwasserkörpern in Hessen“ (Bach et al., 2021) belegt. Deshalb konzentrieren sich die Maßnahmen zur Reduzierung von diffusen Einträgen in die Grundwässer, inklusive erosionsmindernde Maßnahmen vornehmlich auf die landwirtschaftliche Nutzung.

8.2 Maßnahmengebiete

Um den guten chemischen Zustand flächendeckend zu erreichen und um einer Verschlechterung der Grundwasserkörper, die bereits in einem guten chemischen Zustand sind, vorzubeugen, sind Maßnahmen erforderlich. Da die diffuse Nitratbelastung des Grundwassers überwiegend aus der landwirtschaftlichen Flächennutzung resultiert, sind Maßnahmen zur Reduktion der Stickstoffeinträge durchzuführen.

Wesentliche Voraussetzung für wirtschaftliches Handeln bei der Maßnahmenumsetzung ist die Lokalisierung von Gebieten, in denen die Maßnahmen zur Reduzierung von Stoffeinträgen prioritär und mit großer Intensität durchgeführt werden müssen. Der Grad der Gefährdung wird anhand der Emissionen, die sich aus standortspezifischen Faktoren (Grundwasserneubildung, Bodeneigenschaften sowie Art der Landnutzung) gebildet. Gleichfalls wird mit Hilfe der Immissionen (Nitrat- und Ammoniumkonzentrationen) der derzeitige Zustand der Grundwasserbeschaffenheit erfasst.

Mit Hilfe eines geografischen Informationssystems wurden diese Faktoren räumlich zugeordnet und miteinander in Beziehung gesetzt. Als Ergebnis wurden Karten erhalten, die den Gefährdungsgrad des jeweiligen Raumes wiedergeben. Da man die Gemarkung als kleinste Einheit für die Umsetzung von Maßnahmen vorsieht, wurden die Berechnungen auf Ebene der Gemarkungen durchgeführt.

Abbildung 79 zeigt die flächenhafte Verteilung der Belastungsindices gegenüber diffusen Stoffeinträgen. Allgemein wird in den Mittelgebirgsregionen ein überwiegend geringes bis mittleres Gefährdungspotenzial angetroffen, da hier meist der Wald- und Grünlandanteil hoch ist. Hohe Gefährdungspotenziale ergeben sich für den südhessischen Raum. Die Maßnahmenräume, in denen eine intensive Beratung der Landwirte/Winzer erfolgt, sind blau umrandet.

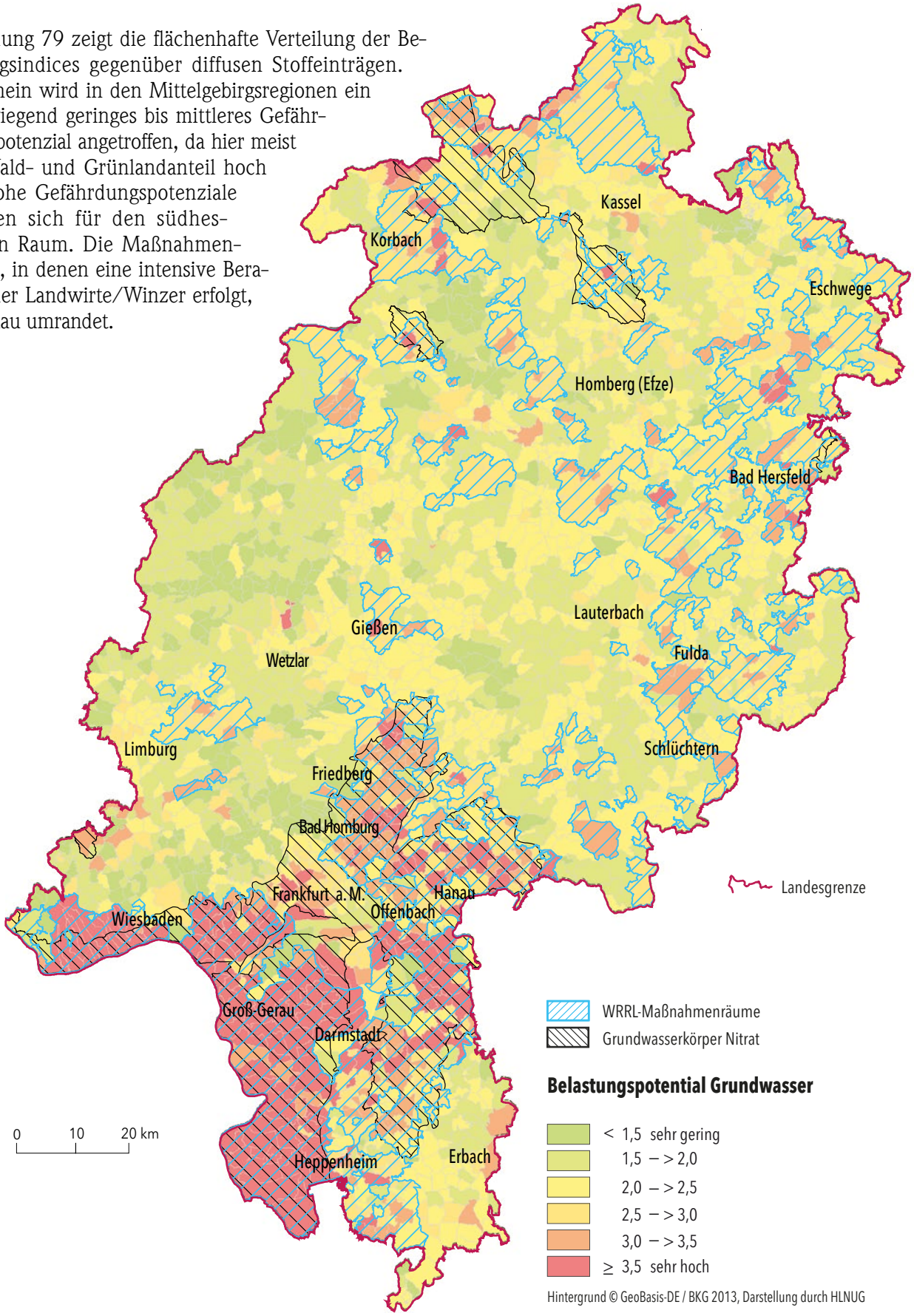


Abb. 79: Flächenhafte Verteilung des Belastungspotenzials, WRRL-Maßnahmenräume sowie die Grundwasserkörper im schlechten chemischen Zustand (Nitrat)

Je höher die Gefährdung der Grundwässer ist, umso intensiver werden die Beratungsmaßnahmen. Um die Maßnahmenpriorisierung hessenweit einheitlich und nachvollziehbar zu gestalten, leistet das Belastungspotenzial somit gute Dienste. Die sogenannten WRRL-Maßnahmenräume fassen auf Ebene der Gemarkungen Gebiete zusammen, in denen landwirtschaftliche Beratung und beratungsbegleitende Maßnahmen (z. B. N_{min}-Untersuchungen, Bodenuntersuchungen, Gülleuntersuchungen) umgesetzt werden.

8.3 Zeitliche Entwicklung der Nitratkonzentrationen in den hessischen Grundwässern

Die Auswirkungen der ergriffenen Maßnahmen zur Reduzierung der diffusen Stickstoffbelastung werden durch ein ausgedehntes „Controlling“ erfasst.

Eine deutliche anthropogene Überprägung der Grundwasserbeschaffenheit ist bei der Überschreitung von 25 mg/l Nitrat gegeben. Auch in der Verwaltungspraxis hat sich die Klassifizierung von Wasserschutzgebieten auf Grund ihrer Nitrat-Konzentrationen in den Rohwässern bewährt. Mit der Einführung der Muster-Wasserschutzgebietsverordnung (1996) sind festzusetzende Wasserschutzgebiete in die Klasse C einzustufen, wenn die Nitrat-Konzentration des Rohwassers größer als 25 mg/l ist.

Aus diesen Gründen wurden nur diejenigen Grund- und Rohwässer einer Auswertung unterzogen, deren Nitrat-Konzentrationen mehr als 25 mg/l Nitrat betragen. Mit diesem Selektionsschritt verbunden ist gleichzeitig eine Fokussierung auf Grund- und Rohwässer, die überwiegend durch die ackerbauliche Nutzung beeinflusst werden. Das Startjahr der Auswertung der Nitratkonzentrationen war das Jahr 2000 (Inkrafttreten der WRRL). Es flossen 693 Messstellen, deren Grundwässer Nitratkonzentrationen > 25 mg/l aufweisen, in diese Bewertung ein.

Die räumliche Verteilungssituation der Nitratentwicklungen der betrachteten Grund- und Rohwässer wird in der Abbildung 80 illustriert. Den Hintergrund bildet die Flächennutzung, auf Grundlage der agrarstrukturellen Vorplanung. Diese teilt die Acker- und Grünlandstandorte, auf Grundlage ihrer Bodeneigenschaften und Bewirtschaftbarkeit, in gute, mittlere und gering geeignete Standorte ein.

Die überwiegende Mehrzahl der 4 070 Grundwässer, nämlich 3 377 (83 %) weisen Nitratkonzentrationen < 25 mg/l auf.

Die verbleibenden 693 Grundwässer (17 %) haben Nitratkonzentrationen > 25 mg/l.

Von diesen 693 Grundwässern weisen

- 443 (64 %) keine gerichtete Entwicklung,
- 159 (23 %) fallende Trends (r2 > 0,3),
- 88 (13 %) steigenden Trends (r2 > 0,3).

Im Odenwald, Rheingau sowie in einigen Bereichen von Nordhessen sind Messstellen, deren Grundwässer Nitratkonzentrationen mit fallenden Trends aufweisen, erkennbar. Fallende Nitratkonzentrationen werden gehäuft in einigen Mittelgebirgsregionen angetroffen. Hier sind oft nur geringe Verweilzeiten im obersten Grundwasserleiter (< 3–5 Jahre) vorhanden. Meist sind es Regionen, in denen sich Grünland-, Acker- und Waldflächen eher kleinräumig abwechseln (z. B. im Odenwald). Gerade in den Mittelgebirgsregionen ist der Strukturwandel in der Landwirtschaft ausgeprägt. Viele, vor allem kleinere Betriebe werden aufgegeben und aus der landwirtschaftlichen Produktion genommen, die Betriebsflächen werden zu Grünlandflächen. Diese halten die Nährstoffe in der Grasnarbe und schützen sie somit vor einer Verlagerung durch das Sickerwasser in das Grundwasser.

Deutlich wird jedoch, dass es im Weinbau (vormals die Region mit den höchsten Nitratbelastungen der Grundwässer) zu einer nachhaltigen und gerichteten Abnahme der Nitratkonzentrationen gekommen ist. Durch die Begrünung der Weinbergszeilen wurde ein Subsystem „Grünland“ in den Rebanlagen eingeführt. Dieses Subsystem reduziert die diffusen Stoffeinträge über das Sickerwasser in das Grundwasser nachhaltig. Gleichfalls schafft die Begrünung einen wirksamen Schutz vor erosiven Ereignissen.

Daneben gibt es allerdings weiterhin noch Regionen, in denen die Nitratkonzentrationen der Grund- und Rohwässer steigen.

Durch unterschiedliche Verweilzeiten, Messstellentypen (z. B. Quellen, flache/tiefe Grundwassermessstellen, Brunnen) und deren unterschiedliche Ausbaudaten (z. B. Filterstrecken) kann es kleinräumig zu durchaus unterschiedlichen zeitlichen Entwicklungstendenzen kommen.

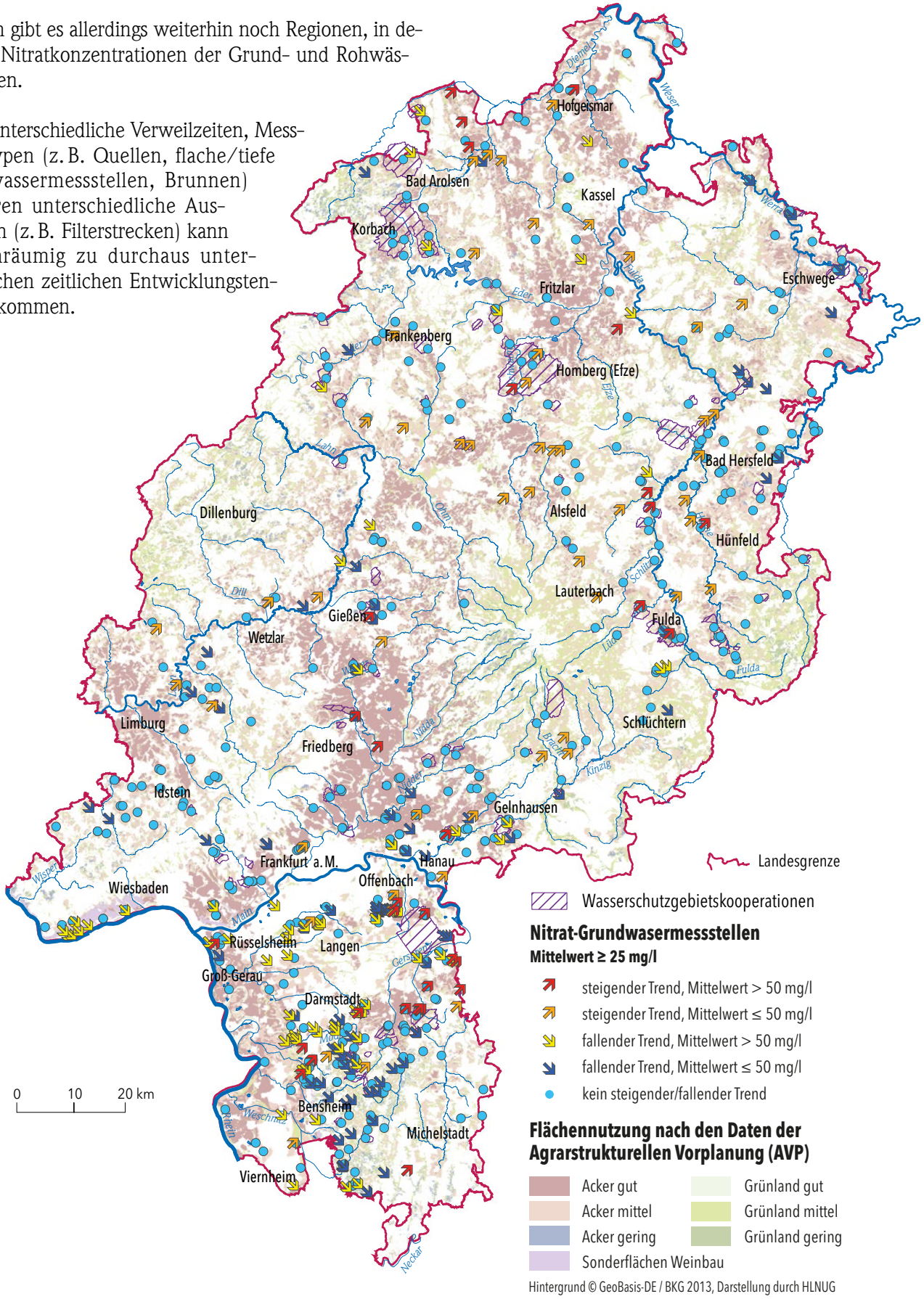


Abb. 80: Entwicklung der Nitratkonzentrationen 2000–2022

9 Zusammenfassung und Ausblick

Nitrat stellt nach wie vor die Hauptbelastung des Grundwassers in der Fläche dar. Im waldreichen Hessen zeigen etwa zwei Drittel aller Grundwässer keine größere Belastung mit Nitrat. Rund ein Drittel der Grundwässer zeigen allerdings eine deutliche Überprägung in Form erhöhter Nitratkonzentrationen, die vornehmlich auf die landwirtschaftliche Flächennutzung zurückzuführen sind. Bei Nitratkonzentrationen > 15 mg/l kann von einer anthropogenen Beeinflussung der Grundwässer ausgegangen werden. Da insbesondere in landwirtschaftlichen Flächen erste Maßnahmen ergriffen worden sind, um hohe Nitrateinträge zu reduzieren, können erste Erfolge festgestellt werden. So zeigt zum Beispiel die langjährige Zusammenarbeit zwischen Landwirtschaft und Wasserwirtschaft auf Grundlage von Wasserschutzgebietskooperationen bzw. Zusammenarbeit in den WRRL-Maßnahmenräumen erste Wirkungen.

Die Belastung mit **Pflanzenschutzmittelwirkstoffen** und deren Abbauprodukten ist in den letzten zwei Jahrzenten insgesamt zurückgegangen. Die bereits über Jahre bestehenden Anwendungsverbote für einige Wirkstoffe wie z. B. Atrazin haben im besonderen Maße hierzu beigetragen. Ein Überschreiten des Schwellenwerts der Grundwasserverordnung (GrwV) von 0,1 µg/l ist u. a. hauptsächlich bei den Wirkstoffen Bromacil und Bentazon zu beobachten. Insbesondere der Wirkstoff Bentazon zeigt seit dem Jahr 2006 eine Zunahme der Fundhäufigkeit im Grundwasser.

Die sogenannten **„nicht relevanten Metaboliten“** (nrM) sind an rund 41 % der Grundwässer aus Messstellen des Landesgrundwassermessnetzes zu finden. Dies sind deutlich mehr Positivbefunde als bei der letzten Berichterstellung 2017. Sie sind also sehr viel häufiger im Grundwasser nachzuweisen als die klassischen PSM-Wirkstoffe.

In Grundwässern aus 17 Messstellen wurde der Gesundheitliche Orientierungswert (GOW) von 3 µg/l für Desphenyl-Chloridazon überschritten. Metolachlorsulfonsäure und Metolachlorcarbonsäure überschritten jeweils in zwei Grundwässern den GOW von 3 µg/l. N,N-Dimethylsulfamid (DMS) überschritt in einer Probe den GOW von 1 µg/l.

Hinter dieser wenig beachteten Stoffgruppe mit der Begrifflichkeit „nicht relevant“ verbergen sich oft umweltkritische Eigenschaften. Viele der Stoffe sind mobil und versickern leicht in das Grundwasser. Sie haben oft persistente Eigenschaften, können kaum aus dem Wasser entfernt werden und so auch ins Trinkwasser gelangen.

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) sind die am häufigsten nachgewiesenen organischen Spurenstoffe im Grundwasser. Sie wurden im Jahr 2021 in rund 50 % der untersuchten Grundwasserproben nachgewiesen. Das sind 8 % mehr als bei der Erhebung für den letzten Grundwasserbeschaffenheitsbericht 2017. Aufgrund ihrer vielfältigen Verwendungen existieren verschiedenste Eintragspfade in die Umwelt. Die perfluorierten Vertreter der Stoffgruppe sind in der Umwelt außerordentlich stabil. Sie werden praktisch nicht abgebaut. Deshalb lassen sie sich mittlerweile in Spuren überall in der Umwelt (ubiquitär) nachweisen.

PFAS sind wegen der Verbreitung in der aquatischen Umwelt sowie der zum Teil bestehenden toxikologischen Relevanz von besonderer Bedeutung. Die neue EU-Trinkwasserrichtlinie ist nach ihrer Veröffentlichung im Dezember 2020 am 12. Januar 2021 in Kraft getreten. Aufgrund der zweijährigen Übergangsfrist musste in Deutschland bis spätestens zum 12. Januar 2023 eine neue Trinkwasserverordnung (TrinkwV) in Kraft gesetzt werden, um die seit 2021 geltende Fassung der TrinkwV abzulösen. Für die trinkwasserhygienisch und toxikologisch relevante Gruppe der PFAS wurden zwei Summengrenzwerte in die neue EU-Trinkwasserrichtlinie aufgenommen. Hinsichtlich der neuen Bewertungen und Beurteilungskriterien ist eine weitere kontinuierliche Untersuchung im Rohwasser unabdingbar.

Anorganische Wasserinhaltsstoffe im Grundwasser sind überwiegend geogener Herkunft. Die Häufigkeit von erhöhten Konzentrationen ist daher eng an die Hydrogeologischen Teilräume und deren Gesteinsarten gebunden. Darüber hinaus wird das Vorhandensein von anorganischen Spurenstoffen maßgeblich von den vorliegenden Bedingungen (z. B. pH-Wert, Redoxpotenzial) im Grundwasser beein-

flusst. Mineralische Dünger, Wirtschaftsdünger und Sekundärrohstoffdünger führen zu einem Eintrag von anorganischen Spurenstoffen in den Boden. Punktuelle Quellen für anorganische Spurenstoffe sind Mülldeponien, Kläranlagen, Klärschlamm und Verbrennungsanlagen, lineare Quellen Verkehrswege.

Arzneimittelwirkstoffe wie Carbamazepin, Clofibrinsäure und Diclofenac werden jährlich in einem Monitoringprogramm des Landesgrundwasserdienstmessnetzes untersucht. Die Analysenergebnisse dieser Indikatorparameter weisen im Messzeitraum 2017–2022 in rd. 1–3 % der untersuchten Fälle Ergebnisse oberhalb der Bestimmungsgrenze aus. Das in Sondermessprogrammen untersuchte Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure ist durch eine Fundhäufigkeit von 3 % und von Konzentrationen bis zu 2,7 µg/l aufgefallen. Die meisten dieser Nachweise finden sich in Südhessen (Hessisches Ried) in der Nähe belasteter Vorfluter. Da viele Arzneimittelrückstände aufgrund ihrer Eigenschaften schwer abbaubar sind und daher in den Kläranlagen (ohne vierte Reinigungsstufe) kaum herausgefiltert bzw. abgebaut werden können, ist in Zukunft ohne Nachrüsten der Kläranlagen nicht mit weiter sinkenden Konzentrationen zu rechnen. Darüber hinaus fehlen für viele dieser Substanzen verbindliche und toxikologisch begründete Grenzwerte.

Bei den **bakteriologischen Parametern** waren 98 % der Brunnenwässer bezüglich E. Coli unauffällig. Bei 91 % der untersuchten Wässer konnten zum Untersuchungszeitpunkt keine coliformen Bakterien nachgewiesen werden. Da Quellen in häufig von oberflächennahem Grundwasser gespeist werden, wurden Bakterien dort erwartungsgemäß in größeren Anzahlen nachgewiesen als bei Grundwässern aus Brunnen. Über den beobachteten Zeitraum konnte kein steigender oder fallender Trend festgestellt werden. Ein Auftreten dieser Keime ist in der Regel an bestimmte Ereignisse gebunden, wie z. B. Überschwemmungen nach stärkeren Regenfällen sowie auch an bestimmte Gebiete, in denen das Trinkwasser aus oberflächennahen Grundwasserleitern gewonnen wird.

Südhessen, insbesondere das Hessische Ried und der Rheingau, steht durch eine Häufigkeit von nachweisbaren Stoffe (z. B. Ammonium, Nitrat, Arzneimittelrückstände, nicht relevante Metabolite) weiterhin im Fokus. Die hohe Bevölkerungsdichte, intensive landwirtschaftliche Nutzungen, ausgebaute Infrastrukturen und industrielle Aktivitäten stellen hohe Ansprüche an diese Regionen. Gleichfalls besteht in Teilbereichen ein hohes Gefährdungspotenzial für das Grundwasser aufgrund von z. B. gering mächtigen Deckschichten, geringen Grundwasserflurabständen und schlechtem Sorptionsvermögen der im Hessischen Ried weit verbreiteten sandigen Böden, die eine Infiltration abwasserbelasteter Vorfluter begünstigen.

Hohe Verweilzeiten, schlechte Abbaubarkeit, geringe Sorptionsneigung von Stoffen im Grundwasserleiter (inklusive der Grundwasserüberdeckung) sind die Ursachen für viele Grundwasserbelastungen, obwohl deren ursprünglicher Eintrag bereits viele Jahre zurückliegt. Dies zeigt sich insbesondere für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe, Nitrat und Dikegulac. Gleichermaßen bedeutet dies, dass Maßnahmen zur Minderung von Stoffeinträgen in das Grundwasser lange Zeiträume benötigen bis die Erfolge messbar sind. Dieser Umstand erfordert daher ein frühzeitiges Erkennen von aktuellen Stoffbelastungen, wie dies z. B. bei einigen Pflanzenschutzmittelwirkstoffen und Arzneimittelrückständen der Fall ist. Ein modernes, den aktuellen Erfordernissen **angepasstes Messnetz**, ist daher die Grundvoraussetzung für das Ergreifen gezielter Maßnahmen zum **Schutz des Grundwassers**.

10 Literaturverzeichnis

ANDERLE, H.-J. (1998): Taunus. – In: KI RNBAUER, T. (Hrsg.): Geologie und hydrothermale Mineralisationen im rechtsrheinischen Schiefergebirge. – Jb. nass. Ver. Nat.-Kde., Sonderbd. 1: 26–33; Wiesbaden.

ANDERLE, H.-J. (2012): Der alte Untergrund Wiesbadens. – In: Streifzüge durch die Natur von Wiesbaden und Umgebung. – Jb. nass. Ver. Nat.-Kde., Sonderbd. 2, 2. Aufl.: 1–9; Wiesbaden.

ANDRULEIT, H., ELSNER, H., HOMBERG-HEUMANN, D., HUY, D., MESSNER, J., PEIN, M., SCHAUER, M., SCHMIDT, S, SCHMITZ, M., SZURLIES, M., WEHENPOHL, B. & WILKEN, H. (2017): Deutschland – Rohstoffsituation 2016. – BGR, Hannover.

AVV GeA (2022): Ausführungsverordnung zur Düngeverordnung vom 16. Dezember 2020. – GVBl. S. 964, die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 21. November 2022 (GVBl. Hessen S. 646) geändert worden ist.

BACH et al. (2021) Nicht-agrarbedingte im Vergleich zu den agrarbedingten Einflussfaktoren auf die Nitratbelastung von Grundwasserkörpern in Hessen. Wissenschaftliche Studie über nichtagrarbedingte im Vergleich zu agrarbedingten Einflussfaktoren auf die Nitratbelastung von Grundwasser. In: Wasser und Abfall Heft 11/2021.

BÁRDOSSY, A., GIESE, H., GRIMM-STRELE, J. & BARUFKE, K.-P. (2003): SIMIK+ – GIS- implementierte Interpolation von Grundwasserparametern mit Hilfe von Landnutzungs- und Geologiedaten. – Hydrologie u. Wasserbewirtschaftung., **47**, (1): 13–20; Koblenz.

BAYSTMUGV – Bayerisches Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz; HMULV – Hessisches Ministerium für Umwelt, ländlichen Raum und Verbraucherschutz & TMLNU – Thüringer Ministerium für Landwirtschaft, Naturschutz und Umwelt (2008): Erster integrierter Umweltbericht für das länderübergreifende UNESCO-Biosphärenreservat Rhön. - http://biosphaerenreservat-rhoen.de/_umweltbericht/html/inhalt.htm

BEIER, M. (2008): Urbane Beeinflussung des Grundwassers: Stoffemissionen und -immissionen am Beispiel Darmstadts. – Diss., TU Darmstadt.

BERGER, C., FALK, C., HETZEL, F., PINNEKAMP, J., RODER, S. & RUPPELT, J. (2016): Zustand der Kanalisation in Deutschland – Ergebnisse der DWA-Umfrage 2015. – 11 S.; Hennef (Dt. Vereinigung Wasserwirtsch., Abwasser u. Abfall).

BERGMANN, A., FOHRMANN, R. & WEBER, F.-A. (2011): Zusammenstellung von Monitoringdaten zu Umweltkonzentrationen von Arzneimitteln. – Texte Umweltb.-Amt, **66/2011**: V, 99 S.; Dessau-Roßlau.

BfR – Bundesinstitut für Risikobewertung (2014): Bewertung von Süßstoffen, Information des BfR vom 21. August 2003. http://www.bfr.bund.de/cm/208/bewertung_von_suessstoffen.pdf. Zugriff Oktober 2017

BfR – Bundesinstitut für Risikobewertung (2019): Stellungnahme Nr. 012/2019 des BfR vom 9. April 2019.

BIO Intelligence Service (2013): Study on the environmental risks of medicinal products – Final report prepared for Executive Agency for Health and Consumers. https://ec.europa.eu/health/sites/health/files/files/environment/study_environment.pdf

BIRKE, M., RAUCH, U., RASCHKA, H., WEHNER, H., KRINGEL, R., GÄBLER, A.-E., KRIETE, C., SIEWERS, U. & KANTOR, W.: (2006): Geochemischer Atlas von Deutschland. Verteilung anorganischer und organischer Parameter in Oberflächengewässern und Bachsedimenten. – BGR, Hannover, Berlin.

BLUME, H.-P. (Hrsg.) (2004): Handbuch des Bodenschutzes. – 3. Aufl: XX, 913 S.; Landsberg am Lech (Ecomed).

BLV – Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (2017): Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland. https://www.bvl.bund.de/DE/04_Pflanzenschutzmittel/01_Aufgaben/02_ZulassungPSM/03_PSMInlandsabsatzExport/psm_PSMInlandsabsatzExport_node.html

BMG – Bundesministerium für Gesundheit & UBA – Umweltbundesamt (2013): Leitlinien zum Vollzug der §§ 9 und 10 der Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2001). https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/wasser/pdf/Leitlinien.pdf

BMUB – Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit & BMEL – Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (2016): Nitratbericht 2016. – 137 S.; Bonn.

Buerge, I.J., Buser, H-R., Kahle, M., Mueller, M.D., & Poiger, T. (2009): Ubiquitous Occurrence of the Artificial Sweetener Acesulfame in the Aquatic Environment: An Ideal Chemical Marker of Domestic Waste- water in Groundwater, Environmental Science & Technology, Vol. 43, 2009, 4381–4385.

Buerge, I.J., Keller, M., Buser, H.-R., Müller, M.D. & Poiger, T. (2011): Saccharin and Other Artificial Sweeteners in Soils: Estimated Inputs from Agriculture and Households, Degradation, and Leaching to Groundwater. – Environm. Sci. & Technol., **45**: 615–621; Washington, D.C..

Copenhaver, E.D. & Wilkinson, B.K. (1979): Movement of hazardous substances in soil, Vol. 2: Pesticides. – 229 S.; Washington, D.C. (U.S. Gov. Print Off).

Czysz, W. (1995): Die Wiesbadener heißen Quellen von der Eiszeit bis zur Gegenwart, Teil 1: Geologie – Archäologie – Geschichte. – Jb. nass. Ver. Nat.-Kde., **116**: 5–39; Wiesbaden.

DA-GR (1987): Durchführungsanweisung zur Grundwasserrichtlinie, Teil 1 – Grundwasserstand, 1982 vom 2. März 1987. – St.Anz. Hessen 9/1987 S.501–503.

Deutscher Bundestag (2016): Gesetz zur Änderung wasser- und naturschutzrechtlicher Vorschriften zur Untersagung und Risikominimierung bei den Verfahren der Fracking-Technologie vom 4. August 2016. – BGBl. I: 1972–1975; Bonn.

DHV & DTV (2016): Begriffsbestimmungen / Qualitätsstandards für Heilbäder und Kurorte, Luftkurorte, Erholungsorte - einschließlich der Prädikatisierungsvoraussetzungen - sowie für Heilbrunnen und Heilquellen. – Deutscher Heilbäderverband e.V., Deutscher Tourismusverband e.V., 12. Aufl.; Bad Nauheim. [https://www.deutscher-heilbaederverband.de/fileadmin/user_upload/themen/PDF-Dateien/begriffsbestimmungen/begriffsbestimmungen-auflage-12-stand-21-10-2016.pdf; Stand 23.08.2022]

Diederich, G., Finkenwirth, A. Hölting, B., Kaufmann, E., Rambow, D., Scharpff, H.-J., Stengel-Rutkowski, W. & Wiegand, K. (1992): Hydrogeologisches Kartenwerk Hessen 1:300 000. – Geol. Abh. Hessen, 95: 83 S.; Wiesbaden.

Dieter, H.H., Götz, K., Kümmerer, K., Rechenberg, B. & Keil, F. (2010): Handlungsmöglichkeiten zur Minderung des Eintrags von Humanarzneimitteln und ihren Rückständen in das Roh- und Trinkwasser, Statusbeschreibung und Empfehlungen aus einem Fachgespräch, das Umweltbundesamt (UBA) und Institut für sozial-ökologische Forschung (ISOE) am 21./22. Januar 2010 in Berlin https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/4024.pdf

DIN 4049-3 (Okt. 1994): Hydrologie - Teil 3: Begriffe zur quantitativen Hydrologie; Berlin (Beuth).

Dörhöfer, G., Kunkel, R., Tetzlaff, B. & Wendland, F. (2001): Der natürliche Grundwasserhaushalt in Niedersachsen. – Arbeitsh. Wasser, **1**: 109–167; Hannover.

DüV (2017): Verordnung über die Anwendung von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln nach den Grundsätzen der guten fachlichen Praxis beim Düngen (Düngeverordnung – DüV) vom 26.05.2017. – BGBl. I: 1305–1348, die zuletzt durch Artikel 97 des Gesetzes vom 10. August 2021 (BGBl. I S. 3436) geändert worden ist.

DVWK (1993): Aussagekraft von Gewässergüteparametern in Fließgewässern - Teil I: Allgemeine Kenngrößen, Nährstoffe, Spurenstoffe und anorganische Schadstoffe, biologische Kenngrößen.- DVWK-Merkblätter, H. 227, Hamburg u. Berlin, 53 S.

DVGW– Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V. (2017): Wasserwirtschaft 2017 – BDEW und DVGW diskutieren wichtige Weichenstellungen in Brüssel. Presseinformation vom 4. Mai 2017. https://www.dvgw.de/der-dvgw/aktuelles/presse/presse-

informationen/dvgw-presseinformation-vom-04052017/

DVGW – Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. (2021): Richtlinien für Trinkwasserschutzgebiete, Teil 1: Schutzgebiete für Grundwasser. – DVGW-Regelwerk, Techn. Regel, Arbeitsbl. **W 101** (A): 27 S.; Bonn.

Ebermann, R. & Elmadfa, I. (2011): Lehrbuch Lebensmittelchemie und Ernährung. – XXVIII, 806 S.; Wien (Springer).

ERMES-Rhein (2018): Entwicklung der Ressource und Monitoring des Eintrags von Spurenstoffen in das Grundwasser des Oberrheingrabens. https://www.ermes-rhin.eu/DE/willkommen.html

Fauth, H., Hindel, R., Siewers, U. & Zinner, J. (1985): Geochemischer Atlas der Bundesrepublik Deutschland – Verteilung von Schwermetallen in Wässern und Bachsedimenten. – 79 S.; Hannover (B.-Anst. Geowiss. Rohstoffe).

Feller, C.; Fink M.; Laber, H., Maync, A., Paschold, P., Scharpf, H.C., Schlaghecken, J., Strohmeyer, K., Weier, U. & Ziegler, J. (2011): Düngung im Freilandgemüsebau. – Schr.-R. Leibniz-Institut Gemüse- u. Zierpflanzenbau (IGZ), **4,** 3. Aufl: 265 S.; Großbeeren. http://www.igzev.de/publikationen/IGZ_Duengung_im_Freilandgemuesebau.pdf

Fritsche, H.-G., Hemfler, M., Kämmerer, D., Leßmann, B., Mittelbach, G, Peters, A., Pöschl, W., Rumohr, S. & Schlösser-Kluger, I. (2003): Beschreibung der hydrogeologischen Teilräume von Hessen gemäß EU-Wasserrahmenrichtlinie (EU-WRRL). – Geol. Jb. Hessen, **130**: 5–19, Wiesbaden.

Fuchs, S., Scherer, U., Wander, R., Behrendt, H., Venohr, M., Opitz, D., Hillenbrand, T., Marscheider-Weidemann, F., Götz, T. (1999):Berechnung von Stoffeinträgen in die Fließgewässer Deutschlands mit dem Modell MONERIS. Nährstoffe, Schwermetalle und Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe. UBA Texte 45/2010. https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/461/publikationen/4017.pdf, abgerufen 15.11.2022.

Furtak, H. & Langguth, H. R. (1967): Zur hydrochemischen Kennzeichnung von Grundwässern und Grundwassertypen mittels Kennzahlen. – Mem. IAH-Congress, 1965, VII: 86–96; Hannover.

Galler, J. (1999): Lehrbuch Umweltschutz – Fakten, Kreisläufe, Maßnahmen: 137–144; Landsberg (ecomed).

Gebel, M., Halbfaß, S., Bürger, S., Kaiser, M., Grunewald, K. & Uhlig, M. (2010): Stoffbilanz – Modellerläuterung. – 63 S.; Dresen (Ges. angew. Landschaftsforsch.).

Geoviewer der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), erreichbar unter https://geoviewer.bgr.de/mapapps4/resources/apps/geoviewer/index.html?lang=de&tab=grundwasser&cover=grundwasserDE&layers=grundwasser_hgw_ags_wms,-grundwasser_huek250_ags

Greb, H. (2005): Arzneimittelbericht Südhessen 1996-2000. – 58 S. http://www.hlnug.de/fileadmin/dokumente/wasser/grundwasser/artikel/arzneimittelbericht.pdf

Grommelt, J. & Schönauer, S. (2001): Hormonaktive Substanzen im Wasser – Gefahr für Gewässer und Mensch: 4 u. 11 ff.; Berlin (BUND).

GrwV (2010): Verordnung zum Schutz des Grundwassers (Grundwasserschutzverordnung – GrwV) vom 9. November 2010. – BGBl. I: 1513–1518; Bonn.

Hemfler, M. & Steinmetz, S. (2006): Die Heilquellen von Bad Wildungen und Umgebung; Wiesbaden (Hess. L.-Amt Umwelt Geol.).

Hessenwasser (Hrsg.) (2016): Arzneimittelspuren im Wasserkreislauf – Wird die Pharmabranche zur Kasse gebeten? – Inside out, das Hessenwassermagazin, **Frühling 2016**: 16–19; Groß-Gerau/Dornheim. https://www.hessenwasser.de/fileadmin/user_upload/InsideOut_01_2016_online_DS.PDF

Hillenbrand, T., Marscheider-Weidemann, F., Heitmann, K. & Schaffrin, D. (2007): Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie. – Texte Umweltb.-Amt, **29/07**: 483 S.; Dessau. https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/3312.pdf

Hirsch, R. (1998): Antibiotika in der Umwelt. – In: Fachtagung „Arzneimittel in Gewässern Risiko für Mensch, Tier und Umwelt?“ – Umwelt-

planung, Arbeits- u. Umweltsch., 254: 29–35; Wiesbaden.

Hirsch, R., Ternes, T.A., Haberer, K. & Kratz, K.-L. (1999): Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. – Sci Total Environm. 225: 109–118; Amsterdam.

HLNUG – Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie (2019) – Jahresbericht des Hessischen Landesamtes für Naturschutz, Umwelt und Geologie 2019.

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

HLUG – Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (2015a): Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie in Hessen – Bewirtschaftungsplan 2009-2015; Wiesbaden (Hess. Min. Umwelt, Energie, Landwirtsch. Verbrauchersch.).

HLUG – Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (2015b): Quantifizierung des Nitratabbauvermögens in den Grundwasserkörpern des Hessischen Rieds und Lokalisierung von Risikogebieten; Wiesbaden (HLUG).

HMUELV – Hessisches Ministerium für Umwelt, Energie, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (2016): Waldzustandsbericht 2016. https://www.hessen.de/sites/default/files/media/hmuelv/wzbhessen2016_internet_150_0.pdf

HMUKLV – Hessisches Ministerium für Umwelt, Klimaschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (2018a): Spurenstoffstrategie Hessisches Ried 2018. https://umwelt.hessen.de/umwelt-natur/wasser/spurenstoffstrategie-hessisches-ried

HMUKLV – Hessisches Ministerium für Umwelt, Klimaschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (2018b): Beratungsleitfaden für eine betriebsspezifische, gewässerschutzorientierte Landbewirtschaftung in Hessen. – 1. Aufl.; Wiesbaden (HMUKLV).

Höll, K. (1986): Wasser – Untersuchung, Beurteilung, Aufbereitung, Chemie, Bakteriologie, Virologie, Biologie. – 7. Aufl.: XIX, 592 S.; Berlin (de Gruyter).

Hölting, B. & Coldewey, W.G. (2013): Hydrogeologie – Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie. – 8. Aufl.: XXXVII, 438 S.; Heidelberg (Spektrum Akad.-Verl.).

HSL – Hessisches Statistisches Landesamt (2016): Agrarstrukturerhebung 2016 https://statistik.hessen.de/sites/statistik.hessen.de/files/pmweb/pm1396_ASE_2016_Erste_Ergebnisse_PM_und_Grafiken.pdf (Zugriff August 2018)

KLIWA – Arbeitskreis KLIWA (Hrsg.) (2017): Entwicklung von Bodenwasserhaushalt und Grundwasserneubildung in Baden-Württemberg, Bayern, Rheinland-Pfalz und Hessen (1951 – 2015). – KLIWA-Ber., **21**: 102 S.; Karlsruhe. https://www.kliwa.de/_download/KLIWAHeft21.pdf

Knorr, C. & Schell, T.v. (1997): Mikrobieller Schadstoffabbau: Ein interdisziplinärer Ansatz. – XV, 466 S.; Braunschweig (Vieweg).

Kölle, W. (2017): Wasseranalysen – richtig beurteilt. – 4. Aufl.: XIV, 500 S.; Weinheim (Wiley-VCH).

Kunkel, R., Voigt, H.-J., Wendland, F. & Hannappel, S. (2004): Die natürliche, ubiquitär überprägte Grundwasserbeschaffenheit in Deutschland. – 204 S.; Jülich (Forsch.-Zentrum Jülich).

Langguth, H.-R. & Voigt, R. (2004): Hydrogeologische Methoden. – 2. Aufl.: XIV, 1005 S.; Berlin (Springer).

LAWA – Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (1982): Richtlinien für Beobachtung und Auswertung Teil 1 – Grundwasserstand 1982. https://www.lawa.de/documents/grundwasser_richtlinien_beobachtung_auswertung_teil_1_grundwasserstand_1982_1552306578.pdf

LAWA – Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (1987): Richtlinien für Beobachtung und Auswertung Teil 2 – Grundwassertemperatur 1987. https://www.lawa.de/documents/grundwasser_richtlinien_boebachtung_auswertung_teil_2_grundwassertemperatur_1987_1552306554.pdf

LAWA – Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (1993): Richtlinien für Beobachtung und Auswertung Teil 3 – Grundwasserbeschaffenheit 1993. https://www.lawa.de/documents/grundwasser_richtlinien_beobachtung_auswertung_teil_3_grundwasserbeschaffenheit_1993_1552306535.pdf

LAWA – Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (1995): Richtlinien für Beobachtung und Auswertung Teil 4 – Quellen 1995. https://www.lawa.de/documents/grundwasser_richtlinien_beobachtung_auswertung_teil_4_quellen_1552306473.pdf

LAWA – Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (1998): Richtlinien für Heilquellenschutzgebiete. – 27 S.; Berlin (Kulturbuch-Verl.).

LAWA – Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (2010): Bericht zur „Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel". – 32 S.; Berlin (Kulturbuch-Verl.).

LAWA – Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (2017): Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser – Aktualisierte und überarbeitete Fassung 2016. – 28 S.; Stuttgart (Kulturbuch-Verl.).

LFU – Landesanstalt für Umweltschutz (2001): Atlas des Grundwasserzustandes in Baden-Württemberg. - 124 S.; Karlsruhe (LFU).

Loges, A., Wagner, T., Kirnbauer, T., Göb, S., Bau, M., Berner, Z. & Markl, G. (2012): Source and origin of active and fossil thermal spring systems, northern Upper Rhine Graben, Germany. – Applied Geochemistry, 27: 1153–1169, 13 Abb., 3 Tab.; Amsterdam.

LUBW – Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (2014): Spurenstoffinventar der Fließgewässer in Baden-Württemberg, Ergebnisse der Beprobung von Fließgewässern und Kläranlagen 2012/2013. https://www4.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/243039/

Ludwig, F. & Berthold, G. (2010): Uran in hessischen Grund-und Rohwässern – Abschlussbericht. – 25 S.; Wiesbaden (HLUG).

Ludwig, G. (1961): Vorkommen und Genese uranhaltiger Horizonte im Mittleren Buntsandstein des Werra-Leine-Gebietes. – Geol. Jb., 78: 661–692, Hannover.

Mattheß, G. (1994): Lehrbuch der Hydrogeologie, Bd. 2: Die Beschaffenheit des Grundwassers. – 3. Aufl.: X, 499 S., Berlin (Borntraeger).

Mawhinney, D.B., Young, R.B., Vanderford, B.J., Borch, T. & Snyder, S.A. (2011): Artificial Sweetener Sucralose in U.S. Drinking Water Systems. – Environm. Sci. & Technol., 45: 8716–8722; Washington, D.C.

Merian, E. (Hrsg.) (1991): Metals and their Compounds in the environment – Occurrence, Analysis and biological Relevance. – XXIII, 1438 S.; Weinheim (VCH).

Michels, F. (1961): Zur Geologie der Wiesbadener Mineralquellen. – Z. dt. geol. Ges., **113**: 117, Hannover.

Michels, F. (1966): Die Wiesbadener Mineralquellen. – Jb. nass. Ver. Nat.-Kde., **98**: 17–54; Wiesbaden.

Min/TafelWV (1984): Verordnung über natürliches Mineralwasser, Quellwasser und Tafelwasser (Mineral- und Tafelwasser-Verordnung) vom 1. August 1984. BGBl. I: 1036–1045; Bonn.

Moore, I. D., Gessler, P. E., Nielsen, G. A. & Peterson, G. A. (1993): Soil Attribute Prediction Using Terrain Analysis. – Soil Science Society of America Journal, 57 (2): 443–452.

Ott, C. (2023): PFAS in hessischen Gewässern, Vergleichende Auswertung der Messergebnisse aus Fließgewässern und dem Grundwasser, Masterthesis an der Universität Koblenz-Landau.

Pohling, R. (2015): Chemische Reaktionen in der Wasseranalyse – Kap. 13.1: Chrom, Vorkommen und Bedeutung: 99; Heidelberg (Springer)

Prasuhn, V. (2006): Erfassung der PO_4-Austräge für die Ökobilanzierung. – 20 S.; Reckenholz (Agroscope).

Richtlinie (1991a): Richtlinie 91/414/EWG des Rates vom 15. Juli 1991 über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln.

Richtlinie (1991b): Richtlinie 91/676/EWG des Rates vom 12. Dezember 1991 ist der Schutz der Gewässer vor Verunreinigung durch Nitrate aus der Landwirtschaft (Nitratrichtlinie 1991).

Richtlinie (2000): Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (Wasserrahmenrichtline - WRRL).

Richtlinie (2006): Richtlinie 2006/118/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 12. Dezember 2006 zum Schutz des Grundwassers vor Verschmutzung und Verschlechterung.

Robakowski, H. (2000): Arzneimittelrückstände und endokrin wirkende Stoffe in der aquatischen Umwelt, Literaturrecherche; Karlsruhe (L-Anst. Umweltsch. Baden-Württemb.).

Römbke, J., Knacker, T. & Stahlschmidt-Allner, P. (1996): Umweltprobleme durch Arzneimittel, Texte Umweltb.-Amt, **60/96**: 352 S.; Berlin.

Rosenberg, F. & Sabel, K.-J. (1996): Hintergrundgehalte umweltrelevanter Schwermetalle in Gesteinen und oberflächennahem Untergrund Hessens – Übersichtskarte 1 : 300 000; Wiesbaden (Hess. L.-Amt Bodenforsch.).

Rote Liste (2018): Rote Liste – Arzneimittelverzeichnis für Deutschland (einschließlich EU-Zulassungen und bestimmter Medizinprodukte). 2000 S.; Frankfurt a.M. (Rote Liste Service GmbH).

Rückert, H. (2006): Pflanzenschutzmittelrückstände in hessischen Grund- und Rohwässern. –Fortbildungsveranstaltung Pflanzenschutzmittel in Grund- und Oberflächengewässern; Hess. Landesamt Umwelt u. Geologie, Wiesbaden. http://www.hlnug.de/start/wasser/grundwasser/berichte/pflanzenschutzmittel-in-grund-und-oberflaechengewaessern.html

Rückert, H. (2011): Grundwasserschutz in der behördlichen Praxis – Auswertungen und Meldewege zur Fundaufklärung von Grundwasserbelastungen. https://www.hlnug.de/fileadmin/dokumente/wasser/grundwasser/Auswertungen_und_Meldewege_zur_Fundaufklaerung_von_Grundwasserbelastungen.pdf

RUV (1991): Verordnung über die Untersuchung des Rohwassers von Wasserversorgungsanlagen (Rohwasseruntersuchungsverordnung – RUV) vom 19. Mai 1991. – GVBl. Hessen I, S. 200–206.

Scheffer, F. & Schachtschabel, P. (2017): Lehrbuch der Bodenkunde. – 17. Aufl., 749 S.; Stuttgart (Enke).

Scheurer, M., Brauch, H.-J. & Lange, F.T. (2009): Die süße Seite der Wasseranalytik – HPLC-ESI-MS/MS-Bestimmung von Süßstoff-Spuren aus Wasser. – GIT Labor-Fach-Z., 10/2009: 660–663; Darmstadt. http://www.tzw.de/pdf/abteilungen/analytik/pft_lange_git1009.pdf

Schindler, P. (2003): Beitrag im Rahmen des FLUGS-Seminars „Wasser – Reservoir des Lebens. Aktuelle Fragen zu Wasserversorgung und Hygiene“ (6. Oktober 2003, Nürnberg). http://www.helmholtz-muenchen.de/fileadmin/FLUGS/PDF/Themen/Umweltschutz/Faekalien.pdf (Zugriff 22.3.2013)

Schleyer, R. & Kerndorff, H. (1992): Die Grundwasserqualität westdeutscher Trinkwasserressourcen. – Weinheim (VCH).

Schramm, E. (1998): Arzneimittelrückstände in den Gewässern – Handlungs- und Forschungsanforderungen aus sozial-ökologischer Sicht. – In: Fachtagung „Arzneimittel in Gewässern Risiko für Mensch, Tier und Umwelt?“ – Umweltplanung, Arbeits- u. Umweltsch., **254**: 11–16; Wiesbaden.

Stuhrmann, M. (2000): Verbleib eingetragenen Stickstoffs entlang eines klimatischen Transektes durch Europa. – Bayreuther Forum Ökologie, **79**: IV, 154 S.; Bayreuth.

Stumpf, M., Ternes, T.A., Haberer, K., Seel, P. & Baumann, W. (1996): Nachweis von Arzneimittelrückständen in Kläranlagen und Fließgewässern. – Vom Wasser, **86**:. 291–303; Weinheim.

Tetzlaff, B. (2006): Die Phosphatbelastung großer Flusseinzugsgebiete aus diffusen und punktuellen Quellen. – Schr. Forsch.-Zemtrum Jülich, Reihe Umwelt, **65**: 287 S.; Jülich.

TrinkwV – Trinkwasserverordnung (2018): Trinkwasserverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 10. März 2016. – BGBl. I S. 459, die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 22. September 2021 (BGBl. I S. 4343) geändert worden ist.

UBA – Umweltbundesamt (2003): Bewertung der Anwesenheit teil- oder nicht bewertbarer Stoffe im Trinkwasser aus gesundheitlicher Sicht – Empfehlung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission beim Umweltbundesamt. – Bundesgesundheitsbl., Gesundheitsforsch., Gesundheitsschutz, **46** (3): 249–251; Berlin.

UBA – Umweltbundesamt (2009): Coliforme Bakterien im Trinkwasser – Empfehlung zur Risikoabschätzung und Maßnahmen bei systemischer Kontamination – Empfehlung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkom-

mission des Bundesministeriums für Gesundheit beim Umweltbundesamt. – Bundesgesundheitsbl., Gesundheitsforsch., Gesundheitsschutz, 52 (4): 474–482; Berlin. https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/377/dokumente/coliforme_bakterien.pdf

UBA – Umweltbundesamt (2011): Nasse Deposition saurer und säurebildender Regeninhaltsstoffe an den Stationen des Luftmessnetzes des Umweltbundesamtes. https://www.umweltbundesamt.de/daten/luft/nasse-deposition-saurer-saeurebildender#textpart-1, Zugriff am 24.09.2018.

UBA – Umweltbundesamt (2012a): Chemikalienpolitik und Schadstoffe, REACH, Arzneimittel (Letzte Änderung: 18.03.2015), http://www.umweltbundesamt.de/chemikalien/arzneimittel/index.htm, Zugriff am 24.05.2018.

UBA – Umweltbundesamt (2012b): Maßnahmen zur Minderung des Eintrags von Humanarzneimitteln und ihrer Rückstände in das Rohwasser zur Trinkwasseraufbereitung – Empfehlung des Umweltbundesamtes vom 30.08.2011 nach Anhörung der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit. – Bundesgesundheitsbl., Gesundheitsforsch., Gesundheitsschutz, **55** (1): 143–149; Berlin. https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/377/dokumente/massnahmen_humanarzneimittel.pdf

UBA – Umweltbundesamt (2012c): Wasser, Trinkwasser und Gewässerschutz, Trinkwasser, Mikrobiologie (Letzte Änderung: 22.08.2016), http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/trinkwasser/mikrobiologie.htm, Zugriff am 24.05.2018.

UBA – Umweltbundesamt (2016): Per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC). Umweltbundesamt. https://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/chemikalien-reach/stoffgruppen/per-polyfluorierte-chemikalien-pfc

UBA – Umweltbundesamt (2017): Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) für nicht relevante Metaboliten (nrM) von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln (PSM) https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/gowpsm20170111.pdf

UBA – Umweltbundesamt (2018a): Liste der nach GOW bewerteten Stoffe UBA Stand: Febr. 2018. https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/liste_der_nach_gow_bewerteten_stoffe_201802.pdf

UBA – Umweltbundesamt (2018b): Emissionsentwicklung 1990–2015 für Schwermetalle. https://www.umweltbundesamt.de/daten/luft/luftschadstoff-emissionen-in-deutschland

UBA – Umweltbundesamt (2018c): Besorgniserregende Eigenschaften von PFC; https://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/chemikalien-reach/stoffe-ihre-eigenschaften/stoffgruppen/per-polyfluorierte-chemikalien-pfc/besorgniserregende-eigenschaften-von-pfc

UBA – Umweltbundesamt & BFR – Bundesinstitut für Risikobewertung (2017): Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) für nicht relevante Metaboliten (nrM) von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln (PSM) – Fortschreibungsstand: Januar 2017. https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/gowpsm20170111.pdf

UBA – Umweltbundesamt (2020a): Einträge von Nähr- und Schadstoffen in die Oberflächengewässer. Umweltbundesamt. https://www.umweltbundesamt.de/daten/wasser/fliessgewaesser/eintraege-von-naehr-schadstoffen-in-die

UBA – Umweltbundesamt (2020b): PFAS – Gekommen um zu bleiben. Schwerpunkt: Magazin des Umweltbundesamtes 1/2020. https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/2546/publikationen/uba_sp_pfas_web_0.pdf

UBA – Umweltbundesamt (2022): https://www.umweltbundesamt.de/themen/boden-landwirtschaft/umweltbelastungen-der-landwirtschaft/lachgas-methan

UFORDAT – Umweltforschungsdatenbank http://www.umweltbundesamt.de/ufordat

Union, E. P. (2020). Richtlinie (EU) 2020/2184 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch. Europa.

UNTCH, D. (2015): Forschungsprojekt auf der Kläranlage – Kleinste Teile aus dem Wasser holen. https://www.op-online.de/region/langen/forschungsprojekt-klaeranlage-langen-5475792.html, Zugriff 26.09.2017

VDLUFA (2015): Positionspapier des Verbands Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten. Phosphordüngung nach Bodenuntersuchung – Anpassung der Richtwerte für die Gehaltsklassen ist geboten und notwendig. Erreichbar unter: https://vdlufa2.kdprojekte.de/wp-content/uploads/2021/05/2015_Phosphorduengung-nach-Bodenuntersuchung.pdf abgerufen 15.11.2022.

VDLUFA (2018): Standpunkt des Verbands Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten. Phosphordüngung nach Bodenuntersuchung und Pflanzenbedarf. Erreichbar unter: https://vdlufa2.kdprojekte.de/wp-content/uploads/2021/05/2018_Standpunkt_P-Duengung.pdf abgerufen 15.11.2022.

VERLOOP, J., OENEMA, J., BURGERS, S.L.G., AARTS, H.F.M. & VAN KEULEN, H. (2010): P-equilibrium fertilization in an intensive dairy farming system: effects on soil-P status, crop yield and P leaching. – Nutrient Cycling in Agroecosystems, 87: 369–382; Dordrecht.

Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 des europäischen Parlaments und des Rates vom 21. Oktober 2009 über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln und zur Aufhebung der Richtlinien 79/117/EWG und 91/414/EWG des Rates.

VV-RUV (1995): Neufassung der Verwaltungsvorschrift zur Durchführung der Rohwasseruntersuchungsverordnung (VV-RUV, St.Anz. Hessen, 48/1995, S. 3833–3837).

WENDLAND, F. & KUNKEL, R. (1999): Das Nitratabbauvermögen im Grundwasser des Elbeeinzugsgebietes. – Schr. Forsch.-Zenrum Jülich, Reihe Umwelt, **13**: 166 S; Jülich.

WHG (2009): Gesetz zur Neuregelung des Wasserrechts, vom 31. Juli 2009, Art. 1: Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (Wasserhaushaltsgesetz – WHG) (BGBl. I, S. 2585–2615), das zuletzt durch Artikel 6 Änderung des Wasserhaushaltsgesetzes vom 21. Januar 2013 (BGBl. I, S. 98–99) geändert worden ist.

WISCHER, R., BARTZ, J., PLUTA, H.-J. & ROSKOSCH, A. (2012): Klärschlamm – Problem oder Potenzial? – Vom Wasser, 110 (4): 126–130; Weinheim.

WISCHMEIER-BAYER, M. & BAYER, E. (1995): Schadstoffe im Wasser? Bd. 2: Schwermetalle und weitere Einzelparameter. – 191 S.; Frankfurt a.M. (VAS-Verl.).

WRMG (2007): Gesetz über die Umweltverträglichkeit von Wasch- und Reinigungsmitteln (Wasch- und Reinigungsmittelgesetz – WRMG) vom 29. April 2007. – BGBl. I: 600–603; Bonn.

11 Abkürzungsverzeichnis

BG	Bestimmungsgrenze
BVL	Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.
DWD	Deutscher Wetterdienst
DüV	Düngeverordnung
EUA	Europäische Umwelt Agentur
FIS	Fachinformationssystem
GFS	Geringfügigkeitsschwellenwert
GOW	Gesundheitlicher Orientierungswert
GruSchu	Fachinformationssystem Grund- und Trinkwasserschutz Hessen
GruWaH	Grundwasserdatenbank Hessen
GrwV	Grundwasserverordnung
HAMR	Humanarzneimittelrückstände
HLUG	Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (Name bis 2015)
HLNUG	Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie (Name seit 2016)
HMUELV	Hessisches Ministerium für Umwelt, Energie, Landwirtschaft und Verbraucherschutz
LAWA	Länderarbeitsgemeinschaft Wasser und Abwasser
LGD	Landesgrundwasserdienst
LHL	Landesbetrieb Hessisches Landeslabor
N_{min}	in mineralisierter bzw. Nitratform vorliegender Stickstoff
nrM	nicht relevante Metaboliten
PFAS	Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen
PFC	Per- und polyfluorierte Chemikalien
PSM	Pflanzenschutzmittel/Pflanzenschutzmittelwirkstoffe
RUV	Rohwasseruntersuchungsverordnung
SGD	Staatliche Geologische Dienste
TrinkwV	Trinkwasserverordnung
UBA	Umweltbundesamt
WHG	Wasserhaushaltsgesetz
WRRL	EG–Wasserrahmenrichtlinie

HLNUG

Hessisches Landesamt für
Naturschutz, Umwelt und Geologie

Für eine lebenswerte Zukunft

www.hlnug.de