

3

UNTERSUCHUNGEN ZUM VERHALTEN AKTUELL RELEVANTER STOFFE BEI DER UFERFILTRATION

***Dipl.-Ing. Michael Fleig und
Dr. Marco Scheurer***

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser

3.1 Einleitung

Das Verhalten einiger ausgewählter Spurenstoffe bei der Uferfiltration wurde in Zusammenarbeit mit verschiedenen ARW-Mitgliedsunternehmen im zweiten Halbjahr 2020 über sechs Monate hinweg an den jeweiligen Standorten untersucht. Die Probennahme erfolgte zeitgleich mit den regulären Probennahmen des ARW-Untersuchungsprogramms, um den Aufwand für die beteiligten Mitglieder klein zu halten. Die Proben wurden im Rahmen der regelmäßigen ARW-Tour eingesammelt und anschließend am TZW analysiert. An den Untersuchungen beteiligten sich insgesamt neun Mitgliedswerke am Rhein und eines an der Sieg. Neben den insgesamt 12 Uferfiltrat-Messstellen wurden zeitgleich die entsprechenden Proben des Fließgewässers untersucht.

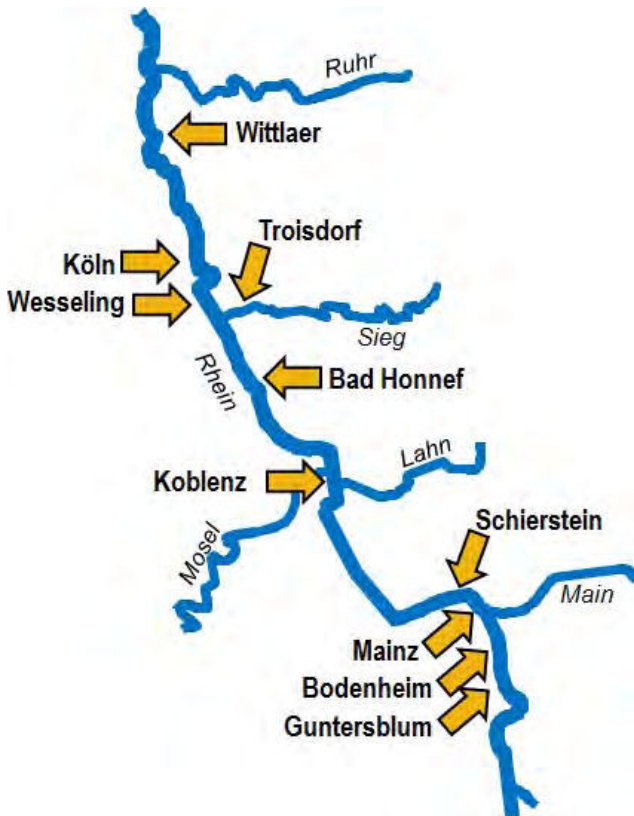


Bild 3.1: Lage der Untersuchungsstellen im ARW-Gebiet

Ausgewählt wurden Verbindungen, die im Jahr 2019 Befunde oberhalb 0,1 µg/L zeigten und somit die Anforderungen des ERM nicht erfüllten. Verbindungen, bei denen bereits ausreichend Wissen über ihr Verhalten bei der Uferfiltration vorliegt, wurden nicht berücksichtigt. Somit verblieb eine Liste mit 18 Verbindungen ergänzt um 3 sich aktuell in der Diskussion befindliche Parameter: 1H-1,2,4-Triazol, 1,3-Dioxolan und 1,3,5-Trioxan. Die untersuchten Einzelstoffe sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Für alle untersuchten Stoffe gilt ein ERM-Zielwert von 0,1 µg/L mit Ausnahme von Amidosulfonat, das mit einem ERM-Zielwert von 1 µg/L belegt ist.

Tabelle 3.1: Parameter des ARW-Uferfiltratprojekts mit Maximalkonzentration im Rhein (ARW-Untersuchungsprogramm 2019).
n. a. = nicht analysiert.

Stoffname	Verwendung/Herkunft	Maximalwert Rhein 2019
1,3-Dioxolan	Industriechemikalie	n. a.
1,3,5-Trioxan	Industriechemikalie	n. a.
1,4-Dioxan	Industriechemikalie	2,8 µg/L
10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin	Pharmaka-Metabolit	0,31 µg/L
1H-1,2,4-Triazol	Industriechemikalie, Nitrifikationshemmer	0,43 µg/L (2020)
Amidosulfonat	Industriechemikalie, Abbauprodukt von künstlichen Süßstoffen	120 µg/L
Atenololsäure	Pharmaka-Metabolit	0,18 µg/L
Candesartan	Pharmaka-Wirkstoff	0,31 µg/L
Dicyandiamid	Industriechemikalie, Nitrifikationshemmer	3,2 µg/L
Gabapentin	Pharmaka-Wirkstoff	0,35 µg/L
Hydrochlorothiazid	Pharmaka-Wirkstoff	0,17 µg/L
Lamotrigin	Pharmaka-Wirkstoff	0,17 µg/L
Melamin	Industriechemikalie	5,4 µg/L
o-Desmethylenlafaxin	Pharmaka-Metabolit	0,14 µg/L
Oxazepam	Pharmaka-Wirkstoff	0,42 µg/L
Oxipurinol	Pharmaka-Wirkstoff	2,6 µg/L
Pyrazol	Industriechemikalie	0,61 µg/L
Sitagliptin	Pharmaka-Wirkstoff	0,27 µg/L
Trifluoracetat	Industriechemikalie, Abbauprodukt von Pflanzenschutzmitteln, Pharmaka und Kältemitteln	2,2 µg/L
Valsartan	Pharmaka-Wirkstoff	0,29 µg/L
Valsartansäure	Pharmaka-Metabolit	0,45 µg/L

Die Hauptemissionen zweier hier gelisteter Stoffe – Pyrazol und Trifluoracetat – stammen aus Punktquellen bekannter Industriebetriebe, wiesen bei ihrer Entdeckung erhebliche Überschreitungen des ERM-Zielwertes auf und zeigen nach Interventionen der Wasserversorger, die Anpassungen in den Industriebetrieben nach sich zogen, insgesamt rückläufige Werte.

3.2 Charakterisierung der Uferfiltratstrecken

Zu allen Uferfiltrat-Strecken wurde von den beteiligten ARW-Mitgliedern eine Beschreibung und Charakterisierung erbeten (Tabelle 3.2). Auf Angaben zu Geologie, Fördermengen oder Lage- und Ausbaupläne wird verzichtet. Wesentliche Unterscheidungsmerkmale, die nachfolgend berücksichtigt werden, umfassen die Redoxmilieu-Verhältnisse sowie die Aufenthaltszeiten im Untergrund.

Tabelle 3.2: Charakteristika der untersuchten Uferfiltratstrecken (anonymisiert)

	Entfernung zum Ufer [m]	Entnahmetiefe (Bereich) [m u GOK]	Fließzeit Uferfiltrat [d]	Uferfiltrat-anteil [%]	Redox- bedingungen
UF01	50 m	13,8 - 20,8 m	unbekannt	unbekannt	aerob
UF02	ca. 520 m	-	50 d (Becken) 1 a (Rhein)	60 - 70 %	anoxisch/ an- aerob
UF03	40 m	11,6 - 15,6 m	ca. 53 d	> 95 %	aerob
UF04	78 m	13,7 m	10 d (7 - 12 d)	96%	anoxisch
UF05	25 m	7 - 11 m	ca. 25 d	80%	anaerob
UF06	-	13 m	2 d (1 - 4 d)	98%	anoxisch
UF07	ca. 200 m	-	> 50 d	90%	unbek.
UF08	150 m	14 m	7 d	70%	aerob
UF09	150 m	21 - 22 m	-	> 90 %	aerob
UF10	35 - 40 m	30 - 60 m	25 d (27 - >50 d)	88%	anaerob
UF11	50 m	3,7 - 10,7 m u. 13,7 - 26,7 m	unbekannt	unbekannt	aerob
UF12	77 m	-	ca. 50 d	> 80 %	aerob

3.3 Auswertung

Bei der Auswertung ist zu beachten, dass die Proben aus dem Fließgewässer nicht mit den zeitgleich entnommenen Proben im Uferfiltrat korrespondieren, da die Fließzeiten im Untergrund bei der Planung der Beprobung keine Berücksichtigung fanden. Gefördertes Uferfiltrat besteht zudem aus unterschiedlich hohen Anteilen landseitigen Grundwassers und weist unterschiedliche Transportzeiten auf. Die Stoffkonzentrationen im Fließgewässer unterliegen generell stärkeren Konzentrationsschwankungen als die von Uferfiltrat-Messstellen. Diesem Sachverhalt wurde durch die vergleichsweise lange, halbjährige Laufzeit des Projektes Rechnung getragen.

Aus den genannten Randbedingungen und Unterschieden heraus werden die Mittelwerte der sechs Messungen in den Mittelpunkt der nachfolgenden Betrachtungen gestellt. Hierbei werden Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze (BG) mit 50 % dieses Wertes berücksichtigt. Im Fall eines oberhalb der BG liegenden Mittelwertes wird dieser als Zahlenwert und andernfalls als '<BG' angegeben. Die Entfernungsleistung der Uferfiltration wird prozentual angegeben. Der Mittelwert des Uferfiltrates wird dabei auf den Mittelwert des Fließgewässers der nächstliegenden Fließgewässermessstelle bezogen. Lagen beide Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze erfolgt keine Angabe einer Reduktionsrate. Im Fall der Reduktion einer Belastung bis unter die Bestimmungsgrenze im Uferfiltrat erfolgt die Angabe einer mindestens erreichten Verminderung mit vorangestelltem '>'-Zeichen (nicht in Grafiken wiedergegeben). Rechnerisch negative Reduktionsraten werden nicht angegeben. In einem Fall lagen die Befunde im Uferfiltrat deutlich über denen im Fließgewässer. Hier ist von einem Einfluss des landseitigen Grundwassers auszugehen.

Zur Einordnung der Befunde wurde eine Klassifizierung der Ergebnisse anhand der mittleren Reduktionsraten vorgenommen. Verbindungen, die im Mittel aller Uferfiltrat-Strecken – unabhängig von deren Charakteristik – zu mehr als 75 % reduziert wurden, werden als sehr gut entfernbar betrachtet. Eine Reduktionsrate zwischen 50 % und < 75 % wurde als mäßig eingestuft, Verbindungen mit Reduktionsraten < 50 % als schlecht entfernbar.

3.4 Ergebnisse

Nachfolgend wird eine Übersicht zu den ermittelten Befunden gegeben. Die Übersichts-darstellung in Abbildung 3.2 ist nach dem Grad der mittleren Reduktion in absteigender Folge sortiert. Anzumerken ist, dass ein sich evtl. rechnerisch ergebendes „>“-Vorzeichen für die Darstellung entfernt wurde, so dass die reale Entfernungsleistung ggf. höher liegen kann.

Die Auswertung macht deutlich, dass für die ausgewählten 21 Verbindungen im Hinblick auf die Wirksamkeit der Uferfiltration jeweils große Unterschiede bestehen, die auf die variierenden Charakteristika untersuchten Uferfiltrat-Strecken zurückzuführen sind.

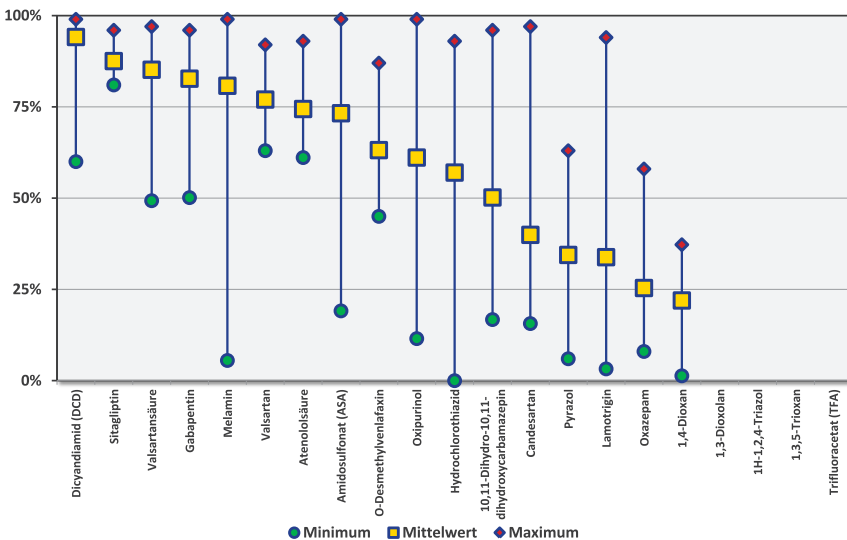


Bild 3.2: Einzelstoffbezogene Mittelwerte sowie Minimum und Maximum der ermittelten Reduktionsraten aller Uferfiltrat-Standorte

Zu den **gut entfernbaren Verbindungen** gehören alle Stoffe, für die eine mittlere Reduktionsrate > 75 % ermittelt wurde. Insgesamt können sechs der untersuchten 21 Verbindungen dieser Gruppe zugeordnet werden: **Dicyandiamid, Sitagliptin, Valsartan, Valsartansäure, Melamin und Gabapentin**. Bei Melamin sorgt der Wert einer Messstelle mit 6 % für einen extrem niedrigen Minimalwert. Das bei umweltrelevanten pH-Werten als Kation vorliegende Sitagliptin wird offenbar durchweg mit hohen Reduktionsraten entfernt.

Mittlere Reduktionsraten im Bereich von $> 50 \%$ bis $\leq 75 \%$ wurden für folgende fünf Verbindungen ermittelt: **Atenololsäure** (74 %), **Amidosulfonat** (74 %), **o-Desmethylvenlafaxin** (63 %), **Oxipurinol** (61 %) und **Hydrochlorothiazid** (57 %). Diese Stoffe sind somit mäßig entfernbar. Auffällig sind auch hier die jeweils relativ hohen Spannweiten über fast den gesamten Bereich, was den erheblichen Einfluss der lokalen Charakteristika der jeweiligen Uferfiltratstrecke deutlich macht.

Als **bei der Uferfiltration eher schlecht entfernbar** stellten sich die restlichen zehn Verbindungen mit einer mittleren Reduktionsrate $\leq 50\%$ heraus. Dies gilt für **10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin** (50 %), **Candesartan** (40 %), **Pyrazol** (34 %), **Lamotrigin** (34 %), **Oxazepam** (25 %) und **1,4-Dioxan** (22 %). Auch hier dürften die Unterschiede zwischen den einzelnen Messstellen auf lokale Gegebenheiten zurückzuführen sein.

Die Datenlage für 1,3,5-Trioxan, 1H-1,2,4-Triazol und 1,3-Dioxolan stellte sich in Anbetracht der nur sporadischen Positivbefunde im Hinblick auf eine vollständige Auswertung als nicht auskömmlich dar. Die ermittelten Befunde lassen aber für diese Stoffe insgesamt auf eine geringe Reduktionswirkung der Uferfiltration schließen.

Für Trifluoracetat (TFA) lagen durchweg Befunde oberhalb der BG vor. Dabei lagen die Konzentrationen im Uferfiltrat häufig über den Werten im Gewässer, sodass eine adäquate Bestimmung der Reduktionsrate nicht möglich war. Eine Erklärung für die Herkunft der zusätzlichen TFA-Mengen ist hier nicht ableitbar. TFA muss allerdings als bei der Uferfiltration nicht oder allenfalls nur wenig rückhaltbar eingestuft werden.

Die Uferfiltrat-Strecken entlang des Rheins zeigen deutliche Unterschiede in den Redoxmilieu-Verhältnissen. Die untersuchten Standorte zwischen Oberrhein-graben bis zum Binger Loch hin zeigen ein eher anoxisches/anaerobes Milieu. Die Standorte stromabwärts an Mittel- und Niederrhein weisen ein eher aerobes Milieu auf.

In Abbildung 3.3 sind deshalb die mittleren Reduktionsraten getrennt nach den Redoxmilieu-Verhältnissen dargestellt. Die Verbindungen sind dabei in der gleichen Reihenfolge wie in Abbildung 3.2 sortiert. Wo es möglich war wurden auch Einzelbefunde mit einbezogen. Die Reihenfolge zeigt grob die gleichen

Verhältnisse wie ohne diese Differenzierung. Die Reduktionsraten bei den aeroben Uferfiltrat-Standorten liegen für viele der untersuchten Einzelstoffe höher als bei den anaeroben/anoxischen Uferfiltrat-Standorten. Unter aeroben Bedingungen besser abbaubar sind beispielsweise Melamin ($\Delta = 32 \%$), Hydrochlorothiazid ($\Delta = 24 \%$), Pyrazol und o-Desmethylvenlafaxin (je $\Delta = 14 \%$) sowie Vasartan ($\Delta = 21 \%$) und Valsartansäure ($\Delta = 22 \%$).

Im anaeroben/anoxischen Umfeld war Amidosulfonat erheblich besser reduzierbar und erreichte eine Reduktion um ca. 90 %, während diese im aeroben Milieu bei lediglich etwa 50 % lag ($\Delta = 40 \%$). Für Candesartan ($\Delta = 13 \%$), Lamotrigin ($\Delta = 17 \%$) und Oxipurinol ($\Delta = 14 \%$) wurden im anaeroben Milieu nur geringfügig bessere Reduktionsraten ermittelt.

Für die Parameter 1H-1,2,4-Triazol und 1,3,5-Trioxan konnte aufgrund der eingeschränkten Datenlage hier keine vergleichende Aussage getroffen werden. Auf den besonderen Fall des TFA wurde bereits weiter oben eingegangen.

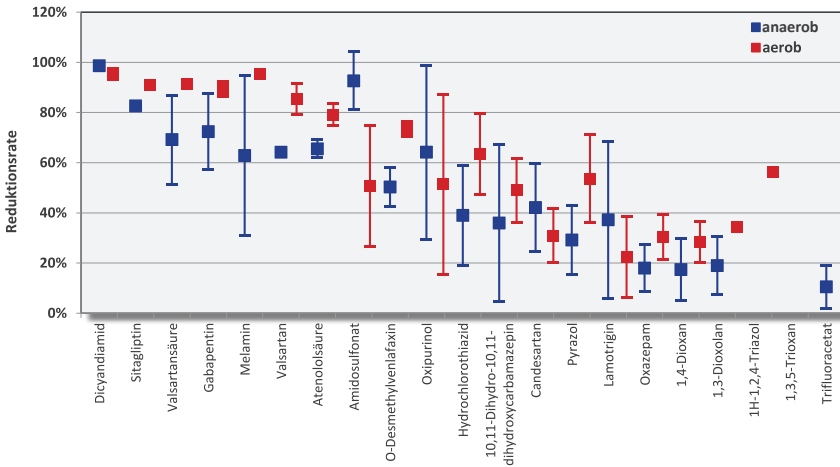


Bild 3.3: Reduktionsraten inkl. Standardabweichung der 21 untersuchten Verbindungen differenziert nach Art der Uferfiltrat-Strecke (aerob / anaerob)

Ein anderes wesentliches Unterscheidungsmerkmal ist die Aufenthaltszeit des infiltrierten Wassers im Untergrund bei der Bodenpassage. Diese liegt bei den untersuchten Standorten bei einem Zeitraum von minimal 2 Tagen bis hin zu mehr

als 50 Tagen. Eine Grenze für die Differenzierung wurde bei einer Aufenthaltszeit von 4 Wochen gezogen, so dass die beiden Gruppen ungefähr gleich groß waren (Abbildung 3.4). Zu beachten ist, dass z. T. ein Einfluss durch begleitende Grundwässer besteht und diese das Uferfiltrat und damit die errechneten Werte über Verdünnungseffekte beeinflussen können. Bei vielen Verbindungen zeigt sich bei längeren Fließzeiten eine geringfügig bessere Reduktion der Gehalte. Dieser Unterschied fällt für 10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin, Amidosulfonat, Candesartan und Lamotrigin am größten aus (alle > 15 %).

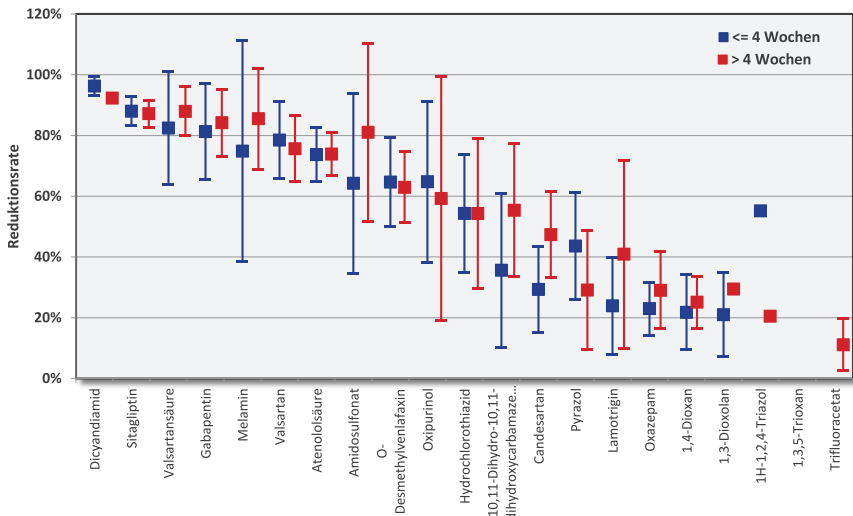


Bild 3.4: Reduktionsraten inkl. Standardabweichung der 21 untersuchten Verbindungen differenziert nach der Aufenthaltszeit in der Uferfiltratstrecke

Die übergreifende Bewertung zeigt, dass das Redoxmilieu grundsätzlich einen maßgeblicheren Einfluss auf die Wirksamkeit der Uferfiltration als die Aufenthaltszeit hat.

3.5 Zusammenfassung

Im 2. Halbjahr 2020 wurden an neun Standorten von ARW-Mitgliedern an insgesamt sechs Terminen insgesamt 21 Spurenstoffe auf ihr Verhalten bei der Uferfiltration untersucht. Die untersuchten Stoffe zeigen im Rhein in der Regel eine Überschreitung des ERM-Zielwertes.

Als gut entfernbar wurden Stoffe eingestuft für die über alle Messstellen gemittelt Reduktionsraten größer als 75 % nachgewiesen wurden. Hierzu gehören Dicyandiamid (94 %), Sitagliptin (88 %), Valsartansäure (85 %), Gabapentin (83 %), Melamin (81 %) und Valsartan (77 %).

Mittleren Reduktionsraten von > 50 % bis ≤ 75% ergaben sich für die fünf Verbindungen Atenololsäure (74 %), Amidosulfonat (74 %), o-Desmethylvenlafaxin (63 %), Oxipurinol (61 %) und Hydrochlorothiazid (57 %). Diese wurden als mäßig abbaubar eingestuft.

Mit Reduktionsraten ≤ 50 % werden die Verbindungen 10,11-Dihydro-10,11-dihydroxy-carbamazepin (50 %), Candesartan (40 %), Pyrazol (34 %), Lamotrigin (34 %), Oxazepam (25 %) und 1,4-Dioxan (22 %) als schlecht abbaubar eingestuft.

Für 1,4-Dioxan, 1,3,5-Trioxolan und 1H-1,2,4-Triazol konnten keine oder nur in Einzelfällen Aussagen getroffen werden.

Trifluoracetat wird im Gewässer mit ca. 1 µg/L nachgewiesen. In den Uferfiltraten liegen die Konzentrationen meist etwas höher. Inwieweit Bildungsprozesse aus PSM-Wirkstoffen oder anderen Vorläuferverbindungen hier eine Rolle spielen kann aus dieser Untersuchung nicht abgeleitet werden.

Die an den verschiedenen Standorten ermittelten Entfernungsleistungen variieren über einen relativ weiten Bereich. Eine Differenzierung der Untersuchungsergebnisse nach den Redoxmilieu-Verhältnissen einerseits und den Aufenthaltszeiten andererseits hat deutlich gemacht, dass insbesondere das Redoxmilieu einen maßgeblichen Einfluss auf die Entfernungsleistung hat. Längere Aufenthaltszeiten verbessern die Entfernungsleistung geringfügig.