

3

ERGÄNZENDE UNTERSUCHUNGEN 2022 ZUR UFERFILTRATION AM MITTLEREN MAIN

***Dipl.-Ing. Michael Fleig und
Finnian Freeling***

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser

3.1 Einleitung

Das Verhalten von 21 ausgewählten Spurenstoffen bei der Uferfiltration wurde bei verschiedenen ARW-Mitgliedsunternehmen im zweiten Halbjahr 2020 über sechs Monate hinweg untersucht (s. ARW-Jahresbericht 2020). Im Jahr 2022 wurden bei Sulzfeld am Main, der Wassergewinnung des Mitglieds Fernwasserversorgung Franken (FWF), vergleichbare Untersuchungen in Proben im Mainwasser und im Horizontalfilterbrunnen (HFB) Sulzfeld der Wassergewinnung Sulzfeld/Marktsteft durchgeführt. Die Probenahmestelle für das Oberflächenwasser des Mains befindet sich ca. 650 m stromaufwärts des beprobten HFB (Bild 3.1). Der untersuchte HFB trägt zu rund einem Viertel zur jährlichen Gesamtfördermenge aller im Wassergewinnungsgebiet Sulzfeld/Marktsteft betriebenen Brunnen bei.

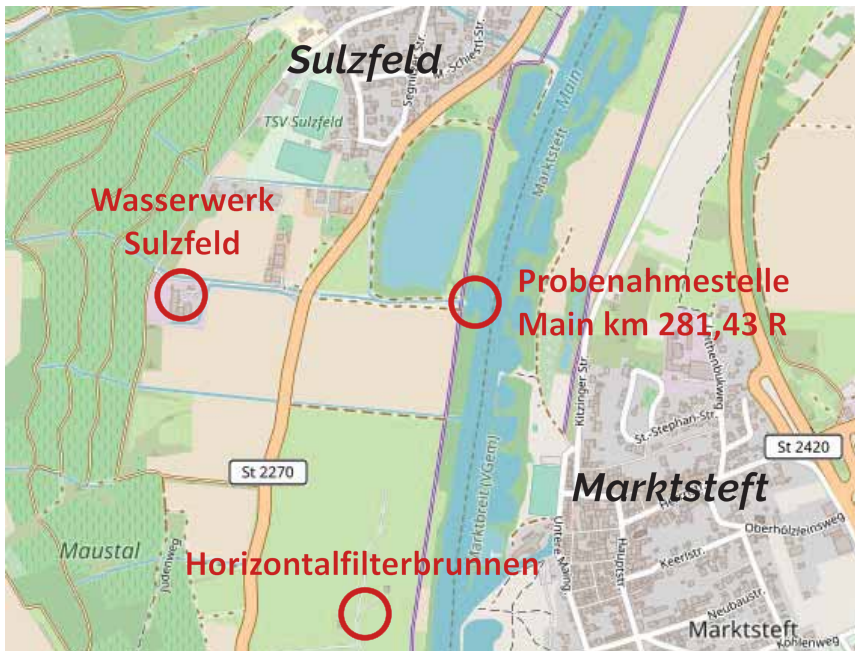


Bild 3.1: Lage der Untersuchungsstellen in Sulzfeld, Main.
(Karte erstellt auf Grundlage eines Ausschnitts aus Openstreetmap)

In Tabelle 1 sind die Mittel-, Minimal-, und Maximalwerte ausgewählter Haupt- und Nebeninhaltsstoffe und physikochemischer Parameter des Main und des Rohwassers des beprobten HFB aufgelistet. Die Messstelle Wehrrarm Volkach km 304,7 W Altmain / Main liegt etwa 24 km flussaufwärts des HFB (LfU 2023). Zudem gibt es eigene Untersuchungen der FWF in unmittelbarer Nähe zum Horizontalfilterbrunnen.

Tabelle 3.1: Mittelwerte (Minima und Maxima) ausgewählter Haupt- und Nebeninhaltsstoffe sowie physikochemische Parameter des Mains (LfU 2023) und des Rohwassers des HFB. Alle Zahlenwerte wurden auf jeweils zwei signifikante Stellen gerundet.

Parameter	Einheit	Main (Messstelle Wehrrarm Volkach)	Main Sulzfeld Ufer Fließrichtung rechts	Rohwasser HFB
Calcium	mg/L	50 (39–96)	80 (64–91)	150 (140–150)
Magnesium	mg/L	23 (19–28)	23 (16–28)	39 (38–40)
Natrium	mg/L	30 (25–55)	31 (18–38)	38 (35–40)
Kalium	mg/L	5,9 (4,5–7,5)	5,7 (3,4–7,4)	4,1 (3,9–4,3)
Chlorid	mg/L	50 (39–96)	51 (27–61)	77 (71–83)
Sulfat	mg/L	82 (65–100)	81 (56–97)	220 (210–230)
Nitrat	mg/L	17 (12–23)	17 (7–23)	25 (23–28)
Hydrogencarbonat	mg/L	250 (190–420)	243 (189–275)	320 (310–330)
Sauerstoff	mg/L	9,6 (6,6–13)	11 (8,6–16)	1,0 (0,6–1,4)
pH	-	8,1 (7,9–8,4)	8,1 (7,9–8,4)	7,2 (7,1–7,2)
Elektr. Leitfähigkeit (20 °C)	µS/cm	640 (520–720)	700 (520–770)	1100 (1100–1200)
Gelöster org. Kohlenstoff	mg/L	3,6 (1,8–5,5)	3,6 (2,8–5,4)	0,58 (0,52–0,65)

Gegenüber dem Oberflächenwasser des Main ist das geförderte Rohwasser deutlich stärker mineralisiert. Betrachtet man die Mittelwerte der erfassten Wassereparameter ist das Rohwasser — bezogen auf die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung (NO_3^- : 50 mg/L, Cl^- : 250 mg/L und SO_4^{2-} : 250 mg/L) (TrinkwV 2001) — durch erhöhte Gehalte von Chlorid, Sulfat und Nitrat geprägt. Mit ca. 30 °dH liegt das geförderte Rohwasser in einem hohen Härtebereich. Sauerstoffkonzentrationen im Rohwasser unterhalb von 1,5 mg/L deuten auf anaerobe (d. h. reduzierte) Verhältnisse im Grundwasser hin (Kunkel et al. 2004).

Das im Horizontalfilterbrunnen Sulzfeld geförderte Rohwasser besteht aus landseitigem Grundwasser und je nach Gegebenheiten (Abflusssituation des Main; Förderrate, etc.) aus bis zu 25 % Uferfiltrat (BCE, 2019). Somit ist davon auszugehen, dass die ermittelten Reduktionsraten nicht alleine auf die während der Uferfiltration ablaufenden Entfernungsvorgänge wie biologischer Abbau und Sorption zurückzuführen sind, da die Spurenstoffgehalte im geförderten Rohwasser auch durch die Beschaffenheit (Belastung) des landseitigen Grundwassers beeinflusst werden.

Alle für das ARW-Uferfiltratprojekt 2020 ausgewählten 21 Verbindungen zeigten im ARW-Untersuchungsprogramm für das Jahr 2019 Befunde oberhalb von 0,1 µg/L und erfüllten somit die Anforderungen nach dem europäischen Fließgewässermemorandum (ERM) nicht (ERM-Koalition, 2020). Einige dieser Verbindungen sind mittlerweile nicht mehr im ARW-Untersuchungsprogramm enthalten, weshalb hierfür keine rezenten Werte im Mainwasser vorliegen. Für diese Stoffe ist eine Einschätzung anhand der Werte im Grundwasser jedoch möglich.

3.2 Untersuchungen

Ziel der Untersuchung war es, den Einfluss des Mains auf das gewonnene Uferfiltrat für die im ARW-Untersuchungsprogramm 2019 als relevant identifizierten Stoffe aufzuzeigen. Dazu erfolgte die Beprobung des Horizontalfilterbrunnens sechsmal etwa in monatlichem Abstand im Zeitraum ab Ende März 2022 bis Ende August 2022. Zudem wurden Untersuchungen auf die Parameter des ARW-Untersuchungsprogramms in den Proben im März, Juni und September 2022, entsprechend den Probennahmeterminen der ARW entnommenen Proben aus dem Main, durchgeführt.

Bei den im Jahr 2022 nachträglich am Main bei Sulzfeld durchgeführten Untersuchungen ist daher zu beachten, dass die Probennahmen im Main und im HFB nicht zeitgleich erfolgten. Ein direkter Vergleich dieser Proben wäre ohnehin nicht möglich, da hierzu die Fließzeit vom Main bis zum HFB zu den gewählten Terminen bekannt sein müsste.

Die Proben des HFB wurden auf die 21 ausgewählten Stoffe des Uferfiltratprojekts untersucht. Die Proben aus dem Main wurden nach den Vorgaben des Messprogramm der ARW analysiert. Diese Untersuchungen werden auch weiterhin in

reduziertem Umfang viermal je Untersuchungsjahr weitergeführt. Die Parameterlisten der Untersuchungen in Main und HFB unterscheiden sich daher. Aussagen zur Uferfiltration sind dennoch möglich.

3.3 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Untersuchungen werden getrennt nach Parametern, die in beiden Untersuchungsstellen bestimmt wurden und denen die jeweils nur in einer der beiden Probennahmestellen enthalten sind, vorgestellt. Zudem werden die Ergebnisse, soweit dies möglich ist, im Kontext der im Jahr 2020 an anderen Uferfiltratstandorten im ARW-Gebiet durchgeführten Untersuchungen betrachtet.

3.3.1 Befunde im Main und im Horizontalfilterbrunnen

Nachfolgend sind die 17 Parameter aufgeführt, die sowohl im Mainwasser als auch dem geförderten Rohwasser bestimmt wurden. Angegeben sind jeweils die arithmetischen Mittelwerte des Vergleichszeitraums, die Reduktionsrate sowie der Bereich der Reduktionsraten im Uferfiltratprojekt 2020 (Tabelle 3.2).

Tabelle 3.2: Reduktionsraten ausgewählter Spurenstoffe bei der Uferfiltration für den HFB Sulzfeld. Die rechte Spalte zeigt die Spannweite der Reduktionsraten anderer im Rahmen der ARW-Uferfiltratuntersuchung 2020 betrachteten Standorte. BG: Bestimmungsgrenze. Konzentrationsangaben in µg/L.

	BG	Main	HF Brunnen	Reduktionsrate	ARW 2020
1,4-Dioxan	0,1	0,12	0,06	48%	1% - 37%
10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin	-	7,33	7,20	7,32	7,32
Amidosulfonat (ASA)	0,01	0,15	0,01	91%	17% - 96%
Atenololsäure	1	71,67	9,33	87%	19% - 99%
Candesartan	0,01	0,09	<0,01	>89%	61% - 93%
Gabapentin	0,02	0,27	0,05	82%	16% - 97%
Hydrochlorothiazid	0,01	<0,01	<0,01	---	50% - 96%
Lamotrigin	0,01	0,03	<0,01	>67%	31% - 93%
Melamin	0,01	0,16	0,03	83%	6% - 94%
	0,03	0,67	0,19	72%	6% - 99%

O-Desmethylvenlafaxin	0,01	0,06	<0,01	>82%	45% - 87%
Oxazepam	0,01	<0,01	<0,01	---	8% - 58%
Oxipurinol	0,03	1,83	0,39	79%	12% - 99%
Pyrazol	0,1	<0,1	<0,1	---	6% - 63%
Sitagliptin	0,01	0,21	<0,01	>95%	81% - 96%
Trifluoacetat (TFA)	0,05	3,67	1,15	69%	---
Valsartan	0,01	0,11	<0,01	>91%	63% - 92%
Valsartansäure	0,01	0,62	0,02	97%	85% - 97%

Für Verbindungen, die zwar im Main nachgewiesen wurden, deren mittlere Konzentration im Brunnen jedoch unterhalb der Bestimmungsgrenze lag kann nur die geringstmögliche Reduktionsrate ermittelt werden. Dem Wert wurde daher ein ‚>‘-Zeichen vorangestellt.

Als **gut entfernbare Verbindungen** wurden im ARW-Uferfiltratprojekt 2020 alle Stoffe definiert, für die eine mittlere Reduktionsrate > 75 % vorlag. Hierunter fallen bereits zehn der in Tabelle 1 gelisteten 17 Verbindungen. Mit Anteilen größer als 90 Prozent weisen die Verbindungen **Valsartansäure** (97 %) und **Valsartan** (> 91 %), **Sitagliptin** (> 95 %), **10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin** (91 %) die höchsten Entfernungsraten auf. **Atenololsäure** (> 89 %) und **Amidosulfonat** (87 %) liegen nur wenig darunter. Ebenfalls der Kategorie der gut entfernbaren Verbindungen sind **Lamotrigin** (83 %), **Candesartan** (82 %), **o-Desmethylvenlafaxin** (> 82 %) und **Oxipurinol** (79 %) zuzuordnen.

Mittlere Reduktionsraten im Bereich von > 50 % bis ≤ 75 % wurden für folgende Verbindungen ermittelt: **Hydrochlorothiazid** (> 67 %), **Melamin** (72 %) und **Trifluoacetat** (69 %). Diese Stoffe sind somit mäßig entfernbare. Im Fall von Hydrochlorothiazid kann die Reduktionsrate durchaus höher liegen, da im geförderten Rohwasser die Bestimmungsgrenze unterschritten war. Das Beispiel Trifluoacetat verdeutlicht gut, dass ein beträchtlicher Teil der Reduktionsrate untersuchter Spurenstoffe am Standort Sulzfeld rein auf eine physikalische Verdünnung des Uferfiltrats mit landseitigem Grundwasser zurückgeführt werden kann. So ist Trifluoacetat, aufgrund seiner sehr hohen Persistenz und Mobilität, nicht während der Boden- und Aquiferpassage entfernbare (Scheuer et al., 2017). Im Falle von TFA ist daher davon auszugehen, dass das geförderte landseitige Grundwasser im Zustrombereich des HFB deutlich geringer mit TFA belastet ist als der Main.

Als bei der Uferfiltration eher schlecht entfernbar stellten sich die restlichen Verbindungen mit einer mittleren Reduktionsrate $\leq 50\%$ heraus. Dies gilt in dieser Untersuchungsreihe lediglich für 1,4-Dioxan mit einer Reduktion von 48 %. Gegenüber anderen Uferfiltratstandorten ist die Entfernung von 1,4-Dioxan hoch, was ebenfalls durch den vergleichsweise hohen Anteil an landseitigem Grundwasser im geförderten Rohwasser und der damit einhergehenden Verdünnung mit geringer-belastetem Wasser erklärbar ist.

Hinsichtlich einer Reduktionsrate nicht bewertbar sind die Verbindungen Gabapentin (BG = 0,01 $\mu\text{g/L}$), Oxazepam (BG = 0,01 $\mu\text{g/L}$) und Pyrazol (BG = 0,1 $\mu\text{g/L}$). Hier lagen sowohl die Messwerte im Main als auch im Uferfiltrat unterhalb der Bestimmungsgrenze.

3.3.2 Parameter, die nur im Horizontalfilterbrunnen untersucht wurden

Einige der Parameter wurden nur im HFB erfasst, da diese nicht Bestandteil des Routine-Untersuchungsprogramms sind und nur für das Uferfiltratprojekt kurzzeitig aufgenommen wurden.

Die Industriechemikalien 1,3,5-Trioxan (BG = 0,2 $\mu\text{g/L}$), 1,3-Dioxolan (BG = 0,1 $\mu\text{g/L}$) und Dicyandiamid (DCD) (BG = 0,02 $\mu\text{g/L}$) überschritten in keiner der sechs Proben die Bestimmungsgrenze. Lediglich für **1H-1,2,4-Triazol** (BG = 0,02 $\mu\text{g/L}$) lagen die Konzentrationen mit maximal 0,03 $\mu\text{g/L}$ leicht über der Bestimmungsgrenze.

3.3.3 Parameter, die nur im Main untersucht wurden

Neben den bisher aufgeführten Parametern wurden die Konzentrationen von insgesamt 94 weiteren Verbindungen aus verschiedenen Stoffgruppen entsprechend des Umfangs des ARW-Untersuchungsprogramms bestimmt. Von besonderem Interesse waren dabei die Verbindungen, die im Main bei Sulzfeld den jeweiligen ERM-Zielwert übersteigen. Unterschieden wird zudem in Substanzen, die nur einen Maximalwert oberhalb des Zielwertes aufweisen und Substanzen, bei denen auch der Mittelwert der Untersuchungsreihe oberhalb dieses Referenzwertes liegt und somit von einer dauerhaften Überschreitung der ERM-Anforderungen auszugehen ist.

Lediglich drei Parameter überschreiten mit dem Maximalwert die Anforderungen des ERM-Zielwertes von 0,1 µg/L:

- Diclofenac (max.: 0,17 µg/L)
- Hydrochlorothiazid (max.: 0,15 µg/L)
- Metoprolol (max.: 0,13 µg/L)

Weitere 28 Verbindungen weisen im Main bei Sulzfeld Überschreitungen des ERM-Zielwertes durch Maximalwert und Mittelwert auf (Tabelle 3.3). Das hierbei teilweise höheren Werte als stromabwärts beobachtet werden darf nicht überbewertet werden, da die ermittelten Kennzahlen auf einer deutlich reduzierten Anzahl von Messungen beruht und somit Einzelwerte stärker ins Gewicht fallen.

Tabelle 3.3: Verbindungen die den ERM-Zielwert im Maximum oder Mittelwert überschreiten. Alle Konzentrationsangaben in µg/L.

	ERM	Mittelwert	Maximum
Industriechemikalien			
1-H-Benzotriazol	0,1	1,5	2,2
4-Methyl-Benzotriazol	0,1	0,42	0,57
5-Methyl-Benzotriazol	0,1	0,12	0,18
Ethylendinitrilotetraacetat (EDTA)	0,1	6,0	8,6
1,4-Dioxan	0,1	0,12	0,14
Melamin	0,1	0,61	0,81
Trifluoracetat (TFA)	0,1	3,2	7,8
Amidosulfonat (ASA)	1	69	86
Agrarchemikalien und Metabolite			
AMPA (M)	0,1	0,35	0,50
Desphenyl-Chloridazon (M)	0,1	0,18	0,19
Arzneimittelwirkstoffe und Metabolite			
Oxipurinol	0,1	1,7	2,2
Sitagliptin	0,1	0,19	0,20
Metformin	0,1	0,38	0,47
Guanylharnstoff (M)	0,1	1,0	1,8
Valsartan	0,1	0,11	0,19
Valsartansäure (M)	0,1	0,65	0,88
Candesartan	0,1	0,26	0,31

10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin (M)	0,1	0,13	0,19
Gabapentin	0,1	0,17	0,22
Lamotrigin	0,1	0,16	0,18
N-Acetyl-4-aminoantipyrin (AAA) (M)	0,1	0,16	0,22
N-Formyl-4-aminoantipyrin (FAA) (M)	0,1	0,38	0,45
Röntgenkontrastmittel			
Amidotrizoesäure	0,1	0,34	0,47
Iohexol	0,1	0,48	0,67
Iomeprol	0,1	0,28	0,33
Iopamidol	0,1	0,35	0,47
Iopromid	0,1	0,45	0,64
Künstliche Süßstoffe			
Sucralose	1	1,8	2,5

Auffällig sind dabei die **Benzotriazole**, deren maximalen und mittleren Konzentrationen zum Teil deutlich über den der stromabwärts gelegenen Main-Messstelle bei Frankfurt liegen. Die Mittelwerte des Main bei Sulzfeld betragen 1,1 µg/L (1-H-Benzotriazol), 0,25 µg/L (4-Methyl-Benzotriazol) und 0,1 µg/L (5-Methyl-Benzotriazol).

Von den Komplexbildnern überschreitet nur **EDTA** den ERM-Zielwert von 1 µg/L um ein Vielfaches. Von den weiteren Industriechemikalien fallen **1,4-Dioxan**, **Melamin**, **Trifluoressigsäure** und **Amidosulfonat** mit zum Teil größeren Zielwertüberschreitungen auf. Diese bewegen sich jedoch in den auch an anderen Messstellen beobachteten Größenordnungen.

Bei den Agrarchemikalien sind nur die beiden Metabolite **AMPA** und **Desphenyl-Chloridazon** hinsichtlich der ERM-Anforderungen auffällig.

Alleine 12 der auffälligen Verbindungen sind dem Bereich der pharmazeutischen Wirkstoffe zuzuordnen. Besonders hervorzuheben sind **Oxipurinol** (Maximalwert 2,2 µg/L) und der Metabolit von Metformin **Guanylharnstoff** (Maximalwert 1,8 µg/L). Auch diese Werte liegen im Bereich der anderweitig durchgeführten Untersuchungsreihen.

Alle fünf im Rahmen des ARW-Messprogramms untersuchten iodierten **Röntgenkontrastmittel** erfüllen die Anforderungen nach dem ERM nicht. Die Werte unterscheiden sich dabei nicht wesentlich von denen an anderen ARW-Messstellen.

Sucralose sowie die anderen künstlichen Süßstoffe Acesulfam, Cyclamat und Saccharin liegen ebenfalls in derselben Größenordnung wie an der weiter stromabwärts gelegenen Main-Messstelle.

Die per- und polyfluorierten Alkylverbindungen (PFAS) können als durchweg unauffällig hinsichtlich des ERM-Zielwertes eingestuft werden.

3.4 Zusammenfassung

Im Jahr 2022 wurden in Sulzfeld am Main sowie im dazu korrespondierenden Horizontalfilterbrunnen Sulzfeld die Untersuchungen zur Uferfiltration der ARW von 2020 nachgeholt. Die ermittelten Reduktionsraten liegen im Bereich anderer Untersuchungsstellen und zeigen durchweg eine gute Reduktionsleistung. Dabei darf nicht außer Acht gelassen werden, dass Uferfiltrat nur zu maximal 25% am Rohwasser beiträgt und mit landseitigem Grundwasser vermischt ist.

Aus den Untersuchungen des Mainwassers bei Sulzfeld gemäß den Vorgaben des ARW-Messprogramms wird deutlich, dass auch hier und nicht erst am unteren Main eine ganze Reihe an Verbindungen die Vorgaben des Europäischen Fließgewässermemorandums nicht einhält. Knapp ein Drittel der untersuchten Stoffe zeigt deutlichen Reduktionsbedarf an und deren Gehalte in der aquatischen Umwelt sollten daher weiterhin durch Messprogramme ermittelt werden.

3.5 Literatur:

- BCE Björnsen Beratende Ingenieure (2019): Wassergewinnungsgebiet Sulzfeld/Marktstett – Hydrogeologisches Modell. Fernwasserversorgung Franken (Hrsg.)
- ERM-Koalition (2020): Europäisches Fließgewässermemorandum zur qualitativen Sicherung der Trinkwassergewinnung (ERM). Verfügbar unter: <https://www.iawr.org/timm/download.php?file=data/docs/aktuell/european-river-memorandum-2020-de.pdf>
- Kunkel, Ralf; Wendland, Frank; Voigt, Hans J.; Hannappel, Stephan (2004): Die natürliche, ubiquitär überprägte Grundwasserbeschaffenheit in Deutschland. Jülich: Forschungszentrum Jülich (Schriften des Forschungszentrums Jülich - Reihe Umwelt, 47).

- LfU (2023): Basisanalytik der Oberflächenwassermessstelle Wehrarm Volkach km 304,7 W Altmain (Messstellen-Nr.: 176715). Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU). Verfügbar unter: https://www.gkd.bayern.de/de/fluesse/chemie/main_unten/wehrarm-volkach-km-304-7-w-altmain-176715. Letzter Zugriff: 17.07.2023.
- Scheurer, Marco; Nödler, Karsten; Freeling, Finnian; Janda, Joachim; Hap-pel, Oliver; Riegel, Marcel et al. (2017): Small, mobile, persistent: Trifluoroacetate in the water cycle – Overlooked sources, pathways, and consequences for drink-ing water supply. In *Water Research* 126, pp. 460–471. DOI: 10.1016/j.watres.2017.09.045.

