

Austausch von Flusswasser und Grundwasser - Einsatz von Spurenstoffen als Indikatoren in der hyporheischen Zone

Seminarreihe: Regionale Wasserwirtschaft in Theorie und Praxis

*Neue Stoffe und innovative Technologien in der
Abwasserbehandlung und Wasserwirtschaft*

21. Oktober 2010 CRP – Gabriel Lippmann

Stefan Banzhaf¹, Andreas Krein², Traugott Scheytt¹

¹Technische Universität Berlin, Fachgebiet Hydrogeologie

²CRP – Gabriel Lippmann, Département Environnement et Agro-Biotechnologies (EVA)

Spurenstoffe

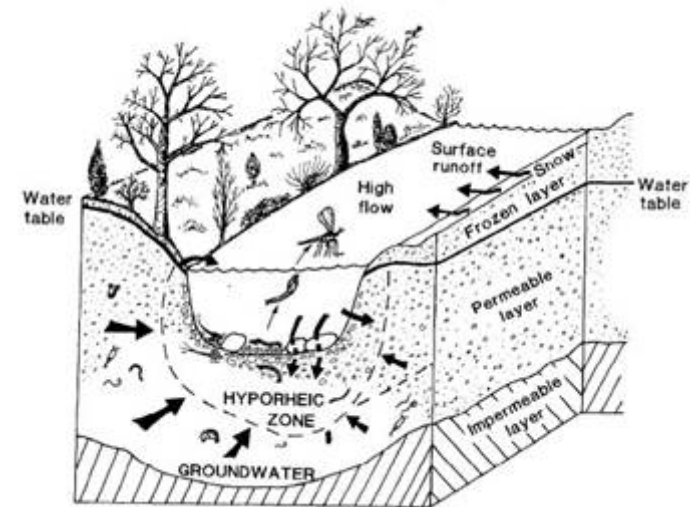
- Alle Stoffe die in geringen Konzentrationen vorkommen
- Humanpharmazeutika werden zunehmend in Grund- und Oberflächengewässern nachgewiesen
- Eintrag über Kläranlagen und Regenwasserüberläufe
- Aufgrund stetig verbesserter Analytik Konzentrationen im ng/l-Bereich messbar
- Eignung als Tracer für Austauschprozesse zwischen Grund- und Oberflächenwasser

Indikator

- Stoff, der spezifisch für den Standort ist
- Auftreten sowohl im Grund- und Oberflächenwasser
- Eintragspfad möglichst bekannt bzw. bestimmbar
- Stoff der in wechselnden Konzentrationen vorkommt

Hyporheische Zone (HZ)

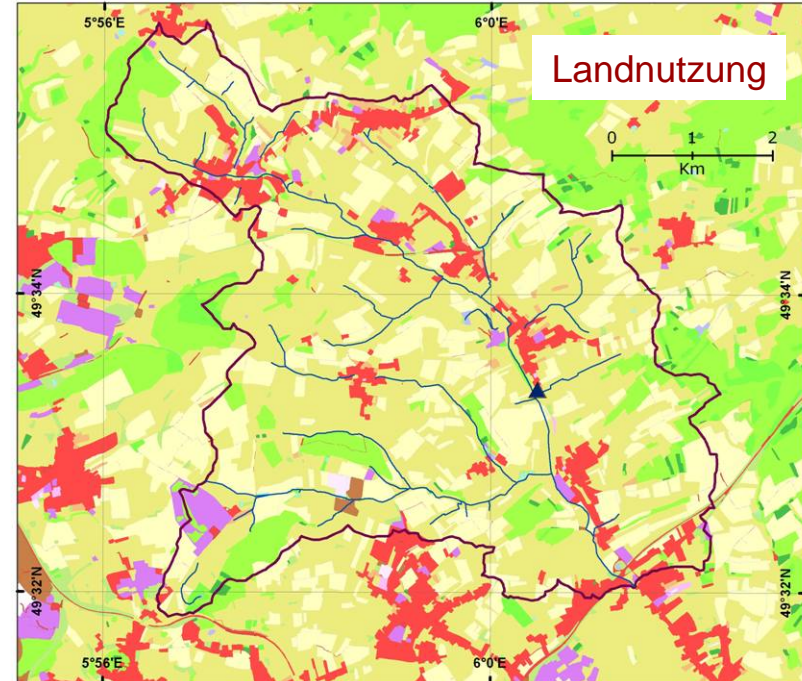
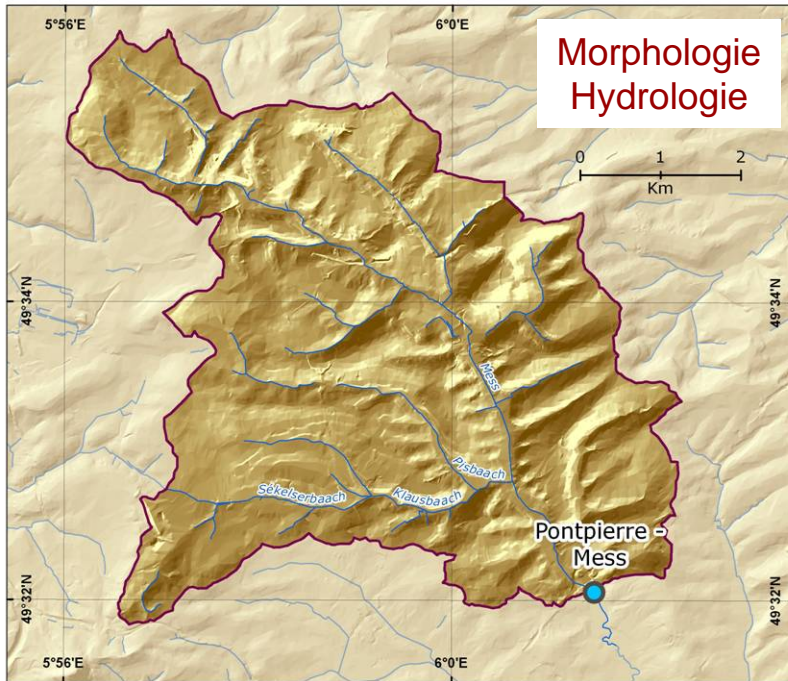
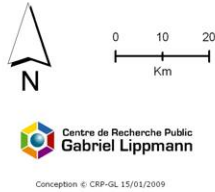
- Bereich unter und neben einem Gewässer, in dem sich Grund- und Oberflächenwasser mischen
- Hohe zeitliche und räumliche Variabilität der Ausdehnung
- Verschiedene Prozesse in der HZ (z.B. hohe mikrobielle Aktivität, Abbau und Retardation von Stoffen)
- Prozesse sind instationär aufgrund stetig wechselnder hydraulischer Randbedingungen



Williams (1993)

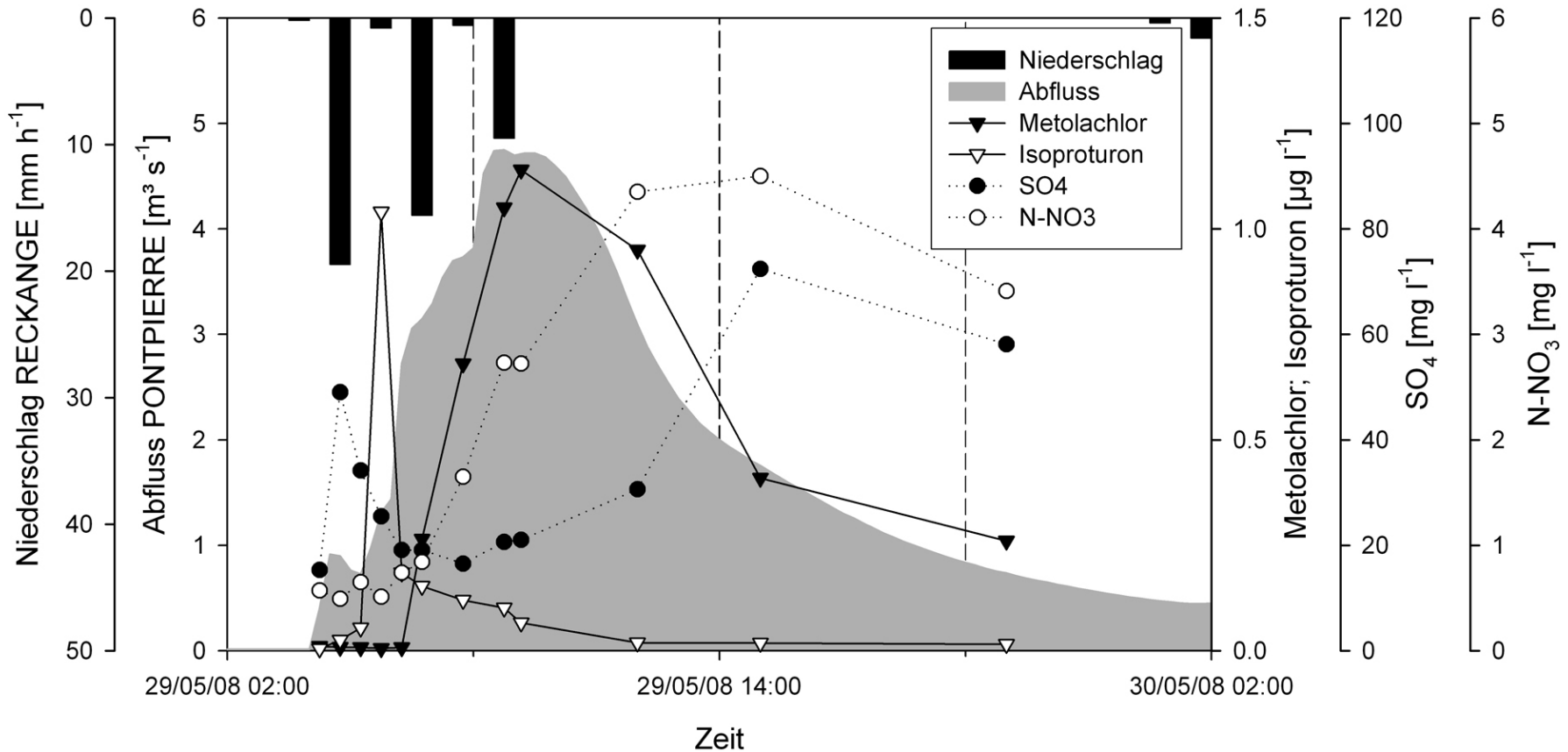
→ In dieser Studie: Betrachtung des horizontalen Austauschs mit der Uferbank

Untersuchungsgebiet: Einzugsgebiet der Mess, Landnutzung und Morphologie.

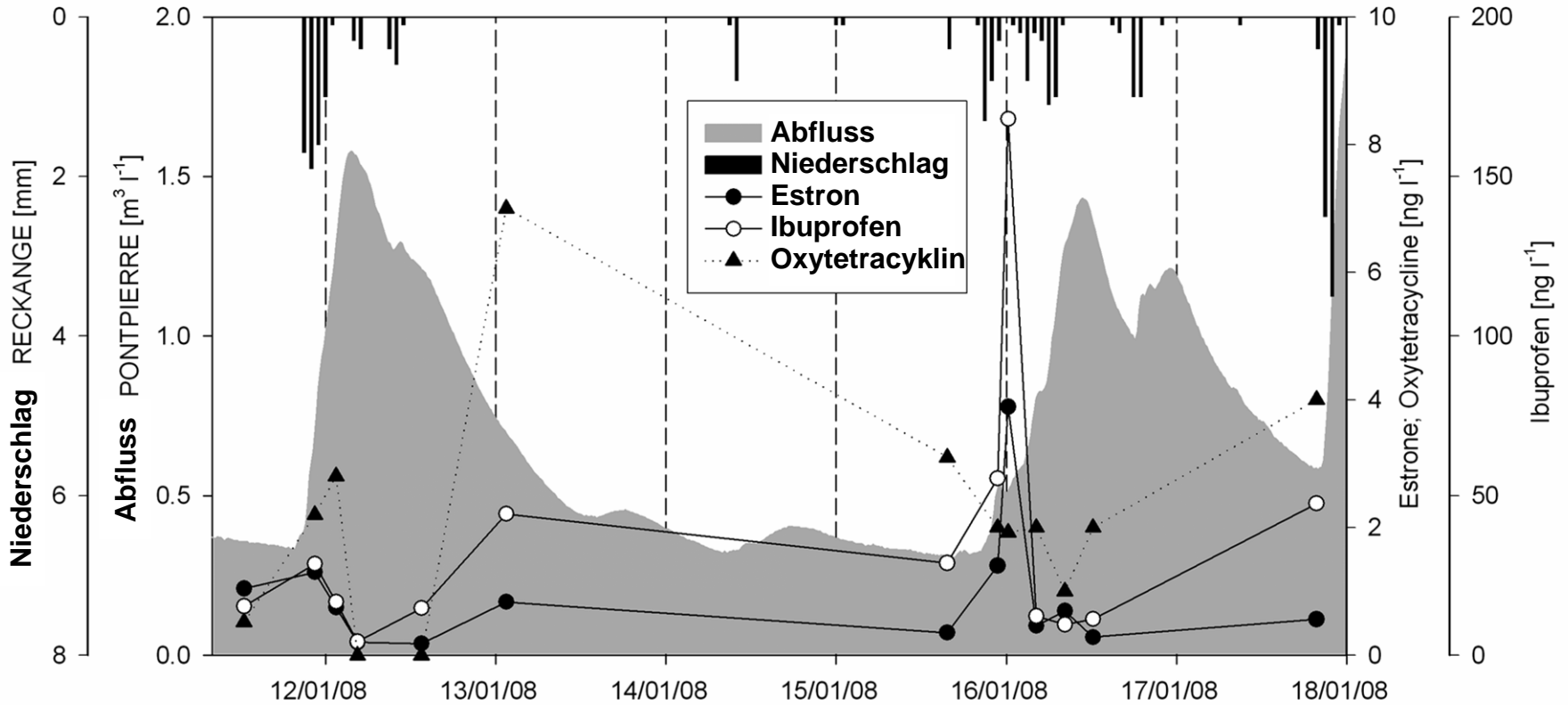


Legend

- | | | |
|--|---|---|
| <p>Hydrology</p> <ul style="list-style-type: none"> — Rivers ● Limnigraphic station <p>Hydrologic catchment</p> <ul style="list-style-type: none"> □ Mess catchment 32.5km² <p>Elevation</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ 384 m ■ 281 m | <p>Clarification plant</p> <ul style="list-style-type: none"> ▲ Biological <p>Landuse</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Discontinuous urban fabric.....7.0% ■ Industrial or commercial units.....1.7% ■ Road and rail networks and associated land.....2.3% ■ Dump sites.....0.3% ■ Green urban areas....0.1% ■ Sport and leisure facilities.....0.2% | <ul style="list-style-type: none"> ■ Non-irrigated arable land.....26.7% ■ Fruit trees and berry plantations.....1.0% ■ Pastures.....50.5% ■ Broad-leaved forest....8.6% ■ Coniferous forest.....0.3% ■ Mixed forest.....0.7% ■ Sclerophyllous vegetation & transitional woodland-shrub.....0.6% ■ Inland marshes.....0.1% ■ Water bodies.....0.1% |
|--|---|---|



Konzentrationen ausgewählter Anionen und Pestizide während einer Sommerwelle.



Konzentrationen ausgewählter Xenobiotika während zwei Winterwellen.

Konzentrationen ausgewählter Xenobiotika in 15 Hochwasserwellen von 2008-2010.

Substanz	Anzahl (-)	n (>LOQ) (-)	Maximum value (ng l ⁻¹)	Mittelwert (n>LOQ) (ng l ⁻¹)	Stand. (n>LOQ) (ng l ⁻¹)
Sulfonamide					
Sulfamethoxazol	75	45	118	24	31
Sulfamethazin	75	25	19	8	4
Sulfathiazol	75	7	5	2	1
Sulfadimethoxin	75	0	0		
Sulfamethazine-N4-acetyl	33	0	0		
Tetracycline					
Oxytetracyclin	75	22	9	4	2
Tetracyclin	75	40	17	4	3
Chlortetracyclin	75	6	25	11	10
Schmerzmittel					
Ibuprofen	87	87	2,383	89	259
4'-hydroxy-diclofenac	33	31	49	21	14
Diclofenac	75	51	45	7	9
Hormone					
Estradiol	99	13	6	3	2
Ethinylestradiol	99	0	0		
Estron	99	58	89	8	13

Konzentrationen ausge- wählter Xenobiotika in Niedrigwasserphasen von 2008 bis 2010.

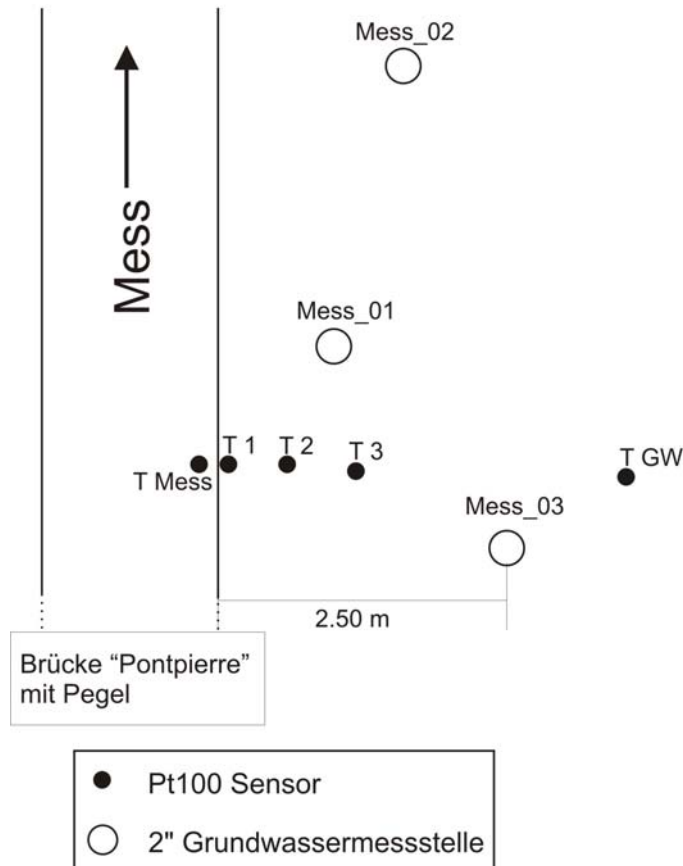
Substanz	Anzahl (-)	n (>LOQ) (-)	Maximum value (ng l ⁻¹)	Mittelwert (n>LOQ) (ng l ⁻¹)	Stand. (n>LOQ) (ng l ⁻¹)
Sulfonamide					
Sulfamethoxazol	27	24	103	25	29
Sulfamethazin	27	7	19	11	7
Sulfathiazol	27	2	4	3	2
Sulfadimethoxin	27	9	2	1	0
Sulfamethazine-N4-acétyl	23	0	0	-	-
Tetracycline					
Chlortetracyclin	27	10	58	15	19
Tetracyclin	27	23	48	9	11
Oxytetracyclin	27	13	14	3	3
Anticonvulsant					
Carbamazepin	4	4	89	55	25
Carbamazepine-10,11- epoxid	4	4	7	5	3
Schmerzmittel					
Diclofenac	27	23	347	75	111
Ibuprofen	27	25	205	69	57
4'-hydroxy-diclofenac	23	21	107	35	35
Hormone					
17- α -ethinylestradiol	27	3	14	9	5
Estron	27	18	26	6	6
β -estradiol	27	3	3	2	1

Bau der Grundwassermessstellen

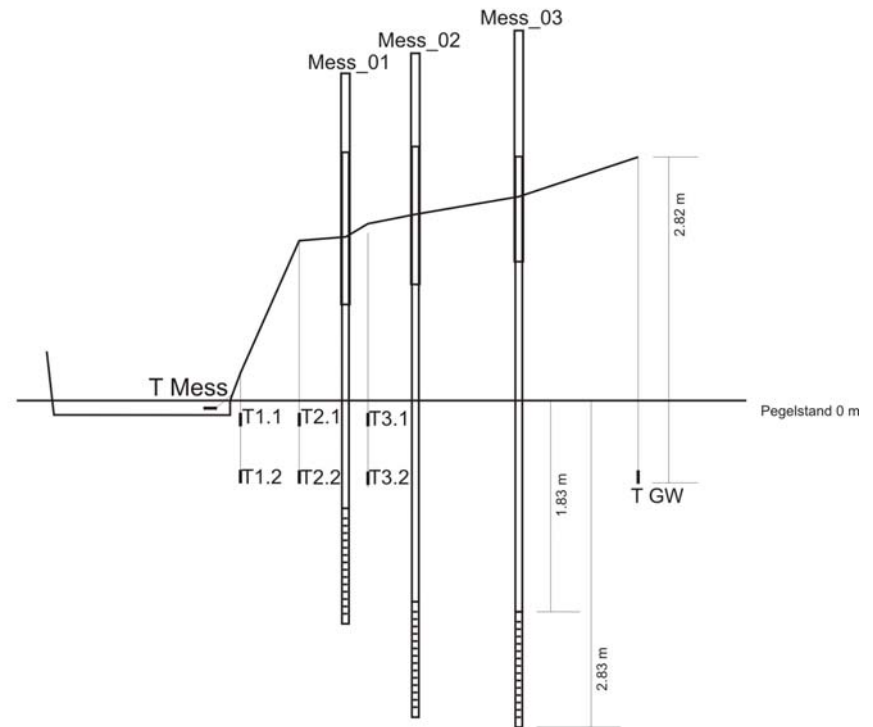


Skizze

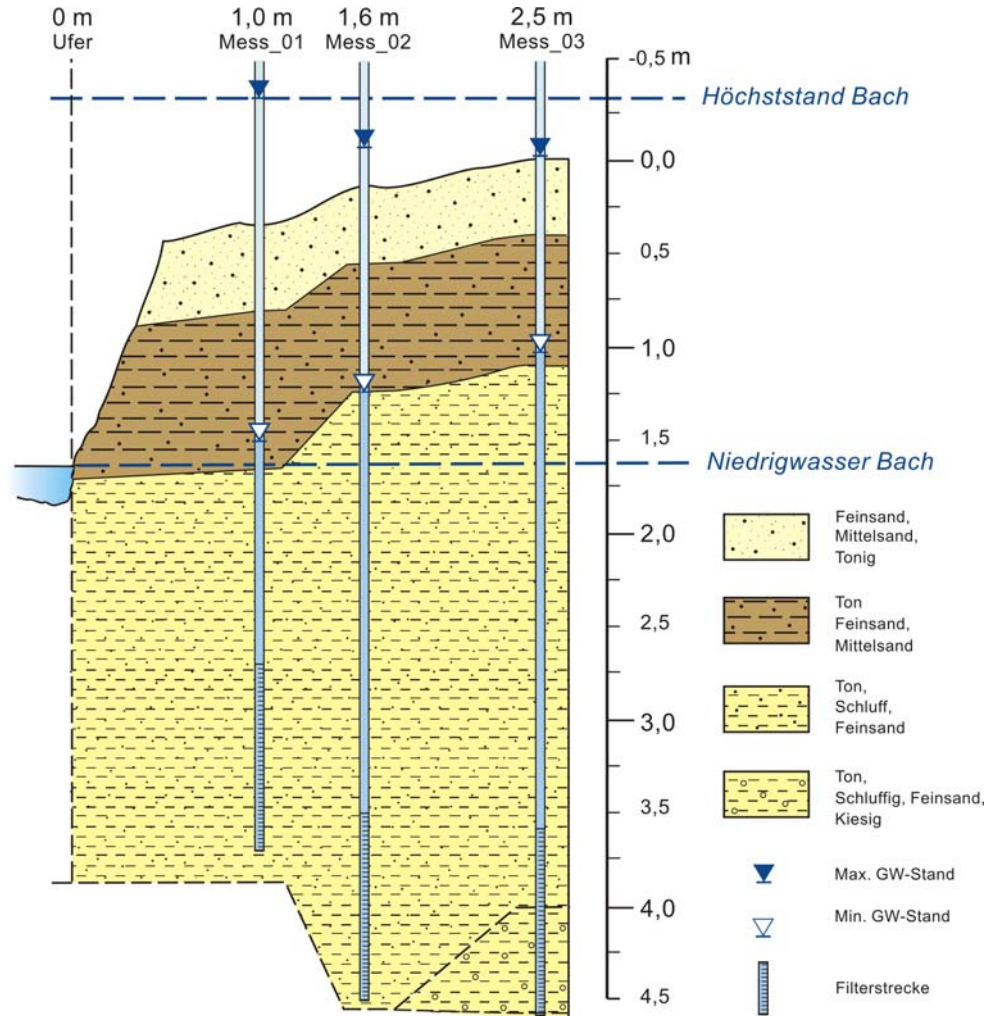
- Aufsicht -



- Profilschnitt -

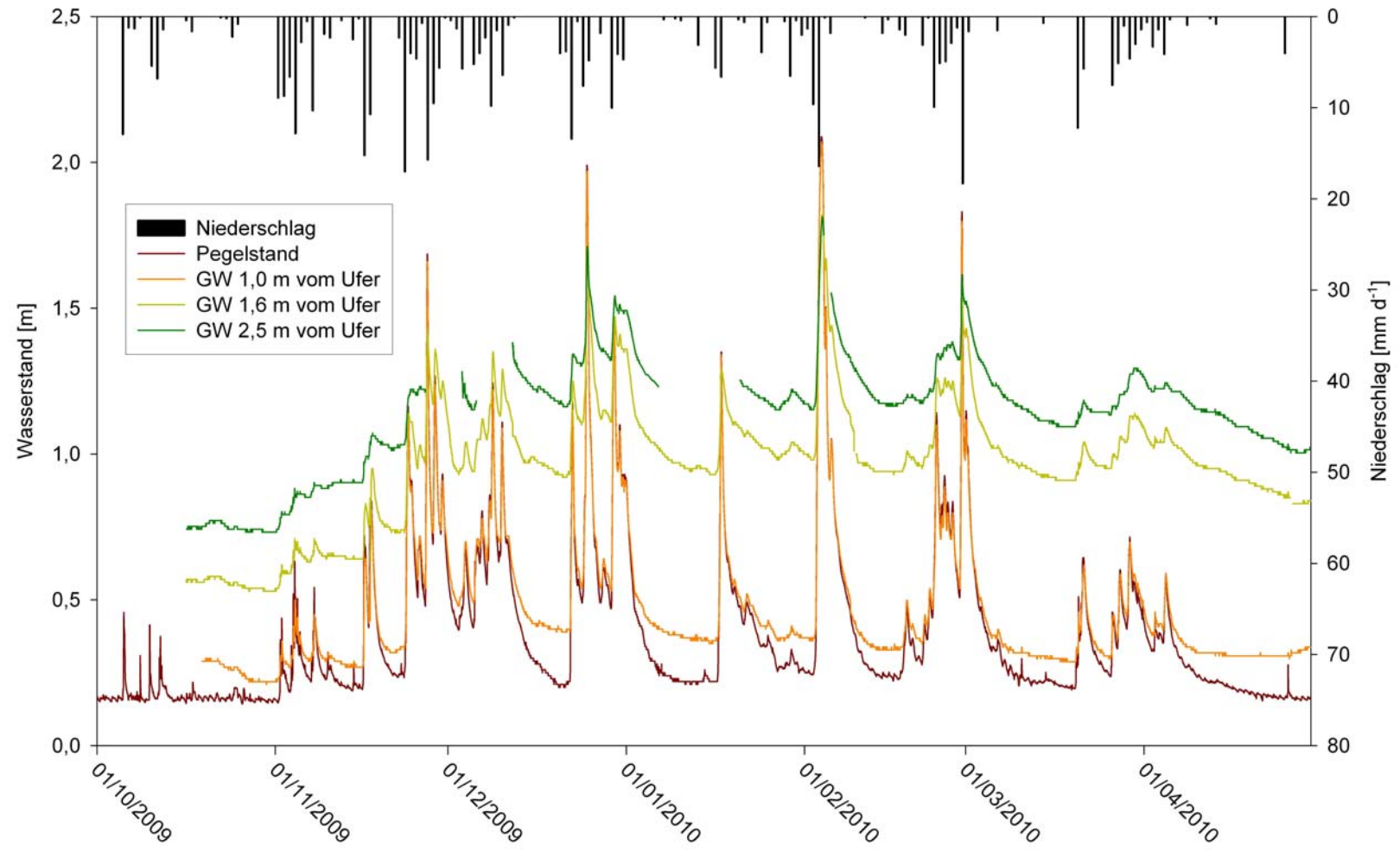


Geologisches Profil



nach Banzhaf et al. (accepted)

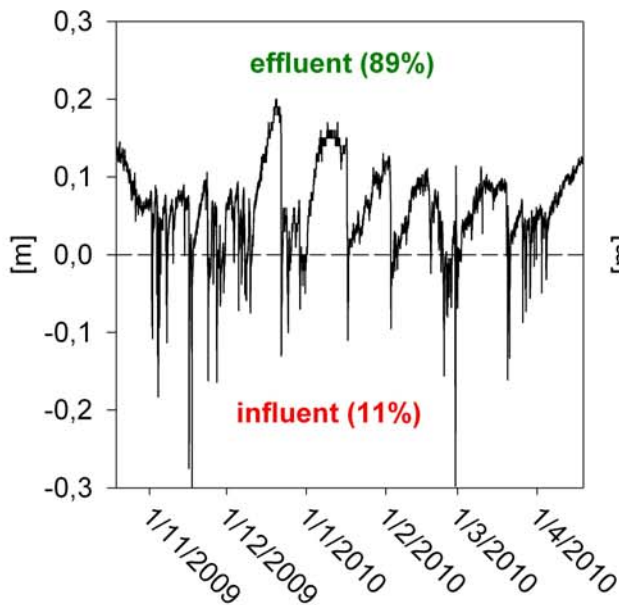
Dynamik Hydraulik



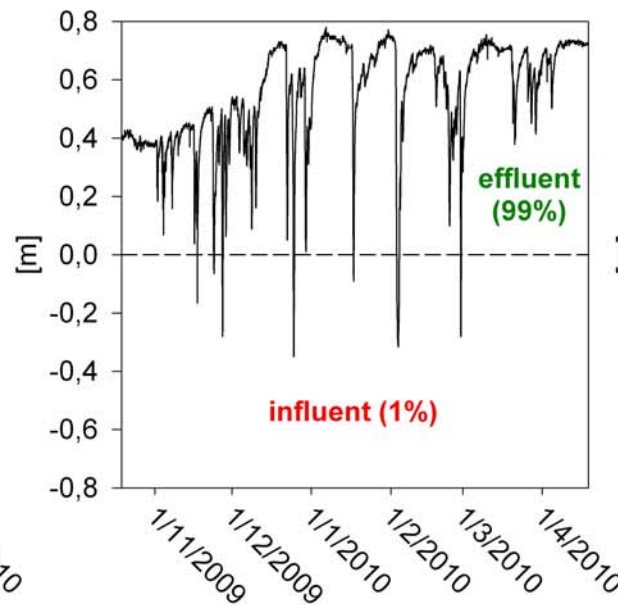
nach Banzhaf et al. (accepted)

Dynamik Hydraulik

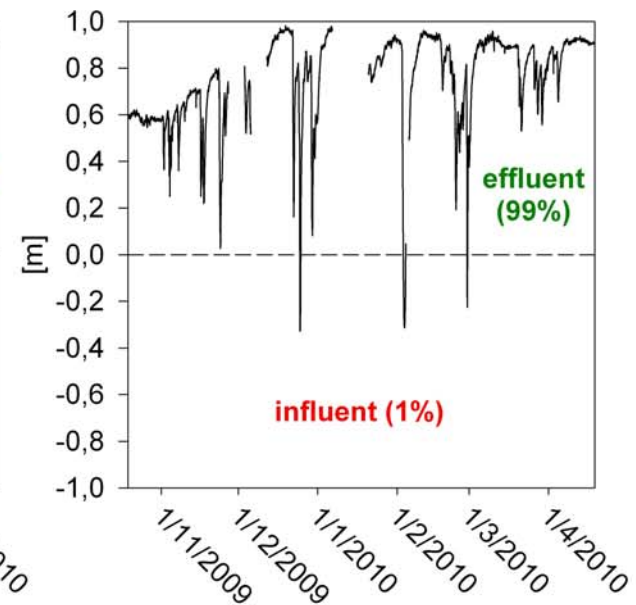
1,0 m vom Ufer



1,6 m vom Ufer



2,5 m vom Ufer

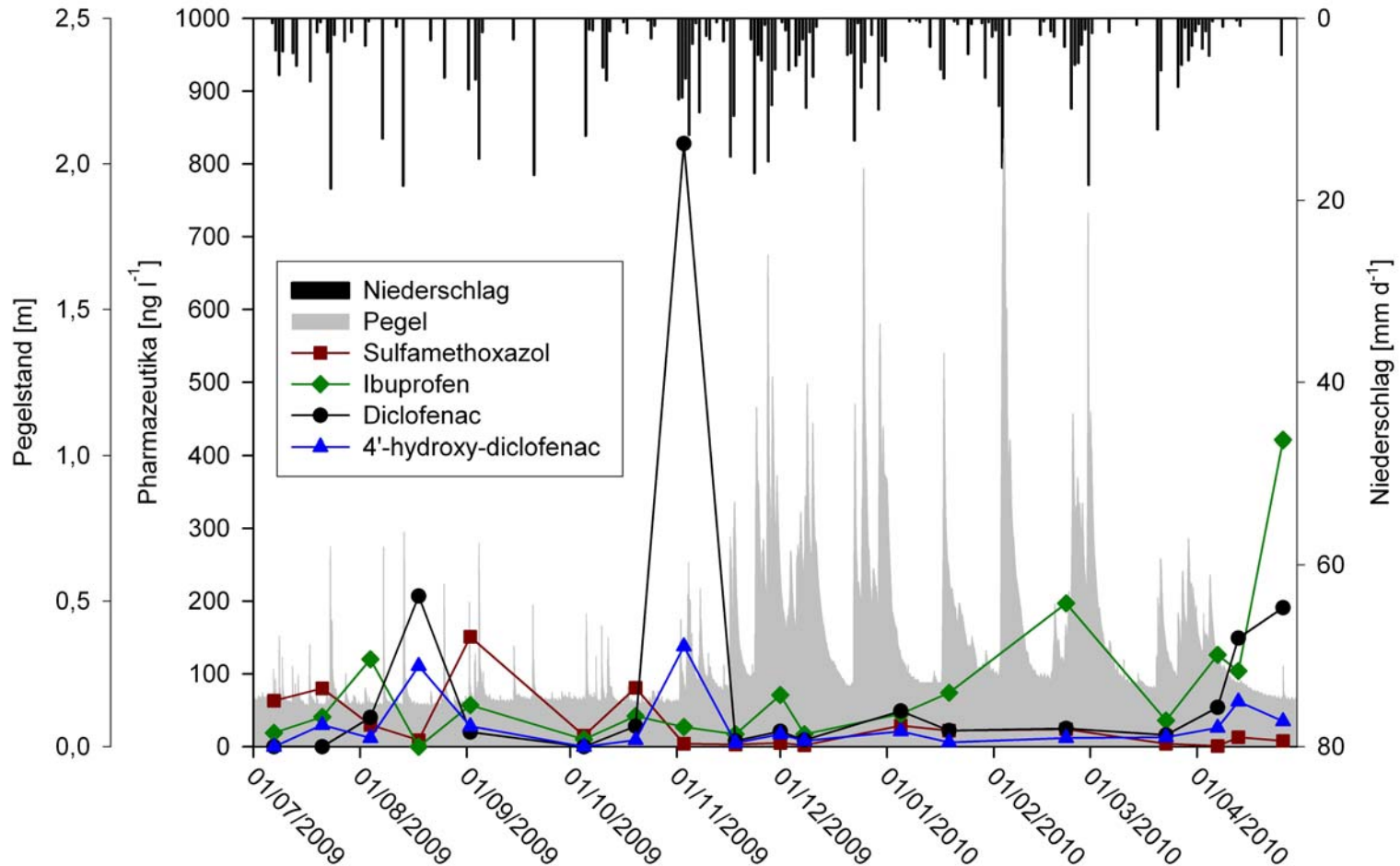


nach Banzhaf et al. (accepted)

Im Grundwasser untersuchte Stoffe

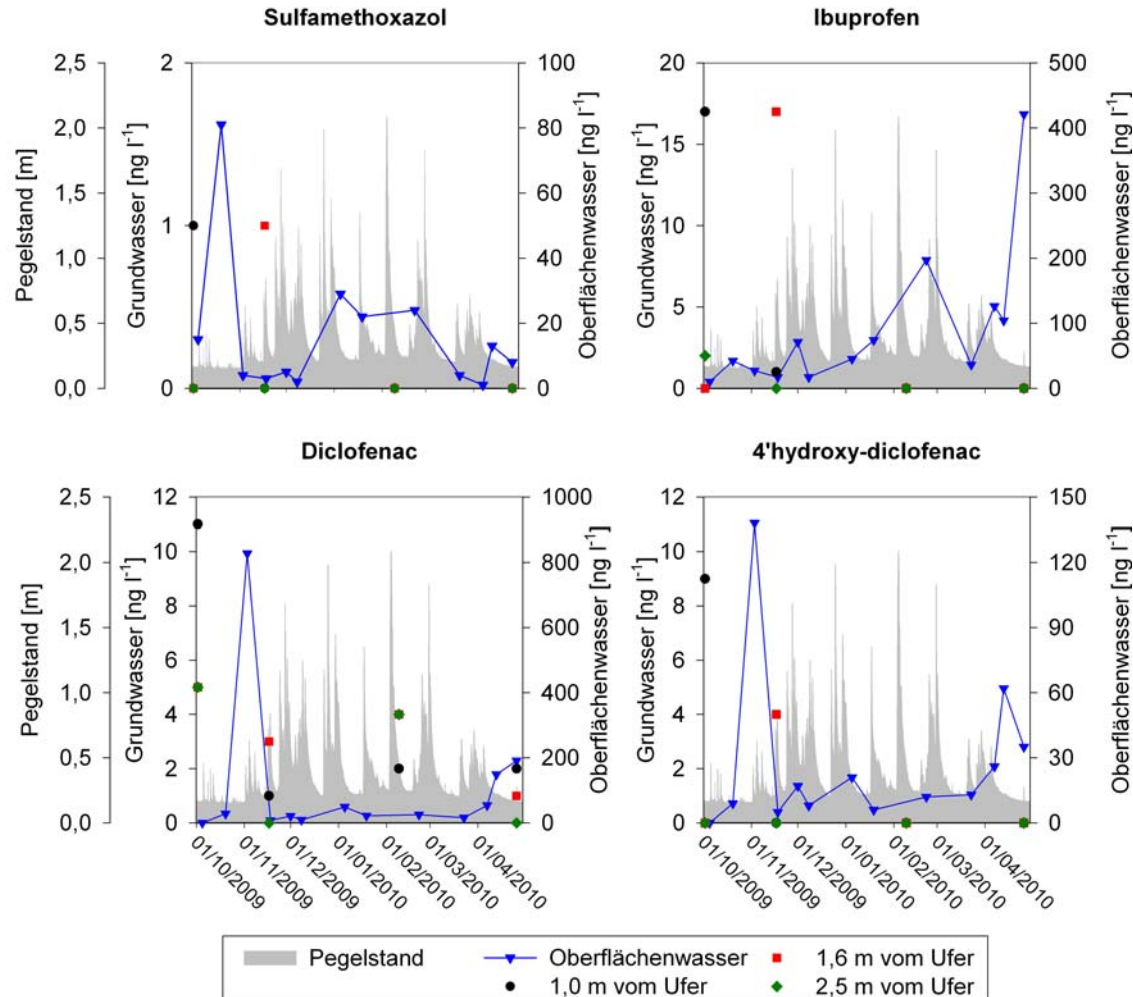
- **Sulfamethoxazol (SMX)** → Kombinationspräparat aus der Gruppe der Sulfonamide, zur Bekämpfung von Harnwegsinfekten und Lungenentzündungen
- **Ibuprofen (IBU)** → entzündungshemmendes Schmerzmittel aus der Gruppe der nichtsteroidalen Antirheumatika
- **Diclofenac (DCL)** → schmerz- und entzündungshemmender Arzneistoff aus der Gruppe der Nichtopioid-Analgetika
- **4'-hydroxy-diclofenac (DCL-OH)** → Metabolit von Diclofenac

Pharmazeutika im Oberflächengewässer



nach Banzhaf et al. (accepted)

Vergleich Grund- und Oberflächenwasser



nach Banzhaf et al. (accepted)

Eigenschaften der Pharmazeutika

	Sulfamethoxazol	Ibuprofen	Diclofenac
Aerober Abbau	Gering ^a	Hoch ^c	Gut abbaubar ^a
Anaerober Abbau	Hoch ^a	Gut abbaubar ^a	Geringer als im aeroben Milieu ^a
Sorption	Geringe Sorptionsneigung ^d	Geringe Sorptionsneigung ^b	Sehr mobil in neutralen Böden ^c

^aSchmidt et al. (2004)

^bLöffler et al. (2005)

^cRömbke et al. (1996)

^dChristian et al. (2003)

Ausgewählte physiko-chemische Parameter

	GW 1,0 m vom Ufer	GW 1,6 vom Ufer	GW 2,5 m vom Ufer
pH-Wert	7,1 – 7,6	7,0 – 7,2	6,9 – 7,1
EH [mV]	100 - 200	100 - 300	150
Elektrische Leitfähigkeit [µS/cm]	1100 - 1400	1300 - 1400	1300 - 1500

Oberflächengewässer:

pH-Wert: 6,3 – 7,9

Elektrische Leitfähigkeit: 500 – 900 µS/cm

Zusammenfassung

- Ausgewählte Pharmazeutika im Grundwasser auffindbar
→ Anthropogener Einfluss im GW erkennbar
→ Eintrag nur durch Klärwerk und Mischwasserüberläufe
- Andere im Oberflächengewässer nachgewiesene Pharmazeutika im GW nicht auffindbar, z.B. Tetrazyklin, Chlortetrazyklin
- Bei Hochwasser Wechsel von effluent zu influent im Uferbereich
→ Analyisierte Gehalte zeigen Dynamik

Zusammenfassung

- Starke Schwankung der Konzentrationen von unter Nachweisgrenze bis in $\mu\text{g/l}$ -Bereich
- Kein Eintrag der Spurenstoffe von Seiten des Grundwassers
- Eintrag erfolgt bei starken Hochwasserereignissen

Dank:

Jean François IFFLY
Jean-Yannick PAILLER
François BARNICH
Cédric GUIGNARD
Diego MARONESE

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Fragen?

Diese Arbeit wurde im Rahmen des XENEAU Projektes (CORE C08/SR/04) und durch ein AFR Stipendium (PHD-08-064) vom Fonds National de la Recherche (Luxembourg) gefördert

Literatur:

BANZHAF, S., KREIN, A. & SCHEYTT, T. (accepted). Investigative approaches to determine exchange processes in the hyporheic zone of a low permeability riverbank. Hydrogeology Journal. DOI: 10.1007/s10040-011-0707-4

CHRISTIAN, T., SCHNEIDER, R. J., FÄRBER, H. A., SKUTLAREK, D., MEYER, M.T., GOLDBACH, H. E. (2003). Determination of antibiotic residues in manure, soil, and surface waters. In: Acta hydrochimica et hydrobiologica, 31(1), p 36-44.

LÖFFLER, D., ROMBKE, J., MELLER, M. & TERNES, T.A. (2005). Environmental fate of pharmaceuticals in water/sediment systems. Environmental Science & Technology 39 (14), p 5209-5218.

RÖMBKE, J., KNACKER, T., STAHLSCHMIDT-ALLNER, P. (1996). Umweltprobleme durch Arzneimittel - Literaturstudie. In: Umweltbundesamt (Hrsg.), Forschungsbericht, 106 04 121. Band 60, Berlin, 1-341.

SCHMIDT, C.K., LANGE, F.T. & BRAUCH, H.-J. (2004). Assessing the impact of different redox conditions and residence times on the fate of organic micropollutants during riverbank filtration. Fourth International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemicals in Water, October 13–15, Minneapolis, Minnesota, NGWA, p 195-205.

WILLIAMS, D.D. (1993). Nutrient and flow vector dynamics at the hyporheic groundwater interface and the effects on the interstitial fauna. Hydrobiologia 251 (1-3), p 185-198.