bnNETZE
Zuverlässig und vor Ort

TZW
Technologiezentrum
Wasser

Gefördert durch den
Innovationsfonds
Klima- und Wasserschutz

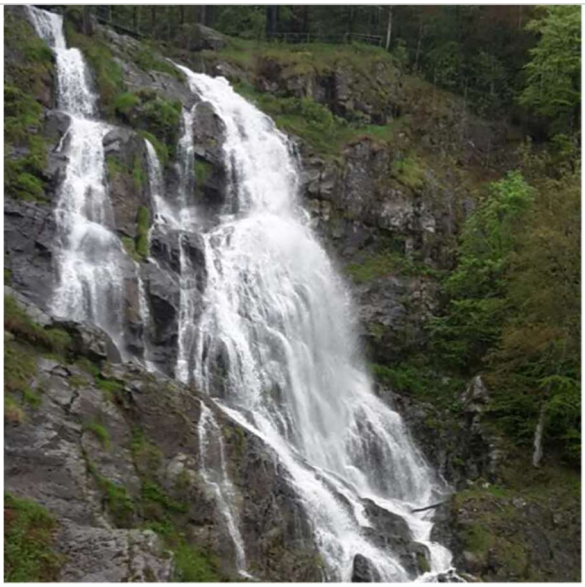
badenova
Energie. Tag für Tag

Projekt 2016-04

Aufklärung der Quellen und Eintragspfade für Chromat im Rohwasser von Trinkwasserversorgern im südlichen Oberrheingraben und Ableitung von Handlungsempfehlungen zu ihrer Beseitigung

(Chromatquellen)

Abschlussbericht



Ansprechpartner

Kerstin Plota, Dirk Betting (bnNETZE)
Marcel Riegel, Friederike Brauer, Frank Sacher (TZW)

Erstellungsdatum

November 2018

Inhalt

1 Projektüberblick *3*

1.1 Ausgangslage **3**

1.2 Wissenschaftliche und technische Ziele **4**

1.3 Herausforderungen / Chancen und Risiken des Vorhabens **4**

2 Projektbeschreibung *5*

2.1 Projektablauf **5**

2.1.1 Projektidee 5

2.1.2 Terminplan 5

2.1.3 Budgetplanung und Förderung 5

2.2 Zur Chemie von Chrom in Wasser **6**

2.3 Wissensstand zu möglichen Chromatquellen **6**

2.3.1 Geogene Quellen 6

2.3.2 Anthropogene Quellen 8

2.4 Übersichtsmonitoring **10**

2.5 Spezifisches Monitoring-Programm zur Aufklärung möglicher Chromat-Quellen **15**

2.5.1 Modellgebiet 1 15

2.5.2 Modellgebiet 2 24

2.5.3 Modellgebiet 3 28

2.5.4 Modellgebiet 4 31

2.5.5 Modellgebiet 5 36

2.5.6 Modellgebiet 6 40

2.6 Freisetzung von Chrom aus Böden **43**

2.6.1 Elutionsversuche im Batchmodus 43

2.6.2 Lysimeterversuche 45

2.7 Strategie- und Handlungsempfehlung **51**

3 Öffentlichkeitsarbeit *52*

3.1 Flyer, Presse, Veröffentlichungen **52**

4 Zusammenfassung/Fazit *52*

5 Ausblick *53*

6 Literatur *54*

7 Anhang *57*

8 Anlage: Projekterkenntnisse *58*

1 Projektüberblick

1.1 Ausgangslage

Bereits 2010 wurde in deutschen Medien über das Auftreten von sechswertigem Chrom (Chromat) im Trinkwasser berichtet. Anlass der Berichte waren Meldungen aus den USA über aktuelle Messdaten zum Vorkommen von Chromat in Trinkwässern. Ferner wurden hier auch neue Erkenntnisse hinsichtlich der toxikologischen Bewertung der Aufnahme von Chromat über das Trinkwasser beschrieben. Nach diesen Studien wird sechswertiges Chrom als Karzinogen der Klasse B, d. h. als „möglicherweise krebserzeugend beim Menschen“ eingestuft.

In Deutschland war zum Zeitpunkt der Projektbeantragung nach Trinkwasserverordnung (TrinkwV) im Trinkwasser ein Grenzwert von 50 µg/L Chrom einzuhalten. Der Grenzwert gilt für den Gesamtchromgehalt, d. h. für die Summe der Konzentrationen an drei- und sechswertigem Chrom. Aufgrund der Veröffentlichungen in den USA hat das Umweltbundesamt (UBA) eine Studie zur „potentiellen Schädlichkeit von Chrom im Trinkwasser“ in Auftrag gegeben [1]. Basierend auf den Ergebnissen dieser Studie hat das Bundesministerium für Gesundheit (BMG) am 5. Dezember 2013 ein Schreiben an die für den Vollzug der Trinkwasserverordnung zuständigen Landesbehörden geschickt. In diesem Schreiben wurden für sechswertiges Chrom ein lebenslang akzeptabler Leitwert von 0,3 µg/L und ein vorläufiger Maßnahmenhöchstwert, der für eine Übergangszeit von 10 Jahren Gültigkeit hätte, von 1,6 µg/L vorgeschlagen.

Im Jahr 2012 wurde ein durch den DVGW gefördertes Forschungsvorhaben (Vorhaben W 2/02/11: Studie zur Belastung von Trinkwasser in Deutschland mit Chromat) durchgeführt, in dem erste Informationen zum Vorkommen von Chromat in Roh- und Trinkwässern deutscher Wasserversorgungsunternehmen gesammelt wurden [2, [3]. Durch die analytische Untersuchung von etwa 150 Proben konnte gezeigt werden, dass zahlreiche Roh- und Trinkwässer in Deutschland Chrom in Konzentrationen zwischen < 0,02 und 2 µg/L enthalten. Auffällig waren in diesem Zusammenhang erhöhte Gehalte an Chrom in Proben aus dem Grundwasser im Oberrheingebiet. In der überwiegenden Zahl der Proben war Chrom in seiner sechswertigen Form enthalten. Dreiwertiges Chrom wurde nur in sehr wenigen Proben und in sehr niedrigen Konzentrationen nachgewiesen. Die Gehalte an Chromat in Roh- und Trinkwässern waren i. d. R. vergleichbar, da durch keines der üblicherweise eingesetzten Aufbereitungsverfahren Chromat aus dem Wasser entfernt werden kann.

Ein Leitwert von 0,3 µg/L für Chromat würde nach den Ergebnissen des DVGW-Forschungsvorhabens nicht von allen Wasserversorgungsunternehmen in Deutschland eingehalten werden können. In etwa 25 % aller untersuchten Proben wurde Chromat im Trinkwasser in einer Konzentration über 0,3 µg/L gefunden. Eine detaillierte Betrachtung der Probenahmestellen, aus der sich Hinweise auf mögliche Quellen der Chrombelastung ergeben hätten, wurde in dem Vorhaben jedoch nicht vorgenommen.

In einem ebenfalls durch den DVGW geförderten Folgevorhaben (Vorhaben W 4/02/13: Untersuchungen zum Vorkommen von sechswertigem Chrom und seiner Entfernung bei der Trinkwasseraufbereitung) wurde ein erweitertes Monitoring auf Chromat in Roh- und Trinkwässern durchgeführt [4, [5]. Insgesamt wurden etwa 500 Proben untersucht. Die Ergebnisse bestätigten die

Aussagen der Studie aus 2012, wonach etwa 25 % der untersuchten Proben Chromat-Konzentrationen von über 0,3 µg/L aufweisen. Genauere Betrachtungen der Einzugsgebiete zeigten, dass erhöhte Gehalte an Chromat in vielen Fällen auf geogene Ursachen zurückzuführen sind, dass aber anthropogene Quellen in Einzelfällen auch zu der Belastung beitragen.

Seit der Bewilligung dieses Projektes über die Identifizierung von Chromatquellen im April 2016 wurde eine umfangreiche Diskussion über einen Chrom- bzw. Chromatgrenzwert im Trinkwasser von unterschiedlichen Interessensgruppen geführt. Als Resultat dieser Diskussionen wurde die aktuellste Version der Trinkwasserverordnung mit letzter Änderung vom 3. Januar 2018 veröffentlicht, in der weiterhin ein Grenzwert für Gesamt-Chrom in Höhe von 50 µg/L aufgeführt ist. Gleichzeitig wurden aber die Anforderungen an die Nachweisempfindlichkeit des Analyseverfahrens zur Bestimmung des Gesamt-Chromgehalts verschärft, um den Überwachungsbehörden bessere Informationen über das Vorkommen von Chrom in Trinkwässern zu geben.

1.2 Wissenschaftliche und technische Ziele

Aufgrund des relativ hohen Chromgrenzwerts für Trinkwasser von 50 µg/L betrug die Bestimmungsgrenze von Chrom bislang bei vielen Labors 1 oder 5 µg/L. Eine detailliertere Betrachtung der Belastungssituation mit Chrom in niedrigeren Konzentrationen war daher bis jetzt nicht möglich. Erst durch Verbesserungen der Analysetechnik in den letzten Jahren wurde die separate Analyse von sechs- und dreiwertigem Chrom mit deutlich geringeren Bestimmungsgrenzen von 0,02 µg/L möglich.

Durch die beiden DVGW-Vorhaben wurde bereits ein Überblick über die Belastungssituation von Roh- und Trinkwässern in Deutschland mit Chromat erhalten. Das vorliegende Projekt hatte darüberhinausgehend das Ziel, eine Detailbetrachtung mit hoher regionaler oder lokaler Auflösung zu liefern. Zudem sollten Ursachen der Chromatbelastungen identifiziert werden, die sowohl aus geogenen Quellen wie natürlichen Gesteinen mit hohen Chromgehalten als auch aus anthropogenen Quellen wie z. B. Deponien oder Altlasten stammen können.

Es sollte außerdem in Laborexperimenten untersucht werden, ob eindeutige Zusammenhänge zwischen dem Auftreten von Chromat im Wasser und Wasserqualitätsparametern wie pH-Wert oder Redox-Potential erkennbar sind.

1.3 Herausforderungen / Chancen und Risiken des Vorhabens

Selektive aufbereitungstechnische Maßnahmen zur Reduzierung der Chromatgehalte bei der Trinkwasseraufbereitung sind derzeit nicht verfügbar. Vor diesem Hintergrund haben Maßnahmen zur Reduzierung der Gehalte an Chromat bereits vor ihrem Eintrag in das Rohwasser der betroffenen Wasserversorger hohe Priorität. Für die Ableitung konkreter Maßnahmen ist aber die genaue Kenntnis der Quellen und Eintragspfade von großer Bedeutung.

Weiteres Ziel des Projekts war daher die Ermittlung der Ursachen der erhöhten Gehalte an sechswertigem Chrom im Grundwasser der Oberrheinebene, um nachfolgend geeignete gewässerschützende Maßnahmen ableiten zu können.

2 Projektbeschreibung

2.1 Projektablauf

2.1.1 Projektidee

Da an der badenova AG ca. 100 Anteilseigner aus Wasserversorgungsunternehmen aus der Region Baden beteiligt sind, verfügt die badenova über umfangreiche Kontakte zu diesen Versorgern. Diese Kontakte sollten genutzt werden, um ein detailliertes, in der Region räumlich aufgelöstes Bild der Chromatbelastung im Grundwasser zu erstellen. Die organisatorische Durchführung des Vorhabens erfolgte durch das 100-prozentige Tochterunternehmen der badenova, die bnNETZE GmbH. Die Durchführung der Analysen der untersuchten Wässer auf Chromat mit einer ausreichend niedrigen Bestimmungsgrenze wurde vom TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe übernommen. Das TZW war auch mit der Auswertung der Daten betraut.

Ergänzt wurde dieses Monitoring um eine Literaturrecherche zu möglichen geogenen und anthropogenen Quellen von Chrom in Grund- und Quellwässern sowie um Elutionsversuche zur Freisetzung von Chrom aus Böden bei unterschiedlichen Randbedingungen. Recherche und Laborexperimente erfolgten ebenfalls durch das TZW.

2.1.2 Terminplan

Das Projekt startete am 01.07.2016. Geplant war eine Laufzeit von 24 Monaten. Da die Rückmeldungen der kontaktierten Wasserversorger, deren Unterstützung bei der Durchführung des Projektes notwendig war, jedoch langsamer erfolgten als bei der Antragstellung angenommen, kam es zu Verzögerungen im Projektablauf. Daraufhin wurde die Projektlaufzeit kostenneutral um 6 Monate bis zum 31.12.2018 verlängert.

2.1.3 Budgetplanung und Förderung

Für die Projektdurchführung wurden förderfähige Gesamtkosten von 262.540 € veranschlagt. Die Förderquote durch den Innovationsfonds Klima- und Wasserschutz betrug 50 %, was einer Fördersumme von 131.270 € entspricht.

2.2 Zur Chemie von Chrom in Wasser

Chrom kann in mehreren Oxidationsstufen vorliegen. In Wasser sind jedoch nur die Oxidationsstufen +III und +VI relevant. Entsprechend dem Eh-pH-Diagramm (Abbildung 1) liegt das sechswertige Chrom (Chromat) nur bei hohem Redoxpotential als $HCrO_4^-$ oder CrO_4^{2-} vor (Oxoverbindungen des Chroms) [6]. Ferner kann bei höheren Chromkonzentrationen das Dichromat-Ion $Cr_2O_7^{2-}$ auftreten, das ebenfalls Chrom in der sechswertigen Form enthält. Als Grenze zwischen dem Vorliegen des vollständig deprotonierten Chromat-Ions CrO_4^{2-} und dem Vorliegen des $HCrO_4^-$-Ions kann ein pH-Wert von ca. 6 angesehen werden.

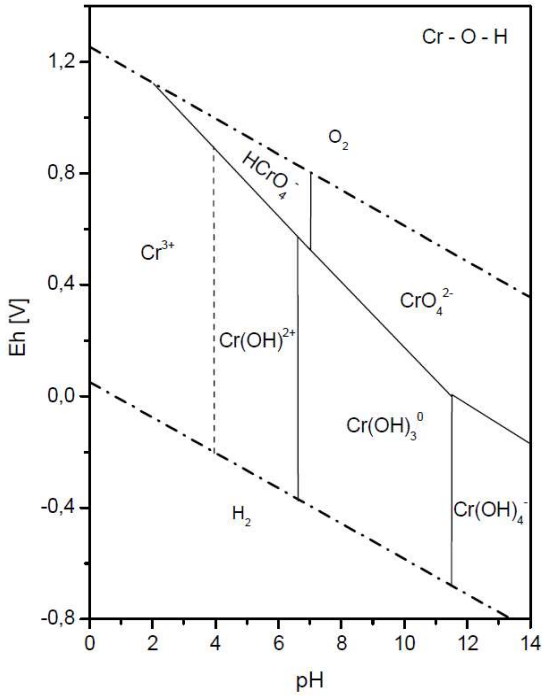


Abbildung 1: Eh-pH-Stabilitätsdiagramm für Chrom in wässrigen Lösungen (bei 25 °C, 1 bar) [6]

Dreiwertiges Chrom bildet in wässrigen Lösungen stabile Komplexe mit OH^--Ionen. Im neutralen pH-Bereich dominiert $Cr(OH)_3$, welches nur sehr schlecht wasserlöslich ist.

2.3 Wissensstand zu möglichen Chromatquellen

2.3.1 Geogene Quellen

Chrom ist mit durchschnittlich 102 mg/kg in der Erdkruste vorhanden und steht dabei der Häufigkeit nach an 21. Stelle [7]. Im Durchschnitt häufiger kommen z. B. Silicium (277 g/kg), Aluminium (82 g/kg), Calcium (41 g/kg), Eisen (41 g/kg), Titan (5,6 g/kg) und Vanadium (160 mg/kg) vor. Andere Schwermetalle sind durchschnittlich seltener in der Erdkruste enthalten, wie z. B. Nickel (80 mg/kg), Zink (75 mg/kg), Kupfer (50 mg/kg), Cobalt (20 mg/kg), Blei (14 mg/kg), Uran (2,4 mg/kg), Arsen (1,5 mg/kg) und Cadmium (0,11 mg/kg) [8].

In Baden-Württemberg liegt der flächengewichtete Median für den Chromgehalt in oberflächennahen Gesteinen bei 39 mg/kg, wobei die Gesteine stark unterschiedliche Werte aufweisen. Erhöhte Werte (90-Perzentil > 75 bis 100 mg/kg) liegen in Lösssedimenten, in Quartärschichten, im Keuper, im Oberen Buntsandstein und in den Sedimentschichten des Zechsteins

vor. Hohe Werte (90-Perzentil > 100 bis 200 mg/kg) treten im Tertiär des Oberrheingrabens und des Molassebeckens sowie den Gesteinen des Mittel- und Unterjura, in Gangmagmatiten, Migmatiten und Gneisen auf. Sehr hohe Werte (90-Perzentil > 200 mg/kg) wurden ausschließlich in den gefalteten Devon-/Karbon-Schichten im südlichen Schwarzwald festgestellt. Hier handelt es sich um die metamorphen basischen Gesteine der Badenweiler-Lenzkirch-Zone [7]. Abbildung 2 stellt die Median-Gehalte der Gesteine in ihrer räumlichen Verteilung dar.

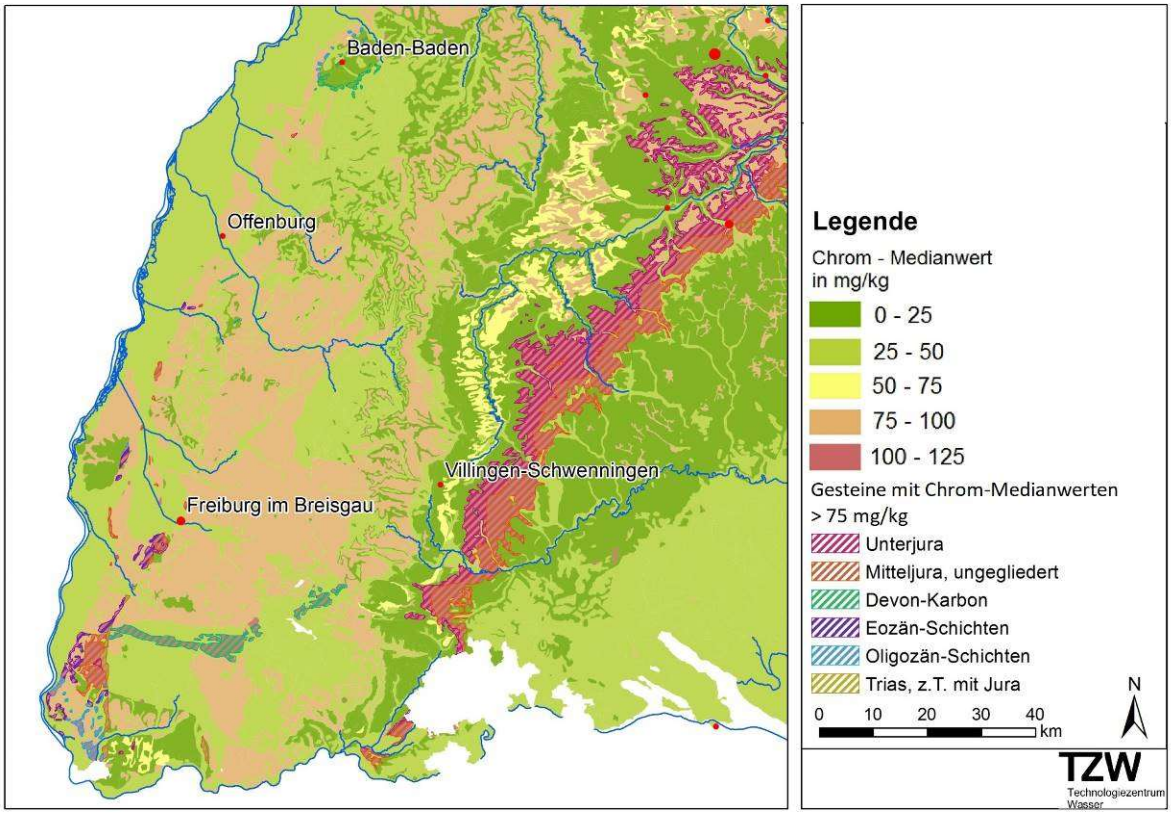


Abbildung 2: Chrom-Medianwerte im Gestein im Projektgebiet, hohe und sehr hohe Werte sind durch die Schraffur für die Gesteinsart überdeckt (Datenquelle [7])

Die Chromgehalte im Grundwasser stehen in engem Zusammenhang mit den Eh/pH-Verhältnissen (s. Abschnitt 2.2) und bilden deshalb nicht unmittelbar die Gehalte im Gestein ab.

Untersuchungen des Landesamts für Geologie, Rohstoffe und Bergbau (LGRB) deuten auf hohe Gesamtchromgehalte im Grundwasser im Bereich Junger Magmatite (Kaiserstuhl, Hegau) sowie im Mittleren Muschelkalk hin (s. Abbildung 3). In hydrogeologischen Einheiten mit hohen Chromgehalten im Gestein (z. B. Mittlerer und Unterer Jura) wurden dagegen keine erhöhten Gehalte im Grundwasser festgestellt [9].

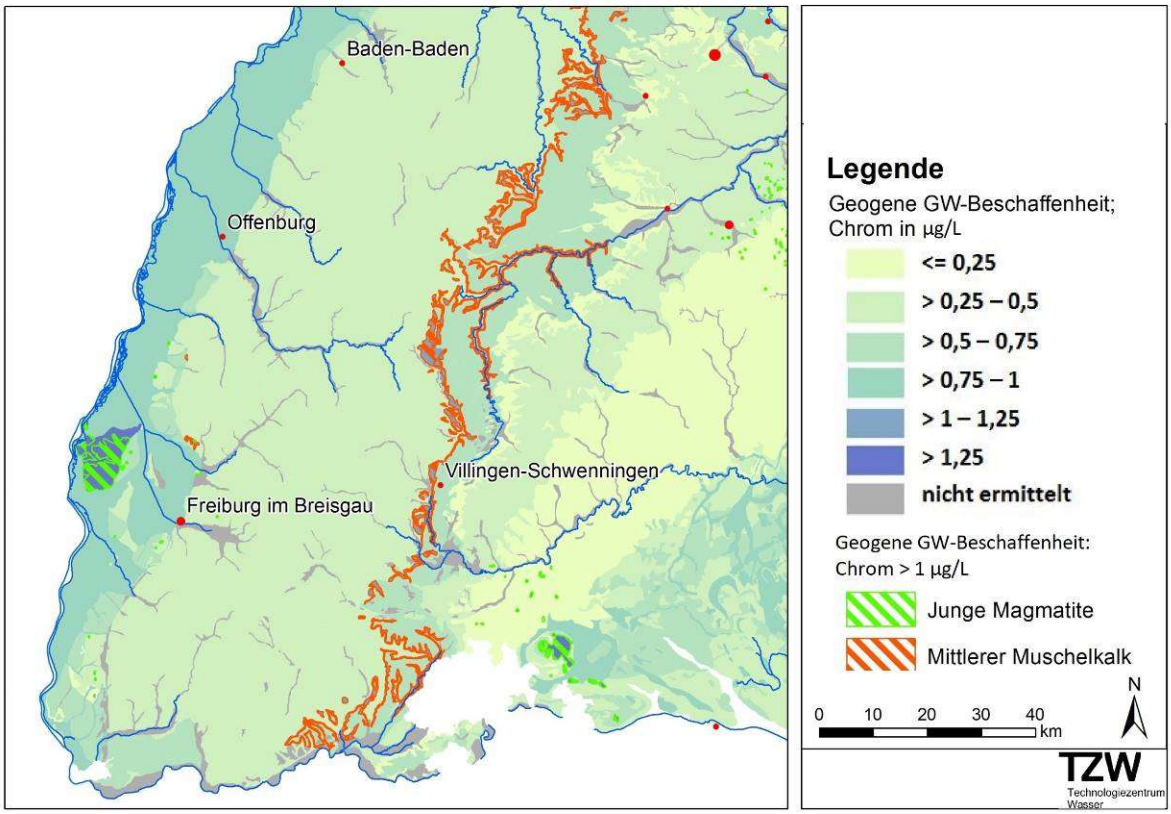


Abbildung 3: Chrom-Medianwerte des oberflächennahe Grundwassers im Projektgebiet, hohe und sehr hohe Werte sind durch die Schraffur für die Gesteinsart überdeckt (Datenquelle [9])

2.3.2 Anthropogene Quellen

Wichtigstes Verwendungsgebiet von Chrom(VI)-Verbindungen war und ist die **Galvanotechnik**. Hier werden Chromtrioxid-Lösungen („Chromsäure“) zur Abscheidung von Überzügen aus Chrom zum Korrosionsschutz von Metallen und Legierungen wie Aluminium, Cadmium, Messing oder Zink eingesetzt (Verchromung) [11].

Dreiwertiges Chrom wird zur **Ledergerbung** eingesetzt [12]. Hierbei freigesetztes Chrom(III) kann sich in Chrom(VI) umwandeln.

Zudem werden unterschiedliche Chrom-Verbindungen für die Herstellung von **Farbpigmenten** genutzt. Die bekanntesten hierbei sind Chromoxidgrün (Cr_2O_3) und Chromgelb ($PbCrO_4$) [13].

Ferner wurden Chrom(VI)-Verbindungen in der Vergangenheit zum Beizen und Ätzen von Metallen (**metallverarbeitende Industrie**) und in Holzschutzmitteln (**Holzimprägnierung**, **Sägewerke**) eingesetzt [11, [12]. Aus imprägniertem Holz kann Chrom durch Regenwasser ausgewaschen werden, da es nur schlecht im Feststoff fixiert ist [11]. Hierdurch ist diese Quelle nicht auf den Ort der Imprägnierung beschränkt, sondern auch beim Einsatz dieser Holzbauteile, wie bspw. auf Baustellen, kann eine Freisetzung von Chromat erfolgen.

Entsprechend den oben dargestellten industriellen Verwendungen von Chrom sind Chrombelastungen der Umwelt vor allem in Zusammenhang mit Galvanikbetrieben, Ledergerbereien und Betrieben der Farb-Pigmentherstellung bekannt [11].

Zudem geht von **Deponien** ein Chrom-Freisetzungspotential aus. Beispielsweise weisen Kernsteine (vorzugsweise aus Magnesit oder Forsterit) von Elektrospeicher-Heizgeräten teilweise hohe Gehalte an Chromat auf [14]. Diese Geräte wurden bis 1977 gefertigt. Nach ihrer Nutzung können sie ggf. auf Deponien endgelagert worden sein.

Durch das Eindringen von Sickerwässern von Deponien in den Boden können somit auch Verunreinigungen wie Chrom mobilisiert und in das Grundwasser verlagert werden.

Außerdem kann durch das **Ausbringen von Klärschlamm** ein Eintrag von Chrom in den Boden erfolgen. In der Klärschlammverordnung ist reglementiert, dass die Konzentration von Chrom bzw. Chromat in Klärschlamm, der bspw. auf landwirtschaftlich genutzten Flächen aufgebracht wird, einen vorgegebenen Grenzwert nicht überschreiten darf [15]. Dieser Grenzwert ist in der Düngemittelverordnung festgesetzt und wurde im Verlauf der letzten 30 Jahre sukzessive verringert. Derzeit beträgt der Grenzwert für sechswertiges Chrom 2 mg/kg Trockensubstanz [16].

Durch den Eingriff in geologische Strukturen, wie es bspw. beim **Bergbau** geschieht, kann es ebenfalls zu einer Mobilisierung von Chrom kommen, wenn z. B. schwermetallhaltige Gesteine dem oxidativen Einfluss von Luftsauerstoff ausgesetzt werden [17]. Das abgeleitete Wasser (Dränagewasser) kann demnach mit Chrom belastet sein.

Im Schwarzwald sowie den angrenzenden Regionen der Oberrheinebene hat der historische Bergbau zu teilweise großflächigen Bodenbelastungen mit Schwermetallen geführt [25]. Dies betrifft unter anderem die Schwemmfächer der Schwarzwaldflüsse Klemmbach, Sulzbach, Neumagen, Möhlin, Dreisam und Brugga. Dabei sind jedoch vor allem die Belastungen mit Blei, Zink, Cadmium, Arsen und Kupfer auffallend hoch. Die Chromgehalte sind in der Regel nur geringfügig höher als in den Böden, die nicht im Bereich der Schwemmfächer liegen.

Da sich Maßnahmen zum Umweltschutz historisch entwickelt haben, wurde durch die aufgeführten möglichen industriellen Quellen Chrom hauptsächlich in der Vergangenheit in die Umwelt eingetragen. Industriell bedingt werden heute sicher deutlich weniger Chromverunreinigungen in die Umwelt eingetragen. Somit stellen die anthropogenen Chromquellen im Wesentlichen **historische Einträge** dar. Da es jedoch keine natürlichen Mechanismen zur Entfernung von Chrom gibt, gibt es einen direkten Zusammenhang zwischen den historischen Einträgen und den heutigen Belastungen des Grundwassers.

In der Verwaltungsvorschrift zum Vollzug des Bodenschutz- und Altlastenrechts in Bayern (BayBodSchVwV) [18] werden 24 Industrie- bzw. anderweitige Branchen aufgelistet, die Verursacher für eine Chromverunreinigung der umliegenden Böden sein können (siehe Tabelle 1). Die oben genannten potentiellen Verursacher sind auch in dieser Auflistung zu finden.

Tabelle 1: Potentielle Branchen für Chrombelastungen nach BayBodSchVwV [18]

Branchen		
• Abfallverwertung (z.B. Schrott, Altreifen, Altöl)	• Herstellung und Verarbeitung von Textilien	• Herstellung von Speiseölen und Nahrungsfetten
• Bauschuttdeponien	• Herstellung und Verarbeitung von Zellstoff, Papier, Pappen	• Holzbe- und -verarbeitung, Holzimprägnierung
• Eisen-, Stahlherstellung und Metallgießereien	• Herstellung von anorgan. Grundstoffen / Chemikalien	• Maschinenbau
• Elektrotechnik und Halbleiterbauelemente	• Herstellung von Batterien, Akkumulatoren	• Militärische Liegenschaften
• Erzeugung und Verarbeitung von Leder	• Herstellung von Farben und Lacken	• Mineralölverarbeitung / Mineralöllagerung (incl. Altöl)
• Galvanik, Oberflächenveredlung, Härtung von Metallen	• Herstellung von Kunststoffen	• NE-Metallerzbergbau, -hütten, -schmelzwerke
• Hausmülldeponien	• Herstellung von organischen Grundstoffen, Chemikalien und Pharmazeutika	• Sonderabfalldeponien
• Herstellung und Verarbeitung von Glas und Keramik	• Herstellung von Pflanzenschutzmitteln (PSM)	• Verarbeitung von Gummi, Kunststoffen und Asbest

NE…Nichteisen

Chrom(III) ist wesentlich schlechter wasserlöslich als Chrom(VI). Eine Umwandlung der beiden Stoffe ineinander kann erfolgen, wenn die Umgebungsbedingungen oxidierend bzw. reduzierend sind. Unter oxidierenden Bedingungen, beispielsweise bei der Anwesenheit von Sauerstoff, findet eine Umwandlung von drei- zu sechswertigem Chrom statt. Generell besteht für Schwermetalle bei niedrigeren pH-Werten eine höhere Wasserlöslichkeit als bei höheren pH-Werten. Eine Mobilisierbarkeit von Chrom in Böden tritt im Wesentlichen ab pH-Werten < 4,5 auf. Jedoch ist bei Chrom bekannt, dass es auch bei höheren pH-Werten gut wasserlöslich ist [19].

Ein Wechsel des Redoxpotentials hat ebenfalls einen Einfluss auf die Oxidationsstufe von Chrom und damit auf seine Mobilität. Jedoch kann sich die Mobilität bei einer Änderung des Redoxpotentials sowohl erhöhen als auch erniedrigen, weshalb keine pauschalen Aussagen über die Mobilitätsänderung bei einer Änderung des Redox-Potentials getroffen werden können [19].

2.4 Übersichtsmonitoring

Um einen Überblick über die Chromatgehalte in zur Trinkwasserversorgung genutzten Rohwässern zu erhalten, wurden ca. 100 Wasserversorger in der Oberrheinregion schriftlich angefragt, ob sie Wässer für analytische Untersuchungen zur Verfügung stellen. 52 Versorger haben ihre Mitarbeit angeboten, von denen insgesamt 177 Wasserproben auf sechs- und dreiwertiges Chrom untersucht wurden. Eine Übersicht über die geographische Lage der beprobten Rohwässer im Untersuchungsgebiet ist in Abbildung 4 dargestellt.

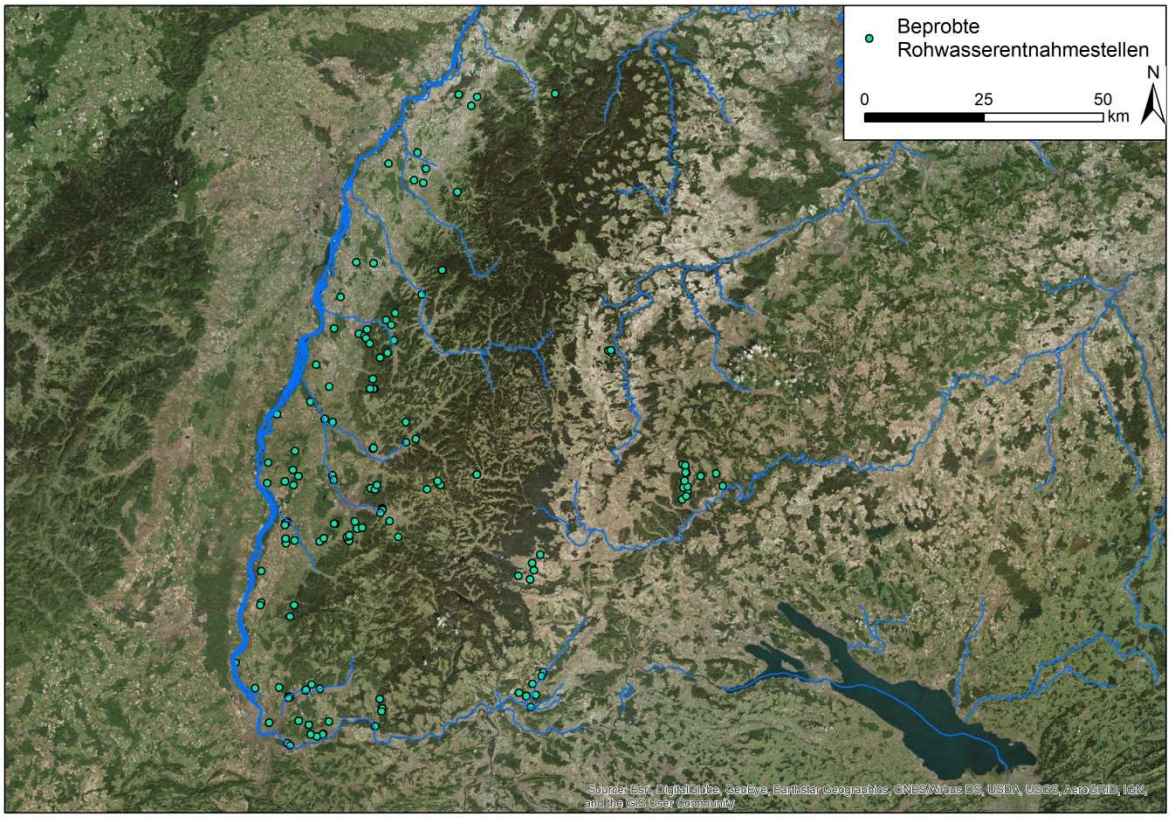


Abbildung 4: Übersichtskarte über die Lage der beprobten Rohwasserentnahmestellen

Die Probenahme erfolge durch einen Mitarbeiter der bnNETZE, der vor Ort die Parameter Wassertemperatur, elektrische Leitfähigkeit, pH-Wert, Redox-Potential und Sauerstoffgehalt ermittelte und die Messdaten in ein Probenahmeprotokoll eintrug (siehe Anhang). Die Proben sowie die Protokolle wurden dem TZW übergeben, wo die Analysen auf sechs- und dreiwertiges Chrom durchgeführt wurden. Die Analysen erfolgten durch die Kopplung aus Ionenchromatographie (IC) und induktiv-gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) [2, [20]. Die Bedingungen für die ionenchromatographische Trennung der beiden Chromspezies sind in Tabelle 2 und die Parameter der ICP-MS-Detektion in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Kalibrierung des Verfahrens erfolgte aus Trinkwasser und wurde messtäglich neu angesetzt und vermessen. Die Validierung erfolgte aus Rheinwasser, Trinkwasser und MilliQ-Wasser nach den Vorgaben der Norm DIN 32645 [21]. Mit dieser Methode lässt sich für jede Chromspezies eine Bestimmungsgrenze von 0,02 µg/L erreichen.

Tabelle 2: IC-Bedingungen zur Bestimmung von drei- und sechswertigem Chrom

Ionenchromatograph	Thermo ICS-3000
Vorsäule	Thermo CarboPac PA1 (4 mm x 50 mm)
Trennsäule	Thermo CarboPac PA1 (4 mm x 250 mm)
Temperatur	30 °C
Eluent	0,05 mol /L Ammoniumnitratlösung (Einstellung auf pH 8 mit Natronlauge)
Flussrate	1,5 mL/min
Probevolumen	1000 µL

Tabelle 3: : ICP-MS-Parameter zur Detektion von drei- und sechswertigem Chrom

ICP-MS	Agilent Technologies 7700x
HF-Leistung	1550 W
Plasmagas	Argon
Plasmagasfluss	15 L/min
Zerstäuber	Micro mist
Zerstäubergasfluss	1,07 L/min
Sprühkammer	2 °C
Kollisionsgas	Helium
Kollisionsgasfluss	5,0 mL/min
Datenaufnahme	transientes Signal
Integrationszeit	2 sec
m/z	52
Messzeit	15 min

Eine graphische Darstellung der statistischen Verteilung der Konzentrationen an sechswertigem Chrom in den 177 Wasserproben ist in Abbildung 5 dargestellt. Demnach liegen die ermittelten Gehalte in einem Bereich zwischen < 0,02 µg/L und 2,9 µg/L. Insgesamt weisen 7 Proben Gehalte > 1 µg/L auf, was einem Anteil von 4 % entspricht. Ferner enthalten 47 Proben bzw. 27 % Chrom(VI) in Konzentrationen > 0,3 µg/L.

In keiner der untersuchten 177 Proben konnte dreiwertiges Chrom in einer Konzentration oberhalb der analytischen Bestimmungsgrenze von 0,02 µg/L nachgewiesen werden.

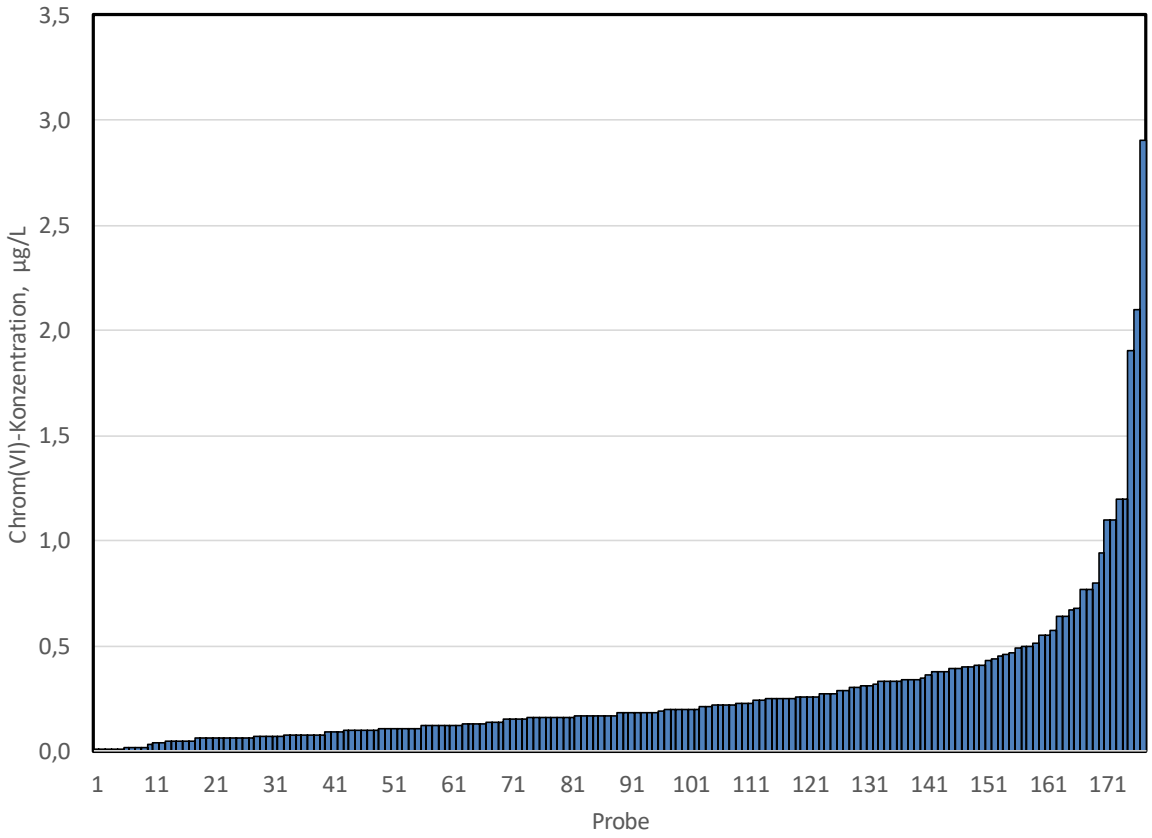


Abbildung 5: Verteilung der Konzentrationen an sechswertigem Chrom in 177 untersuchten Rohwasserproben

Bei den untersuchten Rohwässern handelt es sich im Wesentlichen um Quell- und Grundwässer (je 48 % der untersuchten Proben). Lediglich drei Proben (2 %) waren Rhein-Uferfiltrate und bei weiteren drei Proben handelt es sich um bezogenes Fremd- bzw. Trinkwasser. Das Ergebnis einer statistischen Auswertung der Chrom(VI)-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Wasserherkunft ist in Tabelle 4 sowie in Abbildung 6 aufgeführt. Hierbei ist deutlich zu erkennen, dass in Grundwässern häufiger erhöhte Chrom(VI)-Gehalte auftreten als in Quellwässern. Beispielsweise wurden bei den Grundwässern in 7 % der Proben Cr(VI)-Gehalte über 1 µg/L ermittelt, während dies bei den Quellwässern nur in 1 % der Proben der Fall war. Auch die Anteile der Proben, die Konzentrationen über 0,5 µg/L oder 0,3 µg/L aufweisen, sind bei den Grundwässern deutlich höher (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4: Statistische Auswertung der Chrom(VI)-Konzentrationen (c) nach Wasserherkunft aus Quellen oder Brunnen

	Quellwässer		Grundwässer	
	Anzahl	Anteil	Anzahl	Anteil
Untersuchte Proben	86		85	
c > 1 µg/L	1	1 %	6	7 %
c > 0,5 µg/L	5	6 %	14	16 %
c > 0,3 µg/L	19	22 %	28	33 %

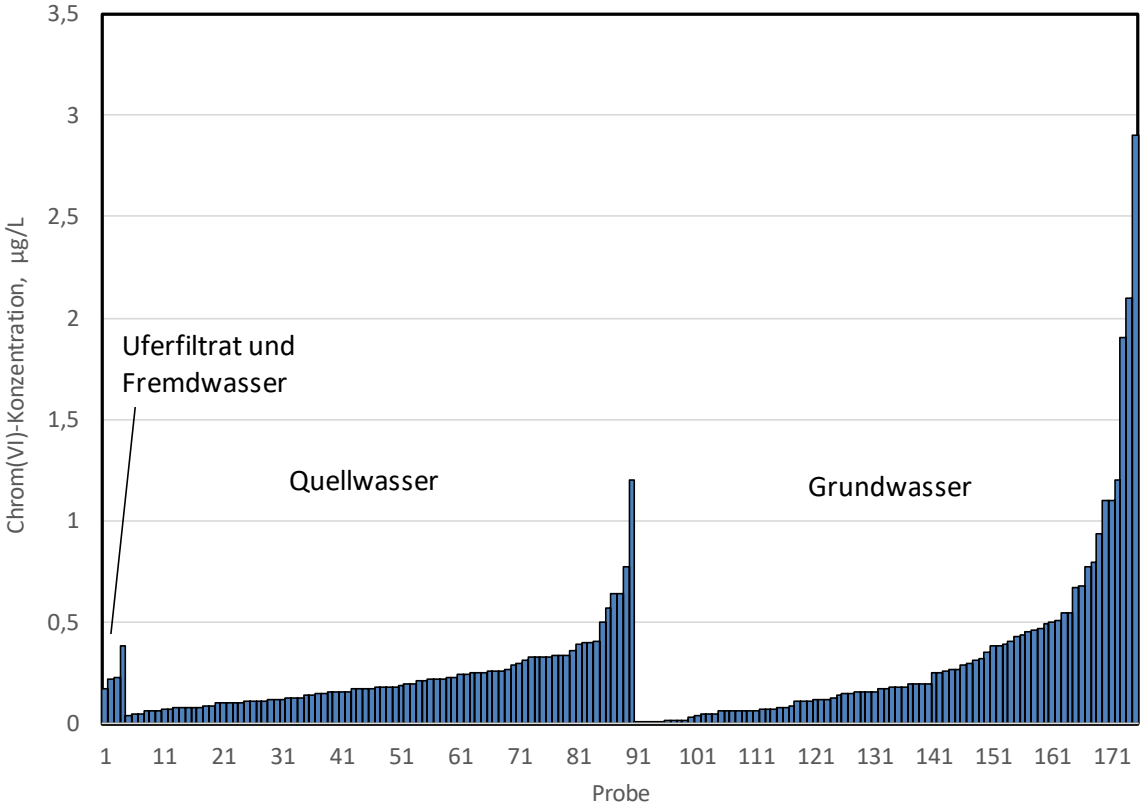


Abbildung 6: Chrom(VI)-Konzentrationen sortiert nach Wasserherkunft

Auf der Basis der Ergebnisse des Übersichtsmonitorings wurden insgesamt sechs Gebiete ausgewählt, die detaillierter untersucht wurden. Auswahlkriterien waren hierbei erhöhte absolute Chromatkonzentrationen in einem oder mehreren Rohwässern aus dem Gebiet.

2.5 Spezifisches Monitoring-Programm zur Aufklärung möglicher Chromat-Quellen

In den sechs Modellgebieten wurden verschiedene Rohwassergewinnungen und weitere Grundwassermessstellen zu mehreren Zeitpunkten beprobt, um mögliche zeitliche Veränderungen der Belastung erkennen zu können. Ferner wurden in einigen Modellgebieten Flüsse und Bäche beprobt und analysiert, um einen möglichen Eintrag von Chromat über Oberflächengewässer abschätzen zu können.

2.5.1 Modellgebiet 1

Als Modellgebiet 1 wurden die Wasserschutzgebiete **Hausen und Bad Krozingen** südlich von Freiburg im Breisgau ausgewählt. Eine Übersichtskarte über das Gebiet sowie die einzelnen Brunnen zeigt Abbildung 7. Sämtliche Brunnen der beiden Gewinnungsbiete sind als Tiefbrunnen ausgebaut.

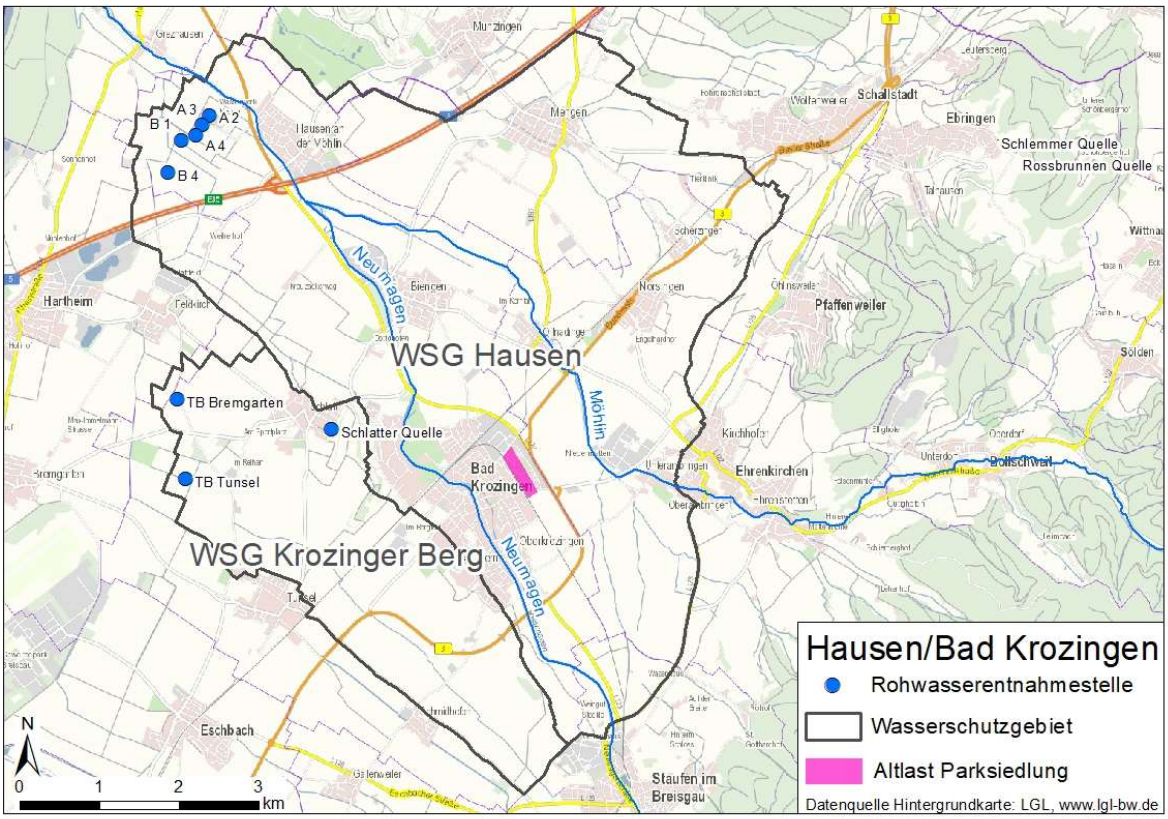


Abbildung 7: Übersichtskarte Hausen / Bad Krozingen

Das Wasserschutzgebiet Hausen grenzt im Süden unmittelbar an die Wasserschutzgebiete für die Brunnen des ZV Krozinger Berg an. Eine statische Aufteilung der Einzugsgebiete ist hier nicht möglich, da die Grenze von natürlichen Schwankungen der Strömungsrichtung und überdies stark vom Umfang der Entnahme aus den einzelnen Gewinnungsanlagen abhängt. Die Wasserschutzgebiete wurden deshalb gemeinsam ausgewiesen, so dass sichergestellt ist, dass die gesamte Einzugsfläche jedes Brunnens im Bereich eines Schutzgebietes liegt [22].

Der südöstliche Teil der Wasserschutzgebiete liegt in der Staufener Bucht, während die westlichen und nördlichen Bereiche zum Rheingraben gehören. Das Grundwassereinzugsgebiet der beiden Wasserschutzgebiete umfasst den Bereich der inneren Staufener Bucht. Die Zumischung von

Uferfiltrat und Randzuflüssen erfolgt aus den oberirdisch angrenzenden Einzugsgebieten im Schwarzwald und auf der Mengener Brücke. Die Strömungsrichtung ist von den Vorbergen des Schwarzwaldes nach Nordwesten gerichtet. Erst im Abstrom der Wasserschutzgebiete erfährt sie eine deutliche Ablenkung in nördliche Richtung [22].

Geogene Chrom-Belastungen sind in diesem Gebiet aufgrund der geologischen Randbedingungen nicht zu erwarten. Es gibt hingegen verschiedene anthropogene bzw. historisch-anthropogene Einflüsse, die zu einer erhöhten Chrom-Belastung des Grundwassers beitragen könnten:

- Altlasten

In den Wasserschutzgebieten Hausen und Bad Krozingen sind mehrere Altlasten vorhanden. Nach Aussage des Landratsamtes Breisgau-Hochschwarzwald ist von diesen nur die Parksiedlung „grundwasserrelevant“ [23]. Die Lage der Parksiedlung ist in Abbildung 7 dargestellt.

Auf dem Gelände der heutigen Parksiedlung wurde ab 1904 eine Fabrikanlage zur Holzimprägnierung sowie ab 1921 eine Sublimatfabrik zur Herstellung von Quecksilberchlorid betrieben. Dabei wurden vor allem im Bereich einer Stockschutz- und Kyanisierhalle Holzmasten kyanisiert [24]. Kyanisieren ist ein Tauchverfahren zur Holzkonservierung, bei dem eine Quecksilberchlorid-Lösung als Holzschutzmittel verwendet wird. Es wurden damit beispielsweise hölzerne Leitungsmasten, Bahnschwellen, Dachkonstruktionshölzer, Zaunpfähle, Hopfenstangen und Rebpfähle behandelt. Bereits während des Betriebs wurden unter anderem ca. 20 000 kg Quecksilber freigesetzt. Am 24. Juli 1956 brannte die Kyanisierhalle ab [25].

Bis heute weist das Grundwasser in dieser Region Quecksilber-Konzentrationen zwischen etwa 50 und maximal 200 µg/L auf. Für Chromat ergab sich bei Untersuchungen im Jahr 2014 eine Konzentration von 2 bis 3 µg/L im Grundwasserabstrom der Parksiedlung [25]. Abbildung 8 zeigt die Quecksilber-Konzentrationen im Grundwasser im Bereich der Altlast sowie die an einigen Messstellen im Dezember 2014 festgestellten Chromat-Konzentrationen. Oberstromig der Altlast liegt der Chromat-Gehalt mit 0,18 µg/L im Bereich der normalen Hintergrund-Konzentrationen. Im Abstrom der Altlast waren im Bereich der Quecksilber-Fahne auch die Chromat-Konzentrationen deutlich erhöht.

Im Jahr 2014 wurden bei einer weiteren Grundwassermessstelle (Fautz III) im Abstrom der Altlast 1,9 µg/L Chrom (VI) festgestellt. Die gleiche Messstelle wurde nun erneut beprobt und wies mit 0,44 µg/L einen Wert auf, der ungefähr im Durchschnitt der Gehalte in den Messstellen in diesem Projektgebiet liegt. Dies könnte ein Hinweis auf zurückgehende Chrombelastungen durch die Altlast sein. Die Aussage ist aber auf Grund der Tatsache, dass nur zwei Einzelwerte vorliegen, nicht sehr belastbar.

Derzeit wird von einem Ingenieurbüro eine Sanierung des abstromigen Grundwassers geplant. Hierbei soll mittels Sorbentien Quecksilber entfernt werden und das aufbereitete Grundwasser wieder infiltriert werden (Pump and Treat). Unter Umständen kann durch diese Behandlung auch die Konzentration an Chrom verringert werden. Bei dem Einsatz von Ionenaustauschern ist hiervon jedoch nicht auszugehen, da Quecksilber gelöst als Kation Hg^{2+} vorliegt, während Chromat ein Anion ist.

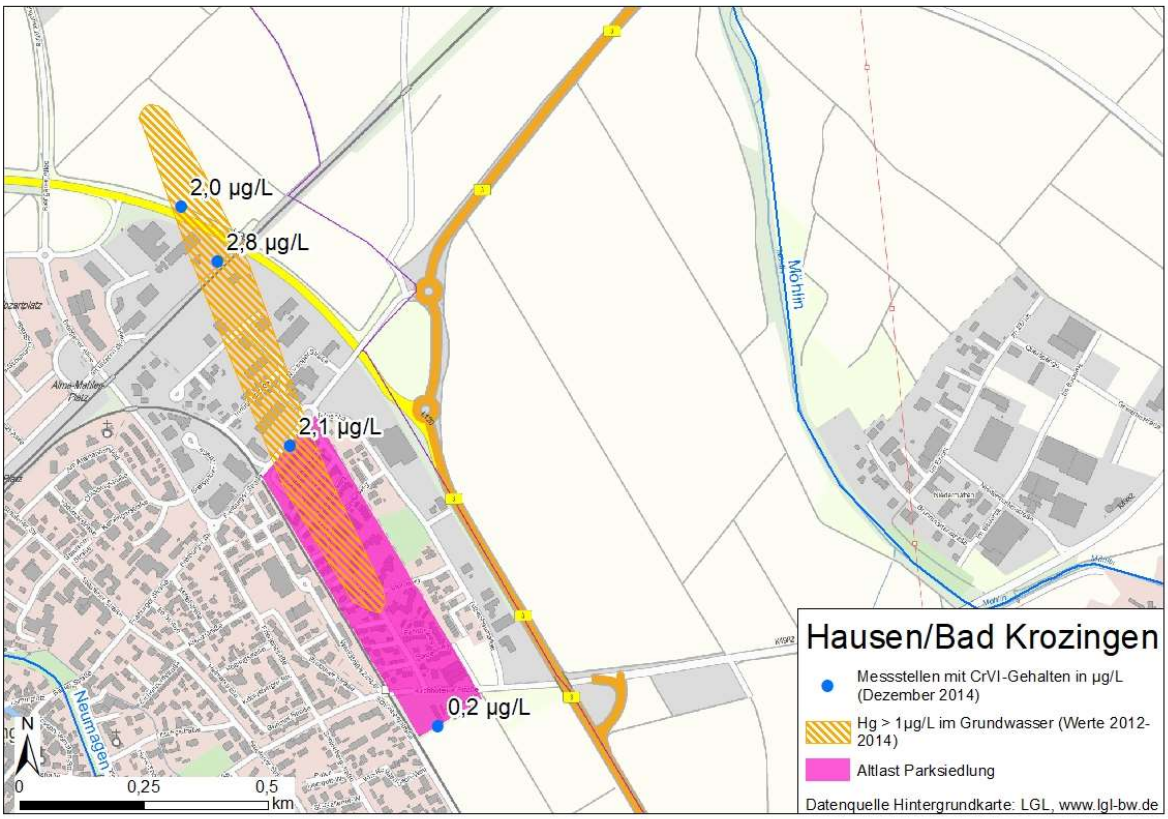


Abbildung 8: Chromat-Konzentrationen an einzelnen Messstellen im Dezember 2014 sowie Gebiet mit Quecksilbergehalten > 1 µg/L im Grundwasser im Bereich der Altlast Parksiedlung (Datenquelle: [25]).

- Klärschlamm

Laut einer Studie der Universität Freiburg [28] wurden im WSG Hausen von 1992 bis 1995 über 800 Tonnen Klärschlamm-Trockenmasse auf ca. 163 Hektar Ackerfläche ausgebracht. Die Ausbringung erfolgte im Wesentlichen einmalig. Die ausgebrachten Klärschlämme enthielten im Mittel 130 mg Chrom/kg. Nur auf wenigen Flächen (1,5 %) lagen die Chromgehalte über 50 mg/kg. Damit wurden die Normalgehalte, d. h. die häufig in Böden auftretenden Gehalte, nur in Einzelfällen überschritten. Demgegenüber überschreitet Blei auf 99 % der beschlammten Flächen die normalerweise vorliegenden Gehalte (0,1 – 20 mg/kg), wodurch ein Einfluss der Schlammausbringung auf die Schwermetallbelastung des Bodens deutlich erkennbar ist. Der statistische Mittelwert der Chromgehalte in beschlammten Böden im WSG Hausen liegt bei 32,9 mg/kg TS, der festgestellte Maximalwert betrug 52 mg/kg. Es ist deshalb nicht davon auszugehen, dass die Beschlammung einen bedeutenden Anteil zur Chrombelastung des Grundwassers beiträgt.

- Schwemmfächer

Als historisch-anthropogene Belastung im Untersuchungsgebiet sind die Schwemmfächer der Flüsse Möhlin und Neumagen einzustufen, da sie als Folge der jahrhundertelangen Bergbauaktivitäten in den Einzugsgebieten der Flüsse stark schwermetallbelastet sind.

Vom Landratsamt Breisgau-Hochschwarzwald (LRA) wurde eine Studie zur Schwermetallbelastung der Schwemmfächer in Auftrag gegeben, die 2017 fertiggestellt wurde [25]. Auffällig hohe Werte

wurden für Blei, Cadmium, Arsen und Zink festgestellt. Die Chrom-Konzentrationen wurden ebenfalls ermittelt. Auf Grund der vergleichsweise geringen Werte wurden sie nicht in den Bericht zur Studie aufgenommen, wurden auf Nachfrage aber vom LRA zur Verfügung gestellt.

Tendenziell wurde in der oberen Bodenschicht (0 – 30 cm) eine höhere Belastung mit Chrom festgestellt als in tieferen Schichten (s. Abbildung 9 und Abbildung 10). Die Konzentrationen im Schwemmfächer des Neumagens, der aus dem Münstertal kommt, wo Silber- und Bleibergbau betrieben wurden, sind deutlich höher als entlang der Möhlin, in deren Einzugsgebiet die Bergbauaktivitäten weniger intensiv ausgeprägt waren.

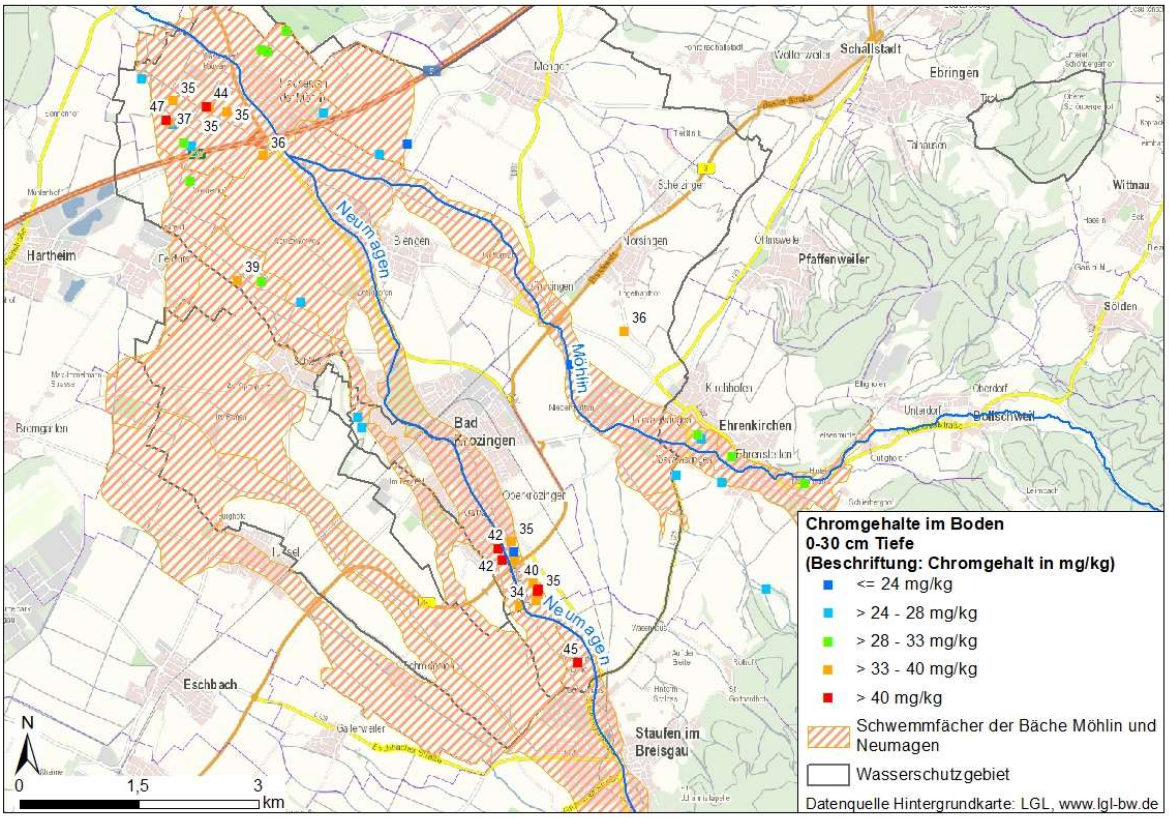


Abbildung 9: Chromgehalte im Boden in 0 bis 30 cm Tiefe im Bereich der Schwemmfächer von Möhlin und Neumagen. Beschriftung der Werte > 33 mg/kg. Datenquelle [25].

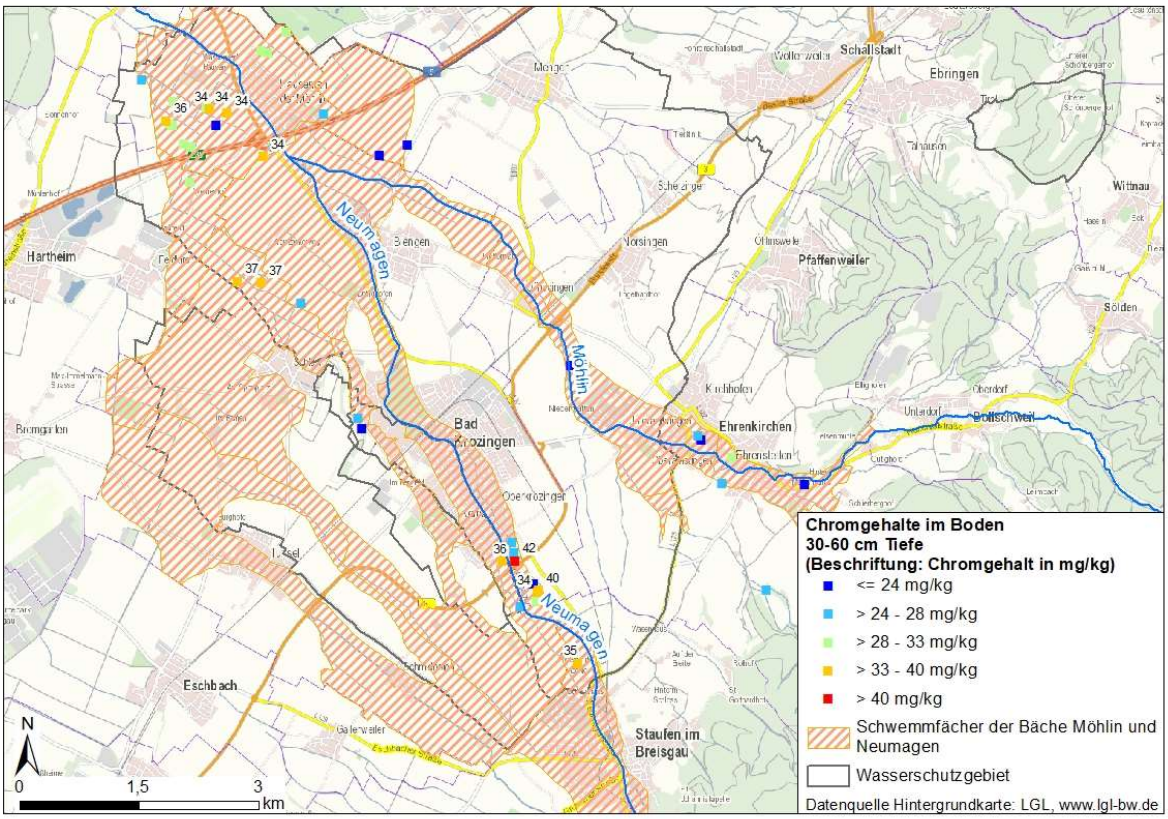


Abbildung 10: Chromgehalte im Boden in 30 bis 60 cm Tiefe im Bereich der Schwemmfächer von Möhlin und Neumagen. Beschriftung der Werte > 33 mg/kg. Datenquelle [25].

Im Bereich der Schwemmfächer des Neumagens wurde ein Musterprofil für die Bodenkarte des LGRB aufgenommen. Auch hier wurden in den oberen Horizonten deutlich höhere Chrombelastungen festgestellt als in tieferen Bodenschichten. Dies gilt auch für Cadmium, wohingegen die Bleigehalte mit der Tiefe deutlich ansteigen (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5: Schwermetallgehalte in den verschiedenen Horizonten des Musterprofils der Bodenkarte

		Schwermetallgehalte (mg/kg)							
Horizont	Entnahmetiefe (cm)	Blei	Cadmium	Chrom	Kupfer	Nickel	Queck-silber	Zink	Thallium
Ap	0–29	952	3,10	52	37	19	<0,01	937	0,39
Go-M	30–49	678	0,90	25	24	15	<0,01	500	0,22
M-Go	50–69	881	1,00	33	38	19	<0,01	588	0,39
M-Gro	70–83	832	0,53	30	30	16	<0,01	538	0,30
Gor1	84–107	4225	0,73	38	57	20	<0,01	988	0,72
Gor2	108–129	6824	0,74	33	74	18	<0,01	1338	0,59

Für die Beurteilung der Werte kann die Bundesbodenschutzverordnung (BBodSchV) herangezogen werden [27]. Ein Auszug aus den Vorsorgewerten für Metalle ist in Tabelle 6 dargestellt. Für Cadmium und Blei werden die Vorsorgewerte in vielen Bereichen des Modellgebiets deutlich überschritten. Für Chrom dagegen tritt in der Regel keine Überschreitung auf, da weitestgehend schluffige oder lehmige Böden vorliegen und damit ein Vorsorgewert von 60 mg/kg angesetzt wird. Im Nordwesten des Gebietes im Nahbereich der Hausener Brunnen ist der Boden hingegen sandig. Der dort geltende Vorsorgewert von 30 mg/kg wird in einigen Fällen überschritten.

Tabelle 6: Vorsorgewerte für Metalle nach BBodSchV [27] in mg/kg

Boden	Cadmium	Blei	Chrom
Ton	1,5	100	100
Lehm / Schluff	1,0	70	60
Sand	0,4	40	30

Im Rahmen des Projektes wurden in den beiden benachbarten Wasserschutzgebieten Hausen und Bad Krozingen im März 2017 zunächst acht Rohwässer beprobt. Die ermittelten Chrom(VI)-Konzentrationen lagen durchgängig zwischen 0,4 und 0,7 µg/L (s. Tabelle 7). Bei weiteren Beprobungen im Juli 2017 und im Mai 2018, bei denen eine größere Zahl an Messstellen betrachtet wurde, bestätigten sich die Befunde im Wesentlichen. Auch bei den übrigen Messstellen im Gebiet änderten sich die Konzentrationen nur wenig zwischen den einzelnen Beprobungsterminen. Die Lage der beprobten Messstellen kann Abbildung 7 und Abbildung 11 entnommen werden.

Tabelle 7: Chrom(VI)-Konzentrationen im Grundwasser im Modellgebiet Hausen / Bad Krozingen

Kurzname	Bezeichnung	Cr(VI), µg/L			
		März 17	Juli 17	April 18	Mai/Juni 18
Fautz_III		-	0,44	-	-
NH 3		-	-	-	0,63
NH 6	Brunnen C1	-	-	0,22	-
NH 9		-	-	-	0,67
NH 10	Brunnen A 2	0,41	0,34	0,45	0,37
NH 12		-	-	-	0,62
NH 13	Brunnen A3	0,47	0,42	0,47	0,44
NH 14	Brunnen A4	0,68	0,52	0,57	0,55
NH 15	Brunnen B1	0,50	0,45	0,49	0,42
NH 16		-	-	-	0,27
NH 17	Brunnen B4	0,46	0,46	(2,6)*	0,43
NH 18	Pegel 13e-070	-	0,09	-	0,13
NH 19		-	-	-	0,45
NH 21	Pegel PH 22	-	0,05	-	-
NH 27	Pegel 134 070	-	0,28	-	0,36
NH 30	Pegel 135 070	-	0,04	-	0,03
NH 33	Pegel 2001/070-8	-	0,16	-	0,13
NH 36	Pegel 159 070	-	0,16	-	0,18
NH 44	Priv.Br.Fiand Mengen	-	0,08	-	0,06
NH 46	Priv.Br.Siegel	-	0,20	-	0,15
NH 47		-	-	-	0,17
NH 51	Pegel PH 6	-	0,57	-	0,58
NH 56	Schlatt Sportplatz	-	0,60	-	0,60
NOH 16	Quelle Tuniberg	-	0,08	-	0,10
Schlatter Quelle		0,64	0,58	-	-
TB Bremgarten		0,51	0,45	-	-
TB Tunsel		0,43	0,36	-	-

* Dieser einzelne Messwert erscheint bei Betrachtung aller Daten unplausibel und wurde daher bei der Auswertung nicht weiter betrachtet.

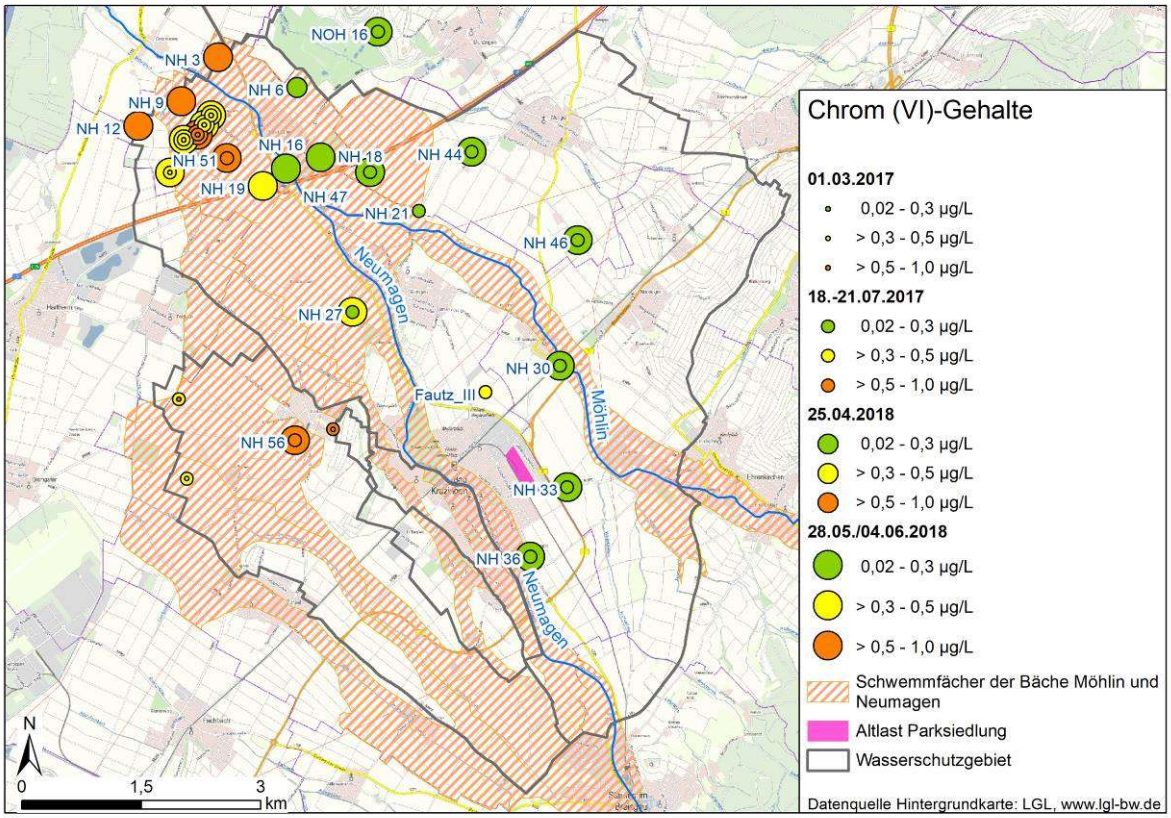


Abbildung 11: Darstellung der bei vier Beprobungskampagnen festgestellten Chrom(VI)-Gehalte (aus Darstellungsgründen sind nur Vorfeldmessstellen beschriftet. Bezeichnung der Rohwasserentnahmestellen s. Abbildung 7).

Generell weisen die Grundwässer aus den westlich gelegenen Messstellen im Modellgebiet deutlich höhere Chromkonzentrationen auf als diejenigen im Osten. Die höchsten Werte wurden bei Brunnen A4 sowie bei den im Abstrom der Brunnen gelegenen Messstellen NH 3, NH 9 und NH 12 festgestellt. Auch die Messstelle NH 51, die ca. 500 m vor den Brunnen liegt, wies mit fast 0,6 µg/L bei beiden Beprobungen eine vergleichsweise hohe Chrom(VI)-Belastung auf.

Die Tatsache, dass zwischen den stärker belasteten Messstellen und der Altlast Parksiedlung mehrere Messstellen mit deutlich geringeren Chrom(VI)-Gehalten liegen, deutet darauf hin, dass die Altlast zumindest nicht die alleinige Ursache der Belastung ist.

Zusätzlich zu den Wasserproben wurden im Modellgebiet Hausen / Bad Krozingen an vier Stellen Bodenproben mit einem Bohrstock entnommen und die drei Tiefenfraktionen 0 – 30 cm, 30 – 60 cm und 60 – 90 cm auf Gesamtchrom untersucht (s. auch Kapitel 0). Die Analytik erfolgte in der flüssigen Phase, nachdem die Bodenproben mittels Königswasser aufgeschlossen wurden. Hierbei wurde 6 mL Königswasser (HCl (32 %) / HNO_3 (69 %) : 3 / 1) mit 0,5 g trockenem Boden mittels Mikrowellen auf 135 °C aufgeheizt und diese Temperatur für 40 Minuten gehalten. Das Messergebnis bezieht sich auf die Trockensubstanz des Bodens. Gemessen wurde der Gesamtchromgehalt mittels ICP-MS in Anlehnung an DIN EN ISO 17294-2 (siehe Kapitel 2.4). Eine vorherige Auftrennung der Chromspezies mittels Ionenchromatographie erfolgte nicht.

Ferner wurden die Bodenproben auf Blei und Cadmium analysiert, da diese Parameter als Indikatoren für eine Klärschlammausbringung genutzt werden können. Zwei Proben wurden auf Verdachtsflächen für schädliche Bodenveränderungen entnommen (vermutete

Schwemmfächergebiete in unmittelbarer Nähe von Brunnen A3 und TB Bremgarten) und zwei Proben von Flächen, für die keine Belastung bekannt ist (bei Brunnen C1 und in der Nähe der Schlatter Quelle).

Die Messergebnisse sind in Tabelle 8 aufgelistet. Sowohl für Chrom als auch für Blei und Cadmium wurden stark unterschiedliche Gehalte je nach untersuchtem Boden ermittelt. In der Klärschlammverordnung (mit Bezug auf die Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV)) sind bodenbezogene Grenzwerte für diese Schwermetalle gelistet, welche ein Boden maximal enthalten darf, damit Klärschlamm auf den Boden aufgebracht werden darf. Diese Werte sind in Tabelle 6 aufgeführt. Nimmt man als Vergleich die Vorsorgewerte für Lehm / Schluff (Löss besteht vorwiegend aus Schluff) von bspw. 60 mg/kg für Chrom, sind die ermittelten Bodenkonzentrationen als nicht erhöht zu bewerten. Bei der Beprobung bei Brunnen A3 wurden die Grenzwerte zur Klärschlammaufbringung für Blei und Cadmium dagegen deutlich überschritten.

Die in der Nähe der Schlatter Quelle entnommene Bodenprobe weist die geringsten Schwermetallgehalte auf. Die Fläche liegt nicht im Gebiet der Schwemmfächer (s. Abbildung 7 und Abbildung 11). Die Brunnen Bremgarten und C1 liegen im Randbereich der kartierten Schwemmfächergebiete und weisen geringfügig höhere Chromgehalte, aber teilweise deutlich erhöhte Blei- und Cadmiumkonzentrationen auf. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der solum-Studie zur Schwermetallbelastung [25] nehmen bei den beprobten Böden die Chromgehalte mit der Tiefe teilweise zu (Nähe Brunnen C1 und Nähe Schlatter Quelle).

Brunnen A3 liegt im Gebiet der Schwemmfächer und die Bodenproben in seiner Nähe weisen eine deutliche Schwermetallbelastung auf. Blei und Cadmium überschreiten unabhängig von der Bodenart die Prüfwerte der BBodSchV [27] (s. Tabelle 6). Der Chromgehalt liegt über dem Prüfwert für sandige Böden, der hier aufgrund der Bodenart Anwendung findet.

Bei den beiden Böden, die im Bereich der Schwemmfächer entnommen wurden, sind die Chromgehalte gegenüber den Böden, die nicht im Schwemmfächergebiet liegen, nur geringfügig erhöht.

Nach den vorliegenden Erkenntnissen kann keine der als mögliche Ursache der Belastung betrachteten Faktoren alleine die erhöhten Chrom-Konzentrationen im Modellgebiet 1 erklären. Vermutlich handelt es sich um ein Zusammenspiel des Einflusses von durch den Bergbau belasteten Schwemmfächern, Klärschlammausbringung sowie der Altlast Parksiedlung. Möglicherweise tragen weitere, noch unbekannte Quellen zur Belastung bei. Eine geogene Belastung ist auf Grund der geologischen Gegebenheiten unwahrscheinlich.

Tabelle 8: Schwermetallgehalte in Bodenproben

	Nähe Brunnen A3			Nähe TB Bremgarten			Nähe Brunnen C1			Nähe Schlatter Quelle		
Entnahme-tiefe, cm	Chrom, mg/kg	Blei, mg/kg	Cadmium, mg/kg	Chrom, mg/kg	Blei, mg/kg	Cadmium, mg/kg	Chrom, mg/kg	Blei, mg/kg	Cadmium, mg/kg	Chrom, mg/kg	Blei, mg/kg	Cadmium, mg/kg
0 – 30	48	490	1,7	31	78	0,28	30	57	0,31	23	21	0,19
30 – 60	43	507	1,7	31	101	0,25	35	60	0,47	29	16	0,22
60 – 90	29	342	1,3	30	14	0,09	35	74	0,32	27	9,6	0,16

2.5.2 Modellgebiet 2

Als Modellgebiet 2 wurde ein Einzugsgebiet mit möglichem Uferfiltrateinfluss sowie mehreren Altlasten im näheren Umkreis ausgewählt. Die Wassergewinnung erfolgt über drei Tiefbrunnen sowie eine Quelle. Zwei der Brunnen liegen ca. 200 m voneinander entfernt (Brunnen 1 und Brunnen 3). Brunnen 4 liegt ca. 1400 m westsüdwestlich. Die ebenfalls beprobten Quellen liegen nördlich davon. Im Abstrom der Altlasten wurden weitere Messstellen beprobt (s. Abbildung 12).

Eine erste Beprobung der Rohwasserentnahmestellen fand am 22.03.2017 statt. Weitere Probenahmen erfolgten am 30.08.2017, am 19.02.2018 sowie am 23.04.2018. Auf Grund der geringen Chromat-Werte in den Wässern aus Quelle R und Quelle D bei der ersten Beprobung wurden diese beiden bei den folgenden Beprobungen nicht mehr berücksichtigt. Dafür wurden weitere Messstellen beprobt, die möglicherweise von Altlasten beeinflusst werden (s. Abbildung 13, Tabelle 9).

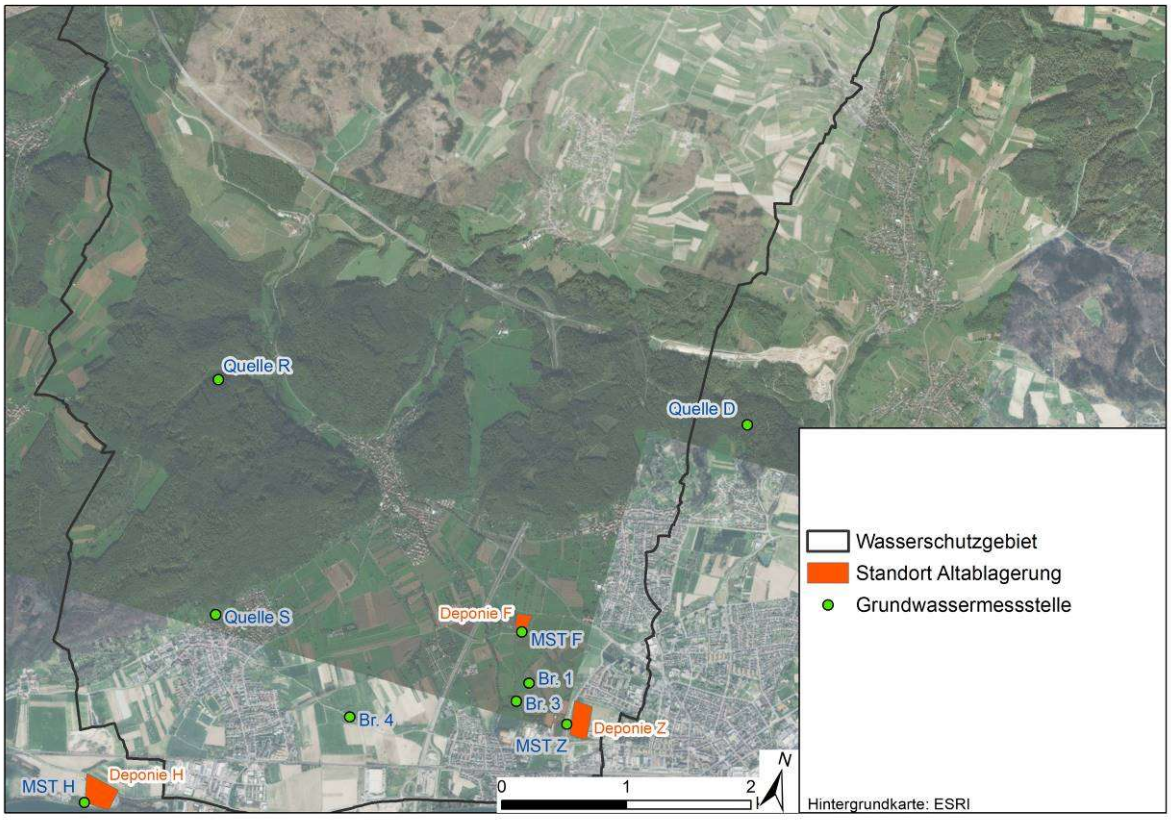


Abbildung 12: Lage der Rohwasserentnahmestellen und Altlasten im Modellgebiet 2

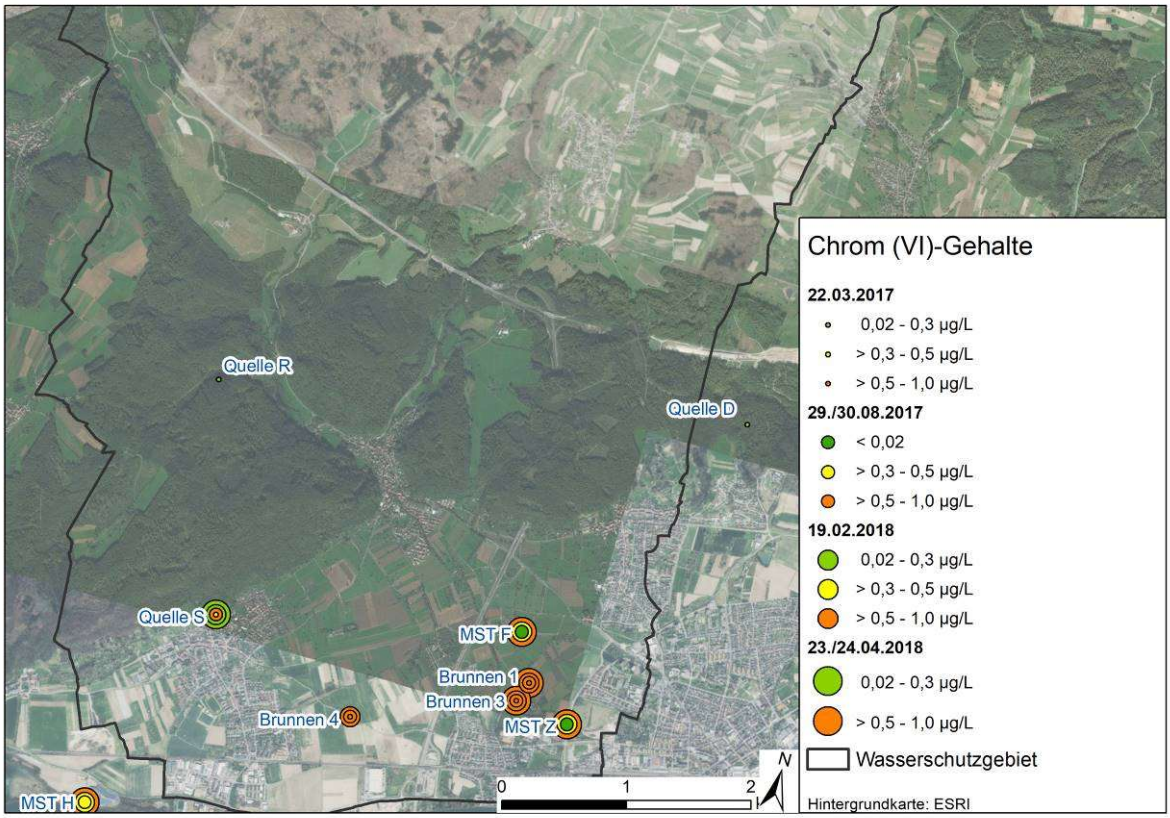


Abbildung 13: Lage und Chromat-Konzentrationen der Messstellen in Modellgebiet 2.

Tabelle 9: Chrom(VI)-Konzentrationen in Modellgebiet 2

	Cr(VI), µg/L			
Probenahmedatum	22.03.17	30.08.17	19.02.18	23.04.18
Brunnen 1	0,55	0,63	0,70	0,70
Brunnen 3	0,94	0,84	0,73	0,87
Brunnen 4	0,77	0,65	0,68	-
Quelle S	0,33	0,69	0,28	0,29
Quelle R	0,24	-	-	-
Quelle D	0,22	-	-	-
MST F	-	<0,02	0,48	0,51
MST H	-	0,45	0,50	0,65
MST Z	-	<0,02	0,43	0,69

Die Brunnen weisen eine Belastung mit sechswertigem Chrom zwischen 0,55 und 0,94 µg/L auf. Die höchsten Werte wurden jeweils bei Brunnen 3 festgestellt. Während die Chromkonzentrationen in Brunnen 1 über den Untersuchungszeitraum leicht zunahmen, waren sie in den Brunnen 3 und 4 bei der ersten Beprobung am höchsten. Das Wasser aus der Quelle S wies dagegen bei der zweiten Analyse die höchsten Chromgehalte auf. Im Grundwasser im Abstrom der Altlasten F und Z wurde bei der ersten Beprobung kein sechswertiges Chrom in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze festgestellt.

Die generelle Grundwasserströmungsrichtung verläuft im betrachteten WSG von Nord nach Süd. Ost-West-Strömungen innerhalb des Hauptgrundwasserleiters sind untergeordnet, aber je nach Randbedingungen nicht auszuschließen. Eine vorliegende isotopenhydrologische Untersuchung belegt einen Zufluss aus verkarstungsfähigen Festgesteinsbereichen (Muschelkalk).

Der geologische Aufbau des Untergrundes ist bei allen drei Brunnen ähnlich: Auf eine 1 bis 3 m mächtige Deckschicht aus Lehm, Ton oder Schluff folgen quartäre Schotter. Die Filterstrecken der Brunnen wurden bis zum darunter folgenden Rotliegenden ausgebaut (s. Tabelle 10).

Bis 2008 war wasserrechtlich für die Brunnen 1 bis 4 eine Entnahme von 250 L/s genehmigt. Diese Menge wurde jedoch nicht ausgeschöpft, da der tatsächliche Verbrauch bei nur 55 L/s lag. Das neue Wasserrecht erlaubt die Entnahme von 92 L/s. Im Rahmen der Beantragung des neuen Wasserrechts wurde erläutert, dass bei einer Entnahmemenge von mehr als 80 L/s möglicherweise durch eine Fließrichtungsumkehr des Grundwasserstroms Uferfiltrat und Schadstoffe aus der Altlast H zum Brunnen 4 gezogen werden. Diese mögliche Fließrichtungsumkehr wurde bereits im Gutachten zur WSG-Ausweisung erläutert, wurde allerdings eher mit der Brauchwasserentnahme durch die ansässige Industrie in Verbindung gebracht.

Ein bedeutender Grundwasserzufluss in diesem Gebiet stammt von einem Gebirgszug am Rand des Schwarzwaldes. Im Bereich des Einzugsgebietes der Brunnen ist dieser aus Buntsandstein mit Rotliegendem, Unterem Muschelkalk, Mittlerem Muschelkalk, Oberem Muschelkalk sowie Unterem und Mittlerem Keuper aufgebaut. Vor allem der Obere Muschelkalk bildet hier einen wichtigen Karstgrundwasserleiter mit Entwässerung bevorzugt in südlicher Richtung und unterirdischer Einspeisung in das genutzte Grundwasservorkommen im Hochrheintal, wie im Gutachten zu WSG-Ausweisung dargelegt wurde.

In das neue Wasserrecht ist mit 2 L/s auch die Quelle S einbezogen, die im Übergangsbereich Unterer Muschelkalk / Buntsandstein am Ende eines ca. 50 m langen Stollens gefasst wird.

Tabelle 10: Filterstrecken und Flurabstand der Brunnen im Modellgebiet 2. Datenquelle: Hydrogeologisches Gutachten zur WSG-Ausweisung.

	Verfilterung m u. GOK	Flurabstand
Brunnen 1	19,1 – 26,1	ca. 15 m
Brunnen 3	17,75 – 26,75	ca. 16 m
Brunnen 4	17,5 – 21,0 und 23 – 25,5	ca. 16 m

Im Einzugsgebiet der Quelle S stehen Mittlerer und Oberer Muschelkalk an. Der Mittlere Muschelkalk ist hier etwa 20 bis 30 m mächtig und setzt sich aus Mergeln, Tonen, Auslaugungsrückständen und Dolomiten zusammen. Lokal ist vermutlich Gips / Anhydrit vorhanden, da die Sulfatkonzentrationen in der Quelle S relativ hoch sind. Bei landesweiten Untersuchungen wurden vom LGRB bereits in der Vergangenheit im Bereich des Mittleren Muschelkalks erhöhte Chrom-Konzentrationen im Grundwasser festgestellt [9].

1989 wurde festgestellt, dass die Brunnen 1 bis 3 einen Teilzustrom von Grundwasser aus dem Areal der östlich gelegenen Altlast Z (Industrieabfall-Deponie) erfahren können. Der Brunnen 2 wurde daraufhin außer Betrieb genommen. Die Fördermenge der Brunnen 1 und 3 wurde zudem gedrosselt und die Entnahme bei Brunnen 4 im Gegenzug erhöht.

Durch eine Isotopenuntersuchung konnte im Jahr 2009 der Nachweis erbracht werden, dass kein Einfluss des Uferfiltrats auf die Trinkwasserbrunnen unter den bestehenden Bewirtschaftungsbedingungen (Brauchwasserentnahme durch Industrie) besteht. Auch ein Einfluss der Altlast H auf die Trinkwassergewinnung war nicht nachweisbar. Im Bereich des südlichen Randes der Altlast weisen hohe Leitfähigkeit, Geruch und Farbe des Grundwassers jedoch deutlich auf Deponieeinflüsse hin, wie eine isotopenhydrologische / hydrochemische Übersichtsbeprobung im Jahr 2010 zeigte.

Bei diesen Untersuchungen zeigte sich zudem, dass sich die von den Brunnen geförderten Wässer deutlich unterscheiden. Erhöhte Nitrat- und Chlorid-Konzentrationen im Wasser aus Brunnen 4 zeigen beispielsweise die deutlichsten Einflüsse der anthropogenen Nutzung des Gebietes.

Nach Aussage des Gutachtens zu WSG-Ausweisung liegt die Altlast F stets im Zustrombereich der Brunnen (ca. 500 m nördlich von Brunnen I). Nach Auskunft des zuständigen Landratsamtes wurden bei Untersuchungen erhöhte Chromgehalte in Bodenproben aus diesem Gebiet festgestellt. Daraufhin wurde Chrom im Rahmen des Monitorings analysiert. Letztmalig wurden die Grundwassermessstellen im Pegelumfeld der Altlast F 2008 im Rahmen von Immissionspumpversuchen auf den Parameter Chrom beprobt. Dabei wurden durchgehend Konzentrationen < 10 µg/L gemessen. Für die weitere Altlastenbearbeitung wurde Chrom daher nicht mehr betrachtet.

Die Altlast Z liegt nur bei ungünstigen Bedingungen im Zustrombereich der Brunnen und wurde 1996 bis 1998 mit einer Dichtwandumschließung und Oberflächenabdichtung abgekapselt. Zudem wird seitdem eine Wasserhaltung betrieben, die sicherstellen soll, dass der Grundwasserstand im Inneren niedriger liegt als im Außenbereich. Auch wenn Chrom im Rahmen der Nachsorge in umliegenden Messstellen nicht beprobt wird, geht das zuständige Landratsamt daher davon aus, dass auch hier keine Chrom-Einträge in das Grundwasser stattfinden.

Da ein Eintrag aus den Altlasten aus den genannten Gründen mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden kann und mit dem mittleren Muschelkalk im Einzugsgebiet ein Gestein vorliegt, das bekanntermaßen zu erhöhten Chromgehalten im Grundwasser führen kann, ist im Modellgebiet 2 von einer geogenen Ursache für die teilweise erhöhten Chromatgehalte im Grundwasser auszugehen.

2.5.3 Modellgebiet 3

Modellgebiet 3 befindet sich in der oberrheinischen Tiefebene in und an einem kleineren Mittelgebirge vulkanischen Ursprungs. Bei den hier vorliegenden tertiären Magmatiten ist ein relativ geringer Chromgehalt im Gestein zu erwarten [7]. Nach Untersuchungen des LGRB sind die Chromgehalte im Grundwasser in diesem Gebiet jedoch mit durchschnittlich über 1,25 µg/L relativ hoch [9].

In diesem Gebiet wurden mehrere Quellwässer untersucht, die direkt in dem Mittelgebirge austreten. Ferner wurden Grundwässer am südlichen und westlichen Rand des Mittelgebirges beprobt sowie Bäche in der Nähe der Quellaustritte und der Brunnen. Einen Überblick über die Messstellen zeigt Abbildung 14.

Die ermittelten Cr(VI)-Gehalte sind nachfolgend sowohl graphisch (Abbildung 15) als auch tabellarisch (Tabelle 11) aufgeführt. Von den fünf untersuchten Quellen weisen drei erhöhte Cr(VI)-Konzentrationen auf (Quellen 1, 4 und 5). Die maximal ermittelte Konzentration liegt bei 1,3 µg/L für das Wasser aus Quelle 5, die am weitesten im Süden gelegen ist. Die zwei weiteren beprobten Quellen zeigen hingegen keine auffällig hohen Cr(VI)-Gehalte.

Auch in den Grundwässern, die aus den drei Tiefbrunnen um das Mittelgebirge entnommen wurden, sind die Chromatkonzentrationen unauffällig. Der im Westen gelegenen Brunnen 1 fördert hierbei Grundwasser, welches mit 0,38 µg/L die höchsten Cr(VI)-Konzentrationen enthält. Das Grundwasser aus den beiden Grundwassermessstellen (Pegel 1 und 2), die ca. 50 m südlich bzw. ca. 150 m südöstlich des Tiefbrunnens liegen, weisen mit 0,32 bzw. 0,37 µg/L vergleichbare Gehalte auf.

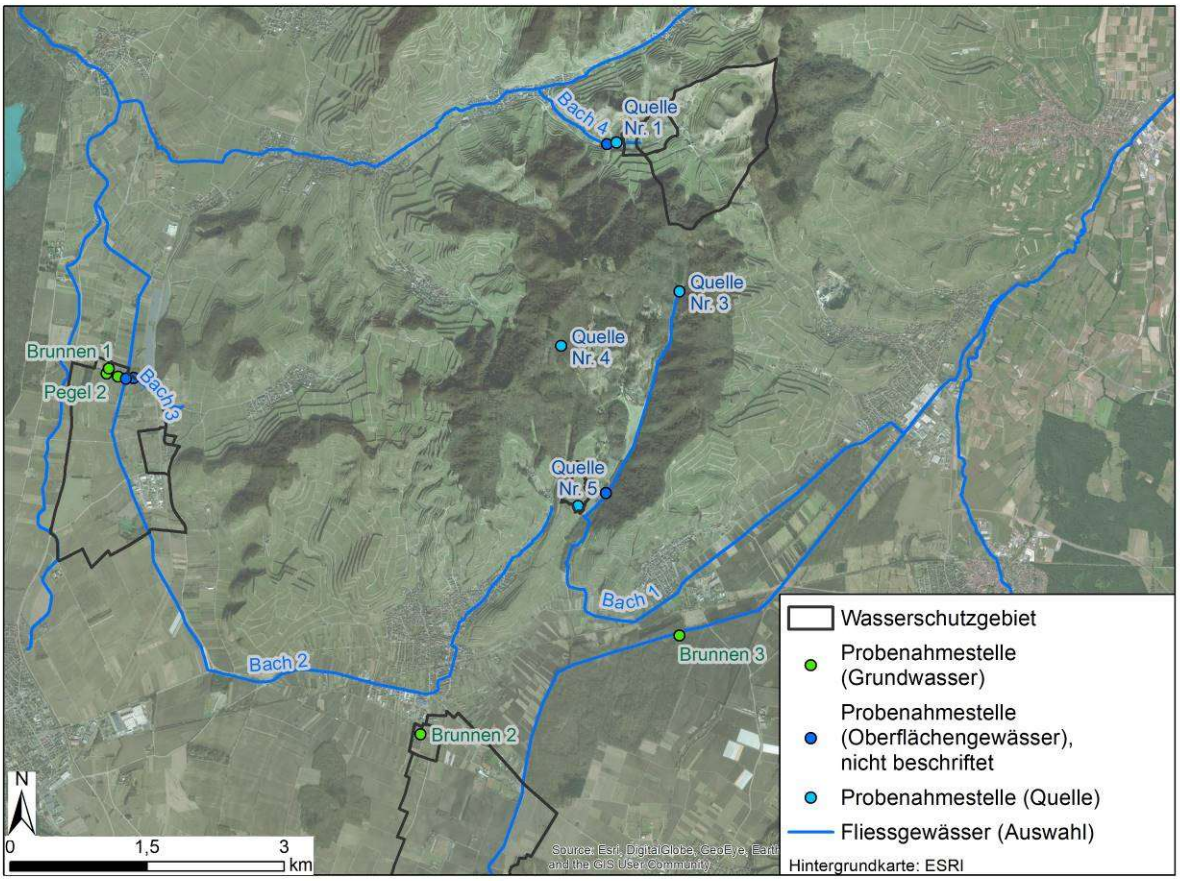


Abbildung 14: Übersichtskarte Modellgebiet 3

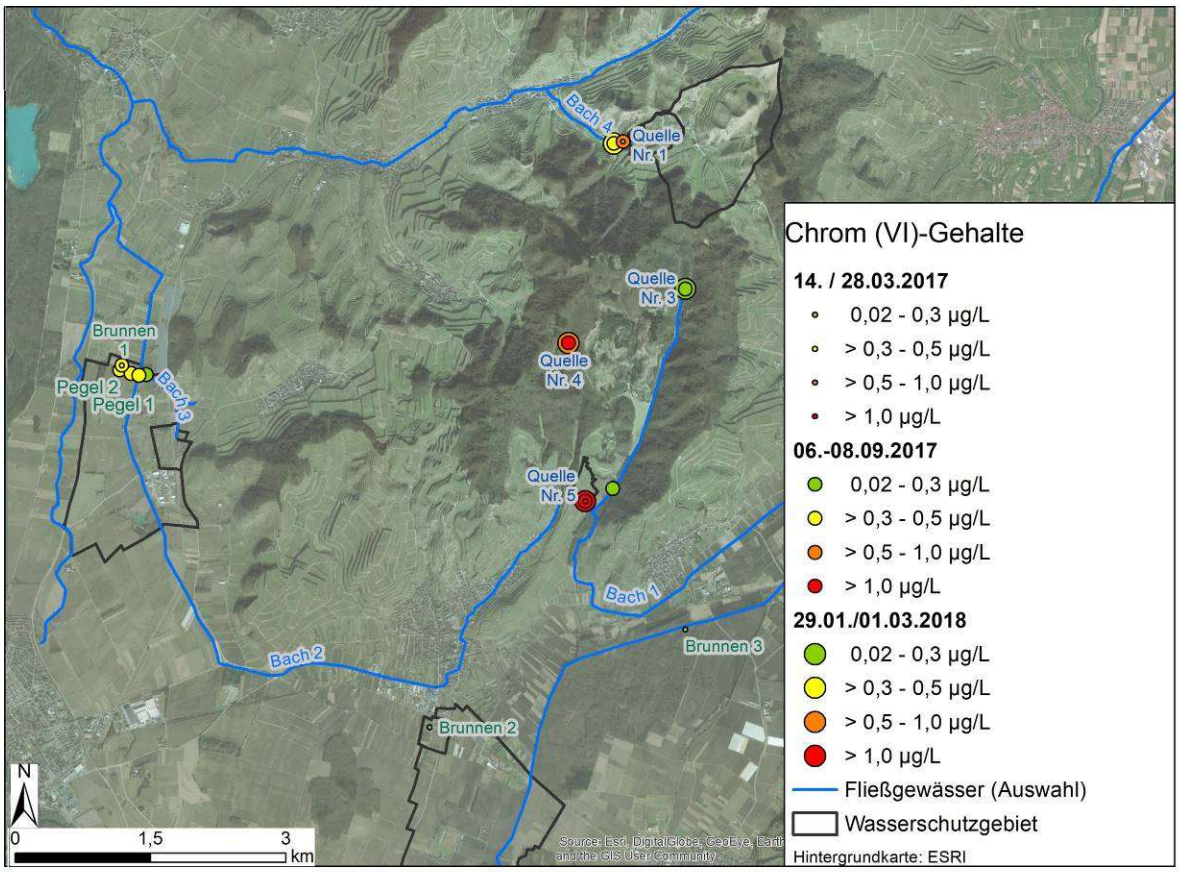


Abbildung 15: Graphische Darstellung der Cr(VI)-Gehalte in Modellgebiet 3

Die untersuchten Oberflächengewässer enthalten mit Konzentrationen zwischen 0,22 und 0,37 µg/L vergleichsweise geringe Cr(VI)-Konzentrationen. Eine Infiltration der Bäche als wesentliche Ursache der erhöhten Chromatkonzentrationen der Quellwässer kann daher ausgeschlossen werden. Die zeitlichen Schwankungen der Cr(VI)-Konzentrationen in Bach Nr. 4, der insgesamt zweimal auf Chromat untersucht wurde, sind mit Werten zwischen 0,35 und 0,37 µg/L sehr gering.

Quelle 5 zeigt mit Werten zwischen 1,1 und 1,3 µg/L durchgängig relativ hohe Chromat-Konzentrationen. Auf Grund der fast vollständigen und z. T. sehr mächtigen Lössüberdeckung sind laut hydrogeologischem Gutachten die Kenntnisse über das darunter liegende Gestein lückenhaft. Einige Aufschlüsse zeigen Tephrittuffe. Diese können als basische Gesteine relativ hohe Chromgehalte aufweisen [29]. Auch Löss kann viel Chrom enthalten [7].

Die Quelle zeigt ein sehr ausgeglichenes Schüttungsverhalten. Das Einzugsgebiet müsste nach dem Gutachten zur WSG-Ausweisung ca. 1,55 km² groß sein, um die Jahresschüttung zu ermöglichen. Das oberflächliche Einzugsgebiet der Quelle ist mit nur 0,1 km² demnach zu klein, so dass von einem deutlich größeren unterirdischen Einzugsgebiet ausgegangen wird. Dieses kann jedoch auf Grund fehlender Informationen zum Untergrund nicht näher eingegrenzt werden und könnte auch Gebiete mit vulkanischen Gesteinen mit hohen Chromgehalten umfassen. Ein geogener Grund für die erhöhten Chromgehalte ist demnach relativ wahrscheinlich.

Tabelle 11: Chrom(VI)-Konzentrationen in Modellgebiet 3

	Cr(VI), µg/L			
Probenahmedatum	März 17	7.9.17	29.1.18	1.3.18
Quelle 1	0,77	0,79	-	-
Quelle 2	-	-	< 0,02	-
Quelle 3	-	0,28	-	0,25
Quelle 4	-	1,02	-	0,78
Quelle 5	1,20	1,25	-	1,07
Brunnen Nr. 1	0,38	0,38	-	-
Brunnen Nr. 2	0,26	-	-	-
Brunnen Nr. 3	0,08	-	-	-
Pegel Nr. 1	-	0,32	-	-
Pegel Nr. 2	-	0,37	-	-
Bach Nr. 1	-	0,29	-	-
Bach Nr. 2	-	0,33	-	-
Bach Nr. 3	-	0,22	-	-
Bach Nr. 4	-	0,35	0,37	-

Quelle 1, bei der Cr(VI)-Gehalte von 0,77 und 0,79 µg/L ermittelt wurden, stellt nach dem hydrogeologischen Gutachten eine Fassung von mindestens fünf Quellen dar. In unmittelbarer Nähe befinden sich Thermalquellen, die nicht zur Trinkwasserversorgung genutzt werden. Quelle 2 stellt eine derartige Thermalquelle dar, die sich ca. 300 m von Quelle 1 entfernt befindet. In dem Quellwasser konnte Chromat nicht in einer Konzentration oberhalb der analytischen Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden. Das Wasser der Thermalquelle unterscheidet sich jedoch auch in einigen weiteren Parametern deutlich von dem Wasser aus Quelle 1. Bspw. ist das Wasser mit einer Temperatur von 23,7 °C deutlich wärmer als das von Quelle 1 (13 bis 15 °C). Auch der Sauerstoffgehalt der Thermalquelle ist mit 1,7 mg/L deutlich geringer und weist auf den reduzierten Charakter dieses Wassers hin (was auch anhand von rötlichen Ablagerungen um die Quelle, die vermutlich auf Eisenverbindungen zurückzuführen sind, deutlich wird). Das Wasser aus Quelle 1 weist hingegen Sauerstoffgehalte zwischen 6 und 8 mg/L auf. Auch das Redox-Potential von Quelle 2 ist mit 114 mv deutlich geringer als das von Quelle 1 (ca. 200 mV). Schließlich ist die elektrische Leitfähigkeit von Quelle 2 mit 515 µS/cm signifikant geringer als die von Quelle 1 mit ca. 700 µS/cm. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Beschaffenheit ist davon auszugehen, dass die beiden Quellen einen unterschiedlichen Ursprung haben.

Tabelle 12: Schwermetallgehalte in Bodenproben aus Modellgebiet 3

	Nähe Quelle 1			Nähe Quelle 2			Nähe Quelle 5		
Entnahmetiefe, cm	Chrom, mg/kg	Blei, mg/kg	Cadmium, mg/kg	Chrom, mg/kg	Blei, mg/kg	Cadmium, mg/kg	Chrom, mg/kg	Blei, mg/kg	Cadmium, mg/kg
0 – 30	36	40	0,3	15	26	0,6	24	15	0,2
30 – 60	32	17	0,2	6,9	16	1,0	32	16	0,2
60 – 90	28	9,3	0,1	5,8	19	0,9	22	9,0	0,1

In der Nähe der Quellen 1, 2 und 5 wurden Bodenproben mit einem Bohrstock entnommen und drei Tiefenbereiche auf Chrom und andere Schwermetalle untersucht. Die Messergebnisse für Chrom, Blei und Cadmium sind in Tabelle 12 aufgelistet. Nimmt man als Vergleich die Vorsorgewerte der Klärschlammverordnung für Lehm / Schluff (Löss besteht vorwiegend aus Schluff) von bspw. 60 mg/kg für Chrom (s. Tabelle 6), sind alle ermittelten Bodenkonzentrationen als nicht erhöht zu bewerten.

Die Normalgehalte von Böden hinsichtlich des Parameters Chrom werden im Bereich von 2 bis 50 mg/kg gesehen [22]. Verglichen mit diesem Konzentrationsbereich liegen ebenfalls in keiner der untersuchten Bodenproben erhöhte Chromgehalte vor.

Anthropogene Belastungen, die für die hohen Chromatkonzentrationen der Quellwässer verantwortlich sein könnten, sind im Modellgebiet 3 nicht bekannt. Aufgrund des vulkanischen Ursprungs des Mittelgebirges scheint dagegen wahrscheinlich, dass die Chromatgehalte im Quellwasser geogen bedingt sind.

2.5.4 Modellgebiet 4

Das vierte Modellgebiet befindet sich in der Rheinebene am Rand der Vorbergzone des Schwarzwaldes. Im betrachteten Gebiet wurden zunächst fünf Brunnen aus insgesamt vier Wasserschutzgebieten beprobt, die zur Trinkwasserversorgung genutzt werden (s. Abbildung 16). Bei der ersten Untersuchung der fünf Brunnenwässer auf ihre Chrom-Gehalte wiesen die Wässer aus zwei Brunnen aus einem Schutzgebiet deutlich erhöhte Cr(VI)-Konzentrationen um 2 µg/L auf, während die drei anderen Brunnenwässer sehr geringe Cr(VI)-Gehalte enthielten. Daher wurden weitere Untersuchungen bezüglich der Chromatquellen durchgeführt. Wie aus der Lage der Schutzgebiete ersichtlich ist, fließt das Grundwasser in diesem Gebiet von Süd-Ost nach Nord-West. In Abbildung 17 sind die im Gebiet vorhandenen geologischen Einheiten dargestellt sowie die bei der ersten Beprobung am 07.03.2017 gemessenen Cr(VI)-Gehalte dargestellt.

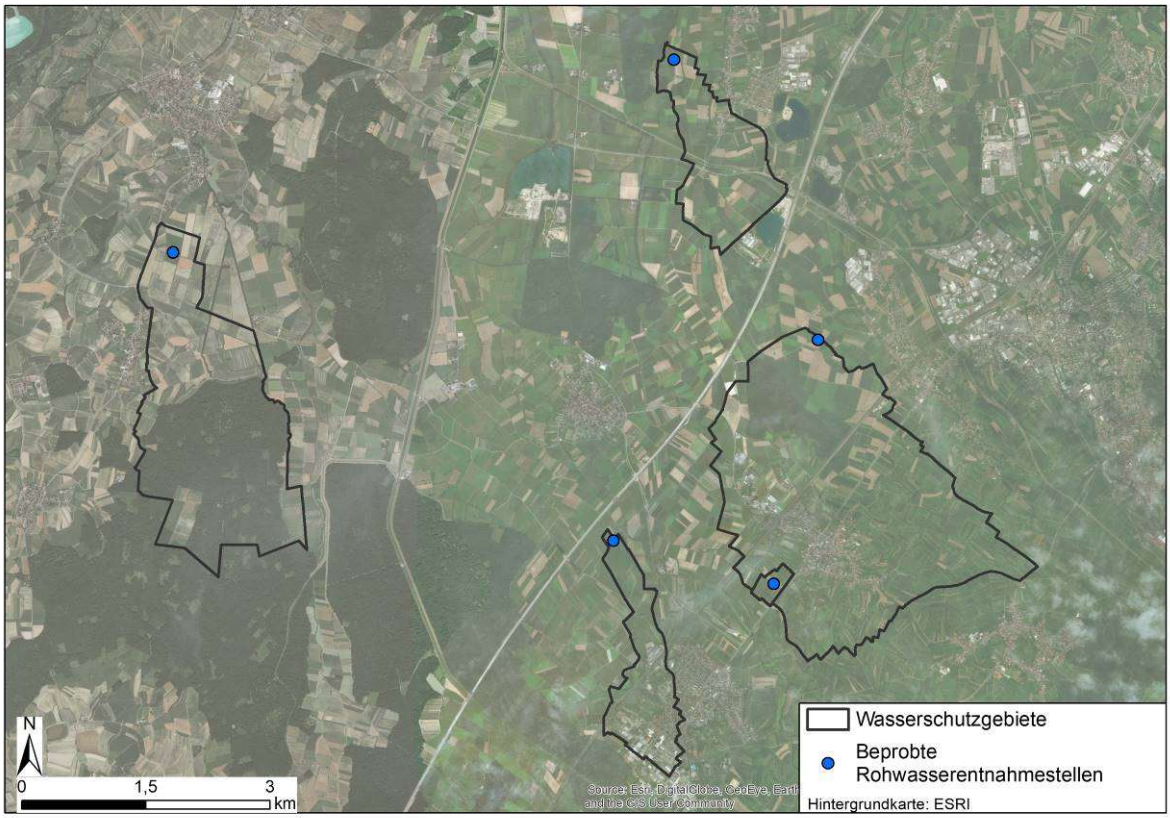


Abbildung 16: Übersichtskarte zu Modellgebiet 4

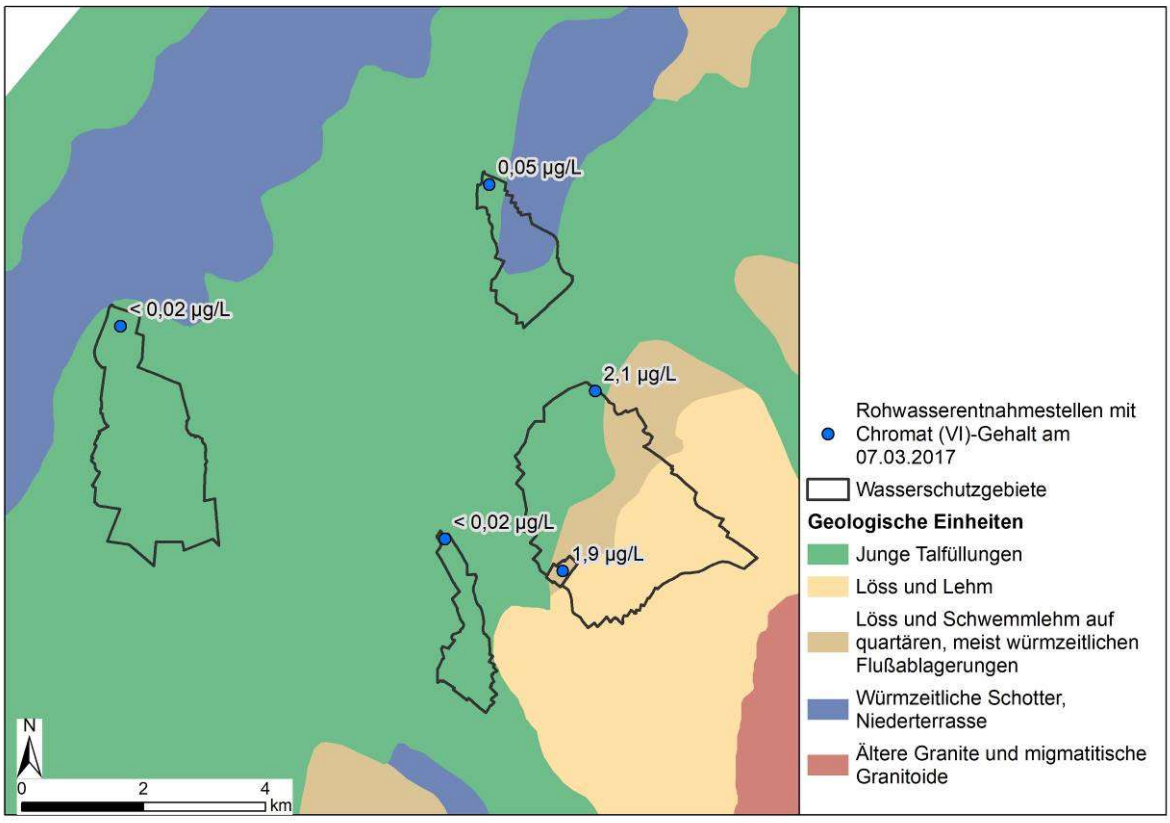


Abbildung 17: Geologische Einheiten in Modellgebiet 4, Datenquelle geologische Einheiten [30]

Die beiden belasteten Brunnen werden im Norden und im Süden von zwei Flussläufen umrahmt. Im Gegensatz zu den drei nicht belasteten Brunnen fördern die beiden Brunnen mit erhöhten Chromatgehalten Grundwasser, das innerhalb der Schutzgebiete durch Böden aus Löss und Lehm fließt. Ferner zeichnen sich die hydrogeologischen Verhältnisse im Umfeld dieser beiden Brunnen dadurch aus, dass ein erhöhter Einfluss des Schwarzwaldmaterials wie Granite besteht. Die drei anderen Brunnen, welche in der Rheintalebene liegen, werden hingegen durch einen Kiesgrundwasserleiter aus alpinem Material dominiert.

Bei dem weitergehenden Monitoring wurden mehrere Brunnen, Grundwassermessstellen und Oberflächengewässer in dem Wasserschutzgebiet um die belasteten Brunnen auf Chrom untersucht. Die Lage der Messstellen ist in Abbildung 19 dargestellt.

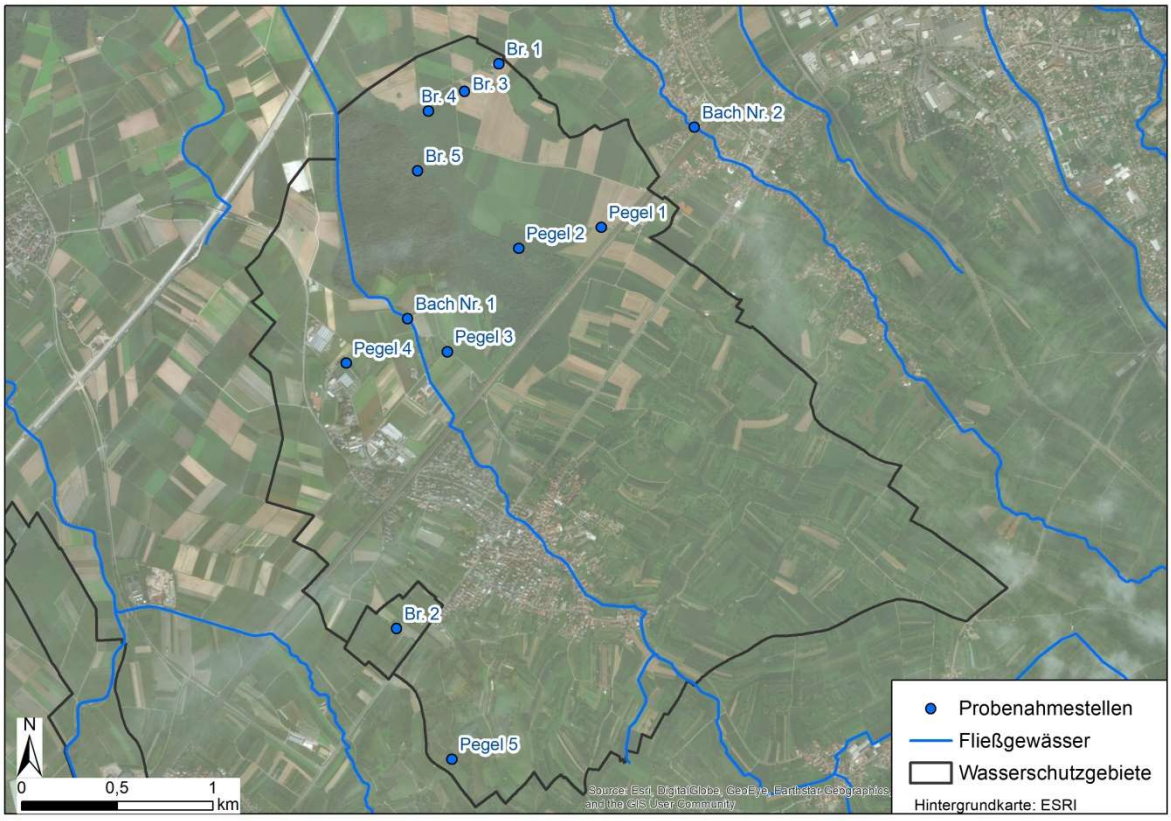


Abbildung 18: Lage der Probenahmestellen in Modellgebiet 4

Entsprechend dem hydrogeologischen Gutachten für das Wasserschutzgebiet weisen alle Brunnen eine Tiefe von ca. 40 m auf, sind ab ca. 10 m streckenweise verfiltert und fördern Grundwasser aus allen in diesem Bereich verfügbaren Grundwasserleitern.

Die Messergebnisse hinsichtlich sechswertigem Chrom sind in Tabelle 13 aufgelistet. Die erhöhten Konzentrationen in den beiden Brunnen Nr. 1 und Nr. 2 werden durch die weiteren Messungen bestätigt.

Darüber hinaus ist aus Tabelle 13 und Abbildung 19 zu erkennen, dass innerhalb der nördlichen Brunnenreihe (Brunnen Nr. 1 und Brunnen Nr. 3 bis Nr. 5) Br. Nr. 1 deutlich höhere Cr(VI)-Gehalte aufweist als die weiter südlich gelegenen Brunnen. Brunnen Nr. 2, der am südlichen Ende des Schutzgebietes liegt, weist wiederum höhere Chromatgehalte auf.

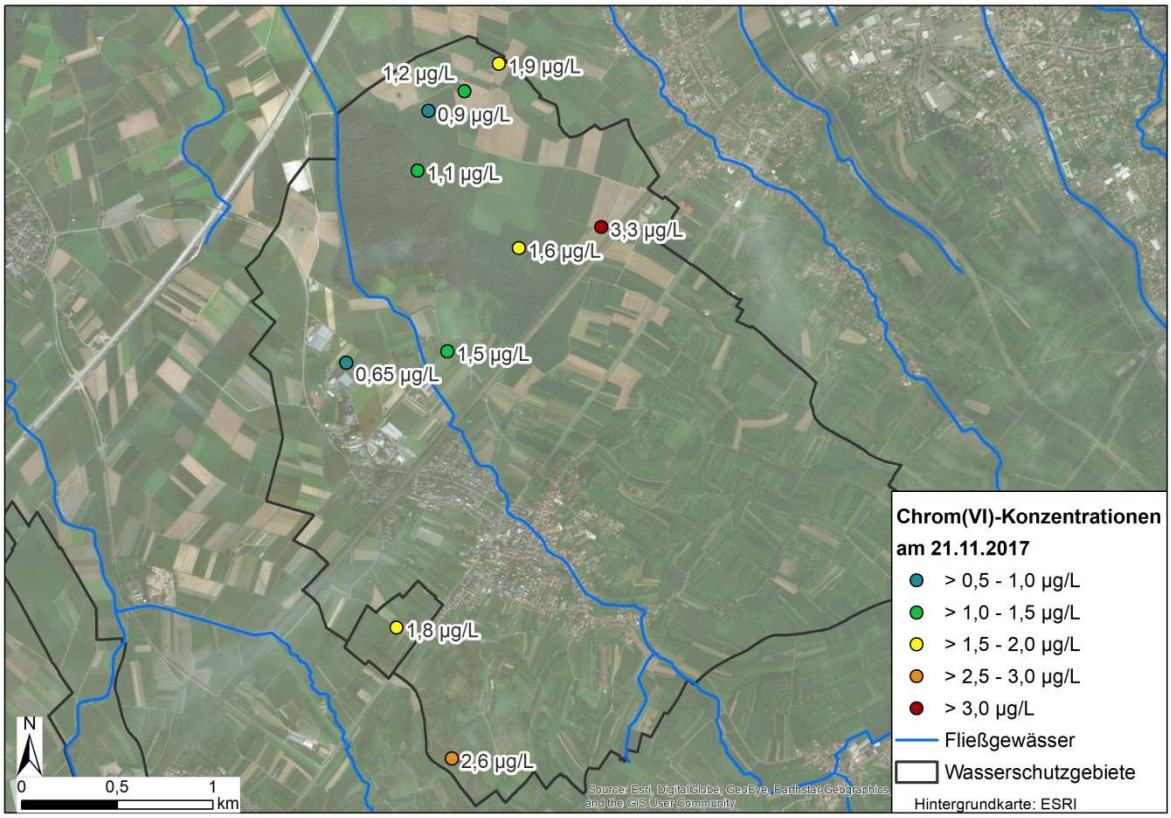


Abbildung 19: Darstellung der Chrom (VI)-Konzentrationen am 21.11.2017 in Modellgebiet 4

Tabelle 13: Chrom(VI)-Konzentrationen in Modellgebiet 4

	Cr(VI), µg/L		
Probenahmedatum	7.3.17	21.11.17	18.4.18
Brunnen Nr. 1	2,1	1,9	2,1
Brunnen Nr. 2	1,9	1,8	1,9
Brunnen Nr. 3	-	1,2	1,3
Brunnen Nr. 4	-	0,90	0,86
Brunnen Nr. 5	-	1,1	1,1
Pegel Nr. 1	-	3,3	3,4
Pegel Nr. 2	-	1,6	1,7
Pegel Nr. 3	-	1,5	1,6
Pegel Nr. 4	-	0,65	0,52
Pegel Nr. 5	-	2,6	-
Bach Nr. 1	-	-	0,16
Bach Nr. 2	-	-	0,16

Die Messergebnisse für die fünf Grundwassermessstellen (Pegel 1 bis 5) belegen entsprechend der Grundwasserfließrichtung die höheren Cr(VI)-Gehalte im Norden und im Süden und die geringeren Cr(VI)-Konzentrationen im mittleren Bereich des Schutzgebietes. Die höheren Chromatkonzentrationen in den Pegeln im Vergleich zu den weiter abstromig gelegenen Brunnen kann durch einen Verdünnungseffekt durch die Infiltration der Fließgewässer und die Grundwasserneubildung durch Niederschlag erklärt werden. Die Infiltration der Flüsse wurde durch mehrere hydrogeologische Gutachten bestätigt.

Die Cr(VI)-Gehalte in den beiden Oberflächengewässern, die innerhalb des Schutzgebietes (Bach Nr. 1) bzw. nördlich davon (Bach Nr. 2) verlaufen, sind allerdings mit jeweils 0,16 µg/L deutlich geringer als in den Grundwässern. Eine Infiltration der Oberflächengewässer als Ursache für die erhöhten Chromatwerte ist daher auszuschließen.

Im Rahmen des tiefergehenden Monitorings wurde in einzelnen Grundwässern auch Cr(III) nachgewiesen. Jedoch lagen die Konzentrationen stets unter 0,15 µg/L. Der überwiegende Teil des Chroms liegt demnach als sechswertige Spezies vor.

Eine Korrelation der erhöhten Cr(VI)-Konzentrationen mit anderen Wasserparametern wie Redox-Potential, pH-Wert oder Sauerstoffgehalt konnte nicht ausgemacht werden.

In dem Wasserschutzgebiet befinden sich nach Aussage des zuständigen Landratsamtes sechs altlastenverdächtige Flächen. Vier hiervon (ein Bauunternehmen, ein Schrotthandel, eine Drahtwarenfabrikation und eine Altablagerung) befinden sich in einer Entfernung von 200 bis 300 m im Zustrom von Brunnen Nr. 5, der deutlich geringere Cr(VI)-Konzentrationen aufweist als die Brunnen Nr. 1 und Nr. 2. Deshalb ist nicht davon auszugehen, dass die Chrombelastung von diesen Altlasten verursacht wird. Ferner befindet sich im Zustrom von Brunnen Nr. 3 bzw. Nr. 4 ein ehemaliger Lackierbetrieb, der ebenso wie der Altstandort einer Sondermüllentsorgung vom Landratsamt als B-Fall eingestuft wurde, so dass nicht von einer Freisetzung von Schadstoffen auszugehen ist. Da die Chromatkonzentrationen des Grundwassers in dem betrachteten Gebiet im Norden und im Süden erhöhte Gehalte aufweisen und dazwischen deutlich niedrigere Werte auftreten (siehe Abbildung 19), ist zudem nicht von einer einzigen punktförmigen Quelle auszugehen. Daher kann für das betrachtete Modellgebiet abgeleitet werden, dass die erhöhten Chromatkonzentrationen im Grundwasser mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit geogenen Ursprungs sind.

Die zur Trinkwassergewinnung genutzten Brunnen 1 bis 4 sind in den grundwasserführenden quartären Lockergesteinen des Oberrheingrabens bis zu Quartärbasis in ca. 40 m Tiefe abgeteuft. Die Brunnen sind in unterschiedlichen Tiefen verfiltert, so dass verschiedene Schichten des Aquifers erfasst werden. Diese weisen unterschiedlich hohe Anteile an Schwarzwald-Material sowie Lösseinflüsse auf. Es liegt ein sehr inhomogener, anisotroper Grundwasserleiter vor, der bereits bei der Erstellung des hydrogeologischen Gutachtens zum Wasserschutzgebiet die Auswertung der Pumpversuche erschwerte. Deutlich zeigte sich jedoch eine starke unterirdische Einspeisung von Grundwasser aus dem nahegelegenen Gebirgsrand. Am Gebirgsrand liegen in einigen Bereichen tertiäre Gesteine vor, die dem Tertiär des Oberrheingrabens zuzurechnen sind. Nach Angaben des LGRB gehört das Tertiär des Oberrheingrabens zu den Gesteinen mit den höchsten durchschnittlichen Chromgehalten (s. Kapitel 2.3.1). Der Mittelwert aller Beprobungen in Baden-Württemberg lag hier bei 129 mg/kg, das Minimum bei 99 mg/kg [7]. Auch Löss weist teilweise hohe Chromgehalte auf (Mittelwert 94 mg/kg) [7]. Er tritt am Gebirgsrand als überlagernde Schicht auf, ist

aber auch als Schwemmlösslagen in den Schwemmfächern der Flüsse im WSG vorhanden. Unterhalb des Aquifers folgt stark tonhaltiges, weitgehend undurchlässiges Pliozän (jüngstes Tertiär, vermutlich hohe Chromgehalte [7]).

Mögliche geogene Chrom-Quellen könnten demnach das aufgearbeitete Oberrheintal-Tertiär an der Quartärbasis, der hydraulische Kontakt mit wasserführenden Tertiärgesteinen oder Löss, z. B. aus den Schwemmfächern der Flüsse, sein.

Zwei in Wasserschutzgebieten in der Nähe gelegene Brunnen weisen deutlich geringere Chromgehalte auf. Die Ursache hierfür liegt vermutlich in der größeren Entfernung zum Grabenrand. Das Lockermaterial des Aquifers ist hier hauptsächlich alpin, der Anteil von Schwarzwaldmaterial ist deutlich geringer. Zudem erfolgt die Anströmung eher aus südlicher Richtung und es gibt keinen bedeutenden Zustrom vom Grabenrand.

2.5.5 Modellgebiet 5

Modellgebiet 5 umfasst ein Wasserschutzgebiet eines Versorgers in unmittelbarer Nähe zum Rhein. Im Rahmen des Übersichtsmonitorings wurden insgesamt vier Brunnenwässer aus vier Gewinnungsgebieten dieses Versorgers untersucht. Alle vier untersuchten Brunnen sind als Flachbrunnen ausgebaut und fördern Wasser aus einer Tiefe von 4 bis 13 m. Das geförderte Grundwasser ist nicht durch Rheinuferfiltrat beeinflusst. Die erste Untersuchung ergab, dass ein Brunnenwasser mit einer Cr(VI)-Konzentration von 1,2 µg/L deutlich höher belastet ist als die anderen drei Grundwässer, die Cr(VI)-Gehalte zwischen 0,3 und 0,8 µg/L aufwiesen. Das höher belastete Brunnenwasser inklusive des betroffenen Einzugsgebietes wurde daraufhin detaillierter untersucht.

In dem betrachteten Wasserschutzgebiet wurden ein Brunnen, sieben Grundwassermessstellen sowie ein Bach untersucht. Die Grundwassermessstellen sind hinsichtlich ihrer Verfilterung vergleichbar wie der Brunnen aufgebaut und fördern oberflächennahes Grundwasser aus einer Tiefe zwischen ca. 5 und 8 m. Die Lage der Probenahmestellen ist in Abbildung 20 dargestellt. Das Grundwasser fließt in diesem Gebiet von Ostnordost nach Westsüdwest.

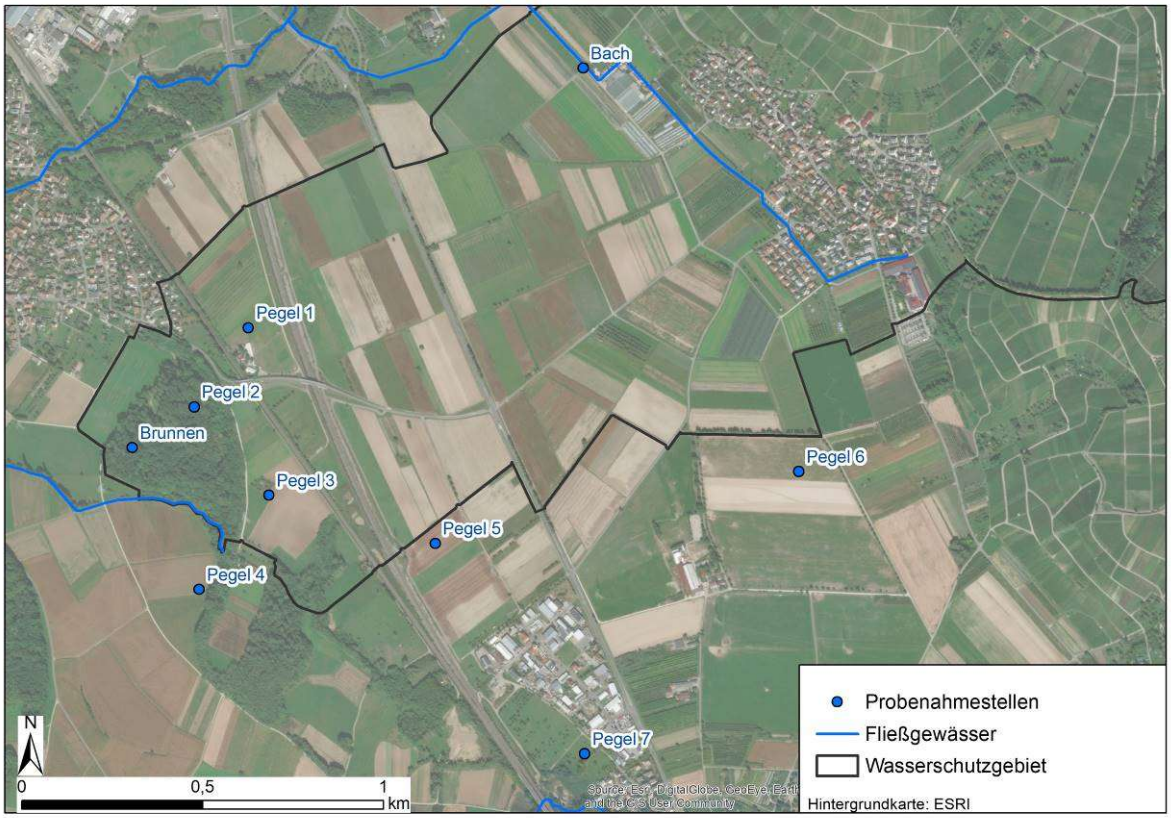


Abbildung 20: Übersichtskarte Modellgebiet 5

Alle Messergebnisse für Cr(VI) sind tabellarisch in Tabelle 14 und graphisch in Abbildung 21 dargestellt, wobei die Beschriftung die am 13./14.12.17 festgestellten Cr(VI)-Konzentrationen zeigt. Erkennbar sind über alle Grundwassermessstellen verbreitete, erhöhte Cr(VI)-Konzentrationen im Bereich zwischen 0,7 und 2,9 µg/L. Auffällig ist die relativ hohe Cr(VI)-Konzentration im Grundwasser von Pegel 6, der sich im Südosten knapp außerhalb des Schutzgebietes befindet, in Höhe von 2,5 bis 2,9 µg/L. Ferner fällt die starke Erhöhung der Cr(VI)-Konzentration von Pegel 1 zu Pegel 2 auf, die in einer Linie vom Grundwasser durchströmt werden. Die Konzentrationssteigerung beträgt 50 % (von 1,0 auf 1,5 µg/L) bzw. 64 % (von 0,87 auf 1,4 µg/L). Zwischen diesen beiden Grundwassermessstellen befindet sich eine Bahntrasse sowie ein ehemaliges Bahnwärterhaus, das mittlerweile zu einem Pferdestall umfunktioniert wurde. Der deutliche Anstieg der Cr(VI)-Gehalte kann hierdurch jedoch nicht erklärt werden.

Tabelle 14: Chrom(VI)-Konzentrationen in Modellgebiet 5

	Cr(VI), µg/L		
Probenahmedatum	27.3.17	13./14.12.17	25.1.18
Brunnen	1,2	1,1	0,94
Pegel Nr. 1	-	1,0	0,87
Pegel Nr. 2	-	1,5	1,4
Pegel Nr. 3	-	0,92	0,79
Pegel Nr. 4	-	0,80	0,70
Pegel Nr. 5	-	1,1	0,97
Pegel Nr. 6	-	2,9	2,5
Pegel Nr. 7	-	0,58	0,51
Bach	-	0,44	0,64

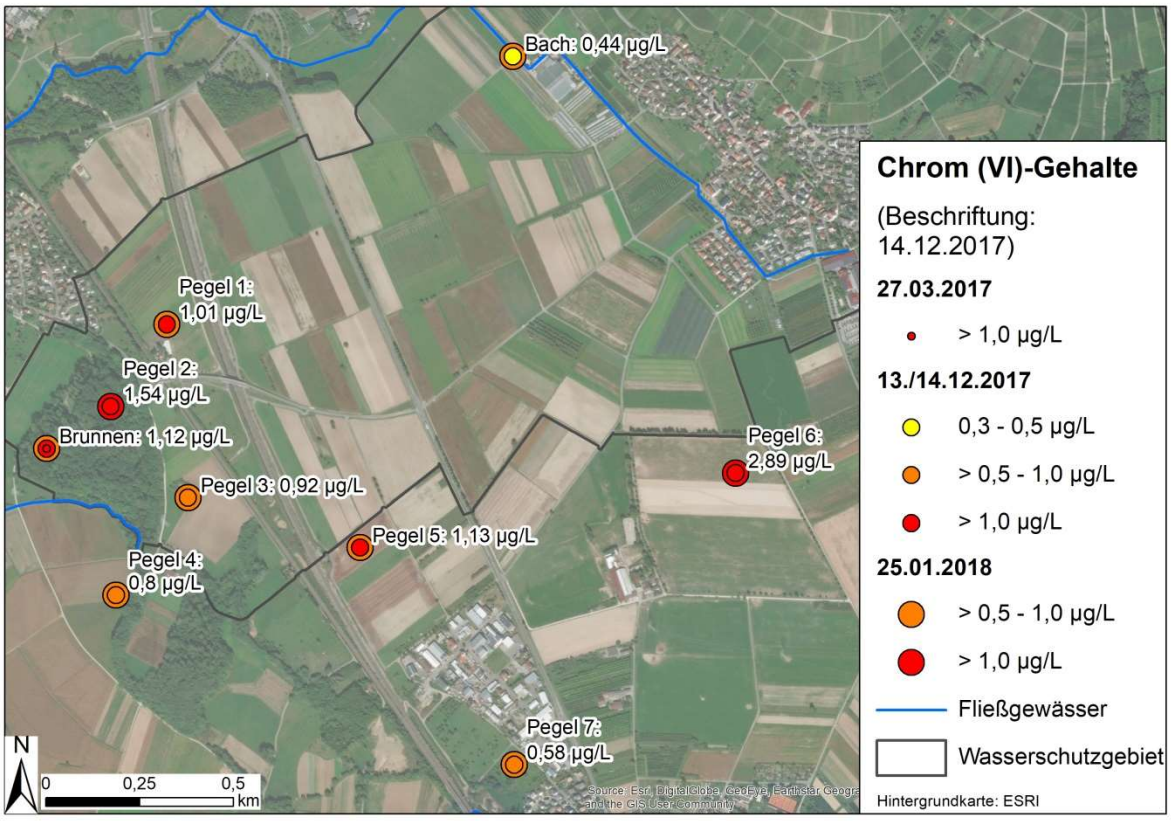


Abbildung 21: Graphische Darstellung der Cr(VI)-Gehalte in Modellgebiet 5. Die Beschriftung gibt die Cr(VI)-Konzentrationen vom 13./14.12.17 an.

Die ermittelten Cr(VI)-Gehalte des Baches, der durch Modellgebiet 5 fließt, liegen mit 0,44 bzw. 0,64 µg/L deutlich unter denen des Grundwassers. Eine Infiltration des Baches als ausschlaggebende Chromatquelle kann demnach ausgeschlossen werden. Jedoch sind diese Werte für ein Fließgewässer ebenfalls als hoch zu bewerten. Im Vergleich zu den Fließgewässern der anderen Modellgebiete stellen diese Konzentrationen die maximal ermittelten dar. Der beprobte Bach dient

im Wesentlichen der Entwässerung des Regenwassers der im Wasserschutzgebiet gelegenen Ortschaft. Aufgrund des relativ geringen Durchflusses kann das Wasser u. U. einen hohen anthropogen beeinflussten Anteil aufweisen. Alternativ könnten die hohen Cr(VI)-Konzentrationen in dem Bach auch andere Ursachen haben bspw. die Exfiltration des chromathaltigen Grundwasser.

Das Wasserschutzgebiet umfasst Teile der Rheinaue, der Niederterrasse und des Hügellandes. Der zur Trinkwassergewinnung genutzte Brunnen liegt in der Rheinaue in einem oberflächlich vernässten Waldgelände ca. 150 m westlich der etwa 20 m hohen Niederterrassenkante. Er wird aus östlicher Richtung angeströmt. Über Ausbau und Bohrprofil des Brunnens liegen wenige Angaben vor. Der Brunnen ist nach Angabe des Gutachtens zur WSG-Ausweisung vermutlich bis zum liegenden Tertiär ausgebaut.

Die ca. 20 m mächtigen Niederterrassenschotter, die am Hügelrand auskeilen, bilden den Hauptgrundwasserleiter. Tektonisch liegt das Untersuchungsgebiet auf der flach liegenden Fischinger-Eimeldinger Platte, deren Oberfläche fast durchweg von Alttertiär eingenommen wird, die wiederum von Schottern des Würm bzw. im Hügelgebiet von Löss bedeckt sind. Die liegenden tertiären Schichten sind von unterschiedlicher, meist schluffig-toniger Beschaffenheit. Diese tertiären Sedimente des Oberrheingrabens gehören mit einem mittleren Gehalt von 129 mg/kg zu den Gesteinen mit den höchsten Chromgehalten in Baden-Württemberg. Im Hügelland stehen sie teilweise direkt an, überwiegend sind sie jedoch mit Löss bedeckt. Im Bereich der Schichtgrenzen sind Quellen mit geringen Ergiebigkeiten zu finden, die teilweise gefasst sind und genutzt werden.

Vom LGRB wurden in den 1990er Jahren Bohrmusterprofile aus dem betrachteten Trinkwassereinzugsgebiet auf verschiedene Schwermetalle u. a. Chrom untersucht. Die Messergebnisse sind in Tabelle 15 dargestellt. Erkennbar ist, dass die Chromgehalte in den Böden tendenziell von oben nach unten zunehmen. Die Maximalkonzentration beträgt 71 mg/kg und wurde für Bodenmaterial aus einer Tiefe von 95 bis 130 cm ermittelt. Diese Verteilung spricht für geogen bedingt erhöhte Chromwerte und gegen eine (in der Vergangenheit liegende) flächenhafte Ausbringung von chromhaltigen Stoffen bspw. über Klärschlamm, da in diesem Fall in den oberen Bodenhorizonten erhöhte Schwermetall- und Chromgehalte vorliegen sollten.

Im betrachteten Wasserschutzgebiet befinden sich keine relevanten Altlastenflächen. Es sind zwar kleinere altlastenverdächtige Flächen vorhanden, die jedoch aufgrund technischer Erkundungen aus dem Altlastenkataster der zuständigen Behörde ausgeschieden sind.

Tabelle 15: Chrom-Konzentrationen in zwei Bohrprofilen in Modellgebiet 5

Messstelle 1		Messstelle 2	
Entnahmetiefe, cm	Cr, mg/kg	Entnahmetiefe, cm	Cr, mg/kg
0 – 30	20	0 – 5	28
30 – 50	24	5 – 25	27
50 – 63	34	25 – 38	26
63 – 103	59	38 – 54	26
103 – 120	54	54 – 95	43
		95 – 130	71
		130 – 162	60

Außerhalb des Schutzgebietes befindet sich im Norden eine Abfalldeponie. Im Jahr 2001 wurden Wasseranalysen aus drei Grundwassermessstellen im Umfeld der Deponie durchgeführt und das Wasser wurde u. a. auf Schwermetall untersucht. Hierbei wurde Chrom nicht in Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze von 5 µg/L nachgewiesen, wobei diese Bestimmungsgrenze für eine Beurteilung der im Grundwasser vorliegenden Cr(VI)-Gehalte allerdings zu hoch ist. Jedoch scheint es aufgrund der hydrogeologischen Situation nicht möglich, dass diese Deponie die Quelle für eine erhöhte Cr(VI)-Konzentration bspw. im Grundwasser von Pegel 6 sein kann. Eine anthropogene Ursache für die auf einem breiten Gebiet vorliegenden hohen Chromatgehalte ist demnach weitgehend auszuschließen.

Die erhöhten Chromatgehalte sind in diesem Modellgebiet demnach vermutlich geogen und hauptsächlich auf die erhöhten Chromgehalte des Tertiärs im Oberrheingraben zurückzuführen, das in Teilen des Wasserschutzgebietes oberflächlich ansteht und im übrigen Gebiet den Grundwasserleiter unterlagert.

2.5.6 Modellgebiet 6

Das sechste Modellgebiet stellt eine relativ kleine Trinkwassergewinnung dar, die lediglich zwei Quellen umfasst, die ca. 300 m voneinander entfernt liegen. Bei dem ersten Monitoring wies das eine Quellwasser (Quelle Nr. 1) mit 0,5 µg/L einen leicht erhöhten Chrom(VI)-Gehalt auf, während Quelle Nr. 2 mit einer Cr(VI)-Konzentration von 0,22 µg/L unauffällig war. Wie aus der Übersichtskarte in Abbildung 22 ersichtlich wird, liegt Quelle Nr. 2 talseitig am Rande des Trinkwasserschutzgebietes und näher an der versorgten Gemeinde.

Im Rahmen des weiteren Monitorings wurde eine dritte Quelle ausgemacht und untersucht (Quelle Nr. 3), die von einem Aussiedlerhof zur Trinkwasserversorgung genutzt wird. Diese Quelle liegt ca. 1 km östlich von Quelle 1. Ferner verläuft im Süd-Osten der Trinkwasserschutzgebietes ein Bach, der an der in Abbildung 22 eingezeichneten Position beprobt wurde.

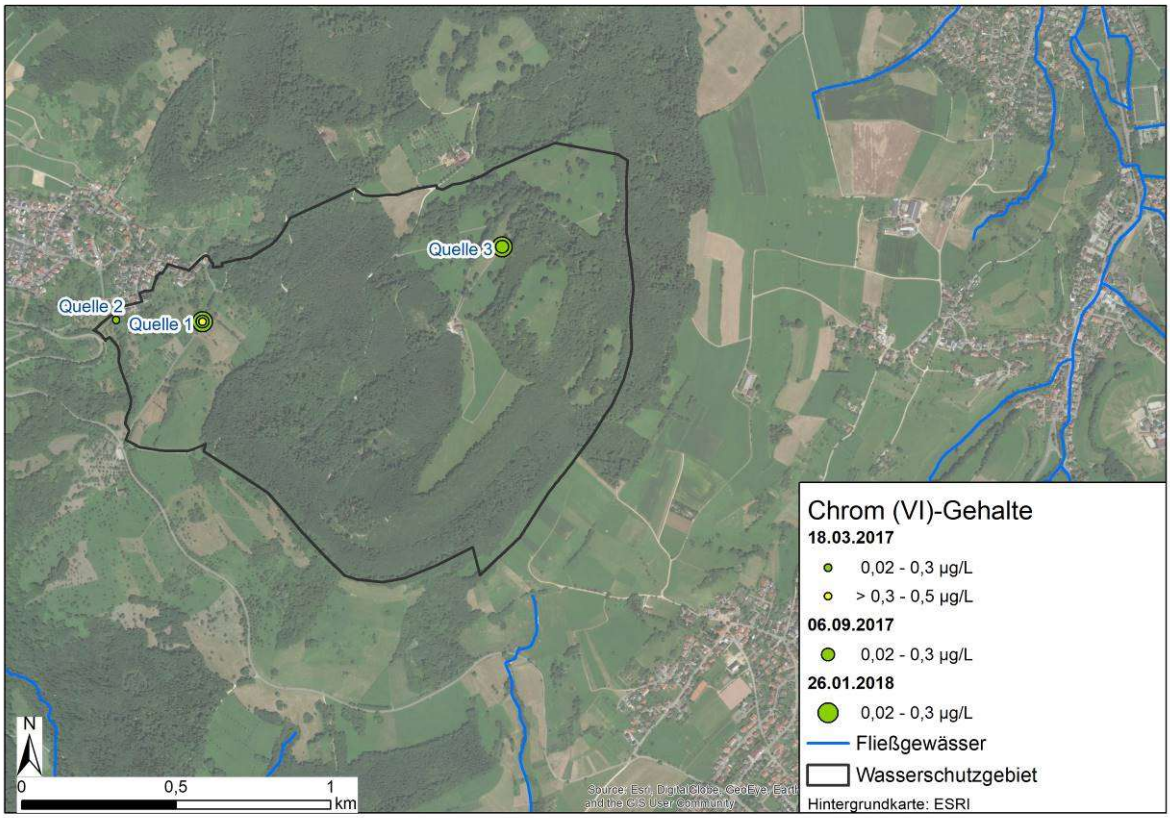


Abbildung 22: Übersichtskarte Modellgebiet 6

Die Topologie im Modellgebiet 6 weist eine Bergspitze im nord-östlichen Bereich des Wasserschutzgebietes auf. Die Fließrichtung des unterirdischen Quellwassers bis zum Austritt aus den Quellen ist daher im betrachteten Gebiet im Wesentlichen von Osten nach Westen.

Die Analysenergebnisse für Cr(VI) sind in Tabelle 16 aufgeführt. Die erhöhte Konzentration von 0,5 µg/L von Quelle 1 konnte durch weitere Messungen nicht bestätigt werden. Sämtliche weiteren beproben Messstellen wiesen ebenfalls unauffällige Cr(VI)-Gehalte auf. Die Konzentrationen an Cr(III) lagen bei allen untersuchten Proben unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,02 µg/L.

Die Analysen weiterer Parameter wie pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Redox-Potential, Sauerstoffgehalt und Temperatur ergaben ebenfalls keinerlei Auffälligkeiten.

Tabelle 16: Chrom(VI)-Konzentrationen in Modellgebiet 6

	Cr(VI), µg/L		
Probenahmedatum	18.3.17	6.9.17	26.1.18
Quelle Nr. 1	0,50	0,22	0,23
Quelle Nr. 2	0,22	-	-
Quelle Nr. 3	-	0,02	0,05
Bach	-	0,15	0,22

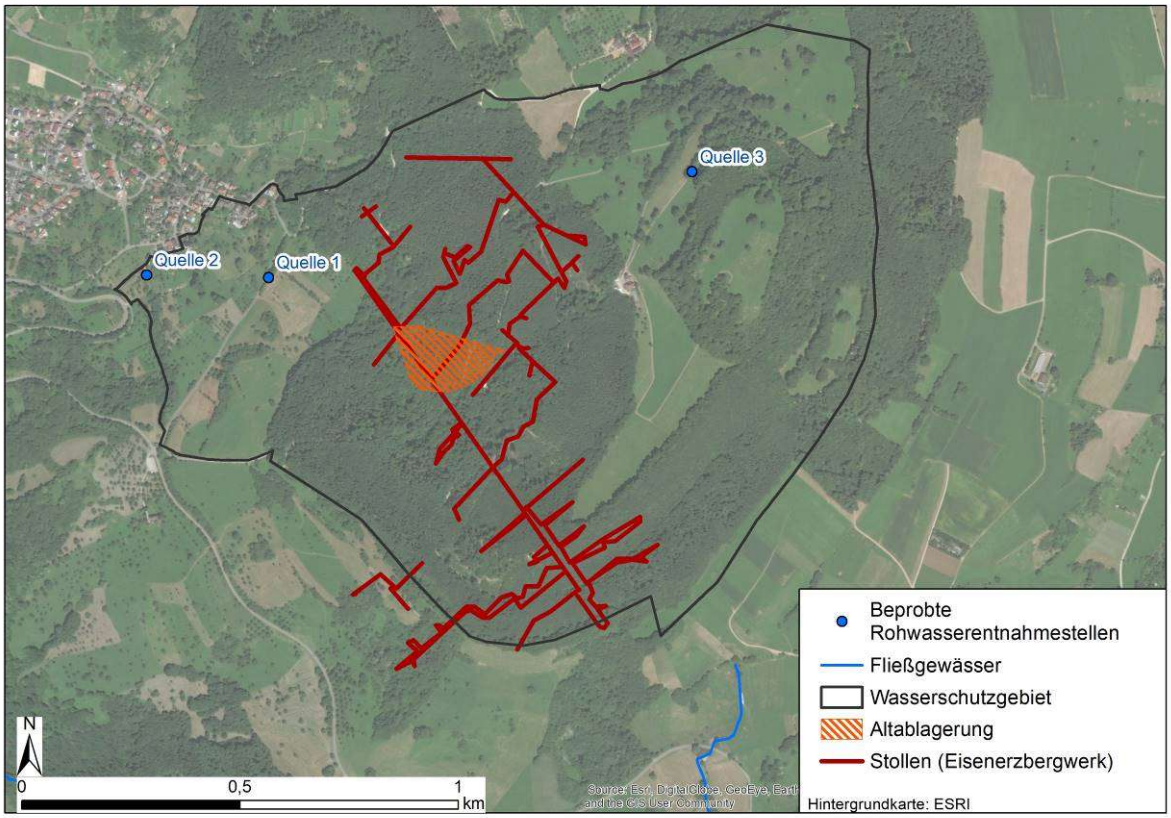


Abbildung 23: Lage möglicher anthropogener Belastungen in Modellgebiet 6

Auch ein Abgleich der Probenahmedaten mit Niederschlagsdaten von der Wetterstation Freiburg / Flugplatz ergab keine Hinweise darauf, dass die am 18.03.17 ermittelte hohe Konzentration von Cr(VI) durch erhöhte Niederschlagsmengen bedingt sein könnte.

Im Wasserschutzgebiet von Quelle 1 sind an anthropogenen Belastungen ehemalige Bergbauaktivitäten und die Ablagerung von Erdaushub und Bauschutt aufzuführen. Die Lage der Bergbaustollen und der Ablagerung in Relation zu den Quellen sind in Abbildung 23 gezeigt. Aufgrund der Fließrichtung der unterirdischen Quellwässer von Ost nach West könnten beide Belastungen einen Einfluss auf die Quellen Nr. 1 und Nr. 2 haben, jedoch nicht auf Quelle Nr. 3. Im Rahmen des durchgeführten Messprogramms konnten jedoch keine Belastungen mit Chrom ausgemacht werden. Dies deckt sich mit Aussagen der zuständigen Umweltbehörde, dass bei regelmäßigen Wasseranalysen von Quelle Nr. 1 keine Schadstoffkonzentrationen über der Nachweisgrenze gefunden wurden und demnach keine Belastung des Wasserschutzgebietes gegeben ist.

2.6 Freisetzung von Chrom aus Böden

2.6.1 Elutionsversuche im Batchmodus

Aus den Modellgebieten 1 und 4 wurden an verschiedenen Stellen Bodenproben entnommen und ihr Gehalt an Chrom ermittelt. Hierbei wurden die Böden mit Königswasser aufgeschlossen und anschließend in der Flüssigkeit die Gesamtchromgehalte bestimmt. Die Probenvorbereitung sowie die Analytik sind in den Abschnitten 2.4 und 2.5.1 beschrieben.

Zusätzlich zu diesen Analysen wurde untersucht, welche Mengen an Chrom und welcher Anteil vom insgesamt vorhandenen Chrom mit Wasser aus dem Boden herausgelöst (eluiert) werden kann. Als Einflussfaktoren wurden hierbei der pH-Wert und das Redox-Potential betrachtet.

Bei der Durchführung der Versuche wurde zunächst der Wassergehalt der Bodenproben bestimmt, indem das Bodengewicht im Originalzustand und nach Trocknung bei 110 °C bis zur Gewichtskonstanz ermittelt wurde. Anschließend wurde der feuchte Originalboden mit Wasser in Kontakt gebracht. Das Verhältnis aus Boden und Wasser betrug hierbei stets 25 g Trockenboden zu 50 mL Gesamtwasser. Bei der Untersuchung des Einflusses des Redox-Potentials wurde das Gemisch aus Boden und Wasser ohne Luftblasen in ein Schraubgefäß aus PE eingefüllt. Die Mischungen wurden für 24 h auf einem Überkopfschüttler in intensivem Kontakt gehalten. Anschließend wurde die Flüssigkeit filtriert und die Flüssigphase auf Parameter wie den Chromgehalt untersucht. Diese Vorgehensweise orientiert sich an der Elution nach DIN 19527.

Um analytisch nachweisbare Chromgehalte in den Eluaten zu erhalten, wurden Böden untersucht, für die die relativ hohe Chromgehalte nachgewiesen wurden (Böden aus Modellgebiet 1 bei Brunnen A3 mit einem Chromgehalt von 48 mg/kg und in der Nähe von Brunnen C1 mit einer Chromkonzentration von 30 mg/kg).

Die Chromfreisetzung in Abhängigkeit vom pH-Wert ist für die beiden Böden in Tabelle 17 und Tabelle 18 gezeigt. Bei beiden Böden ist mit zunehmendem pH-Wert eine erhöhte Freisetzung von Chrom zu erkennen. Die freigesetzte Menge liegt jedoch nur im ein- bzw. zweistelligen µg/kg-Bereich, was in Bezug auf die gesamte Chrommenge im Boden lediglich einen prozentualen Freisetzungsanteil im Promille-Bereich bzw. darunter bedeutet.

Boden 1, der eine höhere Chrom- und Schwermetallbelastung aufweist als Boden 2, gab bei den Versuchen absolut und prozentual mehr Chrom ab.

Bei den durchgeführten Untersuchungen werden die (Schwer-) Metalle Blei, Cadmium, Arsen, Zink und Uran bei höheren pH-Werten ebenfalls vermehrt von den Böden abgegeben. Dieses Ergebnis ist schwer zu erklären, da die Mobilität von Schwermetallen generell bei niedrigen pH-Werten höher sein sollte [31], [32]. Dies trifft vor allem für die Schwermetalle Cadmium, Blei und Zink zu, die als Kationen vorliegen. Da Chrom in mehreren Oxidationsstufen vorliegen kann, wird die Bindung an Böden von mehreren Parametern beeinflusst. Bspw. wurde beobachtet, dass Chromat mit abnehmendem pH-Wert verstärkt an Böden sorbiert [6]. Dennoch sind die experimentell ermittelten Versuchsergebnisse der vermehrten Chromfreisetzung bei steigenden pH-Werten in Kombination mit der ebenfalls erhöhten Freisetzung von Cadmium, Blei und Zink schwierig erklärbar.

Tabelle 17: Chromfreisetzung in Abhängigkeit vom pH-Wert bei Boden 1

		pH = 4	pH = 7	pH = 9
Chrom	µg/kg	13	28	57
	%	0,03	0,06	0,12
Blei	µg/kg	204	545	1261
	%	0,04	0,11	0,26
Cadmium	µg/kg	6,1	4,8	7,0
	%	0,36	0,28	0,41
Arsen	µg/kg	22	48	87
Zink	µg/kg	565	804	1587
Uran	µg/kg	0,9	1,3	3,7

Tabelle 18: Chromfreisetzung in Abhängigkeit vom pH-Wert bei Boden 2

		pH = 4	pH = 7	pH = 9
Chrom	µg/kg	1	4	19
	%	0,005	0,015	0,063
Blei	µg/kg	4	19	85
	%	0,01	0,03	0,15
Cadmium	µg/kg	0,15	0,29	0,73
	%	0,05	0,09	0,24
Arsen	µg/kg	4	9	31
Zink	µg/kg	16	25	99
Uran	µg/kg	0,1	0,9	1,6

Generell ist zu erwarten, dass eine Erniedrigung des pH-Werts in der ungesättigten Bodenzone, was durch eine zunehmende Versauerung resultieren könnte, zu einer erhöhten Mobilisierung von Schwermetallen und folglich zu höheren Konzentrationen im Grundwasser führt. Durch die Elutionsversuche konnte diese Annahme jedoch nicht bestätigt werden.

Um den Einfluss des Redoxpotentials zu untersuchen, wurden Wässer für die Experimente eingesetzt, die in einem Wasserwerk aus verschiedenen Stellen des Aufbereitungsprozesses entnommen wurden. In dem Wasserwerk wird reduziertes Grundwasser aufbereitet, welches ein negatives Redoxpotential von durchschnittlich –60 mV aufweist. Während der Aufbereitung erfolgt

schrittweise eine Sauerstoffzugebe und somit eine Oxidation des Wassers, was zu einer Zunahme des Rodoxpotentials führt. Insgesamt wurden vier Wässer eingesetzt, die Redoxpotentiale von –60, 10, 30 und 230 mV aufwiesen. Durch das 24-stündige Schütteln der Bodenproben mit dem Wasser erfolgte jedoch eine Erhöhung des Redoxpotentials durch den im Boden enthaltenen Sauerstoff. Hierdurch lagen nach dem Schütteln in allen Wässern Rodoxpotentiale > 200 mV vor. Die Messergebnisse sind in Abbildung 24 dargestellt; der Einfluss des Redoxpotentials auf die Chromfreisetzung kann mit den Daten aber nicht eindeutig abgeleitet werden.

Jedoch lassen sich aus den durchgeführten Lysimeterversuchen, die in Kapitel 2.6.2 beschrieben werden, ein Einfluss des Redoxpotentials auf die Auswaschung von Chrom ableiten. Wie in den Abschnitten 2.6.2.5 und 2.6.2.6 detailliert dargestellt, steigt die Auswaschungsrate von Chrom aus den untersuchten Böden deutlich an, wenn das Redoxpotential vom positiven Bereich um 300 mV auf Werte < ca. 200 mV verringert wird.

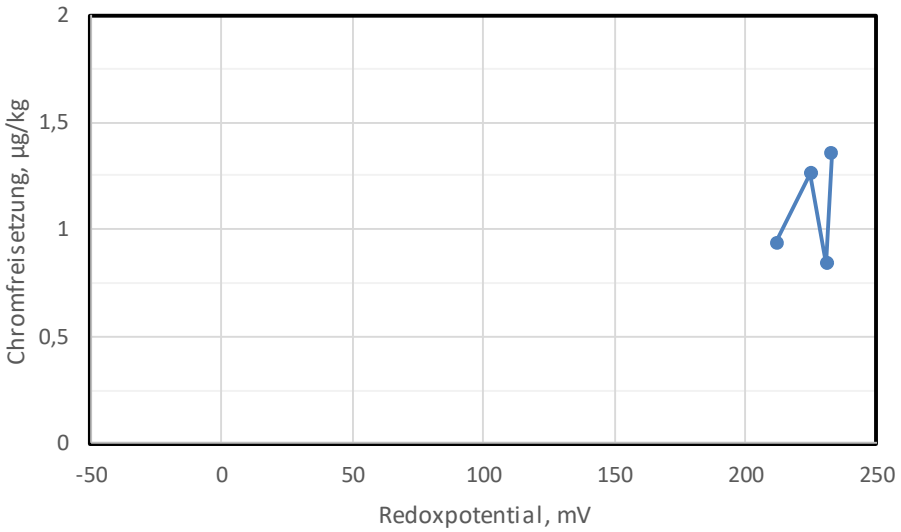


Abbildung 24: Chromfreisetzung in Abhängigkeit vom Redoxpotential

2.6.2 Lysimeterversuche

2.6.2.1 Zielstellung der Lysimeteruntersuchungen

Um die Auswaschung von Chrom unter weitestgehend naturnahen Bedingungen zu ermitteln, wurden Laborlysimeterversuche durchgeführt. Ziel war die Untersuchung der Auswaschung aus Böden mit unterschiedlichen Chromgehalten bei variierenden Beregnungsmengen.

2.6.2.2 Beschreibung der Laborlysimeteranlage

Zum Einsatz kam eine Laborlysimeteranlage, bestehend aus vier Lysimetergefäßen der Firma ecoTech. Diese ermöglicht die Beobachtung von Stoffflüssen und begleitenden Steuerparametern im Boden in einem mesoskaligen Maßstab unter kontrollierten Randbedingungen, also zwischen kleinmaßstäblichen, oft nicht repräsentativen Säulenversuchen im Labor und aufwändigen, oft nicht miteinander vergleichbaren Freilandlysimetern. Jedes Laborlysimetergefäß hat einen Durchmesser von 30 cm und eine Höhe von 35 cm. Zusätzlich besitzen die Lysimetergefäße einen Saugboden aus Kunststoff sowie einen Regnerkopf mit 163 Edelstahlkapillaren. Der Lysimetermantel kann je nach Fragestellung mit gestörtem oder ungestörtem Bodenmaterial befüllt werden. Als Daten-erfassungsmodule dienen Redox-Elektroden nach Mansfeldt und pH-Elektroden für die online-

Messung, die jeweils durch Schraubanschlüsse am Lysimetermantel befestigt sind. Durch den Datenlogger „enviLogg-GP5W-Shell“ werden die Messergebnisse per Funk direkt an einen PC übermittelt. Der Saugboden ist mehrschichtig aus Membran-Filterscheibe, Konterring und Flanschring aufgebaut. Die Filtermembran aus Polyamid hat eine Porengröße von 0,45 µm. Der Saugboden weist eine minimale Sorptionskapazität bei einer gleichzeitig hohen hydraulischen Leitfähigkeit auf. Der Regnerkopf besitzt unter seinem transparenten Deckel einen Hohlraum, in dem die Beregnungslösung auf die Kapillaren verteilt wird und der den Aufbau eines Überdrucks zur Realisierung verschiedener Beregnungsintensitäten erlaubt [33]. Die Dosierpumpe dient dazu, eine vorgegebene Beregnungslösung mit konstanter Förderleistung über den Regnerkopf auf die Oberfläche der Bodenprobe im Laborlysimeter zu bringen [33]. Angeschlossen sind die Pumpen an eine 12-V-Batterie. Der Anschluss des Saugbodens erfolgt an eine Sammelflasche, die über eine Vakuumsteuerung evakuiert wird. Die Vakuumsteuerung besteht aus einer Vakuumpumpe, einem Druckschalter und einem Manometer. Das System wird durch ein Stromversorgungskabel mit einer 12-V-Gleichstromquelle verbunden. Der entstehende Unterdruck sollte möglichst konstant gehalten werden, da dieser einer Größenklasse von Poren gegenübersteht, die mit diesem Unterdruck entwässert wird. Mit dem hier angelegten Unterdruck von – 0,15 bar werden die engen Grobporen entwässert (pF 1,8 bis 2,5) [33].

① Laborlysimeter (Mantel)
② Lysimeter Saugboden
③ Regnerkopf
④ Dosierpumpe
⑤ Elektronische Vakuumsteuerung
⑥ Sammelflasche für Bodenlösung
⑦ Flasche mit Beregnungslösung
⑧ Regnerschlauch, Saugseite
⑨ Regnerschlauch, Druckseite
⑩ Saugleitung Lysimeterboden

Abbildung 25: Typischer Aufbau eines Laborlysimeters [33]

2.6.2.3 Auswahl der Flächen zur Entnahme von Bodenmaterial für die Laborlysimeterversuche

In den Modellgebieten wurden an verschiedenen Stellen Bodenproben entnommen und auf ihren Gesamtchromgehalt untersucht (s. Abschnitt 2.6.1). Für die Laborlysimeter wurden Böden ausgewählt, die relativ hohe Chromgehalte enthalten, um analytisch nachweisbare Chromgehalte in der Bodenlösung zu erhalten. Es handelt sich um dasselbe Material wie für die Elutionsversuche (siehe Kapitel 2.6.1: Boden 1 aus Modellgebiet Hausen/Bad Krozingen bei Brunnen A3 mit einem Chromgehalt von 48 mg/kg (Entnahmetiefe 0 bis 30 cm) und Boden 2 aus Modellgebiet Hausen/Bad Krozingen bei Brunnen C1 mit einer Chromkonzentration von 30 mg/kg (Entnahmetiefe 0 bis 30 cm)).

2.6.2.4 Betrieb der Lysimeter

Am 27.03.2018 wurde das Bodenmaterial zur Befüllung der Laborlysimeter nach Horizonten getrennt entnommen. Anschließend wurde es horizontweise in die Lysimeter eingebaut und zwischenverdichtet. Die Lysimeter 1 und 2 wurden mit Material aus der der Nähe von Brunnen A3 befüllt (Boden 1). Für die Lysimeter 3 und 4 wurde Material aus der Nähe von Brunnen C1 verwendet (Boden 2).

Abbildung 26: Aufbau der Laborlysimeter, Links: Material von Fläche A1 aus der Tiefe 10 – 20 cm, Mitte: Verdichtung des Bodens, Rechts: Befüllter Laborlysimeter

Ab dem 17.04.2018 wurden die Lysimeter 1 und 3 an zwei Tagen pro Woche mit jeweils 3 mm destilliertem Wasser beregnet. Diese Beregnung mit 6 mm pro Woche wurde bis zum Ende des Beregnungszeitraums am 26.07.2018 fortgesetzt.

Die Lysimeter 2 und 4 wurden ab dem 17.04.2018 dreimal wöchentlich mit jeweils 4 mm destilliertem Wasser beregnet. Ab dem 26.06.2018 bis zum 26.07.2018 wurde die Beregnungsmenge bei diesen beiden Lysimetern auf dreimal wöchentlich 8 mm verdoppelt.

Aufgrund der unterschiedlichen Beregnung fiel bei den Lysimetern 1 und 3 deutlich weniger Sickerwasser an, als in den Lysimetern 2 und 4 (s. Tabelle 19). Die Sickerhöhe der Lysimeter 1 und 3 liegt damit in derselben Größenordnung wie die Grundwasserneubildung aus Niederschlag für die Standorte der Boden-Probenahme. Diese liegt bei ca. 100 bis 300 mm/a [22]. (Als Sickerwasser wird hier die bei den Versuchen ausgetretene und aufgefangene Bodenlösung aus den Laborlysimetern bezeichnet).

Tabelle 19: Summe der Sickerwassermengen über den Versuchszeitraum (3,5 Monate)

Lysimeter-Nr.	1	2	3	4
Bodenmaterial	Nähe Brunnen A3		Nähe Brunnen C1	
Sickerwasser in mL	4.148,0	14.164,3	4.290,4	14.552,5
Sickerhöhe in mm	59	200	61	206

Die Probennahme von Bodenlösung erfolgte einmal wöchentlich, jeweils vor Beginn des Beregnungszyklus. Bei stärkerem Sickerwasseranfall wurden mehrmals wöchentlich Proben genommen und zu einer Wochenmischprobe zusammengefasst. Diese wurden im Anschluss auf Chrom, Blei, Cadmium und weitere Schwermetalle untersucht. Die pH- und Redox-Werte in jeweils zwei Tiefen wurden mittels Sonden über einen Datenlogger aufgezeichnet (Ergebnisse siehe Kapitel 2.6.2.5).

2.6.2.5 Charakterisierung der Milieubedingungen in den Laborlysimetern

Durch Elektroden, die in verschiedenen Tiefen in die Bodenmonolithe eingebracht wurden (Tiefe 1: 7,5 cm, Tiefe 2: 15 cm), wurden als ausgewählte chemisch-physikalische Summenparameter zur Charakterisierung der Bodenlösung der pH-Wert und das Redoxpotential über die gesamte Versuchsdauer gemessen und aufgezeichnet. Abbildung 27 stellt den Verlauf bei Lysimeter 1 dar, der über die gesamte Versuchsdauer zweimal wöchentlich mit 3 mm beregnet wurde. Deutlich erkennbar ist der Einfluss der Bewässerung auf das Redoxpotential, vor allem im oberflächennahen Bereich in der zweiten Hälfte der Versuchslaufzeit.

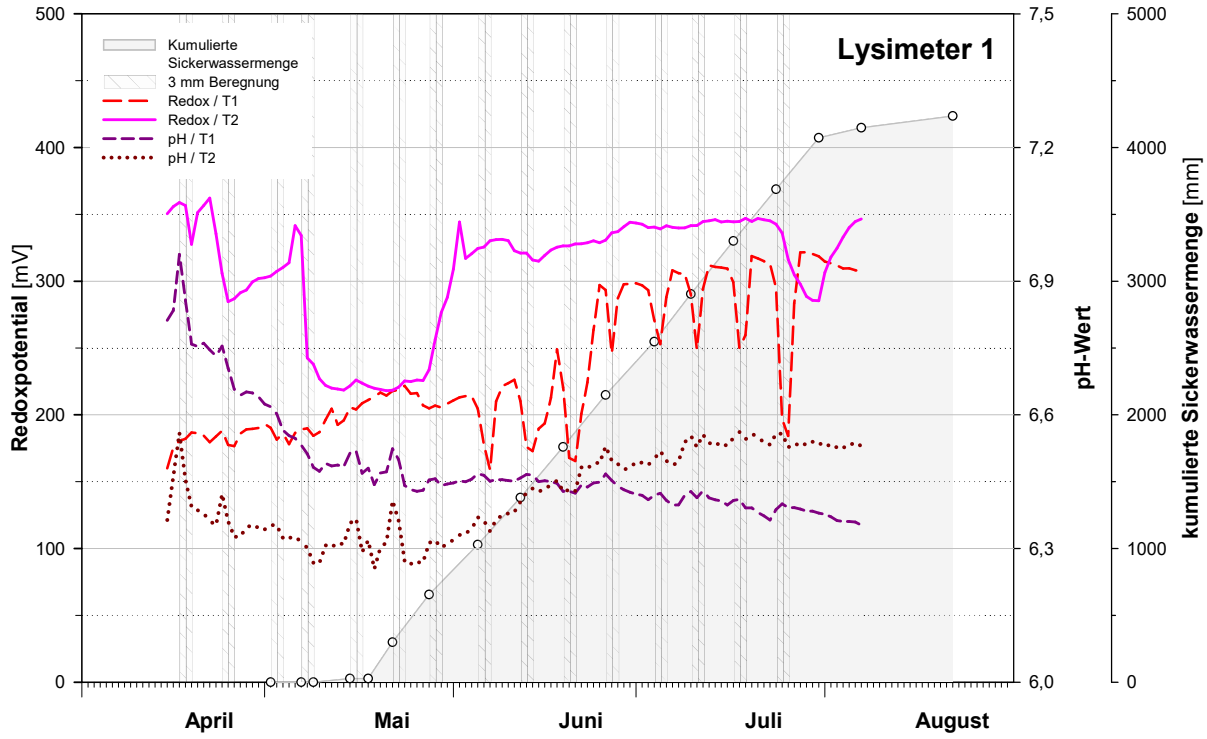


Abbildung 27: Redoxpotential und pH-Werte für Lysimeter 1 in 7,5 cm Tiefe (T1) und 15 cm Tiefe (T2)

Kurz nach Beginn der Beregnung sinkt mit zunehmender Wassersättigung und damit abnehmender Sauerstoffverfügbarkeit das Redoxpotential deutlich. Nach Ende der Beregnung steigt es innerhalb kurzer Zeit wieder auf den vorherigen Wert an. Zu Beginn der Versuchslaufzeit ist die Wassersättigung so gering, dass selbst während der Beregnung die Sauerstoffverfügbarkeit nicht deutlich abnimmt. Lysimeter 3 zeigte bei der gleichen Beregnung einen ähnlichen Verlauf.

Abbildung 28 zeigt den Verlauf von pH-Wert und Redoxpotential in Lysimeter 2, der zunächst dreimal wöchentlich mit 4 mm und ab dem 26.06.2018 dreimal wöchentlich mit 8 mm beregnet wurde.

Das Redoxpotential liegt zu Versuchsbeginn mit 428 mV bei der oberen Elektrode und 408 mV bei der unteren Elektrode deutlich über den Werten des Lysimeters 1 und zeigt eine relativ hohe Sauerstoffverfügbarkeit an. Während an der oberen Elektrode nach etwa einem Monat die Beregnungen deutliche Auswirkungen auf das Redoxpotential zeigen, bleibt der Wert bei der unteren Elektrode stabil. Mit der Erhöhung der Beregnungsmengen treten in beiden Tiefen deutliche Schwankungen des Redoxpotentials auf und es sinkt gegen Ende der Versuchslaufzeit teilweise unter 100 mV ab.

Auch der pH-Wert zeigt eine deutliche Reaktion auf die Beregnung, da an Redoxprozessen häufig H^+-Ionen beteiligt sind oder bei reduzierenden Bedingungen mikrobiell CO_2 oder organische Säuren produziert werden.

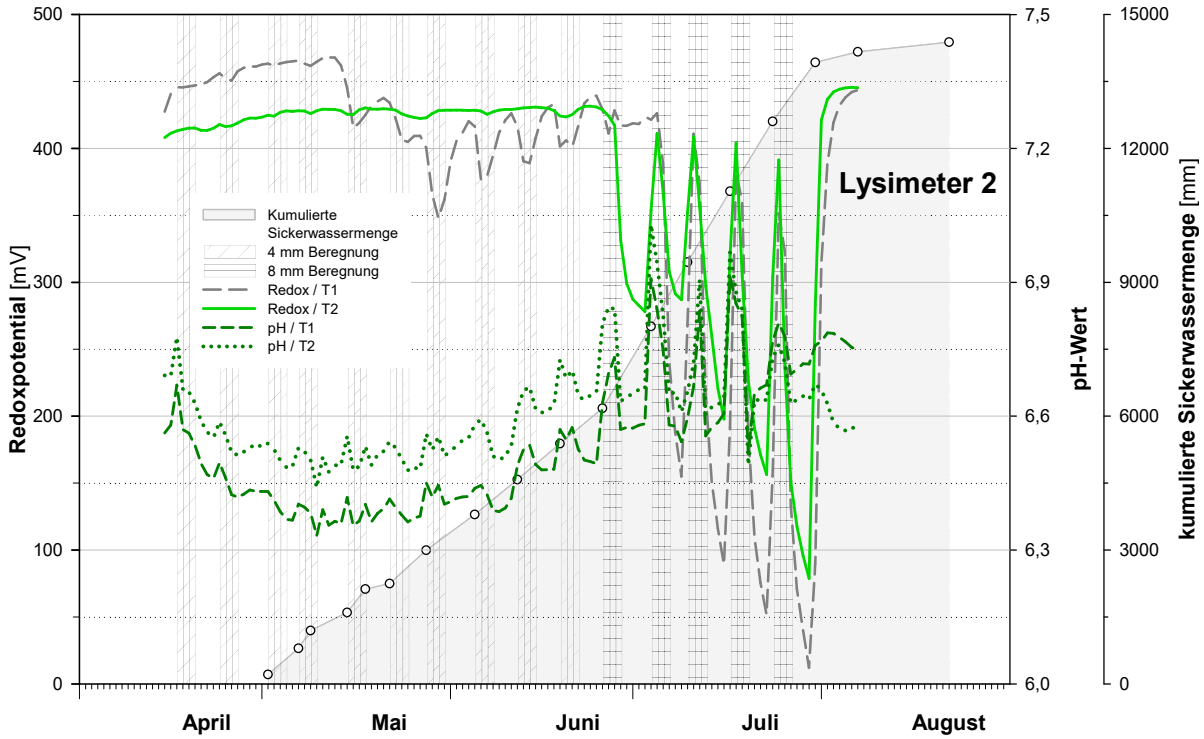


Abbildung 28: Redoxpotential und pH-Werte für Lysimeter 2 in 7,5 cm Tiefe (T1) und 15 cm Tiefe (T2)

2.6.2.6 Ergebnisse der Laborlysimeter-Versuche

Das Sickerwasser wurde auf verschiedene Schwermetalle untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 20 zusammengestellt.

Die beiden eingesetzten Böden weisen mit 48 bzw. 30 mg/kg deutlich unterschiedliche Chromgehalte auf (s. Tabelle 8). Während die Elutionsversuche ebenfalls eine deutlich unterschiedliche Chromfreisetzung bei den beiden untersuchten Böden zeigten (s. Tabelle 17 und Tabelle 18), wurden die Ergebnisse der Lysimeterversuche eher durch die Redoxverhältnisse in den Böden bestimmt. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Böden sind bei gleicher Beregnung relativ gering. Durch stärkere Beregnung bei L2 und L4 steigt die Chrom-Konzentration im Sickerwasser jedoch bei beiden Böden deutlich an, auch wenn die absoluten Werte mit maximal 2,2 µg/L weiterhin gering sind (s. Abbildung 29).

Boden 1 weist im Oberboden eine Bleikonzentration von 490 mg/kg auf, während bei Boden 2 nur 57 mg/kg festgestellt wurden. Die Blei-Konzentrationen im Sickerwasser liegen weitestgehend unabhängig von der stark unterschiedlichen Bleibelastung des verwendeten Bodenmaterials unter oder geringfügig oberhalb der Bestimmungsgrenze von 1 µg/L.

Die Cadmium-Konzentrationen im Sickerwasser erreichen bei den Lysimetern, die mit Boden 1 befüllt wurden (L1, L2), Werte bis 2,4 bzw. 2,5 µg/L und liegen damit deutlich über dem Schwellenwert der Grundwasserverordnung von 0,5 µg/L. Die Cadmium-Konzentrationen im Sickerwasser aus Boden 2 sind deutlich geringer (L3, L4). Die Ergebnisse entsprechen den unterschiedlichen Cadmium-Konzentrationen der Böden (s. Tabelle 8) und passen zu den Ergebnissen der Elutionsversuche, die ebenfalls eine deutliche höhere Chromfreisetzung für Boden 1 gezeigt hatten.

Tabelle 20: Ergebnisse der Laborlysimeter-Versuche für ausgesuchte Schwermetalle

Parameter	Lysimeter	Konzentration im Sickerwasser [µg/L]			Schwellenwert der GW-Verordnung
		Minimum	Median	Maximum	
Chrom (BG: 0,5 µg/L)	L1	0,8	0,9	1	
	L2	1	1,4	2,2	
	L3	1	1	1	
	L4	0,6	1,4	3	
Blei (BG: 1 µg/L)	L1	2	2	2	10 µg/L
	L2	1	2	2	
	L3	2	2	2	
	L4	< BG	< BG	< BG	
Cadmium (BG: 0,1 µg/L)	L1	0,4	2,1	2,4	0,5 µg/L
	L2	1,2	1,6	2,5	
	L3	0,1	0,1	0,2	
	L4	0,1	0,1	0,1	

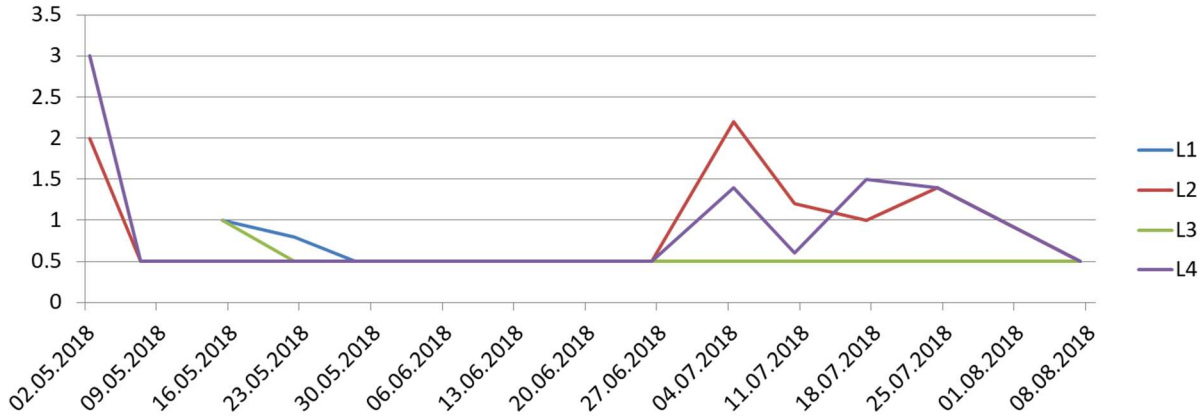


Abbildung 29: Chromkonzentration im Sickerwasser der Lysimeter in µg/L

2.7 Strategie- und Handlungsempfehlung

In der jüngsten Änderung der Trinkwasserverordnung vom 03.01.2018 ist weiterhin ein Grenzwert für Gesamt-Chrom in Höhe von 50 µg/L aufgeführt. Die erwartete Verschärfung des Grenzwerts ist damit nicht eingetreten. Da das durchgeführte Monitoring maximale Konzentrationen an Chrom in einzelnen Rohwässern von ca. 3 µg/L ergab, besteht aktuell kein Handlungsbedarf für die Trinkwasserversorger im Oberrheingraben.

Da es sich bei den identifizierten Chromatquellen hauptsächlich um geogene Belastungen handelt, ist eine Verringerung der Chromatgehalte in den Rohwässern praktisch nicht möglich. In den Belastungsfällen, die aus punktförmigen Quellen wie z. B. Industriealtlasten stammen, können Sanierungs- bzw. Dekontaminationsmaßnahmen zu einer Verringerung der Chromatkonzentrationen in den Rohwässern führen. Im Fall von Modellgebiet 1 in Hausen / Bad Krozingen, wo zur Sanierung der Altlast „Parksiedlung“ der Bau einer pump and treat Anlage zur Entfernung von Quecksilber geplant ist, kann bspw. überprüft werden, ob auch eine Entfernung von Chrom erfolgt und dadurch die Chromgehalte im Grundwasser verringert werden können.

Generell sollten die Trinkwasserversorger, die erhöhte Chrom- bzw. Chromatgehalte in ihren Rohwässern aufweisen, die Diskussion über die Toxizität von Chromat sowie die Veränderung des Grenzwertes für Chrom im Trinkwasser gezielt verfolgen, um bei einer sich anbahnenden Verringerung des Grenzwertes entsprechende Maßnahmen ergreifen zu können.

Um die Konzentration an Chromat im Trinkwasser zu verringern, können höher mit Chromat belastete Rohwässer nicht mehr oder vermindert genutzt werden, wenn das vorhandene Wasserdargebot dies zulässt und eine Substitution der belasteten Wässer ausreichend erfolgen kann.

Ferner kann Chromat aufbereitungstechnisch aus dem Wasser entfernt werden, um eine Konzentrationsverringerung im Trinkwasser zu erreichen. Bislang steht hierfür jedoch kein praxiserprobtes Verfahren zur Verfügung. Forschungsarbeiten diesbezüglich sind aus Sicht sowohl der Versorger mit erhöhten Chromatgehalten in ihren Rohwässern als auch der betroffenen Verbraucher zu unterstützen, um im Bedarfsfall schnell reagieren und eine effektive und wirtschaftliche Aufbereitungsanlage planen und in Betrieb nehmen zu können.

3 Öffentlichkeitsarbeit

3.1 Flyer, Presse, Veröffentlichungen

Auf der Homepage der badenova wird das Projekt in einer kurzen Darstellung vorgestellt (https://www.badenova.de/repository/Detailseiten/Innovationsfonds/954051_DE/aufklaerung-der-quellen-fuer-chromat-im-rohwasser-von-trinkwasserversorgern?back=true). Dort sind auch die Zwischenberichte abrufbar.

Den beteiligten Trinkwasserversorgungsunternehmen wurden die Analysen bezüglich Cr(VI) und Cr(III) ihrer untersuchten Wässer zur Verfügung gestellt. Im Rahmen der Übersendung der Messergebnisse wurden weitere Informationen über die Diskussion des Chrom- bzw. Chromat-Grenzwerts sowie über mögliche Chromatquellen übermittelt. Die Nutzung dieser Informationen obliegt den jeweiligen Versorgern. Unter Umständen werden diese weiter gestreut und führen zu einer verstärkten Wahrnehmung des Projektes und einer weiteren Verbreitung der Projektergebnisse.

4 Zusammenfassung/Fazit

Die Toxizität von sechswertigem Chrom (Chromat) wird seit einigen Jahren kritischer bewertet als dies in der ferneren Vergangenheit der Fall war. Daher werden seit ca. 2013 Überlegungen angestellt, den Grenzwert für Chrom im Trinkwasser zu verringern. Bei der letzten Änderung der Trinkwasserverordnung am 3. Januar 2018 wurde der Grenzwert jedoch nicht geändert; er beträgt weiterhin 50 µg/L für Gesamt-Chrom.

In dem Zeitraum, in dem eine Verringerung des Trinkwassergrenzwertes auch von Behördenseite wie Bundesministerium für Gesundheit und Umweltbundesamt diskutiert wurde, sind mehrere Untersuchungen zum Vorkommen von sechswertigem Chrom durchgeführt worden, in denen die Chrom(VI)-Gehalte in Grund-, Quell- und Oberflächenwässern ermittelt wurden. Hierbei wurden in Grundwässern im Gebiet des Oberrheingrabens auffällig erhöhte Konzentrationen an Chrom(VI) ermittelt. In dem vorliegenden Projekt wurde daher eine tiefergehende Betrachtung der Chromkonzentrationen in Grund- und Quellwässern mit hoher regionaler oder lokaler Auflösung erarbeitet. Durch eine detaillierte Betrachtung einzelner Modellgebiete und weitergehender Untersuchungen von Grundwassermessstellen wurden zudem die Ursachen der Chromatbelastungen identifiziert.

In den analysierten Grund- und Quellwässern liegt Chrom hauptsächlich als sechswertiges Chromat vor. Die Konzentrationen variieren zwischen < 0,02 µg/L und 3 µg/L. In Relation auf den beibehaltenen Grenzwert von 50 µg/L sind die vorliegenden Konzentrationen daher als gering zu beurteilen.

Die detaillierten Untersuchungen von insgesamt sechs Modellgebieten ergaben, dass in den meisten Fällen erhöhte Chromgehalte in Grund- und Quellwässern geogenen Ursprungs sind (s. Tabelle 21).

Tabelle 21: Übersicht über mögliche Chromquellen in den Modellgebieten

Modellgebiet	Maximal gemessene Chromkonzentration	Mögliche Chromquellen
Modellgebiet 1	0,68 µg/L	Altlast (ehem. Fabrikanlage zur Holzimprägnierung), durch Bergbau belastete Schwemmfächer, Klärschlammausbringung
Modellgebiet 2	0,94 µg/L	Geogen (Mittlerer Muschelkalk)
Modellgebiet 3	1,25 µg/L	Geogen (vulkanische Gesteine, Löss)
Modellgebiet 4	3,4 µg/L	Geogen (Tertiär des Oberrheins, Löss)
Modellgebiet 5	2,9 µg/L	Geogen (Tertiär des Oberrheins, Löss)
Modellgebiet 6	0,5 µg/L	Wahrscheinlich einmalige Fehlmessung

In dem untersuchten Modellgebiet in Hausen / Bad Krozingen konnten erhöhte Chromgehalte auf anthropogene Ursprünge zurückgeführt werden. Jedoch sind hier mehrere Quellen für die Chrombelastung verantwortlich. Zum einen ist die Altlast Parksiedlung, auf der in der Vergangenheit Holzimprägnierung und -konservierung betrieben wurde, im Hinblick auf Chrom „grundwasserrelevant“ und im Grundwasserabstrom dieses Gebietes treten deutlich erhöhte Chromkonzentrationen auf. Die in den Brunnen des Wasserschutzgebietes Hausen vorliegende, leicht erhöhten Chromgehalte von ca. 0,5 µg/L sind jedoch nicht ausschließlich durch die Altlast Parksiedlung bedingt. Weitere Chromquellen sind sehr wahrscheinlich die durch den historischen Bergbau belasteten Schwemmfächer des Flusses Neumagen sowie die zwischen 1992 bis 1995 einmalige Ausbringung von Klärschlamm.

Ergänzend wurden Elutionsversuche sowie Laborlysimeterversuche mit chromhaltigem Bodenmaterial aus den Untersuchungsgebieten durchgeführt. Diese bestätigten, dass die pH- und Redoxverhältnisse die Freisetzung von Chrom beeinflussen.

5 Ausblick

Die Bedeutung der in den Grund- und Quellwässern in der Oberrheinebene vorliegenden Chromkonzentrationen ist im Wesentlichen abhängig von dem in der Trinkwasserverordnung genannten Grenzwert für Chrom bzw. Chromat. Im Hinblick auf den derzeit gültigen Grenzwert von 50 µg/L sind die vorliegenden Konzentrationen zwischen < 0,02 und 3 µg/L als nicht kritisch zu bewerten. Sollte zukünftig eine deutliche Herabsetzung dieses Grenzwertes vorgenommen werden, können die Chromgehalte allerdings rasch an Bedeutung gewinnen. Aus diesem Grund ist es wichtig, Informationen über die möglichen Ursachen der Belastung zu haben. Welche Maßnahmen dann durchzuführen sind, ist abhängig vom betrachteten Einzelfall. Da die überdurchschnittlichen Chromgehalte in den meisten Fällen geogen bedingt sind, kann in der Regel der Zufluss an Chrom in

das Wasser nicht gestoppt oder verringert werden. Daher kommt der Mischung von belasteten Wässern mit unbelasteten eine vornehmliche Bedeutung zu. Alternativ ist eine Aufbereitung der Wässer zu prüfen, um die Chromgehalte zu verringern. Jedoch existiert bislang kein praxiserprobtes Aufbereitungsverfahren, welches Chrom oder Chromat selektiv aus dem Wasser entfernt.

6 Literatur

[1] Roller M. (2012) Potentielle Schädlichkeit von Chrom im Trinkwasser – Einordnung der epidemiologischen Befunde zum Krebsrisiko nach Expositionen von Populationen gegenüber Chrom(VI) im Trinkwasser und Vorschlag zur Ableitung einer Expositions-Risikobeziehung, Bericht zum Sondervorhaben des Umweltbundesamtes FKZ 363 01 399

[2] Mertineit S., Raue B., Thoma A., Sacher F.(2013) Studie zur Belastung von Trinkwasser in Deutschland mit Chromat, Abschlussbericht zum DVGW-Forschungsvorhaben W 2/02/11

[3] Sacher F., Thoma A. (2013) Vorkommen von Chromat in Roh- und Trinkwässern in Deutschland, DVGW energie | wasser-praxis 64, 52-56

[4] Allendorf A., Huschens O., Post B., Weygand A., Riegel M., Schlitt V., Sacher F. (2016) Untersuchungen zum Vorkommen von sechswertigem Chrom und seiner Entfernung bei der Trinkwasseraufbereitung, Abschlussbericht zum DVGW-Forschungsvorhaben W 4/02/13

[5] Sacher F., Riegel M., Schlitt V. (2017) Entfernung von Chromat bei der Trinkwasseraufbereitung, DVGW energie | wasser-praxis 68, 102-107

[6] Hopp M.L. (2005) Verhalten von Arsen und Chrom in einem mit Holzschutzmitteln belasteten Boden, Dissertation, Universität Bayreuth

[7] Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau (2009): LGRB-Information 24. Geogene Grundgehalte (Hintergrundwerte) in den petrogeochemischen Einheiten von Baden-Württemberg.

[8] Uniterra, Häufigkeit in der Erdkruste, http://www.uniterra.de/rutherford/tab_hauf.htm, letzter Zugriff am 21.09.2018

[9] Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau (2009): LGRB-Information 23. Natürliche Geogene Grundwasserbeschaffenheit in den hydrogeochemischen Einheiten von Baden-Württemberg.

[10] DVWK Hydrogeochemische Stoffsysteme, Teil II – Schriften 117 (1998)

[11] Bayerisches Landesamt für Umweltschutz (2004) Chrom-Verbindungen, 505

[12] McNeill L.S., McLean J.E., Parks J.L., Edwards M.A. (2012) Hexavalent chromium review, part 2: Chemistry, occurrence, and treatment, Journal - American Water Works Association, http://dx.doi.org/10.5942/jawwa.2012.104.0092

[13] Schliebs R. (1980) Die technische Chemie des Chroms, Chemie in unserer Zeit, 14

[14] Bayerisches Landesamt für Umweltschutz (2004) Elektrospeicher-Heizgeräte, 413

[15] Klärschlammverordnung vom 27. September 2017 (BGBl. I S. 3465), die zuletzt durch Artikel 6 der Verordnung vom 27. September 2017 (BGBl. I S. 3465) geändert worden ist

[16] Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung - DüMV), Anlage 2 (zu § 1 Nummer 11, § 3 Absatz 1 und 2, § 4 Absatz 1 und 2, § 6 Absatz 1, 2, 5, 6 und 7, § 8 Absatz 3 und 4, § 10), Tabellen, Fundstelle: BGBl. I 2012, 2512 – 2544

[17] Bartosch C. (2001) Entfernung von Schwermetallen aus Trinkwässern mit Hilfe schwach basischer Anionenaustauscher, Dissertation, Universität Karlsruhe

[18] Gemeinsame Bekanntmachung der Bayerischen Staatsministerien für Landesentwicklung und Umweltfragen, des Innern, für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten und für Arbeit und Sozialordnung, Familie, Frauen und Gesundheit über die Verwaltungsvorschrift zum Vollzug des Bodenschutz- und Altlastenrechts in Bayern – BayBodSchVwV – vom 11. Juli 2000 (AllMBl. S. 473, ber. S. 534)

[19] Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft (2001) Merkblatt Nr. 3.8/1, Untersuchung und Bewertung von Altlasten, schädlichen Bodenveränderungen und Gewässerverunreinigungen – Wirkungspfad Boden-Gewässer

[20] Sacher F., Raue B., Klinger J., Brauch H.-J. (1999) Simultaneous determination of Cr(III) and Cr(VI) in ground and drinking waters by IC-ICP-MS. Intern. J. Environ. Anal. Chem. 74, 191-201

[21] DIN (2008) DIN 32 645: Chemische Analytik: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze; Ermittlung unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung. Deutsches Institut für Normung. Beuth Verlag Berlin

[22] Betting D., Selz M., Morhard A., Kern F.-J., Schrempp S. (2006) Nitrathaushalt und Eintragspotentiale der Trinkwassergewinnungsgebiete – Auskunftsplattform Gewässerschutz. Zusammenfassender Abschlussbericht

[23] Telefonische Auskunft von Herrn Coutard, Landratsamt Breisgau-Hochschwarzwald, 18.04.2018

[24] Urteil des VG Freiburg, 03.02.1994, 5 K 1/94 (Boden): Erkundung eines mit einer Wohnsiedlung überbauten ehemaligen Fabrikgeländes (Imprägnierbetrieb)

[25] HPC Harress Pickel Consult AG: Sanierungsuntersuchung des mit Quecksilber verunreinigten Grundwassers in Bad Krozingen – Parksiedlung.

[26] solum, büro für boden und geologie: Schwermetallbelastung der Böden im Landkreis Breisgau-Hochschwarzwald infolge des historischen Bergbaus. Detailuntersuchung (DU). 2017.

[27] BBodSchV: Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung vom 12. Juli 1999 (BGBl. I S. 1554), die zuletzt durch Artikel 3 Absatz 4 der Verordnung vom 27. September 2017 (BGBl. I S. 3465) geändert worden ist.

[28] Leibundgut Ch., Rolke A. (1996) Klärschlamm-Vorstudie, Bericht der Professur für Hydrologie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i.Br.

[29] Fröhlich, F. (1960): Beitrag zur Geochemie des Chroms. In Geochimica et Cosmochimica Acta, Jahrgang 20, Heft 3, Seite 215-240.

[30] Geowissenschaftliche Übersichtskarte Baden-Württemberg 1:350 000.

[31] Alloway B.J. (1997) Heavy metals in soils, Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall, London

[32] Zehl K. (2005) Schwermetalle in Sedimenten und Böden unter besonderer Berücksichtigung der Mobilität und deren Beeinflussung durch Sauerstoff, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena

[33] ecoTech: Bedienungsanleitung ecoTech-Laborlysimeter (2015)

7 Anhang

Probenahme-Protokoll zur Chromat-Bestimmung
im Rahmen des F&E-Projektes „Aufklärung der Chromatquellen“

Unternehmen: ……

Name Rohwasserfassung: ……

Koordinaten (z.B. GPS):

Rechts- / Ostwert: …… Hoch- / Nordwert: ……

Probenbezeichnung: ……

Datum: …… Uhrzeit: ……

Niederschlag in den letzten 24 Stunden: ☐ kein ☐ leicht, gering ☐ mäßig ☐ stark

Bei Brunnen: Die Förderpumpe(n):

☐ war(en) in den 24 Stunden vor der Probennahme etwa …… Stunden in Betrieb

☐ wurde(n) nur für die Probennahmen angeschaltet

Auffälligkeiten bei der Probennahme (z.B. Geruch, Färbung, Trübung des Wassers ?)

☐ Keine ☐ Ja, und zwar: ……

Wasser-Temperatur, °C		pH-Wert	
Elektrische Leitfähigkeit, µS/cm		Redox-Potential, mV (Verwendete Elektrode)	
Sauerstoff, mg/L			

……

Unterschrift Probenehmer

8 Anlage: Projekterkenntnisse

Darstellung drei wesentlicher Erkenntnisse aus dem Projekt.
(Je Punkt maximal 300 Zeichen.)

1.	Die Konzentrationen an sechswertigem Chrom liegen in den untersuchten Grund- und Quellwässern des Oberrheingrabens zwischen < 0,02 und 3 µg/L. In Relation zum derzeit gültigen Grenzwert von 50 µg/L sind diese Konzentrationen von untergeordneter Relevanz. Sollte dieser Wert jedoch verringert werden, könnte die Bedeutung für das Trinkwasser zunehmen.
2.	Das Vorkommen von überdurchschnittlich hohen Chromkonzentrationen ist in den meisten Fällen geogen bedingt. Verantwortlich sind vor allem vulkanische Gesteine, Muschelkalk und tertiäre Gesteine. Neben den geologischen Gegebenheiten beeinflussen aber auch die lokalen Redox-Verhältnisse die Freisetzung von sechswertigem Chrom.
3.	In einzelnen Fällen können auch anthropogene Belastungen der Ursprung überdurchschnittlicher Chromgehalte im Grundwasser sein. Im Einzugsgebiet des Wasserwerks Hausen ist die Altlast Parksiedlung eine Quelle für Chrom im Grundwasser.