

## Eintragspfade von sechswertigem Chrom in Rohwässern von Trinkwasserversorgern

Marcel Riegel<sup>1</sup> ([marcel.riegel@tzw.de](mailto:marcel.riegel@tzw.de)), Friederike Brauer<sup>1</sup> ([friederike.brauer@tzw.de](mailto:friederike.brauer@tzw.de)), Frank Sacher<sup>1</sup> ([frank.sacher@tzw.de](mailto:frank.sacher@tzw.de)), Kerstin Plota<sup>2</sup> ([kerstin.plota@bnetze.de](mailto:kerstin.plota@bnetze.de)), Dirk Betting<sup>2</sup> ([dirk.betting@bnetze.de](mailto:dirk.betting@bnetze.de))

<sup>1</sup> DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW), Karlsruher Straße 84, 76139 Karlsruhe

<sup>2</sup> bnNETZE GmbH, Tullastraße 61, 79108 Freiburg

### Zusammenfassung

Um die Eintragspfade von sechswertigem Chrom (Chromat) in Rohwässern von Wasserversorgern zu identifizieren, wurden insgesamt sechs Einzugsgebiete detailliert untersucht, welche erhöhte Chromatgehalte aufwiesen. Die sechs Modellgebiete wurden im Rahmen eines umfangreichen Monitorings ausgewählt, in dem von 52 Wasserversorgern, die hauptsächlich im südlichen Oberrheingraben Trinkwasser fördern, insgesamt 177 Rohwasserproben auf Chromat untersucht wurden. Eine ausführliche Auswertung der Messergebnisse und der vorliegenden Literatur zeigte, dass lediglich in einem Fall die erhöhten Chromatgehalte auf eine Altlast zurückzuführen und entsprechend anthropogen bedingt waren. In allen anderen Gebieten werden als Ursachen der Belastung die vorliegenden geologischen Gegebenheiten vermutet. Als relevante Gesteinsarten wurden Muschelkalk, Löss, Tertiär des Oberrheins und vulkanische Gesteine identifiziert.

### Einleitung

Die Toxizität von sechswertigem Chrom (Chrom(VI), Chromat), welches über das Trinkwasser aufgenommen wird, wird seit einigen Jahren kritischer bewertet, als dies in der fernerer Vergangenheit der Fall war. Daher werden in Deutschland seit ca. 2013 Überlegungen angestellt, den Grenzwert für Chrom im Trinkwasser zu verringern oder zusätzlich einen Grenzwert für sechswertiges Chrom einzuführen. Bei der letzten Änderung der Trinkwasserverordnung zum Jahresbeginn 2018 wurde der Grenzwert jedoch nicht geändert; er beträgt weiterhin 50 µg/L für Gesamt-Chrom.

In der Vergangenheit sind mehrere Untersuchungen zum Vorkommen von sechswertigem Chrom in Roh- und Trinkwässern in Deutschland durchgeführt worden. Die hier ermittelten Rohwasserkonzentrationen an sechswertigem Chrom liegen im Bereich von unter 0,02 bis etwa 2 µg/L [1, 2].

Im Rahmen eines vom Innovationsfonds Klima- und Wasserschutz der badenova AG & Co.KG finanzierten und von der bnNETZE GmbH in Freiburg und dem DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe bearbeiteten Projektes wurde eine tiefere Betrachtung der Chromatkonzentrationen in Grund- und Quellwässern mit hoher regionaler bzw. lokaler Auflösung durchgeführt. Als Untersuchungsgebiet wurde der Oberrheingraben gewählt. Durch eine detaillierte Betrachtung einzelner Modellgebiete, welche weitergehende Untersuchungen von Grundwassermessstellen und eine umfassende Auswertung der vorliegenden Literatur zu den geologischen Randbedingungen und zu möglichen anthropo-

genen Quellen umfasste, wurde versucht, die Ursachen der Chromatbelastungen zu identifizieren.

### Mögliche Eintragsquellen

Da sechswertiges Chrom ein natürlich vorkommender Stoff ist, kann er generell über zwei Arten in die aquatische Umwelt gelangen: über geogene Quellen wie chromhaltige Gesteine oder durch anthropogene Ursachen wie Einleitungen oder sonstige Freisetzungen bei chromverwendenden Industrien.

Hinsichtlich der geogenen Quellen weisen das Tertiär des Oberrheingrabens und des Molassebeckens sowie die Gesteine des Mittel- und Unterjura, die Gangmagmatite, die Migmatite, die Gneise und die Devon-/Karbon-Schichten hohe Chromgehalte auf. Weniger hohe, aber trotzdem erhöhte Chromgehalte liegen in Lösssedimenten, in Quartärschichten, im Keuper, im Oberen Buntsandstein und in den Sedimentschichten des Zechsteins vor [3].

Bei den möglichen anthropogenen Quellen war und ist das wichtigste Anwendungsgebiet von Chrom(VI)-Verbindungen die Galvanotechnik [4]. Ferner wurden Chrom(VI)-Verbindungen in der Vergangenheit zum Beizen und Ätzen von Metallen (metallverarbeitende Industrie) und in Holzschutzmitteln (Holz imprägnierung, Sägewerke) eingesetzt [4, 5]. Dreiwertiges Chrom wird zur Ledergerbung verwendet [5]. Freigesetztes Chrom(III) kann sich in der Umwelt in Chrom(VI) umwandeln. Zudem werden unterschiedliche Chrom-Verbindungen für die Herstellung von Farbpigmenten genutzt [6]. Darüber hinaus geht von Deponien ein Chrom-Freisetzungs-potential aus, weil beispielsweise Kernsteine von Elektro-speicher-Heizgeräten teilweise hohe Gehalte an Chromat aufweisen [7].

### Übersichtsmonitoring

Um einen Überblick über die Chromatgehalte in zur Trinkwasserversorgung genutzten Rohwässern zu erhalten, wurden bei 52 Wasserversorgern in der Oberrheinregion insgesamt 177 Wasserproben auf drei- und sechswertiges Chrom untersucht. Die Analysen erfolgten durch die Kopplung aus Ionenchromatographie (IC) und induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) [1]. Die Bestimmungsgrenze dieser Methode liegt für jede Chromspezies bei 0,02 µg/L.

Die ermittelten Konzentrationen an sechswertigem Chrom lagen in einem Bereich zwischen < 0,02 µg/L und 2,9 µg/L. Insgesamt wiesen 7 Proben Gehalte über 1 µg/L auf, was einem Anteil von 4 % entspricht. Ferner enthielten 47 Proben

bzw. 27 % Chrom(VI) in Konzentrationen > 0,3 µg/L. Diese statistische Verteilung deckt sich mit anderen in Deutschland in den letzten Jahren durchgeführten Monitoringprogrammen [1, 2].

Dreiwertiges Chrom konnte in keiner der 177 Proben in einer Konzentration oberhalb der analytischen Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden.

Bei den untersuchten Rohwässern handelt es sich im Wesentlichen mit je 48 % der untersuchten Proben um Quell- und Grundwässer. Das Ergebnis einer statistischen Auswertung der Chrom(VI)-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Art des Wassers ist in Tabelle 1 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 an Chrom(VI) über 0,5 µg/L oder 0,3 µg/L aufweisen, sind bei den Grundwässern deutlich höher.

Auf der Basis der Ergebnisse des Übersichtsmonitorings wurden insgesamt sechs Modellgebiete mit auffälligen Chromkonzentrationen ausgewählt, die detaillierter untersucht wurden. Nachfolgend sind die Untersuchungsergebnisse eines Gebietes exemplarisch dargestellt, um die Vorgehensweise im Rahmen des Vorhabens zu demonstrieren.

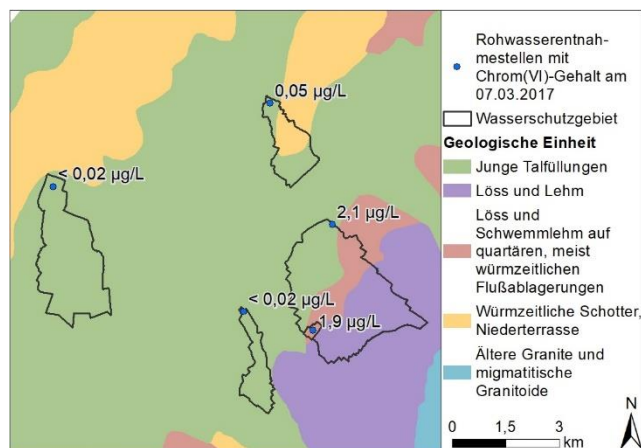
### Aufklärung möglicher Chromat-Quellen

Das betrachtete 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. Bei der ersten Untersuchung der fünf Brunnenwässer auf ihre Chrom-Gehalte wiesen die Wässer zweier Brunnen aus einem Schutzgebiet deutlich erhöhte Cr(VI)-Konzentrationen um 2 µg/L auf, während die drei anderen Brunnenwässer sehr geringe Cr(VI)-Gehalte von < 0,02 bis 0,05 µg/L enthielten.

In Abbildung 1 sind die im Gebiet vorhandenen geologischen Einheiten sowie die bei der ersten Beprobung gemessenen Cr(VI)-Gehalte dargestellt. Wie aus der Lage der Schutzgebiete ersichtlich ist, fließt das Grundwasser in diesem Gebiet von Süd-Ost nach Nord-West.

**Tabelle 1:** 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 %



**Abb. 1:** Lage der Brunnen und Wasserschutzgebiete sowie geologische Einheiten

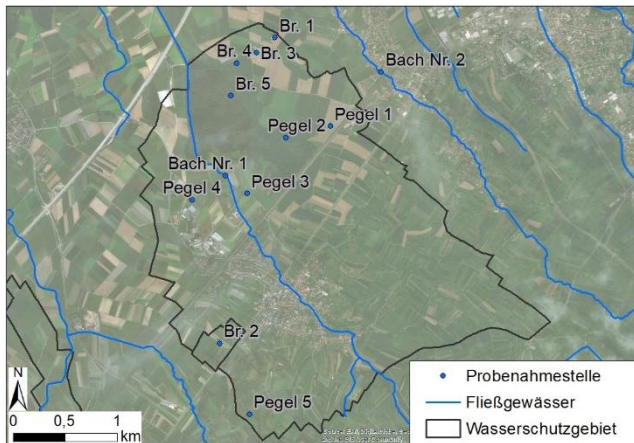
Im Gegensatz zu den drei nicht belasteten Brunnen fördern die beiden Brunnen mit erhöhten Chromatgehalten Grundwasser, das innerhalb der Schutzgebiete durch Löss und Lehm fließt.

Ferner zeichnen sich die hydrogeologischen Verhältnisse im Umfeld dieser beiden Brunnen durch einen Einfluss des Schwarzwaldmaterials (beispielsweise Granite) aus. Die Einzugsgebiete der 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 zu mehreren Zeitpunkten auf drei- und sechswertiges Chrom untersucht. Die Lage der untersuchten Messstellen ist in Abbildung 2 dargestellt.

Sämtliche Brunnen weisen Tiefen von ca. 40 m auf und sind ab ca. 10 m streckenweise verfiltert. Sie fördern jeweils Grundwasser aus allen in diesem Bereich verfügbaren Grundwasserleitern.

Die Messergebnisse hinsichtlich der Gehalte an sechswertigem Chrom zu einem Zeitpunkt sind in Abbildung 3 aufgeführt. Aus der Darstellung ist zu erkennen, dass innerhalb der nördlichen Brunnenreihe (Brunnen Nr. 1 und Brunnen Nr. 3 bis Nr. 5) Br. Nr. 1 mit 1,9 µg/L deutlich höhere Cr(VI)-Gehalte aufweist als die weiter südlich gelegenen Brunnen (0,9 bis 1,2 µg/L). Brunnen Nr. 2, der am südlichen Rand des Schutzgebietes liegt, weist mit 1,8 µg/L wiederum höhere Chromatgehalte auf.

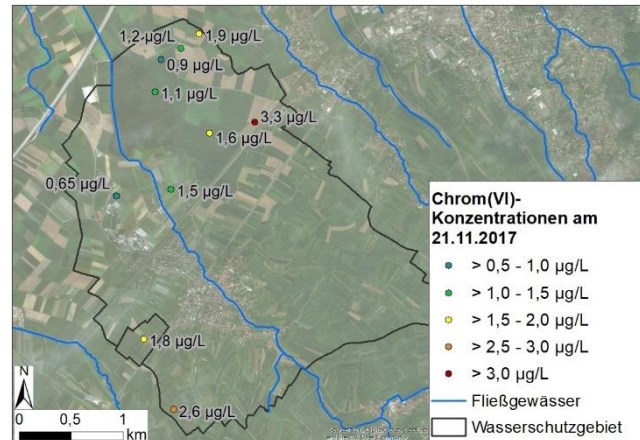


**Abb. 2:** Lage der weiteren untersuchten Probenahmestellen (Hintergrundkarte: ESRI und dessen Lizenzgeber)

Die Verdünnung durch Infiltration der Fließgewässer und Grundwasserneubildung durch Niederschlag ist eine mögliche Erklärung für die geringeren Chromatkonzentrationen in den Brunnen im Vergleich zu den oberstromig gelegenen Pegeln. Die Infiltration der Fließgewässer wurde durch mehrere hydrogeologische Gutachten in der Vergangenheit bestätigt.

Die Cr(VI)-Gehalte in den beiden Oberflächengewässern, die innerhalb des Schutzgebietes (Bach Nr. 1) bzw. nördlich davon (Bach Nr. 2) verlaufen, betragen jeweils 0,16 µg/L (einmalig beprobt). Im Vergleich zu den Grundwasserkonzentrationen sind diese Werte deutlich geringer. Eine Infiltration der Oberflächengewässer als Ursache für die erhöhten Chromatwerte ist demnach auszuschließen. In dem Wasserschutzgebiet befinden sich nach Angaben des zuständigen Landratsamtes sechs Altlasten bzw. altlastverdächtige 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 und 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 erhöht sind und dazwischen deutlich niedrigere Werte

auftreten, ist zudem nicht von einer einzigen punktförmigen Quelle auszugehen.



**Abb. 3:** Chrom(VI)-Konzentrationen an einem Probenahmestellen (Hintergrundkarte: ESRI und dessen Lizenzgeber)

Daher kann für das betrachtete Modellgebiet angenommen werden, dass die erhöhten Chromatkonzentrationen im Grundwasser nicht anthropogenen, sondern mit hoher Wahrscheinlichkeit geogenen Ursprungs sind.

Die zur Trinkwassergewinnung genutzten Brunnen 1 bis 4 sind in den grundwasserführenden quartären Lockergesteinen des Oberrheingrabens bis zur Quartärbasis in ca. 40 m Tiefe abgeteufelt. Die Brunnen sind in unterschiedlichen Tiefen verfiltert, so dass verschiedene Schichten des Aquifers erfasst werden. Diese weisen unterschiedlich hohe Anteile an Schwarzwaldmaterial sowie Lössenflüssen 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 vom nahegelegenen Gebirgsrand.

Am Gebirgsrand liegen in einigen Bereichen Gesteine vor, die dem Tertiär des Oberrheingrabens zuzurechnen sind. Nach Angaben des Landesamts für Geologie, Rohstoffe und Bergbau (LGRB) gehört das Tertiär des Oberrheingrabens zu den Gesteinen mit den höchsten durchschnittlichen Chromgehalten [3]. 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 Fließgewässer, sein.

Wie in Abbildung 1 erkennbar, liegen in der Nähe des untersuchten Wasserschutzgebietes weitere Schutzgebiete. In deren Grundwasser wurden deutlich geringeren Chromgehalte ermittelt. 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.

Analog zu der Untersuchung dieses Modellgebietes wurden insgesamt sechs Einzugsgebiete betrachtet. Als Ergebnis dieser Untersuchungen kann zusammengefasst werden, dass lediglich in einem Fall erhöhte Chromatgehalte im Grundwasser auf eine Altlast zurückzuführen sind, also anthropogen verursacht wurden. In allen anderen Fällen waren erhöhte Chromgehalte in Grund- und Quellwässern geogenen Ursprungs.

## Danksagung

Die Autoren bedanken sich für die finanzielle Förderung bei dem Innovationsfonds Klima- und Wasserschutz der badenova AG & Co.KG.

## Literatur

- [1] 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
- [2] 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
- [3] Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau (2009) LGRB-Information 24. Geogene Grundgehalte (Hintergrundwerte) in den petrogeochemischen Einheiten von Baden-Württemberg
- [4] Bayerisches Landesamt für Umweltschutz (2004) Chrom-Verbindungen, 505
- [5] 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
- [6] Schliebs R. (1980) Die technische Chemie des Chroms, Chemie in unserer Zeit, 14
- [7] Bayerisches Landesamt für Umweltschutz (2004) Elektrospeicher-Heizgeräte, 413

## Korrespondenzadresse

Dr.-Ing. Marcel Riegel  
TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser  
Karlsruhe Straße 84  
76139 Karlsruhe  
E-Mail: [marcel.riegel@tzw.de](mailto:marcel.riegel@tzw.de)  
Tel.: 0721 9678-132  
Fax: 0721 9678-109  
Web: [www.tzw.de](http://www.tzw.de)