

Prof. Dr. Christian Wolkersdorfer

Abriss der Hydrogeologie

Weitere Wasserinhaltsstoffe

Veranstaltung im Wintersemester 2008/2009

Präsentation basiert auf
„Einführung Hydrogeologie“
Prof. Dr. habil Broder J. Merkel (Bergakademie Freiberg)



Humin- und Fulvinsäuren
mit undefinierter Struktur
< 1 ... 80 mg L⁻¹

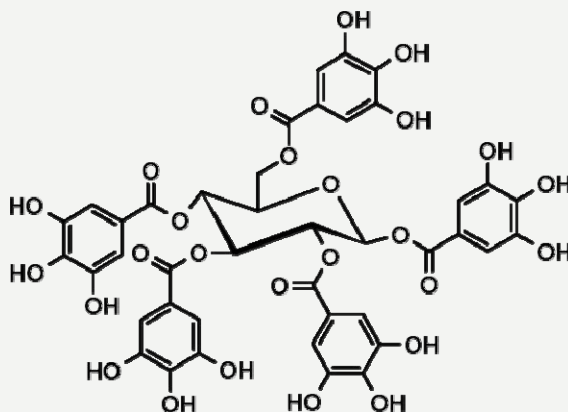
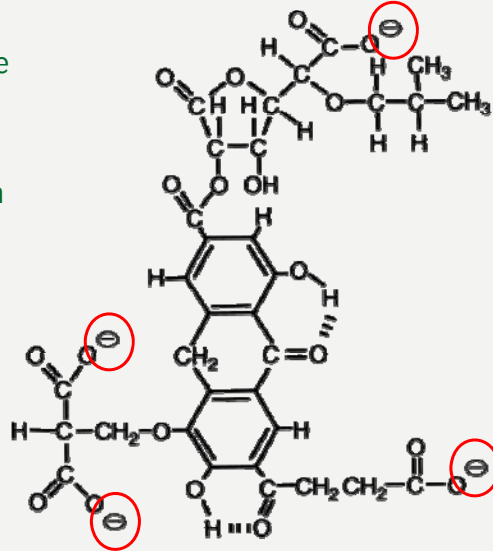
über 100.000 einzelne
Substanzen,
pg L⁻¹ ... mg L⁻¹

Exo-Enzyme,
extrazelluläre DNA
... pg L⁻¹

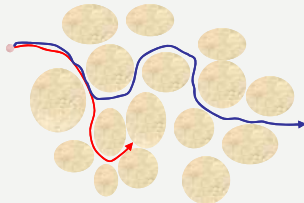
DOM dissolved organic matter
DOC dissolved organic carbon
TOC total organic carbon



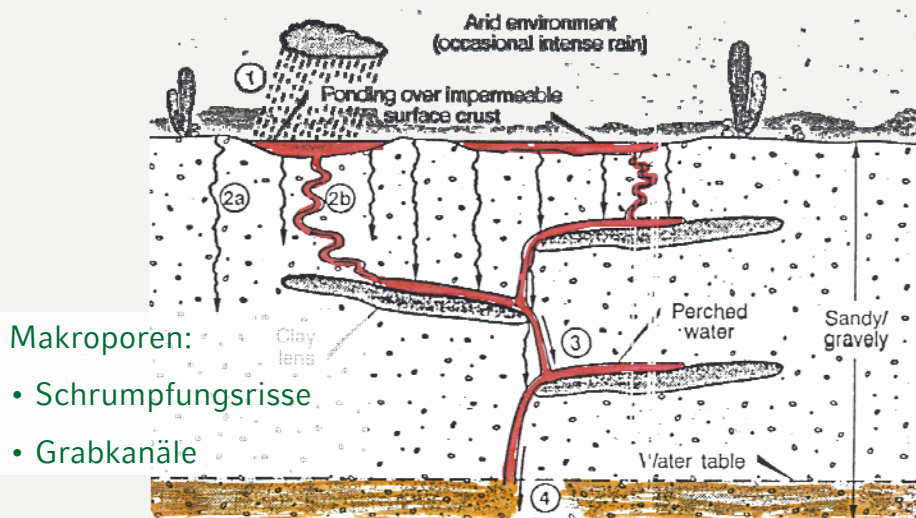
- Reste lebender Materie
- Molmasse: 200 ... 20,000
- Kolloide: 1 ... 1000 nm
- N, S, P, ...
- Carboxyl Gruppen
- Komplexierung von Metallen
- am Ende: Elemente und CO₂



Tobias Kaupp



- einige Kolloide haben ein Problem ...
- Korngröße → Porengröße
- Ton: 0,002 mm = 2 μm = 2000 nm
- Verhältnis Korn : Pore ca. 0,2
- mittlerer Porendurchmesser: 400 nm
- Kolloide: 1 ... 1000 nm



Makroporen:

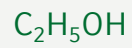
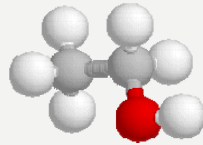
- Schrumpfungsrisse
- Grabkanäle



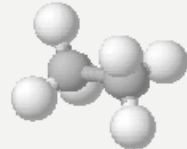
Cornell University Soil and Water Lab Biological and Environmental Engineering



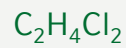
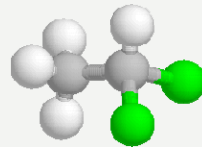
natürliche	künstlich hergestellte
Rohöl, Gas Kohle	Benzin, Diesel (cracking)
einschließlich Benzol, Toluol, Xylol Phenole	halogenierte Kohlenwasserstoffe (Chlor-Chemie)
...	



Ethanol



Ethan



Di-Chlor-Ethan

Chlorierter Kohlenwasserstoff → CKW



- 30 Millionen t/Jahr weltweit
- Kunststoffe
- Lösungsmittel
- Farben
- Kühlmittel
- Treibgase
- Pestizide
- Pigmente
- Katalysatoren
- industrielle Nutzung
- Metall verarbeitende Industrie
- Reinigung Motoren, Fahrzeuge, Flugzeuge
- chemische Reinigungen
- Lebensmittel Produktion
- ...

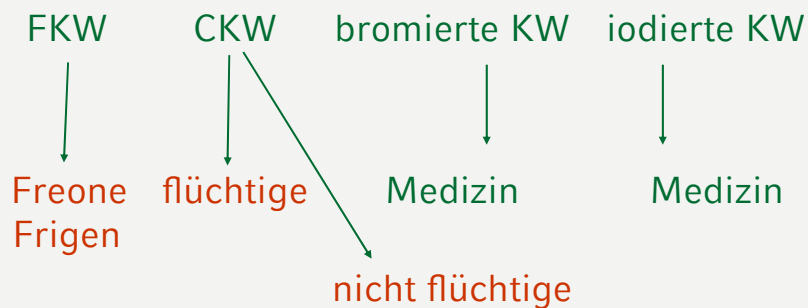


	density kg/cm ³	water solubility mg L ⁻¹	surface tension N m ⁻¹	Octanol- water coefficient K _{ow}	boiling point ° C	water-air partitioning coefficient)
C ₂ HCl ₃ TRI Trichlorethane	1,5	1,100	32	195	87	2,74
C ₂ Cl ₄ PER/TETRA Tetrachlorethylene	1,6	160	32	400	121	1,22
C ₂ H ₃ Cl ₃ Trichloroethane	1,31	1,300	26	310	74	0,71
H ₂ O	1,0	-	73	-	100	-

*) mg L⁻¹ in water mg L⁻¹ in air

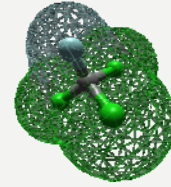


- statt Cl kann auch Br, I, F genutzt werden





Frigen/Freon F11 CFCl_3 CFC-11



Nutzung: Treibgas (propellant)
 Kühlmittel (Kühlschränke, air condition)
 Schaumstoff
 Hochleistungsfeuerlöscher (Halone)

heute: 800.000 t/Jahr

Ozonschicht ... Klimaänderung

Grundwassertracer



Trichlorethylen	43.000 t
Tetrachlorethylen	70.000 t
1,1,1-Trichlorethan	36.000 t
Dichlormethan	69.000 t

kein Entsorgungskonzept in der Vergangenheit

→ Entsorgung durch Versickerung

→ Unfälle

→ Entgasung / photochemischer Abbau



- bei Grundwasserkontaminationen mit organischen Substanzen müssen unterschieden werden:
 - organische Substanz in **Phase** im Grundwasser
 - organische Substanz im Wasser gelöst
- CKW in **Phase** vorhanden:
 - Öl (LNAPL) schwimmt auf dem Wasser
 - CKW (DNAPL) sinkt bis an die Basis des Aquifers



- | | |
|-------------|------------------------------------|
| • LCKW | leichtflüchtige, chlorierte KW |
| • MKW | mineralische KW |
| • FCKW, FKW | fluorierte, chlorierte KW |
| • BTX, BTEX | Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzen |
| • PAK | polyzyklische aromatische KW |
| • PCB | polychlorierte Biphenyle |
| • PCP | Pentachlorphenol |
| • MTBE | methyl tertiary buthyl ether |



- absichtliche Ausbringung
- überwiegend organische Substanzen
 - Herbizide
 - Fungizide
 - Insektizide



- Bekämpfung Insekten und Malaria
 - lipophil → Anreicherung in Nahrungskette
 - Verbot in den meisten Industriestaaten
 - Nutzung in der Dritten Welt
 - geringe Wasserlöslichkeit: 1 ... 60 $\mu\text{g L}^{-1}$; Kolloide?
 - Grundwasser durch Bindung an Huminstoffe im Boden nicht gefährdet?
 - Halbwertszeit: 15 ... 30 Jahre
-
- p,p'-DDD 1,1-Bis(p-chlorphenyl)-2-Dichlorethan
 - p,p'-DDE 1,1-Bis(p-chlorphenyl)-2,2-Dichlorethylen
 - p,p'-DDMU 1,1-Bis(p-chlorphenyl)-2-Chlorethylen



- nachgewiesen bis in die Arktis
- trotz geringer Wasserlöslichkeit:
nachgewiesen in oberirdischem Wasser und
Grundwasser
- Oberflächenkomplexierung auf Kolloiden
- nachgewiesen im Grundwasser in USA,
Mexiko, Nikaragua (Konzentration im Bereich
der Löslichkeit)
- Deutschland: Nachweis in oberirdischen
Gewässern



Parameter	Einheit	Hintergrundwert	Aktionswert
Antimon (Sb)	$\mu\text{g L}^{-1}$	2 – 10	20 – 60
Arsen (As)	$\mu\text{g L}^{-1}$	2 – 10	20 – 60
Barium (Ba)	$\mu\text{g L}^{-1}$	100 – 200	400 – 600
Blei (Pb)	$\mu\text{g L}^{-1}$	10 – 40	80 – 200
Cadmium (Cd)	$\mu\text{g L}^{-1}$	1 – 5	10 – 20
Chrom, total (Cr)	$\mu\text{g L}^{-1}$	10 – 50	100 – 250
Chrom VI (Cr)	$\mu\text{g L}^{-1}$	20 – 50	100 – 250
Kobalt (Co)	$\mu\text{g L}^{-1}$	20 – 50	100 – 250



Parameter	Einheit	Hintergrundwert	Aktionswert
Kupfer (Cu)	$\mu\text{g L}^{-1}$	20 – 50	100 – 250
Molybdän (Mo)	$\mu\text{g L}^{-1}$	20 – 50	100 – 250
Nickel (Ni)	$\mu\text{g L}^{-1}$	15 – 50	100 – 250
Quecksilber (Hg)	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,5 – 1	2 – 5
Selen (Se)	$\mu\text{g L}^{-1}$	5 – 10	20 – 60
Zink (Zn)	$\mu\text{g L}^{-1}$	100 – 300	500 – 2000
Zinn (Sn)	$\mu\text{g L}^{-1}$	10 – 40	80 – 200



Parameter	Einheit	Hintergrundwert	Aktionswert
Cyanid total (CN ⁻)	$\mu\text{g L}^{-1}$	30 – 50	100 – 250
Cyanid frei (CN ⁻)	$\mu\text{g L}^{-1}$	5 – 10	20 – 50
Fluorid (F ⁻)	$\mu\text{g L}^{-1}$	500 – 1500	2000 – 3000
PAK total	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,1 – 0,2	0,4 – 2
Naphthalin	$\mu\text{g L}^{-1}$	1 – 2	4 – 10
DNAPL gesamt	$\mu\text{g L}^{-1}$	2 – 10	20 – 50
3 DNAPL	$\mu\text{g L}^{-1}$	1 – 3	5 – 15
Pestizide total	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,1 – 0,5	1 – 3



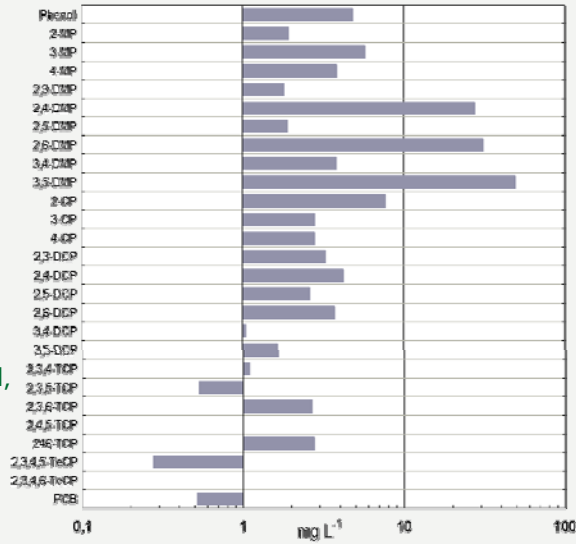
Parameter	Einheit	Hintergrundwert	Aktionswert
PCB, gesamt	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,1 – 0,5	1 – 3
CKW o. Aromate	$\mu\text{g L}^{-1}$	100 – 200	400 – 1000
BTX	$\mu\text{g L}^{-1}$	10 – 30	50 – 120
Benzol	$\mu\text{g L}^{-1}$	1 – 3	5 – 10
Phenols, volatile	$\mu\text{g L}^{-1}$	10 – 20	30 – 100
Chlorphenole, total	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,5 – 1	2 – 5
Chlorbenzols, total	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,5 – 1	2 – 5



- Der geogene Hintergrund kann eine große Bandbreite aufweisen
- Bestimmung des geogenen Hintergrundes extrem schwierig
- Trinkwassergrenzwerte sind kein geeignetes Kriterium zur Beschreibung des Zustandes von Grundwasser
- Grenzwerte tragen der Speziation (z.B. As^{3+} , As^{5+} oder AsH_3) oft nicht Rechnung



- MP Methylphenol
- DMP Dimethylphenol
- CP Chlorphenol
- DCP Dichlorphenol
- TCP Trichlorphenol
- TeCP Tetrachlorphenol
- PCB Pentachlorphenol
(Holzbehandlungsmittel, kanzerogen, verboten)



Name	Was?	geeignet für
DOC, TOC, DOM	C-Atome mit org. Bindung	Huminstoffe und künstliche
POC	purgable organic carbon	DNAPL
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf	Abwasser
BSB	biologischer Sauerstoffbedarf	Abwasser
AOX	Summenparameter für Phenole	DNAPL Kontaminationen
Phenol-Index	Summenparameter für Phenole	gute Frage

was ist die Alternative?

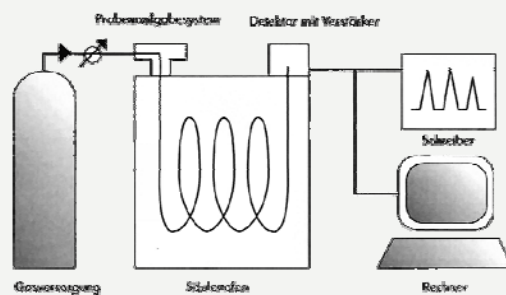
→ Einzelsubstananalytik



- flüssig/flüssig Separation
 - 1 Liter Probe
 - Wasser + organische Substanz
 - Eindampfen auf 1 mL
- flüssig/fest Separation
 - 1 Liter Probe
 - Wasser/Austauscher
 - Rücklösung in 1 mL Lösungsmittel



- Gaschromatographie (GC)
 - mit FID, ECD, PID, ... ; MS
- high pressure (performance) liquid chromatography (HPLC)
- Anreicherung für Spurenanalytik
 - $\mu\text{g L}^{-1}$, ng L^{-1} , ...
- Injektion: ca. 0,01 mL



- Summenparameter (C)
- Einzelsubstanzen (> 100.000)
- Toxizitätstests
 - Fisch-Test
 - Esterase-Aktivität
- Immuno-Assays
 - Antikörperreaktionen



Lebewesen	Größe
Viren	< 800 nm
Procaryoten (Bakterien)	200 ... 10.000 nm
Archaeobakterien (Geobacter) (methanogene, extreme- Halophile, Thermo- Acidophile)	≈ 1000 nm
Eukaryoten (Algen, Hefen, Pilze, Protozoen)	Procaryoten
Stygobionten (Invertebraten)	< 0,5 mm
Fische	cm (m)

- $10^2 \dots 10^5$ bacterial counts pro mL ($10^5 \dots 10^8$ pro Liter)
- keine Funktion der Tiefe
- sessile und mobile
- wenig gut erforscht



scanning Elektronenmikroskop (SEM)

- Probenahme und Analysenmethoden für Mikroorganismen stammen aus der Medizin
- Die im Aquifer lebenden Mikroorganismen lassen sich schwer mittels Agar und Bebrütung anzüchten
- Mikroskopische Verfahren (bacterial counts)
- Stoffwechselprodukte (Esterase-Aktivität)
- DNA-Sonden
 - PCR: Polymerase Chain Reaction



Eppendorf MasterCycler EP Gradient Thermal Cycler

- Nötig?
 - München, Hamburg, Berlin: keine Desinfektion
- Restrisiko?
- Desinfektion mittels starker Oxidationsmittel
 - Chlorgas
 - Ozon
 - UV-Licht



Chlorierung von Trinkwasser in der Troas (Trinkwasserversorgung von Troia und anderen Orten)



- neben Partikeln (Kolloiden) aus anorganischen Stoffen enthält Wasser auch
- organische Bestandteile und lebende Materie (pathogen?)
- organische Bestandteile bestehen aus
- Huminstoffe
- geogene Kohlenwasserstoffe
- künstlich hergestellte Kohlenwasserstoffe
- Phase ... Spuren im Wasser
- völlig unterschiedliche Toxizität