

Das Clausthaler SuperLab:

Chemische Experimente mit Supermarktprodukten

Von Georg Schwedt

Im Rahmen des Aktionsprogramms PUSH (public understanding of science and humanities) – Dialog Wissenschaft und Gesellschaft – wurde unserem Projekt "Chemische Experimente mit Supermarktprodukten unter der Lupe" im Dezember 1999 ein Förderpreis zuerkannt. Von 216 Anträgen wurden 22 durch eine finanzielle Förderung ausgezeichnet. Das Memorandum unterzeichneten am 27. Mai 1999 die Präsidenten und Vorsitzenden der Wissenschaftsgesellschaften (Deutsche Forschungsgemeinschaft, Max-Planck- und Fraunhofer-Gesellschaft, Wissenschaftsrat, Stifterverband sowie Hermann Helmholtz-Gemeinschaft Deutscher Forschungszentren und Wissenschaftsgemeinschaft Gottfried Wilhelm Leibniz) im Wissenschaftszentrum Bonn. Wesentliche Punkte dieses Memorandums, die sich auch im Clausthaler SuperLab verwirklichen lassen, sind:

- Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler werden aufgefordert, ihre Arbeit öffentlich auch in einer für den Nicht-Spezialisten verständlichen Form darzustellen.
- Hochschulen und Forschungseinrichtungen werden aufgefordert, die notwendige Infrastruktur bereitzustellen sowie Lehr- und Weiterbildungsangebote zu entwickeln, die die Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler in die Lage versetzen, ihre Arbeit öffentlich zu präsentieren.

Die Akzeptanz chemischer Forschung bedarf ganz besonderer Anstrengungen. Insbesondere ist einem weit verbreitetem Vorurteil entgegen zu wirken, daß man nur Dinge oder Produkte benutzen solle, in denen keine Chemie enthalten sei. Diesem Vorurteil gilt es zu entgegnen, daß alles Chemie ist, was unser Leben betrifft. Hierfür sind Experimente besonders geeignet, die sich mit den "natürlichen" Inhaltsstoffen und auch mit den Zusatzstoffen (oft "natürlicher" Herkunft) in Produkten des Supermarktes bzw. des privaten Haushalts beschäftigen.

Das Konzept

1. Stufe: Vermittlung von chemischem Basiswissen

Die Zutatenlisten von Haushaltsprodukten - von den Lebensmitteln bis zu Reinigungsmitteln, Kosmetika, freiverkäuflichen Arzneimitteln und Produkten des Hobby- und Baumarktes

- enthalten nur die Namen ihrer Inhaltsstoffe. Die Eigenschaften und die Wirkungsweise, die sich hinter diesen oft komplizierten, für den Verbraucher vielfach unbekannten Stoffen verbergen, bleiben jedoch im Dunkeln und stiften eher Verwirrung. Für dieses Programm, das Stoffwissen auf der Grundlage von Alltagsprodukten vermitteln soll, wurden auch neuartige Experimente entwickelt. Mit Hilfe einfacher chemischer Versuche, die bis auf wenige Chemikalien ausschließlich mit den Haushaltsprodukten selbst durchgeführt werden, können interessierte Laien Stoffeigenschaften in Gestalt von Phänomenen (Farbreaktionen, Gasentwicklungen, Bildung neuer Stoffe, Entstehung und Isolierung verschiedenartiger in Wasser oder z.B. Spiritus unlöslicher Produkte) kennenlernen. Sie eignen sich auf diese Weise, d.h. gleichsam spielerisch, ein an Alltagsprodukten orientiertes Basiswissen der Chemie an.

Das Versuchsprogramm ist so aufgebaut, daß die Einzelversuche sich mit den Hauptinhaltsstoffen und Zusatzstoffen von Warengruppen (insgesamt 11), wie sie geordnet auch in den Regalen von Supermärkten zu finden sind, beschäftigen. Ein ausführlich beschriebenes und in den zu erwartenden Ergebnissen erläutertes beispielhaftes Experiment steht immer für eine Reihe eigener weiterer Entdeckungen mit anderen Produkten. Auch die Vergleiche von Produkten im Experiment spielen dabei eine wichtige Rolle. Zu Darstellung von Experimenten im kleinen Maßstab steht im SuperLab auch ein Mikroskop mit Videokamera und Monitor zur Verfügung. Das genannte Basiswissen umfaßt Bereiche der anorganischen, analytischen, organischen, physikalischen Chemie und der Biochemie.

Tabelle 1: Arbeitsplatzausrüstung im Clausthaler SuperLab

Gegenstand	Anzahl
Magnetrührer mit Heizplatte	1
Bechergläser 25 ml	2
Bechergläser 50 ml	2
Prozellanschale ø 6 cm	1
Glasflaschen 50 ml	6
Schnappdeckelgläser 20 ml	6
Schnappdeckelgläser 40 ml	6
Meßzylinder 10 ml	1
Spritzflaschen 250 ml	2
Plastikpipetten 3 ml	6
Plastiktrichter	2
Metallspatel	1
Glasrührstab	1
Reinigungsbürsten	2

Beispiele aus dem SuperLab-Programm

Eine Übersicht über die Warengruppen vermittelt die **Tabelle 1**. Mit einfachen Reagenzlösungen wie Rotkohlsaft (siehe **Bild 1**), Jodtinktur, Kalkwasser, eine Eisenauflösung (in Essigsäure) und einer Seifenauflösung (in Spiritus) lassen sich zahlreiche analytische Nachweisreaktionen durchführen. Der Rotkohlsaft ermöglicht pH-Bestimmungen (Abstufungen von einer pH-Einheit) und die Erkennung von reduzierenden Eigenschaften, z.B. durch Inhaltsstoffe von Fleckenmitteln oder auch Sulfid im Essig. Die Jodtinktur wird für Untersuchungen sowohl der Stärke (Unterscheidung von Amylose - Blaufärbung - und Amylopektin - Violettfärbung - sowie modifizierter Stärken) als auch von reduzierenden Zusatzstoffen (Beispiel Ascorbinsäure ▶



Bild 1: Nachweis von Ammoniak aus der thermischen Zersetzung von Hirschhornsalz mit Hilfe des pH-Indikators Rotkohlsaft auf einem Papierstreifen

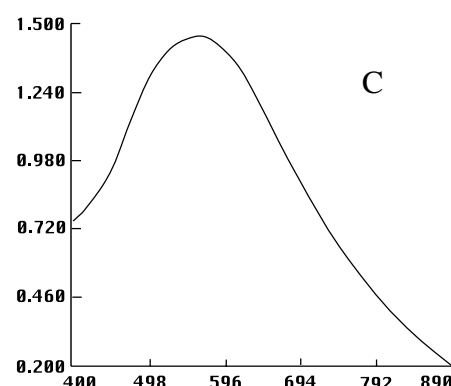
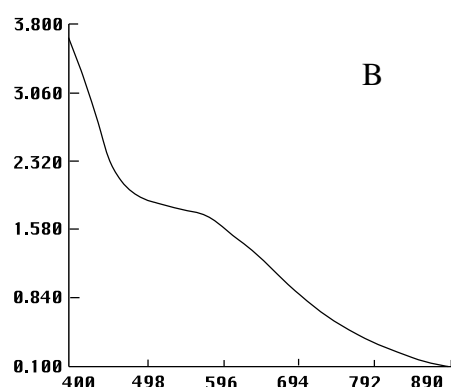
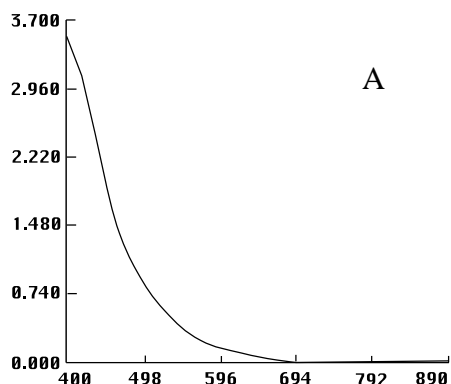


Bild 2:
Spektren von Eisen-Komplexverbindungen:
A) Aufguß von schwarzem Tee (verdünnt)
B) Tee-Aufguß mit Eisen(III)-Lösung
C) Eisen-Gallussäure-Komplex

oder Sulfid) eingesetzt. Mit Kalkwasser wird Kohlenstoffdioxid und nach dem Ansäuern mit Essigessenz auch Sulfat nachgewiesen. Die Eisenauflösung (von Eisenfeilspänen in Essigessenz) wird frisch eingesetzt zur Oxidation des Eisens (Fe^{2+} -Ionen) mittels Percarbonat (+ Soda in Fleckenentfernungs- oder Waschmitteln) und zur Demonstration der anschließenden Reduktion (mit Ascorbinsäure). Darüber hinaus wird die Bildung von Eisenkomplexen (s. **Bild 2**) mit Essigsäure nach der Oxidation, mit Teeinhaltsstoffen und mit Salicylsäure im Mundwasser oder auch in einer Hühneraugentinktur (s. **Bild 3**) (freiverkäufliches Arzneimittel) gezeigt. Die

Seifenauflösung schließlich wird je nach An- oder Abwesenheit komplexierender Zusatzstoffe (Komplexbildner EDTA oder Etidronsäure: (1-Hydroxyethyliden)-diphosphonsäure) mit natürlichem Mineralwasser höherer Calciumgehalte auf den Schäumeffect getestet. Weitere wichtige Stoffgruppen und deren Eigenschaften im Versuchsprogramm von über 100 erprobten Experimenten sind Eiweißstoffe, Fette und Emulgatoren, natürliche und synthetische Farbstoffe, spezielle organische Säuren wie Oxalsäure und Sorbinsäure, Kohlenhydrate und Enzyme (s. **Bild 4**). Als spezielle Inhaltsstoffe von Haushaltsprodukten werden die Eigenschaften von Ammoniak (in Metall-Polituren), Chlor (in WC-Reinigern), Zeolithen in Waschmitteln, Dithionit (und dessen Zerfall in Entfärbemitteln), Coffein in Kaffee und Tee, Indigofarbstoffe in Zuckerfarben, Dextrine (als Abbauprodukte der Stärke) und Pektine (in Geliermitteln) experimentell vorgestellt.

Multimediale Umsetzung des Versuchsprogramms

Aus diesem Versuchsprogramm, das entsprechend der Veränderungen im Angebot der Supermärkte ständig weiterentwickelt wird, wurden für einen Experimentiertag im Clausthaller SuperLab je Warengruppe jeweils drei bis vier Experimente ausgewählt. Die Arbeitsplätze sind mit einer einfachen Ausrüstung (s. **Tabelle 2**) ausgestattet, so daß eigene Untersuchungen nach den im SuperLab erhaltenen Anregungen auch an den Haushaltsprodukten daheim durchgeführt werden können. Darüber hinaus wurde ein Experimentierkasten (Kosmos, Stuttgart) „Chemie-Labor Küche“ mit einem ausführlichen Anleitungsbuch entwickelt. Die interessantesten Experimente, die vor allem die Basis für eine eigene Entdeckungsreise in die Produktvielfalt des Supermarktes ermöglichen, werden nach und nach im Internet vorgestellt. Ein umfangreicheres Angebot an Experimenten wird auf einer CD-ROM zur Verfügung stehen. Zunächst werden Informationen zu der Warengruppe, eine allgemeine Warenkunde, vermittelt. Über einen Link lassen sich dann die einzelnen Produktbereiche – z.B. Mehl/Stärke – aufrufen, zu denen jeweils Experimente mit Versuchsanleitung gezeigt werden. Hier findet der Benutzer auch Details zu den Stoffen, die auf dieser Ebene aber noch ohne chemische Formeln auskommen. Mit einem speziellen Link „Chemie“ ist dann die Ebene chemischer Gleichungen und Formeln (z.B. bei Mehl/Stärke „Strukturen der Stärke-Bestandteile“) mit Lite-

raturhinweisen zu erreichen. Die Verfügbarkeit im Netz ermöglicht es dem Chemie-Fachlehrer, Bausteine aus dem Experimentalprogramm flexibel in den Unterricht einzubringen. Dafür sollen auch die neuen Streaming Video/Audio-Techniken eingesetzt werden, die eine neue Dimension von Informationen im Internet, vor allem für Anwendung mit Experimenten, erschließen. Hiermit können vor allem zeitabhängige Reaktionen gezeigt werden.

Eine weitere Möglichkeit multimedialer Präsentation besteht in der Verwendung des Mikroskops bzw. einer Lupe in Verbindung mit flexibler Videokamera und Monitor. Diese Technik ist einerseits im SuperLab installiert, sie wird andererseits auch für Experimentalvorträge in Schulen und anderen Einrichtungen verwendet. Mit diesem Hilfsmittel lassen sich auch ästhetische Aspekte chemischer Reaktionen vermitteln.

2. Stufe: Brücken zur aktuellen, instrumentellen Analytik

Das Projekt hat nicht nur das Ziel, mit einfachen sowohl in Schulen als auch in der eigenen Küche nachvollziehbaren, d.h. auch gefahrlosen, Experimenten Eigenschaften von Alltagsstoffen und deren Reaktionen kennen, verstehen und beurteilen zu lernen. Für die Wege zur aktuellen Forschungsanalytik hier einige Beispiele: Der Zerfall des Reduktionsmittels Dithionit in Entfärbemitteln in mehrere Schwefelspezies (Anionen wie Sulfid, Sulfid und Thiosulfat sowie auch zu elementarem Schwefel) ist im einfachen Experiment nur am Sulfid (Schwarzfärbung einer Kupfersalzlösung durch Bildung von Kupfersulfid) darstellbar. Zur Aufklärung der Zerfallsmechanismen wurden von uns in neueren Arbeiten die Methoden Voltammetrie und Kapillarelektrophorese eingesetzt, deren Prinzip und Leistungsfähigkeit Fortgeschrittenen (wie Fachlehrern) an diesem Beispiel aus dem Alltag demonstriert werden. Damit wird zugleich ein Kapitel aus der aktuellen Elementspezies-Forschung behandelt.

Die Frage, warum der altbewährte Rotkohlsaft soviel besser zur pH-Indikation geeignet ist, wird mit Hilfe der Flüssigkeits-Chromatographie ►



Bild 3: Nachweis der Salicylsäure mit einer Eisen(III)-Lösung aus Eisenfeilspänen in Essig



Bild 4: Enzymtest mit Zwiebelschale

Tabelle 2: Die Warengruppen des Clausthaler SuperLab

- I. Zucker, Mehle, Backmittel, Backmischungen, Brot
- II. Kartoffel/-produkte, Reis, Haferflocken, Teigwaren
- III. Obst und Gemüse (Konserven und Säfte) - und andere Getränke
- IV. Salz, Essig und Gewürze; Öle und Fette; Fischkonserven
- V. Fertigsuppen und -soßen, Puddingpulver
- VI. Milch, Eier und deren Produkte
- VII. Süßwaren, Tee, Kaffee und Kakao
- VIII. Reinigungs-, Putz- und Waschmittel
- IX. Körperpflegemittel
- X. Freiverkäufliche Arzneimittel
- XI. Produkte aus dem Bau- und Hobbymarkt

(HPLC) belegt: Im Rotkohlsaft ist im Unterschied zu anderen roten Säften nur ein Hauptanthocyan enthalten, wie eine Auftrennung der Anthocyan-gemische im Vergleich überzeugend belegt. Außerdem werden UV/VIS-Spektren unterschiedlicher Säfte bei unterschiedlichen pH-Werten aufgezeichnet und verglichen.

Die Chemie des Eisens wird wie oben beschrieben einerseits in einfachen Versuchen vorgestellt, andererseits liefert die Voltammetrie eine differenzierte Analyse nach Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen, die Ergebnisse Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) zeigen, welche Begleitelemente wie möglicherweise Zink, Blei, Mangan, Magnesium in Eisen/Stahlprodukten des Alltags enthalten sein können. Über die einfachen, den Möglichkeiten in Schulen angepassten Experimenten hinaus werden somit auch die modernen Methoden der instrumentellen Analytik, deren Einsatzmöglichkeiten und Leistungsvermögen für die jeweils vorgestellten Stoffe gezeigt und prinzipiell erläutert.

Diese Beispiele verdeutlichen die Brückenfunktion des Clausthaler SuperLab auch zur aktuellen angewandten (d.h. problemorientierten) Forschungsanalytik im Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU Clausthal. Ziel des Versuchsprogrammes ist es auch, aufgrund der erworbenen elementaren Stoffkenntnisse einen kritischen Verbraucher heranzubilden. Er soll in der Lage sein, eine Entscheidung zwischen Produkten mit unterschiedlichen Zusammensetzungen zu treffen, so z.B. die Frage experimentell beantworten zu können, ob er für sein weiches Wasser überhaupt eine Seife mit EDTA und Etidronat oder zur Fleckenentfernung ein Mittel mit Schwefelwasserstoff bildendem Dithionit benötigt.

Ein weiteres aktuelles Thema ist die Darstellung des Themas Bioverfügbarkeit von Mineralstoffen und Spurenelementen an den Beispielen Calcium oder Eisen. Auch für diese Fragestellung werden anhand einfacher Modellversuche Grundlagen vermittelt, die in Verbindung zur Forschung im In-

stitut stehen. Für die Experimente im SuperLab werden Mineralstoff-Brausetabletten eingesetzt; die differenzierte Analytik im Forschungslabor wird u.a. mit Hilfe von Sensoren wie ionenselektiven Elektroden demonstriert. Aus aktuellen Forschungsvorhaben werden so einerseits einfache Versuche (s. Zerfall des Dithionits, Elementspeziesanalytik des Eisens) entwickelt, andererseits ergeben sich auch aus den Experimenten mit Supermarktprodukten (z.B. Farbreaktionen von Ninhydrin mit Aminosäuren und Proteinen - Temperatur- und Zeitabhängigkeit) Fragen, die nur mit Hilfe instrumenteller Methoden im Detail zu beantworten sind.

Prof. Dr. Georg Schwedt
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Paul-Ernst-Straße 4
38678 Clausthal-Zellerfeld
Tel.: 05323/72-2209
Fax: 05323/72-2995

Wie lange noch?

Trinkwasser aus Grundwasserleitern

Von Fred Hesser

Warum ist unsere Trinkwasserversorgung gefährdet?

In vielen Trinkwassergewinnungsanlagen werden Grundwässer gefördert, die seit Jahren eine Verschlechterung der Qualität

aufweisen. An einigen Brunnen wurde die Förderung aus diesem Grunde bereits eingestellt. Die Zukunft unserer Trinkwasserversorgung hängt entscheidend vom Schutz des Rohstoffes Grundwasser ab. Wir müssen die Verfügbarkeit von qualitativ gutem Grundwasser nachhaltig gewährlei-

sten. Nur dadurch kann die in Deutschland vergleichsweise gute Versorgung mit Trinkwasser – das zu 73% aus Grundwasser gewonnen wird – aufrechterhalten werden. Grundwässer, die durch eingetragene Stoffe belastet sind, müßten mit teuren technischen Verfahren aufbereitet werden, damit sie den Anforderungen der bestehenden EU-Richtlinie über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch entsprechen. Trotz bestehender Gesetzgebungen und Maßnahmen zum Schutz des Grundwassers gelangen jedoch immer noch grundwassergefährdende Stoffe in den Untergrund. Beispielsweise sind in den östlichen Bundesländern nach dem neuesten Umweltgutachten (Rat der Sachverständigen für Umweltfragen 2000) ca. 60% der Grundwasservorkommen hinsichtlich ihrer Grundwasserbeschaffenheit durch anthropogene Aktivitäten beeinträchtigt.

Lokale und punktförmige Verunreinigungen des Grundwassers durch Altlasten, Leckagen oder ▶

Unfälle bei Schadstofftransporten werden durch behördliche Maßnahmen zum Schutz des Grundwassers weitgehend vermieden oder im Schadensfall saniert. Daneben gibt es flächige und diffuse Stoffeinträge über Luftschadstoffe (z. B. saurer Regen) oder Nährstoffe und deren Umwandlungsprodukte aus landwirtschaftlicher Düngung. Solche flächigen Stoffeinträge wurden z. B. durch Luftreinigungsmaßnahmen an Kraftwerken und durch die Einführung des Düngemittelgesetzes ebenfalls vermindert. Die jetzt politisch angestrebte Förderung des ökologischen Landbaus und der zurückgehende Rinderbestand könnte zu einem weiteren Rückgang der Stickstoffeinträge aus landwirtschaftlich genutzten Flächen führen. Dennoch gelangen solche Stoffe nach wie vor auf Felder, Wiesen und Wälder und werden mit dem Sickerwasser durch den Boden in das Grundwasser transportiert. Die bereits eingetragenen Stoffe sind auf ihrer jahrzehntelangen Passage durch den Grundwasserleiter noch solange „aktiv“, bis sie durch geeignete Reaktionspartner im Feststoffgerüst „deaktiviert“ bzw. abgebaut werden. Viele dieser Reaktionspartner liegen nur mit geringen Gehalten im Feststoffgerüst des Grundwasserleiters vor – in Norddeutschland hauptsächlich Sand und Kies – und werden bei der Reaktion mit den eingetragenen Stoffen aufgebraucht. In Bereichen mit massiven Einträgen solcher Schadstoffe verliert der Grundwasserleiter unwiederbringlich seine „Abbau-“ bzw. „Reinigungskapazität“.

Der Abbau der Schadstoffe ist gekoppelt mit dem Abbau der „Reinigungskapazität“.

Mit der Abbaureaktion der Schadstoffe im Grundwasserleiter entstehen Reaktionsprodukte, die mit dem Grundwasser transportiert und nach der Untergrundpassage in die Förderbrunnen gelangen. Solche Umwandlungs- bzw. Folgeprodukte können ebenfalls Schadstoffe sein oder sind zumindest in höheren Konzentrationen im Trinkwasser unerwünscht. Aufgrund der langen Aufenthaltszeiten wurde ein Teil der Grundwässer, die mit den ursprünglichen Schadstoffen oder den Reaktionsprodukten belastet sind, noch gar nicht gefördert. Die allgemeine Verschlechterung der Wasserqualität wird also trotz Gegenmaßnahmen je nach Standort noch Jahre bis Jahrzehnte anhalten.

Welche Stoffe gefährden das Grundwasser?

Zu den flächig und diffus eingetragenen Stoffen, die nachhaltige Veränderungen der Grundwasserleiter verursachen, gehören Säuren und Oxidationsmittel. Schwefel- [H_2SO_4], Salpeter- [HNO_3] und Salzsäure [HCl], die mit dem Regen aus der Atmosphäre gewaschen werden, bedingen die zunehmende Versauerung der Böden und letztlich auch der Grundwasserleiter. Schwefel- und Salpetersäure wirken zudem mit ihren Anionen Sulfat [SO_4^{2-}] und Nitrat [NO_3^-] als Oxidationsmittel.

Sauerstoff als stärkstes natürliches Oxidationsmittel gelangt seit jeher in den Grundwasserleiter. Sauerstoff löst sich aber nur in vergleichbar geringer Konzentration im Sicker- und Grundwasser

und wird bei der Oxidation abgestorbener Biomasse (aerobe Atmung) verbraucht. Die Oxidation dieser organischen Substanz erfolgt vorwiegend in der Bodenzone mit den festen Bestandteilen und in den oberen Bereichen des Grundwasserleiters mit den gelösten Bestandteilen der Biomasse. Oberflächennah bildet sich eine Zone mit gelöstem Sauerstoff (aerob) im Grundwasserleiter aus, die eine tiefere sauerstofffreie Zone (anaerob) überlagert. Über Jahrtausende haben sich im Grundwasserleiter diese Redoxverhältnisse aufgebaut und aufrechterhalten.

Neben dem organischen Kohlenstoff wird auch der organisch gebundene Stickstoff vom Sauerstoff oxidiert. Mit diesem Prozeß wird Ammonium [NH_4^+] zu Nitrat umgewandelt und der Stickstoff für die Pflanzen wieder verfügbar. Der natürliche Stickstoffkreislauf im Boden ist damit geschlossen. Verluste im Kreislauf werden durch Bakterien ausgeglichen, die Stickstoff aus der Luft binden. Die intensivierte Landwirtschaft entzieht dem Kreislauf durch die Ernte große Mengen des benötigten Stickstoffs. Um diesen Stickstoffverlust auszugleichen, werden Ackerflächen und Wiesen mit Nitrat- und Ammoniumstickstoff gedüngt. Zuviel oder in der wachstumsfreien Zeit aufgebrachter Stickstoff kann nicht vollständig von den Pflanzen aufgenommen werden. Diese Nitratüberschüsse werden vom Sickerwasser zum Teil in sehr hohen Konzentrationen aufgenommen und ins Grundwasser verfrachtet.

Nitrat ist nach Sauerstoff das zweitstärkste natürliche Oxidationsmittel und verändert nachhaltig die Redoxverhältnisse im Grundwasserleiter.

Sowohl die Versauerungs- als auch die Oxidationsprozesse im Grundwasserleiter bewirken große nachteilige Effekte im Hinblick auf die Nutzung des Grundwassers.

Was geschieht bei der Boden- und Grundwasserversauerung?

In den abgelagerten Sanden und Kiesen, die heute als Grundwasserleiter fungieren, sind auch geringe Mengen an Kalk [Kalzit, CaCO_3] vorhanden. Durch seine eigene Auflösung ist Kalk in der Lage, Säure zu puffern. Somit bilden sich immer größere Bereiche im Boden und letztlich im Grundwasserleiter aus, die kalkfrei sind. Die Versauerungsfront, an der die stets nachgeführte Säure erstmals auf noch vorhandenen Kalk trifft, wandert also immer

tiefer in vertikaler Richtung durch den Grundwasserleiter. Ein immer größer werdender Anteil des Grundwassers gelangt deshalb auf seinem Fließpfad gar nicht mehr durch kalkhaltige Bereiche und gelangt ungepuffert in den Förderbrunnen.

Was sind die Folgen einer Versauerung?

Mit der Auflösung von Kalk werden Kalziumionen [Ca^{2+}] freigesetzt, die die Gesamthärte des Grundwassers erhöhen. Ist der Boden bereits kalkfrei, werden andere Puffermechanismen auf niedrigeren pH-Wert-Stufen aktiviert. Einer dieser Mechanismen ist die Auflösung von Aluminosilikaten (z. B. Tonminerale) unter Freisetzung von trinkwassergefährdenden Aluminiumionen [Al^{3+}], die nur bei geringen pH-Werten mobil sind. Diese Aluminiumionen gelangen jedoch nicht vollständig in das Trinkwasser. Bei der Förderung des Wassers aus verschiedenen Tiefenbereichen entstehen im Brunnen immer Mischwässer. Das oberflächennah versauerte Grundwasser vermischt sich mit den pH-gepufferten Wässern aus tieferen Bereichen. Dadurch wird der pH-Wert in den Neutralbereich gebracht, und die Aluminiumionen fallen sofort als schleimartiges Aluminiumhydroxid [$\text{Al}(\text{OH})_3$] und in Form von Aluminiumhydroxosulfaten aus. Diese Ablagerungen verstopfen binnen kurzer Zeit die Filter der Förderbrunnen. Bei niedrigen pH-Werten werden neben den Aluminiumionen auch trinkwassergefährdende Schwermetalle mobilisiert.

Auch im Oberharz wurden weit fortgeschrittene Versauerungsfronten im Boden festgestellt. Gelöste Aluminiumionen und Schwermetalle wirken toxisch auf Baumwurzeln und stellen eine Gefahr für den Waldbestand dar. Großflächig aufgebrachter Kalk, der mit Hubschraubern über den Waldgebieten verteilt wird, bewirkt eine pH-Pufferung der sauren Niederschläge innerhalb der obersten Bodenschichten. ▶

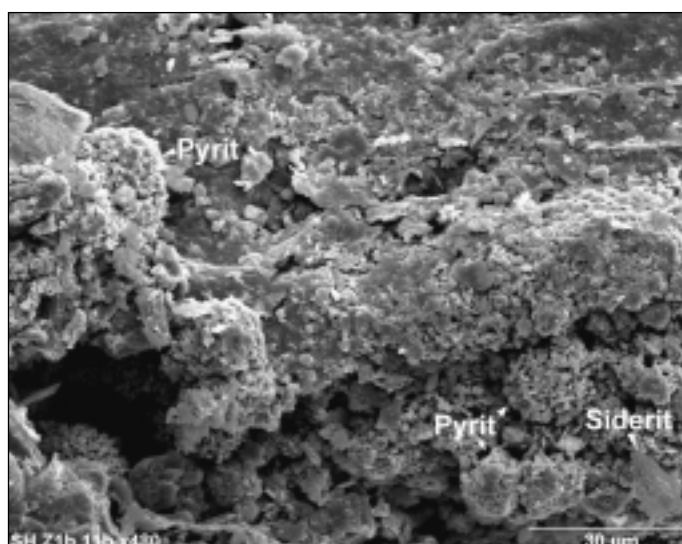


Bild 1: Raster-Elektronen-Mikroskopische Aufnahme eines Holzpartikels aus einem Grundwasserleiter (die Holzstruktur ist im oberen rechten Bereich zu erkennen) mit aufgewachsenem Pyrit und Siderit

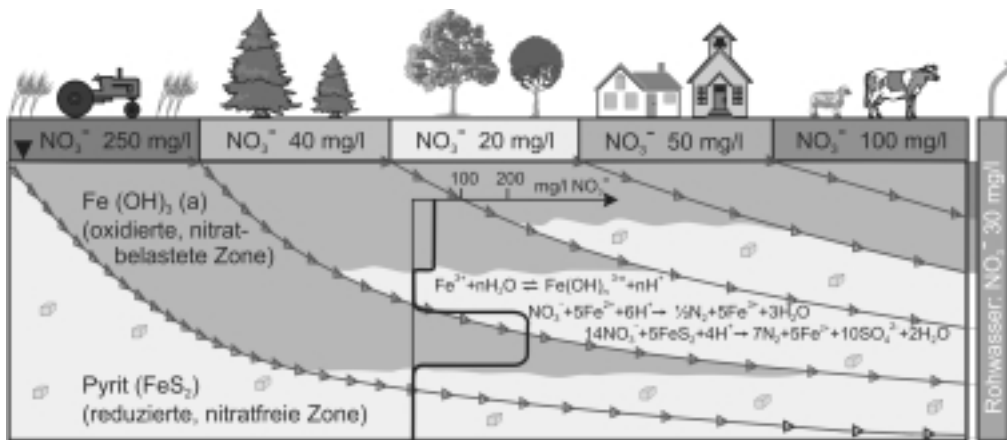


Bild 2: Schematisches Profil durch einen Grundwasserleiter mit unterschiedlichen Nitratreinträgen und entsprechend fortgeschrittenen Oxidationsfronten

Was geschieht bei der zunehmenden Oxidation des Grundwasserleiters?

In Poren-Grundwasserleitern sind einige Minerale sowie organische Bestandteile enthalten, die eingetragene Oxidationsmittel puffern können. Diese wurden in heterogener Verteilung mit dem Sediment abgelagert. Zudem kam es im Laufe der Jahrtausende zu einer Ausfällung von Mineralen, wenn Sulfat $[SO_4^{2-}]$ und/oder Eisen(III) $[Fe^{3+}]$ als Oxidationsmittel für organischen Kohlenstoff $[C(0)]$ dienten. Dabei wurden Sulfat und Eisen(III) reduziert. Mit der Reduktion wurden Eisensulfide wie Pyrit $[FeS_2]$ oder das Eisenkarbonat Siderit $[FeCO_3]$ ausgefällt, die auf Sandkörnern und organischen Partikeln aufwuchsen (s. Bild 1).

Die primär abgelagerten und die sekundär gewachsenen Mineralphasen von Pyrit und Siderit bauen zusammen mit dem noch vorhandenen organischen Kohlenstoff die Reduktionskapazität der Grundwasserleiter auf. Je größer diese Reduktionskapazität ist, desto größer ist auch das Vermögen, das eingetragene Nitrat abzubauen.

Im Falle des Pyrits läuft der Abbau nach dem in Bild 2 dargestellten Reaktionsschema ab.

Was sind die Folgen einer fortschreitenden Oxidation?

Wie die Säurefront, die sich durch Auflösung von im Sediment eingelagertem Kalk immer tiefer in den Grundwasserleiter bewegt, wandert auch die Oxidationsfront durch Auflösung von Pyrit, Siderit und organischen Verbindungen (s. Bild 2).

Mit fortschreitender Oxidationsfront gelangt immer mehr nicht abgebautes Nitrat in das Mischwasser des Förderbrunnens. Ab einer Nitratkonzentration von 50 mg/l (Grenzwert der o. g. EU-Richtlinie) kann das geförderte Rohwasser nicht mehr direkt als Trinkwasser genutzt werden. In der Praxis werden solche Wässer häufig mit geringer belasteten Wässern ge-

mischt. Laut Umweltgutachten 2000 weisen bereits rund 25% der in Deutschland erfaßten Grundwasseranalysen eine Konzentration von mehr als 50 mg/l Nitrat auf.

Wird zum Abbau des Nitrats Pyrit aufgelöst, wird der darin enthaltene reduzierte Sulfidschwefel $[S]$ oxidiert und als Sulfat freigesetzt. Damit steigt die „Sulfathärte“ im Förderwasser an. Bei der Oxidation von organischem Kohlenstoff werden Hydrogenkarbonationen $[HCO_3^-]$ freigesetzt, die die Karbonathärte des Wassers erhöhen.

Welche Konsequenzen ergeben sich für das Bewirtschaften der Grundwasservorkommen?

Die zunehmenden Nitratkonzentrationen und ansteigende Wasserhärten erfordern ein effekti-

ves Wasserbeschafftheits-Management bei der Bewirtschaftung der Grundwasservorkommen. Bisher stand bei der Erschließung und Bewirtschaftung von Grundwasservorkommen die Menge des verfügbaren Wassers im Vordergrund. Die Wasserbeschafftheit war in den meisten Grundwasserleitern so gut, daß ohne oder mit kostengünstigen Aufbereitungsmaßnahmen (z. B. Enteisenung) die Vorgaben der EU-Richtlinie über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch eingehalten werden konnten.

Ein ausgereiftes Managementsystem zur Bewirtschaftung der Grundwassermenge hat sich deshalb über Jahrzehnte entwickelt. Damit soll die Förderrate möglichst an die Rate der Grundwasserneubildung angepaßt bzw. eine zu starke und damit nicht nachhaltige Förderung vermieden werden.

Die Regelung der Förderrate beruhte auf empirischen Erfahrungen, die aus dem Vergleich von Förderrate und dadurch erzeugter Grundwasserabsenkung stammten. Heute dienen ausgereifte numerische Grundwasserströmungsmodelle dem Management des hydraulischen Systems Grundwasserleiter. Damit lassen sich beispielsweise Einzugsgebiete einzelner Brunnen ermitteln und Absenkungsszenarien des Grundwasserspiegels bei verschiedenen Fördermengen durchrechnen.

Erst durch die Modellierung des hydraulischen Systems wurde es möglich, Prognosen zu erstellen, die für das langfristige Management der Wassermenge erforderlich sind.

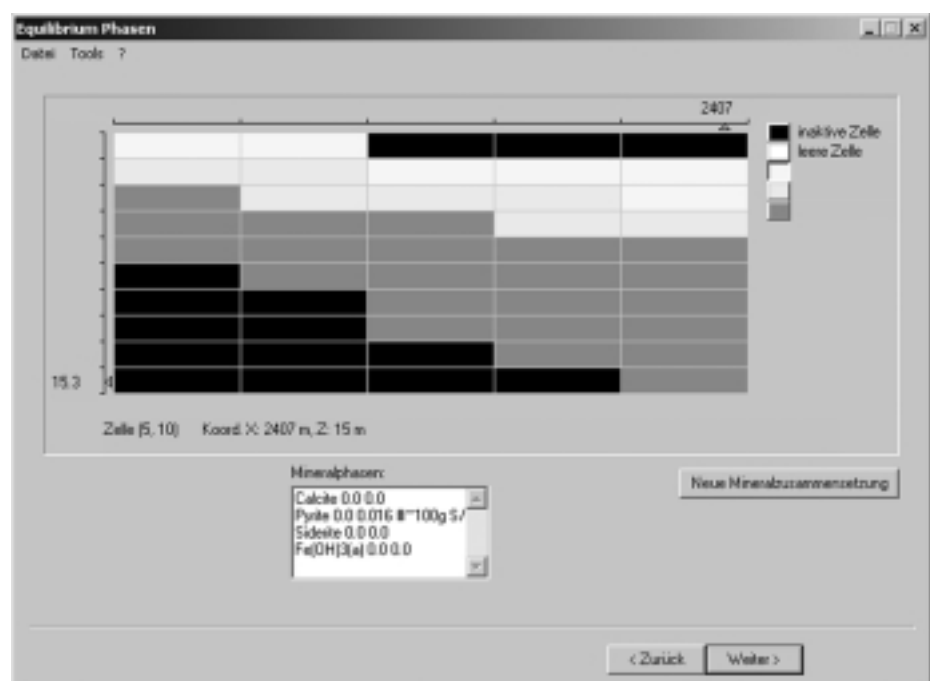


Bild 3: Ein Menü von PHREAQUIFER, das die Eingabe der Mineralphasen zu Beginn der Berechnung ermöglicht

Prognose der Grundwasserbeschaffenheit wird benötigt

Entsprechende Modellierungen werden nun dringend benötigt, mit denen die Entwicklung der Grundwasserbeschaffenheit prognostiziert werden kann. Nur wenn für ein Einzugsgebiet einer Grundwasser-

an die Transportgleichung „gehängt“. Vielmehr wird der Eingabedatei eines Programms, das speziell zur Berechnung der chemischen Reaktionen zwischen festen Phasen und den in Wasser gelösten Stoffen erstellt wurde, eine Funktion zur Verfrachtung der Stoffe mitgegeben. Diese zweidimensionale Funktion zur Stoffverfrachtung wird vorher mit einem her-

Stoffkonzentrationen in der festen Phase (s. **Bild 4**) und dem Grundwasser, als auch die Stoffkonzentrationen im Förderwasser (s. **Bild 5**) nach jedem Zeitschritt der Berechnung ausgelesen werden.

Leider ist die Informationsdichte über die hydrogeochemischen Eigenschaften des Grundwasserleiters sehr gering. Bei bisher durchgeführten Bohrungen zum Bau von Grundwassermeßstellen wurden die Feststoffproben in den meisten Fällen nur auf ihre Eigenschaften hinsichtlich der Grundwasserströmung untersucht.

Aufgrund der immer höheren Auflagen bei der Grundwasserbeschaffenheits-Überwachung werden regelmäßig Grundwässer aus Meßstellen entnommen und analysiert. Bei deren Bau wurde aber noch Wert auf eine repräsentative Grundwasserprobe aus dem gesamten Bereich der Grundwassermächtigkeit gelegt. Die Meßstellen sind deshalb häufig mit Filterstrecken versehen, die einen großen Bereich der Grundwassermächtigkeit erfassen. Bei der Probenahme kommt es daher immer zur Bildung von Mischwässern aus unterschiedlichen Bereichen der Grundwassermächtigkeit. Weil sich Säure- und Oxidationsfronten in vertikaler Richtung durch den Grundwasserraum bewegen, handelt es sich bei den gewonnenen Proben meist um Mischwässer aus unterschiedlichen chemischen Milieus. Mit den Analysedaten solcher Proben kann keines der vorhandenen chemischen Milieus charakterisiert werden.

Aufgrund dieses Informationsmangels ist ein Modell mit einer relativ geringen Anzahl an Zellen zunächst ausreichend, um erste Prognosen zu erstellen. Werden genauere Prognosen benötigt, müssen zusätzliche Untersuchungen durchgeführt werden, die eine höhere räumliche Auflösung mit einer entsprechend größeren Anzahl an Zellen rechtfertigen.

*Dipl.-Geol. Fred Hesser
Institut für Geologie und Paläontologie
Leibnizstraße 10
38678 Clausthal-Zellerfeld
Tel.: 05323/72-2142
Fax: 05323/72-2903*

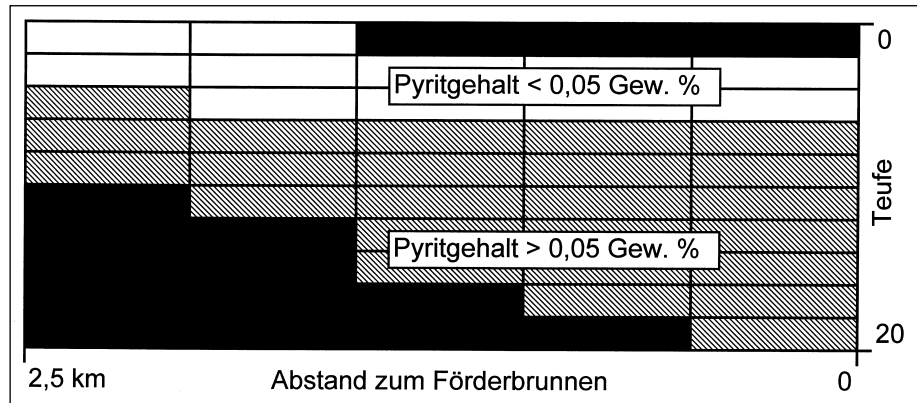


Bild 4: Verteilung der Pyritgehalte im Grundwasserleiter zum Zeitschritt 2010 (schwarze Felder weisen keine Grundwasserströmung auf) (vereinfacht)

gewinnungsanlage bekannt ist, wie sich die Konzentrationen relevanter Stoffe im Förderwasser künftig entwickeln werden, lassen sich folgende Fragen beantworten:

- Ist die Förderung von nutzbarem Rohwasser langfristig gesichert?
- Mit welchen Aufbereitungskosten muß künftig gerechnet werden?
- Sind Präventivmaßnahmen rentabel, und wenn ja, wo und wie erreichen sie den größten Nutzen?

Die erforderlichen Prognosen lassen sich nur mit numerischen Modellierungen der Grundwasserbeschaffenheit erstellen. Der Aufbau solcher Modelle ist aber weitaus komplexer als der Aufbau von Grundwasserströmungsmodellen.

In Relation zum hydraulischen System ist das hydrogeochemische System bisher schlecht erforscht. Es besitzt wesentlich mehr Einflußfaktoren, die auch das gesamte hydraulische System einschließen, weil gelöste Stoffe mit dem Grundwasser transportiert werden.

Es wurde bereits versucht, die hydrogeochemischen Reaktionen an bestehende Stofftransportmodelle zu koppeln. Dabei wurden die ohnehin komplexen Transportgleichungen der Grundwasserströmungsmodelle um weitere Terme zur Simulation der chemischen Reaktionen ergänzt. So entstanden sehr komplexe Modelle, deren Funktionsweise nur noch von sehr wenigen „Insidern“ nachvollzogen werden kann. Dies ist mit ein Grund dafür, daß solche Modelle in der Praxis noch nicht verbreitet sind.

Das Prognoseinstrument PHREAQUIFER

Mit dem Modell PHREAQUIFER (s. **Bild 3**) werden nicht die hydrogeochemischen Reaktionen

kömmlichen Grundwasserströmungsmodell, das den zu berechnenden Grundwasserlängsschnitt in diskrete Zellen aufteilt, ermittelt. Die Ergebnisse der Berechnung werden automatisch ausgelesen und zusammen mit den hydrogeochemischen Daten zu einer Eingabedatei für das hydrogeochemische Modell umgesetzt. In der Eingabedatei stehen dann die Rechenanweisungen als sequentielle Mischungsrechnungen von Wässern in den Zellen des Modells. Über eine Wiederholung dieser Anweisungskette wird die Berechnung über beliebig viele Zeitschritte möglich.

Mit diesem Modell kann prognostiziert werden, wie sich Konzentrationen einzelner Stoffe in Abhängigkeit von Transport und chemischen Reaktionen entwickeln. Es können sowohl die Verteilung der

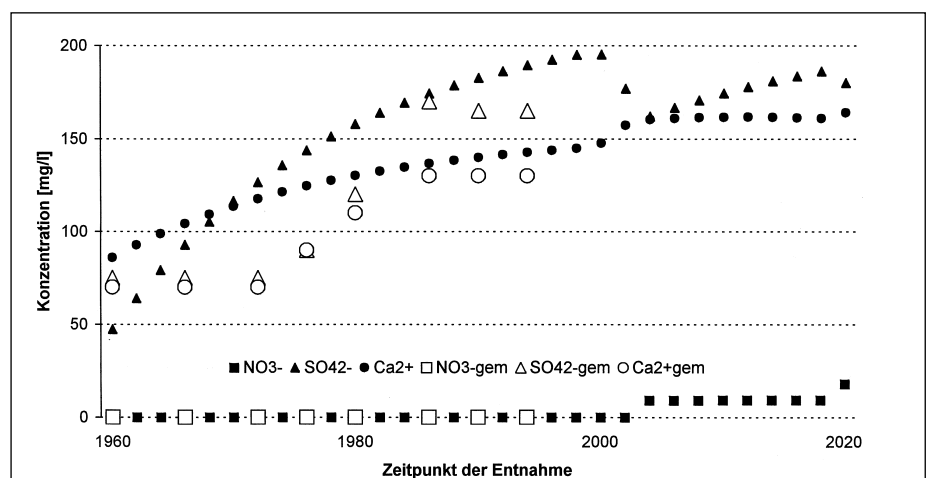


Bild 5: Vergleich zwischen gemessenen und modellierten Konzentrationen von Nitrat, Kalzium und Sulfat im Förderwasser eines Brunnens (vereinfacht)