

Arbeitspapier des
Landesamts für Geologie, Rohstoffe und Bergbau,
Regierungspräsidium Freiburg,
zur Mineralwasser- Anerkennung

Stand 14.05.2009

Inhalt

1	Einführung	2
2	Begriffe der Min/TafelWV	3
3	Begriffserläuterungen	3
	3.1 "vor Verunreinigungen geschütztes Wasservorkommen"	3
	3.2 "Eigenart sowie ursprüngliche Reinheit"	4
4	Hydrogeologisches Beurteilungsschema	5
	4.1 Das Vorkommen ist aufgrund der hydrogeologischen Verhältnisse vor Verunreinigungen geschützt	5
	4.2 Das Vorkommen besitzt aufgrund der hydrogeologischen Verhältnisse einen relativ guten Schutz vor flächenhaften Stoffeinträgen	5
	4.3 Das Vorkommen ist aufgrund der hydrogeologischen Verhältnisse nicht ausreichend vor Verunreinigungen geschützt	6
5	Beurteilungsgrundlage "Mineralisationskonstanz"	7
	5.1 Kontinuierliche Erfassung hydraulischer und physikalisch-chemischer Parameter	7
	5.2 Hydrochemische Untersuchungen	7
6	Ergänzende Untersuchungen	8
7	Empfehlung für Kontrolluntersuchungen	8
8	Schriftenverzeichnis	9

1 Einführung

Aufgrund der steigenden Nachfrage nach Mineralwässern mit geringem Gehalt an gelösten Mineralstoffen wurden in der jüngeren Vergangenheit zunehmend oberflächennahe, gering mineralisierte Grundwässer von Mineralwasserbetrieben erschlossen und auf ihre Eignung als Mineralwasser untersucht.

Für Mineralwasserfassungen, die in der Regel von privaten Firmen betrieben und genutzt werden, werden keine Schutzgebiete ausgewiesen. Die geologischen und hydrogeologischen Verhältnisse im Einzugsgebiet dieser Fassungen müssen folglich günstig sein, um einen natürlichen Schutz vor mikrobiologischen und weit reichenden anthropogenen Beeinträchtigungen, insbesondere vor nicht oder nur schwer abbaubaren chemischen Verbindungen im gesamten Einzugsgebiet zu gewährleisten. Weitere, früher nicht gegebene Gefährdungspotenziale für tiefe Grundwässer, ergeben sich durch die zunehmende Anzahl tiefer Erdwärmesonden innerhalb des Einzugsgebietes.

Oberflächennahe Grundwasservorkommen besitzen meist eine geringmächtige Überdeckung mit einer wesentlich geringeren Schutzfunktion als tiefe Vorkommen. Für die Bewertung des Schutzes vor Verunreinigungen und der ursprünglichen Reinheit solcher oberflächennahen Vorkommen sind daher aussagekräftige Untersuchungen erforderlich.

Im Regelfall ist das LGRB durch Anfragen der zuständigen Abteilungen der Regierungspräsidien als Fachbehörde in die Verfahren zur Mineralwasseranerkennung mit einbezogen. Das LGRB hat die Aufgabe, die Anerkennungsfähigkeit von Grundwasser als natürliches Mineralwasser aus hydrogeologischer Sicht auf der Grundlage der Ergebnisse naturwissenschaftlicher Untersuchungen zu beurteilen.

Der hydrogeologischen Bewertung eines Grundwasservorkommens hinsichtlich der Eignung als Mineralwasser durch das LGRB, Regierungspräsidium Freiburg, liegen die Anforderungen der Mineral- und Tafelwasser-Verordnung (Min/TafelWV, 01.08.1984, zuletzt geändert 01.12.2006) zugrunde. Da manche Begriffe für die zu beurteilenden Grundwässer nicht streng definiert sind, stellt sich die Notwendigkeit von eindeutigen hydrogeologischen Begriffserläuterungen. Als Folge ergibt sich ein einheitliches Bewertungsschema, das zu einer konsistenten hydrogeologischen Beurteilung durch das LGRB führt.

Der Arbeitskreis Mineralwasser des LGRB (Bauer, M., Engesser, W., Prestel, R., Schober, Th., Selg, M., Trapp, Chr.) hat das hier vorliegende Arbeitspapier verfasst, in welchem Begriffe der Min/TafelWV erläutert sind, der erforderliche Untersuchungsumfang aufgezeigt und ein einheitliches Beurteilungsschema für die hydrogeologische Beurteilung zusammengestellt ist.

2 Begriffe der Min/TafelWV

Nach § 2 Min/TafelWV muss ein Mineralwasser seinen Ursprung in einem **vor Verunreinigungen geschützten Wasservorkommen** haben und von **ursprünglicher Reinheit** sein. Seine Zusammensetzung, seine Temperatur und die übrigen wesentlichen Merkmale müssen im **Rahmen natürlicher Schwankungen** konstant bleiben und dürfen sich auch durch Änderungen der Entnahmerate nicht verändern.

3 Begriffserläuterungen aus hydrogeologischer Sicht

3.1 "vor Verunreinigungen geschütztes Wasservorkommen"

Der Textpassus "vor Verunreinigungen geschütztes Wasservorkommen" ist in der Min/TafelWV nicht definiert und bedarf der hydrogeologischen Auslegung. Konkrete Veröffentlichungen, Bewertungen, Richtlinien, Definitionen, Vorgehensweisen oder Kommentare zur Min/TafelWV liegen bislang nicht vor.

Die Analyse der geologischen und hydrogeologischen Verhältnisse im Bereich der Mineralwasserfassung und deren Einzugsgebiet ist eine wesentliche Grundlage für die Bewertung des Schutzes vor Verunreinigungen. Auch anthropogene Nutzungen im Mineralwassereinzugsgebiet sind zu bewerten, um mögliche Gefährdungspotenziale aufzeigen zu können.

Da Grundwasser meist flächig neu gebildet wird, ist der Grad des Schutzes vor Verunreinigungen von verschiedenen Voraussetzungen abhängig:

- geologische Überdeckung (Mächtigkeit, Aufbau)
Prozesse: Filtration, Adsorption, Abbau
- Dauer der Aufenthaltszeit des neugebildeten Grundwassers im Untergrund (günstig ist eine lange Aufenthaltszeit für Filtrations-, Adsorptions- und Abbauprozesse)
- anthropogene Nutzungen im Einzugsgebiet (kritisch zu bewerten sind: Altlasten, Bergwerke, flächendeckender Ackerbau/Landwirtschaft mit Einsatz von Agrochemikalien).
Keine kritischen Flächennutzungen in einem Mineralwassereinzugsgebiet (z. B. FFH-Gebiet) sind alleine noch kein ausreichendes Kriterium dafür, dass ein Grund- oder Mineralwasservorkommen vor Verunreinigungen geschützt ist.
Langjährig unauffällige Messreihen mikrobiologischer Parameter alleine belegen nicht einen ausreichenden Schutz vor Verunreinigungen.

Eine der wichtigsten Voraussetzungen für den Schutz von Verunreinigungen ist eine ausreichend wirksame Schutzfunktion der Grundwasserüberdeckung. Diese ist i.d.R. belegt, wenn das Grundwasser in seiner hydrochemischen Zusammensetzung auf Dauer keine Verunreinigungen erkennen lässt, d.h. nur Stoffe enthält, die geogener Herkunft sind. Der ausreichende Schutz lässt sich z.B. durch die Inhaltsstoffe, durch die Konstanz der Gehalte der Inhaltsstoffe über längere Zeiträume (z.B. > 5 Jahre) und durch das Alter des

Wassers (z.B. Tritiumgehalt < 1 TU) belegen. Der Nachweis hierfür kann unter Umständen erst nach einigen Jahren Beobachtungsdauer erfolgen, da das Erreichen eines stabilen Fließsystems unter Bewirtschaftungsbedingungen mit quasistationären hydrochemisch-physikalischen Verhältnissen mehrere Jahre dauern kann. Daraus folgt, dass als Grundlage für eine Beurteilung des Grundwassers Ergebnisse ausreichend langer Messreihen vorliegen müssen, mit Probenahmen in regelmäßigen Abständen und Analyse beurteilungsrelevanter Inhaltsstoffe des Grundwassers.

3.2 "Eigenart sowie ursprüngliche Reinheit"

Die AVV, Ziff. 3.5: sagt: „Die Beschaffenheit des natürlichen Mineralwassers am Quellaustritt bzw. Brunnenkopf muss im Rahmen natürlicher Schwankungen so konstant bleiben, dass die Eigenart sowie ursprüngliche Reinheit des natürlichen Mineralwassers erhalten bleiben.“

Natürliches Mineralwasser ist gekennzeichnet durch seine **Eigenart**, gegeben durch seinen Gehalt an Mineralien, Spurenelementen oder sonstigen Bestandteilen und gegebenenfalls durch bestimmte Wirkungen sowie seine **ursprüngliche Reinheit**.

Nach § 6 a sind die in Anl. 4 der Min/TafelWV aufgeführten Höchstgehalte an natürlich vorkommenden Bestandteilen in natürlichem Mineralwasser (gültig ab 01.01.2008) einzuhalten. Die aufgeführten Stoffe müssen im Wasser natürlich vorkommen und dürfen **nicht aus einer Verunreinigung** der Quelle stammen. Auch aus hydrogeologischer Sicht sind diese Gehalte zu prüfen. Höhere Nitrat-Gehalte (aufgeführter Höchstgehalt für Nitrat = 50 mg/l) weisen nach der Erfahrung in der Regel auf deutliche anthropogene Einflüsse bzw. keinen ausreichenden natürlichen Schutz des Grundwasservorkommens hin.

Der Höchstgehalt für Cyanid - 70 µg/l - liegt signifikant über dem Prüfwert (50 µg/l) der Orientierungswerte für die Bearbeitung von Altlasten und Schadensfällen, als auch über dem Grenzwert (50 µg/l) der Trinkwasserverordnung (21.05.2001) sowie über dem Geringfügigkeitsschwellenwert (5 µg/l) für leicht freisetzbare Cyanid nach LAWA (2004). Nach LAWA (2004) liegt eine Grundwasserverunreinigung bereits dann vor, wenn im Grundwasser die Geringfügigkeitsschwelle (5 µg/l) überschritten wird.

Sowohl die für Nitrat genannten als auch die in Anl. 1 a der Allgemeinen Verwaltungsvorschrift aufgeführten hohen Gehalte der "Orientierungswerte für Belastungsstoffe in natürlichen Mineralwässern als Kriterien für die ursprüngliche Reinheit" sind aus hydrogeologischer Sicht oft ein Hinweis auf einen anthropogenen Eintrag. Dies wird auch bei der **hydrogeologischen Beurteilung und Bewertung durch das LGRB berücksichtigt. Das alleinige Einhalten der Grenzwerte nach Min/TafelWV belegt nicht die ursprüngliche Reinheit und bedeutet allein kein Kriterium für einen ausreichenden Schutz vor Verunreinigungen.**

Der eindeutige Nachweis anthropogener Einträge gibt den direkten Hinweis darauf, dass weder ein ausreichender Schutz vor Verunreinigungen noch die ursprüngliche Reinheit gegeben sind. Dies gilt auch für Spurenstoffe (z.B. FCKW), wenn diese in überhöhten Konzentrationen im Mineralwasser enthalten sind.

4 Hydrogeologisches Beurteilungsschema

Die hydrogeologische Beurteilung des Schutzes vor Verunreinigung von Mineralwasservorkommen erfolgt seitens des LGRB, Regierungspräsidiums Freiburg, anhand nachfolgender Hinweise/Kriterien in 3 Beurteilungskategorien. Dabei gilt grundsätzlich, dass die angeführten Hinweise/Kriterien unterschiedlich gewichtet werden und erst in der Summe eine sichere Beurteilung erlauben. Beim Zutreffen der Kriterien der Kategorien 4.1 und 4.2 sind aus hydrogeologischer Sicht die Voraussetzungen für die amtliche Anerkennung gegeben, beim Zutreffen der Kriterien der Kategorie 4.3. jedoch nicht.

4.1 Das Vorkommen ist aufgrund der hydrogeologischen Verhältnisse vor Verunreinigungen geschützt.

Schutzfunktion der Überdeckung des Mineralwasserwasservorkommens ist hoch

Mögliche Hinweise/Kriterien:

- hohes Wasseralter
(isotopischer Nachweis, Tritiumgehalt <1 TU, keine fluorierten Spurenstoffe, ergänzend hydrochemische Hinweise)
- keinerlei Anzeichen von Zutritt oberflächennahen Grundwassers
- langfristig konstante hydrochemische Verhältnisse
- quantitative Schutzaspekte sind erfüllt (z. B. keine flächige Entspannung artesisch (?) gespannten Grundwassers durch Erdwärmesondenbohrungen)

Ein Schutzgebiet wäre theoretisch nicht notwendig, da das Grundwasser auch mittel- bis langfristig nicht verunreinigt werden kann. Für die hydrogeologische Beurteilung reicht ein normaler Umfang an Analytik.

4.2 Das Vorkommen besitzt aufgrund der hydrogeologischen Verhältnisse einen relativ guten Schutz vor flächenhaften Stoffeinträgen.

Schutzfunktion der Überdeckung des Mineralwasserwasservorkommens ist ausreichend bis hoch

Mögliche Hinweise/Kriterien:

- flächenhaft vorhandene günstige Grundwasserüberdeckung (Überlagerung durch geringdurchlässige Deckschichten; gute Schutzfunktion der wasserungesättigten Zone; vorhandenes hangendes Grundwasserstockwerk)
- keine Anzeichen junger Wasserkomponenten

(isotopischer Nachweis, z.B. Tritiumgehalt gering bzw. <1 TU, geringe FCKW-Gehalte, Ergebnisse langjähriger Messungen)

der Deuterium- ($\delta^2\text{H}$) und Sauerstoff-18-Gehalte ($\delta^{18}\text{O}$) zeigen mittlere Verweilzeiten des Wassers von mehr als 3 Jahren an, ergänzend hydrochemische Hinweise, u. a. Nitratgehalt $< 10 \text{ mg/l}$)

- Schwankungen der Hauptinhaltsstoffe sind gering
- kurzfristige physikalische und hydrochemische Einflüsse durch Niederschläge sind nicht zu erkennen (keine Wasserstands- bzw. Druckänderungen, Höhe der Mineralisation wird nicht verändert)
- es liegen dauerhaft artesische Verhältnisse vor
- Hinweise auf hohe Anteile tieferen Grundwassers sind vorhanden (z.B. hohe CO_2 -Gehalte, erhöhte geogene Temperaturen $> 15 \text{ }^\circ\text{C}$, Ionenaustauschwässer).
- die Flächennutzung im Einzugsgebiet lässt keine besondere Gefährdung erkennen.

Punktuelle oder lang andauernde Stoffeinträge im Einzugsgebiet könnten sich jedoch bemerkbar machen. Erhebliche Nutzungsänderungen im Einzugsgebiet sind der zuständigen Genehmigungsbehörde zu melden, u. U. ist eine Neubewertung notwendig. Für die hydrogeologische Beurteilung ist ein erweiterter Umfang an Analytik erforderlich.

4.3 Das Vorkommen ist aufgrund der hydrogeologischen Verhältnisse nicht ausreichend vor Verunreinigungen geschützt.

Schutzfunktion der Überdeckung des Mineralwasserwasservorkommens ist gering

Mögliche Hinweise/Kriterien:

- keine flächenhaft vorhandene günstige Grundwasserüberdeckung
- Hinweise auf Einträge von oberflächennahem Grundwasser sind vorhanden (kurzfristige physikalische und hydrochemische Einflüsse durch Niederschläge oder durch Grundwasserinfiltration aus Gewässern, deutlich ausgeprägter Temperaturjahresgang, geringe Mineralisation)
- anthropogene Stoffeinträge sind im Grundwasser eindeutig vorhanden (z.B. anthropogene chemische Stoffe oder Pflanzenbehandlungsmittel, Stoffe nach Anl. 1a („Orientierungswerte für Belastungsstoffe in natürlichen Mineralwässern als Kriterien für die ursprüngliche Reinheit“) der AVV vom 09.03.2001, ferner NO_3 -Gehalte $> 10 \text{ mg/l}$, O_2 -Gehalte $> 5 \text{ mg/l}$)
- mikrobiologische Verunreinigungen sind vorhanden (zumindest temporär)

Aus hydrogeologischer Sicht sind bei diesen Verhältnissen die Voraussetzungen für die amtliche Anerkennung als natürliches Mineralwasser nicht gegeben.

5 Beurteilungsgrundlage "Mineralisationskonstanz"

Die hydrogeologische Beurteilung der Mineralisationskonstanz hat für alle zu beurteilenden Mineralwasservorkommen einheitlich, transparent und nachvollziehbar zu erfolgen. Das vorliegende Schema dient als Empfehlung die Festlegung des Umfangs und des zeitlichen Mindestabstandes der durchzuführenden Untersuchungen, um eine ausreichende hydrochemische und isotopenhydrologische Beurteilungsgrundlage zu erhalten.

5.1 Kontinuierliche Erfassung hydraulischer und physikalisch-chemischer Parameter

Von einem zur amtlichen Anerkennung vorgesehenen Grundwasser sollten über längere Zeit, möglichst über die Dauer eines hydrologischen Jahres, kontinuierliche Messreihen von Entnahmerate (z.B. aus Probetrieb, Pumpversuche), Absenkung, elektrischer Leitfähigkeit und Temperatur vorliegen. Diese Messungen sollten mit geeichten Sonden und Datenloggern erfolgen. Die Ergebnisse dieser Messungen erlauben es, saisonale und ereignisbezogene Einflüsse auf das Grundwasser zu bewerten. Zutritte von Grundwässern mit abweichender hydrochemischer Beschaffenheit können insbesondere anhand engständiger Messwerte von elektrischer Leitfähigkeit und Wasserstand beurteilt werden.

5.2 Hydrochemische Untersuchungen

Der hydrochemische Untersuchungsumfang für die amtliche Anerkennung ist durch die Min/TafelWV vorgegeben. Im Detail sind alle zu prüfenden chemischen Bestandteile in Anl. 1 der AVV vom 09.03.2001 angegeben.

Grundlage für die Beurteilung der Mineralisationskonstanz sind zunächst die zu bewertenden, das Wasser charakterisierenden Hauptinhaltsstoffe sowie die wertbestimmenden Inhaltsstoffe.

Um die Konstanz der Mineralisation beurteilen zu können, müssen mehrere chemische Analysen aus einem ausreichend langen Zeitraum (Dauer: mindestens 1 Jahr) vorliegen. Bereits mit dem Antrag auf Anerkennung ist die Konstanz der Mineralisation nachzuweisen.

Für die Beurteilung der Mineralisationskonstanz sollen die Hauptinhaltsstoffe (Na, K, Ca, Mg, Cl, SO₄, HCO₃, NO₃) unter Bedingungen, die dem späteren Betrieb entsprechen, mindestens 4 - 6 Mal pro Jahr untersucht werden. Oft werden die charakterisierenden hydrochemischen Bestandteile des Grundwassers ein- oder zweimonatlich, weitere Parameter 3 - 4 Mal pro Jahr untersucht. Der erforderliche Probenahmerhythmus ist abhängig vom Fließsystem und somit auf dieses abzustimmen.

Im Regelbetrieb sollten mindestens einmal jährlich die Hauptparameter (Na, K, Ca, Mg, Cl, SO₄, HCO₃, NO₃) analysiert werden, ergänzt durch bestimmte Spurenstoffe (z. B. F, Bor) und Messungen des pH-Werts, des Sauerstoffgehalts und des Redox-Potenzials.

In 5jährlichem bzw. 10jährlichem Turnus sollen die folgenden Parameter bestimmt werden: NH₄, Sr, Ba, Li, Fe_{ges}, Mn, F, Br, J, NO₃, NO₂, H₂S, CO₂, SiO₂, B, As_{ges}, Ra, U.

6 Ergänzende Untersuchungen

Isotopenhydrologische Untersuchungen und **Spurengasuntersuchungen** werden in der Min/TafelWV und in der AVV vom 09.03.2001 als eine Beurteilungsgrundlage für die amtliche Anerkennung nicht gefordert und sind daher auch nicht aufgeführt.

Ergebnisse von Isotopen- und Spurengasuntersuchungen sind jedoch für die hydrogeologische Beurteilung des Fließsystems und zur Lösung spezieller Fragestellungen wie z. B. nach der Mittleren Verweilzeit oder dem Alter eines Grundwassers oder nach der Komponentenzusammensetzung (altes / junges Wasser) etc. hilfreich. Darüber hinaus lassen die Ergebnisse häufig auch frühzeitig mögliche Veränderungen des Fließsystems erkennen, was oft auch im Interesse der Mineralwasserbetriebe liegt.

Die für die Beurteilung geeigneten Parameter sollen über einen ausreichend langen Zeitraum (Dauer: mindestens 1 Jahr) unter Bedingungen, die dem späteren Betrieb entsprechen, in geeigneten Abständen untersucht werden.

Ergänzend können folgende Messungen empfohlen werden: Bestimmung der Gasgehalte - unter anderem auch fluorierte Chlorkohlenwasserstoffe (FCKW) und Schwefelhexafluorid (SF₆) - sowie der Isotopengehalte (z.B. ²H, ³H, ¹⁸O, ¹³C, ¹⁴C, ¹⁵N, ³⁴S) mit ausreichend niedriger Bestimmungsgrenze.

7 Empfehlung für Kontrolluntersuchungen

Nach amtlicher Anerkennung eines Grundwassers als natürliches Mineralwasser sind Kontrolluntersuchungen notwendig. Diese werden z. T. durch behördliche Vorgaben oder aber auch durch die betriebliche Qualitätskontrolle veranlasst.

Die Kontrolluntersuchungen sollten sich hinsichtlich der Mineralisationskonstanz an den unter Punkt 5 genannten Empfehlungen orientieren.

Ergänzend können für eine 5- bzw. 10-jährliche Untersuchung standortabhängig zusätzlich folgende Bestimmungen empfohlen werden (z.B. Methan, Fluorkohlenwasserstoffe, ¹³C, ¹⁴C, Edelgase wie z. B. Helium, ³He/⁴He-Verhältnis, Radon). Weitere Parameter können nach Situation festgelegt werden (z. B. Schwefel- und Sauerstoffisotope im Sulfat).

8 Schriftenverzeichnis

Allgemeine Verwaltungsvorschrift über die Anerkennung und Nutzungsgenehmigung von natürlichem Mineralwasser (AVV vom 09.03.2001), 4 Anl., Die Bundesregierung.

LAWA (2004): Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser.- Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, 33 S., 2 Tab., 4 Anh., Kulturbuch-Verlag, Berlin.

Verordnung über natürliches Mineralwasser, Quellwasser und Tafelwasser (Mineral- und Tafelwasser-Verordnung, Min/TafelWV) vom 01.08.1984 (BGBl. I S. 1036), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 01.12.2006 (BGBl. I S. 2762), Die Bundesregierung.

Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasser-Verordnung - TrinkwV vom 21.05.2001), BGBl. I S. 959, geändert durch Artikel 363 der Verordnung vom 31. Oktober 2006 (BGBl. I S. 2407), Die Bundesregierung.

aufgestellt: Arbeitskreis Mineralwasser, 14.05.2009, R. Prestel