Anlage 4 zum Rohwassererlass vom 20.09.2024

Erläuterungen und weiterführende Hinweise

Exzess-N₂

Eine erste Untersuchung des Exzess-N₂ (ermittelt mit der N₂-Argon-Methode als derzeit beste verfügbare Methode) **sollte bis zum 22. Dezember 2025** erfolgen, wenn aus der letzten Untersuchung oder den letzten Untersuchungen des Rohwassers bzw. der Vorfeldmessstelle bekannt ist, dass die Gehalte von:

- Sauerstoff < 5 mg/l,
- Eisen > 0,005 mg/l und
- Sulfat-Gehalte > 25 mg/l sind oder einen steigenden Trend aufweisen.

Liegt der Nitratgehalt der ersten Untersuchung vor Denitrifikation > 37,5 mg/l wird empfohlen, im Folgejahr eine zweite Untersuchung durchzuführen, um den Wert zu validieren. Ansonsten sollten die Untersuchungen im Rhythmus von **drei** Jahren durchgeführt werden. In den Fällen, wo aufgrund der Untersuchung des Exzess-N₂ davon auszugehen ist, dass kein Nitrat eingetragen wird, sollten die Untersuchungen alle sechs Jahre durchgeführt werden.

Begründung

Gemäß Fußnote 6 der Anlage 2 der Grundwasserverordnung gilt für den Nitrat-Schwellenwert in Höhe von 50 mg/l folgendes:

"Liegen keine denitrifizierenden Verhältnisse vor, so ist der gemessene Nitratgehalt im Grundwasser maßgeblich. Liegen denitrifizierende Verhältnisse vor, so ist der maßgebliche Wert die Summe aus dem gemessenen Nitratgehalt im Grundwasser und dem ermittelten Denitrifikationswert. Der Denitrifikationswert ist der Wert, der angibt, wie viel Nitrat im Grundwasser bereits abgebaut worden ist. Er ist mit der besten verfügbaren Methode spätestens bis zum Ablauf des 22. Dezember 2025 erstmalig zu ermitteln. Die Parameter, die zur Ermittlung des Denitrifikationswertes erforderlich sind, müssen in Proben analysiert werden, die zeitgleich mit den Proben zur Bestimmung des Nitratgehalts dem Grundwasser entnommen worden sind."

Für die Bestimmung, ob denitrifizierende Verhältnisse vorliegen, wird auf das "Konzept zur Beurteilung der Grundwassergüte anhand weiterer Stoffgehalte unter Berücksichtigung eines möglichen Nitratabbaus" der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (2018; https://www.lawa.de/documents/lawa_bericht_beurteilung gw-guete 2 1552302188.pdf) zurückgegriffen, das anhand der Sauerstoff- und Eisen-Werte die Nitratabbauwahrscheinlichkeit klassifiziert.

Das bedeutet: Bei Sauerstoff > 5 mg/l und Eisen < 0,005 mg/l weist ein Rohwasserbrunnen oder eine Vorfeldmessstelle eine geringe Nitratabbauwahrscheinlichkeit auf. Das heißt, eingetragenes Nitrat kann in der Regel nicht mehr abgebaut werden; die analytisch gemessenen Nitratwerte zeigen die Einträge in das Grundwasser in der Regel in voller Höhe an. Die Bestimmung des Exzess-N₂ ist dann nicht erforderlich.

In <u>allen anderen Fälle sollte der Exzess-N2 ermittelt werden,</u> da die tatsächlichen Nitrateinträge durch den Nitratabbau im Grundwasserleiter kaschiert werden. Rohwasserbrunnen oder Vorfeldmessstellen mit:

- mittlerer Nitratabbauwahrscheinlichkeit (Sauerstoffgehalt > 1,5 5 mg/l und Eisengehalt ≤ 0,1 0,005 mg/l) haben in der Regel Nitratgehalte oberhalb der Bestimmungsgrenze; eingetragenes Nitrat kann nicht mehr vollständig abgebaut werden. Die Gefahr, dass Nitrat durchbricht, wenn Ausgangsstoffe des Grundwasserleiters wie Pyrit aufgebraucht sind, ist bei diesen Messstellen groß;
- hoher Nitratabbauwahrscheinlichkeit (Sauerstoff ≤ 1,5 mg/l und Eisen > 0,1 mg/l) haben in der Regel Nitratgehalte unterhalb der Bestimmungsgrenze; eingetragenes Nitrat kann bislang quasi zu 100 % abgebaut werden. Die Gefahr, dass Nitrat durchbricht, wenn Ausgangsstoffe des Grundwasserleiters wie Pyrit aufgebraucht sind, ist bei diesen Messstellen zwar geringer als bei denen mit mittlerer Nitratabbauwahrscheinlichkeit. Aber mit Hilfe des Exzess-N₂ kann eingeschätzt werden, ob Sulfat aus der Sauerstofffreisetzung bei der Denitrifikation stammt und wie hoch die Sulfatwerte ansteigen bzw. wann diese den Grenzwert nach TrinkwV überschreiten.

Von einer Untersuchung des Exzess-N₂ kann abgesehen werden, wenn Rohwasserbrunnen oder Vorfeldmessstellen mit hoher Nitratabbauwahrscheinlichkeit Sulfat-Gehalte < 25 mg/l aufweisen. Dann liegen vorerst keine Anzeichen dafür vor, dass das Sulfat in nennenswerter Höhe aus der Denitrifikation stammt oder mittel- bis langfristig die Überschreitung des Sulfat-Grenzwertes nach TrinkwV droht.

Untersuchungen auf Pflanzenschutzmittel- und Biozidprodukt-Wirkstoffe sowie deren Metaboliten

lfd. Num- mer gemäß Anlage 1	Parameter	TEIS - ZID	Wirkstoff	Metabolit	Zulas- sung	Wirkungs- bereich	Kulturen	Grenz- wert in µg/l
75	Pestizide gesamt ¹	22999999900000000752		Gemäß TrinkwV muss die Summe der nachgewiesenen und mengenmäßig bestimmten einzelnen Pestizide berichtet werden.				0,5
76	Atrazin	22999999000000000430	-		nein	Herbizid	Mais, Spargel, Kartoffel	0,1
77	Bentazon	22999999900000000550	-		nein	Herbizid	Sommerweizen, Sommergerste, Hafer	0,1
78	Desethylatrazin	22999999000000000433	Atrazin	rM ²				0,1
79	Desisopropylatra- zin	22999999900000000435	Atrazin	rM				0,1
80	Desethylterbuthyla- zin	22999999900000000434	Terbuthylazin	rM				0,1
81	Dichlorprop	22999999900000000507	-		ja	Herbizid	Weichweizen, Roggen, Hafer, Gerste, Gräser	0,1
82	Diuron	22999999900000000516	-		nein	Herbizid	Auf Wegen und Plätzen, gegen Unkraut, Moos und Algen, Selektiv: Spargel, Weinbau, Ziergehölze und Kernobst	0,1

¹ Die Summe wird aus Wirkstoffen und deren rM berechnet. Voraussetzung für die Summenbildung ist mindestens das jeweilige Erreichen der Bestimmungsgrenze des analytischen Verfahrens. Gemäß TrinkwV betragen die Mindestbestimmungsgrenzen 30 % oder weniger des jeweiligen Grenzwertes.

² relevanter Metabolit

lfd. Num- mer gemäß Anlage 1	Parameter	TEIS - ZID	Wirkstoff	Metabolit	Zulas- sung	Wirkungs- bereich	Kulturen	Grenz- wert in µg/l
83	Fenuron	22999999900000000518	-		nein	Herbizid	Mit Dalapon für Forstkulturen, mit Triazinherbiziden für Mais zur Unkrautbekämpfung eingesetzt.	0,1
84	Flufenacet	22999999900000000689	-		ja	Herbizid	Winterweichweizen, Wintergerste	0,1
85	Glyphosat	22999999900000000628	-		ja	Herbizid	Ackerbau, Grünland, Nicht- kulturland, Weinbau, Zier- pflanzenbau	0,1
86	Isoproturon	22999999900000000520	-		nein	Herbizid	Winterroggen, Winterweizen, Wintergerste	0,1
87	Lenacil	22999999900000000629	-		ja	Herbizid	Zuckerrübe, Futterrübe	0,1
88	МСРА	22999999900000000551	-		ja	Herbizid	Getreide, Hopfen, Kern- und Steinobst Zierkoniferen, Nordmann-Tanne	0,1
89	MCPP (Mecoprop) ³	22999999000000000553	-		ja	Herbizid	Weizen, Gerste, Hafer, Rasen (Haus und Kleingarten)	0,1
90	Nicosulfuron	22999999900000000693	-		ja	Herbizid	Mais	0,1
91	Prometryn	22999999900000000438	-		nein	Herbizid	Kartoffeln, Wurzeln, Zwie- beln, Lauch, Erbsen, Son- nenblumen	0,1
92	Propiconazol	22999999900000000598	-		nein	Fungizid	Gerste, Weizen, Roggen	0,1
93	Simazin	22999999900000000440	-		nein	Herbizid	Mais	0,1

³ Indikator für Siedlungsabfälle; Durchwurzelungsschutzmittel in Dachpappen

lfd. Num- mer gemäß Anlage 1	Parameter	TEIS - ZID	Wirkstoff	Metabolit	Zulas- sung	Wirkungs- bereich	Kulturen	Grenz- wert in µg/l
94	Terbuthylazin	22999999900000000441	-		ja	Herbizid	Mais (Mischung mit S-Meto- lachlor wird auch für Lu- pine-Arten, Zuckermais und Sorghum-Hirse eingesetzt)	0,1
95	1,2,4-Triazol	229999999000000002015	Difenoconazol, Penconazol, Tebuconazol	rM	ja	Fungizid	Bohnen, Kartoffeln, Raps, Rüben, Weizen, Gerste, Roggen, Hafer	0,1
96	Tritosulfuron	22999999900000001636	-		ja	Herbizid	Mit dem Wirkstoff Dicamba für Mais, Sorghum-Hirse eingesetzt. Mit dem Wirk- stoff Florasulam für Ge- treide eingesetzt.	0,1
97	AMPA	2299999900000000594	Glyphosat	nrM ⁴				10,0 ⁵
98	Desphenyl- Chloridazon (Chloridazon Me- tabolit: B)	22999999900000001069	Chloridazon	nrM				3,06
99	Methyldesphenyl- Chloridazon (B1)	22999999000000001223	Chloridazon	nrM				3,06

⁴ nicht relevanter Metabolit

⁵ AMPA wurde entsprechend Verordnung (EU) Nr. 1141/20102 als nrM eingestuft. Bisher wurde kein GOW für AMPA abgeleitet. Aus trinkwasserhygienischen Erwägungen und in Konsistenz mit dem Vorsorgemaßnahmenwert für Trinkwasser sowie dem Richtwert in der Pflanzenschutzmittelzulassung begründet sich ein Beurteilungswert von 10 μg/l.

⁶ Gesundheitlicher Orientierungswert (GOW) für nrM von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln (PSM) nach Umweltbundesamt, Fortschreibungsstand November 2021 (GOW für nrM Übersicht Stand 120131 (umweltbundesamt.de))

Ifd. Num- mer gemäß Anlage 1	Parameter	TEIS - ZID	Wirkstoff	Metabolit	Zulas- sung	Wirkungs- bereich	Kulturen	Grenz- wert in µg/l
100	N,N-Dimethylsulfa- mid (DMS)	22999999900000001152	Tolylfluanid ⁷ und Dichlorflu- anid	nrM				1,06
101	Chlorthalonil-Sulfonsäure (M12 / R 417888)	22999999900000001514	Chlorthalonil	nrM				3,0 ⁶
102	Metazachlor-Säure (BH479-4)	22999999900000001442	Metazachlor	nrM				3,0 ⁶
103	Metazachlor-Sul- fonsäure (BH479- 8)	22999999900000001443	Metazachlor	nrM				3,0 ⁶
104	Metolachlor-Säure (CGA 51202 / CGA 351916)	22999999900000001608	S-Metolachlor	nrM				3,06
105	Metolachlor-Sulfon- säure (CGA 380168 / CGA 354743)	22999999900000001612	S-Metolachlor	nrM				3,06
106	S-Metolachlor Metabolit: NOA 413173	22999999900000001635	S-Metolachlor	nrM				3,06
107	Dimethachlor- Säure (CGA 50266)	22999999900000001516	Dimethachlor	nrM				3,06

⁷ Tolylfluanid ist Bestandteil einiger Holzschutzmittel. Es besteht die Gefahr, dass DMS sich bei Ozonierung im Zuge der Trinkwasseraufbereitung zum stark toxischen und wahrscheinlich humankarzinogenen Dimethylnitrosamin umsetzt.

lfd. Num- mer gemäß Anlage 1	Parameter	TEIS - ZID	Wirkstoff	Metabolit	Zulas- sung	Wirkungs- bereich	Kulturen	Grenz- wert in µg/l
108	Dimethachlor-Sul- fonsäure (CGA 354742)	22999999900000001515	Dimethachlor	nrM				3,06
109	Dimethachlor Metabolit: CGA 369873	22999999900000001607	Dimethachlor	nrM				1,0 ⁶
110	TFA (Trifluoressig- säure) ⁸	22999999900000001700	Fluazinam, Trifloxystrobin, Flufenacet, Diflufenican	nrM				10 ⁹

⁸ Trifluoracetat ist das Anion von Trifluoressigsäure. Aufgrund der starken Neigung zur Deprotonierung liegt in der Umwelt nahezu ausschließlich Trifluoracetat vor. TFA kann auch als Abbauprodukte verschiedener Produkte (Kältemittel, Narkosemittel, Medikamente, Kunststoffe) entstehen. Im Moment gibt es kein Normverfahren für die Messung der Substanz. Labore dürfen eine validierte Methode zur Durchführung der Analyse benutzen.

⁹ Lebenslang gesundheitlich duldbarer Leitwert (LW_{TW}) für nrM von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln (PSM) nach Umweltbundesamt, Fortschreibungsstand November 2021 (https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/5620/dokumente/gowpflanzenschutzmetabolite-20211109_0.pdf). Das UBA-Trinkwasser-Fachgebiet und das BfR empfehlen die Einhaltung von 10 μg/l mg/l. Die tatsächliche Konzentration von TFA im Trinkwasser soll mit Blick auf das Minimierungsgebot und die Trinkwasserhygiene so niedrig gehalten werden, wie dies vernünftigerweise möglich ist. Dabei soll eine Konzentration von 0,010 mg/l (10 μg/l) oder weniger TFA angestrebt werden.

Untersuchungen auf Süßstoffe

Ifd Num- mer gemäß Anlage 1	Wirkstoff	TEIS - ZID	Bemerkung	Grenzwert in µg/l
111	Acesulfam-K	22999999900000001549	Süßstoff, Abwassermarker, schlecht abbaubar Anwendungsbereich: Getränke, Zahnpasta, Kaugummi, Tafelsüße	-
112	Cyclamat	22999999900000001616	Süßstoff, Abwassermarker für ungeklärte Abwässer (frische Einsickerungen) Anwendungsbereich: Lebensmittel, Tafelsüße	-
113	Saccharin	22999999900000001617	Süßstoff, Abwassermarker für ungeklärte Abwässer (auch Einträge über Schweinegülle möglich) Anwendungsbereich: Getränke, Lebensmittel, Zahnpaste, Kosmetika, Arznei- und Futtermittel	-

Mögliche Erweiterungen des Untersuchungsumfanges

(Die hier aufgeführten Substanzen sind nicht im Mindestumfang des Rohwassererlasses enthalten. Im Einzelfall wird ihre Untersuchung empfohlen.)

Parameter	TEIS - ZID	Zulassung	Wirkungsbereich	Kulturen	Grenzwert in µg/l
Chloridazon ¹⁰	2299999900000000541	nein	Herbizid	Rübenanbau	0,1
Chlorthalonil ¹⁰	229999999000000000711	nein (Mischung mit Azoxystrobin hat eine Aufbrauchfrist bis 20.05.20)	Fungizid	Indikator für Getreide- bzw. Kartoffelanbau; Holzschutzmittel	0,1
2,4-D ^{,11}	22999999000000000504	ja (nur in Haus und Kleingarten zulässig)	Herbizid	Rasen (2,4-D wird in verschiedenen Mischungen mit MCPA, Dicamba, und Mecoprop-P verkauft)	0,1
Metazachlor ¹⁰	22999999000000000490	ja	Herbizid	Raps, Rübe, Kohl, Zierpflanzen	0,1
Metolachlor ¹⁰	22999999000000000464	ja ¹²	Herbizid	Hirsearten, Zucker- und Futterrüben, Mais, Soja, Erdnuss, Sonnenblumen	0,1

Parameter	TEIS - ZID	Bemerkung	GOW in μg/l
Microcystin-LR		bei Oberflächengewässern und Auftreten von Cyanobakterien	1,0
ß-Östradiol ¹³		bei Oberflächengewässern	0,001
Nonylphenol ¹³		bei Oberflächengewässern	0,3

¹⁰ Es wird empfohlen, bei Befunden der zugehörigen Metaboliten die Ausgangswirkstoffe zu untersuchen.

¹¹ Positive Befunde in den Kleinanlagen (c-Anlagen)

¹² Zulassung gilt nur für das Isomer S-Metolachlor. Der Wirkstoff S-Metolachlor wurde von der ECHA als Carc 2 eingestuft. Auf dieser Grundlage sind seine Metaboliten zunächst als relevant zu bewerten. Da der Wirkstoff nicht wiedergenehmigt wurde, ist keine abschließende Information zum Relevanzstatus der Metaboliten zu erwarten. Bis weitere Informationen vorliegen, verbleiben die Metaboliten xM. In der GOW-Liste des UBA werden die Metaboliten als nrM geführt (UBA, 2021)

¹³ Leitwert gemäß https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32022D0679

Wirkstoff	TEIS - ZID	Bemerkung	Grenzwert in µg/l
Diclofenac ¹⁴	2299999900000000215	Analgetikum, Abwassermarker	0,3 ¹⁵
Gabapentin ¹⁴	2299999900000001802	Antiepileptikum, Abwassermarker, Einsatz auch in Tiermedizin (Pferde, Katzen usw.)	1,0 ¹⁵
Amidotrizoesäure ¹⁴	2299999900000001012	Röntgenkontrastmittel, extrem gute Grundwassergängigkeit	1,0 ¹⁵
lopamidol ¹⁴	2299999900000001014	Röntgenkontrastmittel, extrem gute Grundwassergängigkeit	1,0 ¹⁵
Carbamazepin	2299999900000000211	Antiepileptikum, Abwassermarker	0,315
Sulfamethoxazol	2299999900000001009	Antibiotikum, Abwassermarker; Einsatz auch in Intensivtierhaltung	0,3 ¹⁶

HINWEISE:

1. Die aktuelle Zulassungsliste für Pflanzenschutzmittel kann mit folgender Verknüpfung aufgerufen werden:

https://www.bvl.bund.de/DE/Arbeitsbereiche/04 Pflanzenschutzmittel/01 Aufgaben/02 ZulassungPSM/01 ZugelPSM/01 OnlineDatenbank/psm onlineDB node.html

2. Parameterbezeichnungen können je nach Datenbank unterschiedlich sein. Bitte die TEIS-ZID berücksichtigen.

¹⁴ Bundesweite Nachweise in Gewässern

¹⁵ Liste der nach GOW bewerteten Stoffe des Umweltbundesamtes (ohne PSM), Stand: März 2023 (<u>ListeGOWStoffeOhnePSM-20230317-Homepage.xlsx (umweltbundesamt.de</u>).

¹⁶ 20160126 lawa bericht mikroschadstoffe in-gewaessern final 1555580704.pdf