



Merkblatt Nr. 3.1/1

Stand: 06.06.2002

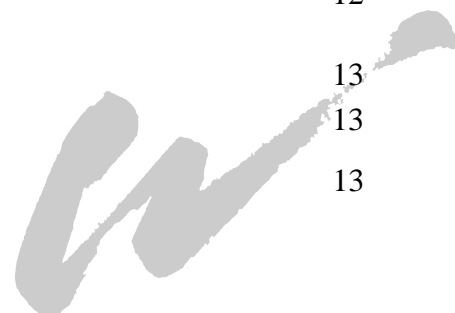
alte Nummer: 3.10-1

Ansprechpartner: Referat 22

Hausanschrift: Lazarettstraße 67
80636 München
Telefon: (089) 92 14-01
Telefax: (089) 92 14-14 35
Internet: <http://www.bayern.de/lfw>
E-Mail: poststelle@lfw.bayern.de

Hinweise für die Durchführung und die Begutachtung von Markierungsversuchen in Gewässern

1	Wasserwirtschaftliche Belange	3
1.1	Allgemeines	3
1.2	Versuchsvorbereitung	3
1.2.1	Art und Einsatzmenge des Markierungsstoffes	4
1.2.1.1	Fluoreszenzfarbstoffe	4
1.2.1.2	Salze	7
1.2.1.3	Weitere Markierungsstoffe	9
1.2.2	Einsatz von Markierungsstoffen in oberirdischen Gewässern (Untersuchungen von Verdünnungen, Vermischungen, Fließzeiten, Stofftransportzeiten, Abflüssen)	9
1.2.3	Einsatz von Markierungsstoffen im Grundwasser (Untersuchungen von Fließzeiten, Stofftransportzeiten, Durchlässigkeiten, Fließrichtungen)	10
1.2.4	Einsatz von Markierungsstoffen bei der Abwasserentsorgung (unterirdische Fließwege, Lecksuche, Abflussmessungen in Kanälen)	10
1.3	Versuchsdurchführung	11
1.3.1	Eingabe eines Markierungsstoffes in das Grundwasser oder in oberirdische Gewässer	11
1.3.2	Verfolgung des Markierungsstoffes	11
1.4	Versuchsauswertung	12
2	Wasserrechtlicher Tatbestand	12
2.1	Markierungsversuche im Grundwasser und in oberirdischen Gewässern	12
2.2	Markierungsversuche in Entwässerungsnetzen und Kläranlagen	13
2.3	Zuständige Behörde	13
3	Wasserrechtlicher Vollzug	13



3.1	Antragstellung	13
3.2	Gutachtensmuster	14
3.3	Anzeige (Beginn des Markierungsversuches)	14
3.4	Dokumentation	15
4	Literaturangaben	16

ANLAGEN

1	Gutachtensmuster
2	Formblatt: "Grundwasser" der LfW-Fachdatei Gewässermarkierungen
3	Formblatt: "Oberirdische Gewässer" der LfW-Fachdatei Gewässermarkierungen

Frühere Merkblattausgaben: Merkblatt vom 11.10.1989 Nr. 36-4536.5-36
Merkblatt vom 19.02.1991 Nr. 36-4536.5-36
Merkblatt vom 19.04.1993 Nr. 36.4536.5



1 Wasserwirtschaftliche Belange

1.1 Allgemeines

Seit Jahrzehnten werden Fließvorgänge in Gewässern mit Hilfe zugesetzter Markierungsmittel ("Tracer") untersucht. Um die geplanten Versuche nach einheitlichen Kriterien beurteilen zu können, hat das Bayer. Landesamt für Wasserwirtschaft (LfW) 1989 ein Merkblatt mit "Hinweisen zur Begutachtung von Markierungsversuchen in Gewässern" herausgegeben. Dieses Merkblatt wurde 1991, 1993 und mit der vorliegenden Fassung 2002 aktualisiert.

Das Einbringen von Markierungsstoffen in Gewässer (oberirdische Gewässer und Grundwasser) bedarf grundsätzlich einer wasserrechtlichen Erlaubnis. Sinn der amtlichen Begutachtung eines entsprechenden Antrages ist u. a., die Anzahl der Markierungsversuche sowie die Mengen der dabei eingesetzten Markierungsstoffe auf ein notwendiges Maß zu beschränken. Zur Prüfung der Notwendigkeit eines Markierungsversuches kann das Archiv für Markierungsversuche des LfW wertvolle Hinweise liefern. Um Wiederholungs- und Fehlversuche zu vermeiden, sollten die genehmigten Versuche mit hoher Wahrscheinlichkeit auch erfolgreich abgeschlossen werden können. In diesem Merkblatt finden sich deshalb Hinweise zu Art und Mengen der einzusetzenden Stoffe sowie über die Versuchsdurchführung und -auswertung.

Langjährige Erfahrungen auf dem Gebiet der Markierung in Gewässern haben das Bayer. Geologische Landesamt (GLA) und das Institut für Hydrologie am Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH (früher: Gesellschaft für Strahlen- Umweltforschung (GSF)). Das Institut für Hydrologie hat auch die Möglichkeit, radioaktive Stoffe als Tracer einzusetzen. Neben einer Anzahl erfahrener Ingenieurbüros führen GLA und GSF Markierungsversuche auch im Auftrag durch.

1.2 Versuchsvorbereitung

Vor dem Einsatz von Markierungsstoffen zur Lösung wasserwirtschaftlicher und wissenschaftlicher Fragestellungen sollten zunächst alle sonstigen Mittel ausgeschöpft werden, die eine Traceranwendung entbehrlich werden lassen, um unnötige Gewässerbelastungen zu vermeiden. Es ist daher zunächst eine umfassende Auswertung der hydrogeologischen Gegebenheiten sowie der natürlichen oder anthropogen beeinflussten physikalischen und chemischen Gewässereigenschaften im beabsichtigten Markierungsgebiet vorzunehmen. Insbesondere für Grundwasser lassen sich oftmals bereits nach einer sorgfältigen Prüfung der örtlichen hydrogeologischen Gegebenheiten unter Berücksichtigung der chemischen Beschaffenheit ausreichende Schlüsse auf die Herkunft und die Fließwege des Grundwassers oder z. B. eine anthropogene Beeinflussung ziehen. Erst wenn sich zeigt, dass die Lösung der Aufgaben anders nicht möglich ist, sollten Tracerversuche durchgeführt werden. Die Vorbereitungen und die Abwicklung sind mit großer Sorgfalt durchzuführen. Bereits vor Beginn des Versuchs muss eine detaillierte Planung zur Entnahme von Proben vorliegen. Dazu ist es notwendig, dass Ort und Zeit der Probenahme festgelegt sind und geeignete Behälter in ausreichender Zahl zur Verfügung stehen. Um Kontaminationen auszuschließen, sollten die mit der Probenahme betrauten Personen nicht mit der Markierungslösung in



Kontakt kommen und die Proben nicht mit evtl. farbstoffhaltigen Stiften beschriften. In Karstgesteinen können unerwartet rasche Reaktionen mit u. U. sichtbarer Farbstoffkonzentration bereits nach wenigen Stunden auftreten. Dies ist besonders problematisch, wenn Anlagen zur öffentlichen Trinkwasserversorgung betroffen sind. Zur Sicherstellung der Trinkwasserversorgung im Falle eventueller Beeinträchtigungen sind deshalb vorab geeignete Maßnahmen mit Betreibern von Wasserversorgungsanlagen abzusprechen.

Als Alternative zu Markierungsversuchen bieten sich in Einzelfällen auch mikrobiologische Untersuchungen an. Beispielsweise kann der Einfluss eines oberirdischen Gewässers auf das Grundwasser durch den Nachweis von Algen mit einer relativ einfach durchzuführenden Grundwasserbeprobung nachgewiesen werden.

1.2.1 Art und Einsatzmenge des Markierungsstoffes

Die Wahl des anzuwendenden Tracers hängt ab von der Fragestellung, den Nachweismöglichkeiten und den Erfahrungen der an der Planung eines Versuches beteiligten Personen. Im einzelnen sind das Umweltverhalten der Tracer, die Toxizität, ihr Zeitverhalten (Abbaubarkeit, Adsorptionsverhalten und Lichtempfindlichkeit) sowie die Nachweisempfindlichkeit zu berücksichtigen, aber auch die Preise für Anschaffung und Analysen der Stoffe, die vorhandene Grundbelastung sowie die Gehalte von eventuell im Gewässer vorhandenen störenden Substanzen. Die Menge des einzusetzenden Tracers ist im wesentlichen abhängig von der Ausdehnung des Untersuchungsgebietes und den apparativen Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenzen. Üblicherweise werden für Markierungszwecke die im folgenden noch näher beschriebenen Fluoreszenzfarbstoffe und Salze verwendet, die als noch angemessen umweltverträglich gelten können. Für besondere Fragestellungen werden radioaktive Tracer eingesetzt (z. B. Tritium ^3H , Chrom ^{51}Cr , Brom ^{82}Br) oder aktivierungsanalytisch bestimmbare Stoffe wie Brom und Indium. Bei Markierungsversuchen fanden auch Tenside (Schaumbildner), Geruchsstoffe, fluoreszierende Kügelchen (eingefärbte Kunststoffpartikel in Mikrometergröße), Bärlapp-Sporen, Bakterien (z. B. *Serratia marcescens* oder *Escherichia coli*) Verwendung. Die zuletzt genannten sowie auch weitere, hier nicht genannte Stoffe sollen nur in besonders zu begründenden Einzelfällen und dann in Abstimmung mit dem Bayer. Landesamt für Wasserwirtschaft verwendet werden. Erfahrungswerte über die Eigenschaften und den Gebrauch der verschiedenen Tracer sind u. a. bei KÄSS (1992) dokumentiert.

1.2.1.1 Fluoreszenzfarbstoffe

Fluoreszenzfarbstoffe sind die am häufigsten zur Gewässermarkierung eingesetzten Stoffe. Sie kommen natürlicherweise nicht in der Umwelt vor und lassen sich in sehr geringen Konzentrationen sicher und genau nachweisen. Damit verbunden sind vergleichsweise geringe Einsatzmengen. Die Wasserfärbung bleibt bei geringen und mittleren Konzentrationen für das bloße Auge unsichtbar. Nachteilig wirkt sich aus, dass einige dieser organischen Verbindungen an Gesteinen im Untergrund und an Schwebstoffen adsorbiert sowie chemisch, photolytisch und mikrobiell zersetzt werden können. Die am häufigsten verwendeten Stoffe Uranin und Eosin, aber auch Amidorhodamin G, Pyranin und Natriumnaphthionat sind in den üblicherweise eingesetzten Konzentrationen nach derzeitigem Wissensstand unschädlich für Mensch und Natur. Sie sind z. T. als Färbemittel für Kosmetika und Körperpflegemittel zugelassen und werden auch im me-



dizinischen Bereich für Untersuchungen sowie als Badezusätze eingesetzt. Nach neueren Untersuchungen ("Human- und ökotoxikologische Bewertung von Markierungsmitteln in Gewässern") des gleichnamigen Arbeitskreises beim UBA (in Grundwasser 2/97, S. 61-64, 1997) wird die Verwendung der Rhodamine B, WT und 6G wegen geno- und ökotoxischer Eigenschaften nicht mehr empfohlen. Sulforhodamin B wird humantoxikologisch als unbedenklich, ökotoxikologisch aber als bedenklich angesehen. Dieser Stoffe sollten im Normalfall nicht mehr eingesetzt werden.

Uranin (Natrium-Fluoreszein) wird seit über 100 Jahren erfolgreich als Wassermarkierungsmittel eingesetzt. Das Fluoreszein-Anion ist von allen bekannten Stoffen der am stärksten fluoreszierende. Konzentrierte Uraninlösungen sind dunkelrot und fluoreszieren nicht. Erst bei größeren Verdünnungen mit Wasser findet eine Dissoziation in Natriumkationen und Uraninanionen (= Fluoreszein) statt; letztere fluoreszieren und färben die wässrige Lösung gelbgrün bis grün.

Grenze der Sichtbarkeit des Uranins: etwa 10^{-5} g/l
(in Gewässern ohne Trübung)

Grenze der spektralfluorimetrischen Nachweisbarkeit (Uranin): etwa 10^{-9} g/l
(für nicht angereicherte Proben)

Die Sichtbarkeitsgrenzen der meisten anderen Fluoreszenzfarbstoffe liegen bei etwa 10^{-4} g/l.

Uranin zeigt kaum Neigung, sich an Gesteins- oder Mineralkornoberflächen (auch nicht an Tone) anzulagern (Sorption). Es ist deshalb gut geeignet, um unterirdische Fließwege des Wassers zu untersuchen. Da es lichtempfindlich ist und unter Tageslicht innerhalb weniger Tage zerfällt, kann es bei Markierungen von Oberflächenwässern nur bedingt eingesetzt werden. Proben müssen bis zur Analyse im Dunkeln aufbewahrt werden. Bei niedrigen pH-Werten nimmt es eine nicht-fluoreszierende und sorptive Form an, was bei Versuchen in saurem Milieu (z. B. Moorwässer) zu berücksichtigen ist; durch Anheben des pH-Wertes im Labor kann die Fluoreszenz wieder hergestellt werden. Ozon und Chlorverbindungen zur Wasserbehandlung in Trinkwassergewinnungsanlagen zerstören Uranin.

Der Name 'Uranin' wurde um 1885 wahrscheinlich in Anlehnung an die mit ähnlicher Farbe fluoreszierenden Uranyl-salze vergeben, in denen im Gegensatz zum Uranin Uran enthalten ist.

Eosin hat ähnliche, aber etwas weniger stark ausgeprägte Eigenschaften wie Uranin. Sollte die Eingabe verschiedener Farbstoffe in einem Untersuchungsgebiet notwendig sein, werden Eosin und Uranin gerne nebeneinander eingesetzt.

Die Vorteile der **Rhodamine** liegen in ihrer Lichtbeständigkeit, weshalb sie sich zur Markierung von Oberflächenwässern eignen. Rhodamin B hat stark sorptive Eigenschaften, so dass es für Porengrundwassermarkierungen i. a. ausscheidet. Bei seinen Abbauprodukten besteht neuerdings Verdacht auf krebserregende Wirkungen; es sollte deshalb wie auch Sulforhodamin B nicht mehr zum Einsatz kommen.



Tab. 1: Zur Wassermarkierung eingesetzte Fluoreszenzfarbstoffe

Name (Synonyme) chem. Formel	Colour Index (C.I.): Nummer, Name CAS-Nummer	Fluoreszenz- Maximum* Farbe	Wasserlöslichkeit	Spektralfluorime- trische Nachweis- grenzen**
Grün bis rot fluoreszierend				
Uranin (Natrium- Fluoreszein) (Sicomet) C ₂₀ H ₁₀ O ₅ Na ₂	45 350, Acid yellow 73 CAS: 518-47-8	512 nm gelb/gelbgrün	> 600 g/l	2 x 10 ⁻⁹ g/l
Eosin C ₂₀ H ₆ O ₅ Br ₄ Na ₂	45 380, Acid red 87 CAS: 17372-87-1	538 nm rot	gut	2,5 x 10 ⁻⁸ g/l
Rhodamin B *** C ₂₈ H ₃₁ N ₂ O ₃ Cl	45 170, Basic violet 10 CAS: 81-88-9	576 nm violett	gut	8 x 10 ⁻⁹ g/l
Sulforhodamin B *** (Amidorhodamin B) (Säurerhodamin) C ₂₇ H ₂₉ O ₇ N ₂ S ₂ Na	45 100, Acid red 52 CAS: 62796-29-6	583 nm rot	ca. 10 g/l	9 x 10 ⁻⁹ g/l
Amidorhodamin G (Sulforhodamin G) C ₂₅ H ₂₆ O ₇ N ₂ S ₂ Na	45 220, Acid red 50 CAS:	551 nm rot	gut	7 x 10 ⁻⁹ g/l
Blau bis grün fluoreszierend				
Pyranin C ₁₆ H ₇ O ₁₀ S ₃ Na ₃ C ₁₆ H ₈ O ₁₀ S ₃ Na ₂ C ₁₆ H ₉ O ₁₀ S ₃ Na	59 040, Solvent green 7 CAS: 6358-69-6	512 nm grün	178 g/l	5 x 10 ⁻⁸ g/l
Na-Naphthionat C ₁₀ H ₈ O ₃ NSNa	schwach blau-violett CAS: 130-13-2	430 nm violett	240 g/l	8 x 10 ⁻⁸ g/l

(* Fluoreszenzmaxima sowie das gesamte Fluoreszenzverhalten können je nach Farbstoff-Hersteller und Analysengerätetyp um einige nm schwanken)

(** Nachweisgrenzen in Leitungswasser nach REICHERT & HÖTZL 1990 in KÄSS 1992)

(*** sollte nur noch in Ausnahmefällen verwendet werden)



Pyranin eignet sich auch zu Markierungsversuchen im sauren Untergrund.

Bei **Natrium-Naphthionat** sind Konzentrationen bis zu 1 g/l mit dem Auge nicht zu erkennen. Dies kann bei Versuchen in der Nähe von Trinkwasserfassungen von Vorteil sein. Im Vergleich zum Uranin muss allerdings eine weitaus höhere Menge eingesetzt werden.

Abgesehen von den spezifischen Eignungen der einzelnen Stoffe, nutzt man die Vielfalt hauptsächlich, um mehrere Farbstoffe gleichzeitig einsetzen zu können. Man kann bei einer Grundwassermarkierung verschiedene Stoffe an unterschiedlichen Stellen in den Untergrund eingeben. Dadurch, dass man die Stoffe nebeneinander in der gleichen Probe bestimmen kann, läßt sich der Erkenntnisgewinn bei gleichbleibendem Probenahme- und Analysenaufwand erheblich steigern. Bei der Auswahl der einzusetzenden Tracer ist allerdings zu berücksichtigen, dass bei der spektralfluorimetrischen Analyse Überlagerungen der Spektren auftreten und eine Bestimmung der einzelnen Tracer erschweren können. In häufig untersuchten Bereichen kann man durch Verwendung eines neuen Farbstoffes Resten früher verwendeter Markierungsstoffe ausweichen. In jedem Fall empfiehlt sich in der Vorbereitungsphase eines Markierungsversuches die Durchführung von Nullmessungen, um eventuell vorhandene Grundbelastungen (aus früheren Markierungen oder aus Einleitungen häuslicher Abwässer) fest zu stellen.

Vor Versuchsdurchführung ist unter Berücksichtigung der hydrologischen bzw. hydrogeologischen Verhältnisse eine Abschätzung der einzubringenden Farbstoffmengen vorzunehmen mit dem Ziel, die zwingend notwendige Mindesteinsatzmenge zu ermitteln und dabei unnötige Belastungen von Grund- oder Oberflächenwässern zu vermeiden. Erfahrungsgemäß genügen in Porengrundwasserleitern einige 10 bis einige 100 Gramm Farbstoff; im Karst können einige wenige kg notwendig werden. Einsatzmengen über 5 kg bzw. wiederholte Eingaben eines Tracers an demselben Versuchsort sind besonders zu begründen.

Es wird empfohlen, Farbstoffkonzentrationen von $< 10 \mu\text{g/l}$ ($< 1 \times 10^{-5} \text{ g/l}$) im zu untersuchenden Gewässer einzuhalten, da bei dieser Konzentration unter normalen Bedingungen eine Gewässergefährdung auszuschließen ist, aber dennoch die Nachweisgrenzen für Fluoreszenzmessungen (10^{-7} bis 10^{-9} g/l) um einige Größenordnungen überschritten werden. Im Trinkwasser darf die Sichtbarkeitsschwelle färbender Markierungsmittel nicht erreicht werden.

1.2.1.2 Salze

Bei Salzen steht den Vorteilen der einfachen Nachweisbarkeit (oft genügt ein Leitfähigkeitsmessgerät) und des z. T. geringen Sorptionsverhaltens die benötigte große Einsatzmenge nachteilig gegenüber. Hohe Nachweisgrenzen sowie deutliche bzw. auch schwankende Vorbelastungen der Gewässer bedingen entsprechend hohe Tracereingaben. Salze sollten deshalb nur in besonderen Fällen zu Markierungszwecken eingesetzt werden. Werden große Mengen in ein Gewässer eingebracht, ist zu beachten, dass sich die Fließvorgänge durch die erhöhte Wasserdichte verändern können (z. B. Absinken der Salzlösung).

Als Markierungsstoffe werden in der Regel Chloride, insbesondere in Form des Natrium- oder Kaliumsalzes, seltener Bromide eingesetzt, wobei im Grundwasser eine Eingabemenge von 50 bis 100 kg Salz je Versuchsort nicht überschritten werden sollte. In besonderen Einzelfällen, die



entsprechend zu begründen sind, können nach Prüfung der Umweltauswirkungen für Chloride u. U. auch höhere Einsatzmengen zugelassen werden.

Tab. 2: Zur Wassermarkierung eingesetzte Salze

Name (Synonyme)	Chemische Formel	Gehalte in Grundwässern ohne Besonderheiten	Löslichkeit (10 °C)
Natriumchlorid (Steinsalz, Kochsalz, Speisesalz, Viehsalz)	NaCl	1 - 40 mg/l je Ion Na ⁺ , Cl ⁻	357 g/l
Kaliumchlorid (Kalisalz, Kalidüngesalz)	KCl	0,2 - 8 mg/l K ⁺	313 g/l
Lithiumchlorid	LiCl	0,3 - 15 µg/l Li ⁺	832 g/l (20°C)
Natriumbromid	NaBr	10 - 200 µg/l Br ⁻	850 g/l
Borax	Na ₂ B ₄ O ₇ x 10 H ₂ O	10 - 150 µg/l Borsäure HBO ₂	16 g/l

Die Analyse erfolgt durch Bestimmung der einzelnen Ionen oder durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit. Zur Vorbereitung eines Salzungsversuches sind die Vorbelastungen der zu untersuchenden Gewässer und die Schwankungsbreiten der Vorbelastungen (z. B. infolge Streusalzanwendungen) zu ermitteln, damit durch die richtige Wahl der Einsatzmenge eine sichere Markierungswirkung erzielt werden kann.

Bei Grundwassermarkierungen ist grundsätzlich davon auszugehen, dass bei großen unterirdischen Einzugsgebieten und/oder großem Grundwasserdargebot die Verwendung von Salzen zur Markierung ungeeignet ist. Derartige Markierungsversuche mit Salzen als Tracer sollten nicht genehmigt werden, da in diesen Fällen große Stoffmengen zur Anwendung kommen müssten, die eine erhebliche punktförmige Belastung im Grundwasser verursachen würden. Auch bei hohen geogenen Vorbelastungen ist aufgrund der erforderlichen großen Einsatzmenge zu prüfen, ob nicht ein anderer Markierungsstoff vorzuziehen ist.

Die Versuchsdurchführung ist, insbesondere in Schutzgebieten bzw. Einzugsgebieten von Trinkwassergewinnungsanlagen, so zu gestalten, dass grundsätzlich die folgenden Konzentrationen unter Einbeziehung der Vorbelastung des Gewässers nicht überschritten werden:

[Cl⁻] = 250 mg/l, [Na⁺] = 150 mg/l, [K⁺] = 12 mg/l und [Br⁻] = 25 mg/l. In jedem Fall ist die Einhaltung der Konzentrationen im Trinkwasser durch entsprechende Messungen zu belegen. Gegebenenfalls sind Überbrückungsmaßnahmen vorzusehen wie Befüllen von Hochbehältern zur Vorratshaltung, Abkoppeln der betroffenen Brunnen von der Trinkwasserversorgung etc.

Im Einzugsbereich von Trinkwassergewinnungsanlagen ist auf den Einsatz von Bromiden als Markierungsstoff zu verzichten, da aus Bromiden durch Reaktionen mit Oxidationsmitteln toxische halogenorganische Verbindungen entstehen können. Bei der Markierung von oberirdischen Gewässern ist von einer Salzung abzuraten, da insbesondere Forellen auf Elektrolyte sehr empfindlich reagieren.



1.2.1.3 Weitere Markierungsstoffe

Wird der Einsatz von anderen Markierungsstoffen erwogen (z. B. Sporen oder fluoreszierende Kügelchen), wird eine vorherige Rücksprache mit dem Bayer. Landesamt für Wasserwirtschaft empfohlen.

Der Einsatz radioaktiver Markierungsstoffe bedarf neben einer wasserrechtlichen auch einer strahlenschutzrechtlichen Erlaubnis sowie besonderer Transportgenehmigungen. Insbesondere im Hinblick auf die Auswahl der Radionuklide, die als Tracer eingesetzt werden können, sowie zum Umgang mit radioaktiven Stoffen sind besondere Fachkenntnisse und Ausstattungen nötig, so dass der Einsatz dieser Stoffe speziellen Institutionen vorbehalten bleibt (vgl. Kap. 1.1).

Amtlicher Sachverständiger bei Markierungsversuchen mit radioaktiven Stoffen ist das Bayer. Landesamt für Umweltschutz (Bürgermeister-Ulrich-Str. 160, 86879 Augsburg).

1.2.2 Einsatz von Markierungsstoffen in oberirdischen Gewässern (Untersuchungen von Verdünnungen, Vermischungen, Fließzeiten, Stofftransportzeiten, Abflüssen)

Vor jedem Markierungsversuch muss eine gründliche Begehung der für die Untersuchung vorgesehenen Strecke stattgefunden haben. Sie soll dazu dienen, geeignete Orte für die Tracereingabe (repräsentative Erfassung des gesamten Querschnitts) und für die Verfolgung des Tracers (Mess- bzw. Probenahmestellen) zu erkunden. Die Fließgeschwindigkeit des Gewässers muss vorab möglichst genau abgeschätzt werden, um die passenden Probenahmezeiten festlegen zu können. Ferner müssen die besonderen Verhältnisse der Fließstrecke vor Ort erhoben werden: seitliche Zuflüsse, Stauhaltungen, tiefe Gerinne (bewirken möglicherweise eine zu berücksichtigende Verdünnung des Tracers), Flachwasserzonen (beeinflussen ggf. die Auswahl des Farbstoffs wegen starker und langer Sonneneinstrahlung), Änderungen des Fließverhaltens (erfordern möglicherweise eine Aufteilung in mehrere Versuchsstrecken). Zudem müssen die aus gewässerkundlichen Unterlagen verfügbaren Daten zum Abfluss und zu den chemischen und physikalischen Parametern sowie die Darstellungen auf topographischen Karten bzw. Flurkarten zusammengestellt werden.

Bei der Festlegung der Tracermenge ist davon auszugehen, dass bei Farbstoffen lediglich unmittelbar am Eingabeort visuell eine Färbung auftreten sollte und an der entlegendsten Untersuchungsstelle ein mit der höchsten Empfindlichkeitsstufe der Messeinrichtungen eben noch deutliches Ergebnis zum Nachweis ausreicht. Unter Umständen kann durch mehrere kleinere Farbstoffeingaben und die Wahl kürzerer Untersuchungsstrecken die Menge an Markierungsmitteln kleiner gehalten werden, als dies bei Verfolgung des Tracers über eine lange Entfernung notwendig wäre. Wegen möglicher ökologischer Schädigungen sind Versuche mit Salzen in natürlichen Fließgewässern kritisch zu beurteilen. Unterlagen, aus denen die Festlegung von Art und Menge des gewählten Markierungsstoffes hervorgeht, sind bei der Antragstellung der genehmigenden Behörde vorzulegen.

Abflussmessungen in oberirdischen Gewässern mit Farbtracern bzw. Salzen sollen nur dann genehmigt werden, wenn andere Messverfahren (z. B. der Einsatz eines Messflügels oder eines Messwehres) nicht möglich sind.



1.2.3 Einsatz von Markierungsstoffen im Grundwasser (Untersuchungen von Fließzeiten, Stofftransportzeiten, Durchlässigkeiten, Fließrichtungen)

Als Versuchsvorbereitung sind alle über das zu untersuchende Gebiet bekannten wasserwirtschaftlichen Daten zu erheben und die geologischen, hydrogeologischen, hydrologischen und wasserchemischen Verhältnisse umfassend zu untersuchen. Dazu gehören Grundwasserstände, vermutete Grundwasser-Fließrichtungen und -geschwindigkeiten, Vorflutverhältnisse, vorhandene Grundwassermessstellen, Brunnen und sonstige Grundwassernutzungen, Beschaffenheit des Grundwasserleiters (Durchlässigkeit, Porosität, Klüfte, Sorptionsverhalten etc.), Beschaffenheit des Grundwassers (einschließlich eventueller Schwankungen z. B. von Temperatur, Leitfähigkeit oder bestimmten Stoffkonzentrationen) sowie im Grundwasser vorhandene Stoffe, die zu Störungen beim Tracernachweis führen können. Insbesondere ist die Grundbelastung derjenigen Markierungsstoffe zu bestimmen, die beim Markierungsversuch eingesetzt werden sollen (Nullmessung).

Erst mit diesen Kenntnissen ist es möglich, über Art und Menge des einzusetzenden Tracers zu entscheiden und die Eingabe- und Kontrollstellen festzulegen. Die zusammengefassten Erhebungen, Untersuchungen und Überlegungen zum geplanten Versuchsablauf sind mit den Antragsunterlagen bei der genehmigenden Stelle einzureichen. Um Verschleppungen des Tracers oder Fehlinterpretationen vorzubeugen, sollte bei der Benutzung von vorhandenen Brunnen oder Grundwassermessstellen deren Nutzung (Pumpzeiten, Pumpraten, Absenkungen des Grundwasserspiegels) bekannt sein. Auch sollte, je nach Art der Verfolgung des Experiments, wahlweise die Gewinnung von Einzelproben oder die kontinuierliche Entnahme von Wasser anhand der Gegebenheiten erwogen werden (z. B. Zugänglichkeit, Durchmesser des Beobachtungsrohres, Stromanschlüsse, Probenahmegeräte, Verfügbarkeit von Probenahmepersonal).

1.2.4 Einsatz von Markierungsstoffen bei der Abwasserentsorgung (unterirdische Fließwege, Lecksuche, Abflussmessungen in Kanälen)

Die Überprüfung von Abwasserversickerungen z. B. in Dolinen, aber auch aus Kanälen, Kleinkläar- und sonstigen Abwasseranlagen hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf Trinkwassergewinnungen ist ein häufig auftretendes Problem, das ggf. mittels Tracerversuchen geklärt werden kann.

Nachdem meist ein Eintrag in das Grundwasser überprüft werden soll, sind diese Versuche besonders sorgfältig vorzubereiten, da eine Wiederholung wegen der oft langen Aufenthaltsdauer des Farbstoffs im Grundwasser nicht möglich ist. Besonderes Augenmerk sollte daher auf nahegelegene Störfaktoren (z. B. Grundwasserentnahmen, Erdaufschlüsse, Dränanlagen) gelegt werden, weil es dadurch zu Verfälschungen der Versuchsergebnisse kommen kann.

Abflussmessungen in Kanälen stellen Spezialfälle dar, auf die hier im einzelnen nicht eingegangen wird. Beraten können die Wasserwirtschaftsämter und das LfW.



1.3 Versuchsdurchführung

1.3.1 Eingabe eines Markierungsstoffes in das Grundwasser oder in oberirdische Gewässer

Die Markierungsstoffe sind in der Regel bereits in einer für die Einspeisung geeigneten, vorbereiteten Form in das Untersuchungsgebiet zu transportieren und dort in das oberirdische Gewässer bzw. in das Grundwasser einzubringen. Aufgrund ihrer großen Färbekraft muss z. B. von den meist pulverförmigen Fluoreszenzfarbstoffen bereits im Labor und fern vom Probenahme- und Untersuchungsgerät eine hochkonzentrierte Stammlösung vorbereitet werden. Das Ansetzen der Stammlösung, der Transport zur Eingabestelle und die Farbstoffeingabe in die Gewässer sollten nicht von Personen durchgeführt werden, die später mit der Probenahme oder Messung befasst sind. Auf diese Weise lassen sich Verschleppungen von Farbe in die Messproben und damit Verfälschungen von Ergebnissen vermeiden. Dies gilt ebenso für andere Markierungsmittel, insbesondere für solche, bei denen der Nachweis eines einzigen Partikels schon zu einem positiven Ergebnis führen kann (z. B. fluoreszierende Kügelchen, Bakterien).

Die **Einspeisung** in die Gewässer kann zeitlich punktuell oder kontinuierlich über einen gewissen Zeitraum erfolgen. Am einfachsten ist die direkte Eingabe in ein fließendes Gewässer; hier kann sich eine rasche Verdünnung des Tracers durch die Dispersionsvorgänge im Wasser ergeben. Bei der Eingabe in Brunnen sollte ein bloßes Einschütten des Markierungsmittels vermieden werden; besser ist die vorsichtige Eingabe in die im Brunnen stehende Wassersäule über einen Schlauch oder ein Rohr. Wenn bei der Einspeisung in das Grundwasser die ungesättigte Zone überwunden werden muss, ist eine **Vor- und Nachspülung** unumgänglich. Vor- und Nachspülmengen sollten etwa gleich groß sein. Zuerst muss die Versickerungsbahn in der Tiefe bewässert und freigespült werden. Erst wenn das Vorspülwasser schätzungsweise das Grundwasser erreicht hat, sollte die Markierungsmittelleingabe erfolgen und mit der Nachspülung begonnen werden. Für die Bereitstellung ausreichender Spülwassermengen muss gesorgt werden (z. B. durch die örtlichen Feuerwehren), ebenso für ausreichend große Gefäße und Rührgeräte bei der Auflösung und Einspeisung großer Salzmengen. Um Fluoreszenzfarbstoffe nicht zu zerstören, darf kein chlorbehandeltes (Trink-)Wasser zur Vor- und Nachspülung verwendet werden. Ist anzunehmen, dass Trinkwassergewinnungsanlagen von dem Markierungsversuch betroffen werden können, so ist zur Vor- und Nachspülung ausschließlich Wasser in Trinkwasserqualität zu benutzen.

1.3.2 Verfolgung des Markierungsstoffes

Um hohe Tracereingaben zu vermeiden, sind stets solche Verfahren anzuwenden, die eine dem Stand der Technik entsprechende, hohe Empfindlichkeit besitzen. Bei den Fluoreszenzfarbstoffen z. B. gilt dies für die Messung mittels Fluoreszenzspektrometrie. Eine rein visuelle Verfolgung von Fluoreszenzfarbstoffen ist grundsätzlich unzulässig.

Jeder der eingesetzten Tracer ist in der Regel quantitativ zu verfolgen.

Dies kann kontinuierlich durch

- Messung der Konzentrationen in Durchflussküvetten für Farbtracer im Fluoreszenz- bzw. bei Salzen im Leitfähigkeitsmessgerät

oder diskontinuierlich durch



Probenahme und

- direkte Messung der einzelnen Proben mittels Messgerät am Versuchsort oder
- Messung der Proben im Labor

erfolgen

Für die Probenahmen kommen Einzelproben durch Probenehmer bzw. automatische Probenahmegeräte oder die Gewinnung zeitlich akkumulierter Proben in Aktivkohlebeuteln oder Sporenetzen in Frage. Da einzelne Fluoreszenzfarbstoffe unter Lichteinfluss zerfallen, müssen diese Proben im Dunkeln (Kühltasche, Karton, lichtundurchlässige Behälter o. ä.) bis zur Analyse aufbewahrt werden.

Um bei Markierungen des Grundwassers ein Versuchsergebnis umfassend beurteilen zu können, sollten möglichst alle wichtigen Austrittsstellen des Grundwassers im Umkreis der Eingabestelle beprobt werden.

1.4 Versuchsauswertung

Im Rahmen der Auswertung muss immer eine vollständige Dokumentation erstellt werden, die es erlaubt, den gesamten Versuch nachvollziehen zu können. Dies muss auch deshalb geschehen, damit zu späteren Zeiten im Zusammenhang mit eventuell anderen Fragestellungen eine Auswertung noch möglich ist bzw. eine Beurteilung der Vergleichbarkeit mit neueren Versuchen gewährleistet werden kann. Derartige Dokumentationen sind neben dem unmittelbaren Nutzen für die Durchführenden von Markierungen und deren Auftraggeber auch wichtig zur Erarbeitung zusammenfassender Darstellungen. Veröffentlichte Zusammenfassungen erweitern das Wissen um die Fließvorgänge des Grund- und Oberflächenwassers zum Nutzen aller und erleichtern damit auch die künftigen Planungen von Markierungsversuchen. Entscheidend für zutreffende Auswertungen sind präzise Ortsbeschreibungen aller Eingabe- und Probenahmestellen, am besten durch reproduzierbare Beschreibungen auf der Grundlage der TK 25 sowie durch zuverlässig bestimmte Rechts- und Hochwerte und die Angabe aller wichtigen Bedingungen bei der Tracer-eingabe und der Probenahme.

Bezüglich der Auswertung von Markierungsversuchen wird auf die im Anhang A aufgeführte Literatur hingewiesen. Diese beinhaltet neben grundlegenden Beiträgen zur Tracerhydrologie auch Beschreibungen über die Durchführung und Bewertung von speziellen Markierungsversuchen.

2 Wasserrechtlicher Tatbestand

2.1 Markierungsversuche im Grundwasser und in oberirdischen Gewässern

Das Einleiten von Wassermarkierungsstoffen in oberirdische Gewässer oder in das Grundwasser stellt eine Gewässerbenutzung nach § 3 Abs. 1 Nr. 4 bzw. Nr. 5 WHG dar, die nach § 2 Abs. 1 WHG einer wasserrechtlichen Erlaubnis bedarf. Vor der Durchführung eines Markierungsversuches ist dementsprechend der wasserrechtlich zuständigen Kreisverwaltungsbehörde bzw. kreisfreien Stadt ein wasserrechtlicher Antrag vorzulegen. Markierungsversuche, die im Rahmen der



technischen Gewässeraufsicht (d. h. von den Wasserwirtschaftsämtern selbst) durchgeführt werden, bedürfen keiner Erlaubnis oder Genehmigung, soweit sie nicht geeignet sind, schädliche Veränderungen herbeizuführen (s. Art. 71 Abs. 4 BayWG). Eine erlaubnisfreie Benutzung nach § 17a WHG liegt ebenfalls vor bei Übungen und Erprobungen für Zwecke der Verteidigung sowie zur Abwehr von Gefahren für die öffentliche Sicherheit und Ordnung.

Das Einbringen von Markierungsstoffen in Gewässer oder Arbeiten im Zusammenhang mit dem Einbringen können gegen Verbotsbestimmungen von Wasserschutzgebietsverordnungen verstoßen. Ob ein Einbringen innerhalb von Wasserschutzgebieten zugelassen werden kann, muss im Einzelfall von der für das Wasserschutzgebiet zuständigen Wasserrechtsbehörde unter Einschaltung der amtlichen Sachverständigen (zuständiges Wasserwirtschaftsamt; Abteilung Gesundheitswesen bei der zuständigen Kreisverwaltungsbehörde) besonders geprüft und entschieden werden. Dies gilt auch für Trinkwasserfassungen ohne Schutzgebiet.

2.2 Markierungsversuche in Entwässerungsnetzen und Kläranlagen

Ist bei Markierungsversuchen zur Lecksuche in Kanalnetzen davon auszugehen, dass der Tracer in das Grundwasser gelangt, ist diese Untersuchung zunächst im Sinne des § 3 Abs. 1 Nr. 5 WHG als erlaubnispflichtige Gewässerbenutzung anzusehen. Vor der Durchführung des Markierungsversuches ist dementsprechend ebenfalls die Kreisverwaltungsbehörde einzuschalten. Unabhängig davon ist beim Einleiten eines Tracers in eine öffentliche Entwässerungsanlage die Zustimmung der Kommune im Rahmen der Entwässerungssatzung einzuholen.

2.3 Zuständige Behörde

Für die wasserrechtliche Erlaubnis für Markierungsversuche in Gewässern ist nach Art. 75 Abs. 1 BayWG die Kreisverwaltungsbehörde zuständig. In Zweifelsfällen (z. B. bei großräumigen Untersuchungen) bestimmen die Regierungen bzw. das Bayer. Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen die zuständige Behörde (Art. 3 Abs. 2 BayVwVfG).

3 Wasserrechtlicher Vollzug

3.1 Antragstellung

Ein Antrag auf wasserrechtliche Erlaubnis soll in Anlehnung an die Verordnung über Pläne und Beilagen in wasserrechtlichen Verfahren (WPBV) mindestens folgendes enthalten:

- Antragsteller; für den Versuch verantwortliche Person / Institution / Büro;
- Auftraggeber, Anlass;
- Zielsetzung des geplanten Markierungsversuches;
- Ort des Versuchs mit Übersichts- und evtl. Detaillageplan;
- vorgesehener Zeitpunkt für die Versuchsdurchführung;
- Art und Menge der vorgesehenen Markierungsmittel, Nachweisverfahren;



- vorgesehene Eingabe- und Probenahmestellen;
- Erläuterungsbericht mit Begründung und Darstellung der geplanten Durchführung des Versuchs;
- Auswirkungen des Markierungsversuches auf Gewässer und bestehende Gewässernutzungen.
- Bei Grundwassermarkierungsversuchen: Angaben über die geologische, hydrogeologische, hydrologische und wasserchemische Situation des Untersuchungsgebietes sowie die daraus gezogenen Schlussfolgerungen im Hinblick auf Art und Menge des einzusetzenden Tracers, die Messtechnik der Tracerverfolgung (z. B. auch Nachweisgrenzen) und die Eingabe- und Probenahmeorte; ggf. hydrogeologischer Profilschnitt.
- Bei Versuchen in oberirdischen Gewässern: Angaben zur hydrologischen Situation im Hinblick auf die Wahl des Tracers und die Festlegung der Tracermenge.

Die vollständigen Anträge sind in der Regel mindestens 6 bis 8 Wochen vor der geplanten Versuchsdurchführung bei der jeweils für den Eingabeort des Tracers zuständigen Kreisverwaltungsbehörde in 4facher Ausfertigung einzureichen.

3.2 Gutachtensmuster

In Anlage 1 ist ein Gutachtensmuster angefügt, das die amtliche Begutachtung bei Anträgen im wasserrechtlichen Verfahren erleichtern soll. Dieses Muster ist nur auf den Einsatz von Fluoreszenzfarbstoffen und Salzen als Tracer anwendbar, nicht dagegen auf die Verwendung radioaktiver Markierungsstoffe (zuständig ist hier das Bayer. Landesamt für Umweltschutz).

Vom amtlichen Sachverständigen (in der Regel dem zuständigen Wasserwirtschaftsamt) ist jeweils auch zu prüfen, ob Grundwassermessstellen, die im Rahmen von Markierungsversuchen errichtet werden, erhalten bleiben oder aufgelassen werden müssen. Bei einer Auflassung der Grundwassermessstellen ist die Verfüllung anhand eines vorzulegenden Verfüllungsplanes wasserrechtlich zu begutachten.

Einen Abdruck des amtlichen Gutachtens erhält auch das LfW (Nr. 77.4.6.3 VwVBayWG).

3.3 Anzeige (Beginn des Markierungsversuches)

Mindestens 2 Wochen vor Versuchsbeginn sind die zuständigen Behörden (KVB, WWA, LfW) sowie die betroffenen Gemeinden und Polizeidienststellen vom bevorstehenden Markierungsversuch schriftlich in Kenntnis zu setzen. Gegebenenfalls sind auch Wasserversorgungsunternehmen sowie evtl. die Fischereifachberater bei den Regierungen oder andere unmittelbar Betroffene zu informieren.

Die Anzeige sollte enthalten:

- Bezug auf Antrag und Erlaubnis;
- für die Durchführung des Versuches verantwortliche Person / Institution / Büro;
- Eingabeort (genaue Ortsangabe und Beschreibung der Eingabestelle, Landkreis, Gemeinde);



- Markierungsmittel (Art und Menge);
- Eingabedatum und -zeit.

3.4 Dokumentation

Etwa 3 Monate nach Vorliegen aller Untersuchungsergebnisse ist dem zuständigen Wasserwirtschaftsamt (WWA) sowie dem Bayer. Landesamt für Wasserwirtschaft in München (LfW) jeweils eine Zusammenfassung über den Versuchsaufbau, den Versuchsablauf und die Versuchsergebnisse vorzulegen. Sofern keine urheberrechtlichen Belange entgegenstehen, kann eine Ausfertigung des entsprechenden Schlussberichtes für den Auftraggeber diese Zusammenfassung ersetzen. Zusätzlich ist dem LfW das Formblatt „Grundwasser“ bzw. das Formblatt "Oberirdische Gewässer" für die Fachdatei 'Gewässermarkierungen in Bayern' (Anlage 2 und 3) vollständig ausgefüllt zu übersenden.

In der Zusammenfassung (für Markierungsversuche im Grundwasser) müssen grundsätzlich folgende Angaben enthalten sein:

- Projekt, Anlass;
- Auftraggeber, durchführende Person / Institution / Büro;
- Ziel des Markierungsversuches;
- Markierungsmittel (Art und Menge);
- Eingabedatum und -zeit;
- Eingabeort (genaue Angabe, Beschreibung der Eingabestelle auf der Grundlage der TK 25; Rechts- und Hochwert; Landkreis, Gemeinde);
- Eingabesituation (Geologie, Hydrogeologie, Flurabstand, Versickerungsvermögen, Freileigungsarbeiten (Schürfe o.ä.));
- Ablauf der Eingabe, Versickerungsverhalten;
- Spülwasser (Vorspülen, Einspülen, Nachspülen);
- Probenahmestellen (genaue Angaben und Beschreibungen aller Beobachtungsstellen auf der Grundlage der TK 25 sowie durch Rechts- und Hochwerte; hydrogeologische Situationen, Schüttungsverhalten bei Quellen, Abflüsse bei Bächen);
- Probenahmerhythmus, Analysenmethoden;
- Grundbelastung der beteiligten Gewässer (Nullmessungen);
- Nachweise (Orte, Zeiten, Stoffe, Konzentrationen, Verläufe, Stoffausträge);
- Interpretationen (Fließgeschwindigkeiten, Fließrichtungen, Einzugsgebiete);
- Lageplan.



Entsprechendes gilt - unter Anpassungen - für die Zusammenfassungen von Markierungen in oberirdischen Gewässern.

Die erhaltenen Daten werden vom Bayer. Landesamt für Wasserwirtschaft in ein Archiv der Grund- und Oberflächenwassermarkierungen in Bayern eingebracht. Dieses Archiv steht einschlägig tätigen Fachleuten auf Anfrage zur Verfügung.

Bearbeiter: Dr. Schwarz, Dr. Friedmann, Schmederer, Dr. Zahn

Hinweis: Dieses Merkblatt ersetzt das Merkblatt Nr. 3.10-1 vom 19.04.1993

4 Literaturangaben

DVWK (Hrsg.) (1988, 1991, 1994): Markierung von Grundwasser und oberirdischen Gewässern - Planung, Durchführung und Auswertung.- Beiträge zum 8. Fortbildungslehrgang Grundwasser, München-Neuherberg 1988, Beiträge zum 9. Fortbildungslehrgang Grundwasser, Paderborn 1991 und Beiträge zum 12. Fortbildungslehrgang Grundwasser, Dresden 1994; Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V. (DVWK), Bonn

HÖTZL, H & WERNER, A (Hrsg.) (1992): Tracer Hydrology.- Proc. 6th Int. Symp. Water Tracing, Karlsruhe, 21.-26. Sept. 1992, Balkema (Rotterdam)

KÄSS, Werner (1992): Geohydrologische Markierungstechnik.- Lehrbuch der Hydrogeologie Bd. 9, 528 S.; Gebr. Borntraeger (Berlin Stuttgart)

MOSER, H. & RAUERT, W.: Isotopenmethoden in der Hydrologie.- Lehrbuch der Hydrogeologie Bd. 8, 400 S.; Gebr. Borntraeger (Berlin Stuttgart)

