

Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit

– Pflanzenschutzmittel –

Herausgeber: Bund/Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)
Bearbeiter: LAWA-Unterausschuss „Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit - Pflanzenschutzmittel“

20. Mai 2010

Herausgegeben von der Bund/Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)
Ministerium...

...
...

© ..., im ... 2010

Nachdruck und Vervielfältigung, auch auszugsweise, ist nur mit Genehmigung des Herausgebers gestattet

Die vorliegende Veröffentlichung ist zu beziehen bei der

Kulturbuch-Verlag GmbH
Postfach 47 04 49, 12313 Berlin
Telefon: 030 661-8484; Fax: 030 661-7828
E-Mail: kbvinfo@kulturbuch-verlag.de

Der Preis beträgt ..., € zzgl. Porto und Verpackung

ISBN: 978-3-88961-???-?

Mitglieder des LAWA-Unterausschusses „Bericht zum Grundwasser - Pflanzenschutzmittel“

Dipl.-Ing. Eike Barthel
Landesbetrieb für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft Sachsen-Anhalt

Dr. Georg Berthold
Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie

Dr. Wolfgang Feuerstein
Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg

Dr. Ulrich Hauschild
Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie

Dipl.-Ing. Anouchka Jankowski
Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz

Dipl.-Hydrol. Karin Kuhn
Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie

Dipl.-Biol. Jörg Kunze
Landesumweltamt Brandenburg

Dipl.-Chem. Gabriele Lemke
Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern

Dipl.-Ing. Georg Straus
Bayrisches Landesamt für Umwelt

Dr. Rüdiger Wolter
Umweltbundesamt

Dipl.-Geol. Wolfgang Wolters (Obmann)
Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume des Landes Schleswig-Holstein

Inhaltsverzeichnis

	Seite
<i>Kurzfassung</i>	7
1 Einführung	9
2 Datengrundlage	10
3 Pflanzenschutzmittel im Grundwasser – Die Gesamtsituation	11
3.1 Allgemeines.....	11
3.2 Berichtszeitraum 2001 bis 2005.....	11
3.3 Berichtszeitraum 2006 bis 2008.....	12
3.4 Bewertung	13
4 Wirkstoffbezogene Auswertung	15
5 Nicht relevante Metaboliten von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen	19
6 Tendenzen für die Gesamtbelastung des Grundwassers mit Pflanzenschutzmitteln	23
7 Tendenzen für die Belastung des Grundwassers mit ausgewählten PSM-Einzelsubstanzen	24
7.1 Methodik.....	24
7.2 Atrazin und Desethylatrazin	25
7.3 Diuron.....	27
7.4 Bentazon	28
7.5 Mecoprop	29
8 Schlussfolgerungen	30
9 Literatur	32

Kurzfassung

Nach 1997 und 2004 erscheint zum dritten Mal ein „Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel“ der LAWA. Der vorliegende Bericht gibt einen Überblick über die Belastung des Grundwassers in der Bundesrepublik Deutschland mit Pflanzenschutzmitteln (PSM) im Zeitraum 2001 bis 2008, aufgeteilt in die beiden Betrachtungszeiträume 2001 bis 2005 sowie 2006 bis 2008.

Um die Ergebnisse mit den beiden ersten Berichten (Betrachtungszeiträume 1990 bis 1995 und 1996 bis 2000) vergleichen zu können, wurde eine entsprechende Auswertemethodik angewendet. Für einige ausgewählte Wirkstoffe bzw. Metaboliten wurden genauere Tendenzbetrachtungen durchgeführt. Erstmals werden in einem separaten Kapitel auch Auswertungen zu „nicht relevanten Metaboliten“ von PSM dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen gegenüber den früheren Erhebungen eine Verbesserung der Gesamtsituation. Im Zeitraum 2001 bis 2005 wurden bei 78,6 % der Messstellen keine Wirkstoffe oder Metaboliten nachgewiesen. Für 5,3 % aller Messstellen ergab sich ein Nachweis von mindestens einer Einzelsubstanz, deren Konzentration über der Qualitätsnorm der Grundwasserrichtlinie von 0,1 µg/l lag. Die Ergebnisse für den Zeitraum 2006 bis 2008 ergeben eine Verschiebung zugunsten der niedrigen Konzentrationsklassen: Bei 82,6 % der Messstellen konnten keine Wirkstoffe oder Metaboliten nachgewiesen werden. Im Konzentrationsbereich über 0,1 µg/l lagen 4,6 % aller Messstellen.

In dem im ersten LAWA-PSM-Bericht betrachteten Zeitraum 1990 bis 1995 wiesen noch 9,7 % der Messstellen Konzentrationen über 0,1 µg/l auf. Die Belastung des Grundwassers mit PSM hat somit sukzessive von Berichtszeitraum zu Berichtszeitraum abgenommen. Diese Verbesserung ist maßgeblich auf den Rückgang der positiven Befunde vom nicht mehr zugelassenen Wirkstoff Atrazin und dessen Metaboliten Desethylatrazin zurückzuführen.

Diese beiden Stoffe weisen bei der wirkstoffbezogenen Auswertung im Vergleich zu anderen PSM-Einzelsubstanzen immer noch die absolut größte Fundhäufigkeit auf, wenn-

gleich sich die absolute und relative Fundhäufigkeit zwischenzeitlich deutlich vermindert hat. Auch die ebenfalls nicht mehr zugelassenen Wirkstoffe Bromacil, Diuron, Simazin und Hexazinon zählen nach wie vor zu den häufigsten gefundenen Stoffen. Auch sie zeigen eine wenn auch nicht ganz so deutliche Abnahmetendenz der Fundhäufigkeit. Keine Veränderung der Fundhäufigkeit ist hingegen bei den beiden in Pflanzenschutzmitteln noch zugelassenen Wirkstoffen Bentazon und Mecoprop festzustellen, die ebenfalls zu den zehn am häufigsten gefundenen Einzelsubstanzen zählen.

Vergleichbare Ergebnisse zeigen auch die an Hand konsistenter Messnetze separat ermittelten Tendenzen für die fünf PSM-Einzelsubstanzen Atrazin, Desethylatrazin, Diuron, Bentazon und Mecoprop. Während auch hier die deutliche Abnahme der Fundhäufigkeit bei Atrazin und Desethylatrazin belegt werden kann, zeigen die drei anderen Wirkstoffe insbesondere in den höheren Nachweisklassen ein noch eher gleichbleibendes, allenfalls sehr leicht fallendes Belastungsniveau.

Bei den „nicht relevanten Metaboliten“ wurden 2006-2008 bis zu 35 Metaboliten untersucht. Die höchste Belastung ging dabei von den Metaboliten Desphenylchloridazon (Metabolit des Wirkstoffs Chloridazon) und N,N-Dimethylsulfamid (Metabolit des Wirkstoffs Tolyfluanid) aus. Beide Substanzen treten vereinzelt auch in Konzentrationen über 10 µg/l auf. Deutlich niedriger ist die Belastung mit den Metaboliten von Metolachlor und Metazachlor sowie den anderen Metaboliten.

Der Umfang der Belastung des Grundwassers durch Pflanzenschutzmittel entspricht den Ergebnissen, die sich bei der Bewertung der Grundwasserkörper nach den Vorgaben der Wasserrahmenrichtlinie ergeben haben. Derzeit müssen rund 5 % aller Grundwasserkörper auf Grund von Pflanzenschutzmittelbelastungen in einen schlechten chemischen Zustand eingestuft werden. Insgesamt bedeutet dies, dass in Deutschland mit den Bemühungen, ein PSM-unbelastetes Grundwasser zu sichern, nicht nachgelassen werden darf, damit in Zukunft alle Grundwasserkörper den guten Zustand in Bezug auf Pflanzenschutzmittel erreichen.

1 Einführung

Der Schutz des Grundwassers ist eine zentrale Aufgabe des Umweltschutzes und der Wasserwirtschaft. Grundwasser ist eine natürliche Ressource, die flächendeckend geschützt werden muss. Dies ist von besonderer Bedeutung für die Sicherstellung der Wasserversorgung und den Schutz der Ökosysteme.

Die wichtigsten Aspekte im Rahmen des Grundwasserschutzes sind die Vermeidung des Eintrags von Schadstoffen, das Ergreifen von Maßnahmen zur Reduzierung bereits eingetretener Verunreinigungen und die Überwachung der Gehalte an Schadstoffen im Grundwasser. Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und deren Metaboliten (Abbauprodukte) verdienen in diesem Zusammenhang wegen ihrer ökotoxikologischen Bedeutung eine besondere Aufmerksamkeit.

Vertrieb und Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (PSM) sind in Deutschland seit langem reglementiert. Bereits seit 1968 besteht eine Zulassungspflicht. Seitdem haben sich die rechtlichen Vorschriften ständig weiter entwickelt. 1991 wurde in der Europäischen Union mit der Richtlinie 91/414/EWG über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln die Grundlage für eine einheitliche Prüfung und Bewertung geschaffen. Deutschland hat diese Richtlinie mit einer Novelle des Pflanzenschutzgesetzes umgesetzt. Wirkstoffe von Pflanzenschutzmitteln werden auf der Grundlage der Richtlinie 91/414/EWG in einem gemeinschaftlichen Verfahren auf europäischer Ebene geprüft. 2011 wird diese Richtlinie durch die neue Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 abgelöst.

Die nationale Zulassung von Pflanzenschutzmitteln (Handelsprodukten), in denen nur von der EU zugelassene Wirkstoffe enthalten sein dürfen, erfolgt in Deutschland durch das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) in Braunschweig.

Grundwasser soll einen guten Zustand aufweisen oder wieder in einen guten Zustand gebracht werden. Dies ist einer der Kerngedanken der am 22.12.2000 in Kraft getretenen Europäischen Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EG). Für die Zustandsbewertung

der Grundwasserkörper gibt die Grundwasserrichtlinie (2006/118/EG) eine Qualitätsnorm für Pflanzenschutzmittel von 0,1 µg/l für den Einzelwirkstoff/Metaboliten bzw. von 0,5 µg/l für die Summe aller PSM-Wirkstoffe/Metaboliten vor. Diese Festschreibung macht deutlich, dass diese Verbindungen europaweit ein hohes Belastungspotential der Grundwasservorkommen darstellen.

Die Länderarbeitsgemeinschaft Wasser hat erstmalig 1997 mit ihrem „Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit - Pflanzenschutzmittel“ (LAWA, 1997) einen umfassenden Überblick über die Belastung des Grundwassers mit PSM in Deutschland für den Berichtszeitraum 1990 bis 1995 vorgelegt. Im zweiten Bericht aus dem Jahr 2004 wurde die Belastungssituation in Bezug auf PSM für den Zeitraum 1996 bis 2000 dargestellt.

Im aktuellen Bericht werden die Zeiträume 2001 bis 2005 und 2006 bis 2008 betrachtet und in Beziehung zu den vorhergehenden Zeiträumen gesetzt. Methodisch wurden sowohl die stoffunabhängige Beschreibung der Gesamtsituation als auch die stoffbezogene Auswertung so angelegt, dass direkte Vergleiche mit den Ergebnissen aus den beiden ersten Berichten möglich sind. Damit wird der Rahmen geschaffen, die Belastungssituation des Grundwassers in Deutschland hinsichtlich PSM über einen Zeitraum von annähernd 20 Jahren zu verfolgen.

Darüber hinaus werden im Bericht mit Blick auf die Erfordernisse der Wasserrahmenrichtlinie auch Tendenzen bzw. Trends in Bezug auf die Belastung des Grundwassers anhand von ausgewählten, häufig im Grundwasser nachgewiesenen PSM-Wirkstoffen bzw. -Metaboliten¹ vorgestellt. Für diese Betrachtung wurden der Wirkstoff Atrazin, dessen Hauptmetabolit Desethylatrazin und die Wirkstoffe Diuron, Bentazon und Mecoprop ausgewählt.

¹ Alle Metaboliten, für die die gleichen Kriterien wie für PSM-Wirkstoffe gelten, werden im vorliegenden Bericht als Metaboliten bezeichnet. Auf einen Zusatz „relevant“ zur Abgrenzung zu den „nicht relevanten“ Metaboliten wurde verzichtet.

Tab. 1: Inlandsabsatz von Wirkstoffen (in Tonnen) seit 1999

Pflanzenschutz- mittelwirkstoffe	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Herbizide	15.825	16.610	14.942	14.328	15.350	15.923	14.698	17.015	17.147	18.626
Fungizide	9.702	9.641	8.246	10.129	10.033	8.176	10.184	10.251	10.942	11.505
Insektizide und Akarizide	6.125	6.111	6.518	5.889	6.370	7.328	6.809	7.780	9.153	9.665
<i>ohne inerte Gase</i>	953	845	740	742	779	1.082	827	813	1.092	909
<i>inerte Gase</i>	5.172	5.266	5.778	5.147	5.591	6.246	5.982	6.967	8.061	8.756
Sonstige	3.751	3.232	3.957	4.332	4.002	3.704	3.803	3.740	3.502	3.624
Summe	35.403	35.594	33.663	34.678	35.755	35.131	35.494	38.786	40.744	43.420
Summe ohne inerte Gase	30.231	30.328	27.885	29.531	30.164	28.885	29.512	31.819	32.683	34.664
<i>Quelle: Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland; Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Braunschweig (BVL, 2008)</i>										

Erstmals enthält der Bericht auch eine bundesweite Auswertung zu „nicht relevanten Metaboliten“ von PSM-Wirkstoffen. Eine separate Auswertung für diese Stoffe ist erforderlich, weil für sie andere Bewertungsmaßstäbe gelten.

Für die Bewertung der zeitlichen Entwicklung des Vorkommens von PSM-Wirkstoffen und deren Metaboliten im Grundwasser sind Daten über den Mittelabsatz von besonderem Interesse. Das BVL veröffentlicht gemäß § 19 Pflanzenschutzgesetz alljährlich einen Bericht zum Absatz von Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland (BVL, 2008).

Tabelle 1 gibt den Inlandsabsatz an Wirkstoffen für die Jahre 1999 bis 2008 wieder. Es ist jedoch zu beachten, dass der Inlandsabsatz von Pflanzenschutzmitteln nicht direkt mit der jährlichen Ausbringungsmenge gleichzusetzen ist, da einige PSM auf Vorrat gekauft

werden bzw. der Einsatz der Präparate im Ankaufsjahr von der Witterung und den Anbauverhältnissen bestimmt wird.

Vom BVL werden auch Angaben über den Inlandsabsatz einzelner Wirkstoffe nach Mengenklassen veröffentlicht (BVL, 2008). Die Wirkstoffe Chlormequat (Wachstumsregler), Glyphosat (Herbizid), Isoproturon (Herbizid) und Mancozeb (Fungizid) sind hier der höchsten Absatzklasse (> 1000 t) zugeordnet. Die Herbizide Terbutylazin, MCPA und Metazachlor befinden sich unter vielen anderen in der Mengenkategorie von 250 bis 1000 t.

Bentazon, Dichlorprop-P und Chloridazon sind Beispiele für Wirkstoffe, die der Mengenkategorie von 100 bis 250 t Inlandsabsatz pro Jahr angehören. Geringere Absatzmengen von 25 bis 100 t pro Jahr werden u. a. für die Wirkstoffe Dimethoat und Glufosinat ausgewiesen (BVL, 2008).

2 Datengrundlage

Untersuchungen des Grundwassers auf Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und deren Metaboliten werden vor allem von den Bundesländern, den Wasserversorgern, den Kommunen und privaten Nutzern veranlasst. Um die Vergleichbarkeit der Untersuchungsergebnisse in Bezug auf die Auswertung zu gewährleisten, werden nur Analysendaten von Messstellen verwendet, die das erste

Grundwasserstockwerk erschließen (maximale Filtertiefe 40 m unter Gelände).

Die Analysenergebnisse werden aus folgenden Messstellenarten gewonnen:

- Grundwasserbeobachtungsrohre
- Quellen
- Förderbrunnen.

Die Auswertung der erhobenen Daten erfolgt **messstellenbezogen**. Dabei wird jede Messstelle unabhängig von der Anzahl der im Berichtszeitraum entnommenen Grundwasserproben nur einmal berücksichtigt. Die Vorgaben für jede einzelne Datenerhebung sind der jeweiligen Ergebnisbeschreibung vorangestellt.

Die messstellenbezogenen Auswertungen der Bundesländer wurden jeweils zu bundesweiten Übersichten zusammengefasst. Auch wenn bei den einzelnen Datenübersichten die vier Bundesländer Bayern, Baden-Württemberg, Hessen und Nordrhein-Westfalen zahlenmäßig z.T. deutlich überrepräsentiert sind, wurde durch verschiedene Vergleichsauswertungen die Allgemeingültigkeit der Aussagen abgesichert.

3 Pflanzenschutzmittel im Grundwasser – Gesamtsituation

3.1 Allgemeines

Für eine vergleichbare Einschätzung der Gesamtsituation im oberflächennahen Grundwasser wurde für jede Messstelle nur die zuletzt entnommene Grundwasserprobe im Zeitraum 2001 bis 2005 bzw. 2006 bis 2008 berücksichtigt.

Eine Messstelle wird dann als belastet eingestuft, wenn mindestens ein Wirkstoff oder ein Metabolit in dieser Probe nachgewiesen wurde. Bei mehreren Einzelsubstanz-Funden ist die höchste Konzentration für die Einordnung der Messstelle in eine Konzentrationsklasse maßgebend. In diesem Zusammenhang ist es unerheblich, wie viele oder welche Einzelsubstanzen im Grundwasser auftraten.

Jede Messstelle wird einer der vier nachfolgend genannten Konzentrationsklassen zugeordnet:

- Klasse 1: nicht nachgewiesen
- Klasse 2: nachgewiesen bis 0,1 µg/l
- Klasse 3: > 0,1 µg/l bis 1,0 µg/l
- Klasse 4: > 1,0 µg/l

Dieses einfache Bewertungsverfahren wird jedoch von einigen Randbedingungen, die sich über die Zeit ändern können, beeinflusst.

Die Beprobungsintensität im Berichtszeitraum kann je nach Ausprägung und Zielrichtung der Messnetze variieren. So wird ein reines Emittentenmessnetz zur Überwachung von Pflanzenschutzmitteleinträgen zwangsläufig höhere Fundhäufigkeiten aufweisen als ein Überblicksmessnetz.

Die Abgrenzung zwischen Klasse 1 (nicht nachgewiesen) und Klasse 2 (nachgewiesen bis 0,1 µg/l) ist nicht trennscharf. Inzwischen können aufgrund der verbesserten Analyseverfahren und technischen Voraussetzungen Konzentrationen bestimmt werden, die bei länger zurückliegenden Messungen noch unterhalb der damaligen Bestimmungsgrenze lagen. Die Bestimmungsgrenze (BG) ist jene Konzentration, ab der eine Messung mit einer statistischen Sicherheit von 95 % quantifiziert werden kann. Außerdem existieren zwischen den Laboratorien erhebliche Unterschiede hinsichtlich der erreichten Bestimmungsgrenze für einen bestimmten Stoff. Da bei der bundesweiten Zusammenstellung von Pflanzenschutzmittelbefunden eine Vielzahl von Laboratorien Analysen durchgeführt hat, spielt dieser Faktor ebenfalls eine große Rolle. Letztendlich entscheidet die Höhe der Bestimmungsgrenze maßgeblich über die Fundhäufigkeit.

Um die Ergebnisse für diesen Bericht vergleichbar zu halten, wurden Angaben „< BG“ im Regelfall in die Konzentrationsklasse 1 (nicht nachgewiesen) eingeordnet. Nur wenn in Ausnahmefällen zusätzlich vom Labor ein eindeutiger Hinweis auf einen Nachweis (Messergebnis > NG, aber < BG) hinzugefügt wurde und die Bestimmungsgrenze in einer Größenordnung von mehr als 0,02 µg/l lag, erfolgte die Zuordnung zur Klasse 2.

3.2 Berichtszeitraum 2001 bis 2005

Für die Bewertung der Gesamtsituation im Berichtszeitraum 2001 bis 2005 konnten **13.615** Messstellen im oberflächennahen

Tab. 2: Pflanzenschutzmittelbefunde im oberflächennahen Grundwasser - Länderübersicht und Gesamtergebnis für Deutschland für den Zeitraum 2001 bis 2005

Pflanzenschutzmittelbefunde im oberflächennahen Grundwasser (2001-2005)					
Land	Anzahl der Messstellen höchster Einzelsubstanz-Messwert der letzten Probe				
	insgesamt untersucht	nicht nachgewiesen	nachgewiesen bis 0,1 µg/l	> 0,1 bis 1,0 µg/l	> 1,0 µg/l
Baden-Württemberg	3.575	2.682	743	145	5
Bayern	1.951	1.231	544	170	6
Berlin	243	220	4	7	12
Brandenburg	122	105	8	7	2
Bremen	47	34	10	3	0
Hamburg	371	284	46	25	16
Hessen	2.873	2.608	209	51	5
Mecklenburg-Vorpommern	86	82	2	2	0
Niedersachsen	443	325	94	18	6
Nordrhein-Westfalen	1.468	1.301	104	60	3
Rheinland-Pfalz	405	362	23	17	3
Saarland	129	92	12	13	12
Sachsen	594	260	275	48	11
Sachsen-Anhalt	101	84	14	3	0
Schleswig-Holstein	742	649	32	39	22
Thüringen	465	386	69	10	0
Deutschland (Anzahl)	13.615	10.705	2.189	618	103
Deutschland (Anteil)	100,0 %	78,6 %	16,1 %	4,5 %	0,8 %

Grundwasser einbezogen werden. Das Ergebnis zeigt Tabelle 2.

Bei **10.705** Messstellen (**78,6 %**) wurden keine Wirkstoffe oder Metaboliten nachgewiesen. Die Untersuchung von **2.189** Messstellen (**16,1 %**) ergab einen Nachweis von mindestens einer Einzelsubstanz, deren Konzentration jedoch die Qualitätsnorm der Grundwasserrichtlinie von 0,1 µg/l nicht überschritt.

Eine Konzentration zwischen 0,1 und 1,0 µg/l für mindestens eine Einzelsubstanz trat bei **618** Messstellen (**4,5 %**) auf. Bei **103** Messstellen (**0,8 %**) wurde sogar eine Konzentration über 1,0 µg/l für eine Einzelsubstanz im Grundwasser festgestellt.

3.3 Berichtszeitraum 2006 bis 2008

Für die Bewertung der Gesamtsituation im Berichtszeitraum 2006 bis 2008 konnten **13.024** Messstellen im oberflächennahen Grundwasser herangezogen werden. Das Ergebnis zeigt Tabelle 3.

Bei **10.750** Messstellen (**82,6 %**) wurden keine Wirkstoffe oder Metaboliten nachgewiesen. Die Untersuchung von **1.671** Messstellen (**12,8 %**) ergab einen Nachweis von mindestens einer Einzelsubstanz, deren Konzentration die Qualitätsnorm der Grundwasserrichtlinie von 0,1 µg/l nicht überschritt.

Tab. 3: Pflanzenschutzmittelbefunde im oberflächennahen Grundwasser - Länderübersicht und Gesamtergebnis für Deutschland für den Zeitraum 2006 bis 2008

Pflanzenschutzmittelbefunde im oberflächennahen Grundwasser (2006-2008)					
Land	Anzahl der Messstellen höchster Einzelsubstanz-Messwert der letzten Probe				
	insgesamt untersucht	nicht nachgewiesen	nachgewiesen bis 0,1 µg/l	> 0,1 bis 1,0 µg/l	> 1,0 µg/l
Baden-Württemberg	3.269	2.877	312	78	2
Bayern	1.535	1.068	368	97	2
Berlin	125	107	1	5	12
Brandenburg	212	169	31	11	1
Bremen	49	32	9	6	2
Hamburg	260	133	70	38	19
Hessen	2.114	1.887	182	40	5
Mecklenburg-Vorpommern	168	146	15	6	1
Niedersachsen	1.163	1.071	54	31	7
Nordrhein-Westfalen	1.712	1.485	175	48	4
Rheinland-Pfalz	442	383	20	31	8
Saarland	180	147	8	12	13
Sachsen	533	232	259	32	10
Sachsen-Anhalt	292	240	35	14	3
Schleswig-Holstein	552	473	29	37	13
Thüringen	418	300	103	12	3
Deutschland (Anzahl)	13.024	10.750	1.671	498	105
Deutschland (Anteil)	100,0 %	82,6 %	12,8 %	3,8 %	0,8 %

Eine Konzentration zwischen 0,1 und 1,0 µg/l für mindestens eine Einzelsubstanz trat bei **498** Messstellen (**3,8 %**) auf. Bei **105** Messstellen (**0,8 %**) wurde sogar eine Konzentration über 1,0 µg/l für eine Einzelsubstanz im Grundwasser festgestellt.

3.4 Bewertung

Wie den Tabellen 2 und 3 zu entnehmen ist, stehen sowohl für den Zeitraum 2001 bis 2005 als auch für den Zeitraum 2006 bis 2008 deutschlandweit eine große Zahl von Analyseergebnissen zur Verfügung. Generell ist festzuhalten, dass die in die Auswertung der jeweiligen Berichtszeiträume einbezogenen Messstellen nicht immer identisch

sind. Beispielsweise wurden ältere durch neue Grundwassermessstellen ersetzt oder Messprogramme wurden gemäß der Vorgaben der WRRL angepasst. Trotz dieser formalen Einschränkungen sind aufgrund der hohen Anzahl von ausgewerteten Messstellen die dargestellten Häufigkeitsverteilungen zwischen den Zeiträumen miteinander vergleichbar und geben einen repräsentativen Überblick über die bundesweite Situation hinsichtlich der Pflanzenschutzmittelbelastung im Grundwasser.

Hierbei ist jedoch zu beachten, dass jedes Land in seinen Messnetzen auch spezifische Bedingungen berücksichtigt. Neben den Auswirkungen durch unterschiedliche Bestimmungsgrenzen, sind erhöhte Anteile an posi-

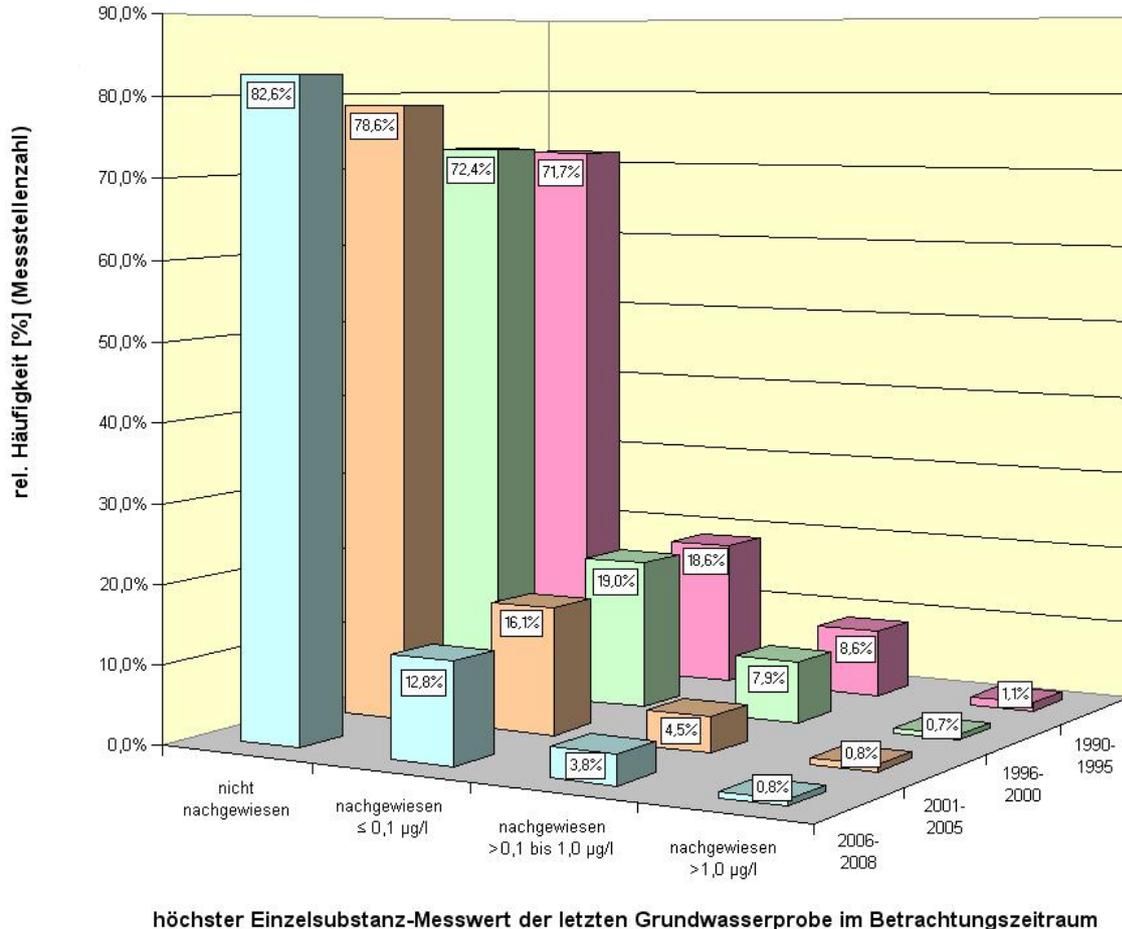


Abb. 1: Häufigkeitsverteilung der PSM-Befunde in oberflächennah verfilterten Messstellen im Grundwasser Deutschlands für verschiedene Zeiträume

tiven Befunden gerade in Stadtstaaten durch deren besondere, urban geprägte Flächen-nutzungsstruktur bedingt. In Hamburg wird beispielsweise das Grundwasser überwiegend im Zusammenhang mit Altlastenuntersuchungen im Umfeld von in Betrieb befindlichen Gleisanlagen und im Umfeld von Bahnkonversionsflächen auf Pflanzenschutzmittel untersucht. Im Bereich von identifizierten Altlasten ist die Messstellendichte sehr hoch, so dass die Hamburger Häufigkeitsverteilung der PSM-Befunde in hohem Maße durch Positivbefunde weniger Altlastenflächen beeinflusst wird.

Bei der Gegenüberstellung der nunmehr vorliegenden vier Zeiträume wird deutlich, dass sich die Gesamtsituation hinsichtlich der Grundwasserbelastung durch PSM deutlich über die Jahre verbessert hat. Die Anzahl der Messstellen in der Klasse „nicht nachgewiesen“ stieg von knapp 72 % im Zeitraum 1990

bis 1995 auf knapp 83 % im Zeitraum 2006 bis 2008 an. Dementsprechend gingen die positiven Befunde von 28 % auf 17 % zurück (Abbildung 1).

Dieser Rückgang resultiert aus der Abnahme der positiven Befunde in den Klassen „nachgewiesen bis 0,1 µg/l“ sowie aus der Verringerung der positiven Befunde in der Klasse „> 0,1 bis 1,0 µg/l“. Dagegen blieb der Anteil an Grundwässern, die mehr als 1,0 µg/l PSM enthielten, nahezu konstant bei ca. 1 %.

Da der höchste Einzelsubstanz-Messwert einer Messstelle zur Bewertung herangezogen wurde, ergibt sich aus der Addition der letzten beiden Klassen (> 0,1 µg/l bis 1,0 µg/l und > 1,0 µg/l) der Anteil an Messstellen, die die Qualitätsnorm der Grundwasserrichtlinie überschreiten. Im ersten Zeitraum (1990 bis 1995) waren dies 9,7 % aller Messstellen. Dieser Anteil verringerte sich im Laufe der

Jahre und liegt im aktuellen Zeitraum 2006 bis 2008 bei 4,6 %. Trotz der beobachteten Verbesserung überschreiten auch zum derzeitigen Zeitpunkt noch knapp 5 % aller Messstellen im oberflächennahen Grundwasser die Qualitätsnorm für Pflanzenschutzmittelrückstände. Damit kommt der Pflanzenschutzmittelbelastung der Grundwässer, neben deren Belastung mit Nitraten, eine besondere Bedeutung bei der Umsetzung der europäischen Wasserrahmenrichtlinie zu.

4 Wirkstoffbezogene Auswertung

Nach Angaben des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL, 2008) waren im Jahr 2008 insgesamt 623 Pflanzenschutzmittel mit 252 Wirkstoffen zugelassen. Bei den Pflanzenschutzmitteluntersuchungen der Länder wird jedoch nicht nur auf Wirkstoffe in aktuell zugelassenen Pflanzenschutzmitteln und auf deren Metaboliten untersucht, sondern auch auf grundwasserrelevante Wirkstoffe aus Pflanzenschutzmitteln mit ausgelaufener Zulassung und deren Metaboliten.

Diese Informationen bilden den Rahmen für die Ausgestaltung der Parameterlisten in den einzelnen Ländern. Wichtig ist jedoch auch die Anpassung der Parameterlisten an die landestypischen Bedingungen, z. B. landwirtschaftlich oder urban geprägte Bundesländer. Neben dem flächenhaften Einsatz von Wirkstoffen durch die Landwirtschaft wurden und werden diese auch von der Deutschen Bahn, auf Verkehrs-, Industrie- und Freiflächen sowie in Haus- und Kleingärten eingesetzt. Teilweise handelt es sich um die gleichen oder um je nach Zulassungsbedingungen an die Zielflächen angepasste Wirkstoffe.

Bundesweit haben sich ca. 30 gut analysierbare Wirkstoffe und Metaboliten herauskristallisiert, die seit vielen Jahren durchgängig untersucht werden.

Die wirkstoffbezogene Auswertung fasst die Untersuchungsergebnisse aus den Ländern für jede Einzelsubstanz zusammen. In die Auswertung geht jede Messstelle, unabhängig von der Zahl der im Berichtszeitraum durchgeführten Untersuchungen, nur mit einem Wert pro Wirkstoff oder Metabolit ein. Es wird jeweils der letzte Messwert für die Ein-

Die insgesamt positive Entwicklung der Gesamtsituation zeigt, dass die zahlreichen Aktivitäten der Länder zur Überwachung des Grundwassers, zur Beratung der PSM-Anwender sowie die strengeren Vorgaben bei der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln ihre Wirkung nicht verfehlen und mittel- bis langfristig zu einer Reduzierung der Grundwasserbelastung führen.

zelsubstanz berücksichtigt und damit der aktuelle Belastungszustand erfasst. Die Konzentrationsklassen entsprechen dabei denen in Kapitel 3.

Die Tabellen 4 und 5 zeigen die Zusammenstellung der 20 am häufigsten gefundenen PSM-Wirkstoffe und Metaboliten in den Zeiträumen 2001 bis 2005 bzw. 2006 bis 2008. Für die Rangfolge ist jeweils die Anzahl der Messstellen, in denen der Wert von 0,1 µg/l überschritten wurde, maßgebend.

In beiden Tabellen sind die Wirkstoffe, die Bestandteile derzeitig zugelassener Pflanzenschutzmittel sind, fett gekennzeichnet. Bei den kursiv gedruckten Einzelsubstanzen handelt es sich um Metaboliten (Abbauprodukte) von PSM-Wirkstoffen bzw. herstellungsbedingte Nebenstoffe. Nicht fett gekennzeichnete Wirkstoffe sind dagegen nicht mehr Bestandteil zugelassener PSM bzw. für sie gelten vollständige Anwendungsverbote gemäß Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung.

In beiden Beobachtungszeiträumen nimmt der Metabolit **Desethylatrazin** den Spitzenplatz ein. Auf Rang zwei liegt dessen Ausgangsstoff **Atrazin**. Beide weisen eine hohe Persistenz auf, denn selbst nach rund 20 Jahren Atrazin-Anwendungsverbot sind sie noch häufig im Grundwasser nachzuweisen.

Der Wirkstoff **Bentazon** nimmt zwischenzeitlich Rang drei ein, im Zeitraum 1990 bis 1995 lag er noch an neunter Stelle (LAWA, 1997). Mit **Mecoprop** (9. Rang) gehört ein zweiter derzeit zugelassener PSM-Wirkstoff zu den zehn am häufigsten nachgewiesenen Pflanzenschutzmitteln. Ansonsten sind darunter

Tab. 4: Häufig nachgewiesene PSM-Wirkstoffe und -Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands (Rangfolge nach Anzahl der Messstellen mit Befund > 0,1 µg/l; 2001 bis 2005)

Häufig nachgewiesene PSM-Wirkstoffe und -Metaboliten (Zeitraum 2001-2005)								
Rang 2001-2005	Rang 1996-2000	Wirkstoff/Metabolit/ Nebenprodukt	Anzahl der untersuchenden Bundesländer	Anzahl der Messstellen letzter Messwert an der Messstelle				
				insgesamt untersucht	nicht nachgewiesen	nachgewiesen		
						≤ 0,1 µg/l	> 0,1 bis 1,0 µg/l	> 1,0 µg/l
1	1	<i>Desethylatrazin</i>	15	12.389	10.447	1.645	290	7
2	2	Atrazin	16	12.851	11.476	1.226	137	12
3	3	Bromacil	14	9.752	9.547	119	70	16
4	6	Simazin	16	12.594	11.951	566	70	7
5	4	Bentazon	16	9.826	9.579	192	50	5
6	5	Diuron	16	10.077	9.902	133	35	7
7	9	Mecoprop ³⁾	16	9.774	9.615	120	29	10
8	12	1,2-Dichlorpropan ¹⁾	7	1.335	1.272	26	19	18
9	8	<i>Desisopropylatrazin</i>	15	11.178	10.830	314	32	2
10	7	Hexazinon	13	9.850	9.700	119	31	0
11	10	Ethidimuron	6	1.289	1.267	4	13	5
12	-- ²⁾	<i>alpha-HCH</i>	14	4.146	4.025	105	9	7
13	11	Propazin	14	11.418	11.110	292	13	3
14	13	Isoproturon	16	10.292	10.159	117	15	1
15	-- ²⁾	gamma-HCH	16	6.961	6.827	121	8	5
16	-- ²⁾	<i>beta-HCH</i>	13	3.922	3.818	92	6	6
17	20	<i>delta-HCH</i>	12	3.208	3.131	68	6	3
18	-- ²⁾	Lenacil	11	1.547	1.518	20	6	3
19	15	Terbutylazin	15	12.197	12.057	131	8	1
20	-- ²⁾	p,p'-DDT	13	3.505	3.404	93	3	5

¹⁾ 1,2-Dichlorpropan kam im Stoffgemisch mit dem eigentlichen Wirkstoff 1,3-Dichlorpropan (vollständiges Anwendungsverbot) zur Anwendung, wird aber von einigen Ländern ebenfalls als PSM-Einzelsubstanz geführt

²⁾ Diese Einzelsubstanz wurde im Berichtszeitraum 1996 bis 2000 an vier oder weniger Messstellen in einer Konzentration > 0,1 µg/l bestimmt und zählte damit nicht zu den 25 am häufigsten nachgewiesenen PSM-Wirkstoffen bzw. -Metaboliten

³⁾ Als Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln ist Mecoprop-P zugelassen

ausschließlich Wirkstoffe und Metaboliten zu finden, für die bereits seit vielen Jahren ein Anwendungsverbot besteht. Der weitaus überwiegende Teil der positiven Funde ist daher als Altlast zu bezeichnen. Weitere Wirkstoffe aus zugelassenen PSM, die sich aktuell auf den vorderen Rängen befinden, sind Isoproturon, Chloridazon und Metazachlor.

Ein Vergleich von Rangfolgen ist allerdings wenig geeignet, das Ausmaß und die Entwicklung der Grundwasserbelastung durch bestimmte Stoffe zu beschreiben. In Tabelle 6 wurde daher zusätzlich zum Rang und der Anzahl der Messstellen, bei denen die Quali-

tätsnorm der Grundwasserrichtlinie von 0,1 µg/l überschritten wurde, auch die entsprechende relative Fundhäufigkeit dargestellt. Diese gibt Aufschluss darüber, wie viel Prozent der Untersuchungen bei dem jeweiligen Einzelstoff zu positiven Befunden > 0,1 µg/l führten. Zusätzlich zu den beiden aktuellen Zeiträumen wurden auch die Angaben der beiden Zeiträume der zwei bisherigen Berichte (LAWA, 1997 u. 2004) aufgenommen. Die Reihenfolge der einzelnen Wirkstoffe bzw. Metaboliten in Tabelle 6 entspricht der aus Tabelle 5. Sie orientiert sich also am aktuellen Zeitraum 2006 bis 2008.

Tab. 5: Häufig nachgewiesene PSM-Wirkstoffe und -Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands (Rangfolge nach Anzahl der Messstellen mit Befund > 0,1 µg/l; 2006 bis 2008)

Häufig nachgewiesene PSM-Wirkstoffe und -Metaboliten (Zeitraum 2006-2008)								
Rang 2006-2008	Rang 2001-2005	Wirkstoff/Metabolit/ Nebenprodukt	Anzahl der untersuchenden Bundesländer	Anzahl der Messstellen letzter Messwert an der Messstelle				
				insgesamt untersucht	nicht nachgewiesen	nachgewiesen		
						≤ 0,1 µg/l	> 0,1 bis 1,0 µg/l	> 1,0 µg/l
1	1	<i>Desethylatrazin</i>	15	10.684	9.459	1.028	192	5
2	2	Atrazin	16	10.898	10.010	784	95	9
3	5	Bentazon	16	8.669	8.390	201	67	11
4	3	Bromacil	13	8.345	8.207	67	56	15
5	11	Ethidimuron	9	2.639	2.585	14	23	17
6	4	Simazin	16	10.749	10.296	416	32	5
7	6	Diuron	16	11.493	11.350	106	34	3
8	8	1,2-Dichlorpropan ¹⁾	5	1.126	1.077	16	22	11
9	7	Mecoprop ³⁾	16	8.551	8.439	81	22	9
10	9	<i>Desisopropylatrazin</i>	16	9.813	9.472	316	24	1
11	10	Hexazinon	14	9.005	8.941	46	18	0
12	14	Isoproturon	16	11.464	11.380	71	11	2
13	17	<i>delta-HCH</i>	12	2.124	2.095	17	10	2
14	20	p,p'-DDT	11	1.061	995	56	7	3
15	18	Lenacil	10	1.836	1.809	17	9	1
16	13	Propazin	14	7.288	7.087	192	8	1
17	16	<i>beta-HCH</i>	13	2.286	2.257	20	8	1
18	24	Prometryn	14	6.115	6.076	31	4	4
19	-- ²⁾	Chloridazon	14	7.325	7.289	28	7	1
20	-- ²⁾	Metazachlor	14	9.812	9.780	25	6	1

¹⁾ 1,2-Dichlorpropan kam im Stoffgemisch mit dem eigentlichen Wirkstoff 1,3-Dichlorpropan (vollständiges Anwendungsverbot) zur Anwendung, wird aber von einigen Ländern ebenfalls als PSM-Einzelsubstanz geführt

²⁾ Diese Einzelsubstanz wurde im Berichtszeitraum 2001 bis 2005 an drei oder weniger Messstellen in einer Konzentration > 0,1 µg/l bestimmt und zählte damit nicht zu den 25 am häufigsten nachgewiesenen PSM-Wirkstoffen bzw. -Metaboliten

³⁾ Als Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln ist Mecoprop-P zugelassen

Vergleicht man die Anzahl der Messstellen mit **Desethylatrazin**- und **Atrazingehalten** > 0,1 µg/l in den Zeiträumen 1990 bis 1995 und 2006 bis 2008 miteinander, wird die Abnahme der Belastung deutlich. Waren zwischen 1990 und 1995 insgesamt 824 Messstellen durch Desethylatrazingehalte > 0,1 µg/l belastet, sind dies für den Zeitraum 2006 bis 2008 noch 197. Gleichfalls nahmen auch die positiven Befunde > 0,1 µg/l an Atrazin in den beiden Zeiträumen von 519 auf 104 Befunde deutlich ab. Damit reduzierte sich die absolute Anzahl an Messstellen, deren Grundwasser diese beiden Stoffe in einer Konzentration > 0,1 µg/l enthielten, auf etwa ein Viertel innerhalb der letzten zwei Jahrzehnte.

Der Wirkstoff **Bentazon** als Bestandteil derzeit zugelassener PSM ist in allen vier betrachteten Zeiträumen immer unter den ersten zehn Rängen der Wirkstoffstatistik zu finden. Der Wirkstoff schiebt sich sukzessive vom 9. Rang im Zeitraum 1990 bis 1995 auf den dritten Rang im Zeitraum 2006 bis 2008 nach vorne. Im Zeitraum 2006 bis 2008 wurden in 78 Messstellen Bentazonkonzentrationen > 0,1 µg/l gefunden; im Zeitraum 1990 bis 1995 waren es noch 43. Hingegen bewegt sich die relative Fundhäufigkeit des Wirkstoffs zwischen 0,6 und 1,0 % ohne eindeutige Tendenz. Die hohe Fundhäufigkeit im aktuellen Zeitraum zeigt, dass auch von derzeit zugelassenen Wirkstoffen eine nennens-

Tab. 6: Gegenüberstellung der Fundhäufigkeiten häufig nachgewiesener PSM-Wirkstoffe und -Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands in den bislang betrachteten Zeiträumen (Reihenfolge nach Anzahl der Befunde > 0,1 µg/l im Zeitraum 2006 bis 2008)

Vergleich der Fundhäufigkeiten in den verschiedenen Zeiträumen												
Wirkstoff / Metabolit	1990 bis 1995			1996 bis 2000			2001 bis 2005			2006 bis 2008		
	Rang	Messstellen mit Nachweis > 0,1 µg/l	entspricht %-Anteil	Rang	Messstellen mit Nachweis > 0,1 µg/l	entspricht %-Anteil	Rang	Messstellen mit Nachweis > 0,1 µg/l	entspricht %-Anteil	Rang	Messstellen mit Nachweis > 0,1 µg/l	entspricht %-Anteil
Desethylatrazin	1	824	7,51%	1	570	4,68%	1	297	2,40%	1	197	1,84%
Atrazin	2	519	4,29%	2	272	2,20%	2	149	1,16%	2	104	0,95%
Bentazon	9	43	1,03%	4	70	0,82%	5	55	0,56%	3	78	0,90%
Bromacil	3	217	3,40%	3	177	2,16%	3	86	0,88%	4	71	0,85%
Ethidimuron	115	0	0,00%	10	27	3,92%	11	18	1,40%	5	40	1,52%
Simazin	4	104	0,91%	6	67	0,55%	4	77	0,61%	6	37	0,34%
Diuron	6	57	1,11%	5	67	0,66%	6	42	0,42%	7	37	0,32%
1,2-Dichlorpropan	23	6	0,95%	12	24	2,44%	8	37	2,77%	8	33	2,93%
Mecoprop	10	22	0,42%	9	42	0,53%	7	39	0,40%	9	31	0,36%
Desisopropylatrazin	8	44	0,47%	8	56	0,53%	9	34	0,30%	10	25	0,25%
Hexazinon	5	72	1,26%	7	57	0,74%	10	31	0,31%	11	18	0,20%
Isoproturon	12	16	0,23%	13	18	0,17%	14	16	0,16%	12	13	0,11%
delta-HCH	26	5	0,31%	20	5	0,43%	17	9	0,28%	13	12	0,56%
p,p'-DDT	35	2	0,07%	40	2	0,16%	20	8	0,23%	14	10	0,94%
Lenacil	115	0	0,00%	32	3	0,73%	18	9	0,58%	15	10	0,54%
Propazin	7	54	0,51%	11	25	0,31%	13	16	0,14%	16	9	0,12%
beta-HCH	30	4	0,15%	30	3	0,22%	16	12	0,31%	17	9	0,39%
Prometryn	14	12	0,60%	41	2	0,08%	24	7	0,23%	18	8	0,13%
Chloridazon	21	7	0,18%	21	5	0,22%	48	1	0,02%	19	8	0,11%
Metazachlor	24	6	0,06%	19	6	0,05%	37	3	0,03%	20	7	0,07%
Desethylterbutylazin	18	8	0,13%	17	8	0,11%	26	7	0,08%	21	7	0,08%
Terbutylazin	15	11	0,10%	15	9	0,11%	19	9	0,07%	22	6	0,06%
...												
Glyphosat	74	0	0,00%	132	0	0,00%	58	1	0,18%	28	5	0,32%
Chlortoluron	16	11	0,19%	18	6	0,10%	38	3	0,03%	29	5	0,05%
Metolachlor	13	16	0,21%	16	8	0,10%	33	4	0,04%	30	5	0,06%
2,4-DP	17	8	0,19%	14	11	0,15%	30	5	0,05%	31	5	0,06%

werte Grundwasserbelastung ausgehen kann.

Beim Wirkstoff **Bromacil**, der kein Bestandteil derzeit zugelassener PSM ist, ist dagegen vom ersten bis zum letzten Zeitraum sowohl hinsichtlich der absoluten als auch der relativen Fundhäufigkeit eine konstante Abnahme festzustellen. Die Anzahl der Messstellen mit positiven Befunden > 0,1 µg/l ging bei Bromacil von 217 im Zeitraum 1990 bis 1995 auf 71 im Zeitraum 2006 bis 2008 erheblich zurück. Die relative Häufigkeit von Werten > 0,1 µg/l Bromacil sank in den genannten Zeiträumen von 3,4 % auf 0,85 %. Würde man nur die Entwicklung der Rangfolge betrachten, wäre die Belastungssituation hinsichtlich des Wirkstoffs Bromacil seit 1990 bis heute auf etwa gleichem Niveau geblieben.

Mecoprop ist der zweite derzeit in Pflanzenschutzmitteln zugelassene Wirkstoff, der sich über alle vier aufgeführten Zeiträume hinweg unter den ersten zehn Rängen der Wirkstoffstatistik befindet. Aktuell nimmt dieser Wirk-

stoff den 9. Rang ein. Die relative Häufigkeit von Befunden > 0,1 µg/l variiert zwischen 0,36 und 0,53 %, wobei sich in den beiden letzten Zeiträumen eine leichte Abnahme andeutet.

Auch die in zugelassenen Pflanzenschutzmitteln ebenfalls nicht mehr enthaltenen Wirkstoffe **Simazin** und **Hexazinon** liegen nach wie vor auf vorderen Rängen. Jedoch ist auch bei beiden Wirkstoffen eine deutliche Abnahme der Anzahl der Messstellen mit Befunden > 0,1 µg/l zu verzeichnen. Gleichfalls gingen bei beiden Wirkstoffen die relativen Häufigkeiten von Befunden > 0,1 µg/l deutlich zurück.

Die Wirkstoffe **Ethidimuron** und **Diuron** werden ebenfalls häufig im Grundwasser gefunden. Das seit dem Jahr 1990 nicht mehr zugelassene Ethidimuron wurde verstärkt auf Gleisanlagen eingesetzt. Damit ist dieser Wirkstoff vor allem in Ballungsräumen von Bedeutung. Mehr als drei Viertel der Messstellen mit Ethidimuronbefunden > 0,1 µg/l im

Zeitraum 2006 bis 2008 liegen im Umfeld von zwei intensiv überwachten Punktquellen im Bundesland Hamburg.

Für Diuron ist seit 1997 nach Anlage 3 Abschnitt A der Verordnung über Anwendungsverbote für Pflanzenschutzmittel die Anwendung auf Gleisanlagen, auf versiegelten Flächen und auf nicht versiegelten, befestigten Flächen verboten. Diuron wurde viele Jahre lang u. a. von der Deutschen Bahn AG zur Gleisentkrautung eingesetzt. Da Diuron neben der Unkrautbekämpfung auf Gleisanlagen auch in gewerblichen und häuslichen Bereichen verwendet wurde, können die damit verbundenen Einträge ebenfalls zur Grundwasserbelastung beitragen. Erfreulich ist der Rückgang von Diuronfunden $> 0,1 \mu\text{g/l}$ im Laufe der Jahre. Wiesen im Zeitraum 1990 bis 1995 noch 1,1 % aller auf Diuron untersuchten Messstellen eine Konzentration $> 0,1 \mu\text{g/l}$ auf, waren dies im Zeitraum 2006 bis 2008 nur noch 0,32 %.

Terbuthylazin ist als Nachfolgeprodukt von Atrazin in PSM enthalten, die im Maisanbau zum Einsatz kommen. Die Stoffeigenschaften von Terbuthylazin sind denen des Atrazin sehr ähnlich. In Karstregionen Bayerns und Baden-Württembergs wird im Rahmen der Beratung empfohlen, die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln, die diesen Wirkstoff enthalten, stark einzuschränken, da hier ein großes Verlagerungsrisiko durch die schlechten Rückhalteeigenschaften besteht (LTZ, 2010). Insgesamt nimmt die Fundhäufigkeit von Terbuthylazin leicht ab.

5 Nicht relevante Metaboliten von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen

Unter „nicht relevanten Metaboliten“ von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen (nrM) versteht man im Sinne des Pflanzenschutzrechts Abbauprodukte, die keine pestizide Wirkung mehr haben und relativ unbedenklich hinsichtlich ihrer human- und ökotoxikologischen Eigenschaften sind. Dementsprechend sind im Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel für „nicht relevante“ Metaboliten auch höhere auftretende Konzentrationen stoffspezifisch bis zu $10 \mu\text{g/l}$ im Grundwasser zulässig. Nicht relevant heißt jedoch nicht,

Glyphosat gehört mit einem jährlichen Inlandsabsatz von mehr als 1.000 t (BVL, 2008) zu den mengenmäßig bedeutendsten Pflanzenschutzmittelwirkstoffen und findet eine weite Verbreitung als nicht-selektives Blattherbizid in der Landwirtschaft sowie bei nicht-landwirtschaftlichen Vegetationskontrollmaßnahmen. Glyphosat ist eine polare Verbindung, die an mineralischen und organischen Substanzen im Untergrund sorbiert und einen im Vergleich zu anderen PSM schnelleren Abbau aufweist. Die Untersuchungen auf Glyphosat und dessen Metabolit AMPA (siehe Kap. 5) erfordern aufgrund der Stoffeigenschaften einen eigenen Analysengang außerhalb der üblichen Routinemethoden. Dies ist einer der Gründe, weshalb diese im aktuellen Berichtszeitraum vergleichsweise wenig untersucht wurden.

Für Glyphosat lagen im Zeitraum 1990 bis 1995 keine Messungen vor. Während im Zeitraum 1996 bis 2000 keine Befunde $> 0,1 \mu\text{g/l}$ auftraten, wurden in den darauf folgenden Zeiträumen erstmals Gehalte $> 0,1 \mu\text{g/l}$ für Glyphosat gemessen. Im Zeitraum 2006 bis 2008 wurde Glyphosat an fünf Messstellen mit Konzentrationen $> 0,1 \mu\text{g/l}$ (0,32 %) nachgewiesen und nimmt in der aktuellen Rangliste Platz 28 ein.

Von den 20 am häufigsten im oberflächennahen Grundwasser nachgewiesenen Einzelsubstanzen sind zurzeit fünf Wirkstoffe Bestandteil von in Deutschland zugelassenen Pflanzenschutzmitteln.

dass diese Stoffe für das Grundwasser ohne Bedeutung sind.

Das Thema nrM ist im Jahr 2006 durch zwei Ereignisse in den Fokus des Interesses gerückt. Einerseits wurden im Labor der Landeswasserversorgung Baden-Württemberg bei der Routineuntersuchung von Grundwasserproben zwei neue, bisher unbekannte Substanzen in deutlich erhöhten Konzentrationen gefunden. Diese wurden als Metaboliten des Rübenherbizids Chloridazon identifiziert (WEBER, 2007). Andererseits zeigten

Untersuchungen des DVGW-Technologiezentrums Wasser in Karlsruhe (TZW, 2007), dass aus dem Fungizid Tolyfluanid der bis dato nicht bekannte Metabolit N,N-Dimethylsulfamid (DMS) gebildet wird. Die Problematik bei DMS besteht darin, dass bei der Trinkwasseraufbereitung durch Ozonung DMS-haltiger Wässer das cancerogene N-Nitrosodimethylamin entsteht.

Daraufhin wurden in der Folgezeit in einigen Bundesländern Untersuchungen auf nrM durchgeführt. Als Reaktion auf zahlreiche hohe Funde von Chloridazon-Metaboliten im Grundwasser haben beispielsweise die Länder Baden-Württemberg, Bayern und Nordrhein-Westfalen mit den Zulassungsinhabern vereinbart, aus Vorsorgegründen keine chloridazonhaltigen Produkte mehr auf Rübenanbauflächen in sensiblen und für die Trinkwassergewinnung bedeutenden Gebieten anzuwenden (LTZ, 2010 u. LWK-NW, 2009). Hinsichtlich Tolyfluanid ordnete das BVL aufgrund erhöhter Funde von DMS im Grundwasser zunächst das Ruhen der Zulassung für die Anwendung tolyfluanidhaltiger Produkte im Freiland an; Ende 2008 wurde deren Zulassung ganz widerrufen. Die Anwendung unter Glas ist weiterhin zulässig.

Im gleichen Zeitraum befassten sich das Umweltbundesamt (UBA) und das Institut für Risikobewertung (BfR) mit der Bewertung der nrM. Für das Trinkwasser hat das UBA ein Verfahren zur Ableitung von gesundheitlichen Orientierungswerten (GOW) für „nicht relevante“ Metaboliten von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln empfohlen (UBA, 2008). Dabei wird bei Vorliegen aussagekräftiger toxikologischer Studien für „nicht relevante Metaboliten“ ein trinkwasserhygienisch bis auf weiteres (vorerst dauerhaft) hinnehmbarer GOW von 3,0 µg/l genannt, ansonsten gilt ein GOW von 1,0 µg/l. Die GOW entspringen dem allgemeinen trinkwasserhygienischen Vorsorgegedanken und sind rechtlich nicht bindend. Darüber hinaus legte das UBA noch einen trinkwasserhygienisch vorübergehend hinnehmbaren Vorsorge-Maßnahmenwert von 10 µg/l fest. Eine ständig fortgeschriebene Liste mit konkreten GOW für einzelne „nicht relevante“ Metaboliten veröffentlichte das UBA zusammen mit dem BfR erstmals im Februar 2009 (UBA, 2009).

Für die nachfolgenden Auswertungen wurden die für Trinkwasser abgeleiteten GOW hilfs-

weise für die Bewertung der Konzentrationen im Grundwasser herangezogen.

Bei den Auswertungen zu den nrM wird eine Aufteilung der Konzentrationen in sechs Klassen vorgenommen, um die genannten Konzentrationsschwellen 1, 3 und 10 µg/l zu berücksichtigen.

Für den Zeitraum 2001 bis 2005 wurden nur Befunde für 2,6-Dichlorbenzamid, den Metaboliten des Herbizids Dichlobenil, und AMPA, den Metaboliten des Herbizids Glyphosat, gemeldet. Andere nrM wurden in diesem Zeitraum noch nicht untersucht. Für 2,6-Dichlorbenzamid lagen Daten von 4.960 Messstellen vor, der GOW von 3 µg/l wurde an drei Messstellen (0,06 %) überschritten. Für AMPA wurde bislang kein GOW abgeleitet, die vorliegenden Funde liegen jedoch alle unterhalb von 1 µg/l.

Auch im Zeitraum 2006 bis 2008 lagen für 2,6-Dichlorbenzamid und AMPA die meisten Messwerte vor. Darüber hinaus wurden zunehmend Messungen auf weitere nrM durchgeführt. So wurden Ergebnisse zu Desphenylchloridazon aus elf und zu Methyl-desphenylchloridazon aus fünf Bundesländern mitgeteilt. Beide Substanzen sind Metaboliten von Chloridazon. Ebenfalls in fünf Bundesländern wurde N,N-Dimethylsulfamid (DMS), der Metabolit des Fungizids Tolyfluanid, gemessen.

In den Jahren 2007 und 2008 gab das BVL weitere nrM bekannt, bei denen im Rahmen des Zulassungsverfahrens bei Lysimeteruntersuchungen im Sickerwasser Konzentrationen größer 10 µg/l bzw. im Bereich von 1 bis 10 µg/l aufgetreten waren. Daraufhin wurden weitere Untersuchungen des Grundwassers auf nrM veranlasst.

In Tabelle 7 sind die Ergebnisse in absoluten Messstellenzahlen zusammengestellt. Grob lässt sich die Belastung mit nrM in vier Gruppen einteilen:

- Die höchste Belastung wird durch Desphenylchloridazon und DMS hervorgerufen. Beide Substanzen treten vereinzelt auch in Konzentrationen über 10 µg/l auf. In der Klasse 3,0 bis 10,0 µg/l sind sie mit 2 bis 3 % Häufigkeit zu finden, in der Klasse 1,0 bis 3,0 µg/l mit 6 bis 7 %.
- Es folgen die Sulfonsäuren von Metolachlor und Metazachlor mit Einzelbefunden zwischen 3 und 10 µg/l sowie mit 1,6 bis

Tab. 7: Nicht relevante Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser: Länderübersicht und Gesamtergebnis für Deutschland für den Zeitraum 2006 bis 2008.

Nachgewiesene nicht relevante Metaboliten von PSM-Wirkstoffen								
Parameter	Anzahl der untersuchenden Bundesländer	Anzahl der Messstellen höchster Einzelsubstanz-Messwert der letzten Probe						
		Insgesamt untersucht	nicht nachgewiesen	nachgewiesen				
				≤ 0,1 µg/l	> 0,1 bis 1,0 µg/l	> 1,0 bis 3,0 µg/l	> 3,0 bis 10,0 µg/l	> 10,0 µg/l
Desphenyl-Chloridazon (Metabolit B)	11	1.277	803	83	273	86	30	2
N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	5	578	215	174	137	35	16	1
2,6-Dichlorbenzamid	9	3.926	3.767	105	47	5	2	0
Metolachlorsulfonsäure CGA 380168/354743	4	307	226	38	36	6	1	0
Metazachlorsulfonsäure BH 479-8	4	306	208	54	38	5	1	0
Methyl-Desphenyl-Chloridazon (Metabolit B1)	5	463	259	58	131	15	0	0
Dimethachlor-Metabolit CGA 369873	3	234	128	49	55	2	0	0
AMPA	9	1.415	1.400	8	5	2	0	0
Metazachlorsäure BH 479-4	4	306	247	44	14	1	0	0
Metolachlorsäure CGA 51202/CGA 351916	4	307	282	17	8	0	0	0
Dimethachlorsulfonsäure CGA 354742	4	305	275	24	6	0	0	0
Chlorthalonil-Sulfonsäure R 417888	5	310	270	35	5	0	0	0
Metolachlor-Metabolit CGA 368208	1	21	9	8	4	0	0	0
Metalaxylsäure CGA 62826/NOA 409045	3	235	227	7	1	0	0	0
Dimethenamidsulfonsäure M27	3	235	228	6	1	0	0	0
Dimethachlorsäure CGA 50266	4	305	300	4	1	0	0	0
Trifloxystrobin-E,Z-disäure NOA 413161	3	236	233	2	1	0	0	0
Metolachlor-Metabolit CGA 357704	1	21	18	2	1	0	0	0
Metazachlorsäure-1-carbonsäure BH 479-12	3	265	253	12	0	0	0	0
Metalaxylsäure-1-carbonsäure CGA 108906	3	235	228	7	0	0	0	0
Metazachlorsulfoessigsäure BH 479-9	3	264	261	3	0	0	0	0
Dimethenamidsäure M23	3	235	232	3	0	0	0	0
Flufenacetsulfonsäure M2	3	235	233	2	0	0	0	0
Metazachlorsulfomethan BH 479-11	3	226	224	2	0	0	0	0
Quinmeracsäure BH 518-2	3	236	235	1	0	0	0	0
Chlorthalonilamidbezoessäure R 611965/M5	4	239	239	0	0	0	0	0
Tritosulfuron-desamid BH 635-4/635M01	3	236	236	0	0	0	0	0
Dimoxystrobin-o-säure 505M08	3	235	235	0	0	0	0	0
Dimoxystrobin-m-säure 505M09	3	235	235	0	0	0	0	0
Trifloxystrobin-Metabolit NOA 413163	2	217	217	0	0	0	0	0
Trifloxystrobin-Metabolit CGA 321113	2	217	217	0	0	0	0	0
Dimethachlor-Metabolit SYN 528702	1	21	21	0	0	0	0	0
Dimethachlor-Metabolit CGA 373464	1	21	21	0	0	0	0	0
Dimethachlor-Metabolit SYN 530561	1	21	21	0	0	0	0	0
Tritosulfuron-Metabolit BH 635/2	1	2	2	0	0	0	0	0
Tritosulfuron-Metabolit BH 635/5	1	2	2	0	0	0	0	0

1,9 % Häufigkeit im Konzentrationsbereich 1,0 bis 3,0 µg/l. Methyl-desphenylchloridazon tritt in dieser Klasse an 3,2 % der Messstellen auf und ist ebenfalls dieser

Gruppe zuzuordnen.

- Weitere 18 Metaboliten treten abnehmend in den höheren Konzentrationsklassen auf. Auffällig ist hierbei der Dimethachlor-Meta-

Tab. 8: Überschreitungen der Gesundheitlichen Orientierungswerte (GOW), hilfsweise angewendet auf die Ergebnisse der Grundwasseruntersuchungen, für den Zeitraum 2006 bis 2008.

Überschreitungen der Gesundheitlichen Orientierungswerte (GOW)					
Metabolit	GOW in µg/l	Anz. Mst.	Anz. Mst. > GOW	% Mst. > GOW	Anzahl Bundesländer
N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	1,0	578	52	9,0	8
Desphenylchloridazon (Metabolit B)	3,0	1.277	32	2,5	11
Metolachlor-Sulfonsäure CGA 380168 / CGA 354743	3,0	307	1	0,3	4
Metazachlor-Sulfonsäure BH 479-8	3,0	306	1	0,3	4
Metazachlorsäure BH 479-4	1,0	306	1	0,3	4
2,6-Dichlorbenzamid	3,0	3.926	2	0,1	9
Methyl-desphenylchloridazon (Metabolit B1)	3,0	463	0	0,0	5
Metolachlorsäure CGA 51202 / CGA 351916	3,0	307	0	0,0	4
Metolachlorsäure CGA 368208	3,0	21	0	0,0	1
Metolachlor-Metabolit CGA 357704	3,0	21	0	0,0	1
Chlorthalonil-Sulfonsäure R 417888	3,0	310	0	0,0	5
Metazachlor-Metabolit BH 479-12	1,0	265	0	0,0	3
Chlorthalonil-Metabolit R 611965	3,0	239	0	0,0	4
Metazachlor-Metabolit BH 479-9	3,0	261	0	0,0	3
Metazachlor-Metabolit BH 479-11	1,0	226	0	0,0	3
Quinmerac-Metabolit BH 518-2	1,0	236	0	0,0	3
Dimethenamid-Sulfonsäure M27	1,0	228	0	0,0	3
Dimethenamidsäure M23	1,0	232	0	0,0	3
Metalaxylsäure CGA 62826 /NOA 409045	1,0	235	0	0,0	3
Metalaxyl-1-Carbonsäure CGA 108906	1,0	235	0	0,0	3
Trifloxystrobin-E,Z-disäure NOA 413161	1,0	236	0	0,0	3
Trifloxystrobin-Metabolit NOA 413163	1,0	217	0	0,0	2
Trifloxystrobin-Metabolit CGA 321113	1,0	217	0	0,0	2
Tritosulfuron- Metabolit BH 635-2	1,0	2	0	0,0	1

bolit CGA 369873, der zwar nur in zwei Fällen im Bereich von 1,0 bis 3,0 µg/l zu finden ist, aber in den niedrigeren Konzentrationsklassen unter 0,1 µg/l und zwischen 0,1 und 1,0 µg/l mit 21 bzw. 23,5 % sehr häufig auftritt.

- Insgesamt 11 Metaboliten wurden nicht nachgewiesen.

Die Substanz 2,6-Dichlorbenzamid nimmt eine Sonderstellung ein. Zwar wurden an zwei Messstellen hohe Konzentrationen zwischen 3 und 10 µg/l nachgewiesen, an 96 % der Messstellen lagen die Werte jedoch unterhalb der Bestimmungsgrenze, so dass die durch 2,6-Dichlorbenzamid hervorgerufene Grundwasserbelastung insgesamt als gering einzustufen ist.

Wendet man die bisher vom UBA abgeleiteten GOW hilfsweise auf die Ergebnisse der Grundwasseruntersuchungen an, ergibt sich die in Tabelle 8 zusammengestellte Rangfolge.

Demnach wird der GOW mit 9 % am häufigsten von N,N-Dimethylsulfamid überschritten, danach folgt Desphenylchloridazon mit 2,5 %. Die Konzentrationen von Metolachlor- und Metazachlorsulfonsäure sowie Metazachlorsäure und 2,6-Dichlorbenzamid liegen nur an einzelnen Messstellen über dem GOW, so dass die Überschreitungsquote nur 0,1 bis 0,3 % beträgt. Bei allen anderen nrM werden die GOW bei weitem nicht erreicht. Aus gesundheitlicher Sicht liegt daher mit wenigen

Ausnahmen auch bei lebenslanger Aufnahme für den Menschen keine Gefährdung durch die nrM vor. Jedoch ist auch bei diesen Substanzen aus Vorsorgegründen durch entspre-

chende Maßnahmen eine Verringerung der Konzentrationen im Grundwasser anzustreben.

6 Tendenzen für die Gesamtbelastung des Grundwassers mit Pflanzenschutzmitteln

Neben der aktuellen Belastungssituation des Grundwassers durch PSM ist vor allem die zeitliche Entwicklung der Belastung von besonderem Interesse. Über längere Zeiträume betrachtet, kann die Entwicklung der Belastung Hinweise darauf geben, wie effizient Maßnahmen zur Reduzierung von Pflanzenschutzmitteln im Grundwasser gewesen sind.

Mit diesem dritten Pflanzenschutzmittel-Bericht der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser ergibt sich ein Überblick über die Belastung des Grundwassers durch Pflanzenschutzmittel und ihre Metaboliten von 1990 bis 2008. Für die Tendenzbetrachtung wurde der Gesamtzeitraum in vier Zeiträume (1990-1995, 1996-2000, 2001-2005 und 2006-2008) gegliedert. In jedem dieser Zeiträume wurden Daten für ca. 13.000 Messstellen von den Ländern zur Verfügung gestellt.

Auch wenn davon auszugehen ist, dass nicht in jedem Betrachtungszeitraum immer die gleichen Messstellen und nicht an allen Messstellen jeweils die gleichen Wirkstoffe und Metaboliten untersucht wurden, ist diese Datenbasis so groß, dass eine zuverlässige Aussage über die Entwicklung der Grundwasserbelastung durch Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und ihrer Metaboliten möglich ist. Wie Abbildung 1 belegt, ist der Umfang der Grundwasserbelastung, gemessen an der Zahl der Messstellen, an denen die Qualitätsnorm der EU-Grundwasserrichtlinie von 0,1 µg/l überschritten wird, kontinuierlich von 9,7 % im Zeitraum 1990-1995 auf 4,6 % im Zeitraum 2006-2008 zurückgegangen.

Die Ursachen hierfür sind vielfältig:

- Anwendungsverbote (z. B. für Atrazin)
- Anwendungsbeschränkungen (z. B. für Bentazon)

- Beratung und Schulung der Anwender zur Vermeidung von Fehlanwendungen (z. B. die ordnungsgemäße Entsorgung von Restbrühen)
- Verzicht auf PSM-Einsatz (z. B. durch Kooperationsvereinbarungen zwischen Wasserversorgern und Anwendern in besonders sensiblen Gebieten)
- Veränderte Landbewirtschaftung (z. B. ökologischer Landbau).

Welche dieser Maßnahmen im Einzelfall für eine Verminderung der Belastung verantwortlich ist, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden.

In Abbildung 2 wird an Hand einer Vergleichszahl² die Entwicklung der Funde über 0,1 µg/l der jeweils zehn am häufigsten „zugelassenen“ und „nicht mehr zugelassenen“ Wirkstoffe bzw. Metaboliten dargestellt. Es wird deutlich, dass in allen Zeiträumen die Fundhäufigkeiten der nicht mehr zugelassenen Wirkstoffe/Metaboliten wesentlich höher als die der zugelassenen Stoffe sind. Darüber hinaus hat die Fundhäufigkeit der jetzt nicht mehr zugelassenen Stoffe deutlich abgenommen. Hingegen ist bei den zugelassenen Wirkstoffen/Metaboliten praktisch keine Veränderung festzustellen.

Damit ist der Rückgang der Grundwasserbelastung von 1990 bis heute im Wesentlichen auf abnehmende Fundhäufigkeiten von Stoffen zurückzuführen, deren Anwendung bereits seit Jahren oder Jahrzehnten verboten ist. Atrazin und dessen Metaboliten Desethylatrazin und Desisopropylatrazin machen hierbei den Hauptanteil aus.

² Zur Berechnung der Vergleichszahl werden je Zeitraum die Messstellenanzahlen mit Funden für die jeweils 10 am häufigsten nachgewiesenen Stoffe addiert und durch die aufsummierte Anzahl der auf diese Stoffe untersuchten Messstellen geteilt. Die jeweils berücksichtigten Stoffe variieren hierbei von Zeitraum zu Zeitraum. Durch diese einfache Methode ergibt sich eine für einen allgemeinen Vergleich brauchbare Größe.

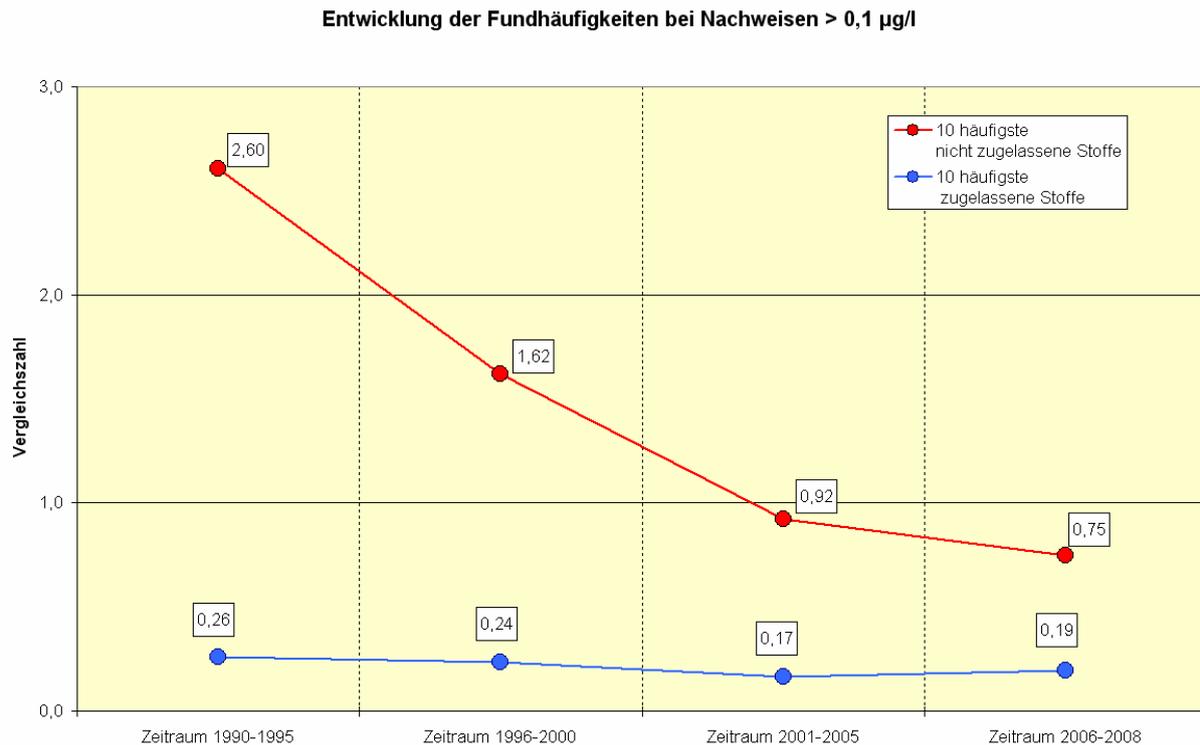


Abb. 2: Entwicklung der Fundhäufigkeit größer 0,1 µg/l der im jeweiligen Zeitraum zehn häufigsten in Pflanzenschutzmitteln zugelassenen und nicht zugelassenen Wirkstoffe bzw. Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

7 Tendenzen für die Belastung des Grundwassers mit ausgewählten PSM-Einzelsubstanzen

7.1 Methodik

Die bisher getroffenen Aussagen zur zeitlichen Entwicklung beruhen auf absoluten bzw. relativen Fundhäufigkeiten sowie den Rangfolgenänderungen der einzelnen Wirkstoffe und Metaboliten. Hierbei wurden alle erhobenen Messdaten berücksichtigt.

Für die Tendenzbetrachtungen einzelner Stoffe gilt hingegen:

- Es werden nur diejenigen Messstellen berücksichtigt, für die in jedem der Zeiträume mindestens ein Messwert vorlag, um eine konsistente Datengrundlage für den entsprechenden Wirkstoff bzw. Metaboliten zu schaffen.
- Betrachtet werden die Zeiträume 1990 bis 1995, 1996 bis 2000, 2001 bis 2005 und

2006 bis 2008.

- Für Diuron, Bentazon, Mecoprop wird wegen der geringeren Datenlage im ersten Zeitraum die Auswertung auf die drei letzten Zeiträume beschränkt.
- Maßgebend für die Klassenzuordnung einer Messstelle ist der höchste Messwert für die betrachtete Einzelsubstanz im Zeitraum. Diesem Vorgehen liegt die Annahme zugrunde, dass mittel- und langfristige Belastungsentwicklungen am besten an der Veränderung von Höchstwerten abzulesen sind.
- Es erfolgt eine Aufteilung in die folgenden sechs Konzentrationsklassen:
 - Klasse I: < Bestimmungsgrenze (BG)
 - Klasse II: ≥ BG bis 0,05 µg/l
 - Klasse III: > 0,05 µg/l bis 0,1 µg/l
 - Klasse IV: > 0,1 µg/l bis 0,5 µg/l
 - Klasse V: > 0,5 µg/l bis 1,0 µg/l
 - Klasse VI: > 1,0 µg/l

Die Festlegung von Zeiträumen ist notwendig, da nicht jede Messstelle jährlich auf PSM untersucht wird. Sie hat einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Zahl der auswertbaren Messstellen. Allgemein gilt:

- Je mehr und damit kürzere Zeitintervalle aus dem Gesamtzeitraum gewählt werden, desto weniger Messstellen erfüllen die oben angegebene Voraussetzung der Messstellenkonsistenz. Dies kann z. B. dazu führen, dass besonders Problemstandorte, für die engere Beprobungsintervalle existieren, überrepräsentiert sind.
- Je länger die Zeitintervalle gewählt werden, desto mehr Messstellen erfüllen das Kriterium der Messstellenkonsistenz. Dies führt zu einer umfassenderen Datenbasis. Nachteilig kann sich aber auswirken, dass mögliche Tendenzen durch die geringere zeitliche Auflösung weniger gut sichtbar werden.

Für die in diesem Bericht vorgestellten Tendenzbetrachtungen wurden die inzwischen nicht mehr zugelassenen Wirkstoffe Diuron und Atrazin sowie dessen Metabolit Desethylatrazin und die zugelassenen Wirkstoffe Bentazon und Mecoprop ausgewählt. Zu diesen Stoffen existieren in fast allen Ländern lange Untersuchungsreihen; zudem gehören sie auch zu den am häufigsten im Grundwasser nachgewiesenen PSM-Wirkstoffen bzw. Metaboliten (Tabelle 6).

7.2 Atrazin und Desethylatrazin

Die Überwachungstätigkeiten der Länder konzentrierten sich in der Anfangszeit ab den 1980er Jahren vor allem auf die Gruppe der Triazine, so dass für **Atrazin** und dessen Hauptabbauprodukt **Desethylatrazin** bereits seit 1992 und früher bundesweit große Datenmengen vorliegen. Wegen dieser hinreichend guten Datenbasis wurde bei den folgenden Tendenzbetrachtungen für beide Stoffe der Gesamtzeitraum von 1990 bis 2008 berücksichtigt.

Im Herbst 1990 endete für Handelsprodukte mit dem Wirkstoff Atrazin die Zulassung. Atrazin wurde bis zu seinem vollständigen Anwendungsverbot im Jahre 1991 intensiv in

der Landwirtschaft und als Totalherbizid auf Nichtkulturland, vor allem auf Gleisanlagen, eingesetzt. Die Gründe für den intensiven Einsatz lagen in der Intensivierung des Maisanbaus sowie in dem günstigen Preis und dem guten Wirkungsspektrum der Atrazinpräparate. Es ist bekannt, dass neben den Stoffeigenschaften wie der Persistenz vor allem die Art und Menge der Atrazinanwendungen, d.h. hohe Ausbringungsmengen und jährlich wiederkehrende Anwendung auf den gleichen Flächen für die hohe Zahl von positiven Befunden verantwortlich sind.

Die zeitliche Entwicklung der Atrazin- und Desethylatrazinrückstände im Grundwasser zeigen die Abbildungen 3 und 4. Deutlich erkennbar ist die von 1990 bis heute stetig steigende Messstellenanzahl mit Gehalten unterhalb der Bestimmungsgrenze. Analog dazu nimmt insbesondere bei Desethylatrazin die Zahl der Messstellen mit mittleren bis sehr hohen Konzentrationen ab. Die bereits im letzten LAWA-PSM-Bericht (2004) aufgezeigte fallende Tendenz setzt sich deutlich fort. Die Anzahl belasteter Messstellen mit Konzentrationen $> 0,1 \mu\text{g/l}$ ist im Gesamtzeitraum von 1990 bis 2008 für Atrazin von 301 auf 36 und für Desethylatrazin von 445 auf 112 Messstellen gesunken. Während bei Atrazin eine deutliche Abnahme hinsichtlich der Konzentrationsklasse $\geq \text{BG}$ bis $0,05 \mu\text{g/l}$ festzustellen ist, zeigt sich für Desethylatrazin nur ein geringfügiger Rückgang (Abbildungen 3 und 4).

Die abnehmende Belastung hinsichtlich der Funde von Atrazin und Desethylatrazin im Grundwasser ist auf das Anwendungsverbot für Atrazin zurückzuführen. Trotz des Anwendungsverbots seit 20 Jahren nehmen der Wirkstoff Atrazin und sein Metabolit Desethylatrazin immer noch Spitzenstellungen sowohl hinsichtlich der Fundhäufigkeit als auch bei den Qualitätsnormüberschreitungen ein. Dies zeigt das lange Gedächtnis des Bodens und des Grundwassers.

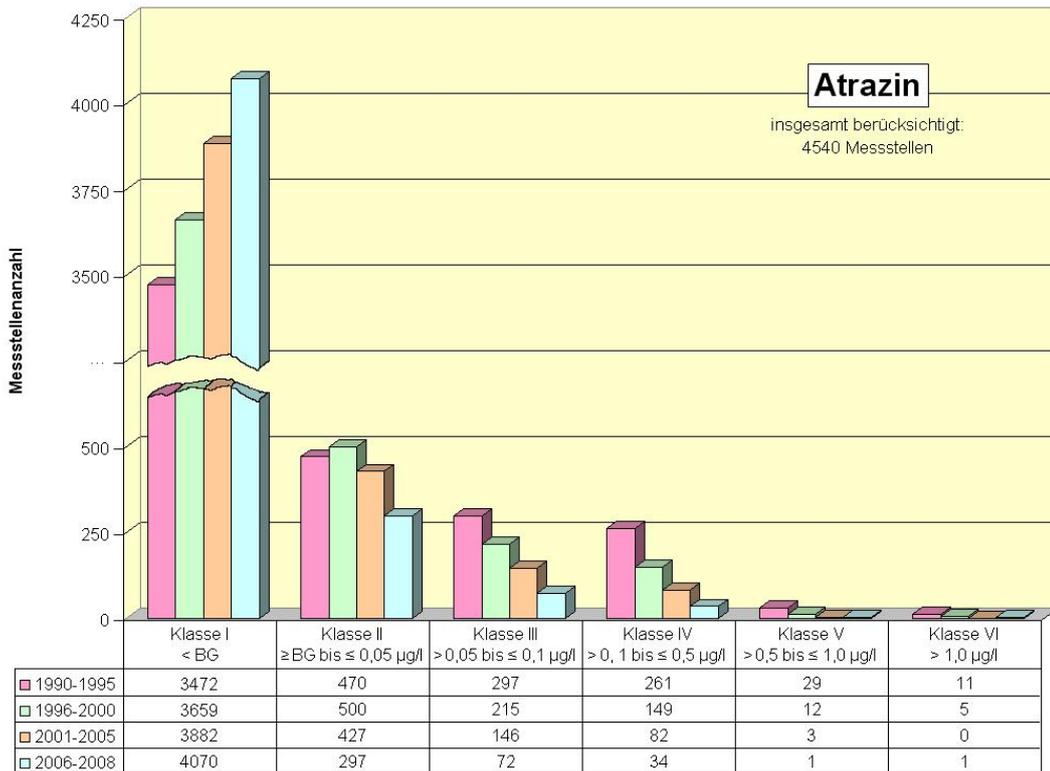


Abb. 3: Zeitliche Entwicklung der Häufigkeitsverteilung von Atrazin-Funden im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

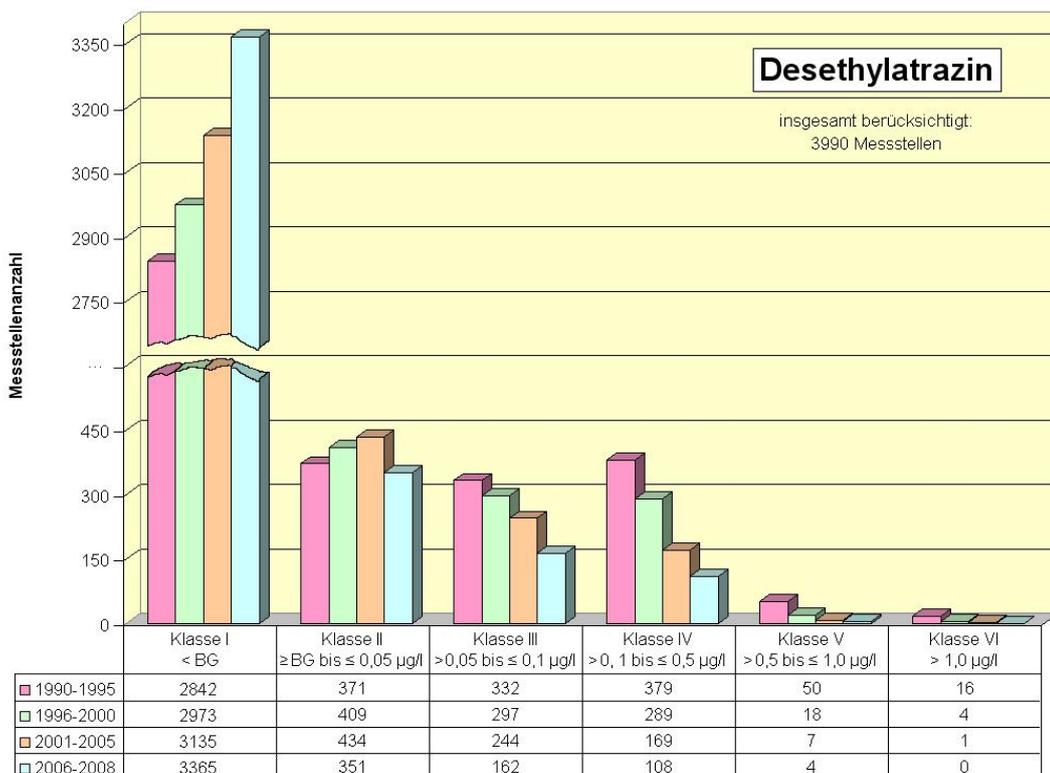


Abb. 4: Zeitliche Entwicklung der Häufigkeitsverteilung von Desethylatrazin-Funden im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

7.3 Diuron

Im Zeitraum von 2006 bis 2008 steht Diuron auf Platz sieben der am häufigsten nachgewiesenen Wirkstoffe bzw. Metaboliten.

Das Herbizid Diuron ist einer der bedeutendsten Vertreter aus der Gruppe der Phenylharnstoffe. Für Diuron wird allgemein eine geringe Mobilität im Boden angenommen. Der Abbau des Wirkstoffs im Boden erfolgt bei optimalen Bedingungen relativ schnell. Diese gute Abbaubarkeit gilt jedoch nur für den Oberboden, d. h. in der Regel die ersten 20 bis 30 cm Boden, nicht aber für den Abbau im Grundwasserleiter. Ist die Filtereigenschaft des Bodenkörpers, z. B. bei stark sandigen Standorten, bei Gleisanlagen (durch Entfernung des Mutterbodens verbunden mit dem Aufbau des Schotterkörpers) oder bei Oberflächenwasserinfiltration und Dränagen nur geringfügig vorhanden, kann es trotz guter Sorptionseigenschaften dieser Stoffe an den Bodenkörper zu einem Eintrag in das Grundwasser kommen, da die Aufenthaltszeit der Schadstoffe und damit deren möglicher Um- oder Abbau in oberflächennahen Schichten drastisch herabgesetzt wird. Des Weiteren kommt es durch die immer wiederkeh-

rende Behandlung ein und derselben Flächen (Strecken) allmählich zu einer Anreicherung dieser organischen Verbindungen im Untergrund.

Wegen gehäufte Diuronfunde entlang von Gleisanlagen wurde 1997 dort die Anwendung verboten. Ein Anwendungsverbot im Haus- und Kleingartenbereich gilt seit 2003. Seither beschränkte sich die Zulassung für diuronhaltige Pflanzenschutzmittel bis Juni 2007 auf die Unkrautbekämpfung auf Nichtkulturland sowie Flächen im Obst- und Weinbau. Am 13.06.2007 entschied die EG-Kommission, Diuron nicht in den Anhang I der Richtlinie 91/414/EWG des Rates aufzunehmen. Zum 31.12.2007 wurden die Zulassungen für diuronhaltige Pflanzenschutzmittelpräparate mit einer einjährigen Aufbrauchfrist seitens des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit widerrufen. Nach erneuter Prüfung ist Diuron mit Wirkung vom 01.10.2008 wieder in den Anhang I der Richtlinie 91/414/EWG aufgenommen worden. Seither wurden jedoch in Deutschland keine diuronhaltigen Pflanzenschutzmittel wieder zugelassen.

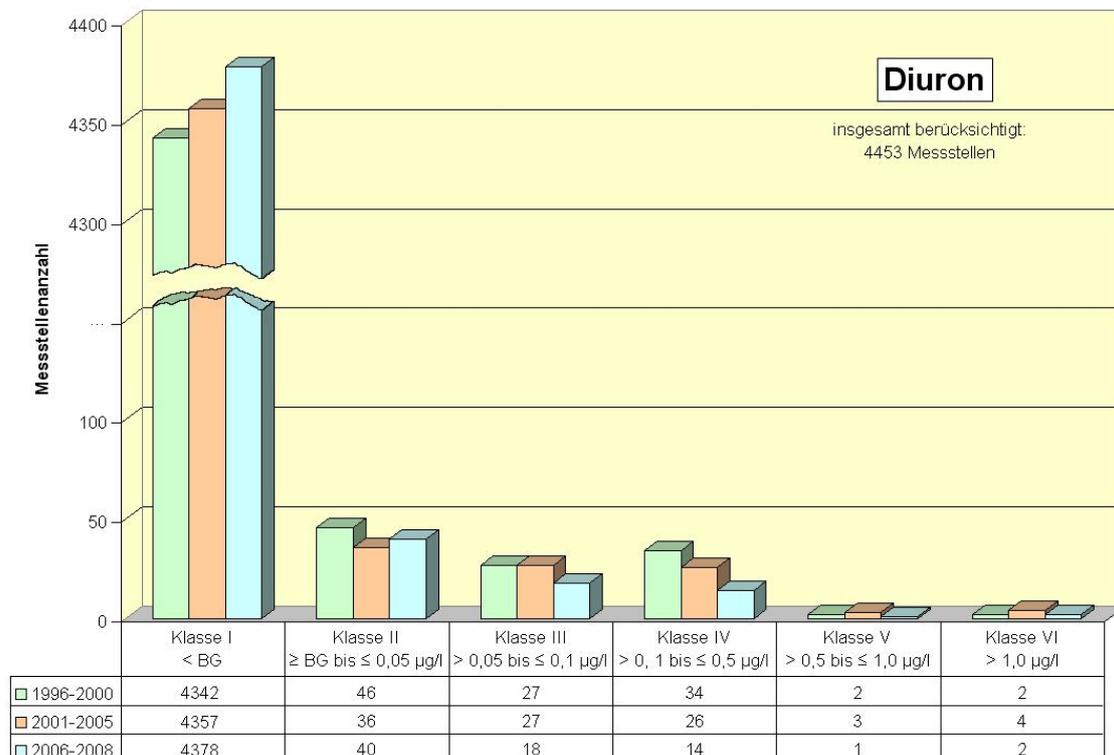


Abb. 5: Zeitliche Entwicklung der Häufigkeitsverteilung von Diuron-Funden im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

Da der Wirkstoff Diuron überwiegend zur Entkrautung auf Gleisanlagen sowie in gewerblichen Bereichen eingesetzt wurde, wird Diuron oft in unmittelbarer Nähe von Gleisanlagen aber auch in urbanen Gebieten im Grundwasser gefunden. Diuron tritt daher im Gegensatz zu den Einträgen von Atrazin eher punktuell im Grundwasser auf.

Die Häufigkeitsverteilung von Diuron unterscheidet sich wesentlich von der des Atrazins und des Desethylatrazins (Abbildung 5). Nur 2,6 %, 2,2 % bzw. 1,7 % der jeweils in den drei Zeiträumen untersuchten Messstellen weisen überhaupt positive Befunde auf. Demzufolge gibt es im Vergleich zu Atrazin und Desethylatrazin zwar nur wenig Messstellen mit Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze, diese sind aber relativ häufig den oberen Konzentrationsklassen zuzuordnen. Einträge aus gezielter und flächenmäßig begrenzter Anwendung wie auf Gleisanlagen, Straßen, Freiflächen, Sportanlagen u. a. lassen ein derartiges Verteilungsmuster auch erwarten.

Der Anteil der Messstellen mit Überschreitungen der EU-Qualitätsnorm von 0,1 µg/l ist mit 0,9 %, 0,8 % und 0,4 % (38 / 33/ 17 Messstellen) in allen drei Zeiträumen vergleichsweise niedrig. Eine markante zeitliche Veränderung der Grundwasserbelastung ist zwischen dem ersten und zweiten Zeitraum (1996 bis 2000 zu 2001 bis 2005) trotz bestehender Anwendungsbeschränkungen noch nicht zu erkennen. Die Gesamtanzahl der belasteten Messstellen mit Konzentrationen \geq BG im oberflächennahen Grundwasser bleibt in beiden Zeiträumen nahezu gleich. Zum letzten Zeitraum 2006 bis 2008 hin zeichnet sich eine abnehmende Tendenz in der Konzentrationsklasse $> 0,05$ µg/l bis 0,1 ab. Darüber hinaus verringerte sich auch die Anzahl der Messstellen mit Befunden $> 0,1$ bis 0,5 µg/l von 34 auf 14. Die Zahl der Messstellen ohne Diuronfunde steigt dementsprechend von 4342 auf 4378. Bei Diuron deutet sich also erst jüngst ein leichter Rückgang der positiven Befunde an.

7.4 Bentazon

Das Herbizid **Bentazon** ist bezüglich der Befunde über 0,1 µg/l der im Zeitraum 2006 bis 2008 am dritthäufigsten im oberflächennahen

Grundwasser nachgewiesene Einzelstoff. Bentazon gehört zu den insgesamt häufig eingesetzten und weit verbreiteten PSM-Wirkstoffen. Der Inlandsabsatz lag 2008 nach Angaben des BVL in der Mengenkategorie 100 - 250 Tonnen. Bentazon gehört zur Gruppe der Thiadiazine und wird oft auch als Kombinationspräparat in Verbindung mit Dichlorprop und Terbutylazin eingesetzt.

Für bentazonhaltige Pflanzenschutzmittel galten bis 1997 Anwendungsbeschränkungen gemäß Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung. Eine Anwendung in Wasserschutzgebieten, Heilquellenschutzgebieten und sonstigen Gebieten zum Schutz des Grundwassers war demnach nur möglich, wenn dies in der Schutzgebietsregelung ausdrücklich gestattet wurde. Die Anwendungsbeschränkungen, die seit einigen Jahren gelten, betreffen den Anwendungszeitpunkt und die Untergrundbeschaffenheit. Bentazon wird im Winter- und Sommergetreide- aber auch im Mais-, Getreide-, Soja- und Gemüseanbau angewendet. Der Wirkstoff wird nur relativ schwach an Bodenteilchen adsorbiert. Der vergleichsweise schnelle mikrobielle Abbau dieses Wirkstoffs soll eine Verlagerung in das Grundwasser nahezu ausschließen.

Die Verteilung der Befunde auf die verschiedenen Konzentrationsklassen ist in Abbildung 6 dargestellt. Obwohl beide Wirkstoffe in ganz unterschiedlichen Bereichen zum Einsatz kommen bzw. kamen, ähnelt die Verteilung für Bentazon in der Gesamtschau der des zuvor beschriebenen Wirkstoff Diuron (siehe Abbildung 5). Der Anteil an Messstellen ohne Bentazonnachweis beträgt 95,2 % für den Zeitraum 1996 bis 2000 und stieg auf 96,3 % im Zeitraum 2006 bis 2008.

In den Messwertklassen $> 0,1$ µg/l nimmt im zweiten Zeitraum die Anzahl der Messstellen im Vergleich zum ersten Zeitraum in allen Konzentrationsklassen leicht zu bzw. stagniert. Danach findet eine Abnahme statt. Insgesamt weisen die Funde $> BG$ zwar eine leichte Abnahme auf, detaillierte Auswertungen zeigen aber, dass in einigen Ländern die Fundhäufigkeit von Bentazon noch ansteigt. Die positiven Funde für Bentazon machen darüber hinaus deutlich, dass trotz des nachweislich guten Abbauverhaltens dieses Wirkstoffes auch ein schneller Transport in das Grundwasser stattfinden kann.

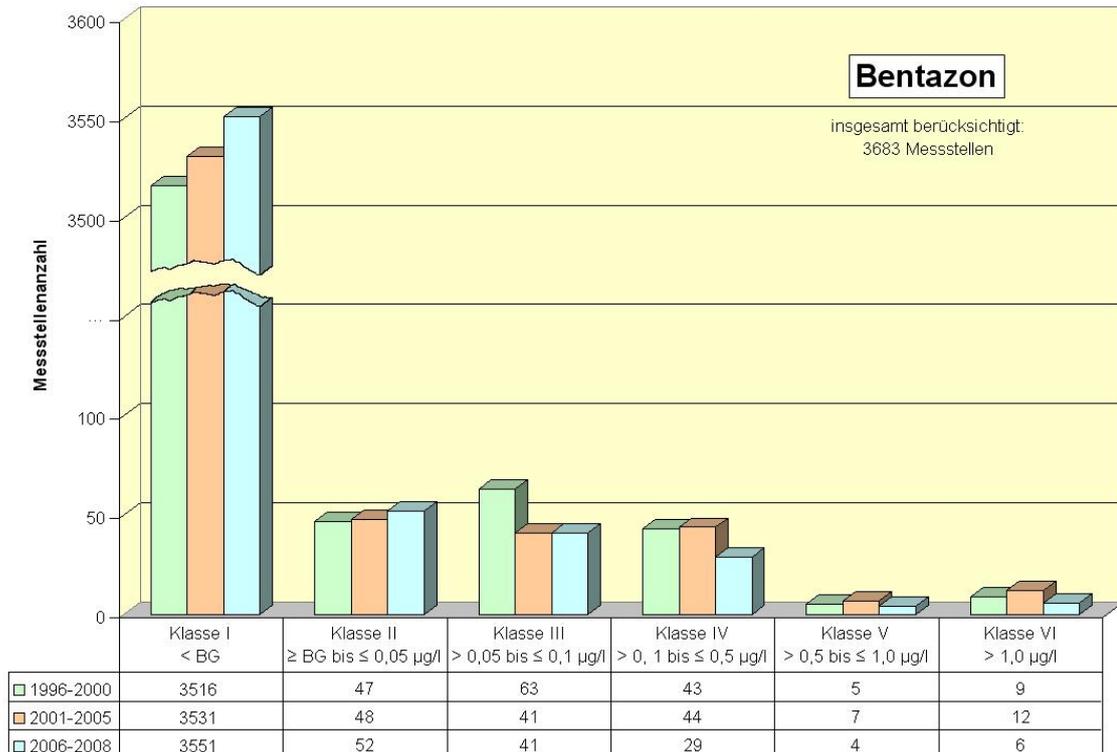


Abb. 6: Zeitliche Entwicklung der Häufigkeitsverteilung von Bentazon-Funden im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

7.5 Mecoprop

Das Herbizid **Mecoprop** (MCP) ist bezogen auf die Anzahl der Befunde $> 0,1 \mu\text{g/l}$ der am neunthäufigsten im oberflächennahen Grundwasser nachgewiesene Wirkstoff im Zeitraum 2006 bis 2008. Mecoprop findet in Unkrautvernichtungsmitteln für Haus und Garten Verwendung. Der Inlandsabsatz lag 2008 nach Angaben des BVL in der Mengenkategorie 100 – 250 Tonnen. Es wird oft in Kombination mit anderen ähnlichen Herbiziden wie Ioxynil, 2,4-D, Dicamba oder MCPA eingesetzt. In Deutschland sind mehrere Mecoprop-P-haltige Pflanzenschutzmittel - zum Teil in Kombination mit anderen Wirkstoffen - zur Bekämpfung einjähriger zweikeimblättriger Unkräuter in Sommer- und Wintergetreide, Kernobst, Wiesen und Weiden, Rasen im Haus- und Kleingartenbereich sowie im Weinbau zugelassen. Pflanzenschutzmittel mit dem Wirkstoff Mecoprop wirken selektiv auf bestimmte Kräuter. Eine herbizide Wirkung hat allerdings nur ein Stereoisomer von Mecoprop. In den 1990er Jahren wurden mecoprophaltige Pflanzenschutzmittel bezüglich dieses Anteils deutlich verbessert, wodurch

die notwendige Dosierung praktisch halbiert werden konnte. Pflanzenschutzmittel sind seither nur noch mit dem Wirkstoff Mecoprop-P zugelassen. Die beiden Stereoisomere von Mecoprop werden aber in der Routineanalytik nicht unterschieden, daher wird generell im Bericht nur die Bezeichnung Mecoprop verwendet.

Am 17.7.2003 hat die Kommission die Richtlinie 2003/70/EG zur Änderung der Richtlinie 91/414/EWG des Rates zwecks Aufnahme der Wirkstoffe Mecoprop, Mecoprop-P und Propiconazol verabschiedet. Sie regelt die Aufnahme dieser Wirkstoffe in Anhang I (Für die Verwendung in Pflanzenschutzmitteln zugelassene Wirkstoffe) der Richtlinie 91/414/EWG und die Festlegung von Sonderbestimmungen (Ausbringungsbedingungen).

Demnach dürfen seit dem 01.06.2004 nur Anwendungen als Herbizid zugelassen werden. Darüber hinaus ist hinsichtlich des Grundwasserschutzes besonders auf das Risiko möglicher Grundwasserkontaminationen zu achten, wenn der Wirkstoff in Gebieten mit empfindlichen Böden und/oder extre-

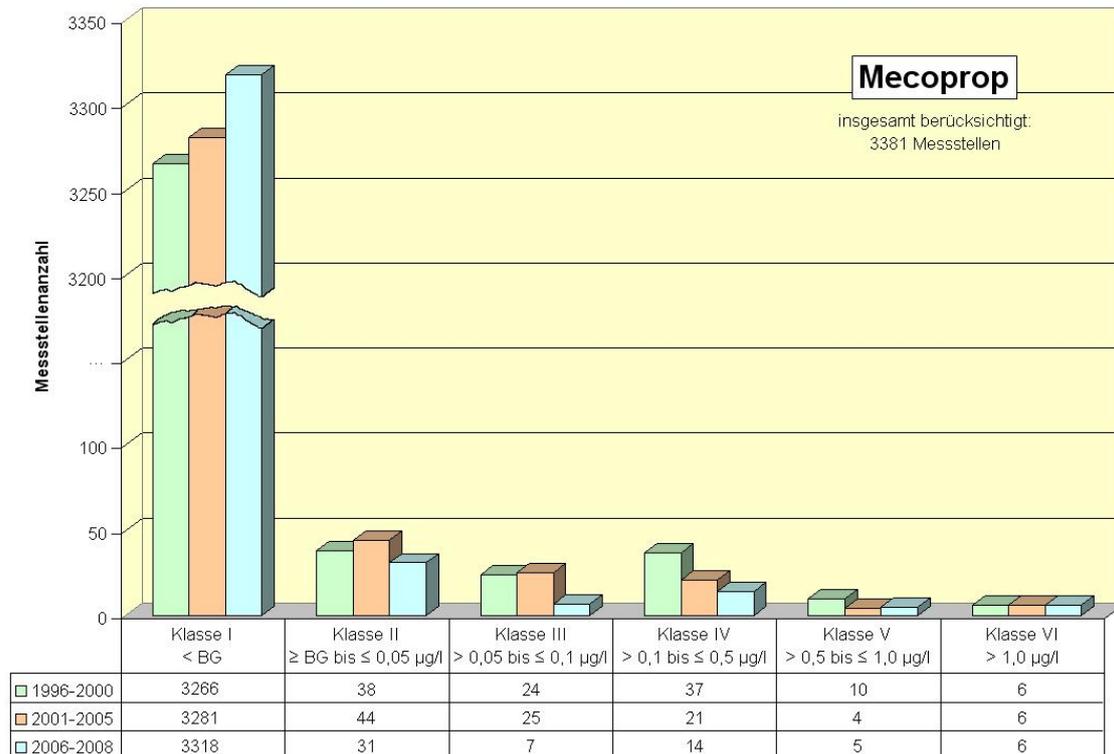


Abb. 7: Zeitliche Entwicklung der Häufigkeitsverteilung von Mecoprop-Funden im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

men Klimabedingungen ausgebracht wird. Gegebenenfalls sind entsprechende Maßnahmen zur Risikobegrenzung im Rahmen der nationalen Zulassung zu treffen.

Die Verteilung der Mecopropbefunde auf die verschiedenen Konzentrationsklassen (Abbildung 7) ähnelt den zuvor beschriebenen Verteilungen von Diuron und Bentazon. Auch hier weist nur ein kleiner Prozentsatz der untersuchten Messstellen positive Befunde auf. Der relativ hohe Anteil der Funde in den oberen Konzentrationsklassen ist noch ausge-

prägter als bei Diuron und Bentazon. Über alle Zeiträume ist in der Konzentrationsklasse > 1,0 µg/l keine Veränderung erkennbar, so dass oben genannte Vorsichtsmaßnahmen der Kommission berechtigt erscheinen. Dagegen nimmt die Messstellenanzahl in den restlichen Messwertklassen ≥ BG – mit wenigen Ausnahmen – leicht, aber stetig ab. Dies ist auch bei der zusammenfassenden Betrachtung aller Klassen oberhalb der Qualitätsnorm der Grundwasserrichtlinie von 0,1 µg/l erkennbar (Tabelle 6).

8 Schlussfolgerungen

Die Grundwasserbelastung durch Pflanzenschutzmittel hat sich zwischen 1990 und 2008 deutlich verringert. Der Anteil der Messstellen, an denen die Qualitätsnorm der EU-Grundwasserverordnung von 0,1 µg/l überschritten wurde, sank in diesem Zeitraum von 9,7 % auf 4,6 %. Unabhängig davon wurde bei der aktuellen Bewertung des chemischen Zustands der Grundwasserkörper im Rahmen der WRRL ein vergleichbarer Anteil aller Grundwasserkörper in Deutschland wegen

Überschreitung der Qualitätsnorm für PSM in einem schlechten chemischen Zustand eingestuft. Obwohl die Bewertungsansätze – messstellenbezogen bzw. grundwasserkörperbezogen – unterschiedlich sind, liegen die Ergebnisse in der gleichen Größenordnung.

Bereits seit 1990 dominieren Atrazin und sein Metabolit Desethylatrazin die Fundstatistiken. Nach wie vor nehmen beide Stoffe mit großem Abstand eine Spitzenstellung ein.

Gleichfalls weisen in allen Zeiträumen Simazin, Diuron, Bromacil, Bentazon, Mecoprop und Isoproturon erhöhte Fundraten auf. Die genannten Stoffe sind auch bei der Bewertung der Grundwasserkörper nach der WRRL überwiegend für die Einstufung in den schlechten Zustand verantwortlich.

Eine detaillierte Analyse der Fundentwicklung über die letzten 20 Jahre zeigt, dass vor allem für Wirkstoffe, die seit vielen Jahren keine Zulassung mehr besitzen, sowohl die absolute Zahl der Funde als auch die relative Fundhäufigkeit abgenommen hat. Dies ist als Erfolg für die vielfältigen Bemühungen von Bund und Ländern zu werten, die PSM-Belastung des Grundwassers zu verringern. Die in den PSM-Berichten zusammengefassten Funddaten, wurden in die Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel einbezogen und wiederholt durch gezielte Fundaufklärungen validiert. Sie haben in verschiedenen Fällen dazu geführt, dass Anwendungsbeschränkungen für einige häufig im Grundwasser nachgewiesenen Stoffe festgesetzt wurden.

Besondere Beachtung sollte in den nächsten Jahren die Entwicklung der Fundhäufigkeit von Glyphosat und seines Abbauproduktes AMPA finden. Schon jetzt werden mehr als 1000 t Glyphosat jährlich in Deutschland verkauft und es ist davon auszugehen, dass die Verkaufs- und damit die Anwendungsmengen in den nächsten Jahren weiter steigen werden. Überdies ist Glyphosat eine Substanz, die auch im nicht landwirtschaftlichen Bereich, z.B. auf Gleisanlagen und (mit Ausnahmegenehmigungen) auf Nicht-Kulturland, Sportplätzen usw. eingesetzt wird. Auch wenn Glyphosat als gut abbaubar gilt und AMPA als „nicht relevanter“ Metabolit eingestuft wird, sollten daher diese bislang relativ wenig untersuchten Stoffe in die PSM-Untersuchungsprogramme der Länder aufgenommen werden.

Grundsätzlich sollte der Einsatz von PSM im nicht landwirtschaftlichen und privaten Bereich soweit wie möglich eingeschränkt werden. Gerade hier lässt sich kaum kontrollieren, ob Pflanzenschutzmittel sachgerecht eingesetzt werden und die Anwender ausreichend über den Umgang mit diesen Stoffen informiert sind.

Die Ergebnisse des dritten LAWA-PSM-Berichtes belegen, dass Grundwasserverunreinigungen durch Pflanzenschutzmittel Langzeitschäden sind. Auch rund 20 Jahre nach dem Anwendungsverbot von Atrazin werden dieser Wirkstoff und sein Metabolit Desethylatrazin immer noch am häufigsten im Grundwasser gefunden.

Die Regelungen zur Zulassung von Pflanzenschutzmitteln haben sich weitgehend bewährt und zur Verringerung der Grundwasserbelastung beigetragen. Ein wichtiges Hilfsmittel hierbei ist die Fundaufklärung, die systematisch weiter fortgesetzt werden muss. Durch die Fundaufklärung lässt sich festzustellen, ob Funde auf bestimmte Anwendungsmuster oder spezielle Untergrundverhältnisse zurückzuführen sind, die bei der Zulassung zusätzlich zu berücksichtigen sind. Neben dem Sachkundenachweis, der für alle PSM-Anwender obligatorisch ist, müssen die Anwender kontinuierlich im Umgang mit PSM-Wirkstoffen geschult werden. Nur so wird es langfristig gelingen, die Belastung des Grundwassers weiter zu vermindern.

Ziel des Gewässerschutzes muss sein, Grundwasser frei von Pflanzenschutzmitteln zu halten. Diese Forderung steht letztendlich auch hinter der Festlegung der Qualitätsnorm von 0,1 µg/l für Pflanzenschutzmittel im Grundwasser, die nichts anders bedeutet als: „Pflanzenschutzmittel sollen im Grundwasser **nicht** vorhanden sein“.

9 Literatur

BUNDESAMT FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ UND LEBENSMITTELSICHERHEIT (BVL) (2008): Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland – Ergebnisse der Meldungen gemäß § 19 Pflanzenschutzgesetz für das Jahr 2008 – 25 S.

<http://www.bvl.bund.de> > Pflanzenschutzmittel > Zul. und Wirkstoffprüfung > Inlandsabsatz und Export von Pflanzenschutzmitteln

DVGW-TECHNOLOGIEZENTRUM WASSER (TZW) (2007): Neuer Fungizid-Metabolit: N,N-Dimethylsulfamid - Ein Problemstoff mit zwei Gesichtern" – TZW-Newsletter 22

<http://www.tzw.de> > Publikationen > Newsletter > Ausgabe 22

LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT WASSER (LAWA) (1997): Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel – 92 S., Kulturbuchverlag

LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT WASSER (LAWA) (2004): Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel – 20 S., Kulturbuchverlag

LANDWIRTSCHAFTLICHES TECHNOLOGIEZENTRUM AUGUSTENBERG (LTZ) (2010): Pflanzenproduktion 2010 - Pflanzenschutz und Sorten in Ackerbau und Grünland – 56 S.

<http://www.LTZ-Augustenberg.de> > Landwirtschaft > Ackerbau > Pflanzenproduktion 2010 - Pflanzenschutz und Sorten in Ackerbau und Grünland

LANDWIRTSCHAFTSKAMMER NORDRHEIN-WESTFALEN (LWK-NW) (2009): Ratgeber 2009 – Unkrautbekämpfung in Zuckerrüben – 13 S.

<http://www.landwirtschaftskammer.de/landwirtschaft/pflanzenschutz/ackerbau/zuckerrueben/unkrautbekaempfung-pdf.pdf>

UBA (2008): „Trinkwasserhygienische Empfehlung stoffrechtlich „nicht relevanter“ Metaboliten von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln im Trinkwasser“ unter

http://www.umweltdaten.de/wasser/themen/trinkwasserkommision/empfehlung_nrm.pdf

UBA (2009): „Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) für nicht relevante Metaboliten (nrM) von Wirkstoffen aus Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmitteln“ unter

http://www.umweltdaten.de/wasser/themen/trinkwassertoxikologie/tabelle_gow_nrm.pdf

WEBER, W. H. ET AL. (2007): Nachweis der Metaboliten Desphenylchloridazon und Methyl-desphenylchloridazon in Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser – Vom Wasser, **105**, S. 7-14