



Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser

# **Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit**

**– Pflanzenschutzmittel –  
Berichtszeitraum 2013 bis 2016**

beschlossen auf der 157. LAWA-Vollversammlung am 03./04.04.2019 in Gotha



**Bearbeitet von der LAWA-Kleingruppe  
„Bericht zum Grundwasser - Pflanzenschutzmittel“  
Fertigstellung des Berichts: 31.01.2019**

Dipl.-Geograf/Hydrologe Klaus-Peter Barufke  
Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg

Dr. Georg Berthold  
Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie

Dr.-Ing. Peter Börke  
Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie

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

M. Sc. Falk Hilliges  
Umweltbundesamt

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

Dipl.-Geol. Peter Neumann  
Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen

Dipl.-Ing. Georg Straus  
Bayerisches Landesamt für Umwelt

Dr. Rüdiger Wolter (zeitweise)  
Umweltbundesamt

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

*redaktionelle Mitarbeit:*

*M. Sc. Sindy Haenel  
Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie*



# Inhaltsverzeichnis

Seite

<i>Kurzfassung</i> .....	7
<i>Summary</i> .....	9
<b>1 Einführung</b> .....	<b>11</b>
<b>2 Datengrundlagen</b> .....	<b>13</b>
2.1 Unterscheidung relevante und nicht relevante Metaboliten.....	13
2.2 Auswertegrundlagen.....	14
<b>3 Pflanzenschutzmittel und relevante Metaboliten</b> .....	<b>15</b>
3.1 Allgemeines.....	15
3.2 Gesamtsituation .....	17
3.3 Stoffbezogene Auswertung .....	17
3.4 Bewertung .....	21
<b>4 Nicht relevante Metaboliten von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen</b> .....	<b>22</b>
4.1 Allgemeines.....	22
4.2 Gesamtsituation .....	23
4.3 Stoffbezogene Auswertung.....	23
4.4 Bewertung .....	25
<b>5 Tendenzen für ausgewählte Einzelstoffe</b> .....	<b>26</b>
5.1 Allgemeines und Auswertemethodik.....	26
5.2 Atrazin und Desethylatrazin.....	27
5.3 Diuron.....	29
5.4 Bentazon .....	30
5.5 Mecoprop / Mecoprop-P .....	32
5.6 Isoproturon .....	33
5.7 Metazachlor, Metazachlorsäure und Metazachlorsulfonsäure .....	34
5.8 Terbutylazin.....	36
5.9 Chloridazon und Desphenylchloridazon.....	37
5.10 Glyphosat und AMPA .....	40
5.11 Tolyfluanid und DMS .....	42
5.12 Metolachlor/S-Metolachlor, Metolachlorsulfonsäure und Metolachlorsäure.....	43
<b>6 Schlussfolgerungen und Ausblick</b> .....	<b>46</b>
<b>7 Literatur</b> .....	<b>48</b>



## Kurzfassung

Der vorliegende „Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel“ der LAWA, der nach 1997, 2004, 2011 und 2015 zum fünften Mal erscheint, gibt einen Überblick über die Belastung des Grundwassers in der Bundesrepublik Deutschland mit Pflanzenschutzmitteln (PSM) im Zeitraum 2013 bis 2016.

Wie in den vier Berichten zuvor (Betrachtungszeiträume 1990 bis 1995, 1996 bis 2000, 2001 bis 2005 und 2006 bis 2008, 2009 bis 2012) wird die Gesamtsituation sowie die stoffbezogene Auswertung hinsichtlich der Befunde von PSM-Wirkstoffen und deren relevanten Metaboliten im Grundwasser dargestellt. Darüber hinaus erfolgt analog zum vorhergehenden Bericht in einem eigenen Kapitel die Beschreibung der Belastung des Grundwassers mit „nicht relevanten Metaboliten“ (nrM) von PSM-Wirkstoffen. In einem separaten Kapitel werden einzelne ausgewählte PSM-Wirkstoffe bzw. Metaboliten insbesondere hinsichtlich etwaiger Belastungstendenzen näher betrachtet.

Zur Beschreibung der Gesamtsituation konnten PSM-Messergebnisse von insgesamt 14.461 Messstellen herangezogen werden. An 18,8 % dieser Messstellen wurden im aktuellen Berichtszeitraum 2013 bis 2016 PSM-Wirkstoffe oder relevante Metaboliten im Grundwasser nachgewiesen. Konzentrationen oberhalb des Schwellenwertes der Grundwasserverordnung von 0,1 µg/l für mindestens einen Einzelstoff konnten an 3,8 % der Messstellen festgestellt werden.

Bei der Gegenüberstellung der nunmehr vorliegenden sechs Betrachtungszeiträume wird deutlich, dass sich die Gesamtsituation hinsichtlich der Belastung des Grundwassers mit PSM-Wirkstoffen und relevanten Metaboliten über die vergangenen Jahre deutlich verbessert hat. Wurden im Zeitraum 1990 bis 1995 noch an 9,7 % der untersuchten Messstellen PSM-Konzentrationen oberhalb von 0,1 µg/l festgestellt, waren dies im aktuellen Zeitraum noch 3,8 %. Diese Verbesserung ist hauptsächlich auf den Rückgang der Funde des seit langem nicht mehr zugelassenen Wirkstoffs Atrazin und dessen Hauptabbauprodukt Desethylatrazin zurückzuführen. Dennoch werden beide Stoffe nach wie vor mit Abstand am häufigsten im Grundwasser nachgewiesen.

Auch die ebenfalls nicht mehr zugelassenen Wirkstoffe Bromacil, Diuron, Simazin, Ethidimuron und die Abbauprodukte 1,2-Dichlorpropan und Desisopropylatrazin sowie die im aktuellen Berichtszeitraum zugelassenen Wirkstoffe Bentazon und Mecoprop zählen zu den am häufigsten nachgewiesenen Stoffen. Zu den 20 am häufigsten gefundenen Einzelsubstanzen gehören analog zum vorhergehenden Bericht neun Wirkstoffe, die im Berichtszeitraum Bestandteil von zugelassenen Pflanzenschutzmitteln sind.

Im Vergleich zu den PSM-Wirkstoffen und relevanten Metaboliten weisen die „nicht relevanten Metaboliten“ eine deutlich höhere Fundhäufigkeit und zum Teil deutlich höhere Konzentrationen im Grundwasser auf. Im aktuellen Berichtszeitraum 2013 bis 2016 wurden mit 57,5 % an mehr als der Hälfte der untersuchten Messstellen nicht relevante Metaboliten nachgewiesen. Gemessen an dem jeweiligen Gesundheitlichen Orientierungswert in Höhe von 3 bzw. 1 µg/l wurden die beiden nicht relevanten Metaboliten Desphenylchloridazon (Metabolit von Chloridazon) und N,N-Dimethylsulfamid (Metabolit von Tolyfluanid) am häufigsten im Grundwasser gefunden. Darüber hinaus weisen vor allem nicht relevante Metaboliten der Wirkstoffe Metazachlor, S-Metolachlor, Chlorthalonil und Dimethachlor aufgrund ihrer relativ hohen Fundhäufigkeit eine Bedeutung für das Grundwasser auf.

Für Atrazin und Desethylatrazin zeigen die anhand konsistenter Messstellen ermittelten Tendenzen über die letzten vier Betrachtungszeiträume (2001 bis 2016) einen deutlichen Rückgang hinsichtlich der Funde im Grundwasser. Die Wirkstoffe Diuron und Isoproturon zeigen ebenfalls eine abnehmende Tendenz. Für Bentazon und Terbutylazin kann die Belastung des Grundwassers über die vier Betrachtungszeiträume als konstant bezeichnet werden. Für Mecoprop und Glyphosat zeigt sich eine leichte Zunahme der Fundhäufigkeit. Bei den Wirkstoffen Chloridazon, Metazachlor und Metolachlor lässt sich aufgrund der geringen Fundraten keine Tendenz ablesen. Hinsichtlich der nicht relevanten Metaboliten weisen beim Vergleich der letzten beiden Zeiträume (2009 bis 2012, 2013 bis 2016) Metachlorsulfonsäure, Metachlorsäure und Me-

tolachlorsulfonsäure eine zunehmende, Metolachlorsäure dagegen eine abnehmende Tendenz auf. Die nicht relevanten Metaboliten Desphenylchloridazon, N,N-Dimethylsulfamid und AMPA liegen etwa auf konstantem Niveau.

Sowohl die nach wie vor hohen Fundraten für nicht mehr zugelassene Pflanzenschutzmittel sowie insbesondere die erhöhten Nachweise

für im Berichtszeitraum zugelassene PSM-Wirkstoffe bzw. deren Metaboliten geben Anlass, in den Anstrengungen zum Grundwasserschutz nicht nachzulassen, um eine Verbesserung der Grundwasserqualität in bereits belasteten Gebieten zu erreichen sowie einer Verschlechterung in unbelasteten Regionen vorzubeugen.



## Summary

The current “National report on groundwater quality – plant protection products“ is published the fifth time since 1997 by the German Working Group on water issues of the Federal States and the Federal Government (LAWA). The report provides an overview on the pollution of groundwater bodies with plant protection products for the time period 2013 to 2016 in Germany.

In analogy to the four previous reports (monitoring time periods 1990 to 1995, 1996 to 2000, 2001 to 2005 and 2006 to 2008, 2009 to 2012) the general situation and a substance-related evaluation of the findings of active substances and toxicologically relevant metabolites from plant protection products are considered. Groundwater contamination with toxicologically non-relevant metabolites of plant protection products is addressed in a separate chapter in analogy to the previous reports. In another chapter, individually selected active substances and metabolites are analysed in more detail with regard to possible over time.

Monitoring results of plant protection products from a total of 14,461 sites were used to describe the overall situation in German aquifers. In the current reporting period 2013 to 2016, active substances or relevant metabolites were detected in 18.8 % of all wells monitored. Concentrations exceeding the threshold value stated in the German Groundwater Ordinance (0.1 µg/l) for at least one single substance were detected in 3.8 % of the monitoring sites.

The comparison of the available six monitoring periods illustrates that in general the groundwater quality related to active substances or relevant metabolites has significantly improved in recent years. In the time period 1990 to 1995, pesticide concentrations above 0.1 µg/l were detected in 9.7 % of all monitoring sites, while in the most recent period this number decreased to 3.8 %. The improvement is mainly based on the decline of findings of the active substance Atrazine and its major metabolite Desethylatrazine, which are banned for several years. Nevertheless, both compounds are still the most frequently detected ones in German groundwaters.

Besides of Atrazine and Desethylatrazine,

Bromacil, Diuron, Simazine and Ethidimuron, which are no longer authorised as plant protection products, the relevant metabolites 1,2-Dichloropropane and Desisopropylatrazine as well as the active substances Bentazone and Mecoprop are the most frequently detected compounds. Like in the previous report, the list of 20 individual compounds most frequently detected includes nine active substances, which have been authorised as plant protection products in Germany during the reporting period.

Considering non-relevant metabolites in groundwater, the frequency of detections and often the measured concentrations are significantly higher compared to active substances and relevant metabolites. In the current reporting period 2013 to 2016, non-relevant metabolites were detected in more than a half (57.5 %) of the monitoring wells investigated. Based on the respective health related indication values of 3 and 1 µg/l, the metabolites Desphenylchloridazon (metabolite of Chloridazon) and N,N-Dimethylsulfamide (metabolite of Tolyfluanid) were most frequently found in groundwater. In addition, metabolites of the active substances Metazachlor, S-Metolachlor, Chlorothalonil and Dimethachlor are significant contaminants for the groundwater due to their high number of detections.

The time trend evaluation for Atrazine and Desethylatrazine based on consistent monitoring sites over the last four observation periods (2001 to 2016) shows a distinct decline of detections in groundwater. A decreasing trend can be also observed for the active substances Diuron and Isoproturon. For Bentazone and Terbutylazine, there is no fundamental shift over the four observation periods, the detection frequencies are rather constant. For Mecoprop and Glyphosate, there is a slight increase in the number of positive detects. Due to low finding rates, no tendency can be observed for the active substances Chloridazon, Metazachlor and S-Metolachlor. The non-relevant metabolites Metazachlor sulphonic acid, Metazachlor oxalic acid and Metolachlor ethane sulphonic acid show an increasing tendency of finding rates when comparing the last two monitoring periods (2009 to 2012, 2013 to 2016). Metolachlor oxanilic acid on the other hand

has a decreasing trend in number of detections. The non-relevant metabolites Desphenylchloridazon, N,N-Dimethylsulfamide and AMPA are approximately at a constant level.

The continuing high finding rates for no longer authorised plant protection products as well as the increasing number of detections

for authorised active substances and their metabolites are important reasons to proceed with the efforts for groundwater protection in order to improve the groundwater quality in already polluted areas and to prevent deterioration of aquifers that are not contaminated yet.

# 1 Einführung

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

Die wichtigsten Aspekte sind hierbei 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.

Die EG-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL), die im Jahr 2000 in Kraft trat, setzt Maßstäbe und Rahmenbedingungen für die gewässer-schutzorientierte Bewirtschaftung aller Gewässer. Mit der Einführung der EG-Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EG) und der Grundwasserrichtlinie (2006/118/EG), wurden Kriterien für den guten chemischen und mengenmäßigen Zustand des Grundwassers festgelegt und in der Grundwasserverordnung (GrwV, 2017) in nationales Recht umgesetzt. Für Grundwasser gelten demnach die Schwellenwerte für Pflanzenschutzmittel von 0,1 µg/l für den Einzelwirkstoff/relevanten Metaboliten bzw. von 0,5 µg/l für die Summe aller PSM-Wirkstoffe/relevante Metaboliten.

Gerade Pflanzenschutzmittelwirkstoffe sind in den letzten Jahren verstärkt in den Fokus von Öffentlichkeit und Politik gerückt. Eine Vielzahl von Zeitungsberichten, wissenschaftliche Veröffentlichungen, Sonderberichte im Fernsehen, Regierungsanfragen u. a. alleine zum Thema Glyphosat zeigen, dass die breite Öffentlichkeit ein großes Interesse hinsichtlich des Einsatzes und Verbleibs von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen hat.

Im Schnitt werden seit 2004 jährlich allein ca. 5.000 t des Wirkstoffes Glyphosat abgesetzt. Das entspricht rund 30 % der gesamten in Deutschland abgesetzten Herbizidwirkstoffmenge. Dies hat Fragen und Diskussionen zur Anwendung und zur Verminderung der Anwendung glyphosathaltiger Herbizide in

Deutschland aufgeworfen. In der Ackerbaustrategie der deutschen Landwirtschaft (ZDL, 2018) wird deshalb auf alternative Methoden zur Reduzierung der Risiken durch den PSM-Einsatz, Optimierung der Ausbringungstechniken von Pflanzenschutzmitteln u. a. eingegangen. Diese Beispiele machen deutlich, dass generell dem Umgang und den Auswirkungen des Pflanzenschutzmitteleinsatzes eine große Bedeutung beigemessen wird.

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 weiterentwickelt. Die bisherigen Richtlinien 79/117/EWG und 91/414/EWG wurden zum 14. Juni 2011 durch die Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln ersetzt.

Gemäß Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL, 2018) sind Hersteller und Vertreiber von Pflanzenschutzmitteln nach § 64 des Pflanzenschutzgesetzes verpflichtet, dem BVL jährlich die Mengen der Pflanzenschutzmittel und darin enthaltenen Wirkstoffe zu melden, die im Inland abgegeben oder ausgeführt wurden. Das BVL stellt jährlich diese Daten in einem Bericht „Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland“ zusammen.

In der Abbildung 1 werden die Inlandsabsätze der wichtigsten Wirkstoffgruppen für Deutschland dargestellt. Der Inlandsabsatz schwankt zwischen 30.000 und 35.000 t (Wirkstoffe ohne inerte Gase). Für das Jahr 2016 werden 32.255 t ausgewiesen, im Jahr 2017 waren es 34.583 t. Die Gruppe der Herbizide stellt mit mehr als 15.000 t den größten Anteil an den abgegebenen Pflanzenschutzmitteln. Die Fungizide stellen die zweitstärkste Gruppe mit rund 10.000 bis 12.000 t dar. Der Inlandsabsatz an Insektiziden beträgt rund 1.000 t.

Aus den Angaben über den Inlandsabsatz (Verkauf) von Pflanzenschutzmitteln kann allerdings nicht unmittelbar auf den Verbrauch je Hektar (ha) landwirtschaftlicher Nutzfläche geschlossen werden, da die ausgebrachten Mengen je nach Art des Anbaus

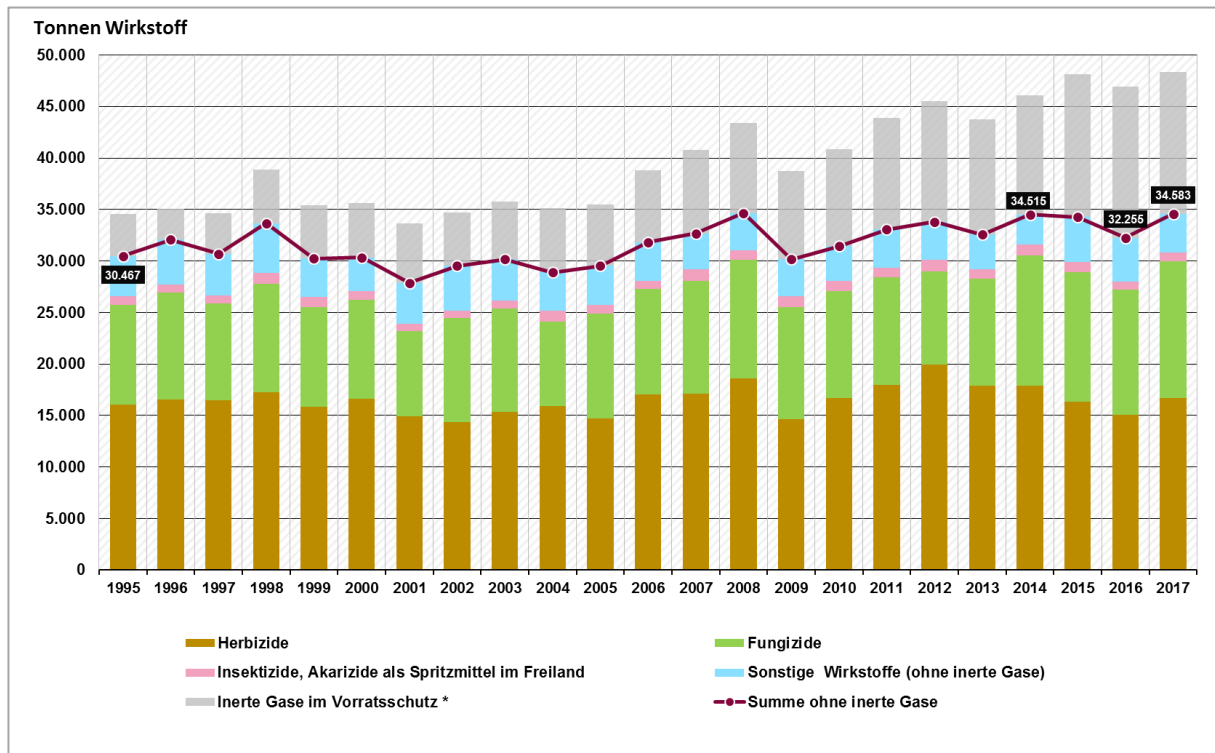


Abb. 1: Inlandsabsatz einzelner Wirkstoffgruppen in Pflanzenschutzmitteln (Quelle: BVL, 2018, verändert)

und der Fruchtfolge sowie den standörtlichen Bedingungen zum Teil erheblich variieren und die Pflanzenschutzmittel unter Umständen auch über mehrere Jahre hinweg gelagert werden. Etwa 6 % der Inlandsabsätze gehen an sogenannte „nicht berufliche Verwender“ und 94 % werden von den beruflichen Verwendern eingesetzt.

Für das Jahr 2016 werden auch Angaben über den Inlandsabsatz sowie Ausfuhr an Wirkstoffen nach Mengenklassen veröffentlicht (BVL, 2017):

- Das Herbizid Glyphosat liegt mit seinen hohen Verkaufszahlen seit Jahren in der höchsten Mengenkategorie von 2.500 bis 10.000 t.
- In der zweithöchsten Mengenkategorie (1.000 bis 2.500 t) befindet sich z. B. das Herbizid Chlorthalonil.
- In der dritthöchsten Mengenkategorie (250 bis 1.000 t) befinden sich u. a. bekannte Herbizide wie Dimethenamid-P, Flufenacet, MCPA, Metazachlor, S-Metolachlor, Isoproturon und Terbutylazin.
- Der Wirkstoff Bentazon weist einen Inlandsabsatz zwischen 100 bis 250 t pro Jahr auf.
- Der Mengenkategorie 25 bis 100 t werden

u. a. die Inlandsabsätze der Wirkstoffe Dichlorprop-P, Dimethachlor und Mecoprop-P zugeordnet.

- Die Wirkstoffe Chloridazon und Metalaxyl-M gliedern sich in die Mengenkategorie von 10 bis 25 t ein.

Dem Bericht ist ebenfalls zu entnehmen, dass sich 753 zugelassene Mittel im Dezember 2016 auf dem Markt befanden. Die Anzahl der Wirkstoffe in den zugelassenen Mitteln hat sich im Berichtszeitraum mit 270 gegenüber 257 im Jahr 2007 nicht wesentlich verändert. Eine rein mengenmäßige Betrachtung von Wirkstoffen ist jedoch aus Sicht des Umwelt- bzw. Gewässerschutzes nicht zielführend, da auch deren Toxizität und Wirkstoffeigenschaften (z. B. Abbauverhalten, Löslichkeit, Sorptionsverhalten, Metabolismus) berücksichtigt werden müssen. Diese Aussage wird durch die Tatsache untermauert, dass sich Funde von Wirkstoffen im Grundwasser über alle Mengenklassen erstrecken.

Die Länderarbeitsgemeinschaft Wasser hat erstmalig 1997 mit ihrem „Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit - Pflanzenschutzmittel“ (LAWA, 1997) einen umfassenden Überblick über die Belastung des Grundwassers mit

Pflanzenschutzmitteln in Deutschland für den Berichtszeitraum 1990 bis 1995 vorgelegt. Im zweiten Bericht (LAWA, 2004) aus dem Jahr 2004 wurde die Belastungssituation in Bezug auf Pflanzenschutzmittel für den Zeitraum 1996 bis 2000 dargestellt. Im Jahr 2011 erschien der dritte Bericht, der die Zeiträume 2001 bis 2005 und 2006 bis 2008 beinhaltet. Der vierte Bericht betrachtet den Zeitraum 2009 bis 2012 und geht verstärkt auf den Themenkomplex der nicht relevanten Metaboliten (nrM) ein, da an fast der Hälfte aller untersuchter Messstellen nicht relevante Metaboliten nachgewiesen werden konnten.

Der aktuelle fünfte Bericht bewertet die Entwicklung der Jahre 2013 bis 2016 und ist methodisch so angelegt, dass sowohl die stoffunabhängige Beschreibung der Gesamtsituation als auch die stoffbezogene Auswertung mit den Ergebnissen aus den Vorgängerberichten verglichen werden können. Da-

mit lässt sich die Belastungssituation des Grundwassers in Deutschland hinsichtlich Pflanzenschutzmittel über einen Zeitraum von annähernd drei Jahrzehnten verfolgen.

Darüber hinaus werden im Bericht mit Blick auf die Erfordernisse der WRRL auch Tendenzen bzw. Trends in Bezug auf die Belastung des Grundwassers anhand von ausgewählten, häufig im Grundwasser nachgewiesenen PSM-Wirkstoffen bzw. Metaboliten vorgestellt. Für diese Betrachtung wurden der Wirkstoff Atrazin, dessen Hauptmetabolit Desethylatrazin und die Wirkstoffe Diuron, Bentazon, Mecoprop/Mecoprop-P, Isoproturon, Terbutylazin, sowie Metazachlor, Chlorthidazon, Glyphosat, Tolyfluanid, Metolachlor/S-Metolachlor und deren jeweilig bedeutsamen nicht relevanten Metaboliten ausgewählt. In diesem Bericht wird auch die bundesweite Auswertung zu „nicht relevanten Metaboliten“ von PSM-Wirkstoffen fortgeführt.

## 2 Datengrundlagen

### 2.1 Unterscheidung relevante und nicht relevante Metaboliten

*Beitrag von Dr. Helena Banning (UBA)*

Abbauprodukte von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen werden gemäß der europäischen Leitlinie SANCO/221/2000 (rev. 10 final, 2003) in pflanzenschutzrechtlich relevante und nicht relevante Metaboliten differenziert. Demnach gilt ein Metabolit als relevant, wenn er eine pestizide Wirkung aufweist, die vergleichbar mit der des Wirkstoffs ist, toxikologische Eigenschaften besitzt, die bei entsprechender Exposition ein gesundheitliches Risiko für Verbraucher bedingen können, oder schädlich für Gewässerorganismen ist. Relevante Metaboliten werden wie Wirkstoffe betrachtet. Der Grenzwert liegt sowohl für die Zulassung von Pflanzenschutzmitteln als auch für die Bewertung der Gewässer- und Trinkwasserqualität bei 0,1 µg/l für den Einzelstoff und 0,5 µg/l für deren Summe (EG Nr. 1107/2009; GRWV, 2017; TRINKWV, 2017). Für nicht relevante Metaboliten gelten die genannten Grenzwerte nicht. Für diese ist eine gesonderte Bewertung durchzuführen, die abhängig von der Exposition eine umfängliche Risikobewertung für Verbraucher

erfordert. Grundwassereinträge nicht relevanter Metaboliten sind grundsätzlich nicht erwünscht, weshalb in der Zulassungspraxis von Pflanzenschutzmitteln gemäß der Leitlinie ein Leitwert von 10 µg/l angesetzt wird (EUROPEAN COMMISSION, 2003). In Trinkwasser in Deutschland werden darüber hinaus bereits dauerhafte Konzentrationen oberhalb des Gesundheitlichen Orientierungswertes (GOW) von 1 oder 3 µg/l (UBA, 2019) als nicht akzeptabel erachtet. Die Bundesregierung hat sich mit dem Nationalen Aktionsplan zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln zum Ziel gesetzt, ab 2018 neue Einträge nicht relevanter Metaboliten oberhalb des GOW für alle Grundwasserkörper vollständig zu vermeiden (BMEL, 2013).

Grundsätzlich wird die Relevanz von Metaboliten gemäß SANCO/221/2000 (rev. 10 final, 2003) auf EU-Ebene im Rahmen der Genehmigungsverfahren für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe bewertet, die von der Europäischen Lebensmittelbehörde (EFSA) koordiniert werden. Während die Kriterien pestizide Wirksamkeit und gentoxisches Potenzial für jeden Metaboliten mit prognostizierten Grundwassereinträgen > 0,1 µg/l einzeln geprüft werden, werden in Bezug auf Reproduktionstoxizität und Kanzerogenität zunächst

die Wirkstoffeigenschaften herangezogen, wenn zu den Metaboliten diesbezüglich keine belastbaren Informationen vorliegen. Die Ergebnisse dieser Prüfung werden in der EFSA Conclusion des jeweiligen Wirkstoffs dokumentiert und veröffentlicht.

Die Europäische Chemikalienagentur (ECHA), die federführend für die Legaleinstufung von Chemikalien gemäß der Verordnung EG Nr. 1272/2008 ist, bewertet die Pflanzenschutzmittelwirkstoffe in einem separaten Verfahren, das häufig mit zeitlicher Verzögerung, aber i.d.R. auf vergleichbarer Datengrundlage erfolgt. Wird der Wirkstoff von ECHA als reproduktionstoxisch oder kanzerogen eingestuft, so werden diese Eigenschaften auch für die Metaboliten nicht ausgeschlossen und diese werden als relevant bewertet. Die Antragsteller haben durch entsprechende Untersuchungen die Möglichkeit zu belegen, dass der einzelne Metabolit nicht über die reproduktionstoxischen und kanzerogenen Eigenschaften der Muttersubstanz verfügt. Dadurch können Metaboliten individuell entlastet und nachfolgend als nicht relevant bewertet werden.

Mit jedem turnusmäßigen Wiedergenehmigungsverfahren eines Wirkstoffs werden sowohl die Wirkstoffeigenschaften als auch die Relevanz seiner Metaboliten nach aktuellem Stand der Wissenschaft neu geprüft.

Die Angaben zur Einordnung eines Metaboliten als relevant oder nicht relevant beziehen sich somit auf die Datengrundlage und den Verfahrensstand zum jeweiligen Zeitpunkt. Dies ist abhängig von der Zielsetzung der weiteren Verwendung dieser Angaben zu berücksichtigen.

Für diesen Bericht wurden solche Metaboliten, die über die Wirkstoffeigenschaften von der EFSA zunächst als relevant bewertet wurden und eine ECHA-Legaleinstufung des Ausgangsstoffes noch aussteht, zu den nicht relevanten Metaboliten gezählt (Anhang A). Alle Metaboliten, die in diesem Bericht thematisiert werden und nicht in Anhang A aufgelistet werden, wurden in diesem Bericht als relevante Metaboliten betrachtet.

## 2.2 Auswertegrundlagen

Die in diesem Bericht ausgewerteten Messdaten zu Pflanzenschutzmittelwirkstoffen und deren relevante und nicht relevante Metaboli-

ten im Grundwasser stammen vor allem aus Untersuchungen der Bundesländer sowie von Wasserversorgern, Kommunen und privaten Nutzern. Vor dem Hintergrund einer vergleichbaren Datengrundlage zu den vorhergehenden Berichten werden wiederum nur PSM-Untersuchungsergebnisse von Messstellen verwendet, die oberflächennahes Grundwasser bis zu einer maximalen Filtertiefe von 40 m unter Geländeoberkante erschließen.

Die zur Beurteilung der PSM-Belastung des Grundwassers herangezogenen Grundwasserproben können aus folgenden Arten von Messstellen stammen:

- Grundwasserbeobachtungsrohre
- Quellen
- Brunnen (z. B. Förderbrunnen von Wasserversorgungsunternehmen und Betriebswasserversorgungen, Hausbrunnen)

Die erhobenen Daten werden messstellenbezogen ausgewertet. Dabei wird jede Messstelle unabhängig von der Anzahl der im Berichtszeitraum entnommenen Grundwasserproben nur mit einem Messwert berücksichtigt. Dieser wird einer der acht nachfolgend aufgeführten Konzentrationsklassen zugeordnet:

Klasse I:	< Bestimmungsgrenze (BG)
Klasse II:	≥ BG bis ≤ 0,05 µg/l
Klasse III:	> 0,05 bis ≤ 0,1 µg/l
Klasse IV:	> 0,1 bis ≤ 0,5 µg/l
Klasse V:	> 0,5 bis ≤ 1,0 µg/l
Klasse VI:	> 1,0 bis ≤ 3,0 µg/l
Klasse VII:	> 3,0 bis ≤ 10 µg/l
Klasse VIII:	> 10,0 µg/l

Die Abgrenzung zwischen Klasse I (nicht nachgewiesen, kleiner Bestimmungsgrenze) und Klasse II (nachgewiesen ≥ BG bis ≤ 0,05 µg/l) ist nicht trennscharf. Die Bestimmungsgrenze (BG) ist jene Konzentration, ab der eine Messung mit einer statistischen Sicherheit von 95 % quantifiziert werden kann. Die in diesem Bericht dargestellten bundesweiten Pflanzenschutzmittelbefunde wurden von einer Vielzahl an Laboratorien analysiert. Zwischen den Laboratorien bestehen zum Teil erhebliche Unterschiede hinsichtlich der erreichten Bestimmungsgrenze für einen bestimmten Stoff. Letztendlich entscheidet die Höhe der Bestimmungsgrenze maßgeblich über die Fundhäufigkeit in den Klassen I und II.

Je nach Auswertung werden einzelne Klassen in den folgenden Kapiteln auch zusammengefasst dargestellt. Diese und weitere Informationen zu den einzelnen Datenauswertungen sind der jeweiligen Ergebnisbeschreibung vorangestellt.

Neben Untersuchungsergebnissen aus landeseigenen Messprogrammen wurden von etwa der Hälfte der Bundesländer auch PSM-Messdaten von Dritten, z. B. von Wasserversorgern, gemeldet. Messwerte von Wasserversorgern stammen in der Regel aus dem für Trinkwasserzwecke gewonnenen Grundwasser, dem sog. Rohwasser. Hier ist zu berücksichtigen, dass Rohwasserbeschaffungsdaten die Belastungssituation des Grundwassers im Allgemeinen etwas günstiger darstellen, da die Grundwassereinzugsgebiete von Wassergewinnungsanlagen oftmals von einer eher günstigen Landnutzungssituation (z. B. höherer Waldanteil) und erhöhten Anforderungen des Trinkwasserschutzes profitieren. Darüber hinaus nutzen Wassergewinnungsanlagen oftmals tiefere und durch Deckschichten geschützte Grundwasserabschnitte, die kaum Belastung durch Pflanzenschutzmittel aufweisen. In den landeseigenen Messnetzen berücksichtigt jedes Bundesland zudem auch spezifische Bedingungen, um über das PSM-Monitoring diverse Fragestellungen abdecken zu können.

Darüber hinaus ist festzustellen, dass nicht an jeder Messstelle das Grundwasser auf alle PSM-Wirkstoffe und Metaboliten untersucht wird. Die PSM-Parameterspektren unter-

scheiden sich von Bundesland zu Bundesland. Die Auswahl der zu untersuchenden PSM-Wirkstoffe und Metaboliten orientiert sich in der Regel an Kriterien wie Fundhäufigkeit vergangener Untersuchungen, Analysierbarkeit einzelner Parameter, Laborkapazitäten bzw. -kosten sowie Informationen der Pflanzenschutzdienste zu eingesetzten Pflanzenschutzmitteln bzw. sonstige Untersuchungsempfehlungen. Unterschiedliche Untersuchungsumfänge haben unvermeidlich Auswirkungen auf die Fundhäufigkeit, denn in einer Grundwasserprobe können nur solche PSM-Wirkstoffe bzw. Metaboliten nachgewiesen werden, die auch untersucht werden. In diesem Zusammenhang ist insbesondere die Stoffgruppe der nicht relevanten Metaboliten zu nennen, die von einigen Bundesländern anfangs eher an risikobasiert ausgewählten Messstellen untersucht wurden.

Neben den voran genannten Einflussfaktoren ist bei der Bewertung der aus den messstellenbezogenen Auswertungen der Bundesländer zusammengefassten bundesweiten Übersichten weiterhin zu beachten, dass bei einzelnen Datenübersichten die vier Bundesländer Baden-Württemberg, Bayern, Hessen und Nordrhein-Westfalen zahlenmäßig z. T. deutlich überrepräsentiert sind.

Aufgrund der bundesweit hohen Anzahl von berücksichtigten Messstellen lässt sich auch unter den oben genannten Bedingungen die Belastungssituation des Grundwassers mit PSM-Wirkstoffen und Metaboliten aussagekräftig darstellen.

## 3 Pflanzenschutzmittel und relevante Metaboliten

### 3.1 Allgemeines

Für die übergreifende Einschätzung der **Gesamtsituation** im oberflächennahen Grundwasser wurde für jede Messstelle nur die zuletzt entnommene Grundwasserprobe im Zeitraum 2013 bis 2016 berücksichtigt. Eine Messstelle wird dann als belastet eingestuft, wenn mindestens ein Wirkstoff oder ein relevanter Metabolit in dieser Probe nachgewiesen wurde. Bei mehreren Einzelsubstanzen 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 (siehe Kap. 3.2).

Die **stoffbezogene 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 relevantem Metabolit ein. Es wird jeweils der letzte Messwert für die Einzelsubstanz berücksichtigt und damit der aktuelle Belastungszustand erfasst (siehe Kap. 3.3).

In beiden Fällen wird jede Messstelle einer der fünf nachfolgend genannten Konzentrationsklassen zugeordnet. Dabei wurden die

Tab. 1: Befunde von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen und deren relevanten Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser – Länderübersicht und Gesamtergebnis für Deutschland für den Zeitraum 2013 bis 2016

<b>Pflanzenschutzmittelbefunde im oberflächennahen Grundwasser (2013 bis 2016)</b>						
<b>Land</b>	<b>Anzahl der Messstellen höchster Einzelsubstanz-Messwert der letzten Probe</b>					
	<b>Insgesamt untersucht</b>	<b>&lt; BG</b>	<b>≥ BG bis ≤ 0,05 µg/l</b>	<b>&gt;0,05 bis ≤ 0,1 µg/l</b>	<b>&gt; 0,1 bis ≤ 1,0 µg/l</b>	<b>&gt; 1,0 µg/l</b>
Baden-Württemberg	3.892	3.437	286	115	53	1
Bayern	2.187	1.550	364	128	142	3
Berlin	19	16	2	0	1	0
Brandenburg	368	338	12	8	8	2
Bremen	60	46	12	0	2	0
Hamburg	449	292	23	94	39	1
Hessen	1.530	1.357	100	37	35	1
Mecklenburg-Vorpommern	513	473	14	9	16	1
Niedersachsen	649	556	33	37	22	1
Nordrhein-Westfalen	2.357	2.075	132	82	63	5
Rheinland-Pfalz	349	212	81	24	28	4
Saarland	108	69	8	4	15	12 <sup>2)</sup>
Sachsen	576	190 <sup>1)</sup>	340	24	19	3
Sachsen-Anhalt	412	344	35	9	18	6
Schleswig-Holstein	767	671	33	19	36	8 <sup>3)</sup>
Thüringen	225	123 <sup>1)</sup>	82	17	3	0
<b>Deutschland (Anzahl)</b>	<b>14.461</b>	<b>11.749</b>	<b>1.557</b>	<b>607</b>	<b>500</b>	<b>48</b>
<b>Deutschland (Anteil)</b>	<b>100,0 %</b>	<b>81,2 %</b>	<b>10,8 %</b>	<b>4,2 %</b>	<b>3,5 %</b>	<b>0,3 %</b>

<sup>1)</sup> Aufgrund niedrigerer analytischer Bestimmungsgrenzen in Sachsen und Thüringen ist ein höherer Anteil der Untersuchungsergebnisse in Klasse II einstuftbar als in den anderen Bundesländern.  
<sup>2)</sup> Die Funde stammen aus Untersuchungen von einem eng begrenzten Sanierungsbereich, bei dem als Ursache nicht die Anwendung, sondern die unsachgemäße Lagerung von Pflanzenschutzmitteln anzusehen ist  
<sup>3)</sup> Die hohe Fundrate ist im Wesentlichen bedingt durch 1,2-Dichlorpropan

acht Klassen der Erfassung (Kap. 2.2) zur Vergleichbarkeit mit den Vorgängerberichten zu fünf zusammengefasst.

Klasse I: < Bestimmungsgrenze (BG)

Klasse II: ≥ BG bis ≤ 0,05 µg/l

Klasse III: > 0,05 bis ≤ 0,1 µg/l

Klasse IV: > 0,1 bis ≤ 1,0 µg/l

Klasse V: > 1,0 µg/l

Schwellenwertüberschreitungen gemäß Grundwasserverordnung (GrwV, 2017) liegen ab der Klasse IV vor. Nicht relevante Metaboliten werden gesondert im Kapitel 4 betrachtet.

Für PSM-Wirkstoffe und deren relevanten Metaboliten werden der Schwellenwert von 0,1 µg/l sowie der Summschwellenwert von 0,5 µg/l für die Bewertung von Untersuchungsergebnissen herangezogen. Letzterer wurde in den bisherigen Berichten nur im Kapitel 5 „Einzelstoffbetrachtung und Tendenzen“ über die Konzentrationsklassen für die Auswertung der Einzelparameter berücksichtigt. Seitens der Bundesländer wurde für diesen Bericht erstmals ausgewertet, ob Einzelparameter unter dem Schwellenwert von 0,1 µg/l verbleiben, der Summschwellenwert für die Probe jedoch überschritten wird.



### 3.2 Gesamtsituation

Für die Bewertung der Gesamtsituation im Berichtszeitraum 2013 bis 2016 konnten 14.461 Messstellen im oberflächennahen Grundwasser einbezogen werden (siehe Tabelle 1).

Bei 11.749 Messstellen (81,2 %) wurden keine Wirkstoffe oder relevante Metaboliten nachgewiesen, d.h. in etwa jeder fünften Messstelle konnten PSM-Rückstände gefunden werden. Die Untersuchung von 1.557 Messstellen (10,8 %) ergab einen Nachweis von mindestens einer Einzelsubstanz im Bereich von größer oder gleich der Bestimmungsgrenze bis maximal 0,05 µg/l. Für 607 Messstellen (4,2 %) wurden Konzentrationen im Bereich von größer 0,05 bis ≤ 0,1 µg/l ermittelt.

Der Schwellenwert von 0,1 µg/l wird an 548 Messstellen (3,8 %) überschritten. Eine Konzentration größer 0,1 bis ≤ 1,0 µg/l für mindestens eine Einzelsubstanz trat bei 500 Messstellen (3,5 %) auf. Bei 48 Messstellen (0,3 %) wurde eine Konzentration über 1,0 µg/l für mindestens eine Einzelsubstanz im Grundwasser festgestellt.

Die erstmalige Auswertung zum Summenswellenwert ergab, dass der Schwellenwert von 0,5 µg/l nur überschritten wurde, wenn in der gleichen Probe auch der Schwellenwert von 0,1 µg/l für mindestens einen Wirkstoff oder relevanten Metaboliten überschritten wurde.

### 3.3 Stoffbezogene Auswertung

Nach Angaben des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL, 2017) waren im Jahr 2016 insgesamt 753 Pflanzenschutzmittel mit 270 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 sowie deren Metaboliten.

Diese Informationen bilden den Rahmen für die Ausgestaltung der Parameterlisten in den einzelnen Ländern. Darüber hinaus werden auch landestypische Bedingungen, z. B. an-

gebaute Kulturen oder urban geprägte Räume berücksichtigt. PSM-Wirkstoffe werden nicht nur in der Landwirtschaft, sondern auch auf Nichtkulturland wie Bahnanlagen, Verkehrs-, Industrie- und Freiflächen sowie in Haus- und Kleingärten eingesetzt. Jedoch ist in der Regel nicht bekannt, welche PSM-Wirkstoffe im Einzugsbereich der jeweiligen Messstelle eingesetzt worden sind.

Die Bundesländer haben zu insgesamt 495 Wirkstoffen bzw. relevanten Metaboliten Ergebnisse für den Berichtszeitraum 2013 bis 2016 gemeldet. Tabelle 2 zeigt die Zusammenstellung der 20 am häufigsten gefundenen PSM-Wirkstoffe und relevanten Metaboliten für den Zeitraum 2013 bis 2016. Es handelt sich hierbei bis auf eine Ausnahme nur um herbizide Wirkstoffe und deren relevanten Metaboliten. Die Ausnahme stellt das Nebenprodukt 1,2-Dichlorpropan des Nematizids 1,3-Dichlorpropan dar. Weitere Stoffe mit Überschreitungen des Schwellenwertes von 0,1 µg/l sind dem Anhang C zu entnehmen.

Für die Rangfolge ist jeweils die Anzahl der Messstellen, in denen der Schwellenwert von 0,1 µg/l überschritten wurde, maßgebend. Ein Vergleich von Rangfolgen ist allerdings nicht ausschließlich geeignet, das Ausmaß und die Entwicklung der Grundwasserbelastung durch bestimmte Stoffe zu beschreiben, da die Daten auf unterschiedlichen Monitoringkonzepten (Messstellen- und Messgrößenwahl sowie Untersuchungshäufigkeit) der Bundesländer beruhen.

In Tabelle 3 wurde daher zusätzlich zum Rang und der Anzahl der Messstellen, bei denen der Schwellenwert der Grundwasserverordnung von 0,1 µg/l überschritten wurde, auch die entsprechende relative Fundhäufigkeit dargestellt. Diese gibt Aufschluss darüber, wie viel Prozent der untersuchten Messstellen bei dem jeweiligen Einzelstoff zu Funden > 0,1 µg/l führten. Zusätzlich zum aktuellen Zeitraum 2013 bis 2016 wurden auch die Angaben der drei Zeiträume der vorherigen zwei Berichte (LAWA, 2011 und 2015) aufgenommen.

Im Beobachtungszeitraum nimmt der Metabolit Desethylatrazin erneut den Spitzenplatz ein. Auf Rang drei liegt dessen Ausgangsstoff Atrazin. Beide weisen eine hohe Persistenz auf, denn selbst nach 28 Jahren Atrazin-Anwendungsverbot sind sie noch häufig im Grundwasser nachzuweisen. Der Wirkstoff Bentazon nimmt Rang zwei ein. Im Zeitraum

Tab. 2: Häufig nachgewiesene PSM-Wirkstoffe und relevante Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands (Rangfolge nach Anzahl der Messstellen mit Funden > 0,1 µg/l im Zeitraum 2013 bis 2016)

### Häufig nachgewiesene PSM-Wirkstoffe bzw. relevante Metaboliten (Zeitraum 2013 bis 2016)

Rang 2013-2016	Rang 2009-2012	Wirkstoff/Metabolit/ Nebenprodukt <sup>3)</sup>	Anzahl der untersuchenden Bundesländer	Anzahl der Messstellen letzter Messwert an der Messstelle				
				insgesamt untersucht	< Bestimmungsgrenze	nachgewiesen		
						≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 bis ≤ 1,0 µg/l	> 1,0 µg/l
1	1	Desethylatrazin	15	13.036	11.865	1011	159	1
2	3	<b>Bentazon</b> <sup>5)</sup>	16	12.431	12.023	288	106	14
3	2	Atrazin	16	13.249	12.514	633	96	6
4	4	Bromacil	13	10.553	10.421	79	45	8
5	9	1,2-Dichlorpropan <sup>1)</sup>	4	1.373	1.226	97	45	5
6	7	Diuron	16	10.911	10.801	85	23	2
7	5	Simazin	16	13.114	12.779	312	22	1
8	8	<b>Mecoprop/Mecoprop-P</b> <sup>2)</sup>	16	9.731	9.646	64	18	3
9	6	Desisopropylatrazin (Desethylsimazin)	16	12.610	12.273	318	19	0
10	10	Ethidimuron	10	3.975	3.940	21	13	1
11	12	Hexazinon	14	10.794	10.735	45	14	0
12	15	<b>Terbutylazin</b>	15	13.005	12.869	125	10	1
13	13	<b>Isoproturon</b> <sup>4)</sup>	16	10.963	10.914	39	8	2
14	24	<b>Metolachlor/S-Metolachlor</b> <sup>2)</sup>	15	11.321	11.281	30	9	1
15	21	<b>Desethylterbutylazin</b>	14	10.680	10.460	210	10	0
16	--	Desethyl-desisopropylatrazin	2	345	320	15	10	0
17	11	Propazin	14	11.264	11.169	87	8	0
18	18	<b>2,4-DP (Dichlorprop/Dichlorprop-P)</b> <sup>2)</sup>	16	7.997	7.983	8	5	1
19	29	<b>MCPA</b>	16	9.737	9.723	8	5	1
20	17	<b>Glyphosat</b>	14	4.206	4.159	41	6	0

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

<sup>2)</sup> Als Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln sind Mecoprop-P, S-Metolachlor und Dichlorprop-P zugelassen

<sup>3)</sup> Wirkstoffe, die während des Berichtszeitraumes Bestandteil zugelassener Pflanzenschutzmittel waren, sind **fett** gekennzeichnet. Bei den kursiv gedruckten Einzelsubstanzen handelt es sich um Metaboliten (Abbauprodukte) von PSM-Wirkstoffen

<sup>4)</sup> Die Zulassung für Isoproturon ist seit 30.6.2016 abgelaufen, die Ablauffrist endete 30.9.2017, also nach dem Berichtszeitraum.

<sup>5)</sup> Die Zulassung für das letzte bentazonhaltige Pflanzenschutzmittel endete in Deutschland am 31.01.2018 mit einer Ablauffrist bis zum 31.07.2019. Auf EU-Ebene wurde die Zulassung für den Wirkstoff Bentazon zum 01.06.2018 um 7 Jahre verlängert.

1990 bis 1995 lag er noch an neunter Stelle (LAWA, 1997). Mit Mecoprop gehört ein zweiter derzeit zugelassener PSM-Wirkstoff zu den zehn am häufigsten nachgewiesenen Substanzen im aktuellen Berichtszeitraum. Ansonsten sind darunter vor allem Wirkstoffe und relevante Metaboliten zu finden, für die bereits seit vielen Jahren ein Anwendungsverbot besteht. Der weitaus überwiegende Teil der Funde ist daher als Altlast zu bezeichnen. Bei den 20 am häufigsten gefundenen Substanzen sind im aktuellen Zeitraum und im Zeitraum 2009 bis 2012 neun zugelassene Wirkstoffe bzw. relevante Metaboli-

ten vertreten, im Zeitraum 2006 bis 2008 waren es noch fünf. Dies zeigt, dass zunehmend auch Wirkstoffe aus derzeit zugelassenen Pflanzenschutzmitteln und deren Abbauprodukte im Grundwasser nachgewiesen werden.

Die Anzahl der Messstellen mit Funden von **Atrazin** bzw. **Desethylatrazin** im Bereich > 0,1 µg/l ist seit dem Zeitraum 1990 bis 1995 deutlich zurückgegangen. In diesem Zeitraum wurden an 824 Messstellen Desethylatrazin-Gehalte > 0,1 µg/l ermittelt. Im Vergleich weisen im aktuellen Berichtszeitraum 2013 bis

Tab. 3: Gegenüberstellung der Fundhäufigkeiten häufig nachgewiesener PSM-Wirkstoffe und relevanter Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands in den betrachteten Zeiträumen der Jahre 2001 bis 2016 (Reihenfolge nach Anzahl der Funde > 0,1 µg/l im Zeitraum 2013 bis 2016). Die Zeiträume 1990 bis 1995 und 1996 bis 2000 sind im vorherigen Bericht einsehbar.

Vergleich der Fundhäufigkeiten in den verschiedenen Zeiträumen												
Wirkstoff <sup>3)</sup> / relevanter Metabolit	2001 bis 2005			2006 bis 2008			2009 bis 2012			2013 bis 2016		
	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	297	2,40%	1	197	1,84%	1	211	1,70%	1	160	1,23%
Bentazon <sup>5)</sup>	5	55	0,56%	3	78	0,90%	3	114	1,03%	2	120	0,97%
Atrazin	2	149	1,16%	2	104	0,95%	2	118	0,95%	3	102	0,77%
Bromacil	3	86	0,88%	4	71	0,85%	4	72	0,74%	4	53	0,50%
1,2-Dichlorpropan <sup>1)</sup>	8	37	2,77%	8	33	2,93%	9	25	2,69%	5	50	3,64%
Diuron	6	42	0,42%	7	37	0,32%	7	31	0,30%	6	25	0,23%
Simazin	4	77	0,61%	6	37	0,34%	5	48	0,39%	7	23	0,18%
Mecoprop/Mecoprop-P <sup>2)</sup>	7	39	0,40%	9	31	0,36%	8	30	0,28%	8	21	0,22%
Desisopropylatrazin (Desethylsimazin)	9	34	0,30%	10	25	0,25%	6	35	0,30%	9	19	0,15%
Ethidimuron	11	18	1,40%	5	40	1,52%	10	18	0,65%	10	14	0,35%
Hexazinon	10	31	0,31%	11	18	0,20%	12	16	0,16%	11	14	0,13%
Terbuthylazin	19	9	0,07%	22	6	0,06%	15	11	0,09%	12	11	0,08%
Isoproturon <sup>4)</sup>	14	16	0,16%	12	13	0,11%	13	14	0,14%	13	10	0,09%
Metolachlor/S-Metolachlor <sup>2)</sup>	33	4	0,04%	30	5	0,06%	24	6	0,06%	14	10	0,09%
Desethylterbuthylazin	26	7	0,08%	21	7	0,08%	21	7	0,07%	15	10	0,09%
Desethyl-desisopropylatrazin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16	10	2,90%
Propazin	13	16	0,14%	16	9	0,12%	11	16	0,15%	17	8	0,07%
2,4-DP (Dichlorprop/Dichlorprop-P) <sup>2)</sup>	30	5	0,05%	31	5	0,06%	18	7	0,07%	18	6	0,08%
MCFA	54	1	0,01%	53	1	0,01%	29	4	0,04%	19	6	0,06%
Glyphosat	58	1	0,18%	28	5	0,32%	17	7	0,24%	20	6	0,14%
Metalaxyl	23	8	0,18%	38	3	0,07%	26	5	0,07%	21	6	0,07%
Dimethachlor	130	0	0,00%	123	0	0,00%	38	2	0,08%	22	5	0,16%
Metazachlor	37	3	0,03%	20	7	0,07%	14	14	0,12%	23	5	0,04%
...												
Oxadixyl	50	1	0,12%	43	2	0,27%	19	7	0,41%	27	3	0,13%
Lenacil	18	9	0,58%	15	10	0,54%	20	7	0,30%	28	3	0,10%
...												
Chloridazon <sup>6)</sup>	48	1	0,02%	19	8	0,11%	16	9	0,12%	42	1	0,01%

<sup>1)</sup> 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

<sup>2)</sup> Als Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln sind Mecoprop-P, S-Metolachlor und Dichlorprop-P zugelassen

<sup>3)</sup> Wirkstoffe, die während des Berichtszeitraumes Bestandteil zugelassener Pflanzenschutzmittel waren, sind **fett** gekennzeichnet. Bei den kursiv gedruckten Einzelsubstanzen handelt es sich um Metaboliten (Abbauprodukte) von PSM-Wirkstoffen

<sup>4)</sup> Die Zulassung für Isoproturon ist seit 30.6.2016 abgelaufen, die Aufbrauchfrist endete 30.9.2017, also nach dem Berichtszeitraum.

<sup>5)</sup> Die Zulassung für das letzte bentazonhaltige Pflanzenschutzmittel endete in Deutschland am 31.01.2018 mit einer Aufbrauchfrist bis zum 31.07.2019. Auf EU-Ebene wurde die Zulassung für den Wirkstoff Bentazon zum 01.06.2018 um 7 Jahre verlängert.

<sup>6)</sup> Die Zulassung für das letzte chloridazonhaltige Pflanzenschutzmittel endete in Deutschland am 31.12.2018 mit einer Aufbrauchfrist bis zum 30.6.2020.

2016 nur noch 160 Messstellen Gehalte von Desethylatrazin im Bereich > 0,1 µg/l auf. Zum vorangegangenen Berichtszeitraum 2009 bis 2012 ist der Anteil belasteter Messstellen noch einmal um 51 zurückgegangen. Gleichfalls nahmen auch die Funde > 0,1 µg/l für Atrazin seit dem Zeitraum 1990 bis 1995 von 519 auf nun 102 deutlich ab. Damit reduzierte sich die absolute Anzahl an Messstellen, an denen diese beiden Stoffe in einer Konzentration von mehr als 0,1 µg/l nachgewiesen wurden, auf etwa ein Fünftel innerhalb der letzten 26 Jahre.

Der Wirkstoff **Bentazon** als Bestandteil der-

zeit zugelassener Pflanzenschutzmittel ist in allen betrachteten Zeiträumen immer unter den ersten zehn Rängen der Wirkstoffstatistik zu finden. Der Wirkstoff schiebt sich vom neunten Rang im Zeitraum 1990 bis 1995 auf den zweiten Rang im Zeitraum 2013 bis 2016 nach oben. Im aktuellen Berichtszeitraum wurden an 120 Messstellen Konzentrationen > 0,1 µg/l gefunden. Im ersten Berichtszeitraum 1990 bis 1995 waren es erst 43. Die Anzahl der Messstellen nimmt seit dem Zeitraum 2001 bis 2005 stetig zu. Die hohe Fundhäufigkeit im aktuellen Zeitraum zeigt, dass auch von derzeit zugelassenen Wirkstoffen eine nennenswerte Grundwasserbe-

lastung ausgehen kann.

Bei **Bromacil**, einem herbiziden Wirkstoff, für den es seit 1990 keine zugelassenen Pflanzenschutzmittel mehr gibt, ist dagegen vom ersten bis zum letzten Zeitraum hinsichtlich der relativen Fundhäufigkeit und der Anzahl der Messstellen mit Nachweisen  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  eine konstante Abnahme festzustellen. Die Anzahl der Messstellen ging bei Bromacil von 217 im Zeitraum 1990 bis 1995 auf 53 im Zeitraum 2013 bis 2016 erheblich zurück. Bei alleiniger Betrachtung der Rangfolgen ist die Belastungssituation seit 1990 bis 2016 auf etwa gleichem Niveau geblieben.

Für den aktuellen Bericht wurden nur von vier Bundesländern Analysenergebnisse zu **1,2-Dichlorpropan** gemeldet. Über alle mittlerweile sechs Berichtszeiträume erfolgten Meldungen von zehn Bundesländern (Minimum drei, Maximum sieben), aber nur von einem Bundesland über alle sechs. Die restlichen Bundesländer haben für einen oder drei Berichtszeiträume Datenmeldungen vorgenommen. Die Funde von 1,2-Dichlorpropan sind im Vergleich zum ersten Berichtszeitraum 1990 bis 1995, in dem an sechs Messstellen Werte  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  nachgewiesen wurden, auf nun 50 Funde im aktuellen Berichtszeitraum angestiegen. Der Wirkstoff stieg in der Folge von Rang neun im Berichtszeitraum 2009 bis 2012 auf Rang fünf im aktuellen Berichtszeitraum. Obwohl der Wirkstoff 1,3-Dichlorpropan, dessen Nebenprodukt 1,2-Dichlorpropan ist, seit 1988 keine Zulassung mehr besitzt, wird er aufgrund seiner hohen Persistenz auch heute noch nachgewiesen. 1,2-Dichlorpropan steht zwar an Rang fünf im aktuellen Berichtszeitraum, deckt aber im Wesentlichen lokale Belastungsschwerpunkte, z. B. Baumschulen ab.

Die Wirkstoffe **Ethidimuron** und **Diuron** werden ebenfalls relativ häufig im Grundwasser gefunden. Ethidimuron, für das es seit 1990 kein zugelassenes Pflanzenschutzmittel mehr gibt, wurde verstärkt auf Gleisanlagen eingesetzt. Damit ist dieser Wirkstoff vor allem in Ballungsräumen von großer Bedeutung. Insgesamt positiv zu bewerten ist der Rückgang von Diuron-Funden  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  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 aktuellen Zeitraum 2013 bis 2016 nur noch 0,23 %.

Auch der Wirkstoff **Simazin**, für den es ge-

genwärtig keine zugelassenen Pflanzenschutzmittel gibt, liegt im aktuellen Berichtszeitraum unter den zehn am häufigsten nachgewiesenen Substanzen. Allerdings sind die Simazin-Funde rückläufig. Wurden im Berichtszeitraum 2009 bis 2012 noch an 48 Messstellen Werte  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  nachgewiesen, so waren es im aktuellen Berichtszeitraum nur noch 23.

**Mecoprop** ist der zweite derzeit in Pflanzenschutzmitteln zugelassene Wirkstoff, der sich über alle sechs bisher betrachteten Zeiträume hinweg unter den ersten zehn Rängen der Wirkstoffstatistik befindet. Wie im vorangegangenen Berichtszeitraum nimmt dieser Wirkstoff den achten Rang ein. Die Messstellenanzahl mit Funden  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  reduziert sich allerdings von 30 Messstellen im Zeitraum 2009 bis 2012 auf nun 21 Messstellen.

Das Abbauprodukt von Atrazin und Simazin, **Desisopropylatrazin (Desethylsimazin)**, befindet sich ebenso unter den zehn am häufigsten nachgewiesenen Substanzen. Es ist ein deutlicher Rückgang der Funde  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  von 35 Messstellen im Berichtszeitraum 2009 bis 2012 zu 19 Messstellen im aktuellen Berichtszeitraum festzustellen.

Die Zahl der Untersuchungen auf **Glyphosat** hat in den letzten Jahren deutlich zugenommen. Im Vergleich zum Berichtszeitraum 2009 bis 2013, in dem an 2.944 Messstellen in 13 Bundesländern das Grundwasser auf Glyphosat untersucht wurde, sind es im aktuellen Berichtszeitraum 4.206 Messstellen in 14 Bundesländern. Erste Funde  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  stammen aus dem Zeitraum 2001 bis 2005. Im vorangegangenen Zeitraum 2009 bis 2013 wurden an sieben Messstellen Schwellenwertüberschreitungen festgestellt. Trotz eines etwa 30 % höheren Messstellenanteils im aktuellen Berichtszeitraum, ist die Anzahl der Funde mit Schwellenwertüberschreitungen mit sechs annähernd identisch zum Vorgängerzeitraum.

Neu in der Liste der 20 am häufigsten nachgewiesenen Wirkstoffe und deren relevanten Metaboliten ist **Desethyl-desisopropylatrazin** auf Rang 17. Bisher wurde auf diesen Metaboliten in den Bundesländern nicht untersucht. Bei Desethyl-desisopropylatrazin handelt es sich um ein Abbauprodukt verschiedener Chlortriazine wie Atrazin, Simazin, Propazin (nicht zugelassen) und Terbutylazin (zugelassen), die in Deutschland hauptsächlich im Maisanbau eingesetzt wur-

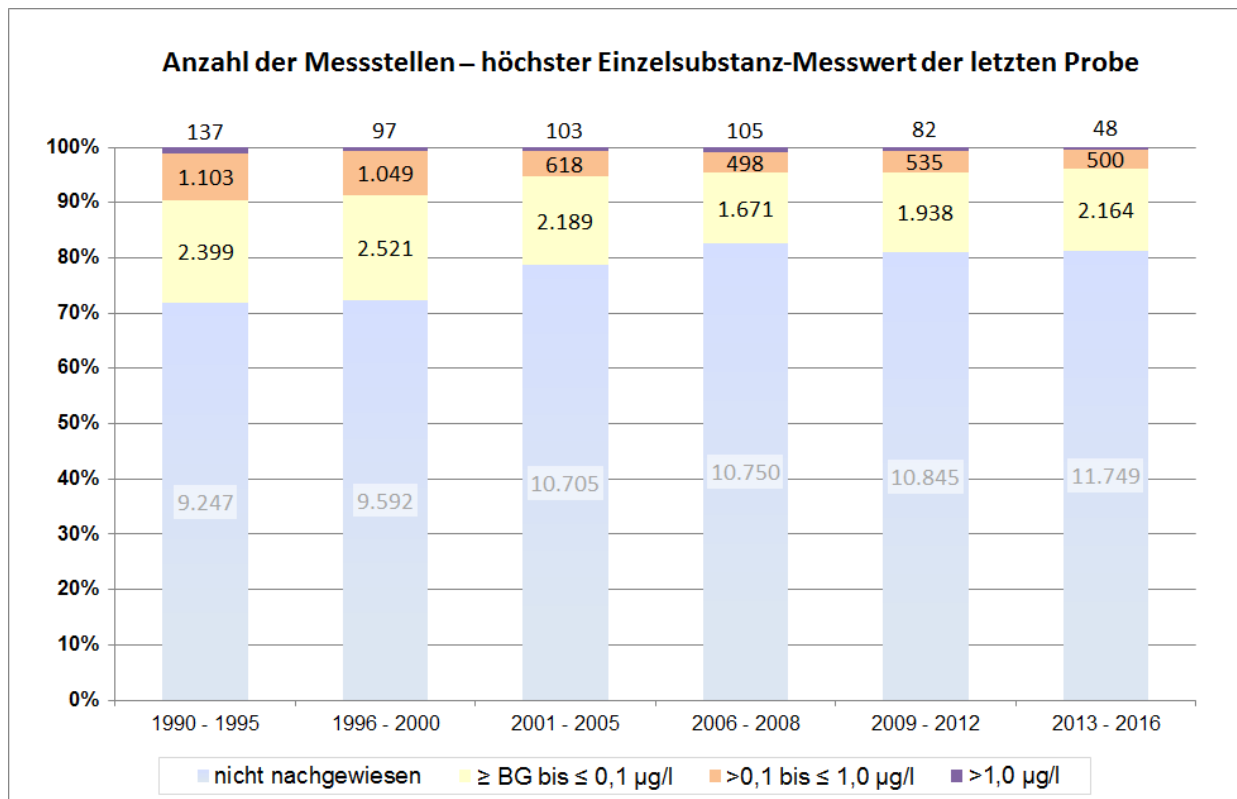


Abb. 2: Häufigkeitsverteilung der PSM-Befunde in oberflächennah verfilterten Messstellen im Grundwasser Deutschlands für alle bisherigen Berichtszeiträume

den und werden. Im aktuellen Berichtszeitraum wurden in zwei Bundesländern 345 Messstellen auf Desethyl-desisopropylatrazin beprobt. An 320 Messstellen liegt die Belastung unter der Bestimmungsgrenze. An zehn Messstellen wurden Funde  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  festgestellt. Die relative Fundhäufigkeit ist mit 2, % relativ hoch.

Ebenfalls neu unter den 20 am häufigsten gefundenen Substanzen sind die Wirkstoffe **Metolachlor/S-Metolachlor** mit Rang 14 (2009 bis 2012 auf Rang 24) und **MCPA** mit Rang 19 (2009 bis 2012 auf Rang 29) sowie der relevante Metabolit **Desethylterbuthylazin** mit Rang 15 (2009 bis 2012 auf Rang 21). Vier Wirkstoffe, die im Berichtszeitraum 2009 bis 2012 noch unter den TOP 20 waren, sind es im aktuellen Berichtszeitraum nicht mehr. Es sind die zugelassenen Wirkstoffe **Metazachlor** (von Rang 14 zu 23), **Chloridazon** (von Rang 16 zu 43) und **Lenacil** (von Rang 20 zu 28) und der nicht mehr zugelassene Wirkstoff **Oxadixyl** (von Rang 19 zu 27).

### 3.4 Bewertung

Für den vorliegenden Bericht steht mit deutschlandweit 14.461 untersuchten Grund-

wassermessstellen aus den Jahren 2013 bis 2016 die größte Datengrundlage zur Verfügung, die je im Rahmen des LAWA-Pflanzenschutzmittelberichtes zur Auswertung herangezogen wurde (Tab. 1). Im Vergleich zum vorangegangenen Bericht hat sich die Anzahl der Messstellen noch einmal um etwa 8 % erhöht. Da bei der Durchführung von Monitoringprogrammen gelegentlich Grundwassermessstellen ersetzt werden müssen oder Messprogramme geändert und angepasst werden, beispielsweise aufgrund von Vorgaben der WRRL, ist der für diesen Berichtszeitraum maßgebliche Messstellenpool nicht vollständig identisch zu vorhergehenden Berichtszeiträumen. Zudem berücksichtigt jedes Bundesland in seinen Messnetzen auch spezifische Bedingungen. Neben urban geprägten Befundlagen aufgrund der Flächennutzungsstruktur von Stadtstaaten, sind oftmals Messkonzeptanteile auch risikobasiert bzw. exponiert aufgestellt, so dass über das PSM-Monitoring diverse Fragestellungen, wie die Bestätigung von bisherigen Funden, die Umsetzung des operativen WRRL-Monitoring oder die Einbindung von Erfolgskontrollmessstellen eine Rolle spielen. Aufgrund der hohen Messstellenanzahl sind die ermittelten Häufigkeitsverteilungen zwischen den Zeit-

räumen miteinander vergleichbar. Dies ermöglicht zuverlässige Aussagen über den Zustand und die Entwicklung der Grundwasserbelastung durch Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und ihrer relevanten Metaboliten.

Neben der aktuellen Belastungssituation des Grundwassers durch Pflanzenschutzmittel 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. Bei der Gegenüberstellung der nunmehr vorliegenden sechs Zeiträume (1990 bis 1995, 1996 bis 2000, 2001 bis 2005, 2006 bis 2008, 2009 bis 2012, 2013 bis 2016) wird deutlich, dass sich die Gesamtsituation hinsichtlich der Grundwasserbelastung durch Pflanzenschutzmittel im Laufe der Zeit deutlich verbessert hat. Die Anzahl der Messstellen in der Klasse „nicht nachgewiesen bzw. < BG“ stieg von 71,7 % im Zeitraum 1990 bis 1995 auf 82,6 % im Zeitraum 2006 bis 2008 an. Im Zeitraum 2013 bis 2016 beträgt dieser Anteil 81,2 %. Die Funde ( $\geq$  Bestimmungsgrenze) gingen von 28,3 % (1990 bis 1995) auf 17,4 % (2006 bis 2008) zurück und stiegen im Zeitraum 2009 bis 2012 auf 19,1 % um im aktuellen Zeitraum wieder

leicht abzusinken auf 18,8 %, was bei der gestiegenen Anzahl der Messstellen auch als Erfolg zu werten ist (Abb. 2). Abbildung 2 zeigt, dass der Anteil der Messstellen, an denen der Schwellenwert der Grundwasserverordnung von 0,1  $\mu\text{g/l}$  überschritten wird, kontinuierlich von 9,7 % im Zeitraum 1990 bis 1995 auf 3,8 % im aktuellen Zeitraum 2013 bis 2016 zurückgegangen ist.

Die Ursachen hierfür können vielfältig sein:

- Anwendungsverbote (z. B. für Atrazin)
- Anwendungsbeschränkungen (z. B. für Bentazon, Chloridazon)
- Beratung und Schulung der Anwender zur Vermeidung von Fehlanwendungen (z. B. die ordnungsgemäße Entsorgung von Restbrühen)
- Verzicht auf Pflanzenschutzmittel-Einsatz (z. B. durch Kooperationsvereinbarungen zwischen Wasserversorgern und Anwendern in besonders sensiblen Gebieten)
- veränderte Landbewirtschaftung (z. B. ökologischer Landbau).

Darauf, welche konkreten Maßnahmen im Einzelfall für eine Verminderung der Belastung verantwortlich sind, kann im Rahmen dieses Berichtes aufgrund der vielfältigen Möglichkeiten nicht eingegangen werden.

## 4 Nicht relevante Metaboliten von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen

### 4.1 Allgemeines

Unter nicht relevanten Metaboliten (nrM) von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen versteht man im Sinne des Pflanzenschutzrechts Abbauprodukte von PSM-Wirkstoffen, die keine vergleichbare pestizide Wirkung mehr haben und relativ unbedenklich hinsichtlich ihrer human- und ökotoxikologischen Eigenschaften sind (siehe Kapitel 2.1).

Das Thema „nicht relevante Metaboliten“ ist im Jahr 2006 durch zahlreiche und hohe Funde von Chloridazon- und Tolyfluanid-Metaboliten in den Fokus des Interesses gerückt (LAWA, 2011). In der Folgezeit wurden in einigen Bundesländern Untersuchungen auf diese Substanzen und eine Vielzahl weiterer nicht relevanter Metaboliten durchgeführt. Anhang A gibt einen Überblick über die

derzeit bekannten nicht relevanten Metaboliten. Dabei wurden die Informationen des BVL und einiger Länder zusammengefasst. Nicht alle der genannten Substanzen wurden in allen Bundesländern untersucht.

Das Auswerteverfahren zur Gesamtsituation und zur stoffbezogenen Auswertung entspricht der in Kapitel 3.1 beschriebenen Vorgehensweise. Für die nicht relevanten Metaboliten wurden die erhobenen Klassen für die Auswertung wie folgt zusammengefasst:

Klasse I:	< Bestimmungsgrenze (BG)
Klasse II:	$\geq$ BG bis $\leq$ 0,1 $\mu\text{g/l}$
Klasse III:	> 0,1 bis $\leq$ 1,0 $\mu\text{g/l}$
Klasse IV:	> 1,0 bis $\leq$ 3,0 $\mu\text{g/l}$
Klasse V:	> 3,0 bis $\leq$ 10,0 $\mu\text{g/l}$
Klasse VI:	> 10,0 $\mu\text{g/l}$

Tab. 4: Nicht relevante Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser - Länderübersicht und Gesamtergebnis für Deutschland für den Zeitraum 2013 bis 2016

<b>Nicht relevante Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser (2013 bis 2016)<sup>1)</sup></b>							
<b>Land</b>	<b>Anzahl der Messstellen höchster Einzelsubstanz-Messwert der letzten Probe</b>						
	<b>Insges. Unters.</b>	<b>&lt; BG</b>	<b>≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l</b>	<b>&gt; 0,1 bis ≤ 1,0 µg/l</b>	<b>&gt; 1,0 bis ≤ 3,0 µg/l</b>	<b>&gt; 3,0 bis ≤ 10,0 µg/l</b>	<b>&gt; 10,0 µg/l</b>
Baden-Württemberg	3.868	1.381	812	1.333	268	70	4
Bayern	1.062	743	64	180	49	22	4
Berlin	0	0	0	0	0	0	0
Brandenburg	368	247	28	57	27	8	1
Bremen	9	7	1	1	0	0	0
Hamburg	447	108	86	230	23	0	0
Hessen	372	234	45	83	9	1	0
Mecklenburg-Vorpommern	350	159	37	93	44	16	1
Niedersachsen	649	264	62	169	102	50	2
Nordrhein-Westfalen	1.610	595	141	462	264	127	21
Rheinland-Pfalz	310	74	34	112	52	26	12
Saarland	5	4	0	0	1	0	0
Sachsen	550	144	105	156	74	62	9
Sachsen-Anhalt	261	248	2	10	0	1	0
Schleswig-Holstein	719	312	90	195	58	52	12
Thüringen	225	71	91	42	14	6	1
<b>Deutschland (Anzahl)</b>	<b>10.805</b>	<b>4.591</b>	<b>1.598</b>	<b>3.123</b>	<b>985</b>	<b>441</b>	<b>67</b>
<b>Deutschland (Anteil)</b>	<b>100,0 %</b>	<b>42,5 %</b>	<b>14,8 %</b>	<b>28,9 %</b>	<b>9,1 %</b>	<b>4,1 %</b>	<b>0,6 %</b>

<sup>1)</sup> Die Vergleichbarkeit der Fundhäufigkeiten zwischen den Bundesländern ist auf Grund der deutlichen Unterschiede bei den untersuchten Parametern eingeschränkt.

## 4.2 Gesamtsituation

Seit den ersten Fundmeldungen 2006 wurden die Untersuchungen auf nicht relevante Metaboliten in den Ländern intensiviert, sodass nunmehr aus dem Zeitraum 2013 bis 2016 Messwerte von rund 11.000 Messstellen vorliegen (Tab. 4). Die Zahl der auf nicht relevante Metaboliten untersuchten Messstellen ist im Vergleich zu den Vorjahren kontinuierlich gestiegen. An rund 6.200 der untersuchten Messstellen (58 %) sind nicht relevante Metaboliten nachweisbar. Im vorherigen Berichtszeitraum 2009 bis 2012 war dies

an 45 % der damals untersuchten 8.400 Messstellen der Fall. Die meisten Funde liegen mit etwa 29 % im Konzentrationsbereich von 0,1 bis ≤ 1 µg/l. Konzentrationen über 1 µg/l treten an rund 1.500 Messstellen (14 %) auf und Konzentrationen über 3 bzw. 10 µg/l an 508 bzw. 67 Messstellen. Dies entspricht etwa 4,7 bzw. 0,6 %.

## 4.3 Stoffbezogene Auswertung

Insgesamt wurden im Berichtszeitraum von den Ländern 47 nicht relevante Metaboliten

Tab. 5: Nicht relevante Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser mit Funden an mehr als 20 Messstellen: Gesamtergebnis für den Zeitraum 2013 bis 2016.

Nachgewiesene nicht relevante Metaboliten von PSM-Wirkstoffen										
Nicht relevanter Metabolit	GOW [µg/l]	Anzahl der untersuchenden Bundesländer	Anzahl der Messstellen höchster Einzelsubstanz-Messwert der letzten Probe							
			Insgesamt untersucht	Quantitativer Nachweis					> GOW	> GOW [%]
				≥ BG	≥ BG [%]	> 10,0 µg/l	> GOW	> GOW [%]		
Desphenylchloridazon (Metabolit B)	3	15	9.341	3.714	39,8	28	246	2,6		
N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	1	12	7.794	2.209	28,3	8	186	2,4		
Methyl-desphenylchloridazon (Metabolit B1)	3	14	8.810	2.273	25,8	0	12	0,1		
Metazachlorsulfonsäure (BH 479-8)	3	14	6.484	1.628	25,1	9	106	1,6		
Metolachlorsulfonsäure (CGA 380168/CGA 354743)	3	12	6.094	1.349	22,1	16	110	1,8		
Metabolit CGA 369873 von Dimethachlor	1	5	2.916	580	19,9	0	8	0,3		
Metazachlorsäure (BH 479-4)	3	14	5.765	1.008	17,5	2	20	0,3		
Chlorthalonilsulfonsäure (R 417888/Vis-01/M12)	3	8	1.814	265	14,6	0	3	0,2		
Metabolit NOA 413173 von S-Metolachlor	1	6	3.247	402	12,4	0	12	0,4		
Metolachlorsäure (CGA 51202/CGA 351916)	3	13	6.365	772	12,1	7	51	0,8		
Alachlorsulfonsäure	-	2	351	31	8,8	0	-	-		
Dimethachlorsulfonsäure (CGA 354742)	3	11	5.826	442	7,6	1	6	0,1		
Dimethenamidsulfonsäure (M27)	3	6	1.761	126	7,2	0	0	0,0		
Metabolit CGA 357704 von S-Metolachlor	1	5	1.211	71	5,9	0	0	0,0		
Metaxyl-Dicarbonsäure (CGA 108906)	1	4	1.234	65	5,3	0	1	0,1		
2,6-Dichlorbenzamid	3	14	8.993	320	3,6	0	1	0,0		
Metaxylcarbonsäure (CGA 62826/NOA 409045)	1	5	1.740	59	3,4	0	1	0,1		
AMPA	-	15	3.565	116	3,3	0	-	-		
Metabolit CGA 368208 von S-Metolachlor	1	4	970	29	3,0	0	1	0,1		
Flufenacetsulfonsäure (M2/FOE)	1	4	1.709	31	1,8	0	1	0,1		
Dimethachlorsäure (CGA 50266)	3	11	3.904	52	1,3	1	2	0,1		
Metabolit SYN 545666 von Terbutylazin	-	1	223	88	39,5	0	-	-		
Metabolit CGA 324007 von Terbutylazin	-	1	221	51	23,1	0	-	-		

untersucht, welche vollständig im Anhang B dargestellt sind. Kriterium für die Reihenfolge ist die Messstellenanzahl mit Überschreitungen der Konzentration von 10 µg/l bzw. der jeweils nächst niedrigeren Klasse. Im Pflanzenschutzrecht wird der Leitwert von 10 µg/l als zulassungsrelevant aufgeführt (Kap. 2.1).

Am häufigsten und auch in den meisten Bundesländern gemessen wurden die nicht relevanten Metaboliten der Wirkstoffe von Chloridazon, Dichlobenil, Tolyfluanid, Metazachlor, Metolachlor, Dimethachlor und Glyphosat. Die nicht relevanten Metaboliten weiterer PSM-Wirkstoffe wurden in deutlich geringerem Umfang untersucht.

In der Tabelle 5 und Anhang B sind die Ergebnisse zusammengestellt. Die Metaboliten des Wirkstoffs Terbutylazin bilden eine Son-

derstellung (siehe Kap. 4.4). Grob lässt sich die Belastung mit nicht relevanten Metaboliten in Abhängigkeit von Fundhäufigkeit, Konzentrationshöhe und Anzahl der Überschreitungen der gesundheitlichen Orientierungswerte (GOW, Kap. 2.1) in vier Gruppen einteilen:

- In der ersten Gruppe befinden sich die drei nicht relevanten Metaboliten, die die höchste Belastung hervorrufen mit Fundraten von über 25 %. Desphenylchloridazon wird mittlerweile in 15 Bundesländern (BL) untersucht und wurde an 40 % der untersuchten 9.341 Messstellen gefunden. Bei Desphenylchloridazon gibt es mit 246 Funden (2,6 %) den größten Anteil an Überschreitungen des GOW von 3 µg/l. Im Konzentrationsbereich > 10 µg/l sind 28



Funde zu verzeichnen.

Methyl-desphenylchloridazon als weiterer Metabolit des Chloridazons wurde mit einer Fundrate von 26 % am dritthäufigsten von allen Metaboliten gefunden. Das Fundniveau ist jedoch mit zwölf GOW-Überschreitungen (0,1 %) und keinen Funden > 10 µg/l deutlich niedriger.

DMS als Metabolit von Tolyfluanid weist die zweithäufigste Fundrate (28 %) auf. Bei einem GOW von 1 µg/l gibt es 186 GOW-Überschreitungen (2,4 %). Darunter sind sowohl Funde > 3 µg/l als auch acht Funde > 10 µg/l. Im Berichtszeitraum 2006 bis 2008 lagen 9 % der DMS-Funde über dem GOW (LAWA, 2011). Damals waren die Messstellen vermutlich viel stärker risikoorientiert ausgewählt.

- Als weitere relevante Gruppe lassen sich die Metaboliten mit Fundraten von 10 bis 25 % identifizieren. Dazu gehören die nicht relevanten Metaboliten der Wirkstoffe Metazachlor und Metolachlor. Die Sulfonsäuren dieser Wirkstoffe werden an etwa jeder vierten bis fünften Messstelle gefunden. Der GOW von 3 µg/l wird an mehr als 100 Messstellen überschritten (1,6 bzw. 1,8 %). Darunter sind auch 9 bzw. 16 Funde > 10 µg/l.

Die weiteren nicht relevanten Metaboliten Metazachlorsäure, Metolachlorsäure und der Metabolit NOA 413173 von S-Metolachlor wurden an 18 % bzw. an jeweils 12 % der Messstellen festgestellt. Auch hier gibt es wiederum GOW-Überschreitungen an 20, 51 und 12 Messstellen (0,4 bzw. 0,8 und 0,4 %). Jedoch sind die Ergebnisse mit Werten größer als 10 µg/l mit 2, 7 und 0 Messstellen geringer.

Weiter sind in dieser Gruppe je ein nicht relevanter Metabolit von Chlorthalonil bzw. Dimethachlor mit Funden an 15 % bzw. 20 % der Messstellen zu nennen.

- In Gruppe drei befinden sich nicht relevante Metaboliten mit Fundraten von kleiner 10 % wie AMPA und 2,6-Dichlorbenzamid sowie einige Metaboliten von Dimethenamid, Metolachlor, Metalaxyl, Dimethachlor und Flufenacet.
- In der Gruppe vier befinden sich die unten in Anhang B gelisteten 24 nicht relevanten Metaboliten. Sie wurden entweder an kei-

ner Messstelle nachgewiesen oder die Fundrate lag unter 20 Nachweisen.

Zudem sind die Funde zu den nicht relevanten Metaboliten des zugelassenen Wirkstoffes Terbutylazin aus der Gruppe der Triazine als auffällig zu bewerten. Auch wenn die beiden nicht relevanten Metaboliten nur in einem Bundesland und an nur relativ wenigen (rund 220 Messstellen), nicht repräsentativen Worst-Case Messstellen gemessen wurden, so geben die hier mit 23 und 40 % sehr hohen Fundraten einen Hinweis auf eine möglicherweise weite Verbreitung im Grundwasser. Jedoch sind nur sehr einzelne hohe Konzentrationen von > 0,1 und > 0,5 µg/l anzutreffen.

#### 4.4 Bewertung

Für die nicht relevanten Metaboliten sind keine Schwellenwerte oder Grenzwerte in GrwV bzw. TrinkwV festgelegt. Das UBA hat für Trinkwasser ein Verfahren zur Ableitung von gesundheitlichen Orientierungswerten (GOW) für nicht relevante Metaboliten von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln empfohlen (UBA, 2003 u. 2008). Dabei wird bei Vorliegen aussagekräftiger toxikologischer Studien für nicht relevante Metaboliten ein trinkwasserhygienisch bis auf weiteres (vorerst dauerhaft) hinnehmbarer GOW von 3 µg/l genannt, ansonsten gilt ein GOW von 1 µg/l. Die GOW entspringen dem allgemeinen trinkwasserhygienischen Vorsorgegedanken und sind rechtlich nicht bindend. Zusätzlich legte das UBA einen trinkwasserhygienisch vorübergehend hinnehmbaren Vorsorge-Maßnahmenwert (VMW) von 10 µg/l fest. Dieser deckt sich mit der im Zulassungsverfahren noch als „akzeptabel“ angesehenen Konzentration von nicht relevanten Metaboliten. Eine ständig fortgeschriebene Liste mit konkreten GOW für einzelne nicht relevante Metaboliten veröffentlichte das UBA zusammen mit dem BfR erstmals im Februar 2009. Die neueste Fassung stammt vom Januar 2019 (UBA, 2019). Die bisher abgeleiteten GOW sind in Anhang A aufgenommen. Nachfolgend werden diese für Trinkwasser abgeleiteten GOW hilfsweise für die Bewertung von Grundwasser herangezogen.

Von 47 nicht relevanten Metaboliten liegen Analysen aus den Ländern vor. Davon wird bei 17 nicht relevanten Metaboliten der GOW mindestens an einer Messstelle überschritten

(Tab. 5). Die Fundhäufigkeit der nicht relevanten Metaboliten ist gegenüber den Wirkstoffen und relevanten Metaboliten insgesamt deutlich höher. Jedoch gibt es nur wenige sehr hohe Konzentrationen und wenige Überschreitungen der GOW. **Hinsichtlich der Überschreitungsquote des GOW lassen sich fünf Gruppen von nicht relevanten Metaboliten identifizieren:**

- Die häufigsten GOW-Überschreitungen werden mit 246 Messstellen (2,6 %) bei Desphenylchloridazon festgestellt, danach folgt DMS mit 186 Messstellen (2,4 %). Für DMS lagen die GOW-Überschreitungen in den früheren Berichtszeiträumen weit höher. So lagen im Berichtszeitraum 2006 bis 2008 bzw. 2009 bis 2012 9 % bzw. 3 % der DMS-Funde über dem GOW. In 2006 bis 2008 waren die Messstellen vermutlich viel stärker risikoorientiert ausgewählt. DMS war noch in 2009 bis 2012 der am häufigsten nachgewiesene Metabolit und wird im aktuellen Berichtszeitraum von Desphenylchloridazon mit der bisher zweithäufigsten Fundrate über GOW als „Spitzenreiter“ abgelöst.
- Eine GOW-Überschreitungsquote von 1 bis 2 % betrifft die drei nicht relevanten Metaboliten Metolachlorsulfonsäure (CGA 380168/CGA 354743) mit 110 Messstellen (1,8 %), Metazachlorsulfonsäure (BH 479-8) mit 106 Messstellen (1,6 %) sowie NOA 413173 von S-Metolachlor mit 42 Mess-

stellen (1,3 %).

- Eine GOW-Überschreitungsquote bis 1 % betrifft sieben nicht relevante Metaboliten, darunter: Metolachlorsäure mit 51 Messstellen (0,8 %), Metazachlorsäure mit 20 Messstellen (0,4 %), Methyldesphenylchloridazon mit 12 GOW-Überschreitungen (0,1 %), 3 Metaboliten von Dime-thachlor mit 2 bis 8 Messstellen (0,05 bis 0,3 %) und Chlorthalonilsulfonsäure (R 417888) an 3 Messstellen (0,2 %).
- Die Konzentrationen weiterer fünf nicht relevanter Metaboliten liegen nur an je einer Messstelle über dem GOW, so dass die Überschreitungsquoten nur zwischen 0,01 und 0,1 % liegen.
- Bei den restlichen in Anhang B gelisteten nicht relevanten Metaboliten wird der GOW an keiner einzigen Messstelle überschritten bzw. liegt kein GOW vor.

Bei allen nicht relevanten Metaboliten ist eine weitere Verringerung der Konzentrationen im Grundwasser anzustreben. Die Stoffe sind im Grundwasser unerwünscht. Für einzelne Ausgangswirkstoffe sind mittlerweile die Zulassungen widerrufen, erloschen oder Anwendungseinschränkungen vereinbart. Es ist jedoch davon auszugehen, dass sich Maßnahmen zur Verminderung der Wirkstoffeinträge wegen der teilweise langen Verweilzeiten im Untergrund erst in einigen Jahren auswirken werden.

## 5 Tendenzen für ausgewählte Einzelstoffe

### 5.1 Allgemeines und Auswertemethodik

Nachfolgend werden die Untersuchungsergebnisse für ausgewählte Wirkstoffe und teilweise für relevante Metaboliten oder für nicht relevante Metaboliten im Hinblick auf die zeitliche Entwicklung betrachtet. Die Auswahl beschränkt sich auf solche Wirkstoffe bzw. Metaboliten, die häufig und in möglichst vielen Bundesländern untersucht sowie in erhöhten Konzentrationen im Grundwasser nachgewiesen wurden.

Die Auswertung für die Tendenzermittlung erfolgt über einen möglichst langen Gesamtzeitraum als Vergleich der Häufigkeitsverteilungen aus mehreren Teilzeitabschnitten, die

wiederum nicht zu eng gefasst werden dürfen, da Untersuchungen auch häufig nur in Mehrjahresabständen durchgeführt werden. Es werden nur die Messstellen berücksichtigt, für die in jedem der zu betrachtenden Teilzeiträume mindestens ein Untersuchungsergebnis vorliegt. Dies gewährleistet, dass pro Wirkstoff bzw. Metabolit für alle Teilzeitabschnitte immer identische Messstellen ausgewertet werden. Messstellen, für die diese Bedingung zutrifft, werden als konsistente (gemeinsame) Messstellen bezeichnet.

Für die hier vorgelegte Tendenzermittlung wurden die Randbedingungen wie folgt festgelegt:

- Die Dauer der Teilzeitabschnitte ergibt sich aus dem hier vorgelegten Bericht und

den vorherigen PSM-Berichten. Vier Teilzeitabschnitte werden als ausreichend für die Beschreibung der Entwicklung der Konzentrationen im Grundwasser angesehen. Damit erstreckt sich beginnend mit dem Jahr 2001 der betrachtete Gesamtzeitraum über die folgenden Teilzeiträume:

- 2001 bis 2005 (wie im 3. PSM-Bericht)
- 2006 bis 2008 (wie im 3. PSM-Bericht)
- 2009 bis 2012 (wie im 4. PSM-Bericht)
- 2013 bis 2016 (aktueller PSM-Bericht)

- Für die Wirkstoffe Atrazin, Diuron, Bentazon, Mecoprop/Mecoprop-P, Isoproturon, Metazachlor, Metolachlor/S-Metolachlor, Terbutylazin und Chloridazon sowie für den relevanten Metaboliten Desethylatrazin erfolgt die Tendenzermittlung für die o.g. vier Teilzeitabschnitte.
- Für Einzelsubstanzen, die erst in jüngster Zeit häufiger untersucht wurden, erfolgt die Tendenzermittlung nur für die beiden letzten Teilzeitabschnitte 2009 bis 2012 und 2013 bis 2016. Dies betrifft den Wirkstoff Glyphosat und die nicht relevanten Metaboliten Metazachlorsulfonsäure, Desphenylchloridazon, Aminomethylphosphonsäure (AMPA), N,N-Dimethylsulfamid, Metolachlorsulfonsäure und Metolachlorsäure.

Für diejenigen Messstellen, die als konsistente Messstellen die Voraussetzung für die Tendenzermittlung erfüllen, wird nur der jeweils höchste Messwert pro ausgewähltem Einzelwirkstoff/relevantem Metabolit und Teilzeitabschnitt berücksichtigt und dieses Untersuchungsergebnis anschließend einer der folgenden Konzentrationsklassen zugeordnet:

- Klasse I: < Bestimmungsgrenze (BG)
- Klasse II:  $\geq$  BG bis  $\leq$  0,1  $\mu\text{g/l}$
- Klasse III: > 0,1  $\mu\text{g/l}$

Abweichend davon werden für die nicht relevanten Metaboliten folgende Klassen verwendet:

- Klasse I: < Bestimmungsgrenze (BG)
- Klasse II:  $\geq$  BG bis  $\leq$  GOW
- Klasse III: > GOW

Die Entwicklung der Häufigkeitsverteilungen über die Teilzeiträume wird jeweils anhand der sich daraus ergebenden zwei Klassengrenzen qualitativ beschrieben. Wegen des nicht definierten GOW-Wertes für AMPA wird die obere Konzentrationsgrenze für diesen Parameter mit 1  $\mu\text{g/l}$  festgelegt.

In den Abbildungen in Kapitel 5 wurden die Konzentrationsklassen als gestapelte Säulen mit einer logarithmischen Skala dargestellt. Hierdurch werden auch die bei hohen Konzentrationen auftretenden geringen Messstellenanzahlen anschaulicher dargestellt.

Die absolute Anzahl der Messstellen ist pro Konzentrationsklasse der Abbildung zu entnehmen.

Durch die logarithmische Skalierung der Ordinate ist ebenfalls eine für alle Parameter einheitliche Präsentation und damit auch eine unmittelbare Vergleichbarkeit gewährleistet.

## 5.2 Atrazin und Desethylatrazin

*Zulassung Atrazin: in BRD von 1971 bis 1990 / in DDR bzw. neue Bundesländer von vor 1966 bis 1991 (BVL, 2010a)*

Der Wirkstoff Atrazin und dessen Hauptbauprodukt Desethylatrazin sind, trotz des seit 1991 geltenden Anwendungsverbotes für Atrazin, nach wie vor die Substanzen, die am häufigsten und auch in hohen Konzentrationen im Grundwasser nachgewiesen werden. Dabei nahm Desethylatrazin in allen bisherigen Berichtszeiträumen durchgehend den ersten Rang in der Fundhäufigkeit der nachgewiesenen PSM-Wirkstoffe bzw. von deren relevanten Metaboliten ein (Kap. 3, Tab. 3).

In den Abbildungen 3 und 4 wird für die jüngsten vier Berichtszeiträume die Entwicklung für Atrazin und dessen relevanten Metaboliten Desethylatrazin im Grundwasser anhand konsistenter Messstellen dargestellt. Beide Grafiken zeigen für die Berichtszeiträume 2001 bis 2005, 2006 bis 2008, 2009 bis 2012 und 2013 bis 2016 ein einheitliches Verhalten in ihrer zeitlichen Entwicklung. Für Atrazin ist eine kontinuierliche Zunahme der Messstellenanzahl mit Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze festzustellen. Dieser Anteil steigt mit 3.798 Messstellen (82,9 %) in 2001 bis 2005 sehr deutlich auf 4.122 Messstellen (90,0 %) in 2013 bis 2016 an. Dagegen nimmt für die Konzentrationsklasse > 0,1  $\mu\text{g/l}$  die Anzahl der Messstellen mit 125 (2,7 %) in 2001 bis 2005 auf 47 Messstellen (geringfügig größer als 1,0 %) ab.

Bei Desethylatrazin steigt die Anzahl der 4.332 konsistenten Messstellen für die Konzentrationsklasse unterhalb der Bestim-

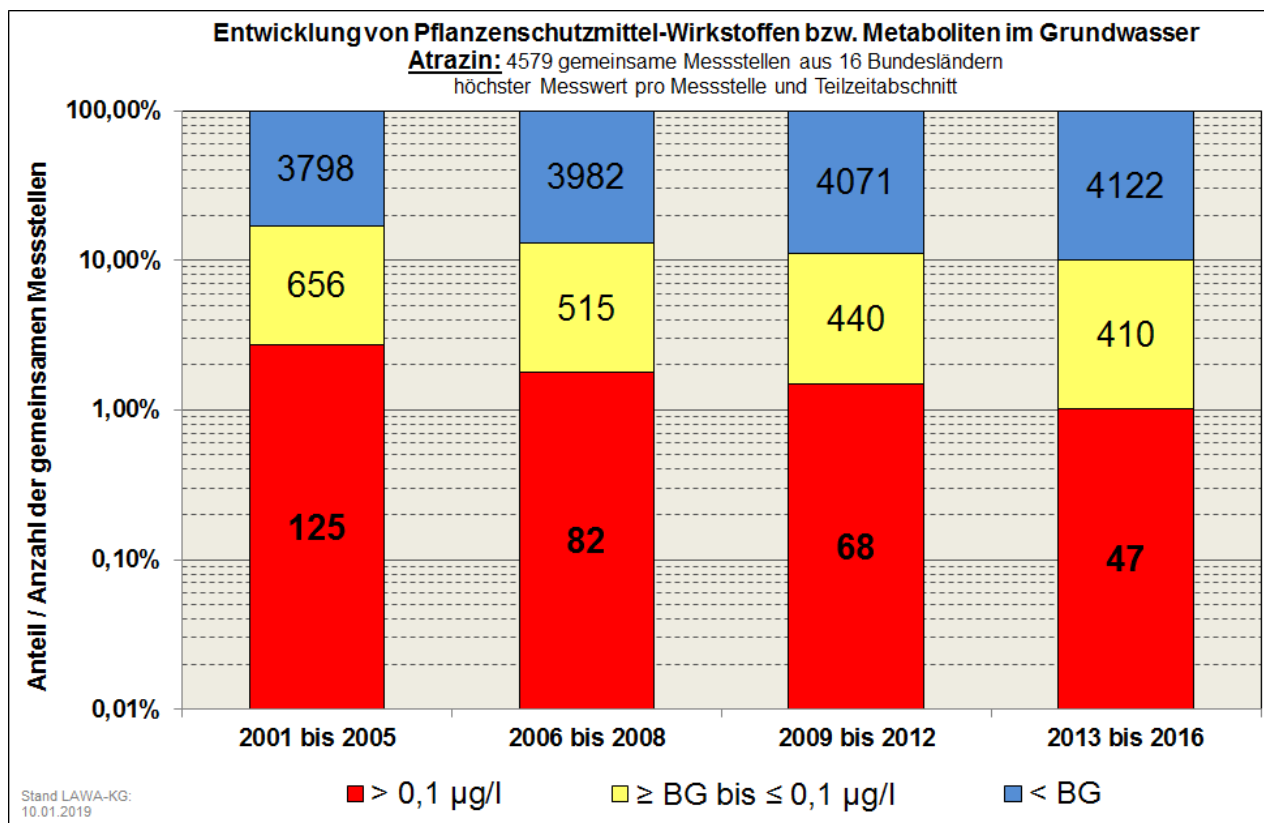


Abb. 3: Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu Atrazin als Häufigkeitsverteilungen über vier Teilzeitabschnitte an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

zungsgrenze (< BG) von 3.408 (78,7 %) in 2001 bis 2005 auf 3.688 (85,1 %) in 2013 bis 2016 ebenfalls deutlich an und die Anzahl für die Konzentrationsklasse > 0,1 µg/l verringert sich mit 219 Messstellen (5,1 %) auf noch 89 konsistente Messstellen im aktuellen Berichtszeitraum (2,1 %).

Damit setzt sich die Entwicklung als kontinuierliche Verringerung der Grundwasserkontamination seit Beginn der PSM-Berichterstattungen fort. Für den relevanten Metaboliten Desethylatrazin ist gegenüber dem Ausgangsstoff Atrazin ein leicht größeres Kontaminationsniveau bezogen auf die dokumentierten Messstellenhäufigkeiten festzustellen.

Die Ursachen für die weiterhin große Anzahl an mit Atrazin bzw. Desethylatrazin belasteten Messstellen sowie den geringeren Belastungsrückgang sind vielfältig:

Zum einen wurde Atrazin aufgrund der relativ geringen Kosten und des breiten Wirkungsspektrums über 25 Jahre als Herbizid Nummer eins im Maisanbau eingesetzt. Atrazin fand auch als Totalherbizid auf Nichtkulturland, wie Bahngleisen, Plätzen und Straßenrändern, Anwendung und kam generell in

sehr hohen Dosierungen zum Einsatz.

Zum anderen spielen die Stoffeigenschaften und das Stoffverhalten eine große Rolle hinsichtlich einer möglichen Grundwassergefährdung. Atrazin ist unter Umweltbedingungen in Wasser nur schwer abbaubar. Im Boden wird Atrazin nur scheinbar schnell abgebaut. Es liegt im Humus als gebundener Rückstand vor und ist mit üblichen Methoden nicht extrahierbar und demzufolge auch nicht nachweisbar. Durch den jahrelangen großflächigen Einsatz atrazinhaltiger Pflanzenschutzmittel konnten sich so regelrechte Schadstoffpools bilden. Erst beim Abbau der Humusverbindungen durch Mineralisierungsprozesse im Boden wird Atrazin wieder freigesetzt und kann dann metabolisiert (umgewandelt zu Desethylatrazin) und abgebaut, oder auch ausgewaschen werden. Je nach dem Zusammenspiel von Mineralisierung, Abbau und Auswaschung können so schwankende Konzentrationen im Grundwasser festgestellt werden (HOFMANN, 2000 und JABLONOWSKI, 2009). Auch die jeweils vorliegende hydrogeologische Situation kann eine Rolle spielen. Beispielsweise halten sich insbesondere im Karst diese beiden persis-

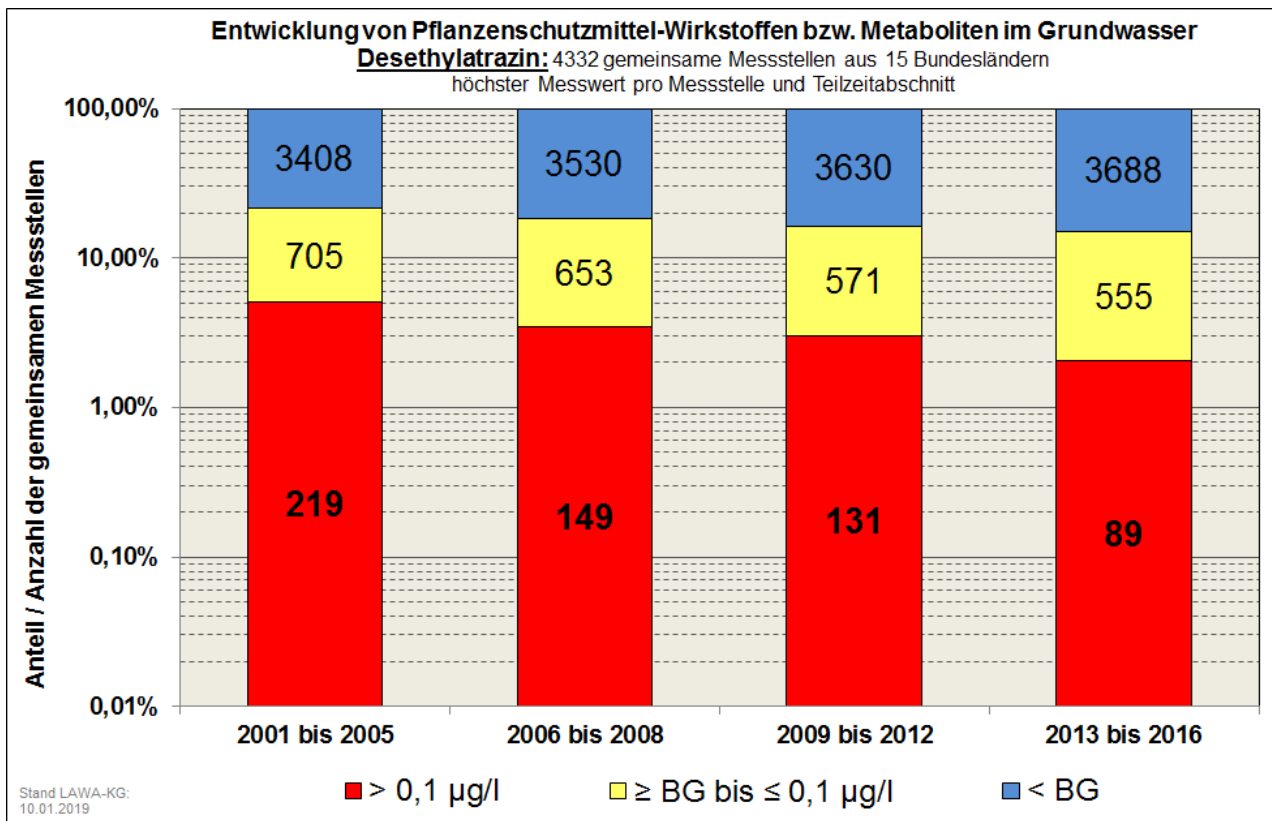


Abb. 4: Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu Desethylatrazin als Häufigkeitsverteilungen über vier Teilzeitabschnitte an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

tenten Verbindungen hartnäckig in den feinklüftigen Bereichen, die nur langsam entwässern (SELG ET AL., 2005).

Obwohl das Anwendungsverbot für Atrazin bereits seit März 1991 besteht, kann es ausgehend vom aktuellen Berichtszeitraum aufgrund der genannten Prozesse an einigen Messstellen auch noch weitere Jahrzehnte dauern, bis die Belastung des Grundwassers durch Atrazin und Desethylatrazin unter die Bestimmungsgrenze gesunken ist. Diese beiden Parameter machen damit in besonderer Weise auf das lange Gedächtnis des Bodens und des Grundwassers aufmerksam.

### 5.3 Diuron

*Zulassung Diuron: in BRD von 1971 bis 2007 / in DDR vor 1966 (BVL, 2010a)*

Der Wirkstoff Diuron nimmt für den aktuellen Berichtszeitraum in der Rangliste der am häufigsten nachgewiesenen Wirkstoffe bzw. relevante Metaboliten den Rang 6 ein (siehe Kap.3).

Zugehörig zu der Gruppe der Phenylharnstoff-

fe ist dieser Wirkstoff einer der bedeutendsten Vertreter aus dieser Gruppe. Diuron besitzt im Allgemeinen eine geringe Mobilität im Boden und ist unter günstigen Bedingungen im Oberboden schnell und gut abbaubar. Für den Abbau im Grundwasserleiter gilt dies jedoch nicht. Somit ist die Gefahr eines Eintrages in das Grundwasser grundsätzlich dort gegeben, wo die Filterwirkung des Bodenkörpers nur gering ausgebildet ist, wie z. B. bei stark sandigen Standorten, bei Gleisanlagen (durch Entfernung des Mutterbodens verbunden mit dem Aufbau des Schotterkörpers) oder bei Oberflächenwasserinfiltration und Dränagen. Da die Aufenthaltszeit der Schadstoffe und damit deren möglicher Um- oder Abbau in oberflächennahen Schichten stark herabgesetzt ist, kann es dort trotz guter Sorptionseigenschaften an den Bodenkörper zum Versickern von Diuron in das Grundwasser kommen. Darüber besteht infolge einer immer wiederkehrenden Behandlung ein und derselben Flächen (Strecken) das Risiko zur Anreicherung dieser organischen Verbindungen im Untergrund.

Wegen gehäufte Diuron-Funde entlang von Gleisanlagen wurde bereits im Jahr 1997 die

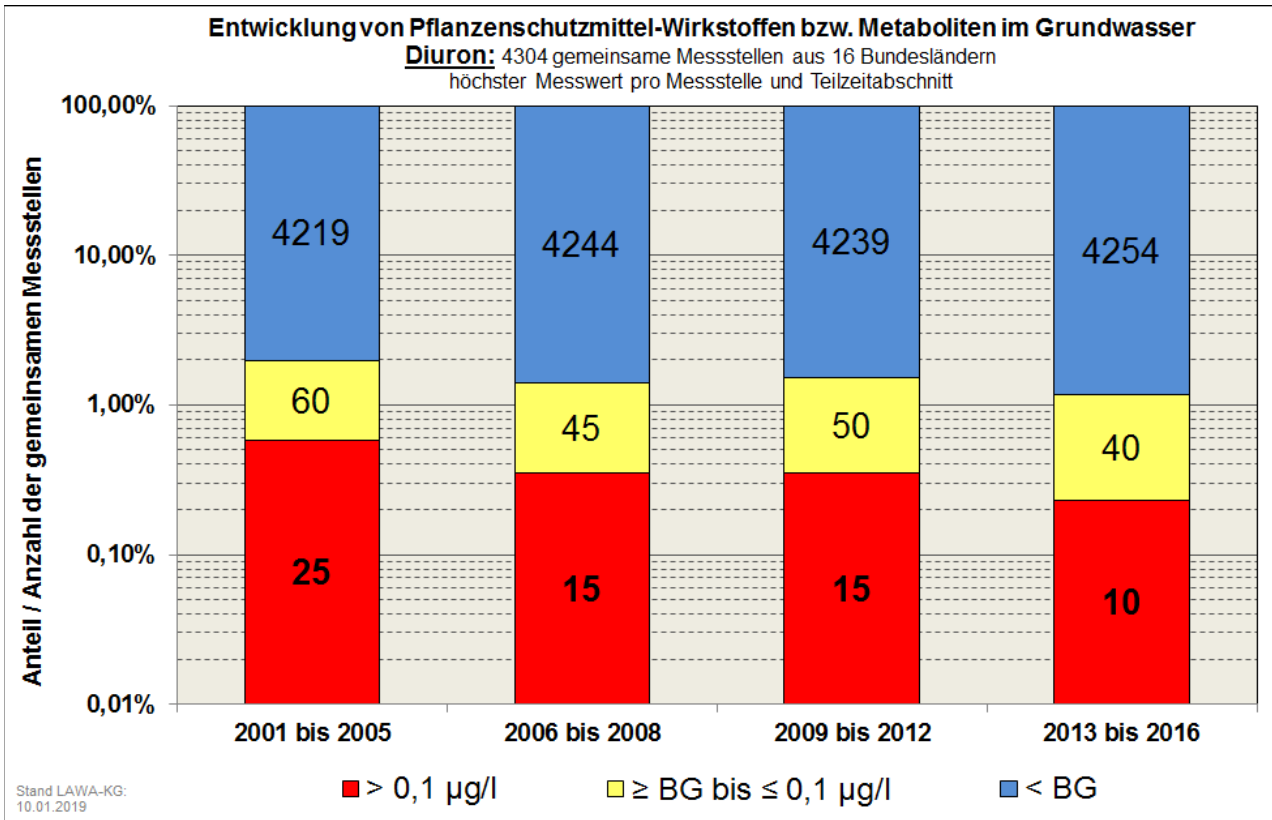


Abb. 5: Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu Diuron als Häufigkeitsverteilungen über vier Teilzeitabschnitte an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

Verwendung dieses Wirkstoffs für diese Strecken verboten. Ein Anwendungsverbot im Haus- und Kleingartenbereich gilt seit 2003. Seither war die Zulassung für diuronhaltige Pflanzenschutzmittel bis Juni 2007 auf die Unkrautbekämpfung auf Nichtkulturland sowie Flächen im Obst- und Weinbau beschränkt. 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 Pflanzenschutzmittel mit einer einjährigen Aufbrauchfrist seitens des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit widerrufen.

Aufgrund des überwiegenden Einsatzes zur Entkrautung auf Gleisanlagen sowie in gewerblichen Bereichen wird Diuron oft in unmittelbarer Nähe von Gleisanlagen, aber auch in urbanen Gebieten im Grundwasser nachgewiesen. Dementsprechend tritt Diuron im Gegensatz zu Atrazin nicht flächenhaft sondern eher punktuell im Grundwasser auf.

Die Entwicklung der Grundwasserbelastung zeigt sich für den Wirkstoff Diuron über die letzten vier Berichtszeiträume wie folgt: Die

bereits im vorherigen PSM-Bericht berichtete geringe aber stetige Zunahme bei den Messstellen ohne Nachweis (Gehalten unterhalb der Bestimmungsgrenze) bleibt weiterhin bestehen (98,0 % im Teilzeitraum 2001 bis 2005 und 98,8 % im Teilzeitraum 2013 bis 2016, siehe Abb. 5). Dementsprechend folgt daraus eine leichte und kontinuierliche Abnahme bei den Messstellen mit Funden oberhalb der Bestimmungsgrenze. Der Anteil der konsistenten Messstellen mit Überschreitungen des Schwellenwertes nach GrwV von 0,1 µg/l ist im Vergleich zu Atrazin oder Bentazon deutlich geringer und zudem über die letzten vier Berichtszeiträume von 0,6 % nach 0,2 % auch rückläufig (s. Abb. 5).

## 5.4 Bentazon

*Zulassung Bentazon: in BRD seit 1972 bis 2018 / in DDR vor 1964 (BVL, 2010a)*

Das Herbizid Bentazon ist, wie bereits im vorherigen PSM-Bericht beschrieben, der mit Abstand am häufigsten nachgewiesene Wirkstoff der im aktuellen Berichtszeitraum zuge-

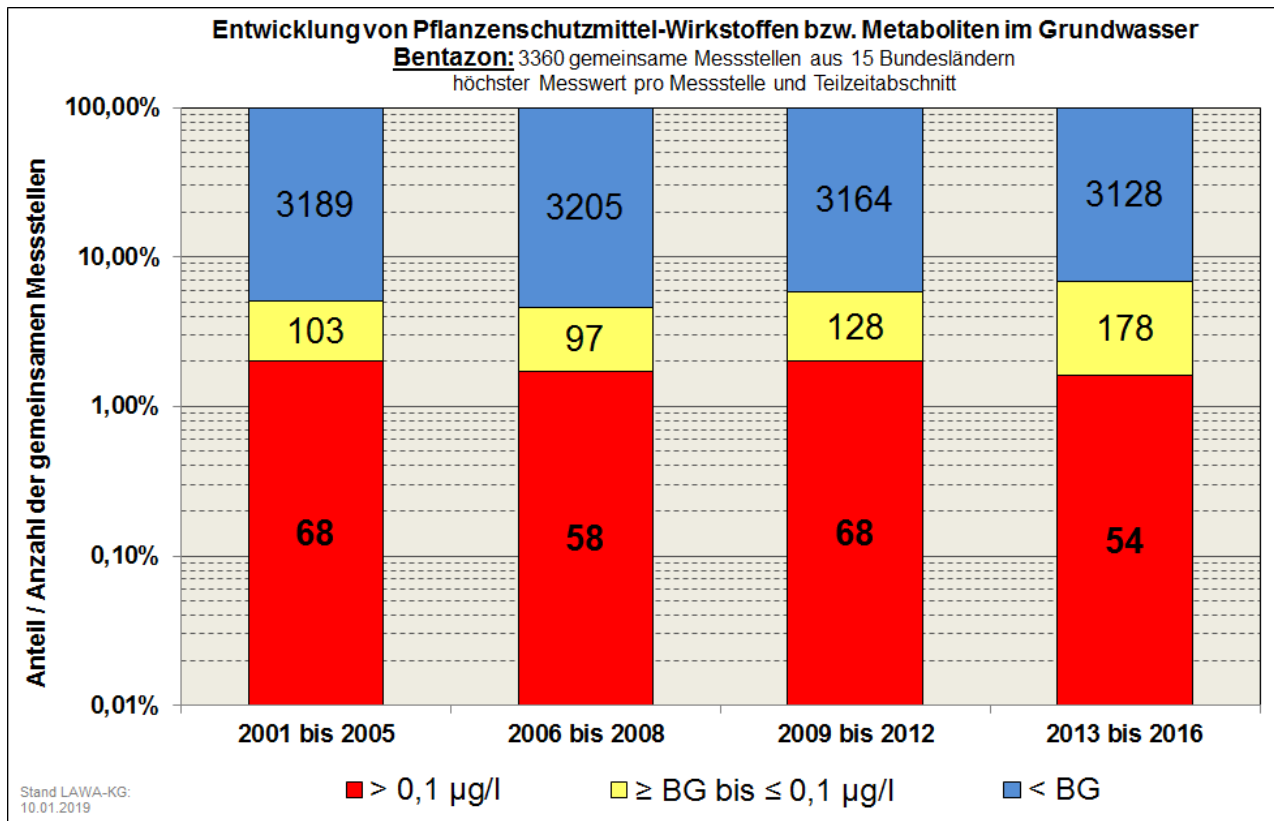


Abb. 6: Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu Bentazon als Häufigkeitsverteilungen über vier Teilzeitabschnitte an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

lassenen Pflanzenschutzmittel. In der Rangfolge der Wirkstoffe nimmt Bentazon für den Teilzeitraum 2013 bis 2016 nach dem relevanten Metaboliten Desethylatrazin den Rang 2 ein (vgl. Kap. 3). Im vorherigen Bericht für den Teilzeitraum 2009 bis 2012 lag Bentazon hinter Desethylatrazin und Atrazin noch auf dem dritten Platz in der Rangfolge.

Bentazon gehört zur Gruppe der Thiadiazine und wird oft auch in Kombination mit Dichlorprop-P in Getreide und Terbutylazin in Mais eingesetzt. Weitere Anwendungen erfolgen auch im Soja- und Gemüseanbau. Nach Angaben des BVL lag der Inlandsabsatz zu Beginn des Jahrtausends noch in der Mengenkategorie 250 bis 1000 t, im Jahr 2016 nur noch bei 100 bis 250 t. Diese Zahlen lassen vermuten, dass der Einsatz von Bentazon aufgrund verfügbarer Alternativwirkstoffe zusammen mit den weitreichenden Anwendungsbestimmungen in den letzten Jahren deutlich zurückgegangen ist.

Für bentazonhaltige Pflanzenschutzmittel gelten seit einigen Jahren Anwendungsbeschränkungen, die den Anwendungszeitpunkt, die Aufwandmenge und die Untergrundbeschaffenheit betreffen. Demnach

dürfen bentazonhaltige Pflanzenschutzmittel nicht vor dem 15. April eines Kalenderjahres angewendet werden. Darüber hinaus darf keine Anwendung auf den Bodenarten reiner Sand, schwach schluffiger Sand und schwach toniger Sand sowie auf Böden mit einem organischen Kohlenstoffgehalt ( $C_{org}$ ) kleiner als 1 % erfolgen. Der Wirkstoff wird nur relativ schwach an Bodenteilchen adsorbiert, so dass er relativ gut mit oberflächlich abfließendem Niederschlagswasser verlagert werden kann. Um Einträge in Oberflächenwasser und damit auch einen indirekten Eintrag aus dem Oberflächenwasser in das Grundwasser deutlich zu verringern, ist ein Mindestabstand von fünf Metern zu Gewässern einzuhalten. Eine direkte Verlagerung in das Grundwasser soll durch den vergleichsweise schnellen mikrobiellen Abbau des Wirkstoffs nahezu ausgeschlossen sein.

In Abbildung 6 ist die Entwicklung für den Wirkstoff Bentazon für drei Konzentrationsklassen in den vier Berichtszeiträumen von 2001 bis 2016 anhand der Anzahl der bundesweit 3.360 konsistenten (gemeinsamen) Messstellen dargestellt. Im vorherigen PSM-Bericht (LAWA, 2015) wurde für die Entwicklung der Nachweise von Bentazon im ober-

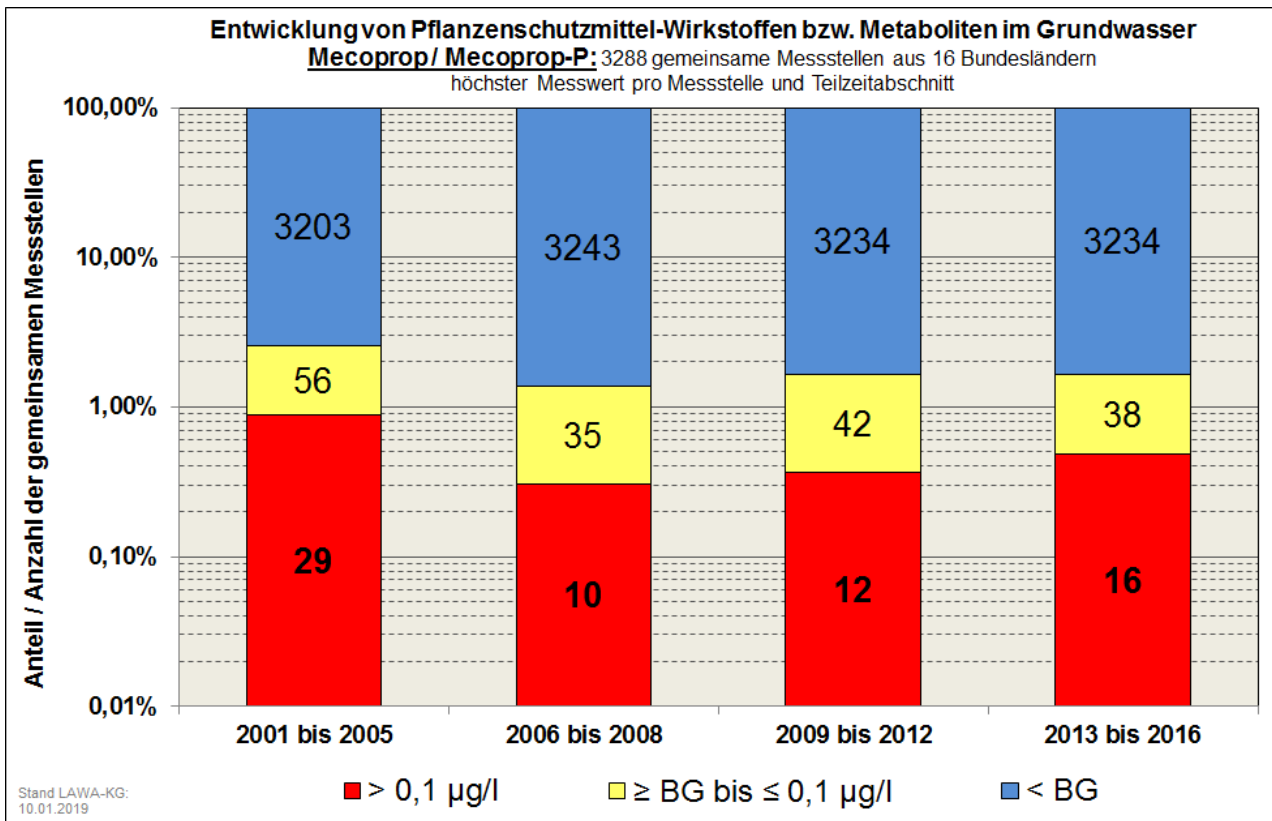


Abb. 7: Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu Mecoprop / Mecoprop-P als Häufigkeitsverteilungen über vier Teilzeitabschnitte an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

flächennahen Grundwasser folgendes festgestellt: „Die positiven Nachweise bewegen sich mit Ausnahme des Zeitraums 2006 bis 2008 auf einem konstanten Niveau. Insbesondere bei den Werten oberhalb von 0,1 µg/l ist über die Jahre keine Tendenz festzustellen“. Die Aussage gilt im aktuellen Bericht auch weiterhin für die Anzahl der Messstellen mit Werten oberhalb von 0,1 µg/l. Der relative Anteil dieser Messstellen schwankt im Bereich von 2,0 % für den Teilzeitraum 2001 bis 2005 bis 1,6 % im Teilzeitraum 2013 bis 2016 (Abb. 6). Dagegen bewegt sich die Gesamtfundzahl nicht mehr auf einem konstanten Niveau, sondern der Anteil dieser Messstellen hat zugenommen, wenn auch wegen einer sehr geringfügigen Unterbrechung im Teilzeitraum 2006 bis 2008 nicht kontinuierlich. Dementsprechend hat sich der Anteil der Messstellen mit Werten kleiner Bestimmungsgrenze von 94,9 % in 2001 bis 2005 auf 93,1 % in 2013 bis 2016 verringert.

Die im Vergleich zu anderen Wirkstoffen deutlich häufigeren Funde für Bentazon machen deutlich, dass trotz des nachweislich guten Abbauverhaltens dieses Wirkstoffes ein

schneller Transport in das Grundwasser stattfinden kann.

Die Entwicklung der Bentazon-Funde wird auch in Zukunft mit großem Interesse beobachtet werden, auch wegen der seit Mitte 2018 bestehenden Zulassungserneuerung für den Wirkstoff durch die EU. In Deutschland ist derzeit kein bentazonhaltiges Pflanzenschutzmittel zugelassen.

## 5.5 Mecoprop / Mecoprop-P

*Zulassung Mecoprop: in BRD von 1971 bis 1992 / in DDR vor 1966*

*Zulassung Mecoprop-P: in BRD seit 1978 (BVL, 2010a)*

Das Herbizid Mecoprop (MCP) ist, bezogen auf die Anzahl der Funde > 0,1 µg/l, der achthäufigste im oberflächennahen Grundwasser nachgewiesene Wirkstoff im aktuellen und im vorherigen Zeitraum. Beim Vergleich dieser beiden Zeiträume wird eine leichte Zunahme der Messstellen mit Funden > 0,1 µg/l festgestellt. Bei den Wirkstoffen aus derzeit zugelassenen Pflanzenschutzmitteln liegt Mecoprop weiterhin gleich hinter



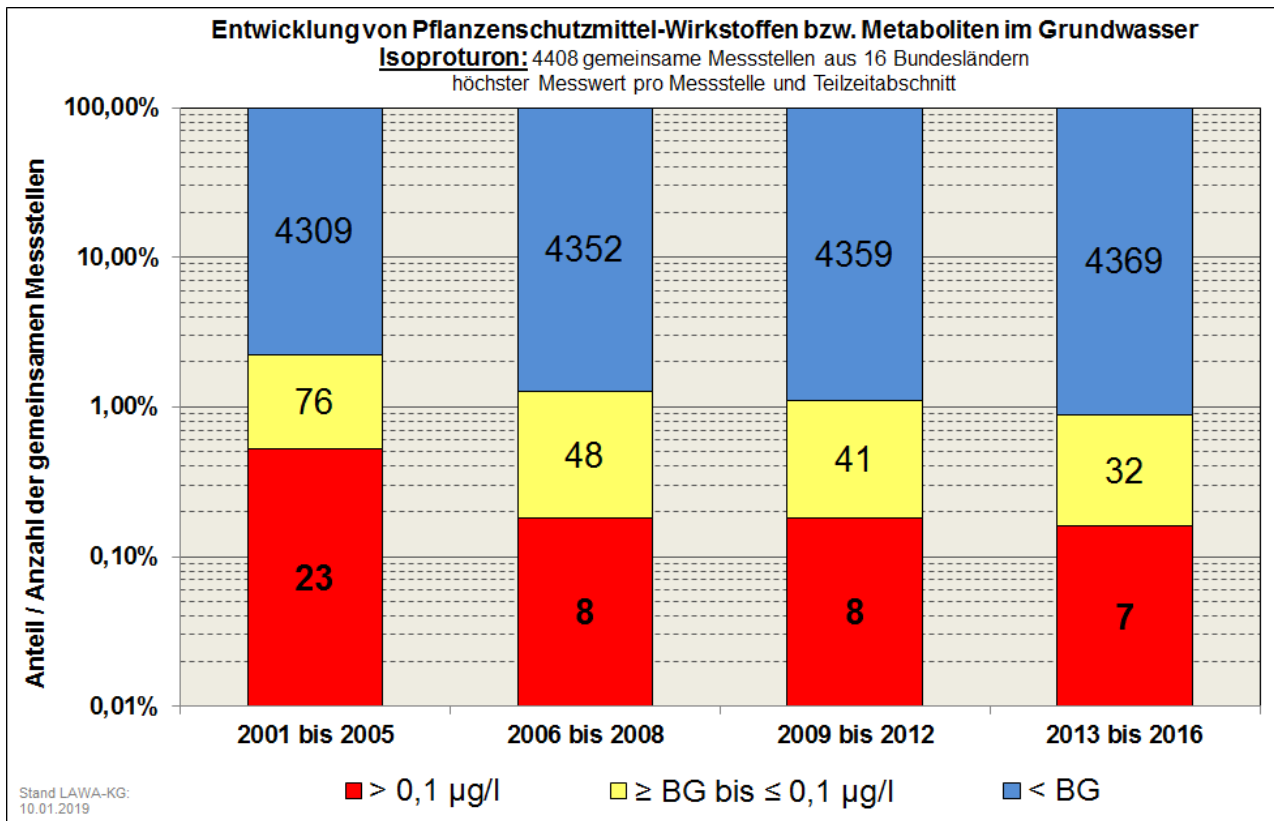


Abb. 8: Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu Isoproturon als Häufigkeitsverteilungen über vier Teilzeitabschnitte an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

Bentazon auf dem zweiten Platz.

Nach Angaben des BVL lag der Inlandsabsatz für das Herbizid Mecoprop im Jahr 2016 wie im Jahr zuvor in der Mengenkategorie 25 bis 100 t. In Deutschland sind aktuell 20 mecoprophaltige Pflanzenschutzmittel zur Bekämpfung einjähriger zweikeimblättriger Unkräuter in Sommer- und Wintergetreide, Kernobst, Wiesen und Weiden, Rasen im Haus- und Kleingartenbereich sowie im Weinbau zugelassen. Oftmals kommt Mecoprop in Kombination mit anderen Herbiziden wie Diflufenican, 2,4-D, Dicamba oder MCPA zum Einsatz. Da nur ein Stereoisomer von Mecoprop die entsprechende herbizide Wirkung besitzt, wurden mecoprophaltige Pflanzenschutzmittel in der Vergangenheit bezüglich dieses Anteils optimiert, sodass die notwendige Dosierung des Wirkstoffs praktisch halbiert werden konnte. Seither sind Pflanzenschutzmittel nur noch mit dem Wirkstoff Mecoprop-P zugelassen. Da die beiden Stereoisomere von Mecoprop in der Routineanalytik nicht unterschieden werden, wird generell im Bericht nur die Bezeichnung Mecoprop verwendet.

Die Verteilung der Mecoprop-Befunde auf die

verschiedenen Konzentrationsklassen über die vier Zeiträume ist in Abbildung 7 dargestellt. Während die Zahl der Messstellen < BG gegenüber dem letzten Zeitraum konstant ist, ist die Zahl der Messstellen mit Funden > 0,1 µg/l weiter leicht angestiegen. Dies bedeutet, dass dem Wirkstoff hinsichtlich der weiteren Entwicklung der Funde eine erhöhte Aufmerksamkeit zuteilwerden sollte.

## 5.6 Isoproturon

*Zulassung Isoproturon: in BRD von 1975 bis 2016 (BVL,2016) / in DDR vor 1980 (BVL, 2010a)*

Bei den Funden oberhalb des Schwellenwerts nimmt der Wirkstoff Isoproturon im Berichtszeitraum weiterhin den 13. Platz ein. Bei Betrachtung der Wirkstoffe aus den im aktuellen Berichtszeitraum zugelassenen Pflanzenschutzmitteln liegt der Wirkstoff hinter Bentazon und Mecoprop auf Rang 3.

Nachdem die Europäische Kommission entschieden hat, die Genehmigungen für Isoproturon (und Triasulfuron) als Pflanzenschutzmittelwirkstoffe nicht zu erneuern (BVL 2016),

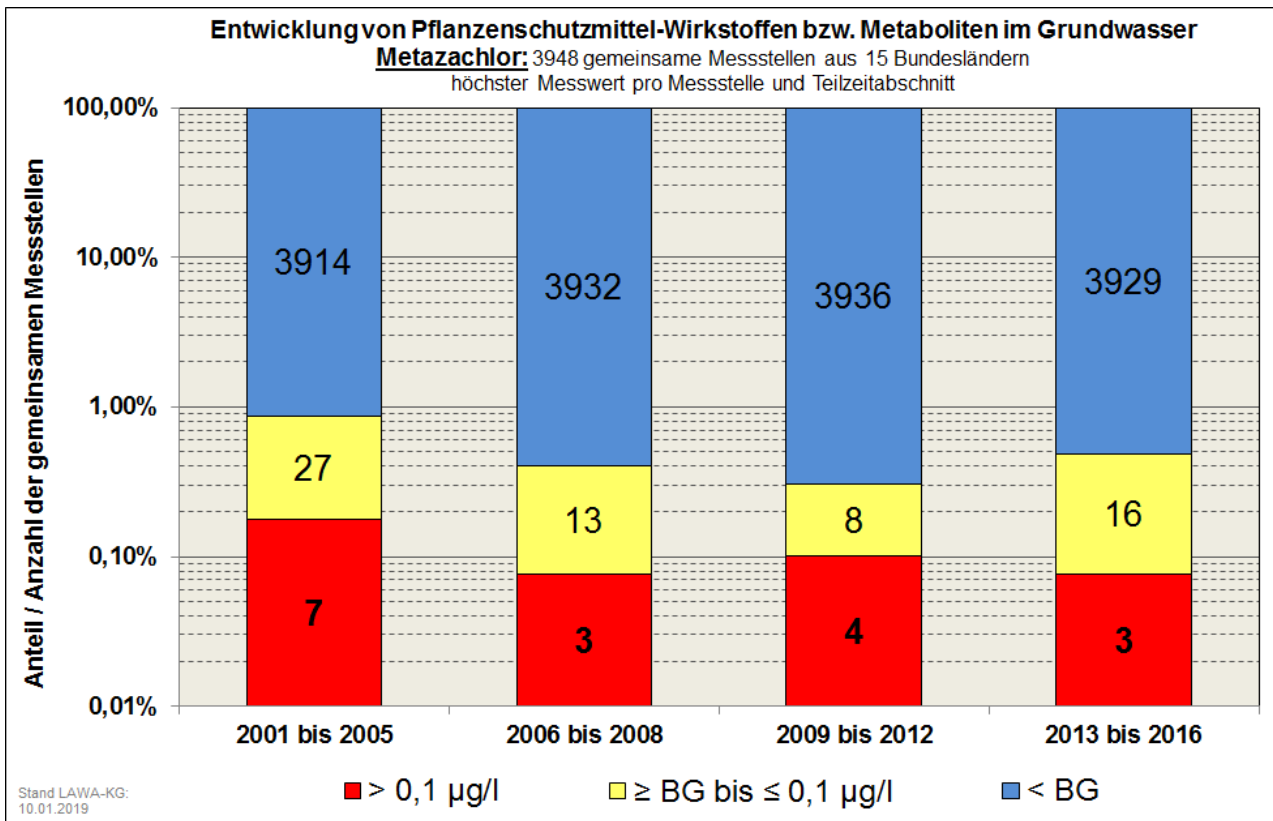


Abb. 9: Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu Metazachlor als Häufigkeitsverteilungen über vier Teilzeitabschnitte an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

wurde die Zulassung von Pflanzenschutzmitteln mit diesem Wirkstoff in Deutschland zum 30. September 2016 widerrufen. Bei Isoproturon ergab die Bewertung unter anderem ein nicht akzeptables Risiko von Einträgen in das Grundwasser. Nach dem Widerruf galt eine Abverkaufsfrist für Lagerbestände bis zum 30. März 2017 und eine Aufbrauchfrist bis zum 30. September 2017.

In Abbildung 8 lässt sich hinsichtlich der Funde  $\geq$  BG eine kontinuierliche Abnahme ab dem Zeitraum 2001 bis 2005 erkennen. Mit dem Widerruf der Zulassung entsprechender isoproturonhaltiger Pflanzenschutzmittel ist eine weitere Abnahme bei diesem Wirkstoff zu erwarten.

## 5.7 Metazachlor, Metazachlorsäure und Metazachlorsulfonsäure

*Zulassung Metazachlor: in BRD seit 1981 / in DDR vor 1986 (BVL, 2010a)*

Der herbizide Wirkstoff Metazachlor ist der-

zeit in einer Reihe von Pflanzenschutzmitteln zugelassen. Er findet Verwendung im Ackerbau (bei z. B. Raps, Rüben und Senf) zur Bekämpfung von zweikeimblättrigen Samenunkräutern wie Vogelmiere, Kamille, Klettenlabkraut, Hirtentäschel, Klatschmohn, Ehrenpreis, Taubnessel und Ungräsern sowie bei Gemüsekulturen (z. B. Kohlrarten, Rettich und Brokkoli). Oftmals sind in Metazachlor enthaltenden Pflanzenschutzmitteln auch als weitere Wirkstoffe Quinmerac oder Dimehenamid-P enthalten. Der Inlandsabsatz (beruflich) für das Jahr 2016 fällt in die Mengenkategorie von 250 bis 1000 Tonnen Wirkstoff (BVL 2017). Die größten Raps-Anbauflächen liegen in Mecklenburg-Vorpommern mit 224.900 ha, es folgen Sachsen-Anhalt, Sachsen und Brandenburg mit Flächen zwischen rund 128.900 und 158.800 ha (DESTATIS, 2018).

Der Wirkstoff Metazachlor nimmt in der Rangliste der am häufigsten in Konzentrationen oberhalb von 0,1 µg/l nachgewiesenen PSM-Substanzen den 23. Platz ein, was eine deutliche Veränderung gegenüber dem vorherigen Zeitraum (14. Platz) bedeutet.

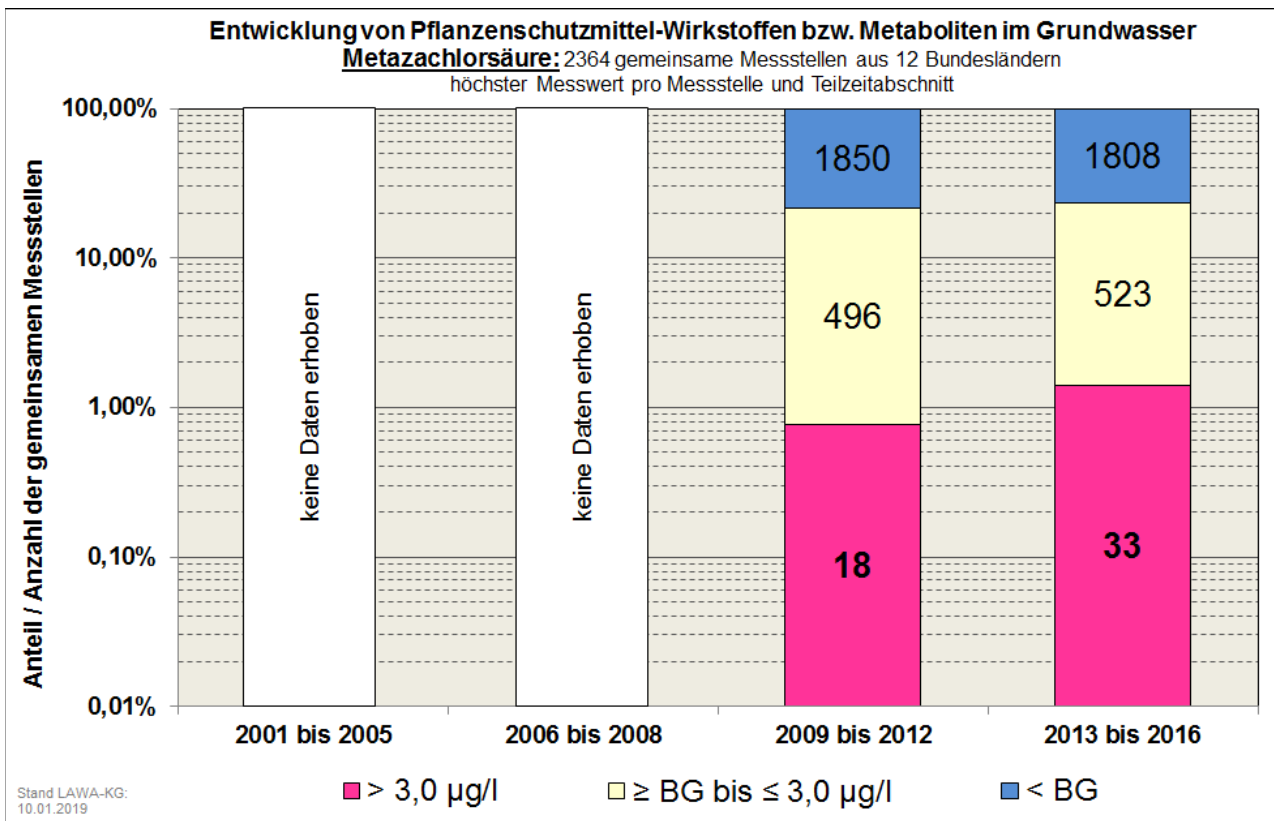
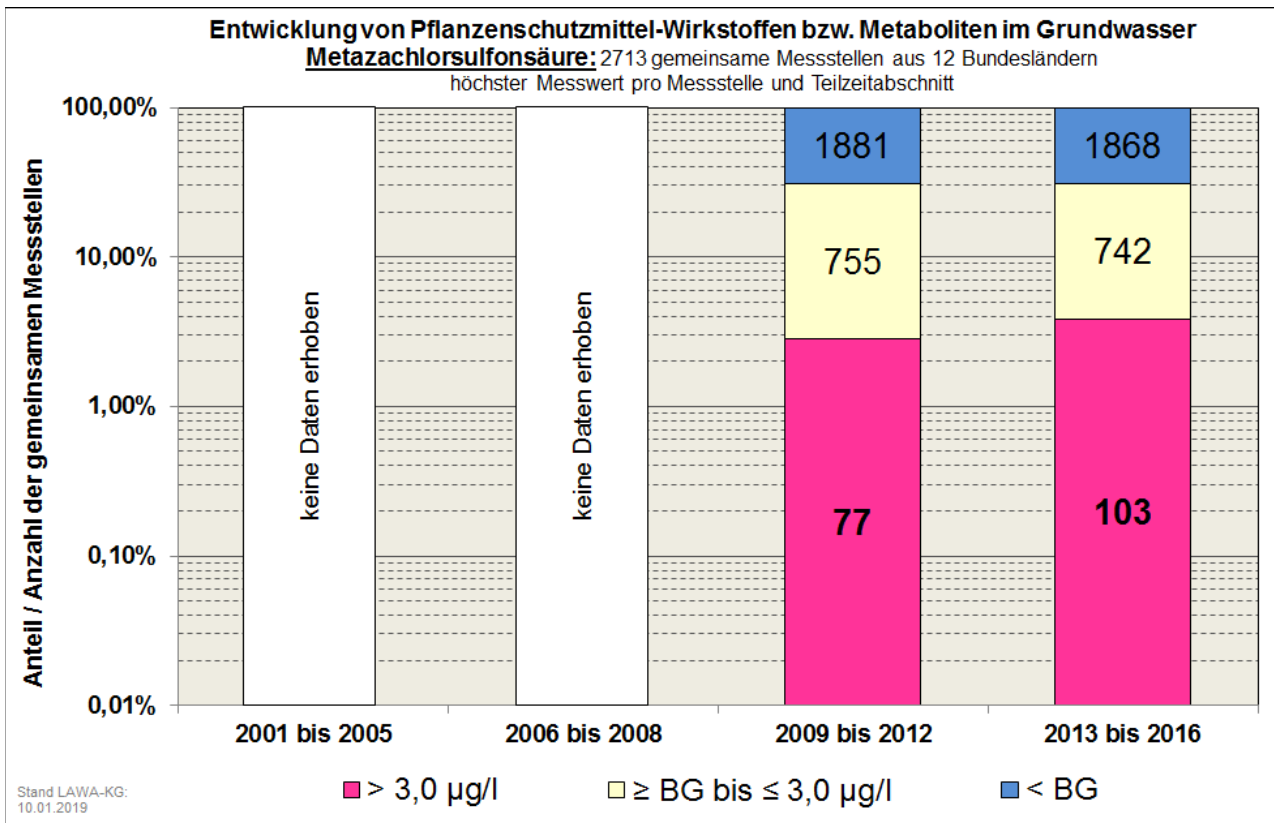


Abb. 10: Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu Metazachlorsulfonsäure und Metazachlorsäure als Häufigkeitsverteilungen über zwei Teilzeitabschnitte an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

In Abbildung 9 ist die Entwicklung bei den Funden von Metazachlor für die vier Zeiträu-

me dargestellt. Aus der geringen Anzahl von Messstellen mit Konzentrationen oberhalb

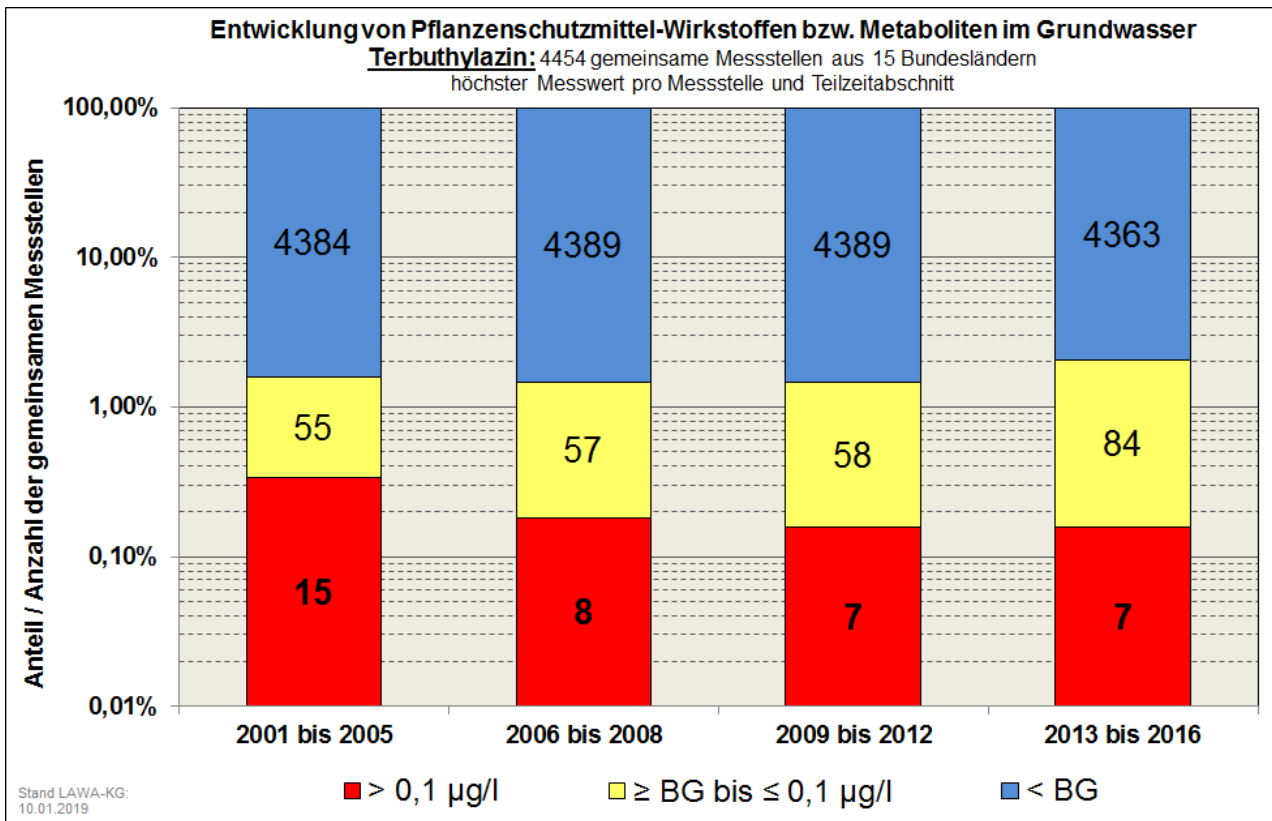


Abb. 11: Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu Terbutylazin als Häufigkeitsverteilungen über vier Teilzeitabschnitte an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

des Schwellenwerts von 0,1 µg/l ist zwischen den einzelnen Betrachtungszeiträumen derzeit keine Tendenz ableitbar.

Die Hauptabbauprodukte von Metazachlor sind Metazachlorsulfonsäure (BH 479-8) und in geringerem Ausmaß Metazachlorsäure (BH 479-4). Die anderen nicht relevanten Metaboliten von Metazachlor werden deutlich weniger gefunden (Anhang B). Vergleichsdaten verschiedener Zeiträume liegen erst mit dem letzten Zeitraum vor, da die Untersuchung nunmehr in den meisten Bundesländern eingeführt wurde. Metazachlorsulfonsäure wird danach an 31,1 % der Messstellen in Konzentrationen  $\geq$  BG nachgewiesen, Metazachlorsäure an 23,5 %. (Abb. 10) Die Fundrate für die Metaboliten ist hier deutlich höher als für den Wirkstoff selbst.

In Konzentrationen über dem GOW liegen im Berichtszeitraum 3,8 % (Metazachlorsulfonsäure) bzw. 1,4 % (Metazachlorsäure) aller Messstellen. Im Vergleich der beiden Zeiträume hat die Anzahl der Messstellen mit Werten über dem GOW bei beiden Metaboliten zugenommen.

## 5.8 Terbutylazin

*Zulassung Terbutylazin: in BRD seit 1971 / in DDR vor 1978 (BVL, 2010a)*

In der Rangliste der am häufigsten im Grundwasser in Konzentrationen  $> 0,1$  µg/l nachgewiesenen PSM-Wirkstoffe bzw. relevanten Metaboliten liegt Terbutylazin auf Platz 12 (Zeitraum 2009 bis 2012: Platz 15).

Terbutylazin gehört als zugelassener Wirkstoff zur Gruppe der Chlortriazine, die Ende der 1950er Jahre entwickelt wurden und die zu einer Vielzahl von Herbiziden in verschiedenen Kulturen und Anwendungsgebieten geführt haben. Somit hat Terbutylazin auch eine chemische Ähnlichkeit mit Wirkstoffen wie Atrazin oder Simazin, die in Deutschland aufgrund der Grundwassergefährdung verboten sind. Als Folge des vollständigen Anwendungsverbotes von Atrazin im Jahr 1991 ist Terbutylazin in vielen Pflanzenschutzmitteln als Ersatzwirkstoff zur Unkrautbekämpfung im Maisanbau verwendet worden.

Derzeit sind in Deutschland insgesamt zehn Pflanzenschutzmittel zugelassen, in denen

Terbuthylazin in Kombination mit anderen Wirkstoffen, wie Mesotrione, Dimethenamid-P, S-Metolachlor und Bromoxynil, enthalten ist. Terbuthylazinhaltige Pflanzenschutzmittel werden vor allem im Maisanbau eingesetzt. Die Inlandsabsatzmenge liegt im Jahr 2016 wie in den Vorjahren in der Mengenkategorie „250 bis 1000 t“ (BVL 2017).

Hinsichtlich des Umweltverhaltens zeichnet sich Terbuthylazin als gering wasserlöslich aus. Der Wirkstoffabbau erfolgt primär mikrobiell im Boden mit einer mittleren Halbwertszeit von 22 Tagen. Bei einer moderaten Mobilität des Wirkstoffs im Boden wird die Gefährdung zur Versickerung als mittel bis hoch eingestuft. Vor diesem Hintergrund wird in der Gebrauchsanweisung terbuthylazinhaltiger Pflanzenschutzmittel darauf verwiesen, dass eine Anwendung in grundwasser-sensiblen Gebieten mit sehr durchlässigen bzw. sorptionsschwachen Böden (z. B. leichte Sandböden, Karstböden mit geringer Oberbodenauflage) nicht erfolgen sollte.

Aufgrund des erhöhten Versickerungsrisikos von Terbuthylazin werden teilweise schon seit mehreren Jahren Maßnahmen ergriffen um den Einsatz terbuthylazinhaltiger Pflanzenschutzmittel einzuschränken:

- In Baden-Württemberg ist der Einsatz terbuthylazinhaltiger Pflanzenschutzmittel in Wasserschutzgebieten verboten (SCHALVO, 2001).
- In Bayern wird im Rahmen der staatlichen Landwirtschaftsberatung auf einen Verzicht bzw. eine Reduktion des Einsatzes terbuthylazinhaltiger Pflanzenschutzmittel im Bereich des Jurakarsts hingewirkt. (LFL, 2014)

Die Entwicklung der Belastung des Grundwassers mit Terbuthylazin anhand der Verteilung der Messstellen auf Konzentrationsklassen über vier Betrachtungszeiträume ist in Abbildung 11 dargestellt. Hinsichtlich der Messstellen in den Messwertklassen  $\geq$  BG ist bis 2012 keine Tendenz festzustellen. Allerdings nimmt die Gesamtanzahl der Messstellen in diesen Klassen im aktuellen Zeitraum zu. Oberhalb 0,1  $\mu\text{g/l}$  stagniert die Entwicklung. Darüber hinaus zeigt Abbildung 11 einen im Vergleich zu anderen Wirkstoffen relativ hohen Anteil an Messstellen mit Funden unterhalb von 0,1  $\mu\text{g/l}$ . In einer Rangliste, die sich allein nach der Fundanzahl ausrichtet, wäre Terbuthylazin deutlich weiter vorne plat-

ziert.

## 5.9 Chloridazon und Desphenylchloridazon

*Zulassung Chloridazon: in BRD seit 1964 bis 2018 / in DDR vor 1966 (BVL, 2010a)*

Im Vorläuferbericht (LAWA, 2015) nahm der zugelassene Wirkstoff Chloridazon noch den 16. Platz der am häufigsten in Konzentrationen oberhalb von 0,1  $\mu\text{g/l}$  nachgewiesenen Pflanzenschutzmittel ein. Im Berichtszeitraum 2013 bis 2016 ist Chloridazon auf Rang 44 zurückgefallen.

Der herbizide Wirkstoff Chloridazon ist bereits seit 1964 Bestandteil von zugelassenen Pflanzenschutzmitteln. Chloridazonhaltige Pflanzenschutzmittel werden hauptsächlich im Futter- und Zuckerrübenanbau, aber auch beim Anbau von Gemüse (Rote Beete, Mangold) eingesetzt. Die Absatzmengen im Inland lagen im Jahr 2012 zwischen 25 und 100 t. Im Jahr 2016 haben sich die Absatzmengen deutlich reduziert und liegen nur noch im Bereich zwischen 10 und 25 t. Die Zulassung für chloridazonhaltige Pflanzenschutzmittel endete am 31.12.2018.

Laut Statistischem Jahrbuch von 2018 (DESTATIS, 2018) wurden in Deutschland auf 406.700 ha Zuckerrüben angebaut, wobei sich eine Konzentrierung des Zuckerrübenanbaues auf die Bundesländer Niedersachsen (102.600 ha), Bayern (71.100 ha), Nordrhein-Westfalen (61.000 ha) und Sachsen-Anhalt (51.000 ha) ergibt.

Chloridazon wird im Boden relativ schnell (je nach Bodenbedingungen zwischen 6 und 18 Wochen) zu den nicht relevanten Metaboliten Desphenylchloridazon und Methyl-desphenylchloridazon abgebaut. Die Adsorption an Tonminerale und Huminstoffe sowie Metalloxide von Chloridazon ist nach BLUME ET AL. (2010) als gering, verglichen mit der von Glyphosat, einzustufen. Mit dieser eher geringen Adsorption an Bodenteilchen geht eine erhöhte Mobilitätsstufe einher (jährliche Verlagerungstiefe von 15 bis 40 cm pro Jahr durch 1.500 mm Niederschlag).

In den Bewertungen aus dem EU-Zulassungsverfahren wird für Desphenylchloridazon ein hohes Versickerungspotential festgestellt. Bei Lysimeterstudien im Zulassungs-

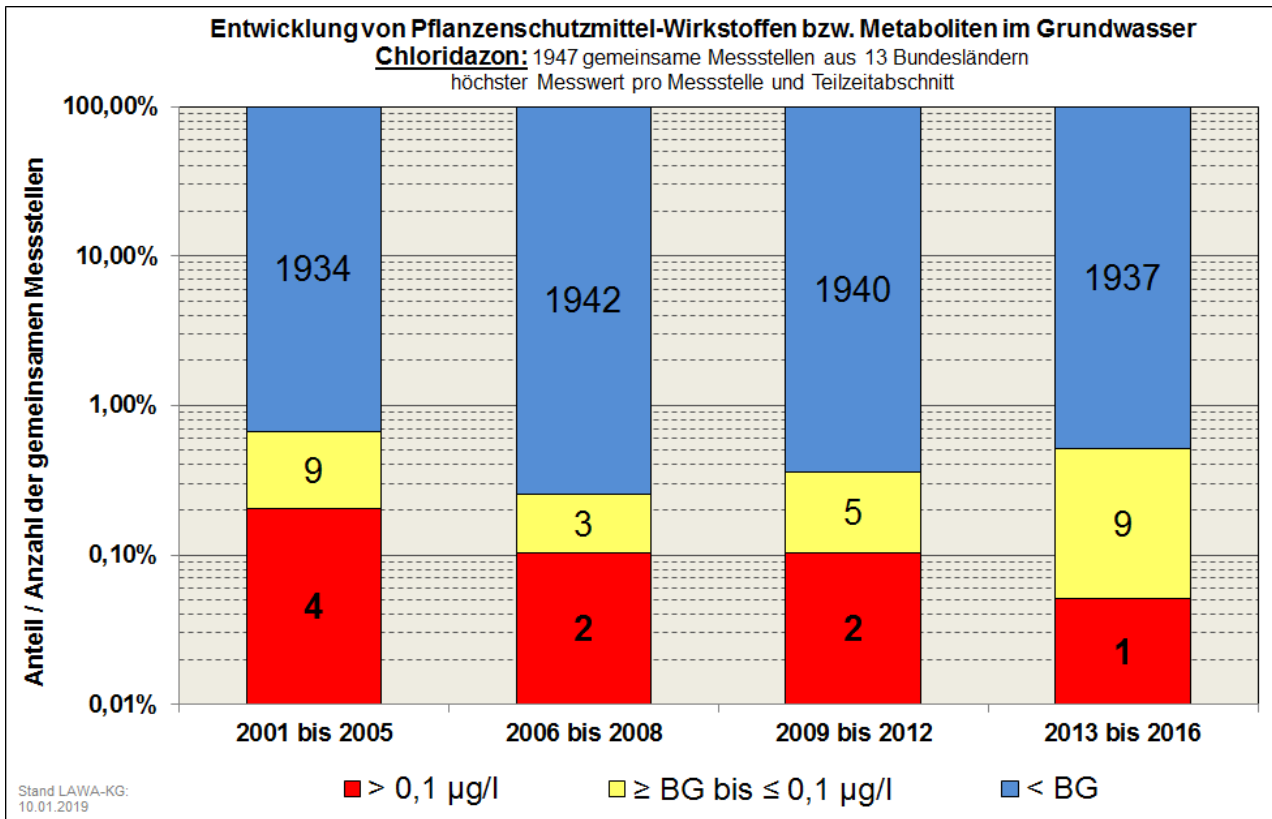


Abb. 12: Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu Chloridazon als Häufigkeitsverteilungen über vier Teilzeitabschnitte an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

verfahren wurden Sickerwasserkonzentrationen zwischen 4 und 41 µg/l beobachtet. Der genannte nicht relevante Metabolit ist sehr polar und damit mobil, womit eine hohe Auswaschungsgefährdung in das Grundwasser einhergeht (STURM ET AL., 2010).

Für chloridazonhaltige Pflanzenschutzmittel gelten einige Anwendungseinschränkungen:

- Aus Gründen des vorsorgenden Trinkwasserschutzes untersagt das BVL die Anwendung bestimmter Pflanzenschutzmittel in einigen Wasserschutzgebieten und Einzugsgebieten für die Trinkwassergewinnung, wenn in diesen Gebieten Rückstände von nicht relevanten Metaboliten verschiedener herbizider Wirkstoffe oberhalb des Leitwertes von 10 µg/l im Grundwasser bzw. oberhalb des GOW in den Rohwässern bestimmt wurden (NG301-1). Aktuell gilt die Beschränkung für Pflanzenschutzmittel mit dem Wirkstoff Chloridazon, Metazachlor und S-Metolachlor (vor allem in Maisanbau angewandt). Für diese Pflanzenschutzmittel erteilt das BVL für ausgewiesene Gebiete eine Anwendungsbestimmung mit folgendem Wortlaut: „Kei-

ne Anwendung in Wasserschutzgebieten oder Einzugsgebieten von Trinkwassergewinnungsanlagen, die vom BVL im Bundesanzeiger veröffentlicht wurden (Bekanntmachung BVL 18/02/02 vom 29.01.2018, BAnz AT 16.02.2018 B3, in der jeweils geltenden Fassung).“ Die Wasserwerksbetreiber können entsprechend belastete Rohwässer an das BVL melden, um in ausgewiesenen Gebieten entsprechende Schutzmaßnahmen zu erwirken.

- Gleichfalls wurden vom BVL noch die Risikominderungsmaßnahmen NG 402 (u. a. ein mit einer geschlossenen Pflanzendecke bewachsener Uferstrandstreifen an Fließgewässern) und NG 415 (keine Anwendung auf den Bodenarten reiner Sand, schwach schluffiger Sand und schwach toniger Sand u. a.) erlassen.

Die zeitliche Entwicklung der bundesweiten Fundlage hinsichtlich des Wirkstoffs Chloridazon zeigt Abbildung 12. In die Bewertung der zeitlichen Entwicklung von Chloridazon gingen 1947 Messstellen ein. Im ersten Teilzeitabschnitt wurden an 13 Messstellen Chlo-

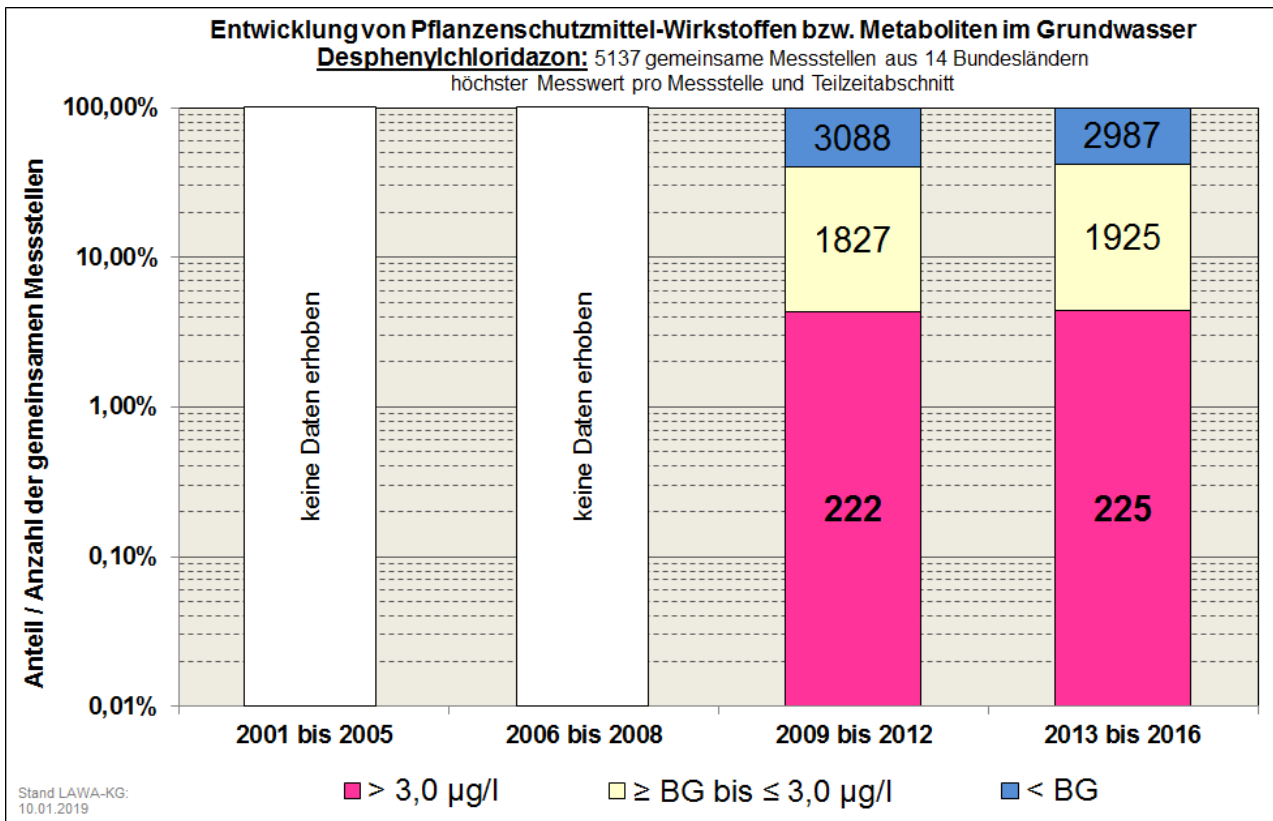


Abb. 13: Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu Desphenylchloridazon als Häufigkeitsverteilungen über zwei Teilzeitabschnitte an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

ridazonkonzentrationen  $\geq$  BG (0,7 %) festgestellt, darunter vier Messstellen, deren Chloridazonkonzentrationen den Schwellenwert von  $0,1 \mu\text{g/l}$  überschreiten (0,2 %). In den beiden Teilzeitabschnitten 2006 bis 2008 und 2009 bis 2012 ging die Anzahl der Funde leicht zurück. Im aktuellen Teilzeitabschnitt sind zehn Funde zu verzeichnen, wobei lediglich an einer Messstelle der Schwellenwert für PSM-Wirkstoffe überschritten wird. Die Prozentanteile der Messstellen mit Funden bewegen sich über alle Teilzeitabschnitte im Bereich von 0,3 bis 0,7 % und damit in sehr engen Grenzen. Eine zeitlich gerichtete Veränderung der Fundhäufigkeiten ist nicht zu erkennen.

Im Gegensatz zum Wirkstoff selbst werden dessen Abbauprodukte deutlich häufiger im Grundwasser gefunden. Die nicht relevanten Metaboliten Desphenylchloridazon (Metabolit B) und Methyl-desphenylchloridazon (Metabolit B1) wurden erstmals 2006 bei der Routineuntersuchung von Grundwasserproben nachgewiesen (WEBER ET AL., 2007). Als Reaktion auf zahlreiche hohe Funde von Chloridazon-Metaboliten im Grundwasser ab 2006 haben

beispielsweise mehrere Länder mit den Zulassungsinhabern vereinbart, „aus Vorsorgegründen keine chloridazonhaltigen Produkte mehr auf Rübenanbauflächen in sensiblen und für die Trinkwassergewinnung bedeutenden Gebieten anzuwenden“ (LTZ, 2014 und ISIP, 2014).

In den aktuellen Berichten und Veröffentlichungen, z. B. für Niedersachsen (NLWKN, 2015), für Bayern (LFU, 2018) und für Baden-Württemberg (LUBW, 2018) wird verstärkt auf die Belastungssituation bezüglich dieser nicht relevanten Metaboliten eingegangen. Alle Veröffentlichungen berichten von einer erhöhten Fundrate dieser Verbindungen. Diese Funde werden mit dem Rübenanbau kausal in Verbindung gebracht.

Die zeitliche Entwicklung der bundesweiten Fundlage hinsichtlich des nicht relevanten Metaboliten Desphenylchloridazon wird in der Abbildung 13 illustriert. In die Bewertung gehen 5.137 gemeinsame Messstellen ein, mehr als doppelt so viele wie für den Ausgangswirkstoff Chloridazon. Allein die große Anzahl an untersuchten Messstellen zeigt, dass die nicht relevanten Metaboliten für die

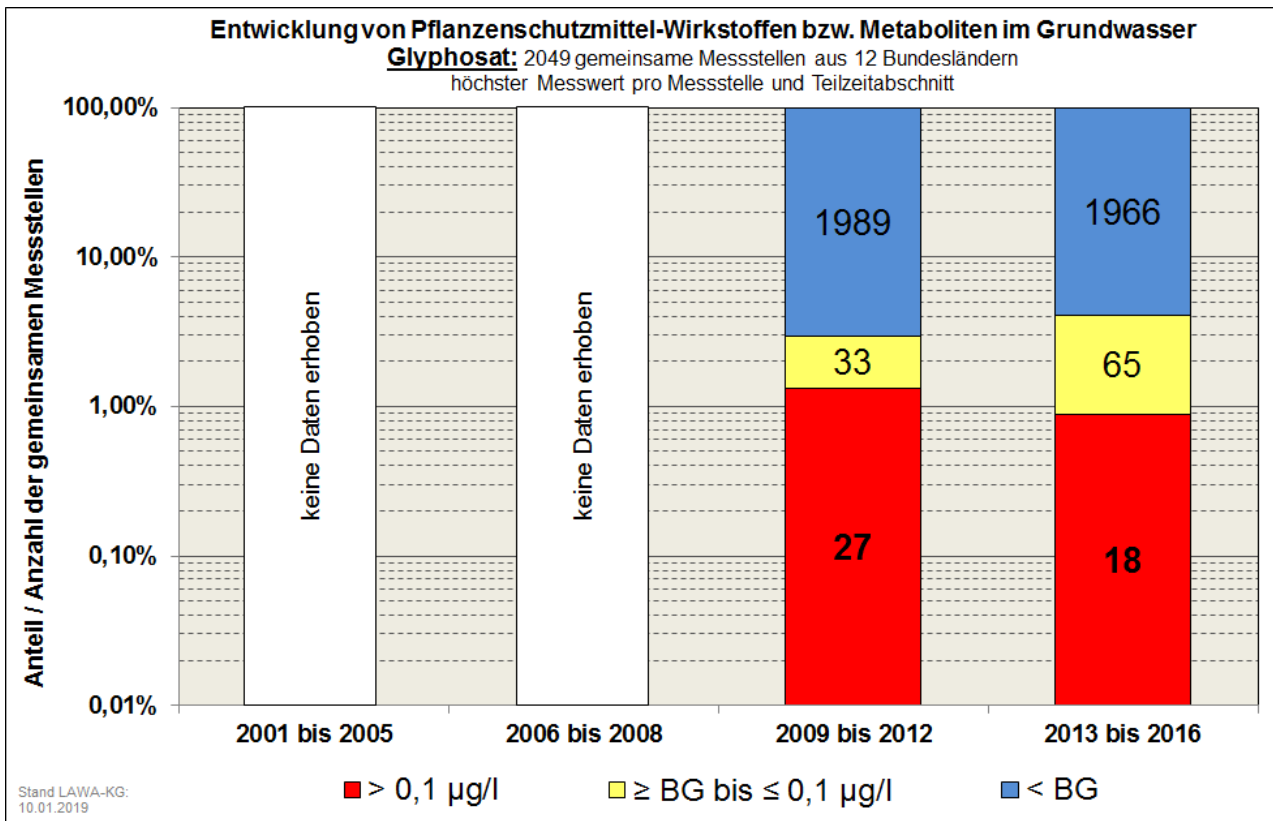


Abb. 14: Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu Glyphosat als Häufigkeitsverteilungen über zwei Teilzeitabschnitte an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

Grundwasserüberwachung eine hohe Relevanz aufweisen.

Während die Anteile an Messstellen mit Funden des Ausgangswirkstoffes Chloridazon über alle Teilzeitabschnitte deutlich unter 1 % liegen, weisen im Teilzeitabschnitt von 2009 bis 2012 40 % und im Teilabschnitt von 2013 bis 2016 rund 42 % aller Messstellen Rückstände an Desphenylchloridazon auf. Der GOW von 3 µg/l wird in beiden Teilzeitabschnitten an mehr als 4 % aller Messstellen überschritten.

Beide Teilzeitabschnitte zeigen eine große Ähnlichkeit hinsichtlich des Verteilungsmusters der Desphenylkonzentrationen. Dies deutet darauf hin, dass sich Veränderungen in der Anwendungspraxis, wie der Verzicht auf chloridazonhaltige Pflanzenschutzmittel, noch nicht auf die Grundwasserbeschaffenheit ausgewirkt haben.

Festzuhalten ist, dass Desphenylchloridazon der am häufigsten gemessene nicht relevante Metabolit ist und gleichfalls derjenige, der die höchste Fundhäufigkeit aufweist.

## 5.10 Glyphosat und AMPA

*Zulassung Glyphosat: in BRD seit 1975 / in DDR vor 1982 (BVL, 2010a)*

Glyphosat nimmt in der Rangliste der am häufigsten im Grundwasser in Konzentrationen > 0,1 µg/l nachgewiesenen PSM-Wirkstoffe bzw. relevanten Metaboliten Platz 20 ein (Zeitraum 2009 bis 2012: Platz 17).

Der Wirkstoff wird in Deutschland im Pflanzenschutz seit 1974 angewandt. Anwendung und Absatz glyphosathaltiger Herbizide liegen seit Jahren auf einem hohen Niveau. Der Inlandsabsatz des Pflanzenschutzmittelwirkstoffes Glyphosat in Deutschland belief sich im Jahr 2010 auf 5.007 Tonnen, 2015 waren es noch 4.315 Tonnen, 2016 noch 3.780 Tonnen und 2017 wieder 4.700 Tonnen (BVL, 2017). Das entspricht rund 30 % der gesamten in Deutschland abgesetzten Herbizidwirkstoffmenge.

In Deutschland sind aktuell 37 Pflanzenschutzmittel von zwölf Firmen mit Glyphosat zugelassen, die unter 105 Handelsnamen vermarktet werden. Die meisten Zulassungen sind bis Dezember 2018 befristet.



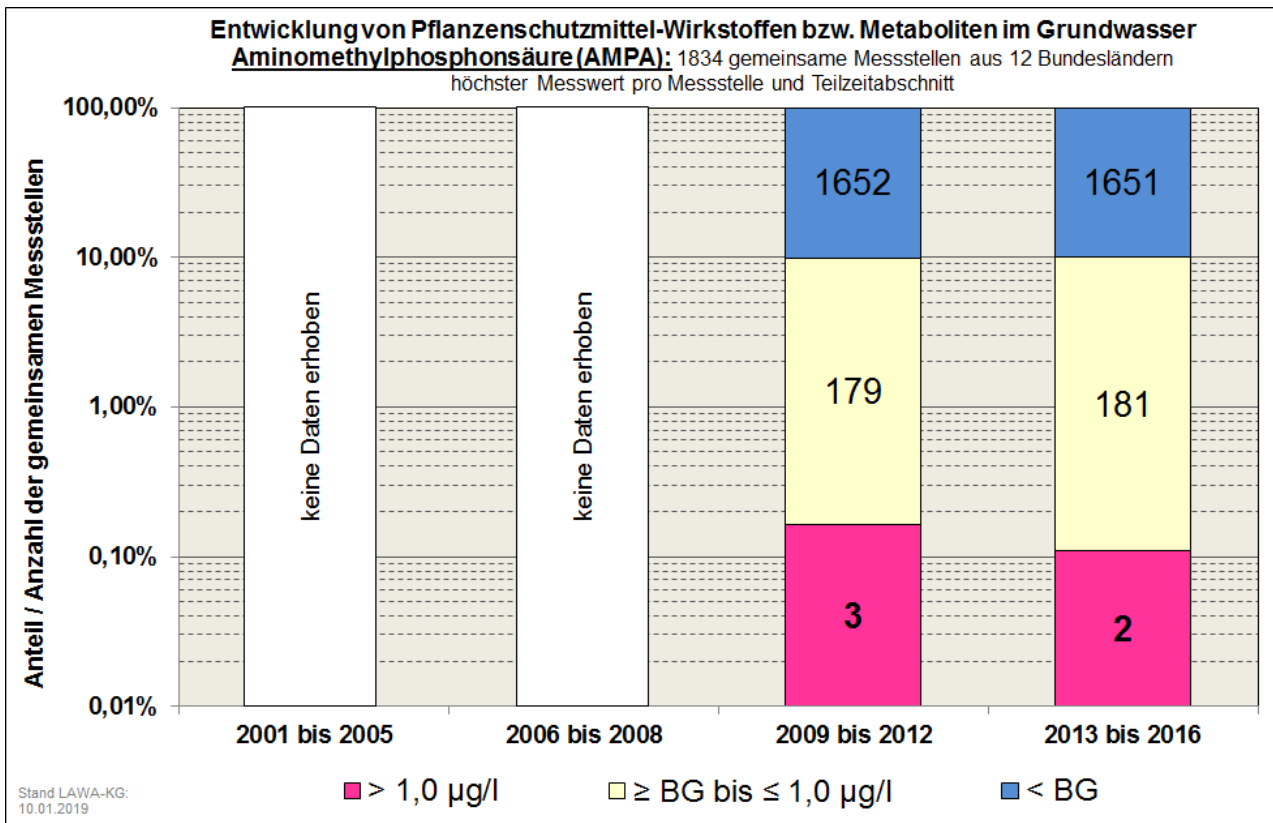


Abb. 15: Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu AMPA (Aminomethylphosphonsäure) als Häufigkeitsverteilungen über zwei Teilzeitabschnitte an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

Rund 37 % der Ackerfläche Deutschlands werden jedes Jahr mit glyphosathaltigen Herbiziden behandelt. Die größte Bedeutung haben dabei mit ca. 60 % Stoppelanwendungen (22 % der Ackerfläche), gefolgt von Vorsaatanwendungen mit 34 % (13 % der Ackerfläche) und Vorernteanwendungen mit 6 % (2 % der Ackerfläche) (ZWERGER ET AL., 2017).

Zu erklären sind die umfangreichen Glyphosat-Anwendungen mit dem breiten Anwendungs- und Wirkungsspektrum, dem Anstieg der pfluglosen Bodenbearbeitung und dem damit verbundenen höheren Bedarf für die Bekämpfung von ausdauernden Unkräutern (Wurzelunkräutern), Altunkräutern und Ausfallkulturen. Darüber hinaus werden teilweise glyphosathaltige Herbizide zur Sikkation (beschleunigte Abreife) eingesetzt.

Glyphosat wird nach der Ausbringung durch alle grünen Pflanzenteile aufgenommen. Eine Aufnahme von Glyphosat über den Boden ist bisher nicht bekannt. Der Wirkstoff ist nicht selektiv, d.h. auch jede getroffene Kulturpflanze wird geschädigt. Der Wirkstoff wird in der Pflanze systemisch transportiert, d.h. in die Wurzeln und in nicht getroffene Pflanzen-

teile verlagert. Die Verlagerung von Glyphosat in Wurzeln und Rhizome ermöglicht eine effektive und nachhaltige Bekämpfung von mehrjährigen Unkrautarten. Glyphosat hemmt die Biosynthese aromatischer Aminosäuren. Diese sind essentiell für das Wachstum und damit das Überleben von Pflanzen.

Die ausschließliche Blattaktivität, das breite Wirkungsspektrum gegen ein- und mehrjährige Pflanzenarten und der einzigartige Wirkmechanismus sind in dieser Kombination ein Alleinstellungsmerkmal des Wirkstoffes Glyphosat. Eine solche Kombination ist in keinem anderen herbiziden Wirkstoff zu finden und eröffnet glyphosathaltigen Herbiziden diesen sehr breiten Anwendungsumfang sowohl im Ackerbau und der Grünlandbewirtschaftung, als auch in weiteren Einsatzbereichen wie dem Gemüse-, Obst- und Weinbau sowie auf Nichtkulturland, wie z. B. Gleisanlagen.

Durch die Möglichkeit Glyphosat zur Beseitigung des unerwünschten Aufwuchses einzusetzen erlangte die pfluglose Bodenbearbeitung in den vergangenen rund 15 Jahren eine erhebliche Verbreitung in der Praxis. Damit geht auch eine Minderung der Stickstofffrei-

setzung einher. Dies gilt nicht nur für erosionsgefährdete Flächen, sondern auch für Standorte mit schwer und mit hohem Aufwand zu bearbeitenden Boden [ZWERGER ET AL., 2017].

Im Boden wird Glyphosat zu AMPA (Aminomethylphosphonsäure) abgebaut. In Freilandversuchen in Mitteleuropa erfolgte dies mit einer Halbwertszeit von fünf bis zwölf Tagen. AMPA kann aber auch aus Phosphonsäuren gebildet werden, in Wasch- und Reinigungsmitteln sowie in Kühlkreisläufen, in Kesselspeisewässern sowie in industriellen und gewerblichen Reinigern eingesetzt werden.

Der Abbau von Glyphosat im Boden erfolgt sowohl unter aeroben als auch anaeroben Bedingungen. Neben der hohen Mineralisierungsrate wird Glyphosat in der obersten Bodenzone durch Sorption schnell fixiert. Aufgrund der hohen Werte für den Verteilungskoeffizienten zwischen organischer Substanz und Wasser ist von einer geringen Versickerungsneigung auszugehen. Auch durch Simulationsrechnungen konnte die geringe Mobilität im Boden bestätigt werden, so dass weder für den Wirkstoff Glyphosat noch für den Metaboliten AMPA mit Einträgen über 0,1 µg/l zu rechnen ist.

Die zeitliche Entwicklung der Häufigkeitsverteilung von Glyphosat-Funden im oberflächennahen Grundwasser ist in Abbildung 14 dargestellt. Die bundesweit 2.049 konsistenten Messstellen, die in die Auswertung einfließen, bilden eine deutlich bessere Auswertungsgrundlage als beim letzten Bericht (LAWA, 2015). Die Anzahl der Funde  $\geq$  BG ist von 2,9 % im Zeitraum 2009 bis 2012 auf 4,1 % im Zeitraum 2013 bis 2016 angestiegen. Betrachtet man ausschließlich die Messstellen, die die Qualitätsnorm von 0,1 µg/l Wirkstoff überschreiten, ergibt sich eine Abnahme um 0,4 % von 1,3 % für den Zeitraum 2009 bis 2012 auf 0,9 % für den Zeitraum 2013 bis 2016.

In der Abbildung 15 werden die Klassenverteilungen vom Abbauprodukt AMPA für die beiden jüngsten Zeitintervalle dargestellt. In beiden Zeitintervallen werden in 10 % der Messstellen Funde dieses nicht relevanten Metaboliten festgestellt.

Anzumerken ist, dass es für AMPA keinen gesundheitlichen Orientierungswert gibt.

Funde sind nicht zwangsläufig auf ihre mögli-

che Ausgangssubstanz Glyphosat zurückzuführen. Vor allem in Vorfluternähe sind AMPA-Einträge in den Grundwasserraum durch Oberflächenwasser nicht auszuschließen.

## 5.11 Tolyfluanid und DMS

*Zulassung Tolyfluanid: in BRD seit 1977 bis 2010 (BVL, 2010a)*

Tolyfluanid ist ein fungizider Wirkstoff zur Bekämpfung von Mehltau, Grauschimmel, Schorf und vieler anderer Pilzkrankungen. Der Wirkstoff wurde in Gemüsekulturen, im Obstbau, Weinbau, Hopfenanbau und Zierpflanzenbau eingesetzt.

Laut Statistischem Jahrbuch von 2018 (DESTATIS, 2018) wurden in Deutschland im Jahr 2017 auf 128.883 ha Gemüse im Freiland angebaut. Die Bundesländer Nordrhein-Westfalen (26.850 ha) und Niedersachsen (20.195 ha), Rheinland-Pfalz (19.520 ha), Bayern (16.715 ha) und Baden-Württemberg (12.045 ha) beherbergen den überwiegenden Teil der Anbauflächen.

Für den Weinbau wird im Jahr 2017 eine Rebfläche von 100.255 ha für Deutschland ausgewiesen. Ein guter Teil der Rebflächen befindet sich in Rheinland-Pfalz (62.570 ha), gefolgt vom Baden-Württemberg mit 26.646 ha. In Bayern werden auf 6.087 ha und in Hessen auf 3.560 ha Reben angebaut (DESTATIS, 2018). Somit beschränkt sich der räumliche Einsatz von Tolyfluanid auf wesentlich geringere Flächenanteile, als dies bei den gängigen Ackerkulturen der Fall ist.

Tolyfluanid wird im Boden relativ schnell (weniger als sechs Wochen) u. a. zu dem nicht relevanten Metaboliten N,N-Dimethylsulfamid (DMS) abgebaut. Die Adsorption an Tonminerale und Huminstoffen sowie Metalloxiden von Tolyfluanid wird als hoch eingestuft. Mit der hohen Abbaurate und der hohen Adsorption an Bodenteilchen geht eine geringe Mobilitätsstufe einher (BLUME ET AL., 2010). Aufgrund dieser Stoffeigenschaften und des selektiven Einsatzes im Gemüse- und Weinbau gibt es bisher nur eine geringe Anzahl von Untersuchungen auf Tolyfluanid. Eine flächendeckende Untersuchung dieses Wirkstoffes liegt deshalb nicht vor.

Im November 2006 hatte der Zulassungsinhaber Behörden und Wasserversorger darüber informiert, dass nach Anwendung der

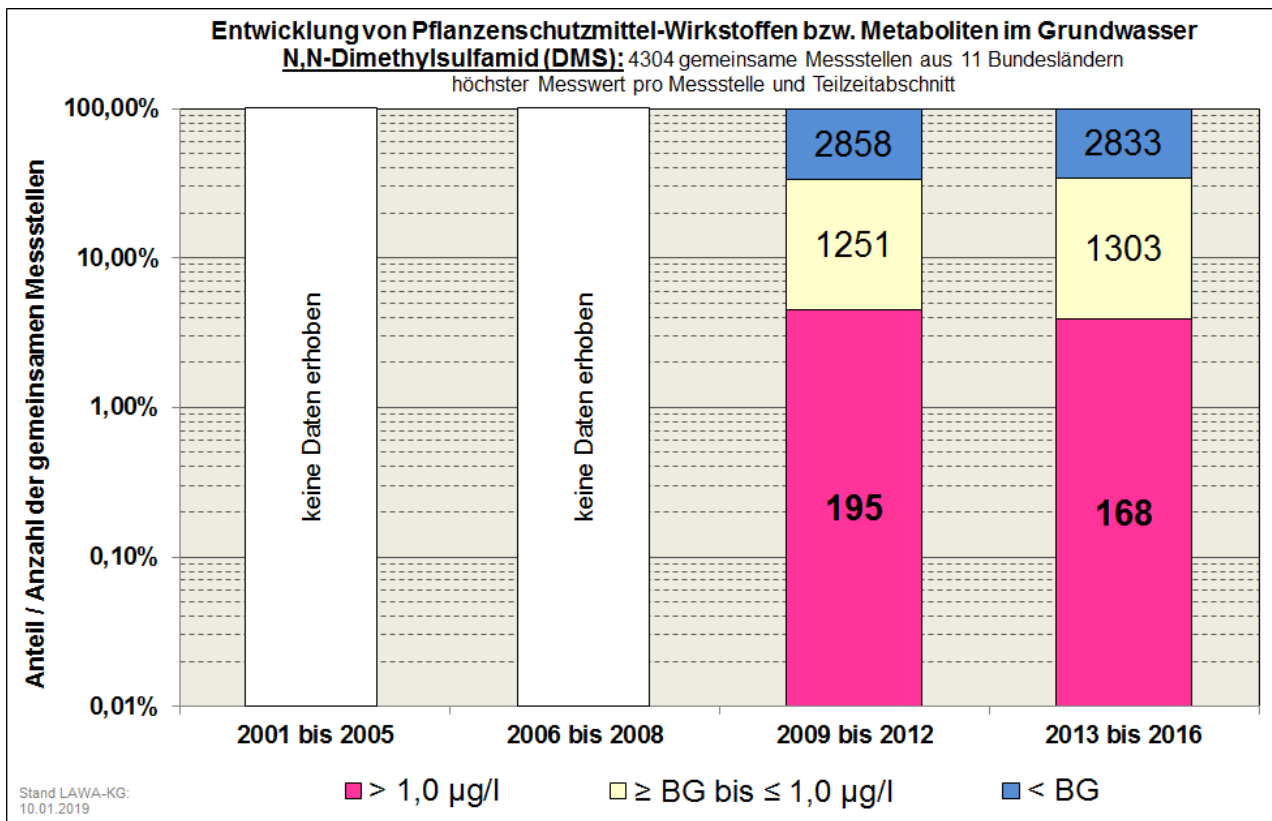


Abb. 16: Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu N,N-Dimethylsulfamid (DMS) als Häufigkeitsverteilungen über zwei Teilzeitabschnitte an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

Mittel das bislang unbekannte Abbauprodukt DMS im Boden entstehen und in Grund- und Oberflächenwasser gelangen kann. Obwohl von DMS nach aktuellem Kenntnisstand keine gesundheitliche Gefährdung ausgeht, besteht bei der Aufbereitung des damit belasteten Wassers mit Ozon die Gefahr, dass daraus das krebserregende Dimethylnitrosamin gebildet wird. Die Ozonung von Trinkwasser ist in Deutschland zwar nicht die Regel, stellt aber unter bestimmten Umständen eine sinnvolle und gebräuchliche Aufbereitungsmethode dar. Eine vollständige Entfernung des entstehenden Nitrosamins aus dem Rohwasser ist mit einfachen Mitteln nicht möglich. Einträge von DMS in Grund- und Oberflächenwasser, das zur Trinkwassergewinnung genutzt wird, müssen daher von vornherein vermieden werden (BVL, 2007). Das BVL hat daher für Pflanzenschutzmittel mit dem Wirkstoff Tolyfluanid das Ruhen der Zulassung im Jahr 2007 angeordnet.

In einer Empfehlung des Umweltbundesamtes vom April 2008 wurde DMS als toxikologisch und ökotoxikologisch unkritisch und somit als nicht relevanter Metabolit eingestuft. Ein gesundheitlicher Orientierungswert

(GOW) von 1,0 µg/l wird trinkwasserhygienisch bis auf weiteres als hinnehmbar erachtet (UBA, 2019).

Die zeitliche Entwicklung der DMS-Konzentrationen ist in der Abbildung 16 dargestellt und zeigt, dass in beiden Teilzeitabschnitten etwa 34 % aller Messstellen Rückstände an DMS aufweisen. Der GOW von 1,0 µg/l für DMS wird im Teilzeitabschnitt 2009 bis 2012 in 4,5 % und im Teilzeitabschnitt 2013 bis 2016 an knapp 4 % aller Messstellen überschritten. Hinsichtlich der relativen Fundhäufigkeiten zeigen DMS und Desphenylchloridazon ein ähnliches Verhalten.

## 5.12 Metolachlor/S-Metolachlor, Metolachlorsulfonsäure und Metolachlorsäure

*Zulassung Metolachlor: in BRD von 1976 bis 2003 / in DDR seit 1980*

*Zulassung S-Metolachlor: seit 2003 (BVL, 2010a)*

Die Entwicklung der Funde beim Wirkstoff ist

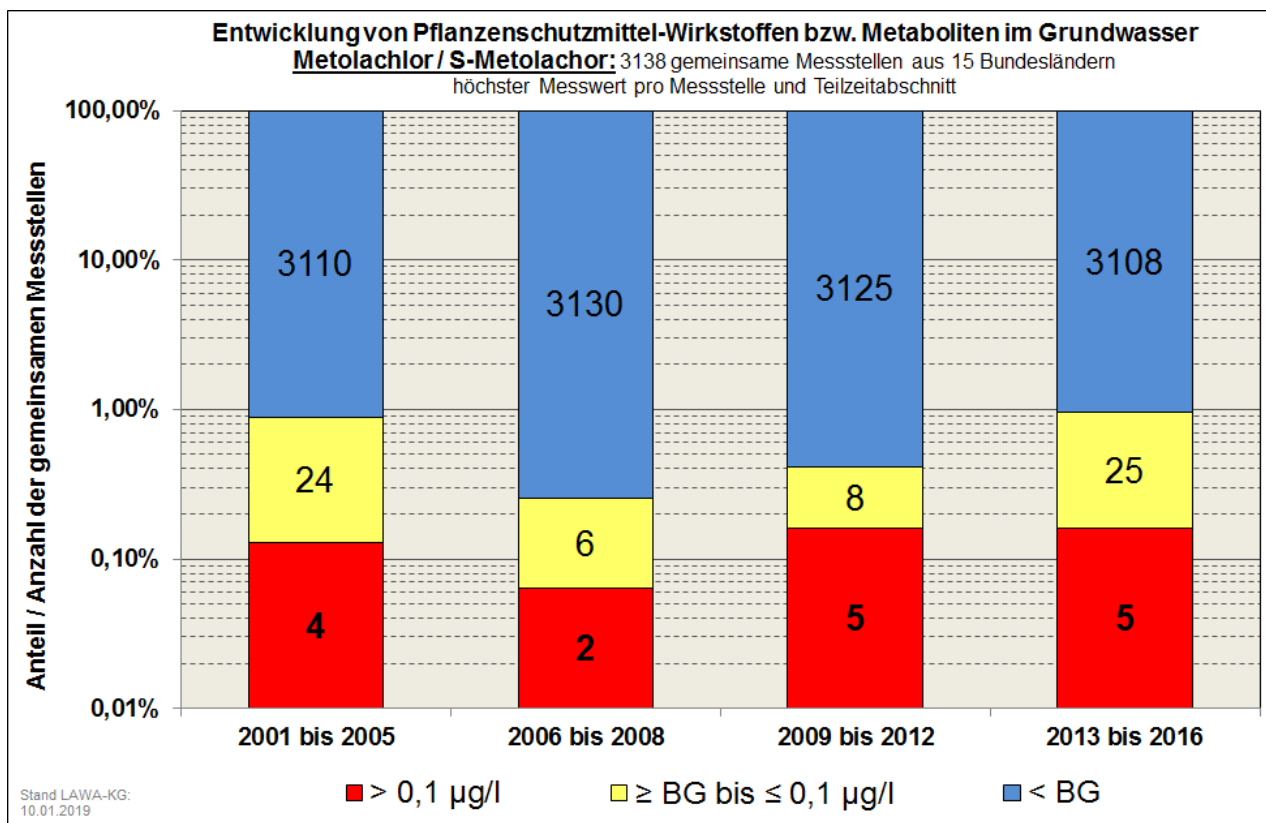


Abb. 17: Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu Metolachlor/S-Metolachlor als Häufigkeitsverteilungen über vier Teilzeitabschnitte an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

uneinheitlich. Im Vergleich der Fundhäufigkeiten des aktuellen mit dem vorherigen Zeitraum hat sich der Rang von 24 auf 14 (Tab. 3) erhöht.

Im Jahr 2016 lag der Inlandsabsatz von S-Metolachlor zwischen 250 und 1.000 Tonnen und damit in der gleichen Größenordnung wie Metazachlor und Terbuthylazin (BVL, 2017).

Metolachlor wird als alleiniger Wirkstoff oder in Kombination mit Terbuthylazin eingesetzt. Die Substanz existiert in zwei Verbindungsformen, von denen nur das S-Metolachlor herbizide Eigenschaften aufweist. Von 1976 bis 2003 war ein 50:50-Gemisch auf dem Markt, ab 2001 war der Anteil an S-Metolachlor deutlich erhöht, so dass auch die empfohlene Anwendungsmenge deutlich reduziert werden konnte. Analytisch werden die zwei isomeren Formen in der Routineanalytik nicht unterschieden. Daher wird nachfolgend auch nur die Bezeichnung „Metolachlor“ verwendet.

Metolachlor ist ein selektives Chloracetanilid-Herbizid, welches sowohl vor und nach dem

Auflaufen der Kultur gegen Gräser und Hirseunkräuter im Mais-, Rüben-, Soja- und Kürbisanbau angewendet wird.

Die größten Maisanbauflächen liegen in Niedersachsen und Bayern. Da Mais günstige Eigenschaften als Energiepflanze aufweist, hat die Maisanbaufläche seit in Kraft-Treten des EEG 2004 und dessen Novellierung 2009 von 1,6 Mio. ha im Jahr 2003 auf rund 2,5 Mio. ha im Jahr 2012 zugenommen. Um einer weiter zunehmenden „Vermaisung“ entgegen zu wirken, wurde in der EEG-Novelle von 2012 der Einsatz von Mais und Getreidekorn in Biogasanlagen auf 60 % begrenzt („Maisdeckel“). Derzeit beträgt die Fläche an Silomais und Grünmais rund 2,1 Mio. ha (DESTATIS, 2018).

Der Abbau von Metolachlor im Boden erfolgt mit Halbwertszeiten zwischen 28 und 40 Tage für die Böden bis 20 cm Tiefe. Daher ist Metolachlor als nicht bis moderat persistent einzustufen und gilt aufgrund seines Adsorptionsverhaltens als moderat mobil.

Die nicht relevanten Metaboliten Metolachlorsulfonsäure und Metolachlorsäure wer-

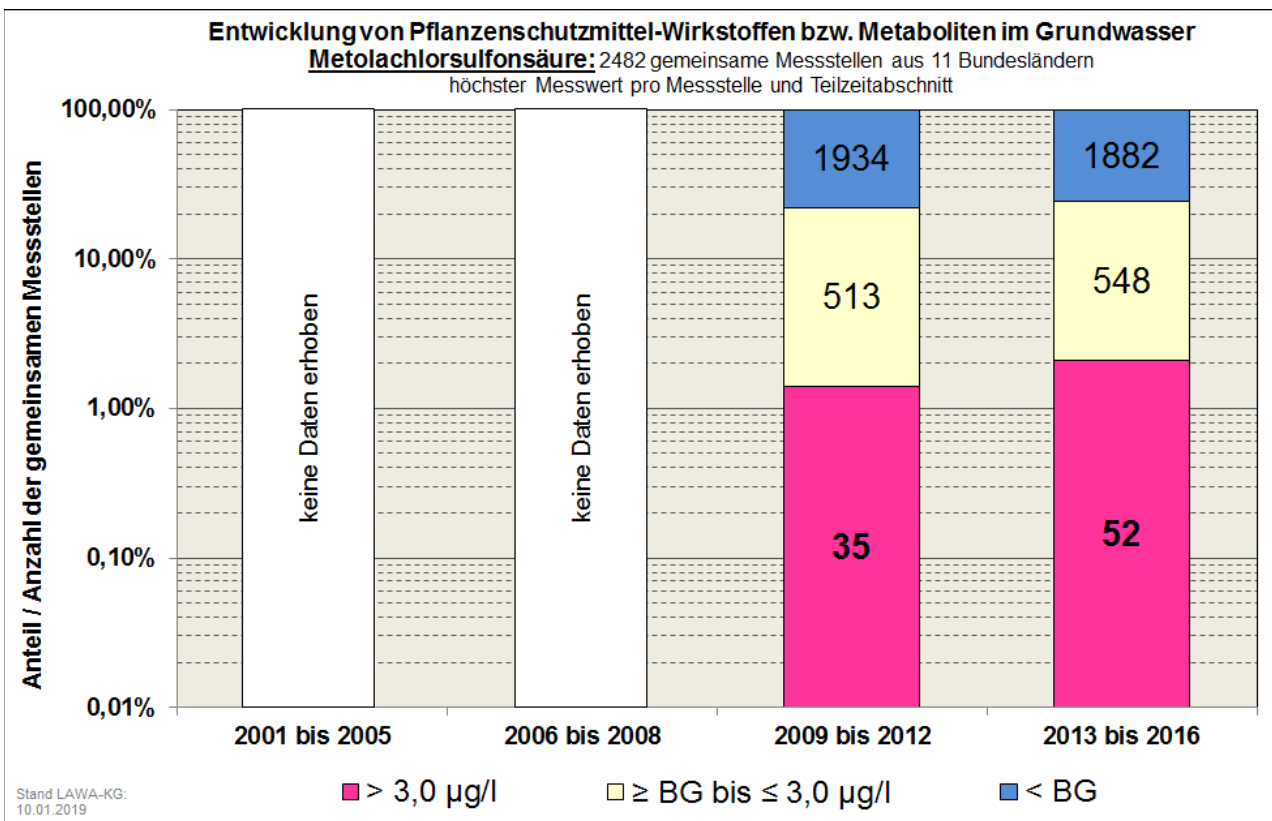
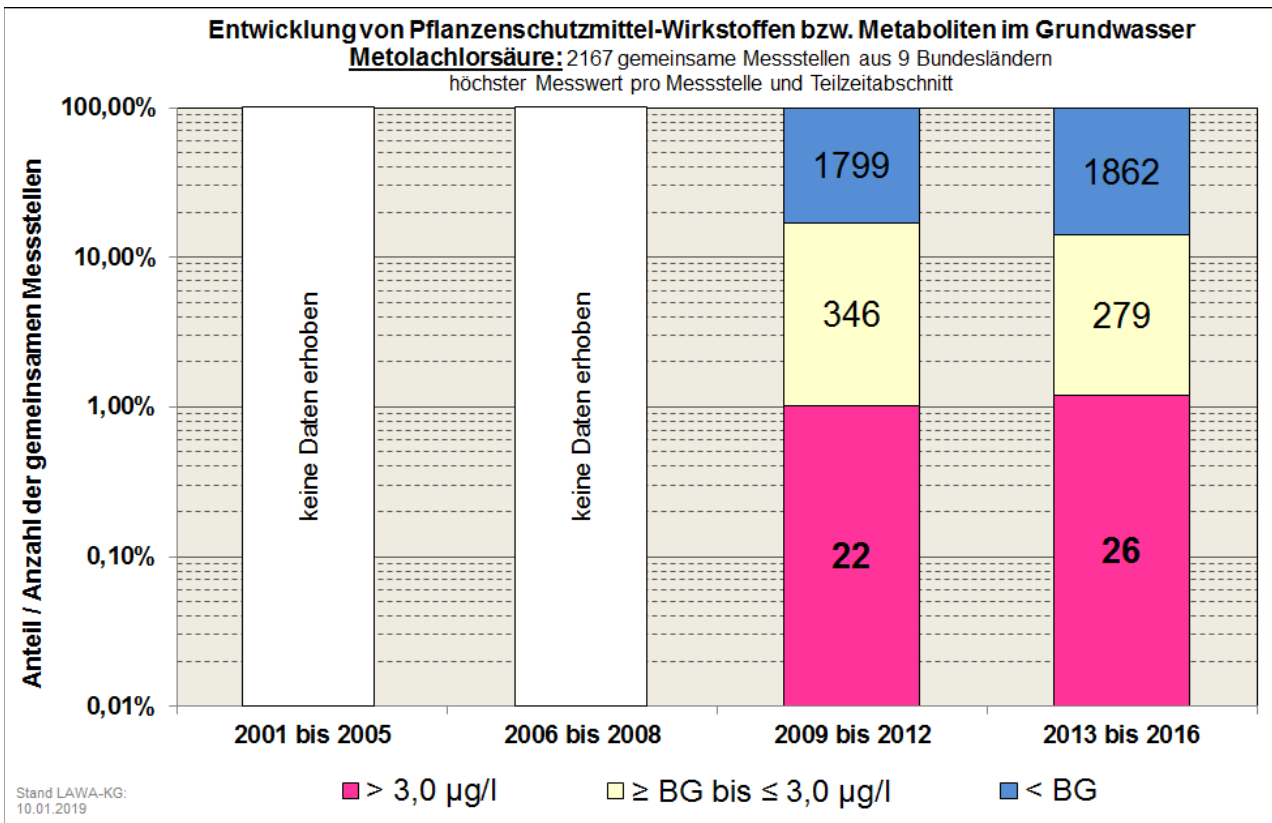


Abb. 18: Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu Metolachlorsäure und Metolachlorsulfonsäure als Häufigkeitsverteilungen über zwei Teilzeitabschnitte an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

den dagegen nur geringfügig am Boden adsorbiert und sind somit sehr mobil. In Kombi-

nation mit der hohen Persistenz der Stoffe im Boden verfügen sie über ein hohes Auswa-

schungspotenzial (BRÜCKNER ET AL., 2017).

Aufgrund der EU-Wirkstoffbewertung zu einer möglichen Grundwassergefährdung durch den Wirkstoff S-Metolachlor bzw. seine nicht relevanten Metaboliten haben die Mitgliedstaaten entsprechend der Durchführungsverordnung 540/2011 (EUROPEAN COMMISSION, 2011) „der Gefahr einer Verschmutzung des Grundwassers durch den Wirkstoff oder seine Abbauprodukte Metolachlorsäure (CGA 51202) und Metolachlorsulfonsäure (CGA 354743) besondere Beachtung zu schenken, wenn der Wirkstoff in Gebieten mit labilen Böden und/oder Klimabedingungen ausgebracht wird. Gegebenenfalls sind Maßnahmen zur Risikobegrenzung zu treffen.“

Die Fundhäufigkeit des Wirkstoffes Metolachlor liegt unter 1 % (Abb. 17). Eine Überschreitung des Schwellenwertes von 0,1 µg/l liegt im Promillebereich. Eine Veränderung der Fundhäufigkeiten über die Zeit ist nicht zu erkennen. Im Teilzeitabschnitt 2013 bis 2016 werden ähnliche Fundhäufigkeiten wie für den Teilzeitabschnitt 2001 bis 2005 erhalten.

## 6 Schlussfolgerungen und Ausblick

Seit mehr als 20 Jahren erstellt die Bund-Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) Berichte zur bundesweiten Bewertung der Grundwasserbelastung hinsichtlich Pflanzenschutzmittelrückständen. Die Berichte umfassen inzwischen einen Gesamtzeitraum von 1990 bis 2016. Für den aktuellen Berichtszeitraum von 2013 bis 2016 ging mit 14.461 Messstellen die bislang höchste Anzahl an gemeldeten Messstellen in die Auswertung ein.

Im Zeitraum 2013 bis 2016 wurden bei 18,8 % der Messstellen Rückstände, d.h. Befunde  $\geq$  Bestimmungsgrenze an PSM-Wirkstoffen und relevanten Metaboliten festgestellt. Im Zeitraum 2009 bis 2012 waren dies 19,1 %.

Von 1990 bis 2008 konnte in jedem Berichtszeitraum festgestellt werden, dass sich die Belastung des Grundwassers durch Pflanzenschutzmittel kontinuierlich verringert. Der Anteil der Messstellen mit PSM-Gehalten oberhalb des Schwellenwertes von 0,1 µg/l reduzierte sich von 9,7 % auf 4,6 %. Dieser stagnierte im Betrachtungszeitraum 2009 bis 2012 und liegt im aktuellen Berichtszeitraum bei 3,8 %.

Die Hauptmetaboliten sind Metolachlorsulfonsäure und Metolachlorsäure. Sie treten jeweils auch in zwei isomeren Verbindungen auf und werden in der Routineanalytik nicht unterschieden. Die Entwicklungen der Funde werden in der Abbildung 18 dargestellt.

Von den 2.167 untersuchten Messstellen wiesen 83 % im Teilzeitraum 2009 bis 2012 keine Rückstände an Metolachlorsäure auf. Im Teilzeitabschnitt 2013 bis 2016 waren dies 86 %. Um die 1 % der Messstellen überschritten in beiden Teilzeitabschnitten den GOW von 3 µg/l.

Von den 2.482 untersuchten Messstellen wiesen 78 % im Teilzeitraum 2009 bis 2012 keine Rückstände an Metolachlorsulfonsäure auf. Im Teilzeitabschnitt 2013 bis 2016 waren dies 76 %. Gut 1 % der Messstellen überschritten im Teilzeitraum 2009 bis 2012 den GOW. Im Teilzeitraum 2013 bis 2016 hat sich dieser Anteil auf knapp 2 % erhöht.

Verglichen mit der Metolachlorsäure wird für die Metolachlorsulfonsäure ein höherer Fundanteil festgestellt.

Erstmals erfolgte im vorliegenden Bericht eine Bewertung des Summenschwellenwertes von 0,5 µg/l der Grundwasserverordnung. Die Auswertung ergab, dass der Summenschwellenwert nur dann überschritten wurde, wenn auch in der gleichen Probe mindestens einmal der Schwellenwert von 0,1 µg/l für Einzelwirkstoffe überschritten wurde. Dies bedeutet, dass durch die Berücksichtigung des Summenschwellenwertes keine zusätzlichen Schwellenwertüberschreitungen aufgetreten sind.

Auch im aktuellen Berichtszeitraum kann ein Großteil der PSM-Belastung auf Wirkstoffe zurückgeführt werden, deren Zulassungen bereits vor Jahrzehnten widerrufen wurden. Insbesondere sind hier die PSM-Wirkstoffe Atrazin, dessen relevanter Metabolit Desethylatrazin, Bromacil, Diuron und Simazin hervorzuheben, die allesamt immer noch Spitzenplätze in der gemäß den Fundhäufigkeiten erstellten Rangliste einnehmen. Allerdings ist bei diesen Wirkstoffen/relevanten Metaboliten eine abnehmende Entwicklung der Konzentrationen zu erkennen. Diese Abnahme wird seit 2009 durch eine Zunahme der Funde zugelassener Wirkstoffe und deren

relevanter Metaboliten kompensiert. Bis 2008 waren nur sechs der 20 am häufigsten gefundenen Wirkstoffe in zugelassenen Mitteln enthalten. Seit dem Betrachtungszeitraum 2009 bis 2012 sind es neun von 20.

Neu ist, dass der zugelassene Wirkstoff Bentazon erstmalig den zweiten Rang nach dem relevanten Metaboliten Desethylatrazin einnimmt und den Wirkstoff Atrazin auf den dritten Rang verwiesen hat. Auch andere im Berichtszeitraum 2013 bis 2016 zugelassene Wirkstoffe, wie Mecoprop/Mecoprop-P, Terbutylazin, Isoproturon, Metolachlor/S-Metolachlor, 2,4-DP, MCPA und Glyphosat befinden sich nun unter den 20 am häufigsten gefundenen Wirkstoffen/relevanten Metaboliten.

Bei den 20 am häufigsten nachgewiesenen PSM-Wirkstoffen und relevanten Metaboliten handelt es sich bis auf 1,2-Dichlorpropan, das im Stoffgemisch mit dem eigentlichen Wirkstoff 1,3-Dichlorpropan zur Nematodenbekämpfung u.a. lokal in Baumschulen, auf Erdbeerfeldern und beim Kartoffelanbau eingesetzt wurde, ausschließlich um Herbizide. Der Inlandsabsatz von PSM-Wirkstoffen schwankt seit vielen Jahren zwischen 30.000 und 35.000 t. Mit rund 15.000 t hat die Gruppe der Herbizide daran den größten Anteil. Somit müssen vor allem die herbiziden Wirkstoffe weiter aufmerksam beobachtet werden.

Die Fortführung und Ausweitung des Monitorings der Bundesländer bezüglich der nicht relevanten Metaboliten (rund 11.000 für den aktuellen Berichtszeitraum statt zuvor 8.400 Messstellen) ermöglicht erstmals einen Vergleich zum letzten Berichtszeitraum und zum zweiten Mal in Folge einen Überblick zu den Untersuchungsergebnissen in Deutschland. Im Zeitraum 2009 bis 2012 wurden an 45 % aller Messstellen Rückstände von nicht relevanten Metaboliten gefunden. Im Zeitraum 2013 bis 2016 stieg die Fundhäufigkeit auf fast 58 % an, vermutlich auch aufgrund der ausgedehnteren Monitoringaktivitäten der Bundesländer, wodurch eine umfassendere Darstellung der Belastungssituation erreicht wird.

Hohe Fundhäufigkeiten weisen hierbei insbesondere nicht relevante Metaboliten der Wirkstoffe Chloridazon, Tolyfluanid, Metazachlor und Metolachlor auf. Die entsprechenden Gesundheitlichen Orientierungswerte werden an 0,3 bis 2,6 % der Messstellen überschritten.

Die Persistenz von schon seit langer Zeit verbotenen PSM-Wirkstoffen und deren relevanten Metaboliten, die bereits als „Altlasten“ bezeichnet werden können, stellt nach wie vor ein Problem dar. Dem verstärkten Auftreten von zugelassenen PSM-Wirkstoffen im Grundwasser und den hohen Fundraten von nicht relevanten Metaboliten muss entgegen gewirkt werden. Eine generelle Verminderung des PSM-Einsatzes stellt hierbei die nachhaltigste Minderungsstrategie in die Gewässer dar.

Die hohen Fundraten von nicht relevanten Metaboliten machen deutlich, dass bereits beim Zulassungsverfahren den Metaboliten eine stärkere Beachtung zukommen muss, um das Spannungsfeld zwischen Wasserwirtschaft und PSM-Zulassung nicht weiter zu verstärken.

Die Beratung und Aufklärung der Landwirte im Hinblick auf die Reduzierung der PSM-Einträge in das Grundwasser ist auszubauen, wobei den Anwendern die Empfindlichkeit der Ressource Grundwasser noch deutlicher gemacht werden muss.

Aufgrund der hohen Fundhäufigkeiten, die die bisherigen Monitoringergebnisse aufzeigen, sollten Grundwasseruntersuchungen auf nicht relevante Metaboliten auch in den nächsten Jahren weiter fortgesetzt werden. Diese Forderung wurde mittlerweile auch in die Grundwasserverordnung aufgenommen. Gemäß Anlage 4 GrwV „sind die betroffenen Grundwasserkörper auch auf pflanzenschutzrechtlich nicht relevante Metaboliten hin zu überwachen“, um „die Auswirkungen der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln auf das Grundwasser beurteilen zu können“. Gezielt sollten die „nicht relevanten Metaboliten“ derjenigen Wirkstoffe untersucht werden, die regional von besonderer Bedeutung sind. Um welche Stoffe es sich handelt, ist in diesem Bericht anhand der entsprechenden Fundhäufigkeiten nachvollziehbar, hängt aber auch von den Kulturen ab, die in einer Region angebaut werden oder angebaut worden sind.

Die Vergangenheit hat gezeigt, dass nicht nur zu den nicht relevanten Metaboliten, sondern auch im Hinblick auf Wirkstoffe und deren relevanten Metaboliten die Datengrundlage mittels unterschiedlicher Monitoringkonzepte seitens der Bundesländer (Messstellen- und Messgrößenauswahl, Untersuchungshäufigkeit) erhoben wird. So befindet sich in diesem

Bericht mit Desethyl-desisopropylatrazin ein neuer Parameter unter den 20 am häufigsten gefundenen Wirkstoffen bzw. relevanten Metaboliten, obwohl er bisher nur von zwei Bundesländern untersucht wurde. Auch geben die mit 23 und 40 % hohen Fundhäufigkeiten der beiden nicht relevanten Metaboliten des Wirkstoffs Terbutylazin einen Hinweis auf einen erweiterten Untersuchungsbedarf, obwohl sie bisher nur in einem Bundesland untersucht wurden. Beide Beispiele zeigen auf, wie wichtig es ist, mit den begonnenen Aktivitäten, wie z. B. der „Empfehlungsliste für das Monitoring von Pflanzenschutzmittel-Metaboliten in deutschen Gewässern“ des Umweltbundesamtes, fortzufahren.

Eine zukünftig bundesweite „Rahmen-Parameterliste“, welche die Erkenntnisse aus den Bundesländern aufnimmt, würde die Aussagekraft und Vergleichbarkeit der daraus

resultierenden Auswertungen weiter erhöhen. Diese Rahmen-Parameterliste kann entsprechend der regionalen Anforderungen ergänzt werden.

Der Informationsaustausch zwischen Land- und Wasserwirtschaft sollte verbessert werden. Eine Möglichkeit hierfür bietet der zurzeit laufende „Nationale Aktionsplan Pflanzenschutzmittel“ (NAP). Die Landwirtschaftsverwaltung sollte der Wasserwirtschaft regelmäßig Informationen über die regional angebauten Kulturen und die hierbei eingesetzten Pflanzenschutzmittel zur Verfügung stellen. Diese Informationen sind für die Wasserwirtschaft wesentlich, um u.a. ihre Grundwassermessprogramme gezielt auf die wichtigsten Wirkstoffe und Metaboliten auszurichten und um den Zustand des Grundwassers besser beurteilen zu können.

## 7 Literatur

BAYERISCHE LANDESANSTALT FÜR LANDWIRTSCHAFT (LFL, 2014): Vorsorgender Gewässerschutz - Terbutylazin-Verzichtsprogramm Jura-Karst in Bayern.

<http://www.lfl.bayern.de>, zuletzt aufgerufen am 24.1.2019

BLUME, H.-P., HORN, R. & THIELE-BRUHN, S. (HRSG.) (2010): Handbuch des Bodenschutzes – 4. Auflage, 758 S., Weinheim.

BRÜCKNER, L., KUPFERSBERGER, H., KLAMMNER, G., FANK, J. & KAH, M. (2017): Sorption und Abbau von s-Metolachlor und dessen Metaboliten Metolachlor-OA und Metolachlor-ESA im Boden – 17. Gumpensteiner Lysimetertagung 2017, 33 – 38, Irdning-Donnersbachtal.

BUNDESAMT FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ UND LEBENSMITTELSICHERHEIT (BVL, 2007): BVL setzt die Anwendung tolylfluoridhaltiger Pflanzenschutzmittel im Freiland aus – Fachmeldung v. 21.2.2007 auf [www.bvl.bund.de](http://www.bvl.bund.de).

<http://www.bvl.bund.de>, zuletzt aufgerufen am 24.1.2019

BUNDESAMT FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ UND LEBENSMITTELSICHERHEIT (BVL, 2010a): Berichte zu Pflanzenschutzmitteln 2009, Wirkstoffe in Pflanzenschutzmitteln, Zulassungshistorie und Regelungen der Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung – 47 S., Basel.

<http://www.bvl.bund.de>, zuletzt aufgerufen am 24.1.2019

BUNDESAMT FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ UND

LEBENSMITTELSICHERHEIT (BVL, 2010b): Übersicht nicht relevanter Grundwassermetaboliten von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen – Stand: 25. November 2010, Az.: AP 70-21-07 Tü/KC/Pu.

BUNDESAMT FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ UND LEBENSMITTELSICHERHEIT (BVL, 2016): Zulassungen von Pflanzenschutzmitteln mit Isoproturon und Triasulfuron werden zum 30.09.2016 widerrufen – Fachmeldung vom 23.6.2016 auf [www.bvl.bund.de](http://www.bvl.bund.de).

<http://www.bvl.bund.de>, zuletzt aufgerufen am 4.1.2019

BUNDESAMT FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ UND LEBENSMITTELSICHERHEIT (BVL, 2017): Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland, Ergebnisse der Meldungen gemäß § 64 Pflanzenschutzgesetz für das Jahr 2016 – 20 S., Braunschweig.

<http://www.bvl.bund.de>, zuletzt aufgerufen am 20.12.2018

BUNDESAMT FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ UND LEBENSMITTELSICHERHEIT (BVL, 2018): Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland, Ergebnisse der Meldungen gemäß § 64 Pflanzenschutzgesetz für das Jahr 2017 – 21 S., Braunschweig.

<http://www.bvl.bund.de>, zuletzt aufgerufen am 20.12.2018



BUNDESMINISTERIUM FÜR ERNÄHRUNG UND LANDWIRTSCHAFT (BMEL, 2013): Nationaler Aktionsplan zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – 100 S., Bonn.  
*<https://www.nap-pflanzenschutz.de>, zuletzt aufgerufen am 10.1.2019*

BUNDESMINISTERIUM FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT, UMWELT UND WASSERWIRTSCHAFT ÖSTERREICH (BMLFUW, 2010): GZÜV-Sondermessprogramm Pestizide und Metaboliten – 83 S., Wien.

EUROPEAN COMMISSION (2003): Guidance Document on the Assessment of the Relevance of the Metabolites in Groundwater of Substances Regulated under Council Directive 91/414/EEC, Sanco/221/2000 – rev. 10, 25 February 2003.

EUROPEAN COMMISSION (2011): Durchführungsverordnung (EU) Nr. 540/2011 der Kommission vom 25. Mai 2011 zur Durchführung der Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates hinsichtlich der Liste zugelassener Wirkstoffe.

GRWV (2017): Verordnung zum Schutz des Grundwassers (Grundwasserverordnung - GrwV) vom 9. November 2010, zuletzt geändert durch die Verordnung vom 4. Mai 2017 – BGBl. I, S. 1044 - 1047, Bonn.

HOFMANN, R. (2000): Quantitative Bestimmung gebundener Atrazinrückstände im Boden und Abschätzung der Grundwassergefährdung – 132 S., München.

ISIP (2014): Informationssystem Integrierte Pflanzenproduktion. Gemeinschaftsangebot der im ISIP e.V. zusammengeschlossenen Beratungsträger für Pflanzenproduktion in den Ländern – Stand: November 2014.  
*<http://www.isip.de>*

JABLONOWSKI, N. D. (2009): Aging of <sup>14</sup>C-labeled Atrazine Residues in Soil: Location, Characterization and Biological Accessibility – Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt, **47**, 109 S., Jülich.

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

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

LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT WASSER (LAWA, 2011): Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel, Berichtszeitraum 2001 bis 2008 – 32 S., Kulturbuchverlag Berlin.

LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT WASSER (LAWA, 2015): Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel, Berichtszeitraum 2009 bis 2012 – 42 S., Kulturbuchverlag Berlin.

LANDESAMT FÜR UMWELT BAYERN (LFU, 2018): Entwicklung der PSM-Belastung in bayerischen Gewässern – Bilanz nach 30 Jahren PSM-Monitoring.

LANDESANSTALT FÜR UMWELT BADEN-WÜRTTEMBERG (LUBW, 2018): Grundwasserüberwachungsprogramm - Ergebnisse der Beprobung 2017 - Kurzbericht – Reihe Grundwasserschutz, **59**, 7 S., Karlsruhe.

LANDWIRTSCHAFTLICHES TECHNOLOGIEZENTRUM AUGUSTENBERG (LTZ, 2014): Pflanzenproduktion 2014 - Pflanzenschutz und Sorten in Ackerbau und Grünland – 84 S, Karlsruhe.  
*<http://www.ltz-bw.de>, zuletzt aufgerufen am 31.1.2015*

NIEDERSÄCHSISCHER LANDESBETRIEB FÜR WASSERWIRTSCHAFT, KÜSTEN- UND NATURSCHUTZ (NLWKN, 2015): Themenbericht Pflanzenschutzmittel, Wirkstoffe und Metaboliten im Grundwasser, Datenauswertung 1989 bis 2013 – Reihe Grundwasser, Band 23, 1. Aufl., 61 S., Norden.

SCHALVO (2001): Verordnung des Umweltministeriums Baden-Württemberg über Schutzbestimmungen und die Gewährung von Ausgleichsleistungen in Wasser- und Quellenschutzgebieten (Schutzgebiets- und Ausgleichs-Verordnung - SchALVO) vom 20. Februar 2001 – GBl. 2001, S. 145, ber. S. 414.

SELG, M., HEINZ, J., MAIR, C. & BAUER, M. (2005): Die Altersstruktur des Kluft- und Karstgrundwassers im Oberjura der Schwäbischen Alb und deren Bedeutung für den anhaltenden Atrazinaustrag – Ber. Naturf. Ges. Freiburg i. Br., **95/1**, S. 1-45, Freiburg.

STATISTISCHES BUNDESAMT (DESTATIS, 2018): Land- und Forstwirtschaft – Statistisches Jahrbuch, Kapitel 19.  
*<http://www.destatis.de>, zuletzt aufgerufen am 8.1.2019*

STURM, S., KIEFER, J., KOLLOTZEK, D. & ROGG, J.-M. (2010): Aktuelle Befunde der

Metaboliten von Tolyfluanid und Chloridazon in den zur Trinkwasserversorgung genutzten Grundwasservorkommen Baden-Württembergs – gwf-Wasser Abwasser, **151**, S. 950-959, Essen.

TRINKWV (2017): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21.5.2001, zuletzt geändert am 17.7.2017 – BGBl I, S. 2615, Bonn.

UMWELTBUNDESAMT (UBA, 2003): „Bewertung der Anwesenheit teil- oder nicht bewertbarer Stoffe im Trinkwasser aus gesundheitlicher Sicht“ – Bundesgesundheitsbl-Gesundheitsforsch-Gesundheitsschutz, **46**, S. 249-251, Berlin, Heidelberg.

*<http://www.umweltbundesamt.de>, zuletzt aufgerufen am 31.1.2019*

UMWELTBUNDESAMT (UBA, 2008): „Trinkwasserhygienische Empfehlung stoffrechtlich „nicht relevanter“ Metaboliten von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln im Trinkwasser“ – Bundesgesundheitsbl-Gesundheitsforsch-Gesundheitsschutz, **51**, S. 797-801, Berlin, Heidelberg.

*<http://www.umweltbundesamt.de>, zuletzt aufgerufen am 31.1.2019*

UMWELTBUNDESAMT (UBA, 2018): Empfehlungsliste für das Monitoring von Pflanzenschutzmittel-Metaboliten in deutschen Grund-

wässern – Stand: 14. August 2018, 13 S., Dessau-Roßlau.

UMWELTBUNDESAMT (UBA, 2019): „Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) für nicht relevante Metaboliten (nrM) von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln (PSM)“ – Fortschreibungsstand Januar 2019, 12 S., Dessau-Roßlau.

*<http://www.umweltbundesamt.de>, zuletzt aufgerufen am 23.1.2019*

WEBER, W. H., SEITZ, W., SCHULZ, W. & WAGENER, H.-A. (2007): Nachweis der Metaboliten Desphenylchloridazon und Methyl-desphenylchloridazon in Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser – Vom Wasser, **105**, S. 7-14, Weinheim.

ZENTRALAUSCHUSS DER DEUTSCHEN LANDWIRTSCHAFT (ZDL, 2018): Ackerbaustrategie der deutschen Landwirtschaft – 16 S., Berlin.

*<https://media.repro-mayr.de/16/714816.pdf>, zuletzt aufgerufen am 10.1.2019*

ZWERGER P. ET AL (2017): Handlungsempfehlung der Bund-Länder-Expertengruppe zur Anwendung von Glyphosat im Ackerbau und in der Grünlandbewirtschaftung – Berichte aus dem Julius-Kühn-Institut, **187**, 11 S., Braunschweig.

<b>Anhang A: Nicht relevante Metaboliten</b>				
<b>Wirkstoff</b>	<b>Wirkbereich</b>	<b>(Haupt-) Kulturen</b>	<b>Metabolit<sup>1,2</sup></b>	<b>GOW<sup>3</sup></b>
Alachlor	Herbizid	(ohne Zulassung)	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Alachlorsäure<sup>5</sup></li> <li>▪ Alachlorsulfonsäure<sup>5</sup></li> </ul>	- -
Ametoctradin	Fungizid	Hopfen, Kartoffeln, Weinbau	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ M650 F04</li> </ul>	-
Azoxystrobin	Fungizid	Gemüse, Getreide, Hopfen, Mais, Weinbau, Zierpflanzen	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ R234886 / ICIA 5504_021 (Azoxystrobincarbon-säure)</li> </ul>	1
Benalaxyl-M	Fungizid	Kartoffel, Reben	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ M1</li> <li>▪ M2</li> <li>▪ F4</li> <li>▪ F8</li> </ul>	3 3 - -
Carfentrazon-ethyl	Herbizid	Getreide, Kartoffeln, Weinbau	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ M2<sup>4</sup></li> <li>▪ M3<sup>4</sup></li> </ul>	- -
Chloridazon	Herbizid	Rüben, Gemüse	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ B (Desphenylchloridazon)</li> <li>▪ B1 (Methyldesphenylchloridazon)</li> </ul>	3 3
Chlorthalonil	Fungizid	Gerste, Roggen, Spargel, Weizen	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ R 417888 / Vis-01 / M12 (Chlorthalonilsulfonsäure)<sup>4</sup></li> <li>▪ R 471811 / M4<sup>4</sup></li> <li>▪ R 419492 / M8<sup>4</sup></li> <li>▪ R 418503 / M13<sup>4</sup></li> <li>▪ R 611965 / M5<sup>4</sup></li> <li>▪ M7<sup>4</sup></li> <li>▪ R 613636 (SDS 19221)<sup>4</sup></li> <li>▪ M9 (R611968; SDS47525)<sup>4</sup></li> <li>▪ M10 (MW280)<sup>4</sup></li> <li>▪ M11 (VIS-01-Isomer)<sup>4</sup></li> <li>▪ M3 (R419492+18)<sup>4</sup></li> <li>▪ M2 (R12)<sup>4</sup></li> </ul>	3 3 3 3 3 - - - - - -
Diclobenil	Fungizid	(ohne Zulassung)	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 2,6-Dichlorbenzamid „BAM“</li> </ul>	3
Fluopicolide	Fungizid	Gemüse, Hopfen, Kartoffeln		
Dimethachlor	Herbizid	Raps	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ CGA 50266 (Dimethachlorsäure)</li> <li>▪ CGA 354742 (Dimethachlorsulfonsäure)</li> <li>▪ SYN 528702</li> <li>▪ CGA 373464</li> <li>▪ CGA 369873</li> <li>▪ SYN 530561</li> <li>▪ CGA 102935</li> <li>▪ NOA 413173</li> </ul>	3 3 1 1 1 1 - 3
Dimethenamid/ Dimethenamid-P	Herbizid	Gemüse, Mais, Raps, Rüben, Obst	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ M27 (Dimethenamidsulfonsäure)</li> <li>▪ M23 (Dimethenamidcarbonsäure)</li> <li>▪ M31</li> <li>▪ M32</li> </ul>	3 3 - -
Dimoxystrobin	Fungizid	Raps, Weizen	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 505M08 / BF 505-7</li> <li>▪ 505M09 / BF 505-8 (Isomer von 505M08)</li> </ul>	- -
Flufenacet	Herbizid	Gemüse, Getreide, Mais, Kartoffeln	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ M2 / FOE (Flufenacetsulfonsäure)</li> <li>▪ M1 / FOE (Flufenacetsäure)</li> <li>▪ TFA (Trifluoressigsäure)<sup>6</sup></li> </ul>	1 - 3
Flurtamone	Herbizid	Getreide	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ TFA (Trifluoressigsäure)<sup>6</sup></li> <li>▪ TFMBA (Trifluormethylbenzoesäure)<sup>4</sup></li> </ul>	3 -
Glyphosat	Herbizid	universell	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ AMPA (Aminomethylphosphonsäure)</li> </ul>	-

<b>Anhang A: Nicht relevante Metaboliten</b>				
<b>Wirkstoff</b>	<b>Wirkbereich</b>	<b>(Haupt-) Kulturen</b>	<b>Metabolit<sup>1,2</sup></b>	<b>GOW<sup>3</sup></b>
Metalaxyl-M/Metalaxyl	Fungizid	Gemüse, Kartoffeln, Mais, Rüben, Weinbau	▪ CGA 62826 / NOA 409045 <sup>4</sup> (Metalaxylcarbon-säure)	1
			▪ CGA 108906 (Metalaxyldicarbon-säure)	1
Metazachlor	Herbizid	Gemüse, Raps, Rüben, Senf	▪ BH 479-4 (Metazachlorsäure)	3
			▪ BH 479-8 (Metazachlorsulfonsäure)	3
			▪ BH 479-9 <sup>4</sup>	3
			▪ BH 479-11 <sup>4</sup>	1
			▪ BH 479-12	1
Nicosulfuron	Herbizid	Mais	▪ ASDM	-
			▪ HMUD	-
			▪ UCSN	-
			▪ AUSN	-
			▪ ADMP	-
			▪ MU-466	-
Pethoxamid	Herbizid	Mais, Raps, Zierpflanzen	▪ MET-42 <sup>4</sup>	1
Picoxystrobin	Fungizid	Getreide	▪ M3 (R403814)	-
			▪ M8	3
Quinmerac	Herbizid	Raps, Rüben	▪ BH 518-2	1
			▪ BH 518-5	3
S-Metolachlor/ Metolachlor	Herbizid	Mais	▪ CGA 351916/ CGA 51202 (S-Metolachlorsäure/Metolachlorsäure)	3
			▪ CGA 380168/CGA 354743 (S-Metolachlorsulfonsäure/Metolachlorsulfonsäure)	3
			▪ CGA 368208	1
			▪ CGA 357704	1
			▪ CGA 50720	1
			▪ CGA 50267	1
			▪ CGA 37735	-
			▪ NOA 413173	3
Tembotrione	Herbizid	Mais	▪ M6	-
Terbuthylazin	Herbizid	Mais	▪ GS 16984 / CGA 324007 / LM5	-
			▪ SYN 545666 / LM6	-
Thiacloprid	Insektizid	Gemüse, Getreide, Obst, Zierpflanzen	▪ M30 / YRC 2894 sulfonic acid / Na-Salz WAK 6999 Ja752-D G9 (Natrium-Sulfonat) (Thiaclopridsulfonsäure)	1
			▪ M34 / YRC 2894 (Sulfonsäureamid)	-
			▪ Z5 / YRC 2894 (Thiadiazine)	-
Tolyfluanid	Fungizid	<i>(ohne Zulassung)</i>	▪ N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	1
			▪ Dimethyltolylsulfamid (DMST)	-
Trifloxystrobin	Fungizid	Hopfen, Gemüse, Obst, Rüben, Weinbau, Zierpflanzen	▪ NOA 413161 <sup>4</sup> (Trifloxystrobindicarbon-säure)	1
			▪ NOA 413163 <sup>4</sup>	1
			▪ CGA 321113 <sup>4</sup>	1
			▪ CGA 373466	-
Tritosulfuron	Herbizid	Getreide, Mais	▪ BH 635-4 (635M01)	1
			▪ BH 635-2 (635M02)	-
			▪ BH 635-3 (635M03)	-

<sup>1</sup> Die Metabolitenzusammenstellung erfolgte auf Grundlage der Veröffentlichungen BVL (2010b), UBA (2019), UBA (2018) und ergänzender Mitteilungen aus den Bundesländern

- 
- <sup>2</sup> Klassifizierung der Metaboliten erfolgte durch UBA/BVL/BfR (Stand gemäß Datum der jeweils aktuellsten EFSA-Conclusion der EU-Wirkstoffprüfung)
- <sup>3</sup> Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) für nicht relevante Metaboliten (nrM) von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln (PSM) (UBA, 2019)
- <sup>4</sup> Für diesen Bericht wurden solche Metaboliten, die über die Wirkeigenschaften von der EFSA zunächst als relevant bewertet wurden und eine ECHA-Legaleinstufung des Ausgangsstoffes noch aussteht, zu den nicht relevanten Metaboliten gezählt (Kapitel 2.1).
- <sup>5</sup> Untersucht wurde Alachlor-t-Säure und Alachlor-t-Sulfonsäure, die seitens der EFSA als humantoxikologisch nicht relevant eingestuft wurden. Alachlor-s-Säure und Alachlor-s-Sulfonsäure sind hingegen mangels Datengrundlage als relevant einzustufen (BMLFUW, 2010; Seite 40-44)
- <sup>6</sup> Neben Flufenacet und Flurtamone kann TFA möglicherweise noch aus weiteren Wirkstoffen mit CF<sub>3</sub>-Gruppe gebildet werden, wie z. B. Diflufenican, Tembotrione, Tritosulfuron, Prosulfuron, Pyroxsulam, Fluazifop-P, Haloxyfop-R, Flonicamid, Lambda-Cyhalotrin, Tau-Fluvalinate, Indoxacarb, Picoxystrobin, Cyflufenamid, Fluopyram, Fluazinam, Flupicolide, Flupyrsulfuronmethyl. Darüber hinaus kann TFA zusätzlich aus signifikanten Quellen außerhalb des Pflanzenschutzes eingetragen werden (z. B. Industriechemikalien, Pharmazeutika). (UBA, 2018)

**Anhang B: Nicht relevante Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser:  
Gesamtergebnis für den Zeitraum 2013 bis 2016**

Parameter	Anzahl der untersuchenden Bundesländer	Anzahl der Messstellen höchster Einzelsubstanz-Messwert der letzten Probe						
		Insgesamt untersucht	< BG	Quantitativer Nachweis				
				≥ BG bis ≤ 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
Desphenylchloridazon (Metabolit B)	15	9.341	5.627	980	1950	538	218	28
Metolachlorsulfonsäure	12	6.094	4.745	437	621	181	94	16
Metazachlorsulfonsäure	14	6.484	4.856	518	795	209	97	9
N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	12	7.794	5.585	1.094	929	144	34	8
Metolachlorsäure	13	6.365	5.593	238	394	89	44	7
Metazachlorsäure	14	5.765	4.757	364	551	73	18	2
Dimethachlorsulfonsäure	11	5.826	5.384	261	158	17	5	1
Dimethachlorsäure	11	3.904	3.852	32	18	0	1	1
Methyl-desphenylchloridazon	14	8.810	6.537	994	1.134	133	12	0
Metabolit NOA 413173 von S-Metolachlor	6	3.247	2.845	123	237	30	12	0
Chlorthalonilsulfonsäure	8	1.814	1.549	179	73	10	3	0
2,6-Dichlorbenzamid	14	8.993	8.673	205	105	9	1	0
Alachlorsulfonsäure	2	351	320	14	16	0	1	0
Metabolit CGA 369873 von Dimethachlor	5	2.916	2.336	236	336	8	0	0
AMPA	15	3.565	3.449	90	21	5	0	0
Dimethenamidsulfonsäure	6	1.761	1.635	67	57	2	0	0
Metaxalyl-dicarbonensäure	4	1.234	1.169	31	33	1	0	0
Metaxalyl-carbonsäure	5	1.740	1.681	29	29	1	0	0
Flufenacetsulfonsäure	4	1.709	1.678	19	11	1	0	0
Metabolit CGA 368208 von Metolachlor	4	970	941	24	4	1	0	0
Metabolit SYN 545666 von Terbutylazin	1	223	135	47	41	0	0	0
Metabolit CGA 357704 von Metolachlor	5	1.211	1.140	35	36	0	0	0
Metabolit CGA 324007 von Terbutylazin	1	221	170	43	8	0	0	0
Metazachlordicarbonensäure	4	964	947	9	8	0	0	0
Metabolit M23 von Dimethenamid	4	563	549	9	5	0	0	0
Trifloxystrobindicarbonensäure	1	140	135	0	5	0	0	0
Azoxystrobincarbonensäure	2	339	334	2	3	0	0	0
Alachlorsäure	2	391	388	1	2	0	0	0
Thiacloprid-Sulfonsäure	3	703	700	2	1	0	0	0
Metabolit M5/R 611965 von Chlorthalonil	2	227	226	0	1	0	0	0
Metabolit BH 635-4 von Tritosulfuron	3	268	267	0	1	0	0	0
Dimethylphenylsulfamid (DMSA)	1	10	7	3	0	0	0	0
Metabolit CGA 373464 von Dimethachlor	2	243	242	1	0	0	0	0
Metabolit F4 von Benalaxyl	1	112	112	0	0	0	0	0
Metabolit F8 von Benalaxyl	1	112	112	0	0	0	0	0
Metabolit SYN 530561 von Dimethachlor	1	148	148	0	0	0	0	0
Metabolit M31 von Dimethenamid	1	199	199	0	0	0	0	0
Metabolit 505M08 von Dimoxystrobin	1	148	148	0	0	0	0	0
Metabolit 505M09 von Dimoxystrobin	1	148	148	0	0	0	0	0
Dimethyltolylsulfamid (DMST)	1	242	242	0	0	0	0	0
Metabolit BH 479-11 von Metazachlor	2	155	155	0	0	0	0	0
Metabolit BH 479-9 von Metazachlor	2	155	155	0	0	0	0	0
Metabolit CGA 37735 von Metolachlor	1	148	148	0	0	0	0	0
Metabolit CGA 50267 von Metolachlor	1	148	148	0	0	0	0	0
Metabolit CGA 50720 von Metolachlor	1	148	148	0	0	0	0	0
Metabolit 3 (R403814) von Picoxystrobin	1	148	148	0	0	0	0	0
Metabolit BH 518-2 von Quinmerac	2	176	176	0	0	0	0	0

**Anhang C: PSM-Wirkstoffe und relevante Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser mit Nachweisen oberhalb 0,1 µg/l (Zeitraum 2013 bis 2016)**

Wirkstoff/Metabolit/Nebenprodukt <sup>1</sup>	Anzahl der untersuchten Bundesländer	Anzahl der Messstellen letzter Einzelsubstanz-Messwert an der Messstelle				
		Insgesamt untersucht	< BG	Quantitativer Nachweis		
				≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 bis ≤ 1,0 µg/l	> 1,0 µg/l
<i>Lfd. Nr. 1 bis 20 siehe Tabelle 2</i>						
<b>Metalaxyl/Metalaxyl-M<sup>2</sup></b>	11	8.264	8.242	16	6	0
<b>Dimethachlor</b>	12	3.178	3.169	4	4	1
<b>Metazachlor</b>	15	12.816	12.787	24	5	0
Prometryn	13	4.097	4.084	9	3	1
Ethofumesat	9	3.649	3.644	1	3	1
<b>Chlortoluron</b>	14	6.691	6.674	13	4	0
Oxadixyl	8	2.309	2.296	10	2	1
Fenuron	10	2.288	2.268	17	3	0
<b>Lenacil</b>	10	2.974	2.961	10	3	0
<i>Desmethyl-diuron</i>	5	1.521	1.513	5	3	0
<b>Metalddehyd</b>	1	318	315	1	0	2
<i>1,2-Dichlorethan</i>	3	1.023	1.021	0	1	1
Summe Hexachlorcyclohexan (5 Komponenten)	3	144	142	0	1	1
<b>Metribuzin</b>	13	5.734	5.719	13	2	0
<b>Quinmerac</b>	13	4.554	4.540	12	2	0
<i>ε-Hexachlorcyclohexan (epsilon-HCH)</i>	6	701	695	4	2	0
Dimefuron	8	2.711	2.707	2	2	0
Clothianidin	7	1.758	1.745	12	0	1
Carbendazim	7	2.172	2.165	6	0	1
<b>Flurtamone</b>	12	4.754	4.752	1	0	1
<i>2-Hydroxyatrazin</i>	3	809	778	30	1	0
<b>Chloridazon (Pyrazon)</b>	15	9.172	9.142	29	1	0
<b>Prosulfocarb</b>	8	3.081	3.054	26	1	0
<b>Boscalid</b>	7	2.596	2.581	14	1	0
Dinoterb (2-Tert.-butyl-4,6-dinitrophenol)	5	476	463	12	1	0
Methabenzthiazuron	12	6.139	6.129	9	1	0
<b>Dimethenamid/Dimethenamid-P</b>	10	3.081	3.072	8	1	0
<b>2-Hydroxydesethylterbuthylazin</b>	3	771	763	7	1	0
<b>2,4-D (2,4-Dichlorphenoxyessigsäure)</b>	16	5.443	5.103	5	1	0
<i>2-Hydroxydesethylatrazin</i>	2	258	253	4	1	0
<b>Flufenacet</b>	12	4.213	4.209	3	1	0
<b>Fluroxypyr</b>	10	3.510	3.506	3	1	0
Amitrol	3	667	664	2	1	0
<b>Tebuconazol</b>	12	4.587	4.584	2	1	0
<b>Amidosulfuron</b>	5	1.499	1.497	1	1	0
<b>Diflufenican</b>	13	4.802	4.800	1	1	0
<b>Propiconazol</b>	9	3.905	3.903	1	1	0
<i>Acetochlorsulfonsäure</i>	3	452	451	0	1	0
<b>Anilin<sup>3</sup></b>	1	150	149	0	1	0
Chlorbenzol (Monochlorbenzol)	1	228	227	0	1	0
Flusilazol	9	3.572	3.571	0	1	0
<b>MCPB</b>	11	2.751	2.750	0	1	0
<b>Triadimenol</b>	9	1.885	1.884	0	1	0
Trifluralin	13	2.607	2.606	0	1	0

<sup>1</sup> Wirkstoffe, die während des Berichtszeitraumes Bestandteile zugelassener Pflanzenschutzmittel waren, sind **fett** gekennzeichnet. Bei den *kursiv* gedruckten Einzelsubstanzen handelt es sich um Metaboliten (Abbauprodukte) von PSM-Wirkstoffen

<sup>2</sup> Als Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln ist Metalaxyl-M zugelassen

<sup>3</sup> Abbauprodukt von PSM (diversen Stoffen), emittiert aber auch aus anderen Quellen, der überwiegende Teil der Funde wird nicht auf PSM zurückzuführen sein.