



LAWA  
**Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser**

## **Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit**

**– Pflanzenschutzmittel –  
Berichtszeitraum 2009 bis 2012**

Herausgegeben von der Bund/Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)  
Ministerium für Energiewende, Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume des Landes Schleswig-Holstein  
Mercatorstraße 3  
D-24106 Kiel

© Kiel, im September 2015

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

Die vorliegende Veröffentlichung ist zu beziehen bei der

Kulturbuch-Verlag GmbH  
Postfach 47 04 49, 12313 Berlin  
Telefon: 030 661-8484; Fax: 030 661-7828  
E-Mail: [kbinfo@kulturbuch-verlag.de](mailto:kbinfo@kulturbuch-verlag.de)

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

ISBN: 978-3-88961-....-....

**Bearbeitet vom LAWA-Unterausschuss  
„Bericht zum Grundwasser - Pflanzenschutzmittel“  
Fertigstellung des Berichts: 31.1.2015**

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

Dr. Georg Berthold  
Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie

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

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

Dr. Ulrich Hauschild  
Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie

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

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

Dipl.-Ing. Georg Straus  
Bayrisches Landesamt für Umwelt

Dr. Rüdiger Wolter  
Umweltbundesamt

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



# Inhaltsverzeichnis

	Seite
<i>Kurzfassung</i> .....	7
<b>1 Einführung</b> .....	<b>9</b>
<b>2 Datengrundlage</b> .....	<b>11</b>
<b>3 Pflanzenschutzmittel und relevante Metaboliten</b> .....	<b>11</b>
3.1 Allgemeines.....	11
3.2 Gesamtsituation .....	12
3.3 Stoffbezogene Auswertung.....	12
3.4 Bewertung .....	16
<b>4 Nicht relevante Metaboliten von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen</b> .....	<b>18</b>
4.1 Allgemeines.....	18
4.2 Gesamtsituation .....	18
4.3 Stoffbezogene Auswertung.....	18
4.4 Bewertung .....	21
<b>5 Einzelstoffbetrachtung und Tendenzen</b> .....	<b>22</b>
5.1 Allgemeines und Auswertemethodik.....	22
5.2 Atrazin und Desethylatrazin.....	22
5.3 Diuron.....	24
5.4 Bentazon .....	26
5.5 Mecoprop / Mecoprop-P .....	27
5.6 Isoproturon .....	28
5.7 Metazachlor und Metazachlorsulfonsäure .....	29
5.8 Terbutylazin.....	30
5.9 Chloridazon und Desphenylchloridazon.....	31
5.10 Glyphosat und AMPA .....	32
5.11 Tolyfluanid und DMS .....	34
5.12 Metolachlor und Metolachlorsulfonsäure .....	34
<b>6 Schlussfolgerungen und Ausblick</b> .....	<b>35</b>
<b>7 Literatur</b> .....	<b>37</b>



## Kurzfassung

Nach 1997, 2004 und 2011 erscheint zum vierten Mal ein „Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel“ der LAWA. Der vorliegende Bericht gibt einen Überblick über die Belastung des Grundwassers in der Bundesrepublik Deutschland mit Pflanzenschutzmitteln (PSM) im Zeitraum 2009 bis 2012.

Analog zu den ersten drei Berichten (Betrachtungszeiträume 1990 bis 1995, 1996 bis 2000, 2001 bis 2005 und 2006 bis 2008) erfolgt sowohl eine Betrachtung der Gesamtsituation als auch eine stoffbezogene Auswertung. Um die aktuellen Ergebnisse mit den vorhergehenden Berichten vergleichen zu können, wurde die Auswertemethodik nicht verändert. Ein eigener Berichtsteil widmet sich der Belastung des Grundwassers mit „nicht relevanten Metaboliten“ von PSM. Darüber hinaus werden in einem separaten Kapitel ausgewählte Wirkstoffe bzw. Metaboliten insbesondere hinsichtlich möglicher Belastungstendenzen näher betrachtet.

Im aktuellen Zeitraum 2009 bis 2012 konnten an 80,9 % der Messstellen keine Wirkstoffe oder Metaboliten nachgewiesen werden. An 4,6 % aller Messstellen ergab sich ein Nachweis von mindestens einer Einzelsubstanz, deren Konzentration über dem Schwellenwert der Grundwasserverordnung von 0,1 µg/l lag.

Die in den letzten Berichten beschriebene kontinuierliche Verbesserung hinsichtlich der Gesamtsituation hat sich damit nicht weiter fortgesetzt. Die Fundhäufigkeiten haben im Vergleich zum letzten Berichtszeitraum leicht zugenommen. Dennoch ist im Vergleich zum ersten Bericht (1990 bis 1995) eine deutliche Abnahme bei der Belastung des Grundwassers mit PSM festzustellen.

Für nicht mehr zugelassene Wirkstoffe bzw. deren Metaboliten, insbesondere Atrazin und Desethylatrazin, von denen die Hauptbelastung ausgeht, ist weiterhin ein Rückgang zu beobachten. Bei den zugelassenen Wirkstoffen bzw. deren Metaboliten zeigt sich hingegen eine eher konstante Belastung über die Jahre. Atrazin und sein Abbauprodukt Desethylatrazin werden nach wie vor mit Abstand am häufigsten im Grundwasser nachgewiesen. Neben den ebenfalls nicht mehr zugelassenen Wirkstoffen Bromacil, Simazin, Diuron und Ethidimuron zählen weiterhin die

zugelassenen Wirkstoffe Bentazon und Mecoprop zu den häufigsten gefundenen Stoffen. Insgesamt ist in der Rangliste der häufig nachgewiesenen PSM-Substanzen eine Verschiebung hin zu den zugelassenen Wirkstoffen zu beobachten. Zu den 20 am häufigsten gefundenen Einzelsubstanzen gehören mittlerweile neun Wirkstoffe, die derzeit Bestandteil von zugelassenen PSM sind.

Mit 44,6 % wurden im Zeitraum 2009 bis 2012 fast an der Hälfte der untersuchten Messstellen „nicht relevante Metaboliten“ nachgewiesen. Dabei ist jedoch anzumerken, dass sich das jeweils untersuchte Parameterspektrum teilweise deutlich unterscheidet. Die höchsten Fundhäufigkeiten wiesen die beiden Metaboliten N,N-Dimethylsulfamid (Metabolit von Tolyfluanid) und Desphenylchloridazon (Metabolit von Chloridazon) auf. Beide Metaboliten wurden auch relativ häufig in Konzentrationen über dem jeweiligen gesundheitlichen Orientierungswert in Höhe von 1,0 bzw. 3,0 µg/l nachgewiesen. Darüber hinaus sind vor allem Metaboliten der Wirkstoffe Metazachlor, S-Metolachlor, Chlorthalonil und Dimethachlor für das Grundwasser von Bedeutung.

Die anhand konsistenter Messstellen ermittelten Tendenzen zeigen für Atrazin und Desethylatrazin insgesamt einen deutlichen Rückgang hinsichtlich der positiven Befunde im Grundwasser. Auch für den zugelassenen Wirkstoff Isoproturon ist eine kontinuierliche Abnahme zu beobachten. Die Wirkstoffe Diuron, Mecoprop-P und Terbutylazin zeigen bis zum Zeitraum 2006 bis 2008 ebenfalls eine abnehmende Tendenz. Im aktuellen Zeitraum (2009 bis 2012) wurden diese Stoffe allerdings wieder häufiger im Grundwasser nachgewiesen. Für den mit Abstand am häufigsten im Grundwasser gefundenen zugelassenen Wirkstoff Bentazon kann die Belastung des Grundwassers über den Zeitraum von 1996 bis 2012 als konstant bezeichnet werden.

Insbesondere die erhöhten Befunde für derzeit 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.





# 1 Einführung

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

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

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, 2010) in nationales Recht umgesetzt. Für Grundwasser gelten demnach die Schwellenwerte für Pflanzenschutzmittel von 0,1 µg/l für den Einzelwirkstoff/Metaboliten bzw. von 0,5 µg/l für die Summe aller PSM-Wirkstoffe/Metaboliten<sup>1</sup>.

Vertrieb und Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (PSM) sind in Deutschland seit langem reglementiert. Bereits seit 1968 besteht eine Zulassungspflicht. Seitdem haben sich die rechtlichen Vorschriften ständig weiter entwickelt. 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 aufgehoben. Diese Verordnung schreibt auch die Kriterien für die Genehmigung von Wirkstoffen fort. Die Kriterien beziehen sich auf die Wirksamkeit des Wirkstoffs, seine Eigenschaften, die zur Verfügung stehenden Analysemethoden, die

Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit und die Umwelt, die Relevanz von Metaboliten sowie die Höhe der Rückstände.

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

Die Länderarbeitsgemeinschaft Wasser hat erstmalig 1997 mit ihrem „Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit - Pflanzenschutzmittel“ (LAWA, 1997) einen umfassenden Überblick über die Belastung des Grundwassers mit PSM in Deutschland für den Berichtszeitraum 1990 bis 1995 vorgelegt. Im zweiten Bericht aus dem Jahr 2004 wurde die Belastungssituation in Bezug auf PSM für den Zeitraum 1996 bis 2000 dargestellt. Im Jahr 2011 erschien der dritte Bericht, der die Zeiträume 2001 bis 2005 und 2006 bis 2008 beinhaltet.

Im aktuellen Bericht wird der Zeitraum 2009 bis 2012 betrachtet und in Beziehung zu den vorhergehenden Zeiträumen gesetzt. Methodisch wurden sowohl die stoffunabhängige Beschreibung der Gesamtsituation als auch die stoffbezogene Auswertung so angelegt, dass direkte Vergleiche mit den Ergebnissen aus den Vorgängerberichten möglich sind. Damit lässt sich die Belastungssituation des Grundwassers in Deutschland hinsichtlich PSM über einen Zeitraum von annähernd 25 Jahren verfolgen.

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

Für einige PSM wird die Entwicklung seit den achtziger Jahren betrachtet, für andere PSM liegen nicht so weit zurückreichende Datenreihen (z. B. Glyphosat) vor. Hier wurden kürzere Zeitintervalle herangezogen.

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

Tab. 1: Inlandsabsatz an Wirkstoffen 2004 bis 2013 in Tonnen (BVL, 2014a )

<b>Pflanzenschutz- mittelwirkstoffe</b>	<b>2004</b>	<b>2005</b>	<b>2006</b>	<b>2007</b>	<b>2008</b>	<b>2009</b>	<b>2010</b>	<b>2011</b>	<b>2012</b>	<b>2013</b>
Herbizide	15.923	14.698	17.015	17.147	18.626	14.619	16.675	17.955	19.907	17.896
Fungizide	8.176	10.184	10.251	10.942	11.505	10.922	10.431	10.474	9.066	10.387
Insektizide und Akarizide	1.082	827	813	1.092	909	1.030	941	883	1.117	940
Sonstige	9.950	9.785	10.707	11.563	12.380	12.186	12.797	14.553	15.437	14.542
<i>ohne inerte Gase</i>	<i>3.704</i>	<i>3.803</i>	<i>3.740</i>	<i>3.502</i>	<i>3.624</i>	<i>3.591</i>	<i>3.378</i>	<i>3.755</i>	<i>3.724</i>	<i>3.328</i>
<i>inerte Gase</i>	<i>6.246</i>	<i>5.982</i>	<i>6.967</i>	<i>8.061</i>	<i>8.756</i>	<i>8.595</i>	<i>9.419</i>	<i>10.798</i>	<i>11.713</i>	<i>11.214</i>
<b>Summe</b>	<b>35.131</b>	<b>35.494</b>	<b>38.786</b>	<b>40.744</b>	<b>43.420</b>	<b>38.757</b>	<b>40.844</b>	<b>43.865</b>	<b>45.527</b>	<b>43.765</b>
<b>Summe ohne inerte Gase</b>	<b>28.885</b>	<b>29.512</b>	<b>31.819</b>	<b>33.431</b>	<b>34.664</b>	<b>30.162</b>	<b>31.425</b>	<b>33.067</b>	<b>33.814</b>	<b>32.551</b>

Quelle: Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland; Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Braunschweig (BVL, 2014)

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

Für die Bewertung der zeitlichen Entwicklung des Vorkommens von PSM-Wirkstoffen und deren Metaboliten im Grundwasser sind Daten über den Mittelabsatz von besonderem Interesse. Hersteller und Vertreiber von Pflanzenschutzmitteln sind gemäß § 64 des Pflanzenschutzgesetzes verpflichtet, dem Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) jährlich die Mengen der Pflanzenschutzmittel und darin enthaltenen Wirkstoffe zu melden, die im Inland abgegeben oder ausgeführt wurden. Das BVL veröffentlicht diese Daten alljährlich im Bericht „Absatz von Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland“ (BVL, 2014a).

Tabelle 1 gibt den Inlandsabsatz an Wirkstoffen für die Jahre 2004 bis 2013 wieder. Es ist jedoch zu beachten, dass der Inlandsabsatz von Pflanzenschutzmitteln nicht direkt mit der jährlichen Ausbringungsmenge gleichzusetzen ist, da einige PSM auf Vorrat gekauft

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

Insgesamt betrug laut BVL (BVL, 2014a) im Jahr 2012 (Ende des Betrachtungszeitraumes dieses Berichtes) der Inlandsabsatz an PSM-Wirkstoffen ohne inerte Gase 33.814 t. Darunter alleine knapp 20.000 t Herbizide mit steigenden Absatzmengen im letzten Jahrzehnt. Insgesamt waren 261 Wirkstoffe im Jahr 2012 zugelassen.

Vom BVL werden auch Angaben über den Inlandsabsatz sowie Ausfuhr an Wirkstoffen nach Mengenklassen veröffentlicht (BVL, 2013). Das Herbizid Glyphosat ist der einzige Vertreter in der Mengenkategorie 2.500 bis 10.000 t. In der zweithöchsten Mengenkategorie (1.000 bis 2.500 t) befinden sich der Wachstumsregler Chlormequat und die Herbizide Dimethenamid-P, Terbutylazin, Isoproturon und Metamitron. In der dritthöchsten Mengenkategorie (250 bis 1.000 t) befinden sich u. a. bekannte Herbizide wie MCPA, Metazachlor und S-Metolachlor. Der Wirkstoff Bentazon weist einen Inlandsabsatz zwischen 25 und 100 t pro Jahr auf.

## 2 Datengrundlage

Untersuchungen des Grundwassers auf Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und deren Metaboliten werden vor allem von den Bundesländern, den Wasserversorgern, den Kommunen und privaten Nutzern veranlasst. Um die Vergleichbarkeit der Untersuchungsergebnisse in Bezug auf die Auswertung zu gewährleisten, werden nur Analysendaten von Messstellen verwendet, die oberflächennahes Grundwasser bis zu einer maximalen Filtertiefe von 40 m unter Geländeoberkante erschließen.

Die Analysenergebnisse werden aus folgenden Messstellenarten gewonnen:

- Grundwasserbeobachtungsrohre
- Quellen
- Brunnen

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

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

## 3 Pflanzenschutzmittel und relevante Metaboliten

### 3.1 Allgemeines

Für die vergleichende Einschätzung der **Gesamtsituation** im oberflächennahen Grundwasser wurde für jede Messstelle nur die zuletzt entnommene Grundwasserprobe im Zeitraum 2009 bis 2012 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 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:

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

Nicht relevante Metaboliten werden gesondert im Kapitel 4 betrachtet.

Die oben beschriebene Vorgehensweise wird von einigen Randbedingungen, die sich über die Zeit ändern können, beeinflusst. So kann beispielsweise die Beprobungsintensität im Berichtszeitraum je nach Ausprägung und Zielrichtung der Messnetze variieren.

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. Inzwischen können aufgrund der verbesserten Analysenverfahren und technischen Voraussetzungen Konzentrationen bestimmt werden, die bei länger zurückliegenden Messungen noch unterhalb der damaligen Bestim-

mungsgrenze lagen. Außerdem existieren zwischen den Laboratorien erhebliche Unterschiede hinsichtlich der erreichten Bestimmungsgrenze für einen bestimmten Stoff. Da bei der bundesweiten Zusammenstellung von Pflanzenschutzmittelbefunden eine Vielzahl von Laboratorien Analysen durchgeführt hat, spielt dieser Faktor ebenfalls eine große Rolle. Letztendlich entscheidet die Höhe der Bestimmungsgrenze maßgeblich über die Fundhäufigkeit.

### 3.2 Gesamtsituation

Für die Bewertung der Gesamtsituation im Berichtszeitraum 2009 bis 2012 konnten 13.400 Messstellen im oberflächennahen Grundwasser einbezogen werden. Das Ergebnis zeigt Tabelle 2.

Bei 10.845 Messstellen (80,9 %) wurden keine Wirkstoffe oder Metaboliten nachgewiesen, d.h. in jeder fünften Messstelle konnten PSM-Rückstände gefunden werden. Die Untersuchung von 1.347 Messstellen (10,1 %) ergab einen Nachweis von mindestens einer Einzelsubstanz im Bereich von größer oder gleich der Bestimmungsgrenze bis maximal 0,05 µg/l. Für 591 Messstellen (4,4 %) wurden Konzentrationen im Bereich von 0,05 bis 0,1 µg/l ermittelt. Dabei wird der Schwellenwert der Grundwasserverordnung von 0,1 µg/l nicht überschritten. Eine Konzentration zwischen 0,1 und 1,0 µg/l für mindestens eine Einzelsubstanz trat bei 535 Messstellen (4,0 %) auf. Bei 82 Messstellen (0,6 %) wurde eine Konzentration über 1,0 µg/l für mindestens eine Einzelsubstanz im Grundwasser festgestellt.

Anzumerken ist, dass die Anzahl an Messstellen mit Positivbefunden und die daraus errechneten prozentualen Fundhäufigkeiten Minimumangaben darstellen, da nicht an jeder Messstelle alle Stoffe untersucht wurden. Es ist daher möglich, dass Einzelsubstanzen auch häufiger und in höheren Konzentrationen auftraten, durch das Untersuchungsprogramm jedoch nicht erfasst wurden.

### 3.3 Stoffbezogene Auswertung

Nach Angaben des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL, 2013) waren im Jahr 2012 insgesamt 729 Pflanzenschutzmittel mit 261 Wirkstoffen zugelassen. Bei den Pflanzenschutzmittelun-

tersuchungen 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. angebaute 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.

Tabelle 3 zeigt die Zusammenstellung der 20 am häufigsten gefundenen PSM-Wirkstoffe und Metaboliten für den Zeitraum 2009 bis 2012. Für die Rangfolge ist jeweils die Anzahl der Messstellen, in denen der Schwellenwert von 0,1 µg/l überschritten wurde, maßgebend.

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

Der Wirkstoff Bentazon nimmt Rang drei ein, im Zeitraum 1990 bis 1995 lag er an neunter Stelle (LAWA, 1997). Mit Mecoprop (8. Rang) gehört ein zweiter derzeit zugelassener PSM-Wirkstoff zu den zehn am häufigsten nachgewiesenen Substanzen. Ansonsten sind darunter vor allem Wirkstoffe und Metaboliten zu finden, für die bereits seit vielen Jahren ein Anwendungsverbot besteht. Der weitaus überwiegende Teil der positiven Funde ist daher als Altlast zu bezeichnen.

Betrachtet man die 20 am häufigsten gefundenen Substanzen, so sind im aktuellen Zeitraum gegenüber dem Zeitraum 2006 bis 2008 neun statt fünf zugelassene Wirkstoffe vertreten.

Ein Vergleich von Rangfolgen ist allerdings wenig geeignet, das Ausmaß und die Entwicklung der Grundwasserbelastung durch bestimmte Stoffe zu beschreiben.

Tab. 2: Pflanzenschutzmittelbefunde im oberflächennahen Grundwasser - Länderübersicht und Gesamtergebnis für Deutschland für den Zeitraum 2009 bis 2012

Pflanzenschutzmittelbefunde im oberflächennahen Grundwasser (2009 bis 2012)						
Land	Anzahl der Messstellen höchster Einzelsubstanz-Messwert der letzten Probe					
	Insges. Unters.	< BG	> BG bis 0,05 µg/l	>0,05 bis 0,1 µg/l	> 0,1 bis 1,0 µg/l	> 1,0 µg/l
Baden-Württemberg	3.426	2.999	169	177	80	1
Bayern	1.894	1.332	308	123	128	3
Berlin	19	13	6	0	0	0
Brandenburg	302	268	15	9	8	2
Bremen	51	21	18	4	7	1
Hamburg	176	99	39	31	7	0
Hessen	1.570	1.372	123	32	39	4
Mecklenburg-Vorpommern	158	137	7	3	10	1
Niedersachsen	823	757	19	20	23	4
Nordrhein-Westf.	1.929	1.703	82	66	68	10 <sup>1)</sup>
Rheinland-Pfalz	406	310	38	24	32	2
Saarland	113	59	4	4	16	30 <sup>2)</sup>
Sachsen	601	204	331	37	27	2
Sachsen-Anhalt	433	338	61	7	21	6
Schleswig-Holst.	1.051	908	32	43	52	16 <sup>3)</sup>
Thüringen	448	325	95	11	17	0
<b>Deutschland (Anzahl)</b>	<b>13.400</b>	<b>10.845</b>	<b>1.347</b>	<b>591</b>	<b>535</b>	<b>82</b>
<b>Deutschland (Anteil)</b>	<b>100,0 %</b>	<b>80,9 %</b>	<b>10,1 %</b>	<b>4,4 %</b>	<b>4,0 %</b>	<b>0,6 %</b>

<sup>1)</sup> Die relativ hohe Fundrate > 1,0 µg/l ist im Wesentlichen bedingt durch 5 Messstellen an zwei Lokalitäten mit durch 1,2-Dichlorethan verursachten Maximalwerten.  
<sup>2)</sup> Die hohe Fundrate ist im Wesentlichen bedingt durch Untersuchungen in 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

In Tabelle 4 wurde daher zusätzlich zum Rang und der Anzahl der Messstellen, bei denen der Schwellenwert der Grundwasser-Verordnung von 0,1 µg/l überschritten wurde, auch die entsprechende relative Fundhäufigkeit dargestellt. Diese gibt Aufschluss darüber, wie viel Prozent der Untersuchungen bei dem jeweiligen Einzelstoff zu positiven Befunden > 0,1 µg/l führten. Dabei muss beachtet werden, dass in der Regel nicht bekannt ist, welche PSM im Einzugsbereich der jeweiligen Messstelle eingesetzt worden sind. Zusätzlich zum aktuellen Zeitraum 2009 bis 2012 wurden auch die Angaben der vier Zeit-

räume der drei bisherigen Berichte (LAWA, 1997, 2004 u. 2011) aufgenommen.

Vergleicht man die Anzahl der Messstellen mit **Desethylatrazin**- und **Atrazin**-Gehalten > 0,1 µg/l in den Zeiträumen 1990 bis 1995 und 2009 bis 2012 miteinander, wird die Abnahme der Belastung deutlich. Waren zwischen 1990 und 1995 insgesamt 824 Messstellen durch Desethylatrazin-Gehalte > 0,1 µg/l belastet, sind dies für den Zeitraum 2009 bis 2012 noch 211. Gleichfalls nahmen auch die positiven Befunde > 0,1 µg/l an Atrazin in den beiden Zeiträumen von 519 auf 118 deutlich ab. Damit reduzierte sich die

Tab. 3: Häufig nachgewiesene PSM-Wirkstoffe und -Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands (Rangfolge nach Anzahl der Messstellen mit Befund > 0,1 µg/l; 2009 bis 2012)

Häufig nachgewiesene PSM-Wirkstoffe und -Metaboliten (Zeitraum 2009 bis 2012)								
Rang 2009-2012	Rang 2006-2008	Wirkstoff/Metabolit/ Nebenprodukt <sup>4</sup>	Anzahl der untersuchenden Bundesländer	Anzahl der Messstellen letzter Messwert an der Messstelle				
				insgesamt untersucht	< Bestimmungsgrenze	nachgewiesen		
						≤ 0,1 µg/l	> 0,1 bis 1,0 µg/l	> 1,0 µg/l
1	1	<i>Desethylatrazin</i>	15	12.436	11.227	998	201	10
2	2	Atrazin	16	12.431	11.616	697	106	12
3	3	<b>Bentazon</b>	16	11.057	10.724	219	101	13
4	4	Bromacil	12	9.679	9.559	48	48	24
5	6	Simazin	16	12.234	11.758	428	43	5
6	10	<i>Desisopropylatrazin</i>	16	11.612	11.237	340	35	0
7	7	Diuron	15	10.168	10.052	85	30	1
8	9	<b>Mecoprop<sup>3)</sup></b>	16	10.678	10.590	58	27	3
9	8	1,2-Dichlorpropan <sup>1)</sup>	3	931	887	19	15	10
10	5	Ethidimuron	8	2.777	2.747	12	15	3
11	16	Propazin	13	10.366	10.231	119	14	2
12	11	Hexazinon	13	10.050	10.001	33	16	0
13	12	<b>Isoproturon</b>	16	10.332	10.252	66	10	4
14	20	<b>Metazachlor</b>	14	11.779	11.745	20	14	0
15	22	<b>Terbuthylazin</b>	14	12.201	12.078	112	10	1
16	19	<b>Chloridazon</b>	13	7.528	7.497	22	7	2
17	28	<b>Glyphosat</b>	13	2.944	2.924	13	6	1
18	31	<b>2,4-DP (Dichlorprop)<sup>3)</sup></b>	16	10.147	10.128	12	6	1
19	--	Oxadixyl <sup>2)</sup>	9	1.714	1.699	8	6	1
20	15	<b>Lenacil</b>	10	2.310	2.297	6	6	1

<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> Diese Einzelsubstanz wurde im Berichtszeitraum 2006 bis 2008 an vier oder weniger Messstellen in einer Konzentration > 0,1 µg/l bestimmt und zählte damit nicht zu den 31 am häufigsten nachgewiesenen PSM-Wirkstoffen bzw. -Metaboliten  
<sup>3)</sup> Als Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln sind Mecoprop-P und Dichlorprop-P zugelassen  
<sup>4)</sup> Wirkstoffe, die Bestandteile derzeit zugelassener Pflanzenschutzmittel sind, sind **fett** gekennzeichnet. Bei den *kursiv* gedruckten Einzelsubstanzen handelt es sich um Metaboliten (Abbauprodukte) von PSM-Wirkstoffen

absolute Anzahl an Messstellen, deren Grundwässer diese beiden Stoffe in einer Konzentration von mehr als 0,1 µg/l enthielten, auf etwa ein Viertel innerhalb der letzten 25 Jahre.

Der Wirkstoff **Bentazon** als Bestandteil derzeit zugelassener PSM ist in allen fünf betrachteten Zeiträumen immer unter den ersten zehn Rängen der Wirkstoffstatistik zu finden. Der Wirkstoff schiebt sich vom 9. Rang im Zeitraum 1990 bis 1995 auf den dritten Rang im Zeitraum 2009 bis 2012 nach

vorne. Im Zeitraum 2009 bis 2012 wurden in 114 Messstellen Konzentrationen > 0,1 µg/l gefunden; im Zeitraum 1990 bis 1995 waren es erst 43. Sowohl bei der Anzahl der Messstellen als auch bei den relativen Fundhäufigkeiten des Wirkstoffs ist ab dem Zeitraum 2001 - 2005 eine leichte Zunahme zu beobachten. Die hohe Fundhäufigkeit im aktuellen Zeitraum zeigt, dass auch von derzeit zugelassenen Wirkstoffen eine nennenswerte Grundwasserbelastung ausgehen kann.

Tab. 4: Gegenüberstellung der Fundhäufigkeiten häufig nachgewiesener PSM-Wirkstoffe und -Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands in den bislang betrachteten Zeiträumen (Reihenfolge nach Anzahl der Befunde > 0,1 µg/l im Zeitraum 2009 bis 2012)

Vergleich der Fundhäufigkeiten in den verschiedenen Zeiträumen															
Wirkstoff / Metabolit	1990 bis 1995			1996 bis 2000			2001 bis 2005			2006 bis 2008			2009 bis 2012		
	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	Rang	Messstellen mit Nachweis > 0,1 µg/l	entspricht %-Anteil
Desethylatrazin	1	824	7,51%	1	570	4,68%	1	297	2,40%	1	197	1,84%	1	211	1,70%
Atrazin	2	519	4,29%	2	272	2,20%	2	149	1,16%	2	104	0,95%	2	118	0,95%
Bentazon	9	43	1,03%	4	70	0,82%	5	55	0,56%	3	78	0,90%	3	114	1,03%
Bromacil	3	217	3,40%	3	177	2,16%	3	86	0,88%	4	71	0,85%	4	72	0,74%
Simazin	4	104	0,91%	6	67	0,55%	4	77	0,61%	6	37	0,34%	5	48	0,39%
Desisopropylatrazin	8	44	0,47%	8	56	0,53%	9	34	0,30%	10	25	0,25%	6	35	0,30%
Diuron	6	57	1,11%	5	67	0,66%	6	42	0,42%	7	37	0,32%	7	31	0,30%
Mecoprop	10	22	0,42%	9	42	0,53%	7	39	0,40%	9	31	0,36%	8	30	0,28%
1,2-Dichlorpropan	23	6	0,95%	12	24	2,44%	8	37	2,77%	8	33	2,93%	9	25	2,69%
Ethidimuron	115	0	0,00%	10	27	3,92%	11	18	1,40%	5	40	1,52%	10	18	0,65%
Propazin	7	54	0,51%	11	25	0,31%	13	16	0,14%	16	9	0,12%	11	16	0,15%
Hexazinon	5	72	1,26%	7	57	0,74%	10	31	0,31%	11	18	0,20%	12	16	0,16%
Isoproturon	12	16	0,23%	13	18	0,17%	14	16	0,16%	12	13	0,11%	13	14	0,14%
Metazachlor	24	6	0,06%	19	6	0,05%	37	3	0,03%	20	7	0,07%	14	14	0,12%
Terbuthylazin	15	11	0,10%	15	9	0,11%	19	9	0,07%	22	6	0,06%	15	11	0,09%
Chloridazon	21	7	0,18%	21	5	0,22%	48	1	0,02%	19	8	0,11%	16	9	0,12%
Glyphosat	74	0	0,00%	132	0	0,00%	58	1	0,18%	28	5	0,32%	17	7	0,24%
2,4-DP	17	8	0,19%	14	11	0,15%	30	5	0,05%	31	5	0,06%	18	7	0,07%
Oxadixyl	96	0	0,00%	38	1	0,28%	50	1	0,12%	43	2	0,27%	19	7	0,41%
Lenacil	115	0	0,00%	32	3	0,73%	18	9	0,58%	15	10	0,54%	20	7	0,30%
Desethylterbuthylazin	18	8	0,13%	17	8	0,11%	26	7	0,08%	21	7	0,08%	21	7	0,07%
Fenuron	103	0	0,00%	93	0	0,00%	35	3	0,27%	36	4	0,20%	22	6	0,26%
Chlortoluron	16	11	0,19%	18	6	0,10%	38	3	0,03%	29	5	0,05%	23	6	0,07%
Metolachlor	13	16	0,21%	16	8	0,10%	33	4	0,04%	30	5	0,06%	24	6	0,06%

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 eine konstante Abnahme festzustellen. Die Anzahl der Messstellen mit positiven Befunden > 0,1 µg/l ging bei Bromacil von 217 im Zeitraum 1990 bis 1995 auf 72 im Zeitraum 2009 bis 2012 erheblich zurück. Bei alleiniger Betrachtung der Rangfolgen wäre die Belastungssituation seit 1990 bis heute auf etwa gleichem Niveau geblieben.

**Mecoprop** ist der zweite derzeit in Pflanzenschutzmitteln zugelassene Wirkstoff, der sich über alle fünf aufgeführten Zeiträume hinweg unter den ersten zehn Rängen der Wirkstoffstatistik befindet. Aktuell nimmt dieser Wirkstoff den 8. Rang ein. Die relative Häufigkeit von Befunden > 0,1 µg/l variiert zwischen 0,53 und 0,28 %, wobei sich seit 1996 bis 2000 eine leichte Abnahme andeutet.

Auch der Wirkstoff **Simazin**, für den es gegenwärtig keine zugelassenen Pflanzenschutzmittel gibt, sowie das Abbauprodukt **Desisopropylatrazin (Desethylsimazin)** liegen nach wie vor auf vorderen Rängen. Bei beiden Substanzen setzt sich die bisherige

Abnahme nicht weiter fort. Bei **Hexazinon** ist eine deutliche Abnahme der Anzahl der Messstellen mit Befunden > 0,1 µg/l festzustellen.

Die Wirkstoffe **Ethidimuron** und **Diuron** werden ebenfalls 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 Bedeutung. Insgesamt positiv zu bewerten ist der Rückgang von Diuronfunden > 0,1 µg/l im Laufe der Jahre. Wiesen im Zeitraum 1990 bis 1995 noch 1,1 % aller auf Diuron untersuchten Messstellen eine Konzentration > 0,1 µg/l auf, waren dies im Zeitraum 2009 bis 2012 nur noch 0,3 %. Vergleicht man allerdings nur die Zeiträume 2006-2008 mit 2009-2012, lässt sich keine weitere Abnahme der Diuronfunde beobachten (siehe 5.3).

Die Zahl der Untersuchungen auf **Glyphosat** hat in den letzten Jahren zugenommen. Erste Befunde > 0,1 µg/l stammen aus dem Zeitraum 2001-2005. Im aktuellen Zeitraum wurden an sieben Messstellen Schwellenwertüberschreitungen festgestellt.

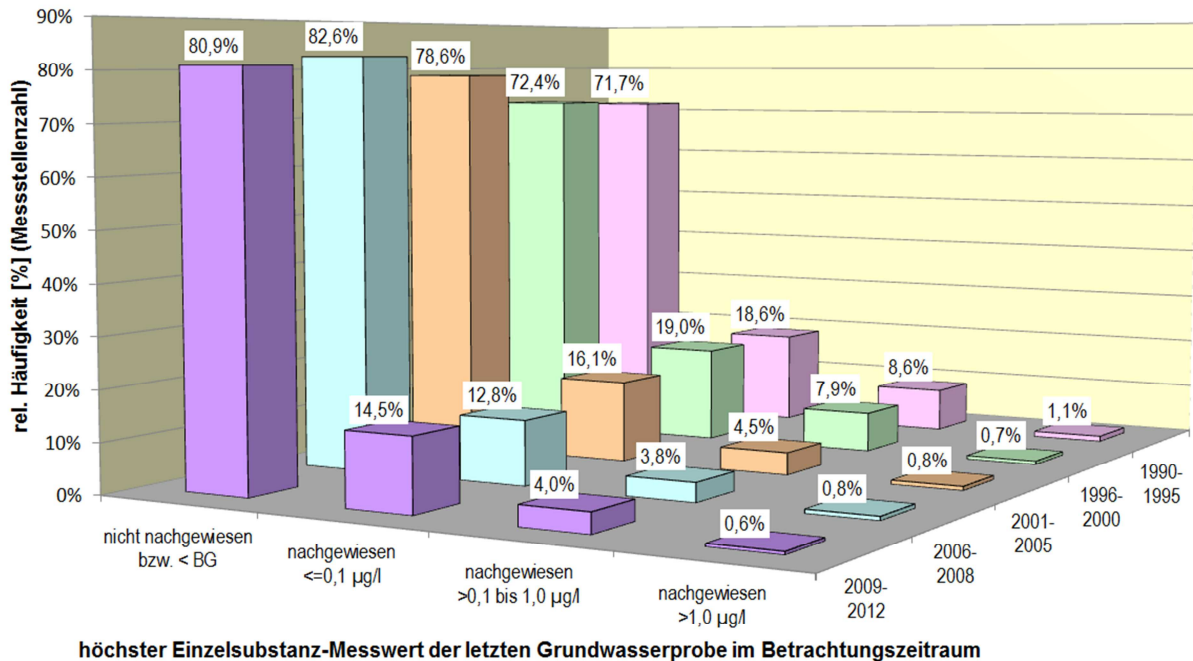


Abb. 1: Häufigkeitsverteilung der PSM-Befunde in oberflächennah verfilterten Messstellen im Grundwasser Deutschlands für verschiedene Zeiträume

### 3.4 Bewertung

Auch für diesen Bericht steht deutschlandweit mit 13.400 untersuchten Grundwassermessstellen aus den Jahren 2009 bis 2012 eine umfangreiche Datengrundlage zur Verfügung (Tab. 2). Da bei der Durchführung von Monitoringprogrammen zum Teil Grundwassermessstellen ersetzt werden müssen oder Messprogramme geändert und angepasst werden, beispielsweise aufgrund von Vorgaben der WRRL, ist der für diesen Berichtszeitraum maßgebliche Messstellenpool nicht unbedingt 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 Befunden, die Umsetzung des operativen WRRL-Monitoring oder die Einbindung von Erfolgskontrollmessstellen eine Rolle spielen.

Aufgrund der hohen Anzahl von berücksichtigten Messstellen sind die dargestellten Häufigkeitsverteilungen zwischen den Zeiträumen miteinander vergleichbar. Dies ermöglicht

zuverlässige Aussagen über den Zustand und die Entwicklung der Grundwasserbelastung durch Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und ihrer Metaboliten.

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

Bei der Gegenüberstellung der nunmehr vorliegenden fünf Zeiträume (1990 bis 1995, 1996 bis 2000, 2001 bis 2005, 2006 bis 2008 und 2009 bis 2012) wird deutlich, dass sich die Gesamtsituation hinsichtlich der Grundwasserbelastung durch PSM 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 2009 bis 2012 beträgt dieser Anteil 80,9 %. Die positiven Befunde gingen von 28,3 % (1990 bis 1995) auf 17,4 % (2006 bis 2008) zurück und stiegen im Zeitraum 2009 bis 2012 auf 19,1 % (Abb. 1).

Abbildung 1 zeigt, dass der Anteil der Messstellen, an denen der Schwellenwert der



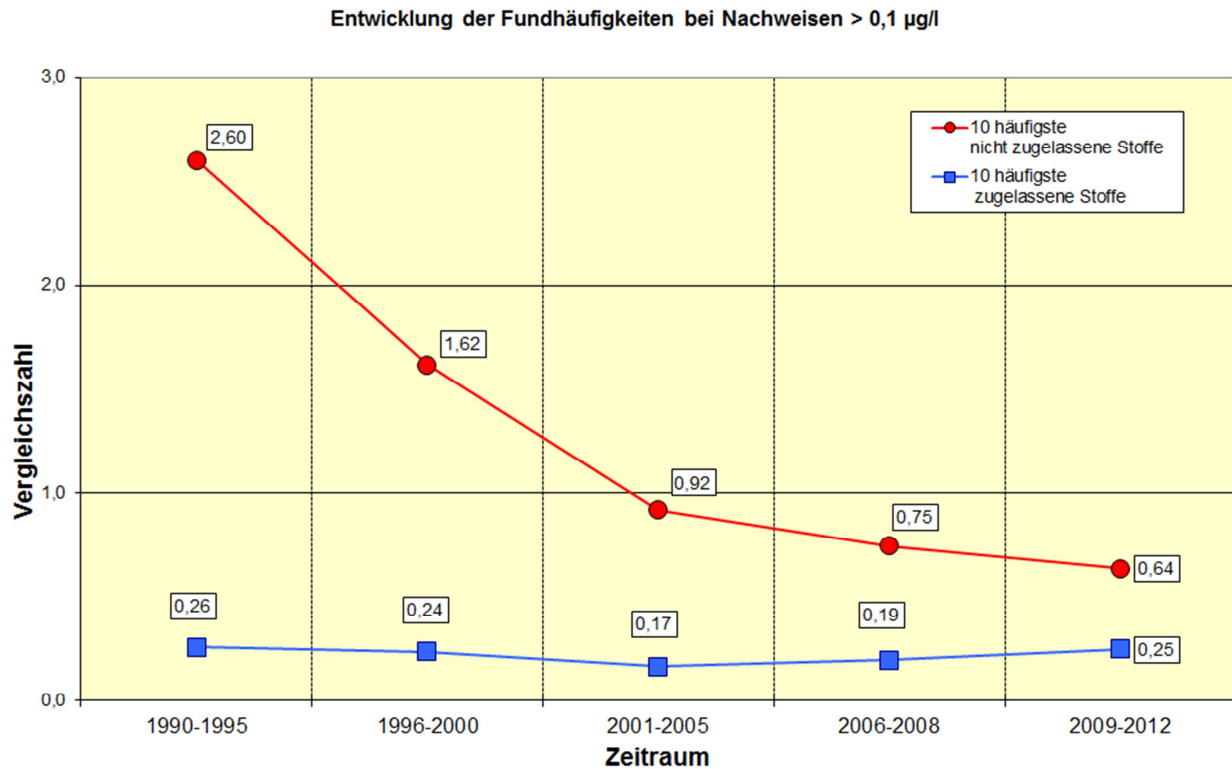


Abb. 2: Entwicklung der Fundhäufigkeit größer 0,1 µg/l für die zehn im jeweiligen Zeitraum am häufigsten gefundenen Wirkstoffe und Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands. Die rote Linie zeigt die Entwicklung der Fundhäufigkeit der Wirkstoffe bzw. Metaboliten, für die es keine zugelassenen Pflanzenschutzmittel gibt. Die blaue Linie zeigt dagegen die Entwicklung der Fundhäufigkeit für Wirkstoffe und Metaboliten, die in aktuell zugelassenen Pflanzenschutzmitteln enthalten sind.

Grundwasserverordnung von 0,1 µg/l überschritten wird, kontinuierlich von 9,7 % im Zeitraum 1990 bis 1995 auf 4,6 % im Zeitraum 2006 bis 2008 zurückgegangen und seither auf diesem Stand geblieben ist.

Die Ursachen hierfür können vielfältig sein:

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

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

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

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

## 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. Im Rahmen insgesamt umfangreicher toxikologischer Betrachtungen wird nur die chronische Toxizität von nrM nicht systematisch untersucht. Somit gilt im Rahmen der Zulassung für nrM nicht der Schwellenwert für Wirkstoffe und relevante Metaboliten von 0,1 µg/l, sondern je nach Toxizität ein Wert zwischen 0,75 und 10,0 µg/l (European Commission, 2003).

„Nicht relevant“ heißt jedoch nicht, dass diese Stoffe für das Grundwasser ohne Bedeutung sind. Sie sind, wie auch andere nicht natürliche Stoffe im Grundwasser unerwünscht.

Das Thema nrM ist im Jahr 2006 durch 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 Metaboliten durchgeführt. Anhang A gibt einen Überblick über die derzeit bekannten Metaboliten zahlreicher Wirkstoffe. Dabei wurden die Informationen des BVL und einiger Länder zusammengefasst. Nicht alle genannten Substanzen wurden untersucht oder konnten untersucht werden, da vielfach die für die Analytik erforderlichen Referenzverbindungen nicht verfügbar waren.

Das Auswerteverfahren zur Gesamtsituation und zur stoffbezogenen Auswertung entspricht der in Kapitel 3.1 beschriebenen Vorgehensweise. Für die nicht relevanten Metaboliten wurde die folgende Klasseneinteilung gewählt:

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

### 4.2 Gesamtsituation

Seit den ersten Fundmeldungen 2006 wurden die Untersuchungen auf nrM in den Ländern intensiviert, so dass nunmehr aus dem Zeitraum 2009 bis 2012 Messwerte von rund 8.400 Messstellen vorliegen (Tab. 5). Die Zahl der auf nrM untersuchten Messstellen schwankt beträchtlich von Land zu Land. Während bei den ersten Messungen die Auswahl der Messstellen eher risikobasiert erfolgte, wurde in den Folgejahren teilweise in der Fläche untersucht.

An rund 55 % der Messstellen sind keine nrM nachweisbar, d.h. an fast jeder zweiten Messstelle werden nrM festgestellt. Die meisten Positivbefunde liegen mit 21,7 % im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 1,0 µg/l, weitere 10,5 % liegen über 1,0 µg/l. Konzentrationen über 10,0 µg/l treten an 30 Messstellen (0,4 %) auf (Abb. 3).

Auch hier ist anzumerken, dass die Anzahl an Messstellen mit Positivbefunden und die daraus errechneten prozentualen Fundhäufigkeiten Minimumangaben darstellen, da nicht an jeder Messstelle alle Stoffe untersucht wurden. Es ist daher möglich, dass Einzelsubstanzen auch häufiger und in höheren Konzentrationen auftraten, durch das Untersuchungsprogramm jedoch nicht erfasst wurden.

### 4.3 Stoffbezogene Auswertung

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

In Tabelle 6 und Anhang B sind die Ergebnisse in absoluten Messstellenzahlen zusammengestellt. Insgesamt wurde im Berichtszeitraum auf bis zu 53 nrM untersucht. Grob lässt sich die Belastung in Abhängigkeit von Fundhäufigkeit und Konzentration mit nrM in vier Gruppen einteilen:

Tab. 5: Nicht relevante Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser - Länderübersicht und Gesamtergebnis für Deutschland für den Zeitraum 2009 bis 2012

<b>Nicht relevante Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser (2009 bis 2012)<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>&gt; 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	3.409	1.731	529	883	199	64	3
Bayern	905	807	40	41	8	9	0
Berlin	0	0	0	0	0	0	0
Brandenburg	302	133	79	63	16	11	0
Bremen	27	20	1	6	0	0	0
Hamburg	176	63	56	53	4	0	0
Hessen	330	148	27	105	38	10	2
Mecklenburg-Vorpommern	158	88	9	33	13	14	1
Niedersachsen	823	517	68	119	67	44	8
Nordrhein-Westf.	663	350	31	141	89	49	3
Rheinland-Pfalz	181	89	13	25	33	18	3
Saarland	4	4	0	0	0	0	0
Sachsen	405	108	81	118	61	31	6
Sachsen-Anhalt	156	156	0	0	0	0	0
Schleswig-Holst.	614	343	29	182	39	17	4
Thüringen	274	109	84	60	18	3	0
<b>Deutschland (Anzahl)</b>	<b>8.427</b>	<b>4.666</b>	<b>1.047</b>	<b>1.829</b>	<b>585</b>	<b>270</b>	<b>30</b>
<b>Deutschland (Anteil)</b>	<b>100,0 %</b>	<b>55,4 %</b>	<b>12,4 %</b>	<b>21,7 %</b>	<b>6,9 %</b>	<b>3,2 %</b>	<b>0,4 %</b>

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

- In der ersten Gruppe befinden sich die beiden nrM, die die höchste Belastung hervorrufen. Desphenylchloridazon wurde an 37 % und DMS an 30 % der Messstellen gefunden. Beide Substanzen treten an 9 bzw. 10 Messstellen in Konzentrationen über 10,0 µg/l auf. Dies entspricht einer Häufigkeit von rund 0,2 %. In der Klasse 3,0 bis 10,0 µg/l sind sie mit einer Häufigkeit von 2,7 bzw. 0,7 % zu finden. Der am stärksten vertretene Konzentrationsbereich ist zwischen 0,1 und 1,0 µg/l (20,4 bzw. 11,8 %).
- Als zweite Gruppe lassen sich acht Substanzen identifizieren. Dies sind die Sulfonsäuren von Metazachlor, Metolachlor, Chlorthalonil und Dimethachlor, die Carbonsäuren von Metazachlor und Metolachlor, der Metabolit NOA 413173 von Metolachlor und ferner Methyl-desphenylchloridazon. Die Fundraten liegen zwischen 9,1 und maximal 25,1 %. Bei sechs dieser Substanzen treten hohe Befunde über 10,0 µg/l an einzelnen Messstellen auf. In den beiden Konzentrationsbereichen darunter sind Fundhäufigkeiten bis maximal

Tab. 6: Nicht relevante Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser: Länderübersicht und Gesamtergebnis für Deutschland für den Zeitraum 2009 bis 2012.

Nachgewiesene nicht relevante Metaboliten von PSM-Wirkstoffen								
Parameter	Anzahl der untersuchten Bundesländer	Anzahl der Messstellen höchster Einzelsubstanz-Messwert der letzten Probe						
		Insgesamt untersucht	< BG	Quantitativer Nachweis				
				≤ 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
N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	11	5131	3615	750	607	115	34	10
Desphenylchloridazon (Metabolit B)	13	6033	3784	489	1229	360	162	9
Metabolit BH 479-8 (Metazachlorsulfonsäure)	13	3436	2575	262	422	120	52	5
Metabolit CGA 380168 / CGA 354743 (Metolachlorsulfonsäure)	13	3215	2681	180	268	64	19	3
Metabolit BH 479-4 (Metazachlorsäure)	13	3265	2757	212	249	35	10	2
Metabolit CGA 51202 / CGA 351916 (Metolachlorsäure)	12	3114	2824	110	131	34	14	1
Methyl-desphenylchloridazon (Metabolit B1)	13	5673	4380	521	692	72	7	1
Metabolit R 417888/Vis-01 von Chlorthalonil (Chlorthalonilsulfonsäure)	7	1626	1394	175	50	5	1	1
Metabolit CGA 354742 (Dimethachlorsulfonsäure)	9	2823	2567	145	93	13	5	0
Metabolit NOA 413173 von S-Metolachlor	5	1714	1458	97	141	15	3	0
2,6-Dichlorbenzamid	12	6860	6643	132	79	4	2	0
Metabolit CGA 50266 (Dimethachlorsäure)	9	2383	2357	16	9	0	1	0
AMPA (Metabolit von Glyphosat)	13	2760	2627	101	30	3	0	0
Metabolit CGA 369873 von Dimethachlor	3	1470	1135	129	204	2	0	0
Metabolit BH 479-12 (Metazachlordicarbon-säure)	4	1198	1154	30	13	1	0	0
Metabolit CGA 357704 von S-Metolachlor	4	1131	1071	35	25	0	0	0
Metabolit CGA 62826 / NOA 409045 (Metalaxylcarbonsäure)	4	1035	997	20	18	0	0	0
Metabolit CGA 368208 von S-Metolachlor	4	1133	1071	47	15	0	0	0
Metabolit SYN 545666 von Terbutylazin	2	430	387	28	15	0	0	0
Metabolit CGA 108906 (Metalaxylidicarbon-säure)	4	1027	997	18	12	0	0	0
Metabolit M27 (Dimethenamidsulfonsäure)	5	1591	1545	36	10	0	0	0
Metabolit GS16984/CGA 324007 von Ter-butylazin	2	429	386	33	10	0	0	0
Metabolit M2 (Flufenacetsulfonsäure)	4	971	958	6	7	0	0	0
Metabolit NOA 413161 (Trifloxystrobindicarbonsäure)	3	471	466	4	1	0	0	0
Metabolit CGA 37735 von S-Metolachlor	2	500	499	0	1	0	0	0
Metabolit BH 479-9 von Metazachlor	2	451	446	5	0	0	0	0
Metabolit M23 (Dimethenamidcarbonsäure)	3	575	573	2	0	0	0	0
Metabolit NOA 413163 von Trifloxystrobin	2	239	238	1	0	0	0	0
Metabolit R 234886 / ICIA5504/021 (Azoxystrobin-carbonsäure)	3	490	489	1	0	0	0	0
Metabolit BH 518-2 (Quinmerac-Säure)	3	510	509	1	0	0	0	0
Metabolit M30 / YRC 2894 (Thiacloprid-Sulfonsäure)	4	620	619	1	0	0	0	0

3,5 % zu beobachten. Im Konzentrationsbereich > 0,1 bis 1,0 µg/l sind wiederum die meisten Positivbefunde vertreten (3,1 bis 12,3 %).

- In Gruppe drei befinden sich 21 Substanzen. Messwerte von 2,6-Dichlorbenzamid und AMPA stellten 12 bzw. 13 Länder zur Verfügung, Positivbefunde wurden an 3,2

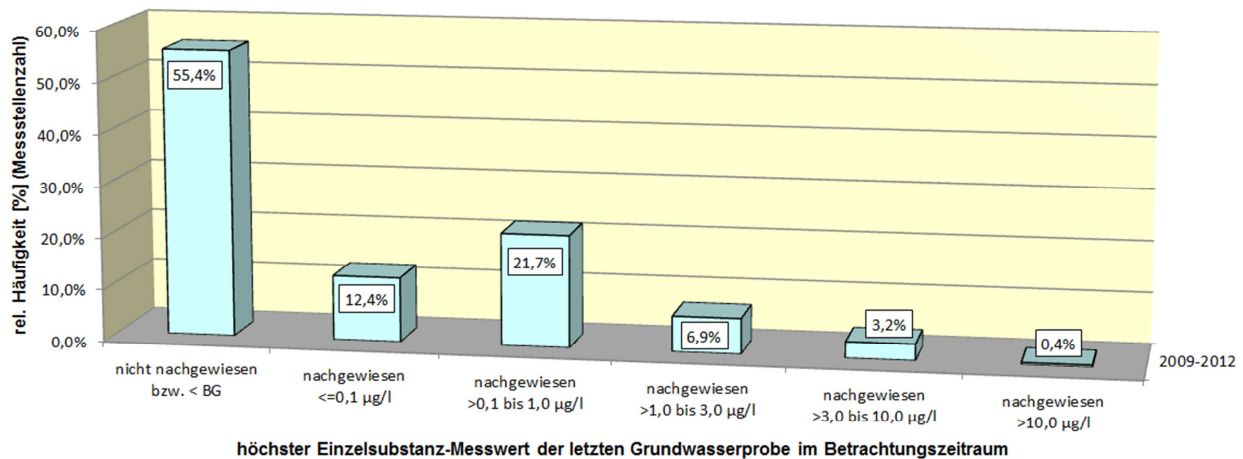


Abb. 3: Häufigkeitsverteilung der nichtrelevanten Metaboliten in oberflächennah verfilterten Messstellen im Grundwasser Deutschlands

bzw. 4,8 % festgestellt, überwiegend in Konzentrationen unter 1 µg/l. Die anderen Substanzen wurden in deutlich weniger Ländern gemessen, auch hierbei überwiegend in Konzentrationen unter 1 µg/l.

- In Gruppe vier befinden sich 22 nrM, die nicht nachzuweisen waren. Diese Substanzen wurden nur in wenigen Ländern gemessen. Sie sind im Anhang B aufgelistet.

#### 4.4 Bewertung

Für die nrM sind keine Schwellenwerte oder Grenzwerte in GrwV bzw. TrinkwV festgelegt. Das UBA hat für Trinkwasser ein Verfahren zur Ableitung von gesundheitlichen Orientierungswerten (GOW) für nrM von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln empfohlen (UBA, 2003 u. 2008). Dabei wird bei Vorliegen aussagekräftiger toxikologischer Studien für nrM ein trinkwasserhygienisch bis auf weiteres (vorerst dauerhaft) hinnehmbarer GOW von 3,0 µg/l genannt, ansonsten gilt ein GOW von 1,0 µg/l. Die GOW entspringen dem allgemeinen trinkwasserhygienischen Vorsorgegedanken und sind rechtlich nicht bindend. Dieser GOW von 1 µg/L ist nahezu identisch mit dem Wert von 0,75 µg/L, den die KOM für die Zulassung vorschlägt. Allein die chronische Toxizität kann bei Überschreitung von 0,75 µg/L nicht sicher ausgeschlossen werden. Wird der Wert von 0,75 µg/l aber überschritten, kann der Antragsteller für die Zu-

lassung des Handelsprodukts weitere Untersuchungen zur chronischen Toxizität der Substanz vorlegen. Sollten diese Studien keine Hinweise auf Gesundheitsschädlichkeit zeigen, werden 10 µg/l als maximal zulässige Konzentration im Grundwasser gehandhabt (Hamer u. Freudenberger, 2011). Diesen Wert legte auch das UBA als einen trinkwasserhygienisch vorübergehend hinnehmbaren Vorsorge-Maßnahmenwert fest. Dieser deckt sich mit der im Zulassungsverfahren noch als „akzeptabel“ angesehene Konzentration von nrM. Eine ständig fortgeschriebene Liste mit konkreten GOW für einzelne nrM veröffentlichte das UBA zusammen mit dem BfR erstmals im Februar 2009. Die neueste Fassung stammt vom 31.01.2012 (UBA u. BfR, 2012). Nachfolgend werden diese für Trinkwasser abgeleiteten GOW hilfsweise für die Bewertung von Grundwasser herangezogen.

Bisher wurden GOW für 46 nrM abgeleitet (Anhang A). Von 40 nrM liegen Befunde aus den Ländern vor. Davon wird bei 14 nrM der GOW überschritten (Tab. 7). Hinsichtlich der Überschreitungsquote des GOW lassen sich vier Gruppen von nrM identifizieren:

1. Die häufigsten Überschreitungen mit 3,1 % werden bei DMS festgestellt, danach folgt Desphenylchloridazon mit 2,8 %. Im Berichtszeitraum 2006-2008 lagen 9 % der DMS-Befunde über dem GOW, damals waren die Messstellen vermutlich viel stärker risikoorientiert ausgewählt.

2. Eine Überschreitungsquote von 1 bis 2 % betrifft die drei nrM Metazachlorsulfonsäure (BH 479-8), Metazachlorsäure (BH 479-4) und den Metaboliten NOA 413173 von S-Metolachlor.
3. Die Konzentrationen weiterer neun nrM liegen nur an einzelnen Messstellen über dem GOW, so dass die Überschreitungsquote nur zwischen 0 und 1 % beträgt.
4. Bei den restlichen - nicht in Tabelle 7 gelisteten - 26 nrM wird der GOW an

keiner einzigen Messstelle überschritten bzw. bei weitem nicht erreicht.

Die Fundhäufigkeit der nrM ist gegenüber den Wirkstoffen und relevanten Metaboliten insgesamt deutlich größer. Bei allen nrM ist aus Vorsorgegründen eine weitere Verringerung der Konzentrationen im Grundwasser anzustreben. Es ist jedoch davon auszugehen, dass sich Maßnahmen zur Verminderung der Stoffeinträge wegen der teilweise langen Verweilzeiten im Untergrund erst in einigen Jahren auswirken werden.

## 5 Einzelstoffbetrachtung und Tendenzen

### 5.1 Allgemeines und Auswertemethodik

Nachfolgend werden die Untersuchungsergebnisse für ausgewählte Wirkstoffe und teilweise für deren relevanten bzw. nicht relevanten Metaboliten betrachtet. Es wurden solche Wirkstoffe bzw. Metaboliten ausgewählt, die häufig in möglichst vielen Bundesländern untersucht und in erhöhten Konzentrationen im Grundwasser nachgewiesen wurden. Grundlage für Tendenzbetrachtungen ist ein möglichst langer Zeitraum und eine möglichst hohe Messstellenzahl. Je länger der betrachtete Zeitraum, desto geringer ist die Anzahl der Messstellen, die in diesem Zeitraum regelmäßig untersucht wurden. Darüber hinaus dürfen auch die Teilzeiträume nicht zu eng gefasst werden, da Untersuchungen auch häufig nur in Mehrjahresabständen durchgeführt werden. Um hier ein Optimum zu erreichen, wurden für die Tendenzermittlung folgende Randbedingungen vorgesehen:

- Teilzeiträume sind die jeweiligen Berichtszeiträume, also 1990 bis 1995 (1. Bericht), 1996 bis 2000 (2. Bericht), 2001 bis 2005, 2006 bis 2008 (beide 3. Bericht) und 2009 bis 2012 (aktueller Bericht). (LAWA, 1997, 2004 u. 2011)
- Für die zwei bereits im zweiten und dritten Bericht berücksichtigten PSM-Einzelsubstanzen Atrazin und Desethylatrazin, seit den achtziger Jahren als „grundwasserrelevant“ bekannt, erfolgt die Tendenzermittlung für alle fünf Teilzeiträume.
- Für die PSM-Einzelsubstanzen Bentazon, Diuron, Mecoprop/Mecoprop-P, Isoprotu-

ron, Metazachlor, Terbutylazin und Chlordinazon erfolgt die Tendenzermittlung nur für die Teilzeiträume ab 1996 bis 2000.

- Für Glyphosat, das erst in jüngster Zeit häufiger untersucht wird, erfolgt die Tendenzermittlung nur für die beiden letzten Teilzeiträume 2006 bis 2008 und 2009 bis 2012.

Die Auswertung für die Tendenzermittlung erfolgt messstellenbezogen. In die Auswertung werden nur die Messstellen einbezogen, für die in allen zu betrachtenden Teilzeiträumen mindestens ein Messwert für die auszuwertende PSM-Einzelsubstanz vorliegt. Für diejenigen Messstellen, die diese Bedingung erfüllen, werden die Untersuchungsergebnisse den folgenden Konzentrationsklassen zugeordnet:

- Klasse I: < Bestimmungsgrenze (BG)
- Klasse II:  $\geq$  BG bis  $\leq$  0,05  $\mu\text{g/l}$
- Klasse III:  $>$  0,05 bis  $\leq$  0,1  $\mu\text{g/l}$
- Klasse IV:  $>$  0,1 bis  $\leq$  0,5  $\mu\text{g/l}$
- Klasse V:  $>$  0,5 bis  $\leq$  1,0  $\mu\text{g/l}$
- Klasse VI:  $>$  1,0  $\mu\text{g/l}$

### 5.2 Atrazin und Desethylatrazin

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

Atrazin und dessen Hauptabbauprodukt 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 (Kapitel 3.3).

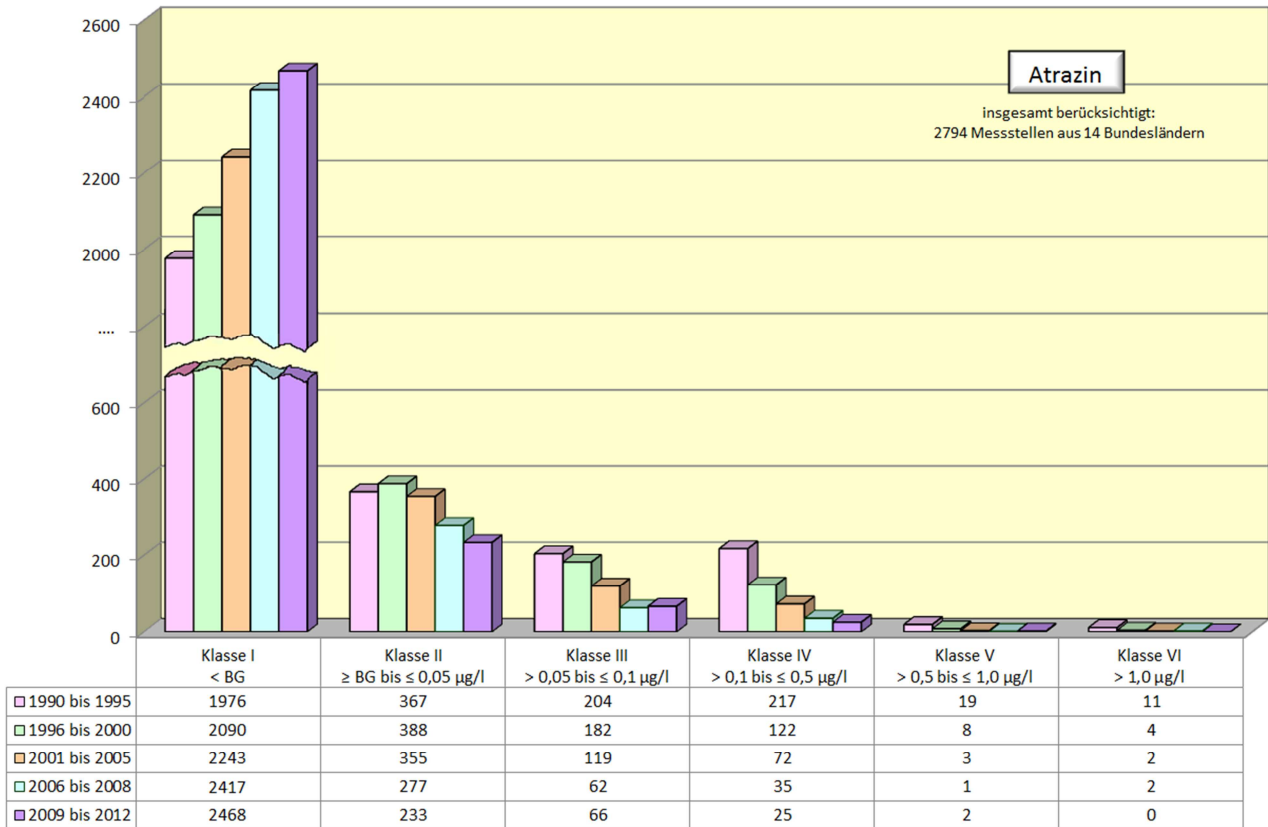


Abb. 4: Zeitliche Entwicklung der Häufigkeitsverteilung von Atrazin-Funden im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

In den Abbildungen 4 und 5 ist die zeitliche Entwicklung der Atrazin- und Desethylatrazin-Gehalte im Grundwasser dargestellt. Beide Grafiken zeigen ab dem ersten Zeitraum eine kontinuierliche Zunahme der Messstellenanzahl mit Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze. Allerdings fällt die Zunahme von 2006 bis 2008 zu 2009 bis 2012 deutlich geringer aus als davor. Gleiches gilt auch für die Abnahme der Messstellenzahlen mit Konzentrationen oberhalb des Schwellenwerts von 0,1 µg/l.

Hier zeigt sich sowohl für Atrazin als auch für Desethylatrazin ein deutlich geringerer Rückgang in den beiden letzten Zeiträumen als in den Intervallen zuvor. Die Abnahme hinsichtlich der belasteten Messstellen scheint etwas an Dynamik verloren zu haben. Dennoch ist die Anzahl der belasteten Messstellen mit Gehalten von größer 0,1 µg/l über den Gesamtzeitraum von 1990 bis 2012 für Atrazin von 247 auf 27, d.h. um 89 %, und für Desethylatrazin von 339 auf 86, d.h. um 75 %, deutlich zurückgegangen.

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 „gebundene Rückstände“ 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

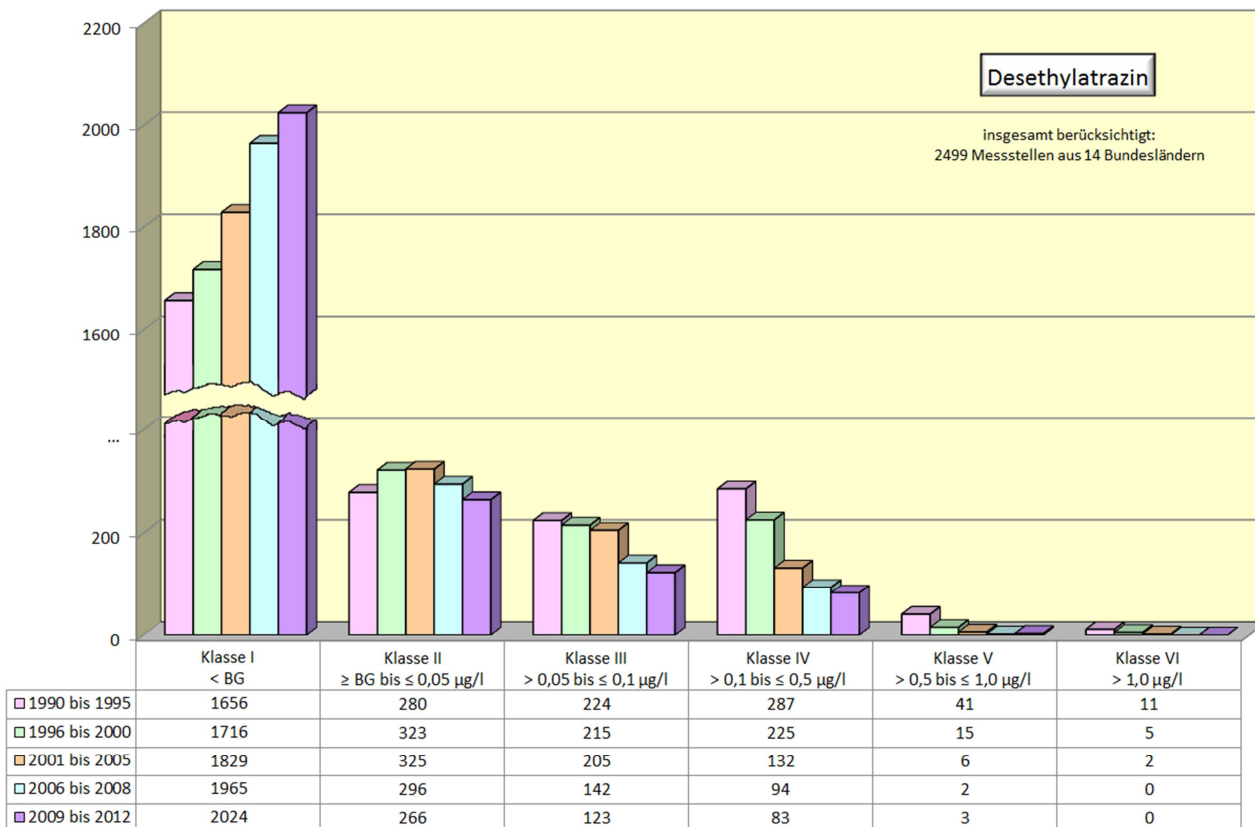


Abb. 5: Zeitliche Entwicklung der Häufigkeitsverteilung von Desethylatrazin-Funden im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

Humusverbindungen durch Mineralisierungsprozesse im Boden wird Atrazin wieder freigesetzt und kann dann metabolisiert (umgewandelt zu Desethylatrazin) und abgebaut, aber auch ausgewaschen werden. Je nach dem Zusammenspiel von Mineralisierung, Abbau und Auswaschung können so schwankende Konzentrationen im Grundwasser festgestellt werden (HOFMANN, 2000 U. JABLONOWSKI, 2009).

Auch die jeweils vorliegende hydrogeologische Situation kann eine Rolle spielen. Beispielsweise halten sich insbesondere im Karst diese beiden persistenten Verbindungen hartnäckig in den feinklüftigen Bereichen, die nur langsam entwässern (Selg, 2005). Aufgrund der genannten Prozesse kann es an einigen Messstellen noch Jahrzehnte dauern, bis die Belastung des Grundwassers unter die Bestimmungsgrenze gesunken ist. Dies zeigt das lange Gedächtnis des Bodens und des Grundwassers.

### 5.3 Diuron

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

Genauso wie im letzten Bericht steht Diuron im aktuellen Zeitraum von 2009 bis 2012 auf Platz sieben der am häufigsten nachgewiesenen Wirkstoffe bzw. Metaboliten.

Das Herbizid Diuron ist einer der bedeutendsten Vertreter aus der Gruppe der Phenylharnstoffe. Diuron besitzt im Allgemeinen eine geringe Mobilität im Boden und ist unter optimalen Bedingungen im Oberboden schnell und gut abbaubar. Dies gilt jedoch nicht für den Abbau im Grundwasserleiter. Somit ist die Gefahr des Eintrags in das Grundwasser 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



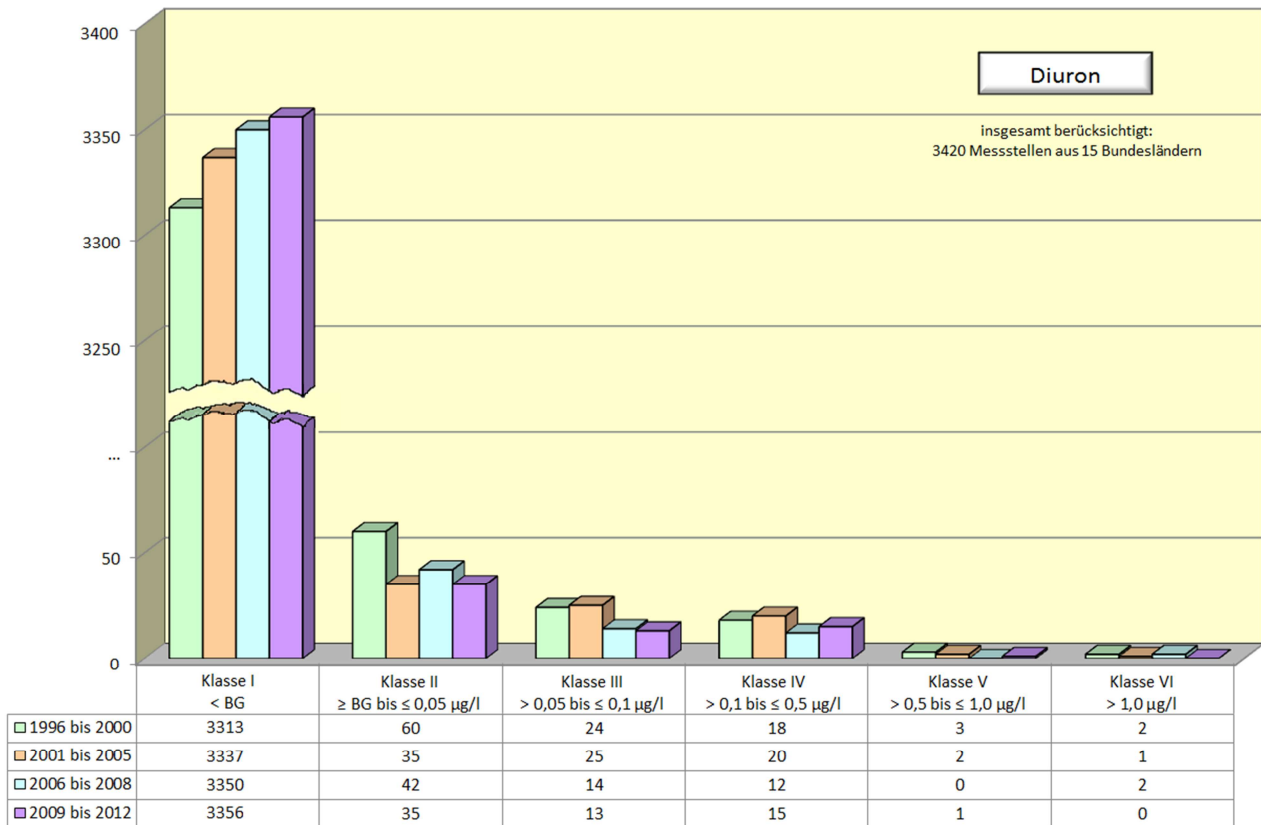


Abb. 6: Zeitliche Entwicklung der Häufigkeitsverteilung von Diuron-Funden im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

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 Diuronfunde entlang von Gleisanlagen wurde 1997 dort die Anwendung 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 Pflanzenschutzmittelpräparate mit einer einjährigen Aufbrauchfrist seitens des Bundesamtes für Verbrau-

cherschutz und Lebensmittelsicherheit widerrufen.

Nach erneuter Prüfung ist Diuron mit Wirkung vom 01.10.2008 in den Anhang der 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 aufgenommen worden (EG, 2009 u. 2011). Dennoch ist Diuron in Deutschland derzeit nicht Bestandteil eines zugelassenen Pflanzenschutzmittels.

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. Folglich tritt Diuron im Gegensatz zu Atrazin nicht flächenhaft sondern eher punktuell im Grundwasser auf.

Hinsichtlich der Belastungsentwicklung zeigt sich eine geringe aber stetige Zunahme bei den Messstellen mit Gehalten unterhalb der

Bestimmungsgrenze und dementsprechend eine leichte kontinuierliche Abnahme bei den Messstellen mit positiven Nachweisen (Abb. 6). Der Anteil an Messstellen mit Überschreitungen des Schwellenwerts nach GrwV von 0,1 µg/l liegt zwischen 0,4 und 0,7 %. Eine deutliche Abnahme ist dabei von 2001 bis 2005 zu 2006 bis 2008 erkennbar. Gleiches gilt auch für die Klasse „> 0,05 bis ≤ 0,1 µg/l“. Der noch im letzten Bericht beschriebene Rückgang bei den positiven Befunden setzt sich bei Betrachtung konsistenter Messstellen zumindest bei Konzentrationen von über 0,05 µg/l nicht fort.

### 5.4 Bentazon

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

Das Herbizid Bentazon ist der mit Abstand am häufigsten nachgewiesene Wirkstoff der aktuell zugelassenen PSM. Insgesamt liegt Bentazon hinter Desethylatrazin und Atrazin auf Platz drei der am häufigsten nachgewiesenen Stoffe. Betrachtet man die Anteile an Messstellen mit Gehalten > 0,1 µg/l, so liegt

Bentazon mit ca. 1 % Fundhäufigkeit im Ranking mittlerweile vor Atrazin (Tab. 4).

Bentazon gehört zur Gruppe der Thiadiazine und wird oft auch als Kombinationspräparat in Verbindung mit Dichlorprop-P in Getreide und Terbutylazin in Mais eingesetzt und wird auch im Soja- und Gemüseanbau angewendet. Nach Angaben des BVL lag der Inlandsabsatz zu Beginn des Jahrtausends noch in der Mengenkategorie 250 - 1000 t, im Jahr 2012 nur noch bei 25 - 100 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 PSM nicht vor dem 15. April eines Kalenderjahres angewendet werden. Darüber hinaus darf keine Anwendung auf den Bodenarten reiner Sand, schwach schluffiger Sand und schwach toni-

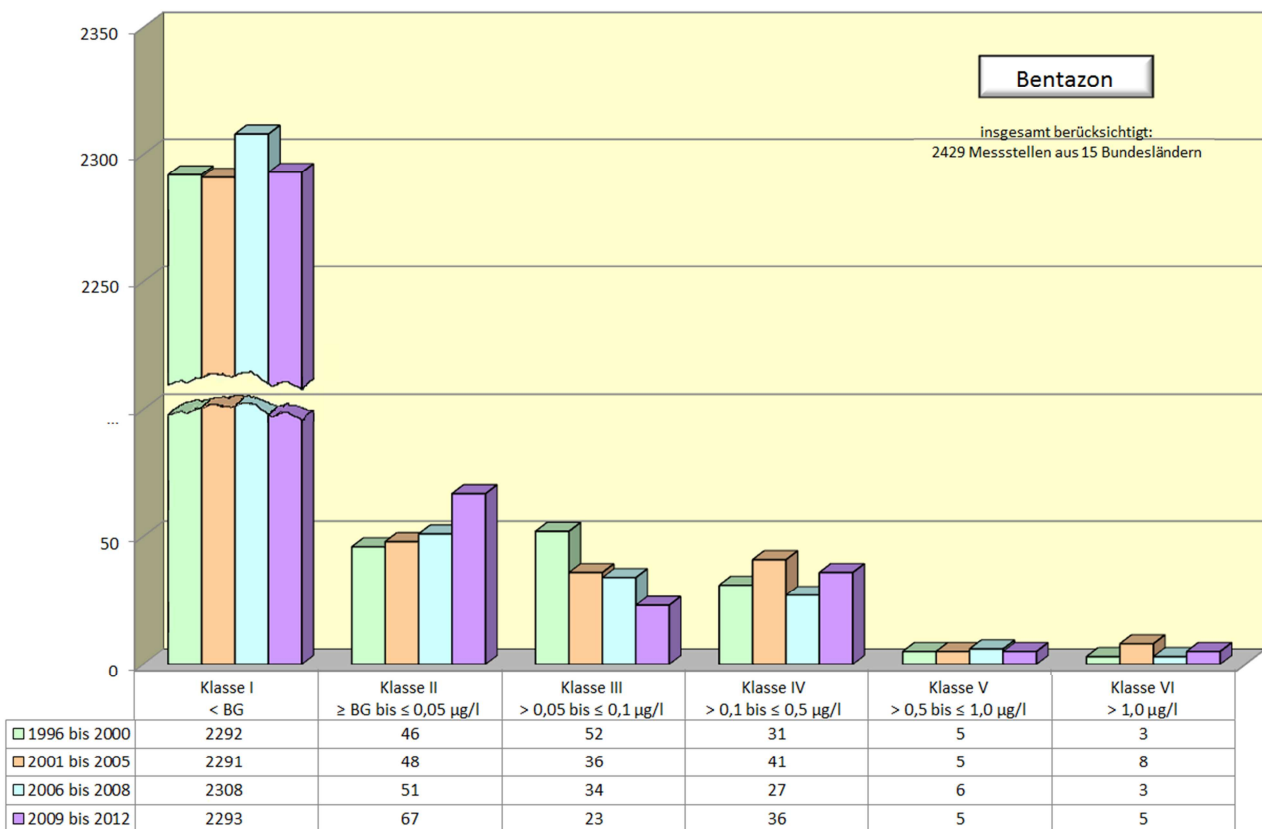


Abb. 7: Zeitliche Entwicklung der Häufigkeitsverteilung von Bentazon-Funden im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

ger 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 Oberflächengewässer und damit auch einen indirekten Eintrag aus dem Oberflächenwasser in das Grundwasser deutlich zu verringern, ist ein Mindestabstand von 5 m zu Gewässern einzuhalten. Eine direkte Verlagerung in das Grundwasser soll durch den vergleichsweise schnellen mikrobiellen Abbau des Wirkstoffs nahezu ausgeschlossen sein.

In Abbildung 7 ist die Entwicklung hinsichtlich Bentazon anhand der Messstellenanzahlen in den unterschiedlichen Konzentrationsklassen für die vier Berichtszeiträume von 1996 bis 2012 dargestellt. Die positiven Nachweise bewegen sich mit Ausnahme des Zeitraums 2006 bis 2008 auf einem konstanten Niveau. Insbesondere bei den Werten oberhalb von  $0,1 \mu\text{g/l}$  ist über die Jahre keine Tendenz festzustellen. Die rückläufigen Absatzmengen für Bentazon zeigen demnach bisher keinen Einfluss auf die Belastungssituation des

Grundwassers. Die im Vergleich zu anderen Wirkstoffen deutlich häufigeren positiven Funde für Bentazon machen deutlich, dass trotz des nachweislich guten Abbauverhaltens dieses Wirkstoffes auch ein schneller Transport in das Grundwasser stattfinden kann.

## 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, 2010)*

Das Herbizid Mecoprop (MCP) ist bezogen auf die Anzahl der Befunde  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  der achthäufigste im oberflächennahen Grundwasser nachgewiesene Wirkstoff im Zeitraum 2009 bis 2012. Betrachtet man nur die Wirkstoffe aus derzeit zugelassenen PSM, so liegt Mecoprop gleich hinter Bentazon auf dem zweiten Platz.

Nach Angaben des BVL lag der Inlandsabsatz für das Herbizid Mecoprop im Jahr 2012, genauso wie in den Vorjahren, in der Men-

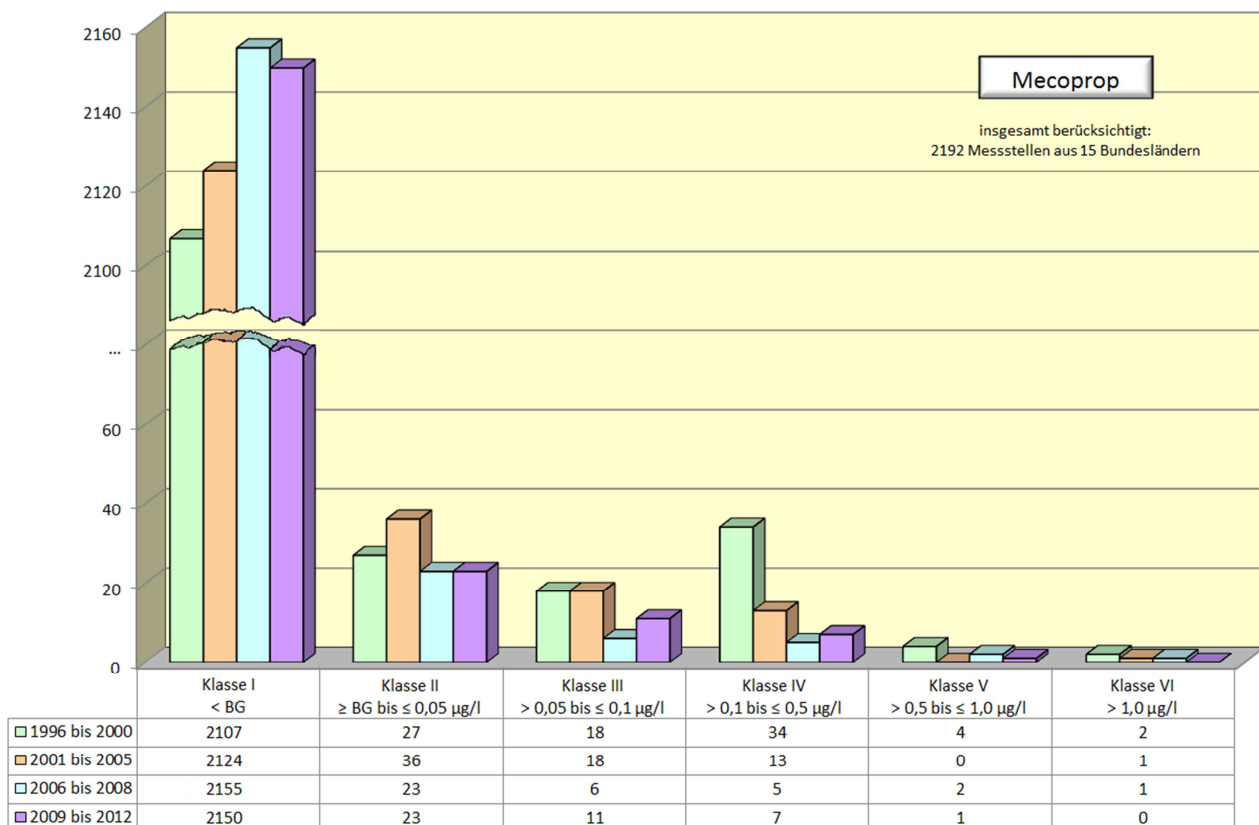


Abb. 8: Zeitliche Entwicklung der Häufigkeitsverteilung von Mecoprop-Funden im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

genklasse 100 – 250 t. In Deutschland sind aktuell mehrere 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 Ioxynil, 2,4-D, Dicamba oder MCPA zum Einsatz. Da nur ein Stereoisomer von Mecoprop die entsprechende herbizide Wirkung besitzt, wurden mecoprophaltige PSM 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 8 dargestellt. Die im letzten Bericht beschriebene leicht rückläufige Tendenz hinsichtlich der Messwertklassen  $\geq$  BG setzt sich im aktuellen

Zeitraum nicht fort. In den Klassen zwischen 0,05 und 0,5  $\mu\text{g/l}$  ist eine Zunahme der Messstellenanzahl im Vergleich zum vorherigen Zeitraum zu erkennen. Auch in der zusammenfassenden Betrachtung aller Klassen zeigt sich im aktuellen Berichtszeitraum hinsichtlich der Werte größer gleich der Bestimmungsgrenze eine leichte Zunahme der Messstellenzahlen im Vergleich zum Zeitraum von 2006 bis 2008. Im Vergleich zum ersten Betrachtungszeitraum (1996 bis 2000) ist in allen Zeitintervallen eine deutliche Abnahme hinsichtlich der Messstellenanzahl mit Werten  $\geq$  BG zu verzeichnen.

## 5.6 Isoproturon

*Zulassung Isoproturon: in BRD seit 1975 / in DDR vor 1980 (BVL, 2010)*

Hinsichtlich der Messstellenanzahl mit Befunden oberhalb des Schwellenwerts nimmt der Wirkstoff Isoproturon aktuell den 13. Platz ein. Bei Betrachtung der Wirkstoffe aus zugelassenen Pflanzenschutzmitteln liegt es hinter Bentazon und Mecoprop auf Rang 3.

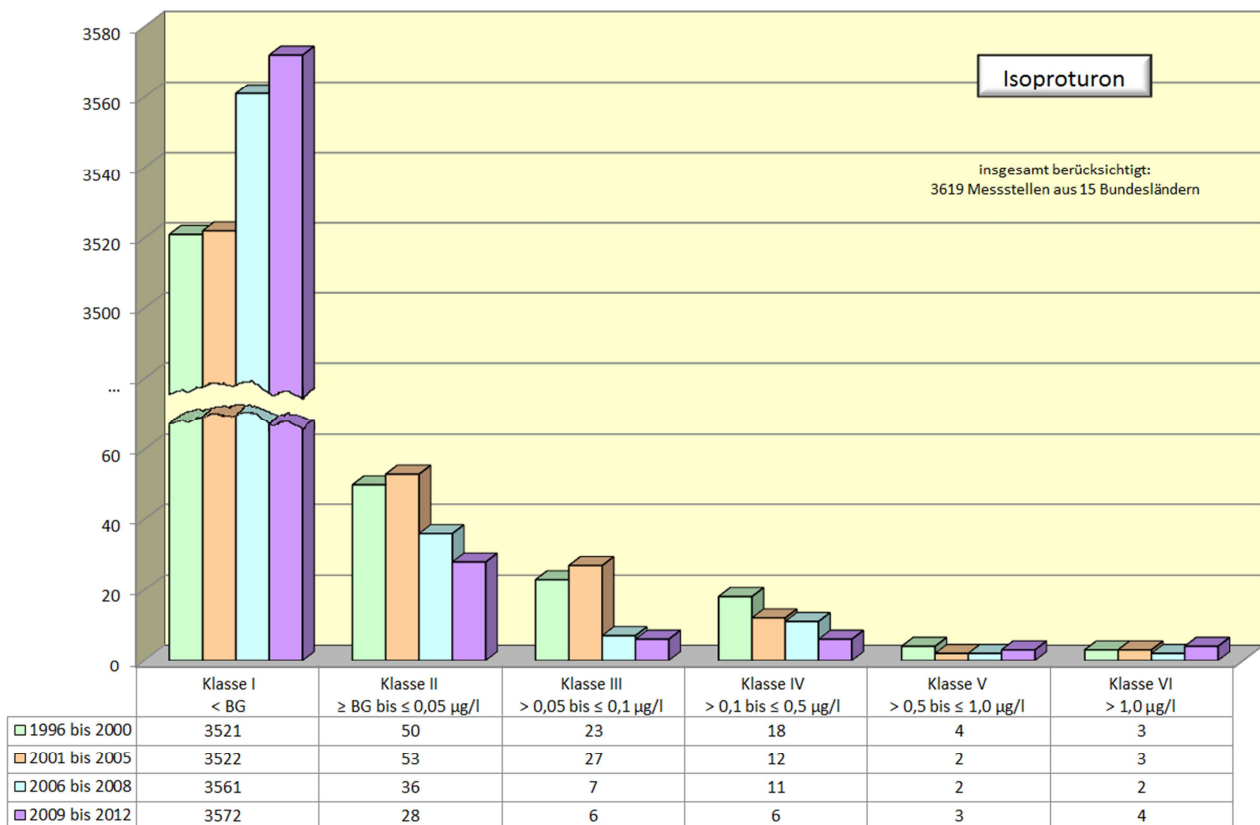


Abb. 9: Zeitliche Entwicklung der Häufigkeitsverteilung von Isoproturon-Funden im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

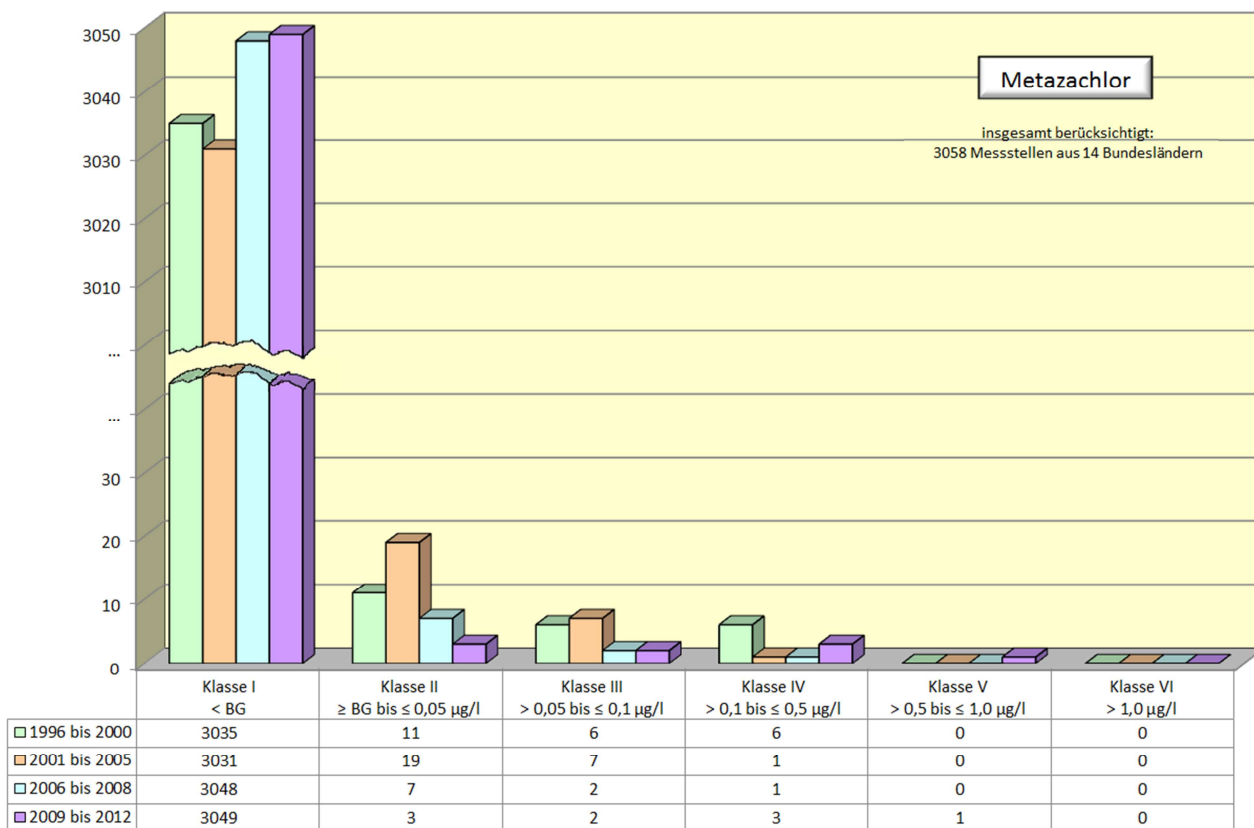


Abb. 10: Zeitliche Entwicklung der Häufigkeitsverteilung von Metazachlor-Funden im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

Die Inlandsabsatzmenge für das Herbizid Isoproturon liegt nach Angaben des BVL konstant in der Mengenkategorie „1000 bis 2500 t“. Isoproturon gehört damit zu den am häufigsten abgesetzten und damit wohl auch eingesetzten Wirkstoffen in Deutschland. Derzeit sind insgesamt zehn isoproturonhaltige PSM zugelassen, die vor allem im Getreideanbau als Herbizide eingesetzt werden. In einigen PSM-Produkten kommt Isoproturon in Kombination mit anderen Wirkstoffen, wie z.B. Bifenox und Diflufenican zum Einsatz.

Für Isoproturon besteht eine erhöhte Versickerungsneigung auf sorptionsschwachen Standorten. Daher gilt für einige isoproturonhaltige PSM die Anwendungsbestimmung „Keine Anwendung auf den Bodenarten reiner Sand, schwach schluffiger Sand und schwach toniger Sand mit einem  $C_{org}$ -Gehalt kleiner als 1%“.

Hinsichtlich der in Abbildung 9 dargestellten Belastungsentwicklung lässt sich über alle Messwertklassen  $\geq$  BG eine deutliche Abnahme ab dem Zeitraum 2001 bis 2005 er-

kennen. Für die Messwertklassen oberhalb des Schwellenwerts ist die Abnahme bereits ab dem ersten Betrachtungszeitraum zu beobachten, wobei sich die Anzahl der Messstellen mit hohen Konzentrationen von größer 0,5 µg/l über die vier Zeiträume eher konstant auf einem niedrigen Niveau bewegen.

## 5.7 Metazachlor und Metazachlorsulfonsäure

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

Der Wirkstoff Metazachlor nimmt in der Rangliste der am häufigsten in Konzentrationen oberhalb von 0,1 µg/l nachgewiesenen PSM-Substanzen den 14. Platz ein.

Der herbizide Wirkstoff ist aktuell Bestandteil von 11 PSM, die im Gemüseanbau, hauptsächlich jedoch im Rapsanbau zur Unkrautregulierung eingesetzt werden. Oftmals ist in den genannten PSM-Präparaten noch als weiterer Wirkstoff Quinmerac oder Dime-thenamid-P enthalten. Die Inlandsabsatz-

menge für Metazachlor liegt über die Jahre konstant zwischen 250 und 1000 t (BVL, 2013).

In Abbildung 10 ist die Belastungsentwicklung hinsichtlich Metazachlor für den Zeitraum von 1996 bis 2012 dargestellt. Analog zu Isoproturon zeigt sich ab dem Zeitraum 2001 bis 2005 eine kontinuierliche Abnahme der Messstellenanzahl bei den Messwertklassen  $\geq$  BG. Aus der geringen Anzahl von Messstellen mit Konzentrationen oberhalb des Schwellenwerts von 0,1  $\mu\text{g/l}$  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 nrM von Metazachlor werden deutlich weniger gefunden (Tab. 6). Metazachlorsulfonsäure wird an rund 21 % der Messstellen in Konzentrationen über 0,05  $\mu\text{g/l}$  nachgewiesen, Metazachlorsäure an etwa 12 %. Somit ist die Fundrate für die Metaboliten deutlich höher als für den Wirkstoff selbst. Die am stärksten vertretene Konzentrationsklasse ist 0,1 bis 1,0  $\mu\text{g/l}$ .

Konzentrationen über 10,0  $\mu\text{g/l}$  treten im Falle von BH 479-8 an fünf (0,15 %) bzw. bei BH 479-4 an zwei Messstellen (0,06 %) auf. Die größten Raps-Anbauflächen liegen in MV mit 263.100 ha, es folgen NI, SN und BB mit Flächen zwischen rund 132.000 und 139.000 ha (D-STATIS, 2013).

### 5.8 Terbutylazin

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

In der Rangliste der am häufigsten im Grundwasser in Konzentrationen  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  nachgewiesenen PSM-Wirkstoffen bzw. relevanten Metaboliten liegt Terbutylazin gleich hinter Isoproturon und Metazachlor auf Platz 15.

Terbutylazin gehört zur Wirkstoffgruppe 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

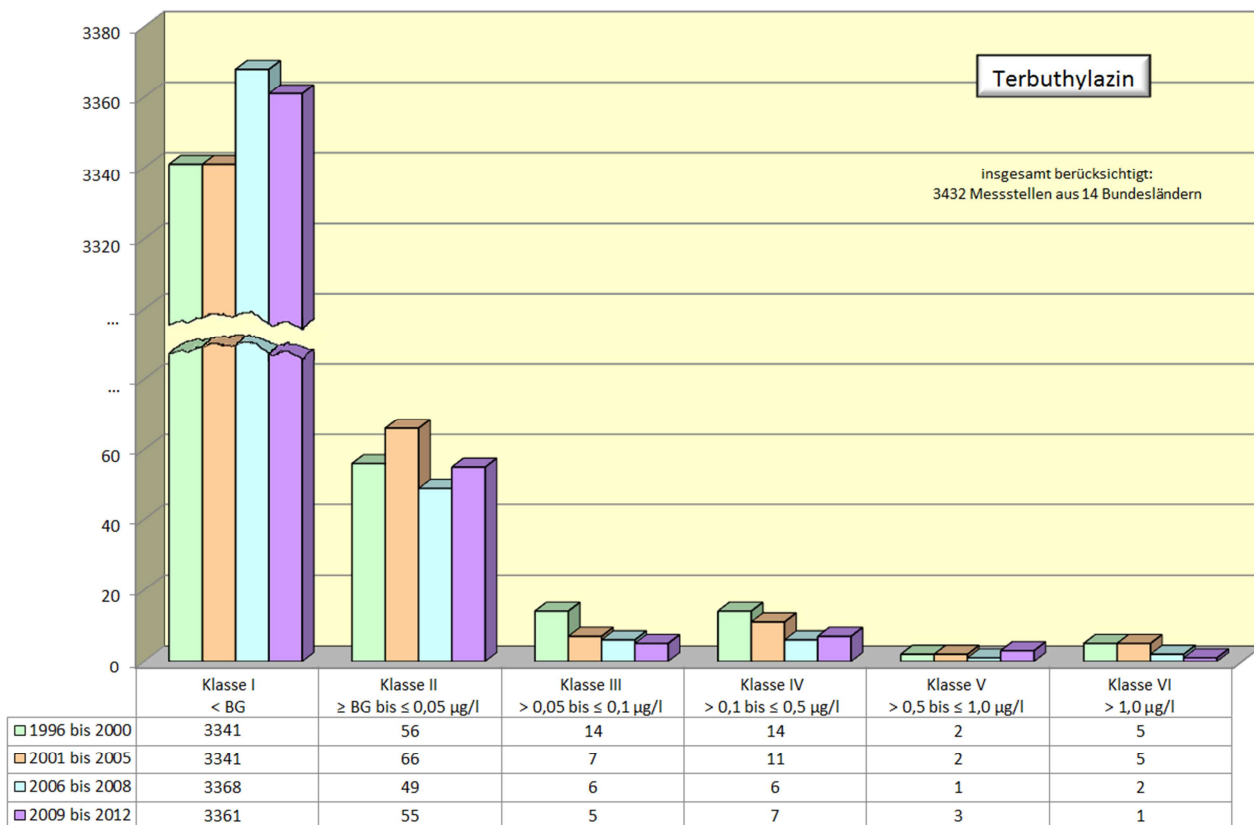


Abb. 11: Zeitliche Entwicklung der Häufigkeitsverteilung von Terbutylazin-Funden im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

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 Präparaten als Ersatzwirkstoff zur Unkrautbekämpfung im Maisanbau verwendet worden. Derzeit sind in Deutschland insgesamt 13 Präparate zugelassen, in denen Terbutylazin in Kombination mit anderen Wirkstoffen, wie S-Metolachlor und Bromoxynil, enthalten ist. Terbutylazinhaltige PSM werden vor allem im Maisanbau eingesetzt. Die Inlandsabsatzmenge liegt im Jahr 2012 in der Mengenkategorie „1000 - 2500 t“, was eine Zunahme im Vergleich zu den Vorjahren darstellt. Terbutylazin zählt damit zu den am meisten vertriebenen und eingesetzten Wirkstoffen in Deutschland. Vor dem Hintergrund des in einigen Regionen stark zunehmenden Maisanbaus (Biogas) ist diese Entwicklung nicht verwunderlich.

Hinsichtlich des Umweltverhaltens zeichnet sich Terbutylazin 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 terbutylazinhaltiger PSM darauf verwiesen, dass eine Anwendung in grundwassersensiblen Gebieten mit sehr durchlässigen bzw. sorptionsschwachen Böden (z.B. leichte Sandböden, Karstböden mit geringer Oberbodenaufgabe) nicht erfolgen sollte.

Aufgrund des erhöhten Versickerungsrisikos von Terbutylazin werden teilweise schon seit mehreren Jahren Maßnahmen ergriffen um den Einsatz terbutylazinhaltiger PSM einzuschränken:

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

Ferner besteht in Frankreich ein allgemeines Anwendungsverbot für terbutylazinhaltige PSM. In Österreich ist der Einsatz in Wasserschutz- und -schongebieten nicht zulässig.

Die Entwicklung der Belastung des Grundwassers mit Terbutylazin anhand der Verteilung der Messstellen auf Konzentrationsklassen über vier Betrachtungszeiträume ist in Abbildung 11 dargestellt. Hinsichtlich der Messstellen in den Messwertklassen  $\geq$  BG ist keine eindeutige Tendenz festzustellen. Lediglich bei den Konzentrationsklassen oberhalb des Schwellenwerts von  $0,1 \mu\text{g/l}$  ist in den ersten drei Zeiträumen eine leichte Abnahme zu erkennen. Dagegen nimmt die Anzahl der Messstellen mit Gehalten  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  im aktuellen Zeitraum 2009 bis 2012 wieder leicht zu. Inwieweit dies mit dem vermehrten Einsatz terbutylazinhaltiger PSM aufgrund der Zunahme des Maisanbaus zu tun hat, bleibt abzuwarten. Darüber hinaus zeigt Abbildung 11 einen im Vergleich zu anderen Wirkstoffen relativ hohen Anteil an Messstellen mit positiven Befunden unterhalb von  $0,1 \mu\text{g/l}$ , insbesondere in der Messwertklasse „ $\geq$  BG bis  $0,05 \mu\text{g/l}$ “. In einer Rangliste, die sich nach der Anzahl der positiven Befunde ausrichtet, wäre Terbutylazin deutlich weiter vorne platziert.

## 5.9 Chloridazon und Desphenylchloridazon

*Zulassung Chloridazon: in BRD seit 1971 / in DDR vor 1966 (BVL, 2010)*

Der Wirkstoff Chloridazon nimmt den sechzehnten Platz der am häufigsten in Konzentrationen oberhalb von  $0,1 \mu\text{g/l}$  nachgewiesenen PSM ein.

Das Herbizid Chloridazon ist bereits seit Beginn der 1970er Jahre Bestandteil von zugelassenen Pflanzenschutzmitteln. Chloridazonhaltige PSM werden hauptsächlich im Futter- und Zuckerrübenanbau, aber auch beim Anbau von Gemüse (Rote Beete, Mangold) eingesetzt. Die Absatzmengen im Inland liegen im Jahr 2012 zwischen 25 und 100 t.

Die Halbwertszeit von Chloridazon im Boden beträgt bei ausreichender Feuchtigkeit etwa 6 bis 8 Wochen. Der Wirkstoff Chloridazon wird nur vereinzelt im Grundwasser nachgewiesen (Abb. 12). Nur die Hälfte der Bundesländer konnte Daten von konsistenten Messstellen aus den vier Betrachtungszeiträumen zur Verfügung stellen. Daher ist eine Aussage zur Tendenz hinsichtlich der Grundwasserbelastung mit Chloridazon nicht möglich.

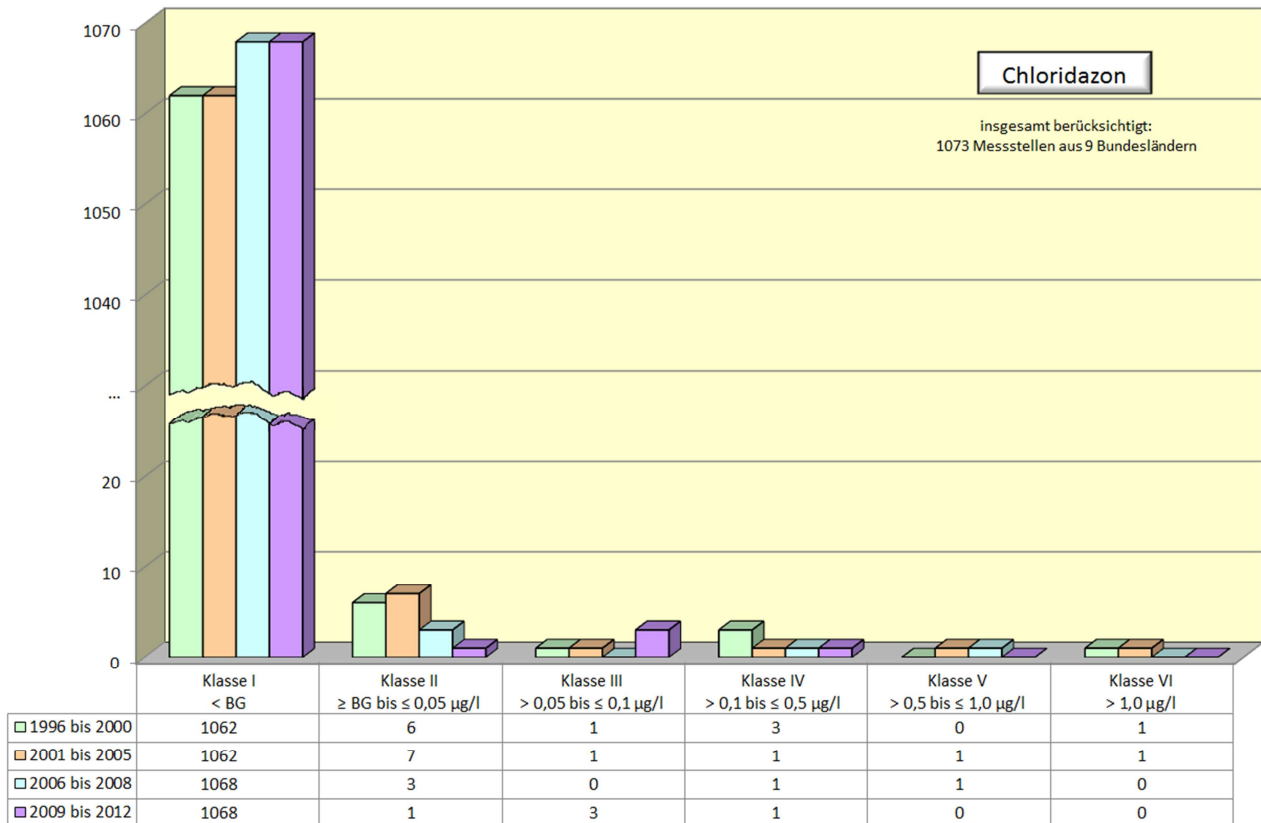


Abb. 12: Zeitliche Entwicklung der Häufigkeitsverteilung von Chloridazon-Funden im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

Im Gegensatz zum Wirkstoff selbst werden dessen Abbauprodukte deutlich häufiger im Grundwasser gefunden. Die 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 (Baden-Württemberg, Bayern und Nordrhein-Westfalen) mit den Zulassungsinhabern vereinbart, „aus Vorsorgegründen keine chloridazonhaltigen Produkte mehr auf Rübenanbauflächen in sensiblen und für die Trinkwassergewinnung bedeutenden Gebieten anzuwenden“ (LTZ, 2014 und ISIP, 2014).

Desphenylchloridazon ist der am häufigsten gemessene nrM. Zwischen den Ländern streut der Anteil der Positivbefunde bezogen auf eine Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/l recht stark zwischen 2,1 und 74 %. Auch wenn zu vermuten ist, dass die meisten Messstellen eher risikobasiert als flächenre-

präsentativ untersucht wurden, so ist doch in Ländern mit großen Rübenanbauflächen wie Niedersachsen (97.600 ha), Bayern (56.800 ha) und Nordrhein-Westfalen (51.300 ha) (D-STATIS, 2013) eine höhere Belastung zu beobachten.

## 5.10 Glyphosat und AMPA

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

Glyphosat ist ein nichtselektives, systemisches Totalherbizid. Mit einer Verkaufsmenge in Deutschland von rund 15.000 Tonnen im Jahr 2010 (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit - BVL) zählt es zu den am häufigsten verwendeten Herbiziden. Neben den Haupteinsatzbereichen Ackerbau, Obstbau, Haus- und Kleingartenbereich wird Glyphosat auch auf Gleisanlagen und öffentlichen Grünflächen angewendet. Auch zur Abreifebeschleunigung (Sikkation) wird Glyphosat in großem Umfang eingesetzt. Es wird gegen ein- und zweikeimblättriger Unkräuter



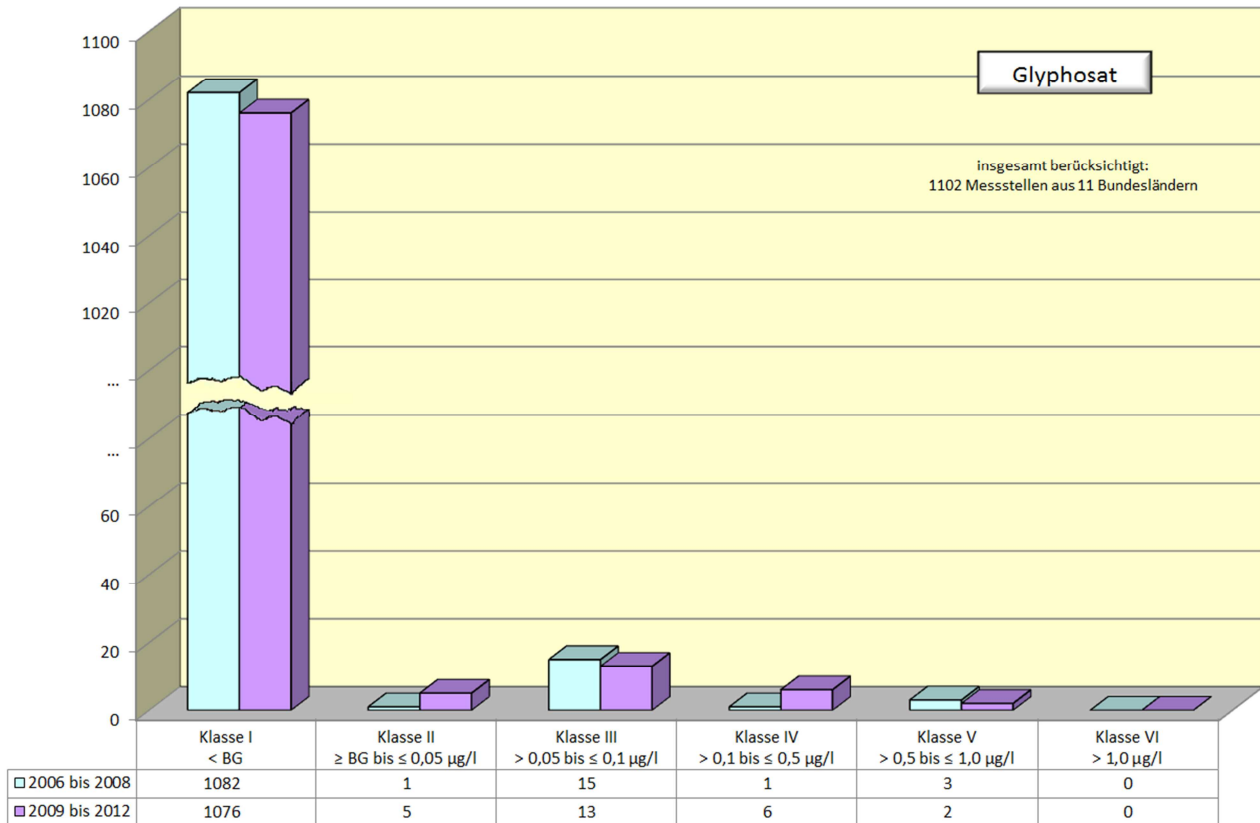


Abb. 13: Zeitliche Entwicklung der Häufigkeitsverteilung von Glyphosat-Funden im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

angewendet. Der Wirkstoff wird über das Blatt oder den Spross aufgenommen, nicht über die Wurzel. Durch Hemmung der notwendigen Enzyme wird die Synthese der lebenswichtigen aromatischen Aminosäuren verhindert und die Pflanze stirbt nach drei bis sieben Tagen ab. Im Rahmen der EU-Wirkstoffprüfung wurde Glyphosat in den letzten Jahren neu bewertet. Dies führte zu Begrenzungen des Wirkstoffaufwands und zu Präzisionierungen der zugelassenen Spätanwendungen im Getreide (BVL, 2014b).

Die zeitliche Entwicklung der Häufigkeitsverteilung von Glyphosat-Funden im oberflächennahen Grundwasser ist in Abbildung 13 dargestellt. Da Glyphosat erst in jüngster Zeit häufiger im Grundwasser untersucht wird, werden in Abbildung 13 nur zwei Zeiträume berücksichtigt. Aufgrund dieser kurzen Zeitspanne sowie der insgesamt geringen Anzahl an Messstellen mit positiven Befunden lässt sich bisher keine Aussage zur Tendenz treffen.

Im Boden wird Glyphosat zu AMPA (Aminomethylphosphonsäure) abgebaut. In Freilandversuchen in Mitteleuropa erfolgte dies

mit einer Halbwertszeit von fünf bis zwölf Tagen. AMPA ist als nrM eingestuft. Für AMPA wurde bisher kein GOW abgeleitet. 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.

Das Abbauprodukt AMPA entsteht aus Glyphosat, kann aber auch durch Hydrolyse aus Phosphonsäuren gebildet werden. Phosphonsäuren werden in Wasch- und Reinigungsmitteln sowie in Kühlkreisläufen, in Kesselspeisewässern sowie in industriellen und gewerblichen Reinigern eingesetzt. In Europa beträgt die jährliche Einsatzmenge an Phosphonsäuren insgesamt rund 12.000 t.

Bei Positivbefunden von AMPA ist daher immer kritisch zu prüfen, ob das betreffende Grundwasser auch industriellen Einflüssen ausgesetzt sein kann.

### 5.11 Tolyfluanid und DMS

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

Der fungizide Wirkstoff Tolyfluanid war seit 1977 zugelassen. Im Jahr 2006 wurde sein bis dato nicht bekannter Metabolit DMS (N,N-Dimethylsulfamid) identifiziert (TZW, 2007). Die Problematik bei DMS besteht darin, dass bei der Trinkwasseraufbereitung durch Ozonung DMS-haltiger Wässer das cancerogene N-Nitrosodimethylamin entsteht. Als Konsequenz ordnete das BVL zunächst bis Ende 2007 vorsorglich das Ruhen der Zulassung von Tolyfluanid für Freilandanwendungen an. DMS wurde im April 2008 als nrM eingestuft. Im Dezember 2008 erfolgte der endgültige Widerruf für die Freilandanwendung, lediglich in Gewächshäusern darf dieses Fungizid im Gemüse- und Zierpflanzenanbau eingesetzt werden. In der Zwischenzeit hatte auch die Europäische Kommission am 09.03.2010 entschieden, die Zulassungen für tolyfluanidhaltige Pflanzenschutzmittel bis zum 30. November 2010 mit einer Aufbrauchfrist bis zum 31.05.2011 zu widerrufen. Die frühere Zulassung umfasste die Anwendung in Weinreben, Obst, Beeren, Gemüse, Salate, Hopfen und Zierpflanzen. Dementsprechend findet man DMS hauptsächlich in den bekannten Wein- und Obstanbaugebieten. Größere Weinbaugebiete finden sich in RP (63.900 ha) und BW (24.500 ha), größere Obstanbauflächen liegen in BW (21.300 ha) und in NI (11.400 ha) (D-STATIS, 2013).

### 5.12 Metolachlor und Metolachlorsulfonsäure

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

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

Metolachlor wird als alleiniger Wirkstoff oder in Kombination mit Terbutylazin hauptsächlich als Mais-Herbizid eingesetzt. Die Substanz Metolachlor existiert in zwei Verbin-

dungsformen als S-Metolachlor und R-Metolachlor. Nur die S-Form hat herbizide Eigenschaften. 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 diese zwei isomeren Formen in der Routineanalytik nicht unterschieden, daher wird nachfolgend auch nur die Bezeichnung „Metolachlor“ verwendet.

Die Hauptmetaboliten sind Metolachlorsulfonsäure (CGA 380168 / CGA 354743) und Metolachlorsäure (CGA 51202 / CGA 351916), die auch jeweils in zwei isomeren Verbindungen auftreten, die in der Routineanalytik ebenfalls nicht unterschieden werden. Darüber hinaus wurden von einigen Ländern noch bis zu sechs weitere nrM genannt, die jedoch nach Fundhäufigkeit und Konzentration deutlich geringer vertreten waren. Metolachlorsulfonsäure tritt an 14 % der Messstellen in Konzentrationen über 0,05 µg/l auf, bei Metolachlorsäure sind es rund 8 %. Werte über 10,0 µg/l treten nur in wenigen Einzelfällen auf.

Die größten Maisanbauflächen liegen in Niedersachsen und Bayern, dort sind auch hohe Befundzahlen für die Metaboliten von Metolachlor zu beobachten. Da Mais günstige Eigenschaften als Energiepflanze hat, 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“).

## 6 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die Länderarbeitsgemeinschaft Wasser erstellt seit 1997 Berichte zur Belastung des Grundwassers durch Pflanzenschutzmittel. Die Berichte umfassen inzwischen den Zeitraum von 1990 bis 2012. Von 1990 bis 2008 konnte in jedem Berichtszeitraum festgestellt werden, dass sich die Belastung des Grundwassers durch Pflanzenschutzmittel kontinuierlich verringert. **Für den Zeitraum 2009 bis 2012 setzt sich diese positive Entwicklung nicht fort.** Der Anteil der Messstellen mit PSM-Gehalten von mehr als 0,1 µg/l stagniert bei 4,6 %. Gleichzeitig erhöht sich der Anteil der Messstellen, an denen überhaupt Pflanzenschutzmittel und deren relevante Metaboliten nachgewiesen werden (> BG = Bestimmungsgrenze) leicht von 17,4 % auf 19,1 %.

Noch immer ist die Hauptbelastung auf Wirkstoffe zurückzuführen, die teilweise seit mehr als 20 Jahren nicht mehr zugelassen sind. Für die nicht mehr zugelassenen Stoffe ist auch im Zeitraum 2009 bis 2012 eine Abnahme der Funde zu beobachten. Diese Abnahme wird aber inzwischen durch eine Zunahme der Funde zugelassener Wirkstoffe und deren relevanter Metaboliten kompensiert. Im Zeitraum 2006 bis 2008 waren nur 6 der 20 am häufigsten gefundenen Wirkstoffe in zugelassenen Mitteln enthalten. Im Zeitraum 2009 bis 2012 fanden sich bereits 9 zugelassene Wirkstoffe unter den 20 am häufigsten gefundenen Stoffen.

Diese Entwicklung korreliert mit der Entwicklung der PSM-Absatzmengen in Deutschland, die sich im Zeitraum von 2004 bis 2012 insgesamt deutlich erhöht haben. Dies trifft besonders auf die Herbizide zu, deren Verkaufsmengen von ca. 16.000 t (2004) auf ca. 20.000 t (2012) gestiegen sind.

Da sich die Einträge von Stoffen ins Grundwasser erst mit einer mehr oder weniger großen Zeitverzögerung an Grundwassermessstellen bemerkbar machen, muss die Entwicklung der Grundwasserbelastung in den nächsten Jahren aufmerksam verfolgt werden. Diesem Trend sollte schnellstmöglich entgegen gewirkt werden, in dem die Eintragsursachen der zugelassenen Wirkstoffe umfassend und zeitnah aufgeklärt und im Wieder-Zulassungsverfahren berücksichtigt werden müssen. Dies gilt insbesondere für die Wirkstoffe, die am häufigsten im Grundwasser nachgewiesen werden, wie z.B.

Bentazon, Mecoprop, Isoproturon, Metazachlor, Terbutylazin, Chloridazon, Glyphosat, 2,4-DP (Dichlorprop) und Lenacil, Stoffe, deren Fundhäufigkeit steigt oder Wirkstoffe, die in großem Umfang – z.B. beim Anbau von nachwachsenden Rohstoffen - eingesetzt werden. **Diesem Aspekt ist künftig verstärkt nachzugehen.**

Darüber hinaus sollte aber generell der Einsatz von PSM reduziert werden, da nur über die Verminderung des PSM-Eintrags eine nachhaltige Verminderung der Grundwasserbelastung erreicht werden kann. Hierfür ist es aber unbedingt erforderlich, die Beratung und Aufklärung der Landwirte im Hinblick auf die Reduzierung der PSM-Einträge in das Grundwasser deutlich zu verstärken. Wie die Erfahrung gezeigt hat, ist die Beratung und Fortbildung nur dann wirksam, wenn sie regelmäßig und in kurzen Abständen (2-3 Jahre) durchgeführt wird.

Im vorliegenden Bericht wird zum zweiten Mal ein Überblick über die Belastung des Grundwassers durch sogenannte „nicht relevante Metaboliten“ (nrM) gegeben. Die Datenbasis hat sich inzwischen erheblich erweitert. **An fast der Hälfte aller untersuchter Messstellen (44,6 %) werden inzwischen nicht relevante Metaboliten nachgewiesen.** An 32,2 % aller Messstellen liegt ihre Konzentration oberhalb von 0,1 µg/l und an insgesamt 10,5 % aller Messstellen wird die Konzentrationsschwelle von 1,0 µg/l überschritten. Für einige nrM liegen die Gehalte im Grundwasser sogar oberhalb der vom Umweltbundesamt und dem Bundesinstitut für Risikobewertung festgelegten Gesundheitlichen Orientierungswert (GOW).

Aufgrund der relativ großen Fundhäufigkeit sollten **Grundwasseruntersuchungen auf nrM auch in den nächsten Jahren weiter fortgesetzt werden.** Gezielt sollten „nicht relevante 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. Der Informationsaustausch zwischen Landwirtschaft und Wasserwirtschaft sollte in diesem Zusammenhang weiter verbessert werden. Eine

Möglichkeit hierfür bietet der zurzeit laufende „Nationale Aktionsplan Pflanzenschutzmittel“ (NAP). Die Landwirtschaftsverwaltung sollte der Wasserwirtschaft regelmäßig Information 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 ausrichten und den Zustand des Grundwassers besser beurteilen zu können.

Da inzwischen auch wiederholt nrM im Trinkwasser nachgewiesen wurden, erscheint es notwendig, auch für die nrM Schwellen- bzw. Grenzwerte festzulegen. **Die Länderarbeitsgemeinschaft Wasser hält es auf Grund der hohen Zahl an Funden von nrM im Grundwasser für erforderlich, bundesweit einen Schwellenwert von 1,0 µg/l für alle nrM festzusetzen.** Konsequenterweise müsste dieser Wert auch bei der Zulassung von PSM berücksichtigt werden.

## 7 Literatur

BUNDESAMT FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ UND LEBENSMITTELSICHERHEIT (BVL 2010): Berichte zu Pflanzenschutzmitteln 2009, Wirkstoffe in Pflanzenschutzmitteln, Zulassungshistorie und Regelungen der Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung. ISBN 978-3-0346-0028-0, Springer Basel AG, 2010.

<http://www.bvl.bund.de>, zuletzt aufgerufen am 31.1.2015

BUNDESAMT FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ UND LEBENSMITTELSICHERHEIT (BVL 2013): Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland – Ergebnisse der Meldungen gemäß § 64 Pflanzenschutzgesetz für das Jahr 2012 – 17 S.

<http://www.bvl.bund.de>, zuletzt aufgerufen am 31.1.2015

BUNDESAMT FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ UND LEBENSMITTELSICHERHEIT (BVL 2014a): Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland, Ergebnisse der Meldungen gemäß § 64 Pflanzenschutzgesetz für das Jahr 2013 – 17 S.

<http://www.bvl.bund.de>, zuletzt aufgerufen am 31.1.2015

BUNDESAMT FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ UND LEBENSMITTELSICHERHEIT (BVL 2014b): „Neue Anwendungsbestimmungen für Pflanzenschutzmittel mit dem Wirkstoff Glyphosat“, Fachmeldung des BVL

<http://www.bvl.bund.de>, zuletzt aufgerufen am 31.1.2015

D-STATIS (2013): Land- und Forstwirtschaft, Fischerei: Landwirtschaftliche Bodennutzung – Anbau auf dem Ackerland, Vorbericht, Statistisches Bundesamt, Fachserie 3 Reihe 3.1.2, 07/2013

EG (2000) - Europäische Gemeinschaften: Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften L 327.

EG (2006) / Europäische Gemeinschaften (2006): Richtlinie 2006/118/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 27. Dezember 2006 zum Schutz des Grundwassers vor Verschmutzung und Verschlechterung. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften L 372.

EG (2009) - Europäische Gemeinschaften: Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 des europäischen Parlaments und des Rates vom

21.10.2009 über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln und zur Aufhebung der Richtlinien 79/117/EWG und 91/414/EWG des Rates. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften L 309.

EG (2011) - Europäische Gemeinschaften: 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, Amtsblatt der Europäischen Union L 153.

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

GRWV (2010): Verordnung zum Schutz des Grundwassers (Grundwasserverordnung - GrwV) vom 09.November 2010, BGBl. I S. 1513

HAMER, K. UND FREUNDENBERGER, U. (2011): „Pflanzenschutzrechtlich nicht relevante Metaboliten im Grundwasser“, Wasser und Abfall 9 (2011) S.42-45

HOFMANN, R. (2000): Quantitative Bestimmung gebundener Atrazinrückstände im Boden und Abschätzung der Grundwassergefährdung, Herbert Utz Verlag

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, NICOLAI DAVID (2009): Aging of <sup>14</sup>C-labeled Atrazine Residues in Soil: Location, Characterization and Biological Accessibility, Forschungszentrum Jülich

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

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

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

LFL (2014) – Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft: Vorsorgender Gewässerschutz - Terbutylazin-Verzichtsprogramm Jura-Karst in Bayern  
*<http://www.lfl.bayern.de>, zuletzt aufgerufen am 31.1.2015*

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

SCHALVO (1990): Verordnung des Umweltministeriums über Schutzbestimmungen und die Gewährung von Ausgleichsleistungen in Wasser- und Quellenschutzgebieten (Schutzgebiets- und Ausgleichs-Verordnung - SchALVO) vom 27. November 1987 mit der Änderung vom 22. März 1990, GBl. 1999, S. 166

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

SELG, M. ET AL. (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 2005

TZW (2007) - DVGW-TECHNOLOGIEZENTRUM WASSER: Neuer Fungizid-Metabolit: N,N-Dimethylsulfamid - Ein Problemstoff mit zwei Gesichtern" – TZW-Newsletter 22  
*<http://www.tzw.de>, zuletzt aufgerufen am 31.1.2015*

UBA (2003) - UMWELTBUNDESAMT: „Bewertung der Anwesenheit teil- oder nicht bewertbarer Stoffe im Trinkwasser aus gesundheitlicher Sicht“, Bundesgesundheitsbl-Gesundheitsforsch-Gesundheitsschutz 2003 - 46: 249-251  
*<http://www.umweltbundesamt.de>, zuletzt aufgerufen am 31.1.2015*

UBA (2008) - UMWELTBUNDESAMT: „Trinkwasserhygienische Empfehlung stoffrechtlich „nicht relevanter“ Metaboliten von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln im Trinkwasser“, Bundesgesundheitsbl-Gesundheitsforsch-Gesundheitsschutz 2008 - 51: 797-801  
*<http://www.umweltbundesamt.de>, zuletzt aufgerufen am 31.1.2015*

UBA, BFR (2012) – UMWELTBUNDESAMT UND BUNDESINSTITUT FÜR RISIKOFORSCHUNG: „Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) für nicht relevante Metaboliten (nrM) von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln (PSM)“, Stand 31.01.2012  
*<http://www.umweltbundesamt.de>, zuletzt aufgerufen am 31.1.2015*

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

<b>Anhang A: Nichtrelevante Metaboliten</b>				
<b>Wirkstoff</b>	<b>Wirkbereich</b>	<b>(Haupt-) Kulturen</b>	<b>Metabolit<sup>1</sup></b> <b>Fettschrift:</b> in Lysimeterstudien > 10,0 µg/l <b>Normalschrift:</b> in Lysimeterstudien 1,0...10,0 µg/l <b>Kursivschrift:</b> aus Modellrechnungen > 5,0 µg/l	<b>GOW<sup>2</sup></b>
Azoxystrobin	Fungizid	Raps, Gemüse, Zierpflanzen	▪ R234886 / ICIA 5504_021	1
Benalaxyl-M	Fungizid	Kartoffel, Reben	▪ M1 ▪ M2 ▪ F4 ▪ F8	3 3 - -
Carfentrazon-ethyl			▪ M2 ▪ M3	- -
Chloridazon	Herbizid	Rüben	▪ <b>Desphenylchloridazon (Metabolit B)</b> ▪ Methyl-Desphenylchloridazon (Metabolit B1)	3 3
Chlorthalonil	Fungizid	Weizen, Kartoffeln, Gerste, Spargel	▪ <b>R 417888 / Vis-01 / M12 (Chlorthalonil-Sulfonsäure)</b> ▪ R 471811 / M4 ▪ R 419492 / M8 ▪ R 418503 / M13 ▪ R 611965 / M5 ▪ M7 ▪ R 613636 (SDS 19221) ▪ M9 (R611968; SDS47525) ▪ M10 (MW280) ▪ M11 (VIS-01-Isomer) ▪ M3 (R419492+18) ▪ M2 (R12)	3 3 3 3 3 - - - - - -
Diclobenil Fluopicolide	Fungizid Fungizid	Kartoffel, Gemüse	▪ 2,6-Dichlorbenzamid „BAM“	3
Dimethachlor	Herbizid	Raps	▪ <b>CGA 50266 (Dimethachlorsäure)</b> ▪ <b>CGA 354742 (Dimethachlor-Sulfonsäure)</b> ▪ SYN 528702 ▪ CGA 373464 ▪ CGA 369873 ▪ SYN 530561	3 3 1 1 1 1
Dimethenamid-P / Dimethenamid	Herbizid	Mais, Rüben, Gemüse, Zierpflanzen	▪ M27 ▪ M23 ▪ M31	1 1 -
Dimoxystrobin	Fungizid	Getreide, Raps	▪ 505M08 / BF 505-7 ▪ 505M09 / BF 505-8 (Isomer von 505M08)	- -
Flufenacet	Herbizid	Getreide, Mais, Gemüse, Erdbeere, Ziergehölze	▪ M2 / FOE (Flufenacetsulfonsäure) ▪ M1 / FOE (Flufenacetsäure)	1
Flurtamone	Herbizid	Getreide	▪ TFA (Trifluoressigsäure) ▪ TFMBA (Trifluormethylbenzoesäure)	1 -
Glyphosat	Herbizid	universell	▪ AMPA (Aminomethylphosphonsäure)	-
Metalaxyl-M	Fungizid	Kartoffeln, Tabak, Mais, Raps, Gemüse, Hopfen, Weinbau	▪ CGA 62826 / NOA 409045 ▪ CGA 108906	1 1
Metazachlor	Herbizid	Raps, Gemüse, Zierpflanzen	▪ <b>BH 479-4 (Metazachlorsäure)</b> ▪ <b>BH 479-8 (Metazachlor-Sulfonsäure)</b> ▪ BH 479-9 ▪ BH 479-11 ▪ BH 479-12	1 3 3 1 1
Pethoxamid	Herbizid	Mais	▪ MET-42	1

<b>Anhang A: Nichtrelevante Metaboliten</b>				
<b>Wirkstoff</b>	<b>Wirkbereich</b>	<b>(Haupt-) Kulturen</b>	<b>Metabolit<sup>1</sup></b> <b>Fettschrift:</b> in Lysimeterstudien > 10,0 µg/l <b>Normalschrift:</b> in Lysimeterstudien 1,0...10,0 µg/l <b>Kursivschrift:</b> aus Modellrechnungen > 5,0 µg/l	<b>GOW<sup>2</sup></b>
Picoxystrobin	Fungizid	Getreide	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ M3</li> <li>▪ M8</li> </ul>	- 3
Quinmerac	Herbizid	Raps, Rübe	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ BH 518-2</li> <li>▪ BH 518-5</li> </ul>	1 3
S-Metolachlor	Herbizid	Mais	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <b>CGA 51202 /CGA 351916 (S-Metolachlorsäure)</b></li> <li>▪ <b>CGA 380168/CGA 354743 (S-Metolachlor-Sulfonsäure)</b></li> <li>▪ CGA 368208</li> <li>▪ CGA 357704</li> <li>▪ CGA 50720</li> <li>▪ CGA 50267</li> <li>▪ CGA 37735</li> <li>▪ NOA 413173</li> </ul>	3 3 1 1 1 1 - 1
Terbuthylazin	Herbizid	Mais	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ GS16984</li> <li>▪ SYN 545666</li> <li>▪ CGA 324007</li> </ul>	- - -
Thiacloprid	Insektizid	Acker-, Gemüse-, Obstbau, Zierpfl.	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ M30 / YRC 2894 sulfonic acid / Na-Salz WAK 6999 Ja752-D G9 (Natrium-Sulfonat)</li> <li>▪ M34 / YRC 2894 (Sulfonsäureamid)</li> <li>▪ Z5 / YRC 2894 (Thiadiazine)</li> </ul>	1 - -
Tolyfluanid	Fungizid	Obst, Reben, Hopfen	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <b>DMS (N,N-Dimethylsulfamid)</b></li> </ul>	1
Topramezone	Herbizid	Mais	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ N3 / M670H05</li> </ul>	-
Trifloxystrobin	Fungizid	Getreide, Rüben, Reben, Obst, Zierpflanzen	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ NOA 413161</li> <li>▪ NOA 413163</li> <li>▪ CGA 321113</li> <li>▪ CGA 373466</li> </ul>	1 1 1 -
Tritosulfuron	Herbizid	Mais, Getreide	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ BH 635-4 / 635M01</li> <li>▪ BH 635-2 (635M02)</li> <li>▪ BH 635-3 (635M03)</li> </ul>	1 - -

<sup>1</sup> Übersicht nicht relevanter Grundwassermetaboliten von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen, Stand: 25. November 2010, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Az.: AP 70-21-07 Tü/KC/Pu, ergänzt um aktuelle Mitteilungen aus SH und BY

<sup>2</sup> Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) für nicht relevante Metaboliten (nrM) von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln (PSM), Fortschreibungsstand 31.01.2012, herausgegeben von Umweltbundesamt (UBA) und Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), <http://www.umweltbundesamt.de>, zuletzt aufgerufen am 31.1.2015



**Anhang B: Nicht relevante Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser ohne Befund:  
Länderübersicht und Gesamtergebnis für Deutschland für den Zeitraum 2009-2012**

nicht relevanter Metabolit	Anzahl BL	Anzahl der Messstellen neuester Wert an der Messstelle						
		insgesamt	<BG	>= 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
Metabolit 505M08 von Dimoxystrobin	2	451	451	0	0	0	0	0
Metabolit 505M09 von Dimoxystrobin	2	451	451	0	0	0	0	0
Metabolit BH 479-11 von Metazachlor	2	451	451	0	0	0	0	0
Metabolit BH 635-4 / 635M01 (TBSA) (Tritosulfuron-desamid)	3	510	510	0	0	0	0	0
Metabolit CGA 102935 von Dimethachlor	2	358	358	0	0	0	0	0
Metabolit CGA 321113 von Trifloxystrobin	2	238	238	0	0	0	0	0
Metabolit CGA 373464 von Dimethachlor	3	667	667	0	0	0	0	0
Metabolit CGA 50267 von S-Metolachlor	3	558	558	0	0	0	0	0
Metabolit CGA 50720 von S-Metolachlor	3	558	558	0	0	0	0	0
Metabolit F4 von Benalaxyl-M	2	376	376	0	0	0	0	0
Metabolit F8 von Benalaxyl-M	2	376	376	0	0	0	0	0
Metabolit M1 von Benalaxyl-M	1	312	312	0	0	0	0	0
Metabolit M2 von Benalaxyl-M	1	312	312	0	0	0	0	0
Metabolit M3 (R 403814) von Picoxystrobin	2	376	376	0	0	0	0	0
Metabolit M32 von Dimethenamid-P und Dimethenamid	1	217	217	0	0	0	0	0
Metabolit MET-42 von Pethoxamid	2	290	290	0	0	0	0	0
Metabolit N3 (M 670H05) von Topramezone	2	447	447	0	0	0	0	0
Metabolit R419492 / M8 von Chlorthalonil	1	113	113	0	0	0	0	0
Metabolit R611965 / M5 von Chlorthalonil	3	512	512	0	0	0	0	0
Metabolit SYN 528702 von Dimethachlor	2	358	358	0	0	0	0	0
Metabolit SYN 530561 von Dimethachlor	3	668	668	0	0	0	0	0
Trifluoressigsäure (TFAA): Flurtamon-Metabolit	1	60	60	0	0	0	0	0