

**Bericht zur
Grundwasserbeschaffenheit**

Pflanzenschutzmittel

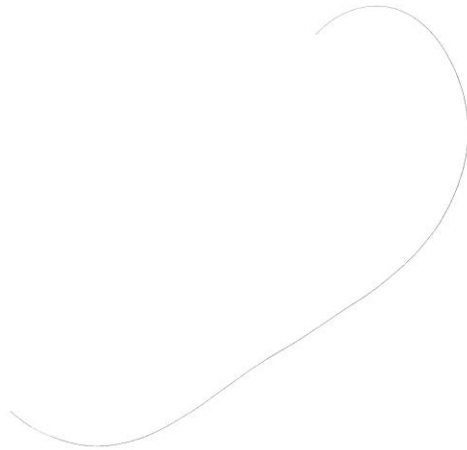


Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit

– Pflanzenschutzmittel –

Herausgeber: Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)
Bearbeiter: LAWA-Unterausschuss „Pflanzenschutzmittel im Grundwasser“

21. Februar 2003



Herausgegeben von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)
Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz
des Landes Nordrhein-Westfalen
Schwannstraße 3
40476 Düsseldorf

E-Mail: lawa@munlv.nrw.de

© Düsseldorf 2004

Nachdruck und Vervielfältigung, auch auszugsweise, 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 84 84; Fax: 030/661 78 28
E-Mail: kbvinfo@kulturbuch-verlag.de

Der Preis beträgt 10,75 € zzgl. Porto und Verpackung.

ISBN: 3-88961-247-4

Mitglieder des LAWA-Unterausschusses „Pflanzenschutzmittel im Grundwasser“

Dipl.-Ing. Eike Barthel
Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt

Dr. Georg Berthold
Hessische Landesanstalt für Umwelt und Geologie

Dr. Jürgen Domroese (Obmann)
Freie und Hansestadt Hamburg, Behörde für Umwelt und Gesundheit

Dr. Ulrich Hauschild
Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie

Dr. Karl Kolb
Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft

Dipl.-Chem. Rosemarie Lankau
Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie

Dipl.-Geol. Peter Neumann
Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen

Dr. Roland Nieß
Niedersächsisches Landesamt für Ökologie

Dr. Rüdiger Wolter
Umweltbundesamt

Dipl.-Geol. Wolfgang Wolters
Landesamt für Natur und Umwelt des Landes Schleswig-Holstein

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einführung	6
2. Datengrundlage und Auswertemethoden	6
3. Pflanzenschutzmittel im Grundwasser – Die Gesamtsituation	7
4. Wirkstoffbezogene Auswertung	9
5. Tendenzen für die Belastung des Grundwassers mit ausgewählten PSM- Einzelsubstanzen	12
5.1. Methodik.....	12
5.2. Tendenz für Atrazin	13
5.3. Tendenz für Desethylatrazin.....	15
5.4. Tendenz für Diuron.....	16
5.5. Tendenz für Bentazon	17
6. Schlussfolgerungen	18
7. Literatur.....	19

1. Einführung

Mit Inkrafttreten der Europäischen Wasser-Rahmenrichtlinie 2000/60/EG am 22. 12. 2000 sind die Verhinderung einer Verschlechterung des Zustands aller Grundwasserkörper und die Erreichung eines guten Zustands des Grundwassers als Umweltziel in den Mitgliedsstaaten der Europäischen Union definiert. Die Mitgliedsstaaten werden verpflichtet, die erforderlichen Maßnahmen durchzuführen, um signifikante und anhaltende Trends einer Steigerung der Konzentration von Schadstoffen aufgrund der Auswirkungen menschlicher Tätigkeiten umzukehren und so die Verschmutzung des Grundwassers schrittweise zu reduzieren.

Für die Parametergruppe Pflanzenschutzmittel geben die Richtlinien 91/414/EG und 98/83/EG Grenzwerte für das Grund- bzw. Trinkwasser von 0,1 µg/l für die Einzelsubstanz und 0,5 µg/l für Pflanzenschutzmittel insgesamt vor.

Die Länderarbeitsgemeinschaft Wasser hat erstmalig 1997 mit ihrem „Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit - Pflanzenschutzmittel“ (LAWA, 1997) einen umfassenden Überblick über die Belastung des Grundwassers mit Pflanzenschutzmitteln (PSM) in Deutschland für den Berichtszeitraum 1990 bis 1995 vorgelegt. Der vorliegende Bericht schließt an diesen Bericht an und beschreibt die Belastungssituation in Bezug auf PSM für den anschließenden Zeitraum 1996 bis 2000. Methodisch wurden sowohl die wirkstoffunabhängige Beschreibung der Gesamtsituation als auch die wirkstoffbezogene Auswertung so angelegt, dass direkte Vergleiche mit den Ergebnissen aus dem ersten Bericht über PSM im Grundwasser möglich sind.

Darüber hinaus werden in diesem Bericht mit Blick auf die Erfordernisse der Wasserrahmenrichtlinie auch Tendenzen in Bezug auf die Belastung des Grundwassers mit vier ausgewählten, häufig im Grundwasser nachgewiesenen PSM-Wirkstoffen bzw. -Metaboliten vorgestellt.

2. Datengrundlage und Auswertemethoden

Daten zu Pflanzenschutzmitteln im Grundwasser werden in der Bundesrepublik vor allem

von den Ländern und von Wasserversorgungsunternehmen erhoben und auf verschiedenen Datenbanken gespeichert. Zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit der PSM-Untersuchungsergebnisse wurden nahezu ausnahmslos Analysendaten aus dem ersten Grundwasserstockwerk mit Messstellenfiltertiefen bis maximal 40 m unter Gelände (oberflächennahes Grundwasser) berücksichtigt. Es wurden alle verfügbaren Daten aus den Messnetzen der Behörden, aber auch von Wasserversorgungsunternehmen und privaten Förderern, die dieser Bedingung entsprechen, in die Auswertung einbezogen.

Analysenergebnisse zu PSM-Belastungen des Grundwassers können aus vier verschiedenen Arten von Messstellen stammen:

- Grundwassermessstellen,
- Förderbrunnen von Wasserversorgungsunternehmen (Rohwasser) oder von Betriebswasserversorgungen,
- Einzelwasserversorgungsanlagen (Hausbrunnen) und
- Quellen

Diese Messstellen lassen sich verschiedenen Typen bzw. Messnetzen zuordnen:

- Basismessstellen (Grundmessnetze) mit weitgehend unbeeinflusster Grundwasserbeschaffenheit,
- Trendmessstellen mit diffuser Belastung und
- Emittenten- oder Belastungsmessstellen, die potenzielle oder nachgewiesene Belastungen anzeigen.

Die so erhobenen Daten wurden von den Ländern messstellenbezogen ausgewertet. Bei einer messstellenbezogenen Auswertung wird jede Messstelle unabhängig von der Anzahl der im Berichtszeitraum entnommenen Grundwasserproben nur einmal bei Häufigkeitsanalysen berücksichtigt. Nach der messstellenbezogenen Auswertung in den einzelnen Ländern wurden deren Ergebnisse jeweils zu bundesweiten Übersichten zusammengefasst.

Bei der Bewertung der bundesweiten Übersichten ist zu beachten, dass der Anteil der einzelnen Länder am Gesamtuntersuchungsumfang zu Pflanzenschutzmitteln im Grundwasser unterschiedlich ist. So liegen allein 73 % aller Messstellen mit PSM-Untersuchun-

gen im Berichtszeitraum 1996 bis 2000 in den vier Ländern Hessen, Bayern, Baden-Württemberg und Nordrhein-Westfalen, die zusammen einen Flächenanteil von 45 % an der Gesamtfläche der Bundesrepublik Deutschland haben. Diese vier Länder dominieren deshalb die verschiedenen, nachfolgend vorgestellten Auswertungen für Deutschland.

3. Pflanzenschutzmittel im Grundwasser – Die Gesamtsituation

Mit der Darstellung der Gesamtsituation wird die Belastung des oberflächennahen Grundwassers mit Pflanzenschutzmitteln unabhängig von den PSM-Wirkstoffen und deren Metaboliten beschrieben. An den Messstellen mit PSM-Untersuchungen können die Beprobungsintensität im Berichtszeitraum und das untersuchte Wirkungsspektrum erheblich variieren. Für die Einschätzung der Gesamtsituation wurde an jeder Messstelle nur eine, und zwar die im Zeitraum 1996 bis 2000 zuletzt entnommene Grundwasserprobe berücksichtigt. Eine Messstelle wird dann als belastet eingestuft, wenn mindestens ein PSM-Wirkstoff oder -Metabolit (PSM-Einzelsubstanz) in dieser Probe nachgewiesen wurde. Wurden mehrere PSM-Einzelsubstanzen gefunden, dann ist die höchste Einzelsubstanz-Konzentration für die Einordnung der Messstelle in eine Konzentrationsklasse maßgebend. In diesem Zusammenhang ist es unerheblich, wie viele oder welche PSM-Einzelsubstanzen im Grundwasser auftraten.

Nach diesem Verfahren wird jede Messstelle in eine der vier nachfolgend genannten Konzentrationsklassen eingeordnet:

- Klasse 1: nicht nachgewiesen
- Klasse 2: nachgewiesen bis $\leq 0,1 \mu\text{g/l}$
- Klasse 3: $> 0,1 \mu\text{g/l}$ bis $\leq 1,0 \mu\text{g/l}$
- Klasse 4: $> 1,0 \mu\text{g/l}$

Bei PSM-Untersuchungen werden überwiegend Messwerte ausgewiesen, die unterhalb

bzw. am unteren Ende des Messbereichs liegen. In der Regel werden bei den Laborberichten von PSM-Analysen nur die jeweiligen Bestimmungsgrenzen (BG) in Verbindung mit der Angabe „< BG“ aufgeführt. Die Bestimmungsgrenze ist diejenige Konzentration, von der ab eine Messung quantitativ gelingt. Die Nachweisgrenze (NG), die kleiner als die Bestimmungsgrenze ist, ist die Entscheidungsgrenze für das Vorhandensein eines Stoffes. Die Nachweis- und die Bestimmungsgrenze hängen vom angewandten Analysenverfahren und der Probenvorbereitung ab.

Laborberichtsangaben „< BG“ wurden hier in die Konzentrationsklasse 1 eingeordnet. Nur wenn in Ausnahmefällen zusätzlich vom Labor ein eindeutiger Hinweis auf einen Nachweis (Messergebnis $> \text{NG}$; aber $< \text{BG}$) hinzugefügt wurde, erfolgte die Zuordnung zur Klasse 2.

Bedeutsam ist auch der Entwicklungsstand der Analysenverfahren. Heute können Konzentrationen bestimmt werden, die bei länger zurückliegenden Messungen noch unterhalb der Nachweis- oder Bestimmungsgrenze lagen. Deshalb ist die Grenze zwischen den Konzentrationsklassen „nicht nachgewiesen“ und „nachgewiesen bis $\leq 0,1 \mu\text{g/l}$ (Einzelsubstanz)“ nicht trennscharf.

Für die Bewertung der Gesamtsituation im Berichtszeitraum 1996 bis 2000 konnten 13.259 Messstellen im oberflächennahen Grundwasser herangezogen werden. Das Ergebnis zeigt Tabelle 1.

Bei 9.592 Messstellen (72,4 %) wurden keine PSM-Wirkstoffe oder -Metabolite nachgewiesen. Die Untersuchungen an 2.521 Messstellen (19,0 %) ergaben einen Nachweis von mindestens einer PSM-Einzelsubstanz, deren Konzentration jedoch den Grenzwert der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) von $0,1 \mu\text{g/l}$ nicht überschritt. Eine Konzentration zwischen $0,1$ und $1,0 \mu\text{g/l}$ für mindestens eine PSM-Einzelsubstanz trat bei 1.049 Messstellen (7,9 %) auf. Bei 97 Messstellen (0,7 %) wurde sogar eine Konzentration von mehr als $1,0 \mu\text{g/l}$ für eine PSM-Einzelsubstanz im Grundwasser festgestellt.

Pflanzenschutzmittelbefunde im oberflächennahen Grundwasser					
Land	Anzahl der Messstellen höchster Einzelsubstanz-Messwert der letzten Probe				
	insgesamt untersucht	nicht nachgewie- sen	nachgewie- sen ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 bis ≤ 1,0 µg/l	> 1,0 µg/l
Baden-Württemberg	2548	1504	775	253	16
Bayern	2887	1726	828	330	3
Berlin	119	118	1	0	0
Brandenburg	164	141	10	12	1
Bremen	58	46	0	8	4
Hamburg	255	190	24	25	16
Hessen	3054	2659	276	110	9
Mecklenburg-Vorpommern	735	605	68	52	10
Niedersachsen	601	440	148	13	0
Nordrhein-Westfalen	1242	1008	108	122	4
Rheinland-Pfalz	563	388	116	52	7
Saarland	125	87	8	18	12
Sachsen	389	283	83	18	5
Sachsen-Anhalt	87	53	30	4	0
Schleswig-Holstein	327	261	30	26	10
Thüringen	105	83	16	6	0
Deutschland	13259	9592	2521	1049	97

Tab. 1: Pflanzenschutzmittelbefunde im oberflächennahen Grundwasser - Länderübersicht und Gesamtergebnis für Deutschland für den Zeitraum 1996 bis 2000

In der Abbildung 1 sind die Häufigkeitsverteilungen der PSM-Befunde in den oberflächennah verfilterten Messstellen Deutschlands in den Zeiträumen 1990 bis 1995 (LAWA, 1997) und 1996 bis 2000 grafisch dargestellt.

Die bundesweiten Ergebnisse sind jeweils durch Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse der einzelnen Länder entstanden. Dabei muss beachtet werden, dass jedes Land Messnetze nach seinen spezifischen Bedingungen unterhält. Außerdem sind die in den beiden Berichtszeiträumen in die Auswertung einbezogenen Messstellen nicht vollständig identisch (z. B. können ältere Grundwassermessstellen durch Neubohrungen ersetzt worden sein). Aufgrund der hohen Anzahl der ausgewerteten Messstellen werden die darge-

stellten Häufigkeitsverteilungen jedoch als bundesweit repräsentativ betrachtet und miteinander verglichen.

Dieser Vergleich zeigt, dass die Gesamtsituation in den letzten Jahren nahezu unverändert geblieben ist. Es sind nur geringfügige Veränderungen in der Belegung der verschiedenen Klassen erkennbar. Die relative Häufigkeit der Messstellen mit hohen PSM-Gehalten ist etwas zurückgegangen. Gleichzeitig ist dafür der Anteil der Messstellen ohne PSM-Nachweis bzw. mit geringen PSM-Gehalten im Berichtszeitraum 1996 bis 2000 höher als im Zeitraum 1990 bis 1995. Diese Veränderungen sind aber zu gering, um daraus auf eine signifikante Verminderung der Grundwasserbelastung durch Pflanzenschutzmittel schließen zu kön-

nen. Sie geben allenfalls erste Hinweise darauf, dass die zahlreichen Aktivitäten der Länder zur Überwachung des Grundwassers, zur Beratung der PSM-Anwender und die Ver-

schärfungen in der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln Wirkung zeigen und mittel- bis langfristig zu einer Reduzierung der Grundwasserbelastung führen können.

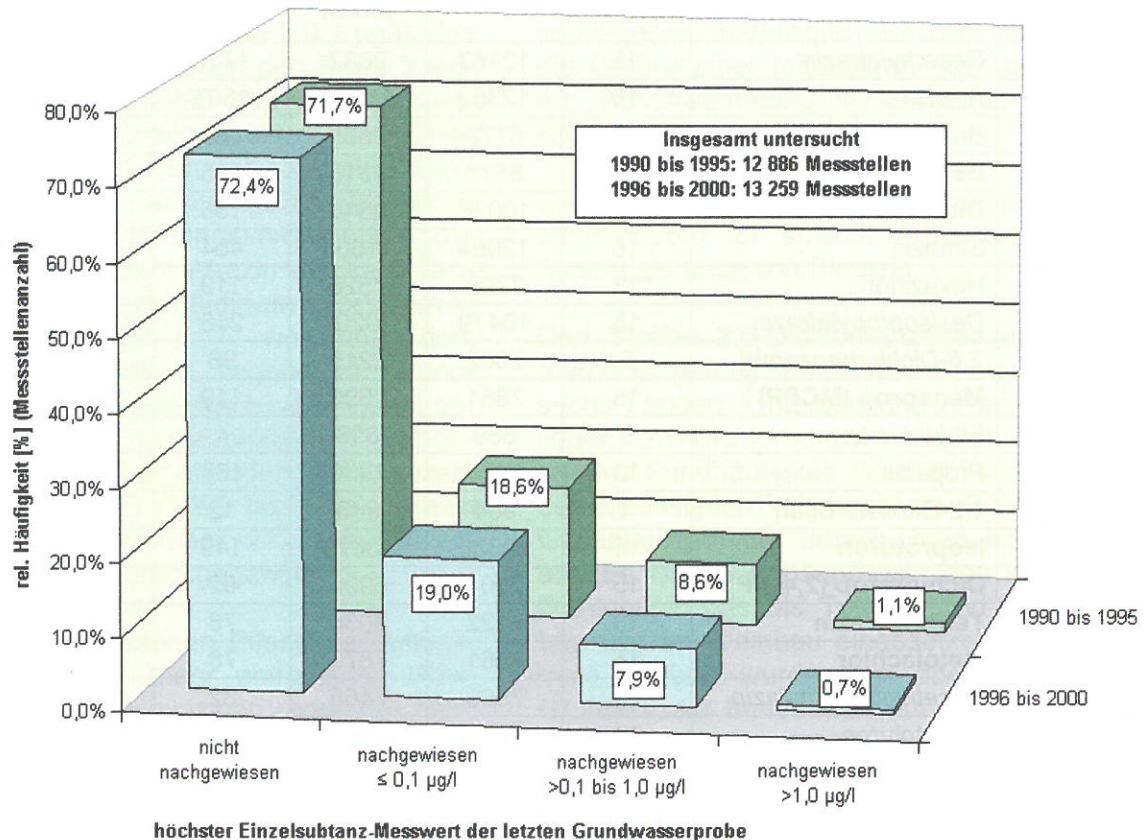


Abb. 1: Häufigkeitsverteilung der PSM-Befunde in oberflächennah verfilterten Messstellen im Grundwasser Deutschlands in den Berichtszeiträumen 1990 bis 1995 und 1996 bis 2000

4. Wirkstoffbezogene Auswertung

Die wirkstoffbezogene Auswertung fasst die Untersuchungsergebnisse aus den Ländern für jede PSM-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. Die Konzentrationsklassen entsprechen dabei denen im Kapitel 3.

Nach Angaben der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft (BBA; Seit dem 01.11.2002 hat das neu errichtete Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) die Zuständigkeit für die Zulassung von PSM übernommen) waren im Januar 2001 1.041 Pflanzenschutzmittel-Präparate mit 264 Wirkstoffen zugelassen. Bei den PSM-Untersuchungen der Länder wird jedoch nicht nur auf Wirkstoffe in aktuell zugelassenen Pflanzenschutzmitteln und auf deren Metabolite untersucht, sondern auch auf grundwasserrelevante PSM-Wirkstoffe aus Pflanzenschutzmitteln mit ausgelaufener Zulassung sowie die dazugehörigen Metabolite. Insgesamt lagen für den Berichtszeitraum 1996 bis 2000 Untersuchungsergebnisse für 257 verschiedene Einzelsubstanzen vor.

Häufig nachgewiesene PSM-Wirkstoffe und -Metabolite								
Rang 1996- 2000	Rang 1990- 1995	Wirkstoff/Metabolit	Anzahl der untersuchen- den Bundes- länder	Anzahl der Messstellen letzter Messwert an der Messstelle				
				insgesamt untersucht	nicht nachge- wiesen	nachgewiesen		
						≤ 0,1 µg/l	> 0,1 bis ≤ 1,0 µg/l	> 1,0 µg/l
1	1	<i>Desethylatrazin</i>	15	12167	9882	1715	557	13
2	2	Atrazin	16	12353	10472	1609	262	10
3	3	Bromacil	13	8176	7855	144	151	26
4	9	Bentazon	15	8578	8313	195	61	9
5	6	Diuron	16	10078	9845	166	50	17
6	4	Simazin	16	12084	11563	454	62	5
7	5	Hexazinon	13	7702	7526	119	51	6
8	8	<i>Desisopropylatrazin</i>	15	10479	10207	216	51	5
9	-- ²⁾	<i>2,6-Dichlorbenzamid</i>	5	2362	2215	98	46	3
10	10	Mecoprop (MCP) ³⁾	15	7851	7690	119	37	5
11	-- ²⁾	Ethidimuron	6	689	658	4	10	17
12	7	Propazin	13	8173	7980	168	21	4
13	-- ²⁾	1,2-Dichlorpropan ¹⁾	4	984	948	12	16	8
14	12	Isoproturon	16	10838	10675	145	18	0
15	17	Dichlorprop (2,4-DP) ³⁾	15	7101	6998	92	10	1
16	15	Terbuthylazin	13	8122	8035	78	9	0
17	13	Metolachlor	15	7961	7875	78	7	1
18	18	<i>Desethylterbuthylazin</i>	12	7505	7465	32	7	1
19	16	Chlortoluron	14	6116	6039	71	5	1
20	-- ²⁾	Metazachlor	13	11098	11009	83	6	0

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

²⁾ Diese Einzelsubstanz wurde im Berichtszeitraum 1990 bis 1995 an sechs oder weniger Messstellen in einer Konzentration > 0,1 µg/l bestimmt und zählte damit nicht zu den 20 am häufigsten nachgewiesenen PSM-Wirkstoffen bzw. -Metaboliten

³⁾ Als Wirkstoffe in Pflanzenschutzmitteln sind Mecoprop-P bzw. Dichlorprop-P zugelassen

Tab. 2: Häufig nachgewiesene PSM-Wirkstoffe und -Metabolite im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands (Rangfolge nach Anzahl der Messstellen mit Befund > 0,1 µg/l; 1996 bis 2000)

Die Tabelle 2 zeigt eine Zusammenstellung der am häufigsten gefundenen PSM-Wirkstoffe und -Metabolite. Für die Rangfolge war die Anzahl der Messstellen, in denen der Grenzwert der TrinkwV von 0,1 µg/l überschritten wurde, maßgebend.

In der Tabelle 2 sind die Wirkstoffe, die Bestandteil zurzeit zugelassener Pflanzenschutzmittel sind, **fett** gekennzeichnet. Nicht gekennzeichnete Wirkstoffe sind dagegen in zugelassenen Pflanzenschutzmitteln nicht enthalten. Für sie gelten - bis auf Chlortoluron - auch vollständige Anwendungsverbote oder Anwen-

dungsbeschränkungen gemäß Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung. Bei den *kur-siv* gedruckten Einzelsubstanzen handelt es sich um Metabolite (Abbauprodukte) von PSM-Wirkstoffen. Die Metabolite selbst kommen nicht als Pflanzenschutzmittel zum Einsatz.

Es ist festzustellen, dass die am häufigsten im Grundwasser nachgewiesenen PSM-Einzelsubstanzen auch in der Mehrzahl der Länder untersucht werden. Ausnahmen bilden 2,6-Dichlorbenzamid, Ethidimuron und 1,2-Dichlorpropan, für die in weniger als der Hälfte der Länder Untersuchungsergebnisse vorliegen.

Aus Tabelle 2 wird ersichtlich, dass Atrazin nach wie vor der am häufigsten gefundene PSM-Wirkstoff ist. Er steht sowohl im Berichtszeitraum 1990 bis 1995 als auch im Berichtszeitraum 1996 bis 2000 auf Rang 2 und folgt damit unmittelbar seinem Abbauprodukt Desethylatrazin. Mit 272 Messstellen mit Befunden $> 0,1 \mu\text{g/l}$ führt Atrazin deutlich vor Bromacil (177 Messstellen mit Befunden $> 0,1 \mu\text{g/l}$), das in beiden Berichtszeiträumen den Rang 3 einnimmt. Obwohl seit 1990 atrazin- bzw. bromacilhaltige Pflanzenschutzmittel über keine Zulassung mehr verfügen und für beide Wirkstoffe vollständige Anwendungsverbote gemäß Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung bestehen, werden sowohl Atrazin als auch Bromacil auch heute noch häufig und vor allem in Konzentrationen, die z. T. weit über dem Grenzwert der TrinkwV liegen, im Grundwasser gefunden. Allerdings ist die Anzahl der Messstellen mit Befunden größer $0,1 \mu\text{g/l}$ gegenüber dem vorhergehenden Berichtszeitraum 1990 bis 1995 (1990 bis 1995: Atrazin 519 Messstellen, Bromacil 217 Messstellen; vgl. LAWA, 1997) zurückgegangen.

Auch die in zugelassenen Pflanzenschutzmitteln ebenfalls nicht mehr enthaltenen Wirkstoffe Simazin und Hexazinon rangieren nach wie vor auf vorderen Rängen. Eine Abnahme der Anzahl der Messstellen mit Befunden größer $0,1 \mu\text{g/l}$ ist nur bei Simazin festzustellen (1990 bis 1995: 104 Messstellen; 1996 bis 2000: 67 Messstellen).

Bedenklich ist die Zunahme der Anzahl der Messstellen mit Befunden größer $0,1 \mu\text{g/l}$ bei Bentazon (1990 bis 1995: 43 Messstellen; 1996 bis 2000: 70 Messstellen) und bei Mecoprop (1990 bis 1995: 22 Messstellen; 1996 bis 2000: 42 Messstellen). Bentazon ist deshalb sogar von Rang 9 im Berichtszeitraum 1990 bis 1995 auf die vierte Position in der aktuellen Rangliste vorgerückt. Auf Grund der erheblichen Zunahme der Anzahl der Messstellen mit auffälligen Befunden erscheint für die beiden genannten Wirkstoffe eine Fundaufklärung angeraten, da bentazon- und mecoprophaltige Pflanzenschutzmittel derzeit über eine Zulassung verfügen. Von den Zulassungsbehörden wurden inzwischen entsprechende Untersuchungen veranlasst.

Auch bei Diuron hat die Anzahl der Messstellen mit Positivbefunden größer $0,1 \mu\text{g/l}$ leicht zugenommen (1990 bis 1995: 57 Messstellen; 1996 bis 2000: 67 Messstellen). Damit ist die-

ser Wirkstoff im Vergleich der beiden Berichtszeiträume um einen Rangplatz vorge-rückt. Für Diuron ist seit 1997 nach Anlage 3 Abschnitt A der Verordnung über Anwendungsverbote für Pflanzenschutzmittel vom 10.11.1992 (Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung) die Anwendung auf Gleisanlagen sowie auf versiegelten Flächen und auf nicht versiegelten, befestigten Flächen, von denen die Gefahr einer mittelbaren oder unmittelbaren Abschwemmung in Gewässer oder die Kanalisation besteht, verboten.

Der Metabolit Desisopropylatrazin (auch Desethylsimazin) ist sowohl Abbauprodukt von Atrazin als auch von Simazin.

Den Stoffen 2,6-Dichlorbenzamid und Ethidimuron ist gemeinsam, dass nur aus fünf bzw. sechs Ländern Untersuchungsergebnisse vorliegen. 2,6-Dichlorbenzamid weist eine hohe relative Fundhäufigkeit (Verhältnis der Anzahl der Messstellen mit positiven Befunden zur Gesamtanzahl der untersuchten Messstellen) auf. Es ist ein Abbauprodukt des Wirkstoffes Dichlobenil, das als Totalherbizid im Gartenbau und im Weinbau eingesetzt wird. Dichlobenil selbst wurde im oberflächennahen Grundwasser bundesweit nur an einer Messstelle in einer Konzentration $> 0,1 \mu\text{g/l}$ gefunden. Schon seit 1991 besteht für diesen Wirkstoff ein Anwendungsverbot in Wasserschutzgebieten und auch die Anwendung in bestimmten Pflanzenkulturen ist nicht mehr zugelassen. In Baden-Württemberg findet man das Abbauprodukt 2,6-Dichlorbenzamid mittlerweile an jeder fünfzehnten Messstelle. 2,6-Dichlorbenzamid zeigt in diesem Land nach Desethylatrazin die zweithäufigsten Grenzwertüberschreitungen. Um eine wissenschaftlichen Neubewertung des Abbauproduktes 2,6-Dichlorbenzamid vornehmen zu können, hat das BVL ein Ruhen der Zulassung für dichlobenilhaltige Pflanzenschutzmittel bis zum 31.12.2004 ausgesprochen und eine Fundaufklärung sowie die intensive Beprobung betroffener Messstellen angeordnet.

Auch bei Ethidimuron ist die hohe Messstellenanzahl mit Befunden oberhalb des Grenzwertes der TrinkwV im Verhältnis zur geringen Anzahl an untersuchten Messstellen auffällig. Nach Angaben des BVL ist seit 1990 kein ethidimuronhaltiges Pflanzenschutzmittel mehr zugelassen. Stark erhöhte Ethidimuron-Konzentrationen wurden nahezu ausschließlich im Bereich von Gleisanlagen gefunden. Neben

Diuron und Bromacil ist damit auch Ethidimuron ein Wirkstoff, der im Grundwasser typischerweise im Umfeld von Gleisanlagen auftritt.

Auf Grund dieser Ergebnisse sollte in den Ländern geprüft werden, ob das PSM-Untersuchungsprogramm regional um die PSM-Einzelsubstanzen 2,6-Dichlorbenzamid (Gebiete mit nachgewiesenem Einsatz von Dichlobenil) und Ethidimuron (insbesondere Messstellen im Umfeld von Gleisanlagen) zu erweitern ist.

Besonderes Augenmerk erfordert auch der Wirkstoff Terbutylazin. Terbutylazin ist als Nachfolgeprodukt von Atrazin derzeit im Maisanbau zugelassen. Die Stoffeigenschaften von Terbutylazin sind denen des Atrazins sehr ähnlich, weshalb sich die Funde im Grundwasser mehren.

Von den zwanzig am häufigsten im oberflächennahen Grundwasser nachgewiesenen PSM-Einzelsubstanzen sind zurzeit acht Wirkstoffe Bestandteil von in Deutschland zugelassenen Pflanzenschutzmitteln. Für die Wirkstoffe Bentazon, Diuron, Mecoprop, Isoproturon, Terbutylazin und Metolachlor wurden bereits in der Vergangenheit bzw. werden zurzeit Fundaufklärungen und teilweise weitere zusätzliche Untersuchungen durch die BBA bzw. seit dem 01.11.2002 durch das BVL durchgeführt.

Die Ergebnisse der messstellenbezogenen Auswertung unterstreichen die Notwendigkeit, auch in Zukunft das Grundwasser auf Pflanzenschutzmittel zu überwachen.

5. Tendenzen für die Belastung des Grundwassers mit ausgewählten PSM-Einzelsubstanzen

5.1. Methodik

Neben dem Aufzeigen der aktuellen Belastungssituation ist vor allem die zeitliche Entwicklung in den letzten Jahren von besonderem Interesse. Anhand solcher Tendenzabschätzungen kann bei günstigen Vorausset-

zungen erkannt werden, ob ergriffene Maßnahmen, z. B. hinsichtlich des Einsatzes von Pflanzenschutzmitteln, sich auch auf die Grundwasserbeschaffenheit auswirken.

Die Erfassung von zeitlichen Veränderungen in der Belastung des Grundwassers durch Pflanzenschutzmittel stellt besondere Anforderungen an die Datengrundlage. Ein zu betrachtender Gesamtzeitraum wurde zunächst in gleich lange Zeitintervalle unterteilt. Erster Grundsatz ist hierbei, dass in diesen gewählten Zeitintervallen immer die gleichen Messstellen vertreten sind, d.h. dass für jede Messstelle in jedem der Zeitintervalle mindestens ein Messwert vorliegt. Nur so sind konsistente Datensätze für belastbare Aussagen zu erhalten. Die bundesweite Belastung des oberflächennahen Grundwassers mit einem Wirkstoff bzw. Metabolit in einem Zeitintervall wird durch die Häufigkeitsverteilung der messstellenbezogen ausgewerteten Einzelsubstanzbefunde beschrieben.

Die Festlegung der Zeitintervalle hat einen entscheidenden Einfluss auf die Zahl der auswertbaren Messstellen. Allgemein gilt:

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

Für den vorliegenden Bericht wurde die Länge der Zeitintervalle auf drei Jahre festgesetzt, da nicht jede Messstelle jährlich auf PSM untersucht wird. Anderenfalls hätten viele Messergebnisse einzelner Länder unberücksichtigt bleiben müssen.

Anders als im Kapitel 4 wurde für die Tendenzbetrachtung festgelegt, dass jeweils der höchste Messwert für die Einzelsubstanz innerhalb eines Zeitintervalls als maßgebend für

die Klassenzuordnung herangezogen wird. Diesem Vorgehen liegt die Annahme zugrunde, dass mittel- und langfristige Belastungsentwicklungen am Besten an der Veränderung von Höchstwerten abzulesen sein sollten.

Im Unterschied zu den Kapiteln 3 und 4 erfolgte bei dieser Auswertung eine Aufteilung in sechs statt vier Konzentrationsklassen für die Häufigkeitsverteilung. Mit einer solchen Klassenverengung können Tendenzen besser sichtbar gemacht werden.

Eine größere Datenbasis zu Pflanzenschutzmittelrückständen im Grundwasser liegt etwa seit den frühen neunziger Jahren vor. Die Einführung des Grenzwertes von 0,1 µg/l für die PSM-Einzelsubstanz in die Trinkwasserverordnung vom Dezember 1990 und wiederholte Funde verschiedener PSM führten zu einer verstärkten Überwachung des Grundwassers auf diese Stoffgruppe.

Für die in diesem Bericht vorgestellten Tendenzbetrachtungen wurden wegen ihrer Bedeutung die vier Einzelsubstanzen Atrazin, Desethylatrazin, Diuron und Bentazon ausgewählt.

Die Überwachungstätigkeiten konzentrierten sich in der Anfangszeit vor allem auf die Gruppe der Triazine, so dass für **Atrazin** und dessen Hauptabbauprodukt **Desethylatrazin** bereits seit 1992 und früher eine fundierte Datenbasis bundesweit vorliegt. Auch heute noch nimmt der Wirkstoff Atrazin, in Verbindung mit seinem Hauptabbauprodukt Desethylatrazin, eine Spitzenstellung unter den PSM hinsichtlich der Fundhäufigkeit und der Überschreitung des Trinkwassergrenzwertes im Grundwasser ein (siehe auch Tab. 2). Atrazin wurde bis zu seinem vollständigen Anwendungsverbot im Jahre 1991 intensiv in der Landwirtschaft und als Totalherbizid auf Nichtkulturland, vor allem auf Gleisanlagen, eingesetzt. Die Gründe lagen in der Intensivierung des Maisanbaus sowie in dem günstigen Preis und dem guten Wirkungsspektrum der Atrazinpräparate. Wegen der bundesweit hinreichend guten Datenbasis wurde bei diesen beiden Verbindungen ein Gesamtzeitraum von neun Jahren gewählt und in drei Zeitintervalle (1992 bis 1994, 1995 bis 1997 und 1998 bis 2000) unterteilt.

Die zeitliche Entwicklung der Atrazin-Rückstände im oberflächennahen Grundwasser ist von besonderem Interesse, weil trotz des seit

1991 bestehenden Anwendungsverbotes Atrazin und Desethylatrazin noch immer eine Spitzenstellung sowohl bei der messstellenbezogenen Fundhäufigkeit als auch bei den Grenzwertüberschreitungen einnehmen.

Für weitere Tendenzbetrachtungen wurden die in Tabelle 2 auf den Rängen 4 und 5 liegenden Wirkstoffe **Bentazon** und **Diuron** ausgewählt. Da für diese beiden Wirkstoffe für das Bundesgebiet keine ausreichenden Datenmengen über einen Gesamtzeitraum von 1992 bis 2000 vorliegen, wurde die Auswertung auf die beiden Zeitintervalle 1995 bis 1997 und 1998 bis 2000 beschränkt.

Der Wirkstoff Diuron wurde überwiegend zur Unkrautfreihaltung auf Gleisanlagen sowie in gewerblichen Bereichen eingesetzt. Seit 1997 besteht allerdings ein Anwendungsverbot auf Gleisanlagen. Die aktuelle Zulassung für diuronhaltige Pflanzenschutzmittel beschränkt sich auf die Unkrautbekämpfung auf Nichtkulturland sowie im Obst- und Weinbau. In der Vergangenheit sind auch im Haus- und Hobbygärtnerbereich PSM mit dem Wirkstoff Diuron zum Einsatz gekommen, wobei allerdings diuronhaltige Mittel seit einigen Jahren im Haus- und Kleingartenbereich nicht mehr zugelassen sind.

Der Wirkstoff Bentazon gehört heute zu den häufig eingesetzten und weit verbreiteten PSM-Wirkstoffen, vorzugsweise in der Landwirtschaft. Innerhalb der Wirkstoffgruppe der N-Heterocyclen nimmt der Wirkstoff Bentazon eine Vorrangstellung ein und gewinnt immer mehr an Bedeutung.

5.2. Tendenz für Atrazin

Im Herbst 1990 endete für Handelsprodukte mit dem Wirkstoff Atrazin die Zulassung. Die Entwicklung der Rückstände dieses Wirkstoffes in den Grund- und Rohwasservorkommen ist daher von besonderem Interesse. Eine Tendenz bei der PSM-Belastung im Grundwasser müsste für Atrazin am ehesten feststellbar sein. Atrazin wurde großflächig und in großen Mengen in der Landwirtschaft (Maisanbau), aber auch auf Gleisanlagen eingesetzt. Es ist bekannt, dass neben den Stoffeigenschaften vor allem die Art und Menge der Atrazinanwendungen (hohe Ausbringungsmengen und jährlich wiederkehrende Anwen-

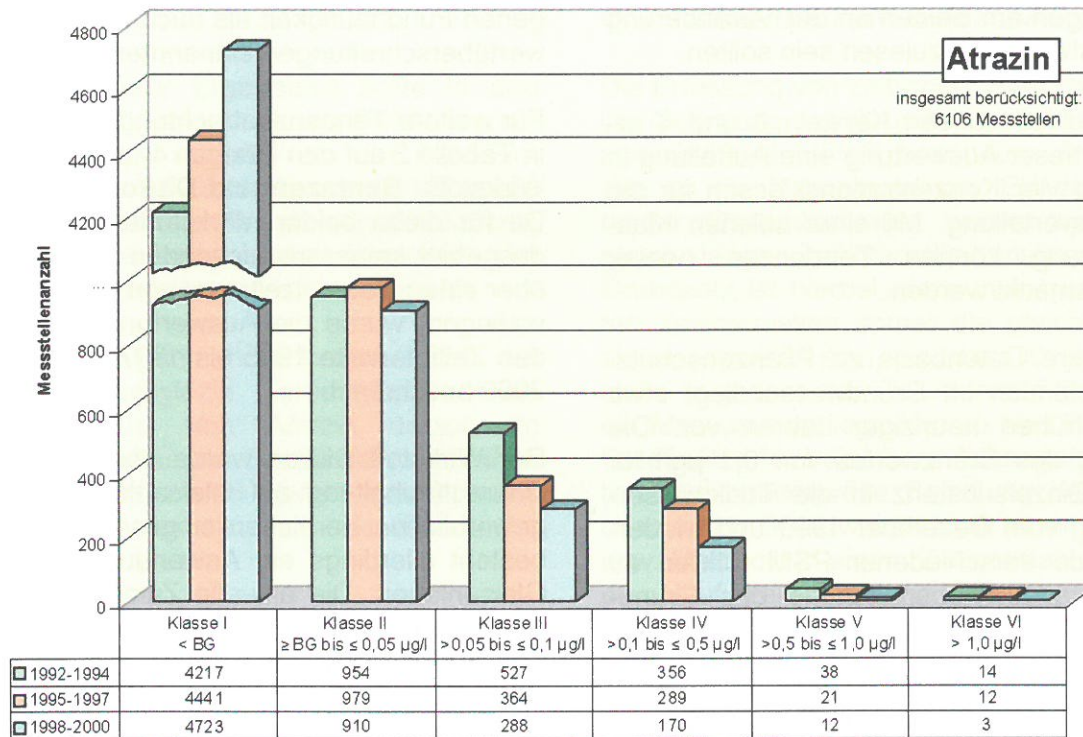


Abb. 2: Häufigkeitsverteilungen von Atrazin-Rückständen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

dung auf den gleichen Flächen) für die hohe Zahl von positiven Befunden verantwortlich sind.

Abgesehen von illegalen Atrazinanwendungen (2 bis 3 % der Bodenproben aus Maisschlägen wiesen frische Atrazinrückstände auf [HENKELMANN, 2000]) handelt es sich bei den Atrazin- bzw. Desethylatrazinfunden im Grundwasser um "Altlasten".

Solche Altlasten sind in der Regel an wesentlich höheren Konzentrationen von Desethylatrazin gegenüber dem Ausgangswirkstoff Atrazin zu erkennen. Atrazin hat eine beträchtliche Dauerwirkung im Boden. Probleme können auftreten, wenn anschließend andere, auf Atrazin empfindlich reagierende Kulturen angebaut werden. Dies hatte zur Folge, dass über viele Jahre die gleichen Flächen mit Mais bestückt und mit Atrazin behandelt wurden. Nach HOCK et al. (1995) wird Atrazin, ebenso wie dem Wirkstoff Simazin, eine hohe Bodenmobilität zugeordnet. PESTEMER und NORDMEYER (1990) stellten fest, dass sich

Atrazin in gering sorptivem Untergrundmaterial nahezu mit der Wasserfront bewegt.

Das Abbauprodukt des Atrazins, Desethylatrazin, ist weitgehend persistent und kann sich im Boden akkumulieren. Gleichfalls ist bekannt, dass Triazine wie Atrazin und Desethylatrazin in größerem Ausmaß nicht extrahierbare Rückstände bilden und somit ein ständiges Reservoir für weitere Belastungen darstellen. Es findet eine laufende Gleichgewichtseinstellung zwischen sehr fest gebundenen Rückständen und sich in Lösung befindlichen Rückständen statt. Diese Sorptions- und Desorptionsvorgänge führen zu einer langanhaltenden Belastung des Grundwassers, da stetig neue Fraktionen dieser Verbindungen in Lösung gehen können.

Die zeitliche Entwicklung der Atrazinrückstände wird in Abb. 2 veranschaulicht. Deutlich erkennbar ist die vom ältesten zum jüngsten Zeitintervall hin stetig steigende Anzahl der Messstellen, an denen die Atrazingehalte unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen. Analog

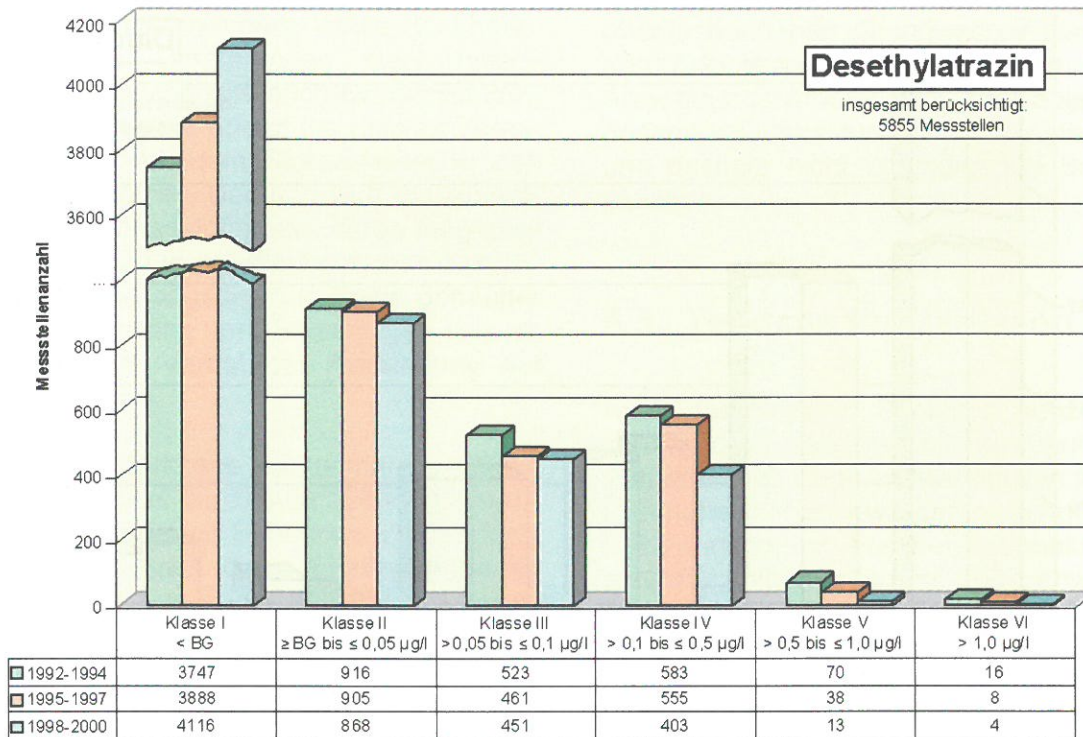


Abb. 3: Häufigkeitsverteilungen von Desethylatrazin-Rückständen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

dazu nimmt insbesondere die Zahl der Messstellen ab, die mittlere bis sehr hohe Atrazingehalte aufwiesen. Vor allem die Anzahl extrem belasteter Messstellen mit Konzentrationen $> 1 \mu\text{g/l}$ Atrazin ist im Gesamtzeitraum von 1992 bis 2000 von 14 auf drei Messstellen gesunken.

Die allgemein rückläufige Tendenz für den Wirkstoff Atrazin ist zudem statistisch absicherbar. Mit Hilfe des „Kruskal-Wallis-Tests (H-Test)“, der als parameterfreies statistisches Prüfverfahren mit Rangmitteln arbeitet und keine weiteren Voraussetzungen bezüglich Art und Form der Verteilung stellt, konnte beispielhaft für den Datensatz eines Landes eine signifikante Verminderung der Belastung nachgewiesen werden. Da diese Entwicklung bei allen Ländern mit hoher Anzahl auswertbarer Messstellen auftritt, kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um eine bundesweit absicherbare Tendenz handelt. Diese positive Entwicklung ist auf das Anwen-

dungsverbot für Atrazin zurückzuführen. Gleichwohl wird deutlich, dass auch nach 12 Jahren Anwendungsverbote dieser Wirkstoff immer noch eine Spitzenstellung hinsichtlich der Grundwasserbelastung mit Herbiziden einnimmt.

5.3. Tendenz für Desethylatrazin

Desethylatrazin ist das Hauptabbauprodukt des Wirkstoffes Atrazin. Dieser Metabolit zeigt, dass auch die Abbauprodukte von PSM eine wesentliche Rolle hinsichtlich der Grundwasserbelastung spielen.

Auch in der Tendenzbetrachtung für Desethylatrazin ist auffällig, dass die Anzahl der Messstellen ohne positiven Befund ($< \text{BG}$) zum jüngsten Zeitintervall hin zunimmt (Abb. 3). Diese Zunahme ist nicht ganz so ausgeprägt wie bei der Ausgangssubstanz Atrazin. Die

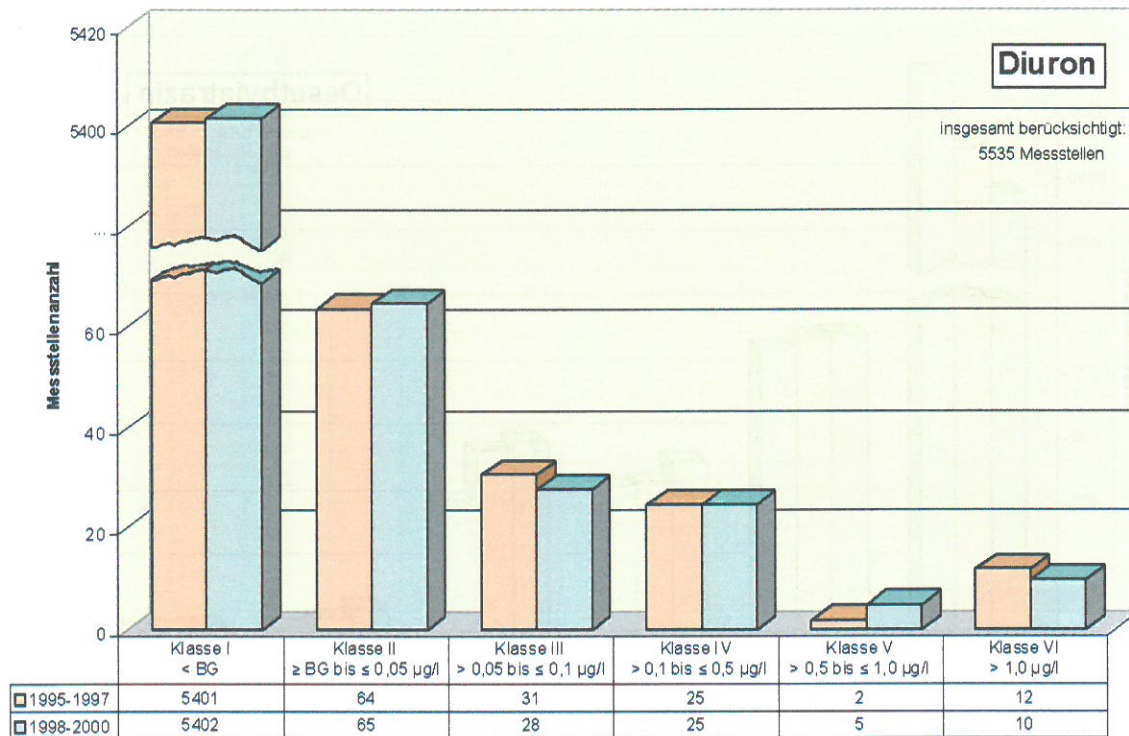


Abb. 4: Häufigkeitsverteilungen von Diuron-Rückständen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

Anzahl der Messstellen ist vor allem innerhalb der Konzentrationsklassen $> 0,1 \mu\text{g/l}$ bis $\leq 0,5 \mu\text{g/l}$ und $> 0,5 \mu\text{g/l}$ bis $\leq 1,0 \mu\text{g/l}$ deutlich zurückgegangen. Offensichtlich werden mit der Zeit die hohen Rückstandsmengen reduziert. Eine geringfügige, aber kontinuierliche Abnahme erfolgt in der Konzentrationsklasse $\geq \text{BG}$ bis $\leq 0,05 \mu\text{g/l}$. Eine Abnahme in der nachfolgenden Konzentrationsklasse $> 0,05 \mu\text{g/l}$ bis $\leq 0,1 \mu\text{g/l}$ vom mittleren zum jüngsten Zeitintervall ist nur noch sehr schwach zu verzeichnen.

Diese Entwicklung steht im Einklang mit dem skizzierten Verhalten von Desethylatrazin im Bodenkörper (siehe Kapitel 5.2). Dieser Mechanismus sorgt dafür, dass dieser Metabolit noch für Jahre, wenn nicht gar Jahrzehnte im Grundwasser zu finden sein wird. Auch für Desethylatrazin zeigt der Kruskal-Wallis-Test eine signifikante Abnahme der positiven Befunde und damit eine leichte Verbesserung der Gesamtsituation für das Grundwasser.

5.4. Tendenz für Diuron

Der Wirkstoff Diuron ist einer der bedeutendsten Vertreter aus der Gruppe der Phenylharnstoffe. Für Diuron wird allgemein eine geringe Mobilität im Boden angenommen (MCCALL et al., 1980). Der Abbau des Wirkstoffes im Boden erfolgt bei optimalen Bedingungen relativ schnell (z.B. durch Spaltung der Harnstoffverbindung bzw. durch Abspaltung der Methylgruppe). Diese gute Abbaubarkeit gilt jedoch nur für den Oberboden (in der Regel die ersten 20 bis 30 cm Boden). Sie gilt nicht für den Abbau im Grundwasserleiter. Ist die Filtereigenschaft des Bodenkörpers, z. B. bei stark sandigen Standorten, bei Gleisanlagen oder bei Oberflächenwasserinfiltration nur geringfügig vorhanden, kann es trotz guter Sorptionseigenschaften dieser Stoffe an den Bodenkörper zu einem Eintrag in das Grundwasser kommen.

Positive Diuronfunde werden oft in unmittelbarer Nähe von Gleisanlagen nachgewiesen. Durch die dort weit verbreitete Entfernung des Mutterbodens, verbunden mit dem Aufbau des Schotterkörpers, ist die Rückhaltekapazität des Untergrundes stark herabgesetzt. Da mancherorts auch Dränerichtungen vorhanden sind, erfolgt ein rascher Transport der PSM mit dem Sickerwasser in den Grundwasserkörper. Dadurch wird die Aufenthaltszeit der Schadstoffe bzw. deren möglicher Um- oder Abbau in oberflächennahen Schichten drastisch herabgesetzt. In Folge gehäufte Diuronfunde entlang von Gleisanlagen kam es 1997 zu einem Verbot der Anwendung auf Gleisanlagen.

Aber auch in Stadtnähe konzentrieren sich die positiven Befunde. Da Diuron auch in gewerblichen und häuslichen Bereichen Verwendung findet, können auch diese Eintragspfade an der Verschmutzung des Grundwassers durch Diuron beteiligt sein. Diuron tritt anders als beim flächenhaften Eintrag des Atrazins eher als „Punktquelle“ in Erscheinung.

Das Verteilungsmuster hinsichtlich der Diuronrückstände im Grundwasser unterscheidet sich wesentlich von den aufgezeigten Häufigkeitsverteilungen des Atrazins und des Desethylatrazins (Abb. 4). Nur ein kleiner Prozentsatz der untersuchten Messstellen, ca. 2,5 % in beiden Zeitintervallen, weisen überhaupt positive Befunde auf. Demzufolge gibt es im Vergleich zu Atrazin und Desethylatrazin nur wenig Messstellen mit Konzentrationen, die oberhalb der Bestimmungsgrenze liegen. Diese wenigen Positivfunde von Diuron sind aber relativ häufig in den oberen Konzentrationsklassen angesiedelt. Dieses Verteilungsmuster deutet darauf hin, dass Diuron nicht großflächig eingesetzt wurde, sondern ein eher gezielter, flächenmäßig eingegrenzter Einsatz (Gleisanlagen, Straßen, Freiflächen, Sportanlagen u. a.) erfolgt ist.

Eine markante zeitliche Veränderung der Grundwassersituation im Sinne einer Verbesserung oder Verschlechterung ist auf der Grundlage der vorliegenden Daten nicht zu erkennen. Die relative Häufigkeit der festgestellten Überschreitungen des Grenzwertes der Trinkwasserverordnung ($> 0,1 \mu\text{g/l}$) ist mit 0,7 % (39 Messstellen in 1995 bis 1997 bzw. 40 Messstellen in 1998 bis 2000) in beiden Zeitintervallen vergleichsweise niedrig. Der geringe Rückgang von 31 auf 28 Messstellen

in der Konzentrationsklasse $> 0,05 \mu\text{g/l}$ bis $\leq 0,1 \mu\text{g/l}$ lässt noch keinen Rückschluss auf eine abnehmende Tendenz zu. Die Gesamtanzahl der belasteten Messstellen ($\geq \text{BG}$) im oberflächennahen Grundwasser bleibt in beiden Zeitintervallen nahezu gleich, trotz des Anwendungsverbotes auf Gleisanlagen. Insgesamt zeigt sich für Diuron eine stagnierende und deshalb nicht befriedigende Belastungssituation.

5.5. Tendenz für Bentazon

Auch das Herbizid Bentazon gehört zu den zehn in der Bundesrepublik am häufigsten mit Befunden $> 0,1 \mu\text{g/l}$ an Messstellen im oberflächennahen Grundwasser nachgewiesenen PSM-Wirkstoffen. Für bentazonhaltige Pflanzenschutzmittel galten bis 1997 Anwendungsbeschränkungen gemäß Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung. Eine Anwendung in Wasserschutzgebieten, Heilquellenschutzgebieten und sonstigen Gebieten zum Schutz des Grundwassers war nur möglich, wenn dies in der Schutzregelung ausdrücklich gestattet wurde. Bentazon kommt in Winter- und Sommergetreide aber auch im Mais-, Kartoffel-, Reis- und Sojaanbau zur Anwendung. Der Wirkstoff wird nur relativ schwach an Bodenteilchen adsorbiert. Der vergleichsweise schnelle mikrobielle Abbau dieses Wirkstoffs soll jedoch eine Verlagerung in das Grundwasser nahezu ausschließen.

Das Verteilungsbild der Klassenhäufigkeiten ist in Abb. 5 dargestellt. Die Verteilung für Bentazon ähnelt in der Gesamtschau der des zuvor beschriebenen Wirkstoffs Diuron (siehe Abb. 4), obwohl beide Wirkstoffe in ganz unterschiedlichen Bereichen zum Einsatz kommen bzw. kamen. Übereinstimmung besteht dahingehend, dass die Anzahl der Messstellen ohne Bentazonnachweis mit 97,1 % für 1995 bis 1997 und mit 96,6 % für 1998 bis 2000 deutlich die Anzahl der Messstellen mit positivem Befund übersteigt.

Werden die Messwertklassen $\geq \text{BG}$ näher betrachtet, so wird deutlich, dass im zweiten Zeitintervall die Anzahl der Messstellen im Vergleich zum ersten Zeitintervall mit einer Ausnahme einheitlich in allen Konzentrationsklassen zunimmt. Sehr deutlich wird dies in der Klasse $> 0,05 \mu\text{g/l}$ bis $\leq 0,1 \mu\text{g/l}$, die einen An-

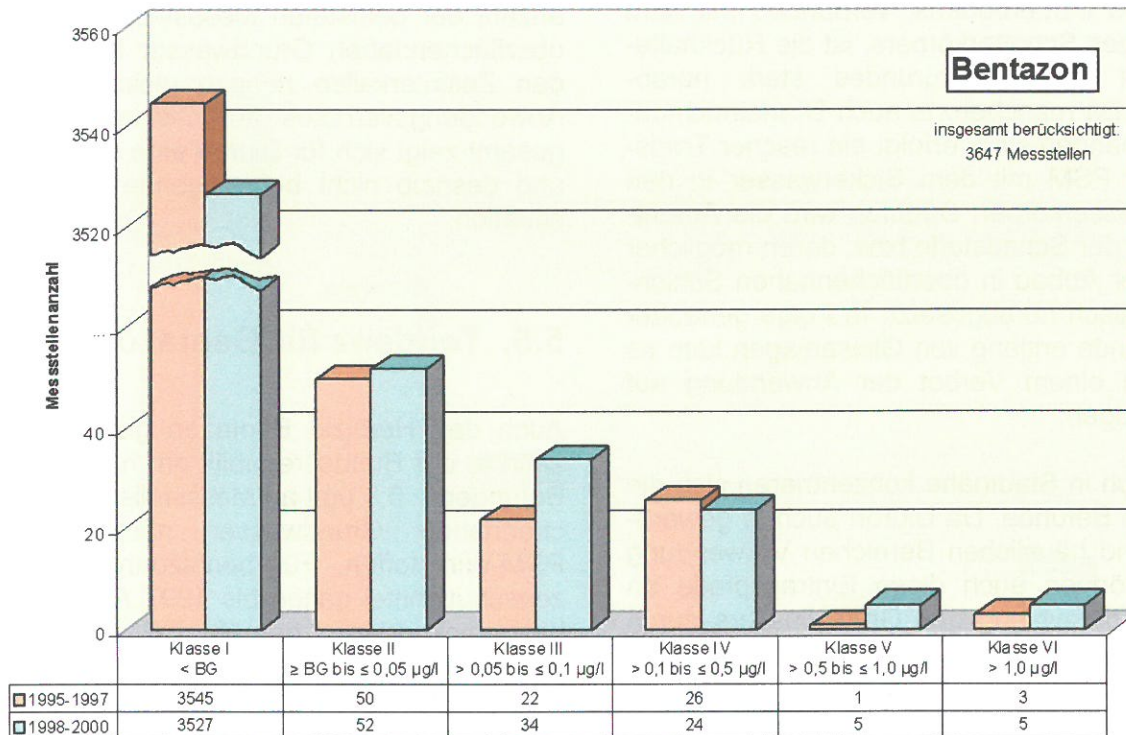


Abb. 5: Häufigkeitsverteilungen von Bentazon-Rückständen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

stieg von 22 Messstellen auf 34 Messstellen verzeichnet. Die Zunahmen in den übrigen Klassen sollten zum einen wegen der geringen Anzahl der Messstellen und zum anderen wegen der geringen Differenzen (50 gegen 52 Messstellen in der Klasse $\geq BG$ bis $\leq 0,05 \mu\text{g/l}$; 1 gegen 5 Messstellen in der Klasse $> 0,5 \mu\text{g/l}$ bis $\leq 1,0 \mu\text{g/l}$ und 3 gegen 5 Messstellen in der Klasse $> 1,0 \mu\text{g/l}$) nicht überbewertet werden. Trotzdem kann auf der Datengrundlage der Abb. 5 eine ansteigende Tendenz für die Belastung des Grundwassers mit Bentazon nicht ausgeschlossen werden.

Der rangstatistische Kruskal-Wallis-Test zeigt dagegen für eine Teilmenge der Bentazondaten, deren Verteilung der bundesweiten Verteilung weitgehend entspricht, keine zeitliche Varianz innerhalb der beiden Zeitintervalle. Übertragen auf die Gesamtheit des Datensatzes würde dies bedeuten, dass ein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Zeitintervallen aus statistischer Sicht nicht zu belegen ist. Die Belastungssituation für den Wirkstoff

Bentazon wäre demnach seit dem Jahr 1996 als nahezu unverändert zu beschreiben.

Die Tatsache, dass Bentazonrückstände im Grundwasser nachgewiesen werden können, macht deutlich, dass trotz des nachweislich guten Abbauverhaltens dieses Wirkstoffes auch ein schneller Transport in den Grundwasserleiter möglich ist.

6. Schlussfolgerungen

Im Berichtszeitraum 1996 bis 2000 wurden an rund 28 % der untersuchten Messstellen PSM-Wirkstoffe und -Metabolite nachgewiesen. Damit hat sich die Gesamtsituation der Belastung des Grundwassers mit Pflanzenschutzmitteln im Vergleich zum Zeitraum 1990 bis 1995 nicht signifikant verändert. Bei rund 9 % aller Messstellen wurde der Grenzwert der Trinkwasserverordnung von $0,1 \mu\text{g/l}$ für die PSM-Einzelsubstanz überschritten. Hier ist ein

leichter Rückgang (1990 bis 1995: 10 %) feststellbar.

Bei der wirkstoffbezogenen Auswertung werden die vorderen Ränge wieder von bereits aus dem ersten Bericht der LAWA über Pflanzenschutzmittel im Grundwasser (LAWA, 1997) bekannten PSM-Einzelsubstanzen eingenommen. Der seit langem nicht mehr zugelassene Wirkstoff Atrazin und dessen Metabolit Desethylatrazin sind nach wie vor die am häufigsten gefundenen PSM-Einzelsubstanzen. Auch die ebenfalls nicht mehr zugelassenen Wirkstoffe Bromacil, Simazin und Hexazinon sind weiterhin auf vorderen Rängen zu finden. Bedenklich ist die Zunahme der Anzahl von Messstellen mit Befunden größer 0,1 µg/l bei Bentazon. In der Rangfolge ist dieser Wirkstoff von Rang 9 im Berichtszeitraum 1990 bis 1995 auf Rang 4 im aktuellen Berichtszeitraum 1996 bis 2000 vorgerückt. Bemerkenswert ist auch, dass in der Übersicht über die am häufigsten nachgewiesenen PSM-Einzelsubstanzen mit dem Wirkstoff Ethidimuron und dem Abbauprodukt 2,6-Dichlorbenzamid zwei Einzelsubstanzen mit einer hohen relativen Fundhäufigkeit in Konzentrationen größer 0,1 µg/l neu hinzugekommen sind.

Von den 20 am häufigsten im oberflächennahen Grundwasser gefundenen PSM-Einzelsubstanzen sind acht in aktuell zugelassenen Pflanzenschutzmitteln enthalten.

Für die Wirkstoffe Atrazin, Diuron und Bentazon sowie das Abbauprodukt Desethylatrazin wurde die Konzentrationsentwicklung über neun bzw. sechs Jahre für die bundesweit erhobenen Daten näher analysiert, um mögliche Tendenzen in der Belastung des Grundwassers mit diesen PSM-Einzelsubstanzen zu erkennen. Für den Wirkstoff Atrazin und sein Abbauprodukt Desethylatrazin wurde eine leicht abnehmende Tendenz über die letzten Jahre festgestellt, die auch durch ein statistisches Testverfahren abgesichert werden konnte. Für Diuron wurde keine Tendenz (gleichbleibende Belastungssituation) erkannt. Bei Bentazon muss dagegen von einer Zunahme der Belastung des oberflächennahen Grundwassers ausgegangen werden.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass die Belastung des Grundwassers mit Pflanzenschutzmitteln stagniert. Dies bedeutet, dass in Deutschland mit den Bemühungen, ein PSM-

unbelastetes Grundwasser zu sichern, nicht nachgelassen werden darf.

Die LAWA unterstützt daher die vom DVGW-Projektzirkel „Landbewirtschaftung und Gewässerschutz“ erarbeiteten Aspekte für die Leitlinien einer zukünftigen Pflanzenschutzpolitik (NIEHUES, 2002). Aus Sicht des Grundwasserschutzes sind besonders hervorzuheben:

- Neuentwicklung von PSM mit besseren (optimierten) physikalisch-chemischen Werkstoffeigenschaften
- Reduzierung der notwendigen Aufwandmenge durch Berücksichtigung des Schwellenprinzips
- Einzugsgebietsbezogenes Werkstoffsplitting und Werkstoffmanagement (Input von Werkstoffen mit problematischen Werkstoffeigenschaften in ein Einzugsgebiet nur in unbedenklicher Größenordnung)
- Gewässerschutzorientierte Modifizierung des Zulassungsverfahrens (Verkürzung der Zulassungsdauer und Einführung eines Nachzulassungsmonitoring)
- Beschränkung des chemischen Pflanzenschutzes auf das unbedingt notwendige Maß
- Ordnungsgemäße Durchführung des Pflanzenschutzes (sorgfältige, fach- und sachgerechte Anwendung von PSM)
- Rezeptpflicht für die Anwendung von (Total-)Herbiziden auf Nichtkulturland (keine Abgabe von PSM an Privatpersonen ohne Sachkundenachweis)

7. Literatur

HENKELMANN, G.. (2000): Unterlagen zur FÜAK-Fortbildungsmaßnahme Grundsätze der guten fachlichen Praxis in der landwirtschaftlichen Bodennutzung, Teil I: Das Verhalten von Pflanzenschutzmitteln im Ökosystem, LBP München BL 3a,c.

HOCK, B., FEDTKE, C., SCHMIDT, R.R. (1995): Herbizide - Entwicklung, Anwendung, Wirkungen, Nebenwirkungen.- 358 S., Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York.

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

MCCALL, P.J., SWANN, R.L., LASKOWSKI, D.A., UNGER, S.M., VRONA, S.A., DISHBURGER, H.J., (1980): Estimation of chemical mobility in soil from liquid chromatographic retention times. - Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology, 24, S. 190 - 195.

NIEHUES, B. (2002): Leitlinien für die Pflanzenschutzpolitik und ordnungsgemäße Landbewirtschaftung. Bericht des DVGW-Projektkreises „Landbewirtschaftung und Gewässerschutz“ im Technischen Komitee „Grundwasser und Ressourcenmanagement“. – ENERGIE WASSER PRAXIS 09/2002, S. 12 –15.

PESTEMER, W., NORDMEYER, H. (1990): Modelluntersuchungen mit ausgewählten Pflanzenschutzmitteln im Bodenprofil im Hinblick auf die Beurteilung einer Grundwasserbelastung. - Mitteilungen aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft Berlin-Dahlem.



