

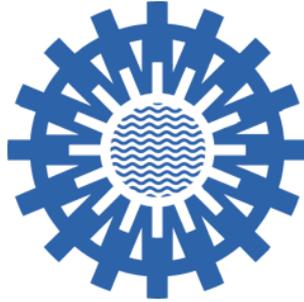
# Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit in Deutschland

Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und Metaboliten  
Funde und Tendenzen  
Berichtszeitraum 2017 bis 2021



2024

LAWA  
Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser



**Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)**

# **Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit in Deutschland**

Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und Metaboliten

Funde und Tendenzen

Berichtszeitraum 2017 bis 2021



## Impressum

### Herausgeber

Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) unter dem Vorsitz des  
Ministeriums für Landwirtschaft, Umwelt und Klimaschutz des Landes Brandenburg  
Henning-von-Tresckow-Straße 2-13, Haus 5  
14467 Potsdam  
Telefon: +49 331 866-7380; -7390  
E-Mail: [lawa@mluk.brandenburg.de](mailto:lawa@mluk.brandenburg.de)  
Homepage: [www.lawa.de](http://www.lawa.de)

### Bearbeitung und Redaktion

Bearbeitet von der LAWA Expertengruppe „PSM“:

#### **M. Sc. Falk Hilliges**

Umweltbundesamt, Fachgebiet „Übergreifende Angelegenheiten Wasser & Boden“

#### **M. Sc. Kim Hußmann**

Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie

#### **Dr. Kathrin Schmidt**

Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg

#### **Dipl.-Ing. Anouchka Jankowski**

Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz

#### **Dipl.-Ing. Andreas Roskam**

Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz

#### **Dipl.-Chem. Gabriele Burucker**

Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern

#### **M. Sc. Florian Schindler**

Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen

#### **Dr. Thomas Gottschalk**

Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie Sachsen

#### **Dr. Wolfram König**

Umweltbundesamt, Fachgebiet „Pflanzenschutzmittel“

#### **Dr. Helena Banning**

Umweltbundesamt, Fachgebiet „Pflanzenschutzmittel“

#### **Dipl.-Ing. Georg Straus**

Bayerisches Landesamt für Umwelt

#### **Dr. Matthias Pfannerstill**

Landesamt für Umwelt Schleswig-Holstein

## **Federführung**

Falk Hilliges (Umweltbundesamt) –

Ständiger Ausschuss Grundwasser und Wasserversorgung (LAWA AG)

## **Stand**

Dezember 2023

Das Papier wurde durch die 167. LAWA-Vollversammlung am 21./22. März 2024 in Potsdam beschlossen. Die UMK hat der Veröffentlichung des Papieres im Umlaufbeschluss 34/2024 zugestimmt.

## **Lizensierung**

Der Text dieses Werkes wird, wenn nicht anders vermerkt, unter der Lizenz Creative Commons Namensnennung 4.0 International zur Verfügung gestellt.

CC BY 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de>)

Quellenangaben siehe jeweilige Abbildung, Abbildungen von der LAWA haben keine Angaben

## **Zitiervorschlag**

Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) (2024): Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit in Deutschland. Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und Metaboliten. Funde und Tendenzen. Berichtszeitraum 2017 bis 2021. Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA).

## Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen.....	6
<i>Kurzfassung</i> .....	7
<i>Summary</i> .....	8
<b>1 Einführung .....</b>	<b>9</b>
<b>2 Datengrundlagen.....</b>	<b>12</b>
2.1 Rechtliche Grundlagen .....	12
2.2 Unterscheidung relevante und nicht relevante Metaboliten .....	13
2.3 Genehmigung von Wirkstoffen und Zulassungen von Pflanzenschutzmitteln .....	14
2.4 Auswertegrundlagen .....	15
<b>3 Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und relevante Metaboliten.....</b>	<b>18</b>
3.1. Allgemeines .....	18
3.2 Gesamtsituation .....	18
3.3 Stoffbezogene Auswertung .....	19
3.4 Bewertung .....	27
<b>4 Nicht relevante Metaboliten .....</b>	<b>30</b>
4.1 Allgemeines .....	30
4.2 Gesamtsituation .....	31
4.3 Stoffbezogene Auswertung .....	32
4.4 Bewertung .....	36
<b>5 Tendenzen für ausgewählte Einzelstoffe .....</b>	<b>39</b>
5.1 Allgemeines und Auswertemethodik .....	39
5.2 Atrazin, Desethylatrazin und Desisopropylatrazin .....	40
5.3 Bentazon.....	44
5.4 Bromacil.....	47
5.5 Chloridazon, Desphenyl-Chloridazon (Metabolit B) und Methyldesphenyl-Chloridazon (Metabolit B1).....	49
5.6 Glyphosat und AMPA .....	54
5.7 Isoproturon.....	58
5.8 Mecoprop / Mecoprop-P.....	60
5.9 Metazachlor und Metaboliten.....	64
5.10 Metolachlor, S-Metolachlor und Metaboliten .....	70
5.11 Metribuzin .....	77
5.12 N,N-Dimethylsulfamid (DMS), Tolyfluanid und Dichlofluanid.....	79
5.13 Terbutylazin, Desethylterbutylazin und weitere Metaboliten.....	82
<b>6 Fazit und Ausblick.....</b>	<b>87</b>

Literatur.....	91
Anhänge.....	102

## Abkürzungen

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
BG	Bestimmungsgrenze
BVL	Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit
ECHA	Europäische Chemikalienagentur
EFSA	Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit
EU-WRRL	Europäische Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EG)
GOW	Gesundheitlicher Orientierungswert
GrwV	Grundwasserverordnung
HRIV	Health Related Indication Value
LAWA	Bund-Länder Arbeitsgemeinschaft Wasser
nrM	Nicht relevanter Metabolit
PSM	Pflanzenschutzmittel
rM	Relevanter Metabolit
SchALVO	Schutzgebiets- und Ausgleichs-Verordnung des Landes Baden-Württemberg
TrinkwV	Trinkwasserverordnung
TrinkwEGV	Trinkwassereinzugsgebieteverordnung
UBA	Umweltbundesamt
VMW	Vorsorgemaßnahmenwert
xM	Vorsorglich aufgrund der Wirkstoffeigenschaften als relevant bewerteter Metabolit

## Kurzfassung

Der vorliegende Bericht der LAWA zur Grundwasserbeschaffenheit, der nach 1997, 2004, 2011, 2015 und 2019 zum sechsten Mal erscheint, gibt einen Überblick über die Fundsituation von Pflanzenschutzmittel (PSM)-Wirkstoffen und Metaboliten im Grundwasser in der Bundesrepublik Deutschland im Zeitraum 2017 bis 2021 sowie deren Entwicklung gegenüber den vergangenen Berichtszeiträumen. Wie in den fünf Berichten zuvor (Betrachtungszeiträume 1990 bis 1995, 1996 bis 2000, 2001 bis 2005 und 2006 bis 2008, 2009 bis 2012, 2013 bis 2016) wird die Gesamtsituation sowie die stoffbezogene Auswertung zu PSM-Wirkstoffen und deren relevanten Metaboliten (rM) dargestellt.

Darüber hinaus erfolgt analog zum vorhergehenden Bericht die Beschreibung der Belastung des Grundwassers mit „nicht relevanten Metaboliten“ (nrM) von PSM-Wirkstoffen. Für einzelne ausgewählte PSM-Wirkstoffe bzw. Metaboliten wird außerdem die Entwicklung der Belastungssituation näher betrachtet.

Zur Beschreibung der Gesamtsituation konnten Ergebnisse von bundesweit insgesamt 16.180 Messstellen herangezogen werden. An ca. 19 % dieser Messstellen wurden im aktuellen Berichtszeitraum PSM-Wirkstoffe oder rM im Grundwasser nachgewiesen. Konzentrationen oberhalb des Schwellenwertes der Grundwasserverordnung von 0,1 µg/l für mindestens einen Einzelstoff (Höchstwert der letzten Probe) konnten an 587 Messstellen (3,6 %) festgestellt werden. Insgesamt wurden 482 PSM-Wirkstoffe und rM untersucht und davon 164 Substanzen im Grundwasser gefunden.

Bei der Gegenüberstellung der nunmehr vorliegenden sieben Betrachtungszeiträume wird deutlich, dass sich die Gesamtsituation hinsichtlich der Belastung des Grundwassers mit PSM-Wirkstoffen und rM über die vergangenen Jahre deutlich verbessert hat. Wurden im Zeitraum 1990 bis 1995 noch an 9,7 % der untersuchten Messstellen PSM-Konzentrationen oberhalb von 0,1 µg/l festgestellt, waren dies im aktuellen Zeitraum 3,6 %. Diese Verbesserung ist hauptsächlich auf den Rückgang der Funde des seit langem nicht mehr genehmigten Wirkstoffs Atrazin und dessen Hauptmetaboliten Desethylatrazin zurückzuführen. Dennoch werden beide Stoffe nach wie vor sehr häufig im Grundwasser nachgewiesen. Zu den am häufigsten gefundenen Einzelsubstanzen gehören wie im vorhergehenden Bericht neun PSM-Wirkstoffe, die im Berichtszeitraum Bestandteil von zugelassenen Pflanzenschutzmitteln sind. Im Vergleich zu den PSM-Wirkstoffen und rM weisen die nrM eine deutlich höhere Fundhäufigkeit und zum Teil deutlich höhere Konzentrationen im Grundwasser auf. Für den aktuellen Berichtszeitraum wurden Messwerte von 12.353 Messstellen ausgewertet. An 8.911 der untersuchten Messstellen waren nrM nachweisbar. Das entspricht einem Anteil von 72 %. Im vorherigen Berichtszeitraum 2013 bis 2016 war dies an ca. 58 % der damals untersuchten 10.805 Messstellen der Fall. Demnach ist die Anzahl der Nachweise in den Bundesländern deutlich gestiegen. Insgesamt wurden im Berichtszeitraum 62 nrM untersucht, davon wird bei 22 Metaboliten der Gesundheitliche Orientierungswert an mindestens einer Messstelle überschritten. Eine Sonderstellung nimmt der nrM Trifluoressigsäure (TFA) ein. Für TFA wurden erstmalig umfangreiche Monitoringdaten für diesen Bericht bereitgestellt, die einen repräsentativen Überblick ermöglichen. An ca. 76 % der Messstellen wurde dieser Stoff gefunden: TFA wird demnach nahezu flächendeckend im Grundwasser in Deutschland nachgewiesen. Darüber hinaus weisen vor allem die nrM der Wirkstoffe Metazachlor, S-Metolachlor, Chlorthalonil und Dimethachlor aufgrund ihrer relativ hohen Fundhäufigkeit eine Bedeutung für das Grundwasser auf. Sowohl die nach wie vor hohen Fundraten von Wirkstoffen aus nicht mehr zugelassenen Pflanzenschutzmitteln sowie insbesondere die erhöhten Nachweise für Wirkstoffe und Metaboliten aus im Berichtszeitraum zugelassenen Pflanzenschutzmitteln geben Anlass, in den Anstrengungen zum Grundwasserschutz nicht nachzulassen. Ziel muss es dabei sein, eine Verbesserung der Grundwasserqualität in bereits belasteten Gebieten zu erreichen sowie einer Verschlechterung in unbelasteten Regionen vorzubeugen.

## Summary

This LAWA groundwater quality report, which is being published for the sixth time after 1997, 2004, 2011, 2015 and 2019, provides an overview of the nationwide findings of active substances and metabolites from plant protection product (PPP) in groundwater in the Federal Republic of Germany in the period from 2017 to 2021 and their development compared to previous reporting periods. As in the five previous reports (reporting periods 1990 to 1995, 1996 to 2000, 2001 to 2005 and 2006 to 2008, 2009 to 2012, 2013 to 2016), the overall situation of findings and compound-related assessments of active substances and their relevant metabolites (rM) are presented. In addition, as in the previous report, the contamination of groundwater with "non-relevant metabolites" (nrM) of active substances from PPP is described. The development of the pollution situation is also examined in more detail for individual selected PPP active substances and metabolites.

PPP monitoring results from a total of 16,180 monitoring sites across Germany were used to describe the overall situation. Active substances or relevant metabolites from PPP were detected in the groundwater at approx. 19 % of these monitoring sites in the current reporting period. Concentrations above the threshold value of the Groundwater Ordinance of 0.1 µg/l for at least one individual compound (maximum value of the last sample) were detected at 587 monitoring sites (3.6 %). A total number of 482 active substances and relevant metabolites were analyzed, and 164 were found in groundwater. A comparison of the seven available monitoring periods clearly shows that the overall situation with regard to the contamination of groundwater with active substances and relevant metabolites from PPP has improved significantly over the past few years. While PPP concentrations above 0.1 µg/l were still detected at 9.7 % of the monitoring sites investigated in the period 1990 to 1995, this rate was 3.6 % in the current period. This improvement is mainly due to the decrease in findings of the active substance atrazine and its main metabolite desethylatrazine, which have not been used for a long time. The two compounds are nevertheless still very frequently detected in groundwater. As in the previous report, the most frequently detected individual compounds include nine active substances from currently authorized PPPs in the reporting period. Compared to active substances and relevant metabolites, non-relevant metabolites were found much more frequently and in some cases in much higher concentrations in groundwater. Measured values from 12,353 monitoring sites were evaluated for the current reporting period. Non-relevant metabolites are detectable at 8,911 of the monitoring sites examined, which corresponds to a percentage of 72 %. In the previous reporting period from 2013 to 2016, this was the case at approx. 58 % of the 10,805 measuring points examined at that time. Hence, the number of detections has increased significantly. A total of 62 non-relevant metabolites were examined in the reporting period, of which 22 metabolites exceeded the Health Related Indication Value (HRIV) at least at one measuring point. The non-relevant metabolite trifluoroacetic acid (TFA) occupies a special position. For the first time extensive monitoring data for TFA was provided for this report, allowing a representative overview. This metabolite was found at approx. 76 % of the monitoring sites: TFA is therefore detected almost everywhere in groundwater in Germany. In addition, the non-relevant metabolites of the active substances metazachlor, s-metolachlor, chlorothalonil and dimethachlor are particularly significant for groundwater due to their relatively high frequency of detection.

The persistently high detection rates for PPP that are no longer authorized and, in particular, the increased detection of PPP active substances and their metabolites authorized during the reporting period give reason not to reduce our efforts to protect groundwater. The aim must be to achieve an improvement in groundwater quality in areas that are already polluted and to prevent deterioration in unpolluted regions.

## 1 Einführung

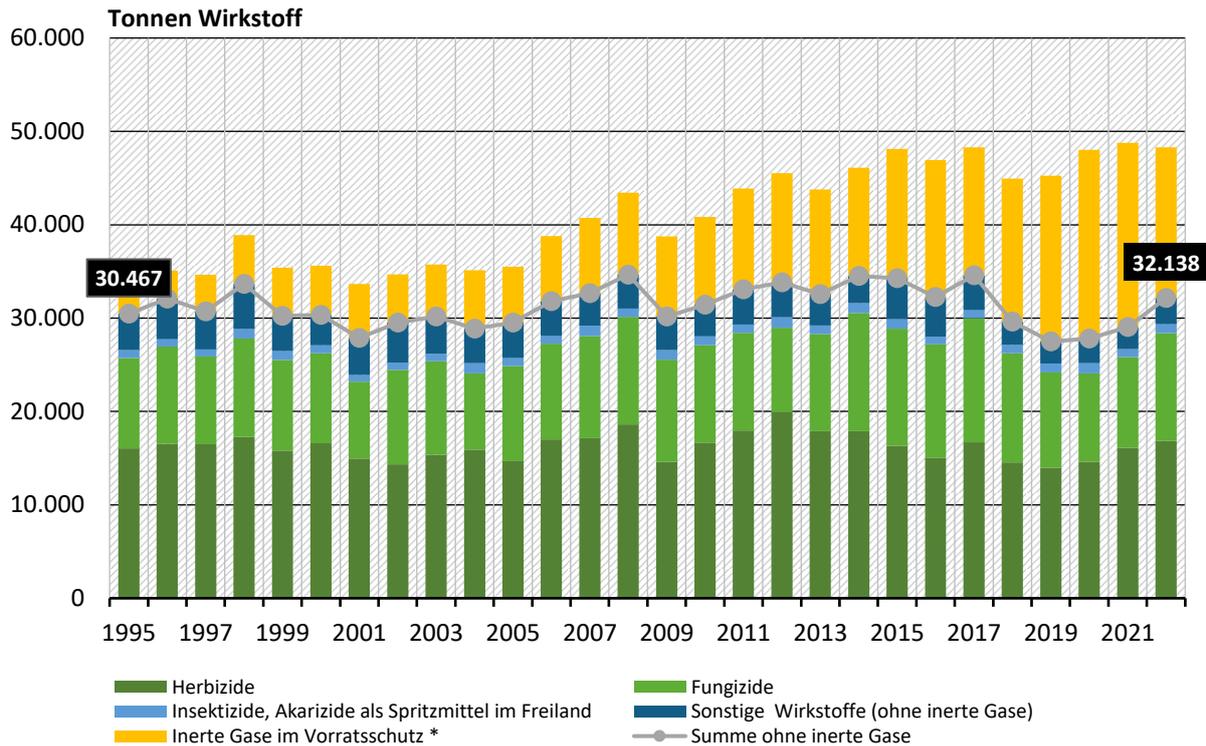
Grundwasser ist eine natürliche Ressource, die flächendeckend geschützt werden muss. Grundwasser ist für die Sicherstellung der Wasserversorgung und den Schutz der Ökosysteme von außerordentlicher Bedeutung. Der Schutz des Grundwassers ist daher eine zentrale Aufgabe sowohl des Umweltschutzes, der Landwirtschaft, der Industrie als auch der Wasserwirtschaft. Die wichtigsten Aspekte sind hierbei die Vermeidung des Eintrags von Schadstoffen, das Ergreifen von Maßnahmen zur Reduzierung bereits eingetretener Verunreinigungen und die Überwachung der Gehalte an Schadstoffen im Grundwasser. Pflanzenschutzmittel (PSM)-Wirkstoffe und deren Metaboliten (Abbauprodukte) verdienen in diesem Zusammenhang wegen ihrer ökotoxikologischen Bedeutung eine besondere Aufmerksamkeit.

Die EU-Wasserrahmenrichtlinie (EU-WRRL), die im Jahr 2000 in Kraft trat, setzt Maßstäbe und Rahmenbedingungen für die gewässerschutzorientierte Bewirtschaftung aller Gewässer. Dabei steht nicht nur das Grundwasser als Schutzgut im Mittelpunkt der Betrachtung, sondern auch andere Umweltmedien. Zum Beispiel konnten im Rahmen einer Studie des Umweltbundesamtes hohe Belastungen von kleinen Fließgewässern mit Pflanzenschutzmitteln in der Agrarlandschaft festgestellt werden (UBA, 2019).

Grundsätzlich ist der Umgang mit Pflanzenschutzmitteln und deren Auswirkungen auf die Umwelt in den letzten Jahren verstärkt in den Fokus von Öffentlichkeit und Politik gerückt. Dabei prägte insbesondere die Debatte zum Verbot des Breitbandherbizides Glyphosat den öffentlichen Diskurs. Daraus wird deutlich, dass ein großes Interesse in der Öffentlichkeit hinsichtlich des Einsatzes und Verbleibs von PSM-Wirkstoffen in Nahrungsmitteln und Umwelt besteht sowie dem Umgang und den Auswirkungen des Pflanzenschutzmitteleinsatzes eine große Bedeutung beigemessen wird.

Vertrieb und Anwendung von Pflanzenschutzmitteln sind in Deutschland seit langem reglementiert. Bereits seit 1968 besteht eine Zulassungspflicht. Seitdem haben sich die rechtlichen Vorschriften ständig weiterentwickelt. Die bisherigen EU-Richtlinien 79/117/EWG und 91/414/EWG wurden zum 14. Juni 2011 durch die Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln ersetzt. Gemäß Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL, 2022) sind Hersteller und Vertreiber von Pflanzenschutzmitteln nach § 64 des Pflanzenschutzgesetzes verpflichtet, dem BVL jährlich die Mengen der Pflanzenschutzmittel und darin enthaltenen Wirkstoffe zu melden, die im Inland abgegeben oder ausgeführt wurden. Das BVL stellt jährlich diese Daten in einem Bericht „Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland“ zusammen.

In der Abbildung 1.1 werden die Inlandsabsätze der wichtigsten Wirkstoffgruppen für Deutschland dargestellt. Der Inlandsabsatz schwankt zwischen 30.000 und 35.000 t (Wirkstoffe ohne inerte Gase). Nach einem Rückgang der Absatzmengen ab dem Jahr 2017 ist seit 2019 wieder ein geringfügiger Anstieg auf 32.138 t im Jahr 2022 zu verzeichnen. Der mittlere Absatz seit 1995 liegt bei 31.230 t. Der höchste Absatz seit 1995 lag mit 34.664 t im Jahr 2008, der niedrigste mit 27.496 t im Jahr 2019. Hinsichtlich der Absatzmengen insgesamt ist weder ein abnehmender noch ein ansteigender Trend seit 1995 zu erkennen. Die Gruppe der Herbizide stellt mit mehr als 16.850 t (2022) den größten Anteil an den abgegebenen Pflanzenschutzmitteln. Die Fungizide stellen die zweitstärkste Gruppe mit rund 11.500 t dar. Der Inlandsabsatz an Insektiziden beträgt rund 970 t. Aus den Angaben über den Inlandsabsatz (Verkauf) von Pflanzenschutzmitteln kann allerdings nicht unmittelbar auf den Verbrauch je Hektar (ha) landwirtschaftlicher Nutzfläche geschlossen werden, da die ausgebrachten Mengen je nach Art des Anbaus und der Fruchtfolge sowie den standörtlichen Bedingungen zum Teil erheblich variieren und die Pflanzenschutzmittel unter Umständen auch über mehrere Jahre hinweg gelagert werden.



**Abbildung 1.1:** Inlandsabsatz einzelner Wirkstoffgruppen in Pflanzenschutzmitteln (Quelle: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL), Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland. Ergebnisse der Meldungen gemäß § 64 (früher § 19) Pflanzenschutzgesetz)

Nur rund 1 % der im Inland abgesetzten Pflanzenschutzmittel werden von sogenannten „nicht beruflichen Anwendern“ genutzt, 99 % werden von „beruflichen Anwendern“ eingesetzt. Für das Jahr 2021 wurden auch Angaben über den Inlandsabsatz sowie die Ausfuhr an Wirkstoffen nach Mengenklassen veröffentlicht (BVL, 2022). Mit rund 4100 t im Jahr 2021 verzeichnet das Herbizid Glyphosat die höchsten Absatzmengen in Deutschland. Eine rein mengenmäßige Betrachtung von Wirkstoffen ist jedoch aus Sicht des Umwelt- bzw. Gewässerschutzes nicht zielführend, da auch deren Toxizität, Stoffeigenschaften (z.B. Abbauverhalten, Löslichkeit, Sorptionsverhalten, Mobilität, Metabolismus) und Aufwandmenge berücksichtigt werden müssen. Diese Aussage wird durch die Tatsache untermauert, dass Wirkstoffe unabhängig von ihrer Absatzmenge im Grundwasser gefunden werden. Dem Bericht ist ebenfalls zu entnehmen, dass sich 950 zugelassene Pflanzenschutzmittel im Dezember 2021 auf dem Markt befanden. Die Anzahl der Wirkstoffe in den zugelassenen Pflanzenschutzmitteln hat sich im Berichtszeitraum mit 281 gegenüber 270 im Jahr 2016 geringfügig erhöht.

Die Bund-Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) hat erstmalig 1997 mit ihrem „Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit - Pflanzenschutzmittel“ (LAWA, 1997) einen umfassenden Überblick über die Belastung des Grundwassers mit Pflanzenschutzmitteln in Deutschland für den Berichtszeitraum 1990 bis 1995 vorgelegt. Damit lässt sich die Belastungssituation des Grundwassers in Deutschland hinsichtlich Pflanzenschutzmitteln über einen Zeitraum von annähernd drei Dekaden verfolgen. Die Schwerpunkte der bisherigen Berichte sind in Tabelle 1.1 zusammengefasst.

**Tabelle 1.1:** Übersicht der bisherigen LAWA PSM-Berichte seit 1997

Erscheinungsjahr	Berichtszeitraum	Anzahl Messstellen	Neuerungen
1997	1990-1995	12.886	Erstmalige bundesweite Bestandsaufnahme, bundeslandbezogene Einzelauswertungen
2004	1996-2000	13.259	Deutschlandweite Auswertungen zur Gesamtsituation und stoffbezogene Auswertung, Aufzeigen von Tendenzen im Vergleich zum ersten Zeitraum
2011	2001-2005 / 2006-2008	13.615 / 13.024	Erstmalig nrM Kapitel und Gegenüberstellung der Fundhäufigkeiten bisheriger Berichtszeiträume
2015	2009-2012	13.400	Verstärkte Betrachtung von nrM
2019	2013-2016	14.461	Stoffunabhängige Beschreibung der Gesamtsituation und stoffbezogene Auswertung, Vergleich mit den Ergebnissen aus den Vorgängerberichten
2024	2017-2021	16.180	Ergebnisse in zwei Varianten ausgewertet (vgl. Kap. 2.4), Englische Übersetzung

Im aktuellen Bericht werden Entwicklungen in Bezug auf die Belastung des Grundwassers anhand von ausgewählten, häufig im Grundwasser nachgewiesenen PSM-Wirkstoffen bzw. Metaboliten vorgestellt und in Bezug auf die Zulassungs- und Anwendungssituation diskutiert. Darüber hinaus wird auch die bundesweite Auswertung zu „nicht relevanten Metaboliten“ von PSM-Wirkstoffen fortgeführt.

## 2 Datengrundlagen

### 2.1 Rechtliche Grundlagen

Mit der Einführung der EU-Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EG) und der EU-Grundwasserrichtlinie (2006/118/EG) wurden Kriterien für den guten chemischen und mengenmäßigen Zustand des Grundwassers festgelegt und in der Grundwasserverordnung (GrwV, 2022) in nationales Recht umgesetzt.

Abbauprodukte von PSM-Wirkstoffen werden gemäß der europäischen Bewertungsleitlinie SANCO/221/2000 (EC, 2021a) in pflanzenschutzrechtlich sogenannte relevante und nicht relevante Metaboliten (nrM) eingeteilt. Zur Bewertung des Grundwasserrisikos werden relevante Metaboliten (rM) analog zu Wirkstoffen behandelt: Für sie gilt in der Regel ein Grenzwert von 0,1 µg/l (EU-Pflanzenschutzmittelverordnung 1107/2009). Im Trinkwasserrecht beträgt der reguläre Grenzwert ebenfalls 0,1 µg/l (EU-Trinkwasserrichtlinie 2020/2184), während im Umweltrecht eine sogenannte Grundwasserqualitätsnorm Anwendung findet, die ebenfalls bei 0,1 µg/l liegt (EU-Grundwasserrichtlinie 2006/118/EC). Zudem gilt in allen drei Bereichen ein Wert von 0,5 µg/l für die Summe der Konzentrationen von Wirkstoffen und rM. Im Gegensatz dazu sind nrM weder zwischen den Rechtsbereichen noch zwischen den einzelnen EU-Staaten harmonisiert und nicht gleichermaßen verbindlich reguliert. Derzeit gelten in Deutschland abhängig von der Datenlage zu einzelnen nrM die Gesundheitlichen Orientierungswerte (GOW) von 1 oder 3 µg/l. Zudem gilt eine Überschreitung des Vorsorgemaßnahmenwertes (VMW) von 10 µg/l - unabhängig von der Datenlage - als nicht akzeptabel (UBA, 2008). Sowohl die GOW als auch der VMW entspringen einem trinkwasserhygienischen Vorsorgegedanken und sind bisher nicht rechtsverbindlich. Eine Entwicklung hin zur Festschreibung von wasserrechtlich bindenden Werten für diese Stoffgruppe zeichnet sich ab. Die neue EU-Trinkwasserrichtlinie beauftragt alle EU-Mitgliedstaaten, nationale Maßnahmenwerte für nrM festzusetzen. Diese wurden in Deutschland in der Trinkwassereinzugsgebieteverordnung gesetzlich festgeschrieben und basieren auf dem oben genannten nationalen Konzept der GOW und VMW: Je nach experimentell-toxikologischer Datenlage betragen sie 1, 3 oder 10 µg/l. Entsprechend müssen diese Metaboliten in Trinkwassergewinnungsgebieten überwacht und ihre Einträge über den Pflanzenschutzmitteleinsatz reduziert werden (TRINKWEGV, 2023).

Wenn auch nicht gesetzlich festgeschrieben, so werden die GOW häufig als Qualitätsmaßstab für das Grundwasser herangezogen. So hat sich 2013 die damalige Bundesregierung im Nationalen Aktionsplan zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln zum Ziel gesetzt, ab 2018 neue Einträge von nrM oberhalb des GOW für alle Grundwasserkörper vollständig zu vermeiden (BMEL, 2013). In 2017 beschloss die Umweltministerkonferenz, dass die GOW als „Schwellenwert“ für nrM im Grundwasser grundsätzlich geeignet sind (UMK, 2017). Inzwischen sind allerdings EU-weit verbindliche Regelungen im Gespräch: Der aktuelle Revisionsentwurf (EC, 2023) der EU-Kommission zur EU-Grundwasserrichtlinie sieht Schwellenwerte für nrM in Annex I vor, die somit in allen EU-Staaten gleichermaßen gelten könnten.

Zur Einhaltung dieser Schwellen ist es sinnvoll, die Quelle der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln zu regulieren. Im Pflanzenschutzrecht gibt es bisher keinen gesetzlichen Grenzwert, sondern lediglich einen Richtwert von 10 µg/l, der in der Bewertungsleitlinie SANCO/221/2000 (EC, 2021a) benannt wird. Dieser Wert ist im Einklang mit dem nationalen VMW und bildet die obere akzeptable Grenze von Einträgen von nrM ins Grundwasser. In Anlehnung an UBA (2020) wird dieser Wert von 10 µg/l hier  $LW_{PSM}$  genannt. Die rechtlichen und politischen Entwicklungen hin zu einer besseren Regulierung tragen der Bedeutung dieser Stoffgruppe Rechnung. Denn trotz ihres irreführenden Namens können nrM kritisch für Mensch und Umwelt sein (ADLUNGER ET AL., 2022). Damit wird auch ihre Überwachung im Grundwasser immer wichtiger.

## 2.2 Unterscheidung relevante und nicht relevante Metaboliten

Metaboliten von Pflanzenschutzmitteln werden im Pflanzenschutzrecht auf Grundlage der Bewertungsleitlinie SANCO/221/2000 (EC, 2021a) als relevant oder nicht relevant klassifiziert und entsprechend unterschiedlich reguliert. Demnach gilt ein Metabolit als relevant, wenn er eine pestizide Wirkung aufweist, die vergleichbar mit der des Wirkstoffs ist, toxikologische Eigenschaften besitzt, die bei entsprechender Exposition ein gesundheitliches Risiko für Verbraucher bedingen können, oder schädlich für Gewässerorganismen ist.

Grundsätzlich wird die Relevanz von Metaboliten auf EU-Ebene im Rahmen der Genehmigungsverfahren für PSM-Wirkstoffe bewertet, die von der Europäischen Lebensmittelbehörde (EFSA) koordiniert werden. Die Kriterien pestizide Wirksamkeit und gentoxisches Potenzial werden für jeden Metaboliten mit prognostizierten Grundwassereinträgen  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  einzeln geprüft. Doch für Reproduktionstoxizität und Kanzerogenität werden zunächst die Wirkstoffeigenschaften herangezogen, wenn zu den Metaboliten diesbezüglich keine belastbaren Informationen vorliegen. Die Ergebnisse dieser Prüfung werden in der EFSA Conclusion des jeweiligen Wirkstoffs dokumentiert und veröffentlicht. Die Europäische Chemikalienagentur (ECHA), die federführend für die Legaleinstufung von Chemikalien gemäß der Verordnung EG Nr. 1272/2008 ist, bewertet die mögliche Gefährdung von Mensch und Umwelt durch PSM-Wirkstoffe in einem separaten Verfahren, das häufig mit zeitlicher Verzögerung, aber i.d.R. auf vergleichbarer Datengrundlage erfolgt. Wird der Wirkstoff von ECHA als reproduktionstoxisch oder kanzerogen eingestuft, so werden diese Eigenschaften auch für die Metaboliten nicht ausgeschlossen und diese werden als relevant bewertet. Die Antragsteller haben durch entsprechende Untersuchungen die Möglichkeit zu belegen, dass der einzelne Metabolit nicht über die reproduktionstoxischen und kanzerogenen Eigenschaften der Muttersubstanz verfügt. Dadurch können Metaboliten individuell entlastet und nachfolgend als nicht relevant bewertet werden.

In einigen Fällen werden individuelle, metabolitenspezifische Daten jedoch mit deutlicher zeitlicher Verzögerung oder gar nicht vorgelegt – etwa, wenn ein Wirkstoff seine Genehmigung verliert. Was das Wasserrecht betrifft befinden sich solche Stoffe in einem Übergangszustand. Sie passen weder in die Kategorie der rM noch der nrM. Eine toxikologische Wirkung kann aktuell nicht ausgeschlossen werden, doch neue Untersuchungen könnten den Stoff jederzeit den rM oder nrM zuordnen. BANNING ET AL. (2022) haben für solche Metaboliten eine dritte Kategorie geschaffen: „xM“. Metaboliten dieser Kategorie werden von der EFSA als pflanzenschutzrechtlich relevant bewertet, weil der zugehörige Wirkstoff reproduktionstoxisch oder kanzerogen ist und für den Metaboliten selbst keine Daten hierzu vorliegen.

Anhang A listet neben den nrM die Metaboliten auf, die nach derzeitigem Stand in die Kategorie xM fallen. Für die Auswertung und Interpretation der Daten wurden die als xM eingeordneten Stoffe zu den nrM gezählt. Alle Metaboliten, die in diesem Bericht thematisiert werden und nicht in Anhang A aufgelistet werden, wurden als rM betrachtet. Das betrifft z.T. auch Metaboliten von Altstoffen, über die keine ausreichenden toxikologischen Informationen vorliegen, weil die Wirkstoffe bereits seit Jahrzehnten nicht mehr auf dem Markt sind und ihre Bewertung zu lange zurückliegt. Mit jedem turnusmäßigen Wiedergenehmigungsverfahren eines Wirkstoffs werden sowohl die Wirkstoffeigenschaften als auch die Relevanz seiner Metaboliten nach aktuellem Stand der Wissenschaft neu geprüft. Die Angaben zur Einordnung eines Metaboliten als rM, nrM oder xM beziehen sich somit auf die Datengrundlage und den Verfahrensstand zum jeweiligen Zeitpunkt. Dies ist abhängig von der Zielsetzung der weiteren Verwendung dieser Angaben zu berücksichtigen.

### 2.3 Genehmigung von Wirkstoffen und Zulassungen von Pflanzenschutzmitteln

Wirkstoffe von Pflanzenschutzmitteln müssen in der EU genehmigt sein, bevor Pflanzenschutzmittel, welche einzelne oder mehrere Wirkstoffe enthalten, in den EU-Mitgliedstaaten zugelassen werden können. Die Genehmigungsverfahren für PSM-Wirkstoffe nach Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 werden von der Europäischen Lebensmittelbehörde (EFSA) koordiniert, wobei jeweils ein Mitgliedstaat als Berichterstatler die Bewertung der Wirkstoffe übernimmt. Die anderen Mitgliedstaaten werden durch ein sogenanntes Peer-Review-Verfahren an der Bewertung beteiligt, indem sie kommentieren und an einem Expertentreffen teilnehmen. Die EFSA erstellt am Ende des Verfahrens eine EFSA Conclusion, in der die Ergebnisse aus der abschließenden Risikobewertung aus den verschiedenen Prüfbereichen zusammengefasst sind. Sie enthält eine Schlussfolgerung, ob der Wirkstoff die Genehmigungskriterien voraussichtlich erfüllt. Auf Basis der EFSA Conclusion legt die EU-Kommission einen Vorschlag zur Genehmigung bzw. Nicht-Genehmigung eines Wirkstoffs vor. Dieser wird von den Mitgliedstaaten diskutiert und abgestimmt.

Ein Wirkstoff wird genehmigt, wenn für mindestens eine repräsentative Anwendung eines Pflanzenschutzmittels, das den Wirkstoff enthält, keine unannehmbare Auswirkung für Mensch und Umwelt auftreten. Für den Prüfbereich Grundwasser muss nicht für die gesamte EU, sondern lediglich für eine größere landschaftliche Region gezeigt werden, dass Grundwassereinträge innerhalb der festgelegten Grenzen bleiben. PSM-Wirkstoffe werden in der EU für maximal 15 Jahre genehmigt. Danach erfolgt eine Überprüfung. Durch die wiederkehrende Bewertung wird sichergestellt, dass neue Erkenntnisse und Richtlinien bei der Bewertung von Pflanzenschutzmitteln berücksichtigt werden.

Pflanzenschutzmittel durchlaufen ein separates Zulassungsverfahren nach Verordnung (EG) Nr. 1107/2009. Die einzelnen Mitgliedstaaten erteilen dabei die Zulassung für jede einzelne Verwendung eines Produktes gegen einen bestimmten Schaderreger in einer Kultur. Vorangestellt ist ein zonales Bewertungsverfahren. Die Mitgliedstaaten sind dafür in drei Zonen aufgeteilt: Nordzone, zentrale Zone und Südzone, wobei Deutschland der zentralen Zone angehört. Stellen die Herstellerfirmen in mehreren Mitgliedstaaten einer Zone einen Antrag auf die Zulassung eines Pflanzenschutzmittels, so wird dieser von einem Mitgliedstaat bewertet. Andere Mitgliedstaaten der Zone erhalten die Möglichkeit zur Kommentierung, wenn zum Zeitpunkt der Antragstellung die Verwendung des Pflanzenschutzmittels auch in ihren Ländern geplant ist.

Der erstbewertende Mitgliedstaat erstellt daraufhin die finalen Bewertungsdokumente. Auf Basis dieser Bewertung und Schlussfolgerung entscheiden die anderen Mitgliedstaaten über die Zulassung der Pflanzenschutzmittelanwendungen in ihrem Hoheitsgebiet und legen Risikominderungsmaßnahmen fest. Im Unterschied zur Genehmigung eines Wirkstoffs in der EU muss bei der nationalen Zulassung eines Pflanzenschutzmittels für das gesamte Hoheitsgebiet eines Mitgliedstaates aufgezeigt werden, dass bei der Verwendung des Produktes keine unannehmbaren Auswirkungen auf den Menschen und die Umwelt einschließlich des Grundwassers auftreten. So basieren beim Grundwasser die nationalen Entscheidungen normalerweise auf denselben Modellrechnungen, die aber von unterschiedlichen Klima-Boden-Szenarien stammen können. Die Repräsentativität der Szenarien für die nationalen Bedingungen ist hierfür entscheidend. Die Dauer einer Zulassung eines Pflanzenschutzmittels ist an die Dauer der Genehmigung des Wirkstoffs im Mittel gekoppelt. Nach erneuter Genehmigung eines Wirkstoffs ist eine Überprüfung der Zulassung des Pflanzenschutzmittels erforderlich.

## 2.4 Auswertegrundlagen

Die in diesem Bericht ausgewerteten Messdaten zu PSM-Wirkstoffen und deren rM und nrM im Grundwasser stammen vor allem aus Untersuchungen der Bundesländer sowie von Wasserversorgern, Kommunen und privaten Nutzern. Vor dem Hintergrund einer vergleichbaren Datengrundlage zu den vorhergehenden Berichten werden wiederum nur Untersuchungsergebnisse von Messstellen verwendet, die Grundwasser bis zu einer maximalen Filtertiefe von 40 m unter Geländeoberkante erschließen. Anhand dieses Kriteriums soll sichergestellt werden, dass Messdaten aus oberflächennahem Grundwasser berücksichtigt werden.

Die zur Beurteilung herangezogenen Grundwasserproben stammen vorrangig aus folgenden Messstellenarten im Locker- und Festgestein:

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

Die relativen Anteile der Messstellenarten schwanken zwischen den Bundesländern sehr stark. In einigen Bundesländern stammt der überwiegende Teil der Grundwasserproben aus Grundwassermessstellen wohingegen in anderen Bundesländern, auch bedingt durch die jeweiligen hydrogeologischen Verhältnisse, Brunnen und insbesondere Quellen eine größere Bedeutung aufweisen. Insgesamt betrachtet setzen sich die gemeldeten Messstellen zu ca. 45 % aus Grundwassermessstellen, zu ca. 28 % aus Brunnen und zu ca. 27 % aus Quellen zusammen.

Die erhobenen Daten werden messstellenbezogen ausgewertet. Dabei wird jede Messstelle unabhängig von der Anzahl der im Berichtszeitraum 2017 bis 2021 entnommenen Grundwasserproben nur mit einem Messwert berücksichtigt. Es werden dabei zwei Varianten unterschieden. Bei Variante 1 ist, analog zu den bisherigen Berichten, die höchste Einzelsubstanzkonzentration aus der zuletzt entnommenen Grundwasserprobe (Gesamtsituation) bzw. der letzte Messwert für jede Einzelsubstanz (stoffbezogene Auswertung) je Messstelle ausschlaggebend. Bei Variante 2 dagegen wird die höchste Einzelsubstanzkonzentration je Messstelle (Gesamtsituation) bzw. der höchste Messwert für jede Einzelsubstanz (stoffbezogene Auswertung) jeweils aus dem gesamten Berichtszeitraum 2017 bis 2021 berücksichtigt.

Der so ermittelte Messwert je Messstelle wird einem der acht nachfolgend aufgeführten Konzentrationsbereiche zugeordnet:

- I: < Bestimmungsgrenze (BG)
- II:  $\geq$  BG bis  $\leq 0,05 \mu\text{g/l}$
- III:  $> 0,05$  bis  $\leq 0,1 \mu\text{g/l}$
- IV:  $> 0,1$  bis  $\leq 0,5 \mu\text{g/l}$
- V:  $> 0,5$  bis  $\leq 1 \mu\text{g/l}$
- VI:  $> 1$  bis  $\leq 3 \mu\text{g/l}$
- VII:  $> 3$  bis  $\leq 10 \mu\text{g/l}$
- VIII:  $> 10 \mu\text{g/l}$

Die Abgrenzung zwischen Konzentrationsbereich I (nicht nachgewiesen, < BG) und Konzentrationsbereich II (nachgewiesen  $\geq$  BG bis  $\leq 0,05 \mu\text{g/l}$ ) ist nicht trennscharf. Die Bestimmungsgrenze (BG) ist jene Konzentration, ab der eine Messung mit einer statistischen Sicherheit von 95 % quantifiziert werden kann. Die in diesem Bericht dargestellten bundesweiten Pflanzenschutzmittelbefunde wurden von einer Vielzahl an Laboratorien analysiert. Zwischen den Laboratorien bestehen zum Teil erhebliche Unterschiede hinsichtlich der erreichten BG für einen bestimmten Stoff. Letztendlich entscheidet die Höhe der BG maßgeblich über die Fundhäufigkeit in den Konzentrationsbereichen I und II.

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

Neben Untersuchungsergebnissen aus landeseigenen Messprogrammen wurden von den meisten Bundesländern auch Messdaten von Dritten, hauptsächlich von Wasserversorgern, gemeldet. Der Anteil der landeseigenen Daten schwankt dabei von Bundesland zu Bundesland. Messwerte von Wasserversorgern stammen in der Regel aus dem für Trinkwasserzwecke gewonnenen Grundwasser (Rohwasser). Daten aus dem Rohwasser können die Belastungssituation des Grundwassers günstiger darstellen, wenn die Grundwassereinzugsgebiete der Wassergewinnungsanlagen z.B. von einer eher günstigen Landnutzungssituation, etwa höherer Waldanteil und erhöhte Anforderungen des Trinkwasserschutzes profitieren. Sie können die Belastungssituation aber auch ungünstig darstellen, wenn die für die Trinkwassergewinnung genutzten Aquifere verschmutzungsempfindlich sind. Das ist z.B. der Fall bei durchlässigen Standorten mit geringen Adsorptionseigenschaften und gleichzeitig durch Landwirtschaft oder Gartenbau geprägten Einzugsgebieten.

Auch die Untersuchungsintervalle unterscheiden sich zwischen den Bundesländern. Die landeseigenen Untersuchungen orientieren sich dabei an den rechtlichen Vorgaben, z.B. aus der EU-WRRL (Untersuchung mindestens einmal im sechsjährigen Bewirtschaftungszeitraum). Belastete Messstellen werden in kürzeren Abständen, in der Regel jährlich, untersucht. Hinsichtlich der Untersuchungen Dritter lässt sich keine einheitliche Aussage zum Untersuchungsintervall treffen.

Des Weiteren variiert das untersuchte Stoffspektrum erheblich zwischen den Bundesländern und ggf. auch zwischen den verschiedenen Messnetzen und -programmen innerhalb eines Bundeslandes. Generell ist nicht bekannt welche PSM-Wirkstoffe im Einzugsbereich der untersuchten Messstellen eingesetzt worden sind. Diese werden nicht nur in der Landwirtschaft, sondern auch auf Nichtkulturland wie Bahnanlagen, Verkehrs-, Industrie- und Freiflächen sowie in Haus- und Kleingärten eingesetzt. Darüber hinaus gibt es einige PSM-Wirkstoffe, die auch als Biozide angewendet wurden bzw. werden.

Die Auswahl der zu untersuchenden PSM-Wirkstoffe und deren Metaboliten orientiert sich in der Regel an Kriterien wie Fundhäufigkeit vergangener Untersuchungen, Analysierbarkeit einzelner Parameter, Laborkapazitäten bzw. -kosten sowie Informationen der Pflanzenschutzdienste. Persistente Wirkstoffe sowie deren Metaboliten mit ausgelaufener Genehmigung sind ebenso Gegenstand der Untersuchung wie genehmigte Wirkstoffe und deren Metaboliten. In diesem Zusammenhang ist insbesondere die Stoffgruppe der nrM zu nennen, die von einigen Bundesländern zum Teil anlassbezogen/risikobasiert untersucht wurde. Nach Mitteilung der Bundesländer ist der Untersuchungsumfang von nrM insbesondere bei Wasserversorgern sehr unterschiedlich.

Bei der Ausgestaltung der Messprogramme werden außerdem die landestypischen Bedingungen, z.B. angebaute Kulturen oder urban geprägte Räume berücksichtigt. Die Bundesländer erfassen in der Regel die Belastung für bestimmte Stoffe flächendeckend. Andererseits gibt es auch risikobasiert aufgestellte Messprogramme, da z.B. die Bestätigung von bisherigen Funden, die Umsetzung des operativen EU-

WRRL-Monitorings oder die Untersuchung von Erfolgskontrollmessstellen eine Rolle spielen. Bei kleineren Messstellenkontingenten wurden die Messstellen oft risikoorientiert ausgewählt, woraus in der Regel höhere Fundhäufigkeiten resultieren als bei flächendeckenden Untersuchungen.

Der im vorliegenden Bericht ausgewertete Messstellenpool ist nicht identisch zu dem der vorhergehenden Berichtszeiträume, da gelegentlich Grundwassermessstellen ersetzt werden müssen oder Messprogramme geändert und angepasst werden. Die hohen Messstellenanzahlen ermöglichen dennoch zuverlässige Aussagen über den aktuellen Zustand und die zeitliche Entwicklung der Grundwasserbelastung durch PSM-Wirkstoffe und deren Metabolite. Im Kapitel 5 „Tendenzen für ausgewählte Einzelstoffe“ werden konsistente, d.h. gleichbleibende Messstellen, ausgewertet.

## 3 Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und relevante Metaboliten

### 3.1. Allgemeines

Sowohl für die Darstellung der Gesamtsituation als auch für die stoffbezogene Auswertung wurde jede untersuchte Messstelle einer der vier nachfolgend genannten Konzentrationsklassen zugeordnet:

- < Bestimmungsgrenze (BG)
- $\geq$  BG bis  $\leq 0,1 \mu\text{g/l}$
- $> 0,1^1$  bis  $\leq 1,0 \mu\text{g/l}$
- $> 1,0 \mu\text{g/l}$

Für den vorliegenden Bericht wurden erstmalig zu Vergleichszwecken zwei Auswertungsvarianten durchgeführt, wobei jede Messstelle nur mit einem Messwert berücksichtigt wird (siehe Kapitel 2.4). Für die Darstellung der Gesamtsituation (siehe Kapitel 3.2) wurde, wie in den vorherigen Berichten, für jede Messstelle die zuletzt entnommene Grundwasserprobe im Berichtszeitraum 2017 bis 2021 berücksichtigt (Variante 1). Wenn mehrere Einzelsubstanzen gemessen wurden, war die höchste Konzentration für die Einordnung in die jeweilige Konzentrationsklasse maßgebend. Dabei war es unerheblich, wie viele oder welche Einzelsubstanzen nachgewiesen wurden. Für die stoffbezogene Auswertung (siehe Kapitel 3.3) wurde je Messstelle, wie in den vorherigen Berichten, für jede Einzelsubstanz der jeweils letzte, d.h. aktuellste, Messwert verwendet (Variante 1).

Die Ergebnisse der vergleichenden Auswertung mit dem jeweils höchsten Einzelsubstanz-Messwert aus dem Berichtszeitraum 2017 bis 2021 (Variante 2) werden für die Gesamtsituation in der Tabelle 3.1 und im Anhang B und für die stoffbezogene Auswertung in der Tabelle 3.4 und im Anhang D dargestellt. Ansonsten beziehen sich alle nachstehenden Auswertungen auf Variante 1.

### 3.2 Gesamtsituation

Für die Bewertung der Gesamtsituation im Berichtszeitraum 2017 bis 2021 wurden mit deutschlandweit 16.180 untersuchten Grundwassermessstellen so viele Messstellen wie noch nie im Rahmen des LAWA-Pflanzenschutzmittelberichtes ausgewertet (Abbildung 3.1). Im Vergleich zum vorangegangenen Bericht hat sich die Anzahl der Messstellen noch einmal um ca. 12 % erhöht.

An knapp jeder fünften Messstelle wurden Pflanzenschutzmittel (PSM)-Wirkstoffe oder relevante Metaboliten (rM) gefunden (Tabelle 3.1). Der Schwellenwert von  $0,1 \mu\text{g/l}$  wurde an 587 Messstellen (3,63 %) überschritten. Der Summenschwellenwert von  $0,5 \mu\text{g/l}$  wurde nur überschritten, wenn in der gleichen Probe auch der Schwellenwert von  $0,1 \mu\text{g/l}$  für mindestens einen PSM-Wirkstoff oder rM überschritten wurde.

Insgesamt wurden Untersuchungsergebnisse zu 482 PSM-Wirkstoffen und rM gemeldet und davon 164 Stoffe detektiert. Je Einzelsubstanz wurden zwischen einer und 15.020 (für Atrazin) Messstellen untersucht. Insgesamt elf Substanzen (Atrazin, Bentazon, Desethylatrazin, Desethylterbuthylazin, Desisopropylatrazin, Dichlorprop, Diuron, Glyphosat, Isoproturon, MCPA, Simazin) wurden in allen Bundesländern und insgesamt 127 Stoffe nur in jeweils einem Bundesland untersucht.

---

<sup>1</sup> ab  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  liegen Schwellenwertüberschreitungen gemäß Grundwasserverordnung (GrwV, 2022) vor

**Tabelle 3.1:** Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und relevante Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser – Länderübersicht und Gesamtergebnis für Deutschland für den Berichtszeitraum 2017 bis 2021 (Variante 1: höchster Einzelsubstanz-Messwert der letzten Probe; Variante 2: höchster Einzelsubstanz-Messwert im Berichtszeitraum – vollständige Auswertung siehe Anhang B)

<b>PSM-Wirkstoffe und relevante Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser (2017 bis 2021) <sup>1)</sup></b>									
<b>Variante 1: höchster Einzelsubstanz-Messwerte der letzten Probe</b>									
	insgesamt	<b>Anzahl der Messstellen</b>				<b>Anteil der Messstellen [%] <sup>2)</sup></b>			
		< BG	≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 bis ≤ 1,0 µg/l	> 1,0 µg/l	< BG	≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 bis ≤ 1,0 µg/l	> 1,0 µg/l
Baden-Württemberg	3.278	2.947	296	34	1	89,90 %	9,03 %	1,04 %	0,03 %
Bayern	2.631	1.976	526	126	3	75,10 %	19,99 %	4,79 %	0,11 %
Berlin	23	21	1	1	0	91,30 %	4,35 %	4,35 %	0,00 %
Brandenburg	862	720	101	32	9	83,53 %	11,72 %	3,71 %	1,04 %
Bremen	69	55	8	6	0	79,71 %	11,59 %	8,70 %	0,00 %
Hamburg	501	128	350	22	1	25,55 % <sup>3)</sup>	69,86 %	4,39 %	0,20 %
Hessen	2.350	2.124	175	49	2	90,38 %	7,45 %	2,09 %	0,09 %
Mecklenburg-Vorpommern	1.027	966	36	24	1	94,06 %	3,51 %	2,34 %	0,10 %
Niedersachsen	881	666	155	56	4	75,60 %	17,59 %	6,36 %	0,45 %
Nordrhein-Westfalen	2.055	1.809	172	65	9	88,03 %	8,37 %	3,16 %	0,44 %
Rheinland-Pfalz	354	250	87	15	2	70,62 %	24,58 %	4,24 %	0,56 %
Saarland	133	108	11	8	6	81,20 %	8,27 %	6,02 % <sup>3)</sup>	4,51 % <sup>3)</sup>
Sachsen	572	250	293	27	2	43,71 % <sup>4)</sup>	51,22 %	4,72 %	0,35 %
Sachsen-Anhalt	519	444	54	15	6	85,55 %	10,40 %	2,89 %	1,16 %
Schleswig-Holstein	693	503	130	55	5	72,58 %	18,76 %	7,94 %	0,72 %
Thüringen	232	180	51	1	0	77,59 %	21,98 %	0,43 %	0,00 %
Deutschland (Anzahl)	16.180	13.147	2.446	536	51	-	-	-	-
Deutschland (Anteil)	100 %	81,25 %	15,12 %	3,31 %	0,32 %	-	-	-	-

<b>Variante 2: höchster Einzelsubstanz-Messwert</b>									
Deutschland (Anzahl)	16.180	12.253	3.043	798	86	-	-	-	-
Deutschland (Anteil)	100 %	75,73 %	18,81 %	4,93 %	0,53 %	-	-	-	-

<sup>1)</sup> In dieser Übersicht sind die Metaboliten Alachlorsäure und Alachlorsulfonsäure berücksichtigt, da sie zum Zeitpunkt der Auswertung fälschlicherweise den relevanten Metaboliten zugeordnet wurden.

<sup>2)</sup> Durch die Rundung der Zahlenwerte ergibt die Aufsummierung nicht in allen Fällen 100 %.

<sup>3)</sup> Im Saarland wurde eine Vielzahl von Sanierungen und somit die Verhältnisse punktuell belasteter Gebiete erfasst.

<sup>4)</sup> Aufgrund niedrigerer analytischer Bestimmungsgrenzen in Sachsen ist ein höherer Anteil der Untersuchungsergebnisse in Klasse „≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l“ eingeteilt als in den anderen Bundesländern. Ein Großteil dieser Befunde ist < 0,05 µg/l.

### 3.3 Stoffbezogene Auswertung

Die im Berichtszeitraum 2017 bis 2021 am häufigsten gefundenen PSM-Wirkstoffe und rM sind in Tabelle 3.2 aufgelistet. Für die dort gezeigte Rangfolge ist jeweils die absolute Anzahl der Messstellen, an denen der Schwellenwert von 0,1 µg/l überschritten wurde, maßgebend. Dabei wurde der letzte Messwert jeder Messstelle berücksichtigt. Zu 87 PSM-Wirkstoffen und rM wurden Daten von mindestens zehn Bundesländern und zu weiteren 395 PSM-Wirkstoffen und rM von weniger als zehn Bundesländern gemeldet. Daher sind die Daten in Tabelle 3.2 in zwei Farbabstufungen dargestellt. Dunkler eingefärbt sind die am häufigsten gefundenen 20 PSM-Wirkstoffe und rM für die Messergebnisse aus mindestens zehn Bundesländern gemeldet wurden. Heller eingefärbt sind weitere fünf PSM-Wirkstoffe und rM mit Messergebnissen aus weniger als zehn Bundesländern. Die Rangnummerierung erfolgte dabei für alle PSM-Wirkstoffe und rM ohne Berücksichtigung der Bundesländeranzahl, um die Vergleichbarkeit mit den vor-

herigen Berichtszeiträumen weiterhin zu gewährleisten. Die absolute Anzahl von Messstellen mit Überschreitung des Schwellenwertes reicht von 143 Messstellen für Desethylatrazin bis sieben Messstellen für Quinmerac. Alle weiteren PSM-Wirkstoffe und rM mit Überschreitungen des Schwellenwertes sind dem Anhang C zu entnehmen.

Im Anhang D ist vergleichend die Rangfolge mit dem jeweils höchsten Messwert einer Messstelle im Berichtszeitraum (Variante 2) aufgelistet. Ein Vergleich der beiden Varianten erfolgt in der Bewertung (siehe Kapitel 3.4).

Bei den PSM-Wirkstoffen und rM der Tabelle 3.2 handelt es sich vorwiegend um Herbizide und deren rM. Ausnahmen bilden drei Substanzen mit anderen Wirkungsbereichen: 1,2,4-Triazol ist u.a. ein rM von mehreren Azolfungiziden, 1,2-Dichlorpropan ist ein Beistoff des Nematizids 1,3-Dichlorpropan und bei m-Tolylsäurediethylamid (DEET) handelt es sich um einen ehemals genehmigten PSM-Wirkstoff mit insektenabweisenden Eigenschaften, der heute noch beispielsweise in Insektenschutzsprays enthalten ist.

Da die Daten auf unterschiedlichen Monitoringkonzepten (Messstellen- und Parameterauswahl) der Bundesländer beruhen, ist ein Vergleich der Rangfolgen basierend auf den absoluten Messstellenanzahlen nur eine Möglichkeit, das Ausmaß und die Entwicklung der Grundwasserbelastung durch Pflanzenschutzmittel zu beschreiben. In Tabelle 3.3 sind daher zusätzlich die entsprechenden relativen Fundhäufigkeiten dargestellt. Diese gibt Aufschluss über den prozentualen Anteil der Messstellen, bei denen die jeweiligen Einzelstoffe zu Funden  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  führten. Zusätzlich zum aktuellen Berichtszeitraum wurden auch die Daten von drei Zeiträumen der vorherigen Berichte (LAWA, 2011, 2015 und 2019) aufgenommen. Dabei sind die Stoffe, die in den Zeiträumen 2009 bis 2012 und 2013 bis 2017 noch unter den 20 am häufigsten nachgewiesenen PSM-Wirkstoffen und rM waren, abgesetzt im unteren Bereich der Tabelle 3.3 aufgelistet.

Im aktuellen Berichtszeitraum von 2017 bis 2021 nimmt der Metabolit Desethylatrazin erneut den ersten Rang ein. Auf dem dritten Rang liegt wie im vorherigen Berichtszeitraum (2013 bis 2016) dessen Ausgangsstoff Atrazin. Beide weisen eine hohe Persistenz auf, denn selbst nach 30 Jahren Atrazin-Anwendungsverbot werden sie noch immer häufig im Grundwasser nachgewiesen. Der PSM-Wirkstoff Bentazon nimmt wie im vorherigen Berichtszeitraum den zweiten Rang ein. Im Zeitraum 1990 bis 1995 lag er noch an neunter Stelle (LAWA, 1997). Zu Beginn des aktuellen Berichtszeitraumes war das letzte Bentazonhaltige Pflanzenschutzmittel noch bis zum 31.01.2018 zugelassen, die Aufbrauchfrist endete zum 31.07.2019. Ansonsten sind auf den vorderen Rängen vor allem PSM-Wirkstoffe und rM zu finden, für die bereits seit vielen Jahren ein Anwendungsverbot besteht. Der weitaus überwiegende Teil der Funde ist daher auf frühere Anwendungen zurückzuführen. Bei den 20 am häufigsten gefundenen Substanzen sind im aktuellen Berichtszeitraum neun genehmigte PSM-Wirkstoffe bzw. rM vertreten (am häufigsten Bentazon und Mecoprop/Mecoprop-P), im Berichtszeitraum 2013 bis 2016 und 2009 bis 2012 waren es jeweils neun damals genehmigte PSM-Wirkstoffe bzw. rM und im Berichtszeitraum 2006 bis 2008 waren es noch fünf (LAWA, 2019, 2015, 2011).

Nachfolgend werden die PSM-Wirkstoffe und rM in ihrer zeitlichen Entwicklung über alle Berichtszeiträume hinweg beschrieben. Weitergehende Informationen zu einigen dieser Stoffe können darüber hinaus dem Kapitel 5 „Tendenzen für ausgewählte Einzelstoffe“ entnommen werden.

**Tabelle 3.2:** Am häufigsten nachgewiesene Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und relevante Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands für den Berichtszeitraum 2017 bis 2021 (Variante 1: letzter Einzelsubstanz-Messwert an der Messstelle).

Die Rangzuordnung erfolgte nach Anzahl der Messstellen mit Funden > 0,1 µg/l im Zeitraum 2017 bis 2021. Pflanzenschutzmittelwirkstoffe, die während des Berichtszeitraumes Bestandteil zugelassener Pflanzenschutzmittel waren, sind **fett** gekennzeichnet. Bei den *kursiv* gedruckten Einzelsubstanzen handelt es sich um Metaboliten von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen. Dunkel eingefärbt sind Ergebnisse mit Daten aus zehn und mehr Bundesländern, hell eingefärbt sind die Ergebnisse mit Daten aus weniger als zehn Bundesländern.

Nachgewiesene PSM-Wirkstoffe bzw. relevante Metaboliten (2017 bis 2021)									
Rang 2017 bis 2021	Rang 2013 bis 2016	PSM-Wirkstoff/Metabolit	Anzahl der untersuchenden Bundesländer	Variante 1: letzter Messwert					
				insgesamt	Anzahl der Messstellen				
				< BG	≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 bis ≤ 1,0 µg/l	> 1,0 µg/l		
1	1	<i>Desethylatrazin</i>	16	14.941	13.864	934	142	1	
2	2	<b>Bentazon</b> <sup>1)</sup>	16	14.444	14.035	305	93	11	
3	3	Atrazin	16	15.020	14.412	540	65	3	
4	16	<i>Desethyl-desisopropylatrazin</i>	4	1.669	1398	221	50	0	
5	4	Bromacil	13	11.838	11.745	48	39	6	
6	-	<b>1,2,4-Triazol</b> <sup>2)</sup>	6	724	588	102	33	1	
7	10	Ethidimuron	11	5.652	5.593	37	18	4	
8	8	Mecoprop/ <b>Mecoprop-P</b> <sup>3)</sup>	15	12.097	12.027	48	19	3	
9	6	Diuron	16	13.364	13.251	91	19	3	
10	7	Simazin	16	14.964	14.702	242	19	1	
11	5	1,2-Dichlorpropan <sup>4)</sup>	8	1.357	1245	93	16	3	
12	9	<i>Desisopropylatrazin</i>	16	14.606	14.267	321	17	1	
13	20	<b>Glyphosat</b> <sup>5)</sup>	16	8.962	8.920	29	12	1	
14	12	<b>Terbuthylazin</b> <sup>6)</sup>	15	14.898	14.788	97	12	1	
15	26	<b>Chlortoluron</b>	14	11.342	11.299	30	13	0	
16	34	<b>Metribuzin</b>	14	7.286	7.258	17	9	2	
17	15	<i>Desethylterbuthylazin</i>	16	12.989	12.774	204	11	0	
18	13	Isoproturon <sup>7)</sup>	16	13.461	13.413	38	8	2	
19	-	<b>Metazachlor-Metabolit BH 479-9</b>	9	1.951	1937	4	9	1	
20	11	Hexazinon	14	10.955	10.910	35	10	0	
21	57	<b>m-Tolylsäurediethylamid</b> <sup>8)</sup>	3	1.201	1143	48	10	0	
22	30	Fenuron	10	4.101	4.063	29	9	0	
23	23	<b>Metazachlor</b>	15	14.034	14.001	25	7	1	
24	14	Metolachlor/ <b>S-Metolachlor</b> <sup>3)</sup>	15	12.356	12.307	41	7	1	
25	35	<b>Quinmerac</b>	14	6.691	6.675	9	5	2	

<sup>1)</sup> Die Zulassung für das letzte Bentazon-haltige Pflanzenschutzmittel endete in Deutschland am 31.01.2018 mit einer Aufbrauchfrist bis zum 31.07.2019. Auf EU-Ebene wurde die Genehmigung für den Pflanzenschutzmittelwirkstoff Bentazon zum 01.06.2018 um 7 Jahre verlängert.

<sup>2)</sup> 1,2,4-Triazol ist als Metabolit verschiedener fungizider Pflanzenschutzmittelwirkstoffe bekannt. Daneben gibt es zusätzliche signifikante Eintragsquellen, z.B. (früher) aus Düngemitteln, aus Holzschutzmitteln, aus Arzneimitteln und der industriellen Produktion.

<sup>3)</sup> Als Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln sind Mecoprop-P und S-Metolachlor genehmigt.

<sup>4)</sup> 1,2-Dichlorpropan kam im Stoffgemisch mit dem eigentlichen Pflanzenschutzmittelwirkstoff 1,3-Dichlorpropan (vollständiges Anwendungsverbot) zur Anwendung, wird aber von einigen Ländern ebenfalls als Pflanzenschutzmittel-Einzelsubstanz geführt.

<sup>5)</sup> Die EU-Kommission hat im November 2023 die Genehmigung des Wirkstoffs Glyphosat in Pflanzenschutzmitteln bis zum 15.12.2033 verlängert.

<sup>6)</sup> Seit Dezember 2021 gilt für zugelassene Terbuthylazin-haltige Pflanzenschutzmittel die Anwendungsbestimmung NG362: Innerhalb eines Dreijahreszeitraumes darf auf derselben Fläche nur eine Behandlung mit maximal 850 g Terbuthylazin pro Hektar durchgeführt werden.

<sup>7)</sup> Die Genehmigung für Isoproturon ist seit 30.06.2016 abgelaufen, die Aufbrauchfrist endete am 30.09.2017, also während des Berichtszeitraumes.

<sup>8)</sup> m-Tolylsäurediethylamid (auch DEET) hat insektenabweisenden Eigenschaften und wird heute noch häufig in Insektenschutzsprays eingesetzt.

**Tabelle 3.3:** Gegenüberstellung der Fundhäufigkeiten häufig nachgewiesener Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und relevanter Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands zwischen 2006 und 2021 für den jeweils letzten Messwert im entsprechenden Berichtszeitraum (Reihenfolge nach Anzahl der Funde > 0,1 µg/l im aktuellen Berichtszeitraum 2017 bis 2021).

Die Zeiträume bis 2005 sind in den vorherigen Berichten (LAWA, 2015 und 2019) einsehbar. Pflanzenschutzmittelwirkstoffe, die während des Berichtszeitraumes Bestandteil zugelassener Pflanzenschutzmittel waren, sind **fett** gekennzeichnet. Bei den *kursiv* gedruckten Einzelsubstanzen handelt es sich um Metaboliten (Abbauprodukte) von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen. Dunkel eingefärbt sind Ergebnisse mit Daten aus zehn und mehr Bundesländern, hell eingefärbt sind die Ergebnisse mit Daten aus weniger als zehn Bundesländern.

PSM-Wirkstoff/Metabolit	Vergleich der Fundhäufigkeit in den verschiedenen Zeiträumen											
	2006 bis 2008			2009 bis 2012			2013 bis 2016			2017 bis 2021		
	Rang	Anzahl der Messstellen > 0,1 µg/l	Anteil der Messstellen > 0,1 µg/l	Rang	Anzahl der Messstellen > 0,1 µg/l	Anteil der Messstellen > 0,1 µg/l	Rang	Anzahl der Messstellen > 0,1 µg/l	Anteil der Messstellen > 0,1 µg/l	Rang	Anzahl der Messstellen > 0,1 µg/l	Anteil der Messstellen > 0,1 µg/l
<i>Desethylatrazin</i>	1	197	1,84 %	1	211	1,70 %	1	160	1,23 %	1	143	0,96 %
<b>Bentazon</b> <sup>1)</sup>	3	78	0,90 %	3	114	1,03 %	2	120	0,97 %	2	104	0,72 %
Atrazin	2	104	0,95 %	2	118	0,95 %	3	102	0,77 %	3	68	0,45 %
<i>Desethyl-desisopropylatrazin</i>	-	-	-	-	-	-	16	10	2,90 %	4	50	3,00 %
Bromacil	4	71	0,85 %	4	72	0,74 %	4	53	0,50 %	5	45	0,38 %
<b>1,2,4-Triazol</b> <sup>2)</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6	34	4,70 %
Ethidimuron	5	40	1,52 %	10	18	0,65 %	10	14	0,35 %	7	22	0,39 %
Mecoprop/ <b>Mecoprop-P</b> <sup>3)</sup>	9	31	0,36 %	8	30	0,28 %	8	21	0,22 %	8	22	0,18 %
Diuron	7	37	0,32 %	7	31	0,30 %	6	25	0,23 %	9	22	0,16 %
Simazin	6	37	0,34 %	5	48	0,39 %	7	23	0,18 %	10	20	0,13 %
1,2-Dichlorpropan <sup>4)</sup>	8	33	2,90 %	9	25	2,69 %	5	50	3,64 %	11	19	1,40 %
<i>Desisopropylatrazin</i>	10	25	0,25 %	6	35	0,30 %	9	19	0,15 %	12	18	0,12 %
<b>Glyphosat</b> <sup>5)</sup>	28	5	0,32 %	17	7	0,24 %	20	6	0,14 %	13	13	0,15 %
<b>Terbuthylazin</b> <sup>6)</sup>	22	6	0,06 %	15	11	0,09 %	12	11	0,08 %	14	13	0,09 %
<b>Chlortoluron</b>	29	5	0,05 %	23	6	0,07 %	26	4	0,06 %	15	13	0,11 %
<b>Metribuzin</b>	54	1	0,02 %	40	2	0,04 %	34	2	0,03 %	16	11	0,15 %
<i>Desethylterbuthylazin</i>	21	7	0,08 %	21	7	0,07 %	15	10	0,09 %	17	11	0,08 %
Isoproturon <sup>7)</sup>	12	13	0,11 %	13	14	0,14 %	13	10	0,09 %	18	10	0,07 %
<b>Metazachlor-Metabolit BH 479-9</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	19	10	0,51 %
Hexazinon	11	18	0,20 %	12	16	0,16 %	11	14	0,13 %	20	10	0,09 %
<b>m-Tolylsäurediethylamid</b> <sup>8)</sup>	35	4	0,75 %	-	-	-	57	1	0,17 %	21	10	0,83 %
Fenuron	36	4	0,20 %	22	6	0,26 %	30	3	0,13 %	22	9	0,22 %
<b>Metazachlor</b>	20	7	0,07 %	14	14	0,12 %	23	5	0,04 %	23	8	0,06 %
Metolachlor/ <b>S-Metolachlor</b> <sup>3)</sup>	30	5	0,06 %	24	6	0,06 %	14	10	0,09 %	24	8	0,06 %
<b>Quinmerac</b>	64	1	0,05 %	33	3	0,09 %	35	2	0,04 %	25	7	0,10 %
<b>2,4-DP (Dichlorprop/Dichlorprop-P)</b> <sup>3)</sup>	31	5	0,06 %	18	7	0,07 %	18	6	0,08 %	29	5	0,05 %
<b>Lenacil</b>	15	10	0,54 %	20	7	0,30 %	28	3	0,10 %	31	5	0,09 %
Propazin	16	9	0,12 %	11	16	0,15 %	17	8	0,07 %	32	5	0,04 %
<b>Chloridazon</b> <sup>9)</sup>	19	8	0,11 %	16	9	0,12 %	42	1	0,01 %	33	4	0,04 %
Oxadixyl	43	2	0,27 %	19	7	0,41 %	27	3	0,13 %	38	4	0,16 %
<b>MCPA</b>	53	1	0,01 %	29	4	0,04 %	19	6	0,06 %	41	3	0,02 %

<sup>1)</sup> Die Zulassung für das letzte Bentazon-haltige Pflanzenschutzmittel endete in Deutschland am 31.01.2018 mit einer Aufbrauchfrist bis zum 31.07.2019. Auf EU-Ebene wurde die Genehmigung für den Pflanzenschutzmittelwirkstoff Bentazon zum 01.06.2018 um 7 Jahre verlängert.

<sup>2)</sup> 1,2,4-Triazol ist als Metabolit verschiedener fungizider Pflanzenschutzmittelwirkstoffe bekannt. Daneben gibt es zusätzliche signifikante Eintragsquellen, z.B. (früher) aus Düngemitteln, aus Holzschutzmitteln, aus Arzneimitteln und der industriellen Produktion.

<sup>3)</sup> Als Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln sind Mecoprop-P, S-Metolachlor und Dichlorprop-P genehmigt.

<sup>4)</sup> 1,2-Dichlorpropan kam im Stoffgemisch mit dem eigentlichen Pflanzenschutzmittelwirkstoff 1,3-Dichlorpropan (vollständiges Anwendungsverbot) zur Anwendung, wird aber von einigen Ländern ebenfalls als Pflanzenschutzmittel-Einzelsubstanz geführt.

<sup>5)</sup> Die EU-Kommission hat im November 2023 die Genehmigung des Wirkstoffs Glyphosat in Pflanzenschutzmitteln bis zum 15.12.2033 verlängert.

<sup>6)</sup> Seit Dezember 2021 gilt für zugelassene Terbuthylazin-haltige Pflanzenschutzmittel die Anwendungsbestimmung NG362: Innerhalb eines Dreijahreszeitraumes darf auf derselben Fläche nur eine Behandlung mit maximal 850 g Terbuthylazin pro Hektar durchgeführt werden.

<sup>7)</sup> Die Genehmigung für Isoproturon ist seit 30.06.2016 abgelaufen, die Aufbrauchfrist endete am 30.09.2017, also während des Berichtszeitraumes.

<sup>8)</sup> m-Tolylsäurediethylamid (auch DEET) hat insektenabweisenden Eigenschaften und wird heute noch häufig in Insektenschutzsprays eingesetzt.

<sup>9)</sup> Die Zulassung für das letzte Chloridazon-haltige Pflanzenschutzmittel ist seit 31.12.2018 abgelaufen, die Aufbrauchfrist endete am 30.06.2020, also während des Berichtszeitraumes.

Die Anzahl der Messstellen mit Funden  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  des nicht mehr genehmigten PSM-Wirkstoffes **Atrazin** bzw. seinem rM **Desethylatrazin** ist seit dem ersten Berichtszeitraum von 1990 bis 1995 deutlich zurückgegangen. Damals wurden an 7,51 % der Messstellen (824 Messstellen) Desethylatrazin-Konzentrationen  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  ermittelt (LAWA, 1997). Im Vergleich weisen im aktuellen Berichtszeitraum noch 0,96 % der Messstellen (143 Messstellen) Konzentrationen von Desethylatrazin im Bereich  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  auf. Gleichfalls nahmen auch die Funde  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  für Atrazin seit dem Zeitraum 1990 bis 1995 von 4,29 % (519 Messstellen) (LAWA, 1997) auf nun 0,45 % (68 Messstellen) deutlich ab.

PSM mit **Bentazon** sind seit Anfang 2018 nicht mehr zugelassen, dennoch ist der Wirkstoff in allen Berichtszeiträumen unter den ersten zehn Rängen der Einzelstoffstatistik zu finden. Der PSM-Wirkstoff schiebt sich aufgrund seiner Fundhäufigkeit vom neunten Rang im Berichtszeitraum 1990 bis 1995 auf den zweiten Rang im Zeitraum 2013 bis 2016, auf dem er auch im aktuellen Berichtszeitraum mit 104 Messstellen mit Konzentrationen  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  gelistet ist. Im ersten Berichtszeitraum 1990 bis 1995 waren es 43 Messstellen (LAWA, 1997). Die Messstellen mit Funden  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  nahmen vom Zeitraum 2001 bis 2005 bis zum letzten Berichtszeitraum (2013 bis 2016) sowohl in absoluten Zahlen als auch in der relativen Fundhäufigkeit stetig zu. Im aktuellen Berichtszeitraum ist ein Rückgang der Bentazon-Funde zu verzeichnen. Die hohen Fundhäufigkeiten von Bentazon zeigen, dass auch von bis vor kurzem noch zugelassene PSM eine signifikante Grundwasserbelastung ausgehen kann.

Zum zweiten Mal ist **Desethyl-desisopropylatrazin** unter den am häufigsten nachgewiesenen PSM-Wirkstoffen und rM gelistet. Bei Desethyl-desisopropylatrazin handelt es sich um ein Abbauprodukt verschiedener Chlortriazine, wie den nicht mehr genehmigten PSM-Wirkstoffen Atrazin, Simazin und Propazin sowie dem genehmigten PSM-Wirkstoff Terbuthylazin. Diese PSM-Wirkstoffe wurden und werden in Deutschland hauptsächlich im Maisanbau eingesetzt. Im Zeitraum 2013 bis 2016 wurde Grundwasser erstmalig in zwei Bundesländern an 345 Messstellen auf diesen Metaboliten untersucht (LAWA, 2019). An 2,90 % der Messstellen (10 Messstellen) wurden Konzentrationen  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  nachgewiesen. Damit erreichte der Metabolit trotz des geringen Untersuchungsumfangs Rang 17. Im aktuellen Berichtszeitraum wurde dieser Stoff von vier Bundesländern an 1.669 Messstellen untersucht und schob sich auf den vierten Rang mit 50 Messstellen in der Konzentrationsklasse  $> 0,1 \mu\text{g/l}$ . Die relative Fundhäufigkeit liegt bei 3,00 %. Im Vergleich zu anderen PSM-Wirkstoffen und rM ist die Fundhäufigkeit von Desethyl-desisopropylatrazin erhöht, weshalb für zukünftige Untersuchungen die Analyse dieses rM empfohlen wird.

Bei **Bromacil**, für das es seit 1990 keine zugelassenen Pflanzenschutzmittel mehr gibt, ist vom ersten Berichtszeitraum bis zum aktuellen Berichtszeitraum hinsichtlich der relativen Fundhäufigkeit und der Anzahl der Messstellen mit Nachweisen  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  eine konstante Abnahme festzustellen. Die relative Fundhäufigkeit ging bei Bromacil von 3,40 % (217 Messstellen) im Berichtszeitraum 1990 bis 1995 (LAWA, 1997) auf 0,38 % (45 Messstellen) im aktuellen Berichtszeitraum deutlich zurück. Bei Betrachtung der Rangfolgen basierend auf den absoluten Messstellenanzahlen ist Bromacil seit dem ersten Berichtszeitraum (1990 bis 1995) unter den ersten fünf PSM-Wirkstoffen und rM. Für die Beurteilung der Belastungssituation ist der PSM-Wirkstoff Bromacil hinsichtlich der Rangfolge somit auf etwa gleichem Niveau geblieben.

**Ethidimuron**, für das es seit 1990 kein zugelassenes Pflanzenschutzmittel mehr gibt, wurde verstärkt auf Gleisanlagen eingesetzt. Damit ist dieser PSM-Wirkstoff vor allem in Ballungsräumen von großer Bedeutung. Der Umfang der Untersuchungen auf Ethidimuron hat in den letzten Jahren deutlich zugenommen. Im Berichtszeitraum 2006 bis 2008 untersuchten sechs Bundesländer 1.289 Messstellen auf den PSM-Wirkstoff (LAWA, 2011), während im aktuellen Berichtszeitraum 5.593 Messstellen in elf Bundesländern untersucht wurden. Dabei ist die relative Fundhäufigkeit von Ethidimuron vom Berichtszeitraum 2006 bis 2008 bis zum letzten Berichtszeitraum (2013 bis 2016) kontinuierlich von 1,52 % auf 0,35 % gesunken.

Für den aktuellen Berichtszeitraum ist ein leichter Anstieg der relativen Fundhäufigkeit auf 0,39 % zu verzeichnen. Basierend auf den absoluten Messstellenanzahlen befindet sich Ethidimuron in der Einzelstoffstatistik des aktuellen Berichtszeitraumes auf dem siebten Rang.

Das aktuell genehmigte **Mecoprop/Mecoprop-P** befindet sich über alle sieben bisher betrachteten Berichtszeiträume hinweg unter den ersten zehn Rängen der Einzelstoffstatistik. In diesem Berichtszeitraum nimmt dieser PSM-Wirkstoff den achten Rang ein. Die relative Fundhäufigkeit  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  hat sich fortwährend seit dem Berichtszeitraum 1996 bis 2000 von 0,53 % (42 Messstellen) auf im aktuellen Berichtszeitraum 0,18 % (22 Messstellen) reduziert.

Insgesamt positiv zu bewerten ist der stetige Rückgang des seit 2007 nicht mehr genehmigten PSM-Wirkstoffs **Diuron**. Wiesen im Zeitraum 1990 bis 1995 noch 1,11 % aller auf Diuron untersuchten Messstellen eine Konzentration  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  auf, waren dies im aktuellen Berichtszeitraum noch 0,16 %. Ausgehend von den absoluten Messstellenanzahlen mit Funden  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  fällt Diuron damit auf den neunten Rang.

**Simazin**, für das es gegenwärtig keine zugelassenen Pflanzenschutzmittel gibt, liegt im aktuellen Berichtszeitraum auf dem zehnten Rang. Die Simazin-Funde im Grundwasser sind seit dem ersten Berichtszeitraum 1990 bis 1995 mit Ausnahme des Zeitraumes 2009 bis 2012 stetig rückläufig. Für den aktuellen Berichtszeitraum wurden an 0,13 % der untersuchten Messstellen (20 Messstellen) Konzentrationen  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  nachgewiesen, während es 2009 bis 2012 noch 0,39 % der Messstellen (48 Messstellen) waren.

**1,2-Dichlorpropan** ist ein Beistoff des Nematizids 1,3-Dichlorpropan, welcher seit 1988 keine Genehmigung mehr besitzt. Aufgrund der hohen Persistenz wird 1,2-Dichlorpropan jedoch auch heute noch im Grundwasser nachgewiesen. Die Funde von 1,2-Dichlorpropan sind im Vergleich zum ersten Berichtszeitraum 1990 bis 1995, in dem die Substanz mit einer relativen Fundhäufigkeit von 0,95 % (6 Messstellen) mit Werten  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  nachgewiesen wurde (LAWA, 1997), auf 3,64 % (50 Messstellen) im Berichtszeitraum 2013 bis 2016 angestiegen. Im aktuellen Berichtszeitraum ist die Fundhäufigkeit mit 19 Messstellen und einer relativen Fundhäufigkeit von 1,40 % deutlich zurückgegangen. Der PSM-Wirkstoff sinkt damit vom fünften Rang im Berichtszeitraum 2013 bis 2016 auf den elften Rang im aktuellen Berichtszeitraum. Das Abbauprodukt von Atrazin und Simazin, **Desisopropylatrazin (Desethylsimazin)**, befindet sich in der Einzelstoffstatistik des aktuellen Berichtszeitraumes auf dem zwölften Rang. Damit ist auch diese Substanz erstmals nicht mehr unter den zehn am häufigsten nachgewiesenen Substanzen. Die Funde  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  sind seit dem zweiten Berichtszeitraum (1996 bis 2000) mit Ausnahme des Zeitraumes 2009 bis 2012 stetig rückläufig. Für den aktuellen Berichtszeitraum wurden an 0,12 % der untersuchten Messstellen (18 Messstellen) Konzentrationen  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  nachgewiesen, während es 1996 bis 2000 noch 0,53 % (46 Messstellen) waren (LAWA, 2004).

Die Anzahl der Untersuchungen auf das im aktuellen Berichtszeitraum genehmigte **Glyphosat** hat in den letzten Jahren deutlich zugenommen. Im Vergleich zum Berichtszeitraum 2009 bis 2012, in dem an 2.944 Messstellen in 13 Bundesländern das Grundwasser auf Glyphosat untersucht wurde, sind es im Berichtszeitraum 2013 bis 2016 schon 4.206 Messstellen in 14 Bundesländern gewesen (LAWA, 2015, 2019). Im aktuellen Berichtszeitraum haben sich die untersuchten Messstellen nochmal mehr als verdoppelt. Alle 16 Bundesländern untersuchten das Grundwasser an insgesamt 8.962 Messstellen auf Glyphosat. Die ersten Glyphosat-Funde  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  stammen aus dem Zeitraum 2001 bis 2005 (eine Messstelle). Im Berichtszeitraum 2013 bis 2016 wurden an sechs Messstellen Schwellenwertüberschreitungen festgestellt. Die Anzahl hat sich im aktuellen Berichtszeitraum auf 13 Messstellen erhöht, womit sich dieser PSM-Wirkstoff in der Einzelstoffstatistik auf Rang 13 befindet. Die relative Fundhäufigkeit ist mit 0,14 % im Berichtszeitraum 2013 bis 2016 und 0,15 % im aktuellen Berichtszeitraum jedoch aufgrund der erhöhten Anzahl an untersuchten Messstellen annähernd gleichbleibend.

**Terbuthylazin**, für das seit Dezember 2021 eine einschränkende Anwendungsbestimmung gilt, liegt im aktuellen Berichtszeitraum auf Rang 14. Sein Metabolit **Desethylterbuthylazin** liegt auf Rang 17. Die relativen Fundhäufigkeiten mit Konzentration  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  von Terbuthylazin und Desethylterbuthylazin schwanken über alle sieben Berichtszeiträume in einem insgesamt gleichbleibenden Bereich ohne erkennbaren Trend. Terbuthylazin erreichte sein Maximum der relativen Fundhäufigkeit mit 0,11 % (9 Messstellen) im Berichtszeitraum 1996 bis 2000 (LAWA, 2004) und sein Minimum von 0,06 % (6 Messstellen) im Zeitraum 2006 bis 2008. Im aktuellen Berichtszeitraum liegt die relative Fundhäufigkeit  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  bei 0,09 % (13 Messstellen). Desethylterbuthylazin zeigte seine maximale relative Fundhäufigkeit mit 0,13 % (8 Messstellen) im Berichtszeitraum 1990 bis 1995 (LAWA, 1997). Seit dem Berichtszeitraum 2001 bis 2005 ist der prozentuale Anteil mit Funden über dem Schwellenwert annähernd gleichbleibend und liegt im aktuellen Berichtszeitraum bei 0,08 % (11 Messstellen).

Im aktuellen Berichtszeitraum wurden an 0,11 % der untersuchten Messstellen Konzentrationen  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  des derzeit genehmigten **Chlortoluron** nachgewiesen, sodass diese Substanz wieder unter den am häufigsten nachgewiesenen PSM-Wirkstoffen und rM ist und Rang 15 belegt. Chlortoluron war bereits in den beiden ersten Berichtszeiträumen 1990 bis 1995 und 1996 bis 2000 in der Einzelstoffstatistik mit elf Messstellen in der Konzentrationsklasse  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  (relative Fundhäufigkeit 0,19 %) auf Rang 16 bzw. mit acht Messstellen (relative Fundhäufigkeit 0,10 %) auf Rang 18 gelistet (LAWA, 1997, 2004). Den niedrigsten Rang (Rang 38) hatte Chlortoluron im Berichtszeitraum 2001 bis 2005 mit vier Messstellen mit Konzentrationen  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  (relative Fundhäufigkeit 0,03 %).

Der ebenfalls aktuell genehmigte PSM-Wirkstoff **Metribuzin** ist im aktuellen Berichtszeitraum erstmals unter den 20 am häufigsten nachgewiesenen Substanzen. Mit elf Messstellen mit Funden  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  und einer relativen Fundhäufigkeit von 0,15 % liegt Metribuzin auf Rang 16.

**Isoproturon** befindet sich in der Einzelstoffstatistik aller Berichtszeiträume unter den am häufigsten im Grundwasser gefundenen Substanzen und liegt im aktuellen Berichtszeitraum auf Rang 18. Die Genehmigung des PSM-Wirkstoffs ist Mitte 2016 abgelaufen und für Pflanzenschutzmittel, die Isoproturon enthalten, galt eine Aufbrauchfrist bis September 2017. Die Funde von Isoproturon im Grundwasser sind seit dem ersten Berichtszeitraum 1990 bis 1995 mit Ausnahme des Zeitraumes 2009 bis 2012 stetig rückläufig. Für den aktuellen Bericht wurden an 0,07 % der untersuchten Messstellen Werte  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  nachgewiesen, während es 1990 bis 1995 0,23 % der Messstellen waren.

Das seit 1991 nicht mehr genehmigte **Hexazinon** befand sich in den vorherigen Berichtszeiträumen immer unter den ersten 20 Rängen der Einzelstoffstatistik. Auch im aktuellen Berichtszeitraum ist der PSM-Wirkstoff Hexazinon unter den häufigsten nachgewiesenen PSM-Wirkstoffen und rM und liegt auf Rang 20. Dabei ist über alle Berichtszeiträume hinweg eine stetige Abnahme der absoluten und der relativen Messstellenanzahl mit Funden  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  zu beobachten. Im aktuellen Bericht liegt die relative Fundhäufigkeit bei 0,09 % (10 Messstellen).

Der nicht mehr genehmigte PSM-Wirkstoff **Fenuron** wurde erstmals im Berichtszeitraum 2001 bis 2005 mit Konzentration  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  detektiert (LAWA, 2011). Damals waren es drei Messstellen (Rang 35) bei einer relativen Fundhäufigkeit von 0,27 %. Seitdem ist kein Belastungstrend erkennbar. Die absolute Fundhäufigkeit schwankt seitdem über alle weiteren Berichtszeiträume hinweg zwischen drei und neun Messstellen mit Konzentrationen  $> 0,1 \mu\text{g/l}$ . Die relative Fundhäufigkeit liegt zwischen 0,13 % und 0,27 %. Im aktuellen Berichtszeitraum liegt die relative Fundhäufigkeit bei 0,22 % (9 Messstellen). Fenuron liegt dabei auf Rang 22.

**Metazachlor** ist derzeit als PSM-Wirkstoff genehmigt und liegt in der Einzelstoffstatistik dieses Berichtszeitraumes auf Rang 23. An acht Messstellen wurde Metazachlor mit Konzentrationen  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  nachge-

wiesen. Dies entspricht einer relativen Fundhäufigkeit von 0,06 %. Auch dieser PSM-Wirkstoff zeigt aufgrund von Schwankungen in der Fundhäufigkeit über alle Berichtszeiträume keinen Trend. Die maximale absolute und relative Fundhäufigkeit mit Konzentrationen > 0,1 µg/l hatte Metazachlor im Berichtszeitraum 2009 bis 2012 mit 14 Messstellen (Rang 14) bzw. 0,12 % der untersuchten Messstellen. Die minimale absolute und relative Fundhäufigkeit mit Konzentrationen > 0,1 µg/l hatte Metazachlor dagegen im Berichtszeitraum 2001 bis 2005 mit drei Messstellen (Rang 37) bzw. 0,03 % der untersuchten Messstellen.

Das aktuell genehmigte **Metolachlor/S-Metolachlor** befindet sich im aktuellen Berichtszeitraum auf Rang 24. Acht Messstellen wiesen Schwellenwertüberschreitungen auf. Dies entspricht einer relativen Fundhäufigkeit von 0,06 %. Über alle sieben Berichtszeiträume hinweg schwankten die Befunde immer wieder, sodass sich dieser PSM-Wirkstoff in der Einzelstoffstatistik zwischen den Rängen 13 und 17 variierend bewegte. Die maximale absolute Fundhäufigkeit mit Schwellenwertüberschreitungen gab es im Berichtszeitraum 1990 bis 1995 mit 16 Messstellen (relative Fundhäufigkeit 0,21 %) (LAWA, 1997). Das Minimum an Fundhäufigkeit mit Schwellenwertüberschreitungen gab es im Berichtszeitraum 2001 bis 2005 mit 4 Messstellen (relative Fundhäufigkeit 0,04 %) (LAWA, 2011).

**Quinmerac** ist derzeit ebenfalls als PSM-Wirkstoff genehmigt und liegt in der aktuellen Einzelstoffstatistik auf Rang 25. Im aktuellen Berichtszeitraum wurde Quinmerac an sieben Messstellen mit Konzentrationen > 0,1 µg/l nachgewiesen. Dies entspricht einer relativen Fundhäufigkeit von 0,10 %. Über alle Berichtszeiträume hinweg ist dies die höchste Fundhäufigkeit dieses PSM-Wirkstoffes. Im Berichtszeitraum 2013 bis 2016 lag Quinmerac mit zwei Funden > 0,1 µg/l auf Rang 35 (relative Fundhäufigkeit 0,04 %), und im Berichtszeitraum 2009 bis 2012 mit drei Funden auf Rang 33 (relative Fundhäufigkeit 0,09 %). Erstmals nachgewiesen wurde Quinmerac in einer Grundwassermessstelle im Berichtszeitraum 2006 bis 2008 (Rang 64).

Zwei Substanzen sind im aktuellen Berichtszeitraum neu unter den am häufigsten nachgewiesenen PSM-Wirkstoffen und rM. Erstmals untersucht wurde **1,2,4-Triazol**, ein rM von mehreren Azolfungiziden, z.B. von Cyproconazol, Difenoconazol, Epoxiconazol, Fluquiconazol, Mefentrifluconazol, Penconazol, Propiconazol, Triadimenol und Tebuconazol. Neben dem Eintrag durch Pflanzenschutzmittel gibt es jedoch auch zusätzliche signifikante Eintragsquellen für 1,2,4-Triazol. So wurde z.B. der Stoff als Bestandteil von Düngemitteln (als Nitrifikationshemmer) verwendet und kommt u.a. auch in Holzschutzmitteln, in Arzneimitteln und in der industriellen Produktion vor. Hinsichtlich dieses Stoffes lieferten insgesamt sechs Bundesländer Daten zu 724 Messstellen. Mit 34 Messstellen mit Schwellenwertüberschreitungen ist 1,2,4-Triazol auf dem sechsten Rang der Einzelstoffstatistik gelistet. Konzentrationen > 0,1 µg/l wurden somit an 4,70 % der Messstellen nachgewiesen, womit dieser Stoff die höchste relative Fundhäufigkeit im aktuellen Berichtszeitraum hat. Daher wird für künftige Untersuchungsprogramme empfohlen, den Parameterumfang um 1,2,4-Triazol zu erweitern.

Der **Metazachlor-Metabolit BH 479-9** ist in der Einzelstoffstatistik ebenfalls neu, denn dieser Metabolit zählt im aktuellen Zeitraum erstmals zu den rM. Neun Bundesländer haben Daten für den Metazachlor-Metaboliten BH 479-9 zu 1.951 Messstellen geliefert. Bei zehn Messstellen sind Konzentrationen > 0,1 µg/l nachgewiesen worden, womit der Metabolit Rang 19 einnimmt. Die relative Fundhäufigkeit liegt bei 0,51 %. In den drei vorangegangenen Berichtszeiträumen wurde der Metazachlor-Metabolit BH 479-9 (damals noch als nrM bewertet) an deutlich weniger Messstellen untersucht und es gab keine Befunde > 0,1 µg/l.

Folgende sechs PSM-Wirkstoffe, die in den letzten beiden Berichtszeiträumen 2009 bis 2012 und 2013 bis 2016 noch unter den am häufigsten nachgewiesenen PSM-Wirkstoffen und rM waren, sind es im aktuellen Berichtszeitraum nicht mehr: 2,4-DP (Dichlorprop/Dichlorprop-P), Lenacil, Propazin, Chloridazon, Oxadixyl und MCPA.

### 3.4 Bewertung

Die beiden Auswertungsvarianten wurden bezüglich der Rangfolgen der am häufigsten nachgewiesenen PSM-Wirkstoffe und rM verglichen. Dabei zeigte sich, dass sich die Reihenfolge der Stoffe untereinander bei Anwendung der beiden Auswertungsvarianten relativ wenig verändert (Tabelle 3.4). Bei den ersten sechs Substanzen ergibt sich kein Unterschied in der Rangfolge egal ob der höchste Einzelsubstanz-Messwert der letzten Probe (Variante 1) oder der höchste Einzelsubstanz-Messwert im Berichtszeitraum (Variante 2) für die Zuordnung des Rangs verwendet wurde. Bei lediglich vier Substanzen verändert sich der Rang um mehr als fünf Ränge: Metolachlor/S-Metolachlor und Desethylterbuthylazin sind bei Auswertungsvariante 2 deutlich höher positioniert (neun bzw. sieben Ränge höher) während der Metazachlor-Metabolit BH 479-9 und Fenuron bei Auswertungsvariante 2 deutlich niedriger gelistet sind (acht Ränge niedriger).

Die Betrachtung der prozentualen Fundhäufigkeiten  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  zeigt außerdem, dass diese bei Substanzen, die in weniger als zehn Bundesländern und somit an relativ wenigen Messstellen untersucht wurden, vergleichsweise hoch sind: 1,2-Dichlorpropan wurde z.B. an 1.357 Messstellen untersucht und liegt auf Rang elf (Variante 1) bzw. 16 (Variante 2) mit prozentualen Fundhäufigkeiten  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  von 1,40 bzw. 1,47 %. Die jeweils davor und danach gelisteten Substanzen wurden an über 7.000 Messstellen gemessen und weisen prozentuale Fundhäufigkeiten  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  von  $< 0,3 \%$  auf. Dies kann daran liegen, dass das vergleichsweise kleine Messstellenkontingent für 1,2-Dichlorpropan risikoorientiert ausgewählt wurde, woraus in der Regel höhere Fundhäufigkeiten resultieren als bei flächendeckenden Untersuchungen.

Bei der Gegenüberstellung der nunmehr vorliegenden sieben Berichtszeiträume (Abbildung 3.1) wird deutlich, dass sich die Gesamtsituation hinsichtlich der Grundwasserbelastung durch PSM-Wirkstoffe und rM im Laufe der Zeit deutlich verbessert hat. Der Anteil der Messstellen, an denen der Schwellenwert der Grundwasserverordnung von  $0,1 \mu\text{g/l}$  überschritten wurde, ist zwischen 1990 bis 1995 und 2017 bis 2021 von 9,62 % kontinuierlich auf 3,63 % zurückgegangen: Im ersten Zeitraum lagen noch 1.240 Messstellen  $> 0,1 \mu\text{g/l}$ , während es im aktuellen Berichtszeitraum nur noch 587 waren. Der prozentuale Anteil der Messstellen in der Klasse  $< \text{BG}$  stieg von 71,76 % (9.247 Messstellen) im Zeitraum 1990 bis 1995 auf 82,54 % (10.750 Messstellen) im Zeitraum 2006 bis 2008 an. Seitdem verharrt er bei ca. 81 %, während die Anzahl an Messstellen ohne Nachweis weiter gestiegen ist und im aktuellen Berichtszeitraum bei 13.147 Messstellen lag. Die Konzentrationsklasse  $\geq \text{BG}$  bis  $\leq 0,1 \mu\text{g/l}$  hatte ihr prozentuales Minimum im Zeitraum 2006 bis 2008, während seitdem sowohl der prozentuale Anteil als auch die absoluten Messstellenanzahlen gestiegen sind. Dies liegt zumindest zum Teil daran, dass aufgrund des insgesamt sinkenden Konzentrationsniveaus Messstellen von den höheren Konzentrationsklassen in die niedrigste Konzentrationsklasse  $\geq \text{BG}$  wechseln.

**Tabelle 3.4:** Vergleich der beiden Auswertungsvarianten anhand der Rangfolgen der am häufigsten nachgewiesenen Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und relevanten Metaboliten. Die Rangzuordnung erfolgte nach Anzahl der Messstellen mit Funden > 0,1 µg/l im Berichtszeitraum 2017 bis 2021.

Pflanzenschutzmittelwirkstoffe, die während des Berichtszeitraumes Bestandteil zugelassener Pflanzenschutzmittel waren, sind **fett** gekennzeichnet. Bei den *kursiv* gedruckten Einzelsubstanzen handelt es sich um Metaboliten von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen. Dunkel eingefärbt sind Ergebnisse mit Daten aus zehn und mehr Bundesländern, hell eingefärbt sind die Ergebnisse mit Daten aus weniger als zehn Bundesländern.

PSM-Wirkstoff/Metabolit	Nachgewiesene PSM-Wirkstoffe bzw. relevante Metaboliten (2017 bis 2021)					
	Variante 1: letzter Messwert			Variante 2: höchster Messwert		
	Rang	Anzahl der Messstellen > 0,1 µg/l	Anteil der Messstellen > 0,1 µg/l [%]	Rang	Anzahl der Messstellen > 0,1 µg/l	Anteil der Messstellen > 0,1 µg/l [%]
<i>Desethylatrazin</i>	1	143	0,96 %	1	203	1,36 %
<b>Bentazon</b> <sup>1)</sup>	2	104	0,72 %	2	154	1,07 %
Atrazin	3	68	0,45 %	3	105	0,70 %
<i>Desethyl-desisopropylatrazin</i>	4	50	3,00 %	4	69	4,13 %
Bromacil	5	45	0,38 %	5	57	0,48 %
<b>1,2,4-Triazol</b> <sup>2)</sup>	6	34	4,70 %	6	56	7,73 %
Ethidimuron	7	22	0,39 %	11	26	0,46 %
Mecoprop/ <b>Mecoprop-P</b> <sup>3)</sup>	8	22	0,18 %	9	31	0,26 %
Diuron	9	22	0,16 %	7	34	0,25 %
Simazin	10	20	0,13 %	8	33	0,22 %
1,2-Dichlorpropan <sup>4)</sup>	11	19	1,40 %	16	20	1,47 %
<i>Desisopropylatrazin</i>	12	18	0,12 %	12	24	0,16 %
<b>Glyphosat</b> <sup>5)</sup>	13	13	0,15 %	13	22	0,25 %
<b>Terbuthylazin</b> <sup>6)</sup>	14	13	0,09 %	14	21	0,14 %
<b>Chlortoluron</b>	15	13	0,11 %	18	18	0,16 %
<b>Metribuzin</b>	16	11	0,15 %	17	19	0,26 %
<i>Desethylterbuthylazin</i>	17	11	0,08 %	10	27	0,21 %
Isoproturon <sup>7)</sup>	18	10	0,07 %	22	12	0,09 %
<b>Metazachlor-Metabolit BH 479-9</b>	19	10	0,51 %	27	11	0,56 %
Hexazinon	20	10	0,09 %	20	16	0,15 %
<b>m-Tolylsäurediethylamid</b> <sup>8)</sup>	21	10	0,83 %	24	12	1,00 %
Fenuron	22	9	0,22 %	30	9	0,22 %
<b>Metazachlor</b>	23	8	0,06 %	21	15	0,11 %
Metolachlor/ <b>S-Metolachlor</b> <sup>3)</sup>	24	8	0,06 %	15	21	0,17 %
<b>Quinmerac</b>	25	7	0,10 %	26	11	0,16 %

<sup>1)</sup> Die Zulassung für das letzte Bentazon-haltige Pflanzenschutzmittel endete in Deutschland am 31.01.2018 mit einer Aufbrauchfrist bis zum 31.07.2019. Auf EU-Ebene wurde die Genehmigung für den Pflanzenschutzmittelwirkstoff Bentazon zum 01.06.2018 um 7 Jahre verlängert.

<sup>2)</sup> 1,2,4-Triazol ist als Metabolit verschiedener fungizider Pflanzenschutzmittelwirkstoffe bekannt. Daneben gibt es zusätzliche signifikante Eintragsquellen, z.B. (früher) aus Düngemitteln, aus Holzschutzmitteln, aus Arzneimitteln und der industriellen Produktion.

<sup>3)</sup> Als Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln sind Mecoprop-P und S-Metolachlor genehmigt.

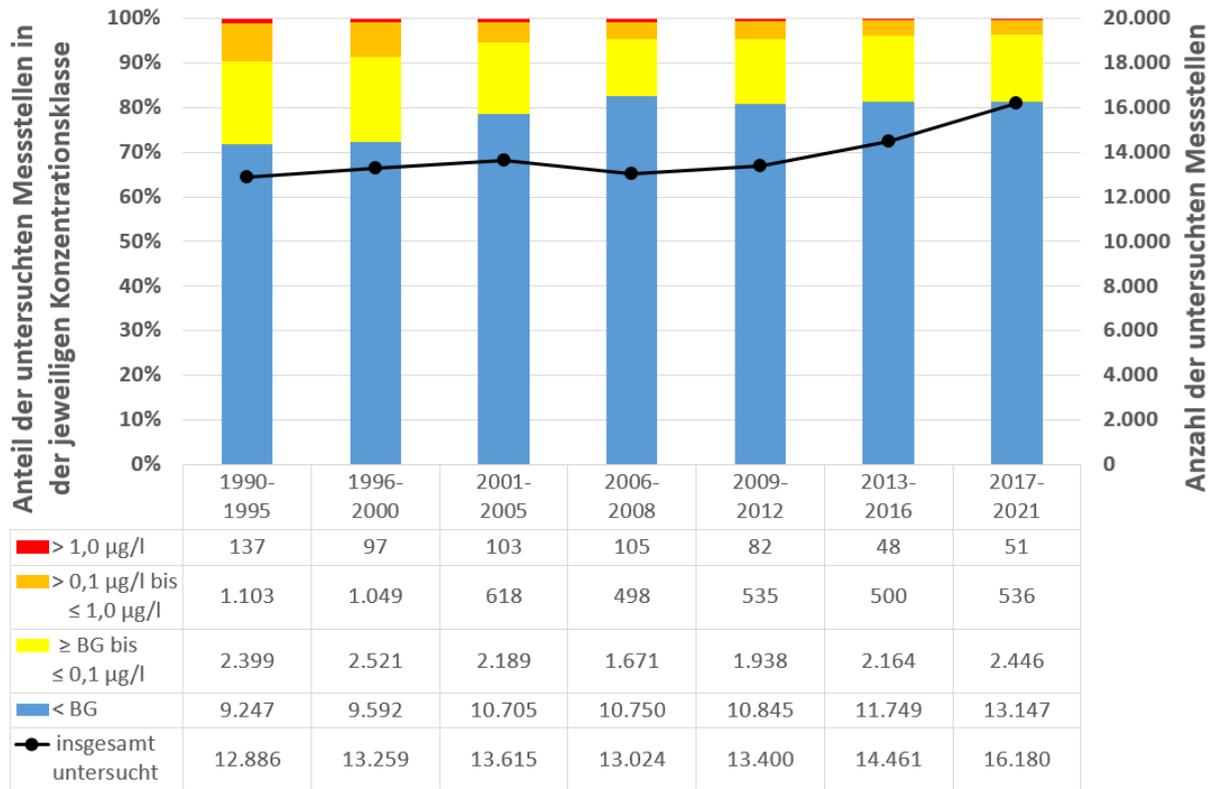
<sup>4)</sup> 1,2-Dichlorpropan kam im Stoffgemisch mit dem eigentlichen Pflanzenschutzmittelwirkstoff 1,3-Dichlorpropen (vollständiges Anwendungsverbot) zur Anwendung, wird aber von einigen Ländern ebenfalls als Pflanzenschutzmittel-Einzelsubstanz geführt.

<sup>5)</sup> Die EU-Kommission hat im November 2023 die Genehmigung des Wirkstoffs Glyphosat in Pflanzenschutzmitteln bis zum 15.12.2033 verlängert.

<sup>6)</sup> Seit Dezember 2021 gilt für zugelassene Terbuthylazin-haltige Pflanzenschutzmittel die Anwendungsbestimmung NG362: Innerhalb eines Dreijahreszeitraumes darf auf derselben Fläche nur eine Behandlung mit maximal 850 g Terbuthylazin pro Hektar durchgeführt werden.

<sup>7)</sup> Die Genehmigung für Isoproturon ist seit 30.06.2016 abgelaufen, die Aufbrauchfrist endete am 30.09.2017, also während des Berichtszeitraumes.

<sup>8)</sup> m-Tolylsäurediethylamid (auch DEET) hat insektenabweisenden Eigenschaften und wird heute noch häufig in Insektenschutzsprays eingesetzt.



**Abbildung 3.1:** Verteilung der Pflanzenschutzmittel-Befunde über alle Berichtszeiträume - Anzahl der untersuchten Messstellen insgesamt und in vier Konzentrationsklassen (Variante 1: höchster Einzelsubstanz-Messwert der letzten Probe).

## 4 Nicht relevante Metaboliten

### 4.1 Allgemeines

Unter nicht relevanten Metaboliten (nrM) von Pflanzenschutzmittel (PSM)-Wirkstoffen versteht man im Sinne des Pflanzenschutzrechts Abbauprodukte von PSM-Wirkstoffen, die keine vergleichbare pestizide Wirkung im Sinne der Muttersubstanz mehr haben und nach heutigem Kenntnisstand nicht bedenklich hinsichtlich ihrer human- und ökotoxikologischen Eigenschaften sind (siehe Kapitel 2.2). Der Stand des Wissens entwickelt sich stetig weiter und so ist auch der Relevanzstatus eines Metaboliten nicht konstant. Wenn Wirkstoffe erneut (beispielsweise im Wiedergenehmigungsverfahren) geprüft werden, werden sowohl die Wirkstoffeigenschaften als auch die Relevanz seiner Metaboliten nach aktuellem Stand der Wissenschaft neu geprüft. Dies kann dazu führen, dass sich der Relevanzstatus ändert (siehe Kapitel 2.2).

Das Thema „nicht relevante Metaboliten“ ist in den letzten Jahren durch vermehrte und z.T. hohe Fundzahlen und Konzentrationen sowie neue wissenschaftliche Erkenntnisse stärker in den Fokus des Interesses gerückt. Durch die Änderung der Grundwasserverordnung 2017 wurde den Bundesländern im Rahmen der Überblicksüberwachung vorgegeben, nrM zu untersuchen - allerdings ohne Konkretisierung des Parameterumfangs. Ein Schwellenwert für die Bewertung wurde ebenfalls nicht aufgenommen. Mit den umfangreichen Monitoringempfehlungen zu Pflanzenschutzmittel-Metaboliten in deutschen Grundwässern in 2019 (BANNING ET AL., 2019, 2022) wurde erstmals eine bundesweite Orientierungshilfe zu nrM für die Grundwasserüberwachung veröffentlicht. Seither sind die Monitoringaktivitäten der Bundesländer stetig gestiegen.

Anhang A gibt einen Überblick über die derzeit bekannten nrM, die für das Grundwasser von Bedeutung sind. Nicht alle der genannten Metaboliten werden von den Bundesländern untersucht. Auch der Umfang der untersuchten Metaboliten sowie die Häufigkeit und Anzahl der untersuchten Messstellen ist in den Bundesländern sehr unterschiedlich.

Sowohl für die Darstellung der Gesamtsituation als auch die für die stoffbezogene Auswertung der nrM wurden die erhobenen Konzentrationsbereiche (siehe Kap. 2.4) in die folgenden Konzentrationsklassen zusammengefasst:

- $\leq$  Bestimmungsgrenze (BG)
- $\geq$  BG bis  $\leq 0,1 \mu\text{g/l}$
- $> 0,1$  bis  $\leq 1,0 \mu\text{g/l}$
- $> 1,0$  bis  $\leq 3,0 \mu\text{g/l}$
- $> 3,0$  bis  $\leq 10,0 \mu\text{g/l}$
- $> 10,0 \mu\text{g/l}$

Für den vorliegenden Bericht wurden erstmalig zu Vergleichszwecken zwei Auswertungsvarianten durchgeführt, wobei jede Messstelle nur mit einem Messwert berücksichtigt wird (siehe Kap. 2.4). Für die Darstellung der Gesamtsituation (siehe Kapitel 4.2) wurde, wie in den vorherigen Berichten, für jede Messstelle die zuletzt entnommene Grundwasserprobe im Berichtszeitraum 2017 bis 2021 berücksichtigt (Variante 1). Wenn mehrere Einzelsubstanzen gemessen wurden, war die höchste Konzentration für die Einordnung in die jeweilige Konzentrationsklasse maßgebend. Dabei war es unerheblich, wie viele oder welche Einzelsubstanzen nachgewiesen wurden. Für die stoffbezogene Auswertung (siehe Kapitel 4.3) wurde

je Messstelle, wie in den vorherigen Berichten, für jede Einzelsubstanz der jeweils letzte, d.h. aktuellste, Messwert verwendet (Variante 1).

Die Ergebnisse der vergleichenden Auswertung mit dem jeweils höchsten Einzelsubstanz-Messwert aus dem Berichtszeitraum 2017 bis 2021 (Variante 2), werden für die Gesamtsituation in der Tabelle 4.1 und im Anhang E sowie für die stoffbezogene Auswertung in den Anhängen G und H dargestellt.

## 4.2 Gesamtsituation

Seit den ersten Fundmeldungen 2006 wurden die Untersuchungen auf nrM in den Bundesländern intensiviert, so dass nunmehr aus dem Berichtszeitraum 2017 bis 2021 Messwerte von 12.353 Messstellen vorliegen (Tabelle 4.1). Die Zahl der auf nrM untersuchten Messstellen ist im Vergleich zu den Vorjahren stetig gestiegen.

**Tabelle 4.1:** Nicht relevante Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser – Länderübersicht und Gesamtergebnis für Deutschland für den Berichtszeitraum 2017 bis 2021 (Variante 1: höchster Einzelsubstanz-Messwert der letzten Probe; Variante 2: höchster Einzelsubstanz-Messwert im Berichtszeitraum – vollständige Auswertung siehe Anhang E).

<b>Nicht relevante Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser (2017 bis 2021) <sup>1) 2)</sup></b>							
<b>Variante 1: höchster Einzelsubstanz-Messwert der letzten Probe</b>							
	insgesamt	Anzahl der Messstellen					
		< 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
Baden-Württemberg	3.319	190	63	2.136	769	143	18
Bayern	1.223	561	148	343	108	60	3
Berlin	23	9	2	11	1	0	0
Brandenburg	875	263	73	369	105	54	11
Bremen	40	6	6	25	3	0	0
Hamburg	301	68	106	118	7	2	0
Hessen	709	341	71	177	77	41	2
Mecklenburg-Vorpommern	1.051	572	93	208	98	71	9
Niedersachsen	750	189	62	177	154	147	21
Nordrhein-Westfalen	1.727	461	183	537	331	197	18
Rheinland-Pfalz	315	87	39	129	37	22	1
Saarland	27	16	2	7	2	0	0
Sachsen	547	180	85	151	78	48	5
Sachsen-Anhalt	516	171	13	136	146	48	2
Schleswig-Holstein	699	203	105	214	92	72	13
Thüringen	231	125	60	40	5	1	0
Deutschland (Anzahl)	12.353	3.442	1.111	4.778	2.013	906	103
Deutschland (Anteil)	100 %	27,86 %	9,00 %	38,68 %	16,30 %	7,33 %	0,83 %

<b>Variante 2: höchster Einzelsubstanz-Messwert</b>							
Deutschland (Anzahl)	12.353	3.068	1.111	4.816	2.140	1.040	177
Deutschland (Anteil)	100 %	24,84 %	9,00 %	38,99 %	17,32 %	8,42 %	1,43 %

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

<sup>2)</sup> In dieser Übersicht sind die Metaboliten Alachlorsäure und Alachlorsulfonsäure nicht berücksichtigt, da sie zum Zeitpunkt der Auswertung fälschlicherweise den relevanten Metaboliten zugeordnet wurden.

Von den 12.353 untersuchten Messstellen wurden an 8.911 Messstellen (72,14 %) nrM nachgewiesen (Variante 1). Im vorherigen Berichtszeitraum 2013 bis 2016 war dies an 57,5 % der damals untersuchten 10.805 Messstellen der Fall. Demnach ist die Anzahl der Positivbefunde  $\geq$  BG deutlich gestiegen. Die meisten Funde liegen mit 38,68 % in der Konzentrationsklasse von  $> 0,1$  bis  $\leq 1$   $\mu\text{g/l}$ . Konzentrationen  $> 1$   $\mu\text{g/l}$  treten an 3.022 Messstellen (24,46 %) und Konzentrationen  $> 3$  bzw.  $10$   $\mu\text{g/l}$  an 1.009 bzw. 103 Messstellen auf. Dies entspricht 8,16 % bzw. 0,83 %. Die Erhöhung der Anzahl belasteter Messstellen bzw. nachgewiesener Parameter ist auf die intensivere Überwachung in den Bundesländern zurückzuführen. Dies wird besonders deutlich durch die erstmaligen Meldungen von Messungen der Trifluoressigsäure (TFA). Viele Bundesländer haben in den letzten Jahren auch über TFA hinaus den nrM-Parameterumfang deutlich erhöht.

Die Ergebnisse der Auswertung des höchsten Einzelsubstanz-Messwertes im gesamten Berichtszeitraum (Variante 2) sind vergleichbar mit der Auswertung der Variante 1 (Tabelle 4.1). Lediglich die Anzahl der Messstellen ohne Befund ( $< \text{BG}$ ) ist mit 24,84 % um 3,02 % geringer als bei Variante 1, während die Befunde in den Konzentrationsklassen  $> 1$   $\mu\text{g/l}$  um 1,02 %, 1,09 % bzw. 0,6 % höher liegen. Der Variantenvergleich zeigt, dass bei Berücksichtigung aller Einzelsubstanzwerte (Variante 2) mehr Befunde in den höchsten Konzentrationsklassen gefunden werden. Dies liegt darin begründet, dass der aktuellste höchste Messwert nicht zwingend der Maximalwert im Berichtszeitraum ist.

### 4.3 Stoffbezogene Auswertung

Insgesamt wurden im Berichtszeitraum von den Bundesländern 62 nrM untersucht. Die Ergebnisse für beide Auswertungsvarianten sind vollständig in den Anhängen F (Variante 1) und H (Variante 2) dargestellt. Kriterium für die Reihenfolge ist die Messstellenanzahl mit Überschreitung der BG in Prozent ( $\geq \text{BG}$  [%]). In Tabelle 4.2 sind die nrM mittels der Auswertung von Variante 1 und in Anhang G auf der Grundlage von Variante 2 ausgewertet. Metaboliten, die an  $< 20$  Messstellen untersucht und Metaboliten, zu denen an weniger als 1 % der Messstellen Nachweise  $\geq \text{BG}$  gefunden wurden, sind in der Tabelle 4.2 nicht aufgeführt, da die Ergebnisse ansonsten kein repräsentatives Gesamtbild für Deutschland ergeben. Diese und nicht nachgewiesene nrM befinden sich in den Anhängen F und H.

Am häufigsten und auch in den meisten Bundesländern gemessen wurden die nrM Trifluoressigsäure (TFA) und 2,6-Dichlorbenzamid sowie Metaboliten der Wirkstoffe Chloridazon, Chlorthalonil, Dimethachlor, Flufenacet, Glyphosat, Metazachlor, Metolachlor und Tolyfluanid bzw. Dichlofluanid.

**Tabelle 4.2:** Am häufigsten nachgewiesene nicht relevante Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser mit > 20 untersuchten Messstellen für den Berichtszeitraum 2017 bis 2021 in Deutschland (Variante 1: letzter Einzelsubstanz-Messwert an der Messstelle). Die Reihenfolge ergibt sich aus der Anzahl der Messstellen  $\geq$  BG [%]. Dunkel eingefärbt sind Ergebnisse mit Daten aus zehn und mehr Bundesländern, hell eingefärbt sind die Ergebnisse mit Daten aus weniger als zehn Bundesländern. (Auswertungsvariante 2, siehe Anhang G)

Nicht relevanter Metabolit	LW <sub>PSM</sub> / GOW [µg/l]	Anzahl der untersuchen- den Bundes- länder	insgesamt	Variante 1: letzter Messwert				
				$\geq$ BG	$\geq$ BG [%]	> 10 µg/l	> LW <sub>PSM</sub> / GOW	> LW <sub>PSM</sub> / GOW [%]
Trifluoressigsäure (TFA)	10 <sup>1)</sup>	14	6.386	4.877	76,37 %	31	31	0,49 %
Chlorthalonil-Metabolit R471811 (M4)	3	3	74	30	40,54 %	0	0	0,00 %
Desphenyl-Chloridazon (Metabolit B)	3	15	11.488	4.199	36,55 %	25	338	2,94 %
Nicosulfuron-Metabolit AUSN	3	2	149	49	32,89 %	0	0	0,00 %
Metazachlor-Sulfonsäure (BH 479-8)	3	15	9.190	2.727	29,67 %	20	158	1,72 %
Nicosulfuron-Metabolit ASDM	-	3	150	42	28,00 %	0	-	-
Metolachlor-Sulfonsäure (CGA 380168 / CGA 354743) <sup>2)</sup>	3	16	9.175	2.533	27,61 %	25	210	2,29 %
Dimethachlor-Metabolit CGA 369873	1	12	5.430	1.396	25,71 %	0	44	0,81 %
N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	1	12	8.886	2.110	23,75 %	5	162	1,82 %
Methyl-desphenyl-Chloridazon (Metabolit B1)	3	16	11.195	2.647	23,64 %	0	19	0,17 %
Metolachlor-Metabolit NOA 413173 <sup>3)</sup>	3	11	4.368	881	20,17 %	0	21	0,48 %
Metazachlor-Säure (BH 479-4)	3	16	7.745	1.522	19,65 %	2	42	0,54 %
Terbuthylazin-Metabolit SYN 545666 (LM6)	-	4	1.081	194	17,95 %	0	-	-
Chlorthalonil-Sulfonsäure (R417888 / M12)	3	10	3.335	567	17,00 %	1	2	0,06 %
Dimethenamid-Sulfonsäure (M27)	3	12	2.594	429	16,54 %	0	3	0,12 %
Metolachlor-Carbonsäure (CGA 351916 / CGA 51202) <sup>2)</sup>	3	16	8.707	1.203	13,82 %	9	100	1,15 %
Terbuthylazin-Metabolit CGA 324007 (LM5)	-	4	1.080	146	13,52 %	0	-	-
Terbuthylazin-Metabolit LM4	-	1	140	14	10,00 %	0	-	-
Metolachlor-Metabolit CGA 357704 <sup>2)</sup>	1	9	2.433	237	9,74 %	0	17	0,70 %
Metolachlor-Metabolit CGA 368208 <sup>2)</sup>	1	8	2.440	210	8,61 %	0	7	0,29 %
Metaxyl-Dicarbonensäure (CGA 108906)	1	7	1.875	152	8,11 %	0	5	0,27 %
Dimethachlor-Sulfonsäure (CGA 354742)	3	15	8.302	650	7,83 %	0	12	0,14 %
Alachlorsulfonsäure	3	3	1.014	79	7,79 %	0	0	0,00 %
Metazachlor-Metabolit BH 479-12	1	4	1.289	85	6,59 %	0	2	0,16 %
Flufenacet-Sulfonsäure (M2, AE 0841914)	1	11	2.892	137	4,74 %	0	1	0,03 %
2,6-Dichlorbenzamid	3	14	9.169	424	4,62 %	0	2	0,02 %
Dimethenamid-Carbonsäure (M23)	3	4	625	24	3,84 %	0	0	0,00 %
Metaxyl-Carbonsäure (CGA 62826 / NOA 409045)	1	10	3.235	117	3,62 %	1	5	0,15 %
IN-00581 (Saccharin) <sup>3)</sup>	-	5	1.878	67	3,57 %	0	-	-
Dimethachlor-Metabolit CGA 373464	1	3	838	24	2,86 %	0	5	0,60 %
Dimethachlor-Carbonsäure (CGA 50266)	3	14	5.806	112	1,93 %	1	1	0,02 %
Alachlorsäure	-	2	589	9	1,53 %	0	-	-
Hydroxy-Terbuthylazin (MT13)	-	9	2.431	35	1,44 %	0	-	-
AMPA (Aminomethylphosphonsäure)	-	16	7.599	108	1,42 %	0	-	-
Tritosulfuron-Metabolit 635M03 (BH 635-3)	-	2	224	3	1,34 %	0	-	-
Tritosulfuron-Metabolit 635M01 (BH 635-4)	1	6	425	5	1,18 %	0	0	0,00 %
Desethyl-hydroxy-Terbuthylazin (MT14)	-	5	1.873	19	1,01 %	0	-	-

<sup>1)</sup> Für TFA wurde im Mai 2020 auf Basis einer verbesserten Datengrundlage vom UBA ein toxikologisch begründeter Leitwert (LW<sub>Trw</sub>) von 60 µg/l im Trinkwasser abgeleitet. Dieser Leitwert dient nicht als Grundlage für die Zulassungsentscheidung und dem damit verbundenen Risikomanagement von Pflanzenschutzmitteln. Für nrM von PSM-Wirkstoffen, für die ein toxikologisches und ökotoxikologisches Risiko ausgeschlossen werden konnte, gilt hier weiterhin der pauschale LW<sub>PSM</sub> von 10 µg/l gemäß der nationalen Umsetzung der geltenden EU-Bewertungsleitlinie (EU, 2021) für die Zulassung von PSM. Demnach gilt es zu verhindern, dass nach einer Anwendung von PSM nrM in Konzentrationen von 10 µg/l und höher in das Grundwasser eingetragen werden. (UBA, 2020a)

<sup>2)</sup> Der Wirkstoff S-Metolachlor wurde von ECHA als Carc 2 eingestuft. Auf dieser Grundlage sind seine Metaboliten im Pflanzenschutzrecht als relevant zu bewerten (EFSA, 2023c). Da der Wirkstoff nicht wiedergenehmigt wurde, werden keine neuen Studien durchgeführt, sodass keine abschließende Information zum Relevanzstatus der Metaboliten zu erwarten ist. In der GOW-Liste des UBA werden die Metaboliten als nicht relevante Metaboliten geführt und ein GOW festgelegt (UBA, 2021). Analog dazu wurden bei den Auswertungen dieses Berichts die Stoffe als nicht relevante Metaboliten betrachtet. Jedoch werden die vergebenen GOW derzeit überprüft. Diese Prüfung konnte vor Redaktionsschluss nicht beendet werden.

<sup>3)</sup> IN-00581 (Saccharin) kann aus Sulfonylharnstoffen gebildet werden. Sulfonylharnstoffe sind eine Gruppe von Chemikalien, die als Herbizide eingesetzt werden. Eine Abgrenzung zu den Messdaten der 5 Bundesländer ob es sich hier um einen PSM-Metaboliten oder Zuckerersatzstoff handelt, ist nicht möglich. Voraussichtlich ist jedoch von letzterem auszugehen, da Saccharin beim Monitoring eher als Abwassertracer eingebunden wird.

Die Belastung mit nrM lässt sich in vier Gruppen einteilen (Tabelle 4.2 und Anhang F):

- In der ersten Gruppe (**Gruppe 1**) befinden sich die nrM, die die höchste Belastung hervorrufen mit Fundraten > 25 %.

**Trifluoressigsäure** wurde erstmals für diesen Bericht gemeldet und wird mittlerweile in 14 Bundesländern untersucht und an 76,37 % der untersuchten 6.386 Messstellen gefunden. Die Auswertung zeigt deutlich, dass TFA flächendeckend in Deutschland im Grundwasser vorhanden ist und dass durch die Monitoringaktivitäten der Bundesländer ein repräsentativer Überblick möglich ist. Diese Überwachung ist aufgrund ihres flächendeckenden Vorkommens weiterhin fortzuführen und in den noch fehlenden Bundesländern zu etablieren, um den Erfolg sektorübergreifender Aktivitäten zur Minimierung von TFA-Einträgen in Gewässer festzustellen (UBA, 2020a). TFA ist aufgrund seiner hohen Wasserlöslichkeit und Mobilität ein besorgniserregender Stoff, der bereits im Wasserkreislauf und durch diesen in der Umwelt weit verbreitet ist. Zudem wird er durch viele unterschiedliche Quellen in die Umwelt eingetragen. Eine Quelle ist die Metabolisierung ausgebrachter PSM-Wirkstoffe mit C-CF<sub>3</sub>-Gruppen. 26 davon werden in Pflanzenschutzmitteln, die in Deutschland zugelassen sind, verwendet (UBA, 2021a). Weiterhin kann TFA beispielsweise beim Abbau von Arznei- und Kältemitteln und bei der Produktion fluorierter Chemikalien entstehen. Pflanzenschutzmittel stellen jedoch nach derzeitigen Erkenntnissen die größte potentielle TFA-Eintragsquelle in das Grundwasser dar (UBA, 2023).

Bei Desphenyl-**Chloridazon** (Metabolit B) gibt es wie im Vorgängerbericht (246 Überschreitungen des GOW) mit 338 Funden (2,94 %) den größten Anteil an Überschreitungen des GOW von 3 µg/l. In der Konzentrationsklasse > 10 µg/l sind 25 Funde zu verzeichnen. An 36,55 % aller untersuchten Messstellen wurden Befunde von Desphenyl-Chloridazon festgestellt.

Insgesamt wurden vier Metaboliten von **Chlorthalonil** durch die Bundesländer untersucht. In der Tabelle 4.2 sind mit Chlorthalonil-Sulfonsäure (R417888 / M12) und Chlorthalonil-Metabolit R471811 (M4) zwei nrM aufgeführt. Der Chlorthalonil-Metabolit R471811 (M4) wurde an 30 Messstellen ≥ BG analysiert, was bei 74 insgesamt untersuchten Messstellen in nur drei Bundesländern einer Fundhäufigkeit von 40,54% entspricht. Messwerte > GOW und > 10 µg/l wurden nicht festgestellt. Aufgrund der hohen Fundhäufigkeit und der Tatsache, dass dieser Metabolit nur in drei Bundesländern untersucht wurde, wird die zukünftige Untersuchung dieses Parameters im Grundwasser empfohlen.

Mit den **Nicosulfuron**-Metaboliten AUSN (Fundrate 32,89 %) und ASDM (Fundrate 28,0 %) sind zwei von vier Metaboliten des Wirkstoffs Nicosulfuron in zwei bzw. drei Bundesländern untersucht worden. Nicht untersucht wurden die Nicosulfuron-Metaboliten UCSN und HMUD. Da beide untersuchten Metaboliten Fundraten > 25 % haben, wird empfohlen, diese bundesweit ins Grundwassermonitoring aufzunehmen. Zudem deuten die Stoffeigenschaften sowie die Grundwassermodellierungsergebnisse für die drei Nicosulfuron-Metaboliten AUSN, ASDM bzw. UCSN auf hohe Eintragsraten hin; für UCSN zwar mit niedrigeren Einträgen, es ist dennoch zu überlegen, inwieweit auch UCSN ins Monitoring aufgenommen wird.

Die Sulfonsäure-Metaboliten von **Metazachlor** und **Metolachlor** bestimmen ebenfalls weiterhin das Fundgeschehen in der Gruppe der Befundhäufigkeiten > 25 %. So wird der nrM Metazachlor-Sulfonsäure (BH 479-8) mit einer Fundrate von 29,67 % bei insgesamt 9.190 untersuchten Messstellen in 15 Bundesländern gefunden. Im Vorgängerbericht lag die Fundrate auf einem ähnlichen Niveau von 25,1 %. Vor dem Hintergrund der hohen Messstellenanzahl und der guten Flächenabdeckung (15 Bundesländer) wird hier ein repräsentatives Ergebnis erzielt. Mit 158 GOW-Überschreitungen rangiert der Metabolit an vierter Stelle in dieser Kategorie. Noch häufigere GOW-Überschreitungen werden, wie auch im Vorgängerbericht, für Metolachlor-Sulfonsäure (CGA 380168 / CGA 354743) gefunden (210

Überschreitungen). Insgesamt erreicht der Metabolit eine Fundhäufigkeit von 27,61 % bei 2.533 Messstellen mit Funden  $\geq$  BG von insgesamt 9.175 untersuchten Messstellen. Im Berichtszeitraum 2013 bis 2016 betrug die Fundhäufigkeit 22,14 % bei 1.349 Messstellen mit Funden  $\geq$  BG von insgesamt 6.094 untersuchten Messstellen.

**Dimethachlor**-Metabolit CGA 369873 gehört mit 25,71 % ebenfalls in die Gruppe der Fundraten  $> 25$  % und weist in 44 Fällen GOW-Überschreitungen auf. Konzentrationen  $> 10$   $\mu\text{g/l}$  wurden nicht festgestellt. In 12 bis 15 Bundesländern werden Dimethachlor-Metabolit CGA 369873 und Dimethachlor-Sulfonsäure (CGA 354742) und der nrM Dimethachlor-Carbonsäure (CGA 50266) bereits mit Fundraten von 25,71 %, 7,83 % und 1,93 % untersucht. Im vorherigen Berichtszeitraum 2013 bis 2016 ergaben sich ähnliche Fundraten von 19,89 %, 7,59 % bzw. 1,33 %. Es wird die Erweiterung des Monitorings um Dimethachlor-Metabolit CGA 373464 empfohlen, da die Fundrate 2,86 % beträgt, 0,6 % der Messstellen den GOW von 1  $\mu\text{g/l}$  überschreiten und das obwohl der Stoff bisher nur in drei Bundesländern untersucht wurde.

- Als weitere bedeutende Gruppe (**Gruppe 2**) lassen sich die Metaboliten mit Fundraten von 10 bis 25 % identifizieren. Dazu gehören auch in dieser Gruppe weitere nrM der Wirkstoffe Metazachlor und Metolachlor. Ebenfalls mit dieser Fundrate wurden u.a. Metaboliten von Chloridazon, Terbutylazin, Chlorthalonil und Tolyfluanid festgestellt. Die GOW von 1-3  $\mu\text{g/l}$  werden an insgesamt 349 Messstellen überschritten. Insgesamt liegen 48.991 Messwerte vor. Darunter sind auch 17 Funde  $> 10$   $\mu\text{g/l}$ .

Methyl-desphenyl-**Chloridazon** (Metabolit B1) als weiterer Metabolit des Chloridazons wurde mit einer Rate von 23,64 % gefunden. Das Fundniveau ist mit 19 GOW-Überschreitungen (0,17 %) und keinen Funden  $> 10$   $\mu\text{g/l}$  deutlich niedriger als bei Desphenyl-Chloridazon (Metabolit B). Dies war im vorherigen Berichtszeitraum ebenso der Fall. Dort lag eine Fundrate von 25,8 % bei 12 GOW-Überschreitungen (0,14 %) und keinen Funden  $> 10$   $\mu\text{g/l}$  vor.

**N,N-Dimethylsulfamid (DMS)** als Metabolit von Tolyfluanid bzw. Dichlofluanid weist die zehnthöchste Fundrate (23,75 %) auf. Im Vorgängerbericht war dieser Stoff noch auf dem zweiten Rang mit einer Fundrate von 28,34 %. Bei einem GOW von 1  $\mu\text{g/l}$  gibt es 162 GOW-Überschreitungen (1,82 %), darunter auch fünf Funde  $> 10$   $\mu\text{g/l}$ . Im Berichtszeitraum 2006 bis 2008 lagen noch 8,99 % der DMS-Funde über dem GOW (LAWA, 2011). Obwohl von DMS nach aktuellem Kenntnisstand keine gesundheitliche Gefährdung ausgeht, stellt es doch Probleme bei der Aufbereitung des damit belasteten Wassers dar (EVIRA, 2008, SCHMIDT & BRAUCH, 2008; siehe Kapitel 5.12). Einträge von DMS in das Grundwasser, das zur Trinkwassergewinnung genutzt wird, müssen daher vermieden werden.

Weitere nrM wie **Metolachlor**-Carbonsäure (CGA 351916 / CGA 51202), **Metazachlor**-Säure (BH 479-4) und der Metabolit NOA 413173 von Metolachlor/S-Metolachlor wurden an 13,82 %, 19,65 % bzw. an 20,17 % der Messstellen festgestellt. Auch hier gibt es wiederum GOW-Überschreitungen an 100, 42 bzw. 21 Messstellen (1,15 %, 0,54 % bzw. 0,48 %). Jedoch sind die Ergebnisse mit Werten  $> 10$   $\mu\text{g/l}$  mit neun, zwei bzw. keiner Messstelle/n geringer.

Außerdem sind in dieser Gruppe drei nrM von **Terbutylazin**: Metabolit CGA 324007 (LM5) mit einer Fundrate von 13,52 %, Metabolit SYN 545666 (LM6) mit einer Fundrate von 17,95 % sowie Terbutylazin-Metabolit LM4 mit einer Fundrate von 10 %. Für die Metaboliten des Terbutylazins sind keine GOW veröffentlicht und Überschreitungen  $> 10$   $\mu\text{g/l}$  liegen nicht vor. Bislang werden die drei nrM nur in einem bzw. in vier Bundesländern mit Fundraten von 10 % bzw. deutlich  $> 10$  % nachgewiesen. Deshalb wird empfohlen, insbesondere in Bundesländern mit vermehrtem Maisanbau, diese nrM ins Grundwassermonitoring zu integrieren.

Des Weiteren sind jeweils ein Metabolit von **Dimethenamid/Dimethenamid-P** (Fundrate 16,54 %) bzw. **Chlorthalonil** (Fundrate 17,0 %) zu nennen. Dimethenamid-Sulfonsäure (M27) und Chlorthalonil-Sulfonsäure (R417888 / M12) bewegen sich mit Überschreitungen des GOW von 0,12 % (zwölf Bundesländer) bzw. 0,06 % (zehn Bundesländer) auf einem sehr geringen Niveau.

- In **Gruppe 3** befinden sich nrM mit Fundraten < 10 % wie AMPA (Aminomethylphosphonsäure), 2,6-Dichlorbenzamid und IN-00581 (Saccharin) sowie Metaboliten von Alachlor, Dimethachlor, Dimethenamid/Dimethenamid-P, Flufenacet, Metalaxyl/Metalaxyl-M, Metazachlor, Metolachlor/S-Metolachlor, Terbutylazin und Tritosulfuron.
- In der **Gruppe 4** befinden sich Metaboliten, die an keiner Messstelle nachgewiesen wurden (siehe Anhang F).

Die beiden Auswertungsvarianten wurden anhand der Rangfolgen der am häufigsten nachgewiesenen nrM verglichen (Anhang I). Die Rangzuordnung ergibt sich aus der Anzahl der Messstellen  $\geq$  BG [%] im Berichtszeitraum 2017 bis 2021. Hell eingefärbt sind die Ergebnisse mit Daten aus weniger als zehn Bundesländern, dunkel eingefärbt sind Ergebnisse mit Daten aus zehn und mehr Bundesländern. Die meisten nrM werden aus im Berichtszeitraum zugelassenen Pflanzenschutzmitteln gebildet.

Die Rangfolgen der nrM verändert sich im Vergleich der Varianten 1 und 2, wenn auch größtenteils nur geringfügig, bei 16 von 37 nrM (siehe Anhang I). So ist es für die ersten fünf Stoffe unerheblich, ob der letzte Einzelsubstanz-Messwert je Messstelle (Variante 1) oder der höchste Einzelsubstanz-Messwert je Messstelle (Variante 2) für die Zuordnung des Rangs verwendet wurde. In den meisten Fällen verschiebt sich der Rang um maximal einen Rang. Lediglich bei AMPA gibt es eine Verschiebung von Rang 34 auf 31.

Der Anteil der Messstellen  $> 10 \mu\text{g/l}$  ist bei Variante 2 für die nrM von Rang 1 bis 16 bis auf Chlorthalonil-Sulfonsäure (R417888 / M12) durchweg höher. Das belegt, dass der letzte Einzelsubstanz-Messwert an den Messstellen zwar den aktuellsten Messwert darstellt, aber bei den sehr häufig gefundenen nrM für den gesamten Berichtszeitraum nicht den Maximalwert wiedergibt. Bei den weniger gefundenen nrM (Rang 17 bis 37) ist die Veränderung zwischen beiden Varianten eher im Bereich  $> 0,1$  oder  $> 1 \mu\text{g/l}$  ersichtlich.

#### 4.4 Bewertung

Die Regulierung und Bewertung von nrM in Pflanzenschutz-, Trinkwasser- und Grundwasserrecht ist derzeit nicht harmonisiert. Während für relevante Metaboliten (rM), wie für die Wirkstoffe selbst, der Schwellenwert von  $0,1 \mu\text{g/l}$  (GRWV, 2022) gilt, sind nrM weder zwischen den Rechtsbereichen noch zwischen den einzelnen EU-Staaten harmonisiert und nicht gleichermaßen verbindlich reguliert, auch wenn es Bestrebungen zur Festlegung von wasserrechtlich bindenden Werten gibt (siehe Kapitel 2.1). Derzeit gelten in Deutschland abhängig von der Datenlage zu einzelnen nrM die GOW von 1 oder  $3 \mu\text{g/l}$ . Die Umweltministerkonferenz beschloss in 2017, dass die GOW als „Schwellenwert“ für nrM im Grundwasser grundsätzlich geeignet sind (UMK, 2017). Zudem gilt eine Überschreitung des Vorsorgemaßnahmenwertes (VMW) von  $10 \mu\text{g/l}$  - unabhängig von der Datenlage – als nicht akzeptabel (UBA, 2008). In Anlehnung an UBA (2020) wird dieser Wert von  $10 \mu\text{g/l}$  hier  $\text{LW}_{\text{PSM}}$  genannt. Sowohl die GOW als auch der VMW entspringen dem trinkwasserhygienischen Vorsorgegedanken und sind bisher nicht rechtsverbindlich.

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 November 2021 (UBA, 2021b). Die bisher abgeleiteten GOW sind in Anhang A aufgenommen. Dem folgend werden in

diesem Bericht die GOW sowie der  $LW_{PSM}$  für den Metaboliten Trifluoressigsäure (TFA) hilfsweise für die Bewertung von Grundwasser herangezogen.

Von 62 nrM liegen Analysenergebnisse aus den Bundesländern vor. Zu 49 nrM wurde mindestens an einer Messstelle ein Nachweis geführt (Variante I). Davon wird bei 22 nrM der GOW mindestens an einer Messstelle überschritten (Tabelle 4.2). Die Fundhäufigkeit der nrM ist gegenüber den PSM-Wirkstoffen und rM insgesamt deutlich höher. Hinsichtlich der Überschreitungsquote des GOW lassen sich fünf Gruppen identifizieren:

- Die häufigsten GOW-Überschreitungen werden mit 338 Messstellen (2,94 %) bei Desphenyl-Chloridazon (Metabolit B) festgestellt. Werden die Maximalwerte im Zeitraum 2017 bis 2021 berücksichtigt (Variante 2), ergeben sich ähnliche Befundraten, wobei ein Zuwachs bei den höheren Befundraten > 10 µg/l (40 Befunde) und GOW-Überschreitungen von 428 festgestellt werden. Dieses Beispiel zeigt deutlich, dass bei der ausschließlichen Berücksichtigung des letzten Messwertes zwar die aktuelle Situation an der Messstelle dargestellt wird, aber eine Einschätzung des möglichen Maximizeintrages über den Berichtszeitraum nicht sicher möglich ist. Nach Desphenyl-Chloridazon folgt Metolachlor-Sulfonsäure (CGA 380168 / CGA 354743) in Variante 1 mit 210 Messstellen (2,29 %) und in Variante 2 mit 292 Messstellen (3,18 %).
- Eine GOW-Überschreitungsquote von 1 bis 2 % betrifft die drei nrM N,N-Dimethylsulfamid (DMS) mit 162 Messstellen (1,82 %), Metazachlor-Sulfonsäure (BH 479-8) mit 158 Messstellen (1,72 %) sowie Metolachlor-Carbonsäure (CGA 351916 / CGA 51202) mit 100 Messstellen (1,15 %). Für N,N-Dimethylsulfamid (DMS) lagen die GOW-Überschreitungen in den früheren Berichtszeiträumen weit höher. So waren in den Berichtszeiträumen 2006 bis 2008, 2009 bis 2012 bzw. 2013 bis 2016 9 %, 3 % bzw. 2,4 % der DMS-Funde über dem GOW. DMS war noch in 2009 bis 2012 der am häufigsten nachgewiesene Metabolit.
- Eine GOW- bzw.  $LW_{PSM}$ -Überschreitungsquote bis 1 % betrifft 13 nrM, darunter zwei Metaboliten von Dimethachlor mit 44 (0,81 %) bzw. fünf Messstellen (0,6 %), Metazachlor-Säure (BH 479-4) mit 42 Messstellen (0,54 %), Metolachlor-Metabolit NOA 413173 mit 21 GOW-Überschreitungen (0,48 %) und Trifluoressigsäure (TFA) mit 31 Messstellen (0,49 %). Mit Variante 2 bezüglich TFA, also der Berücksichtigung der höchsten Einzelsubstanz-Konzentration im Berichtszeitraum, ist mit 54 Überschreitungen des  $LW_{PSM}$  die Befundlage differenzierter dargestellt als bei der ausschließlichen Bewertung des letzten Einzelsubstanz-Messwertes an der Messstelle, wo nur 31 Überschreitungen des  $LW_{PSM}$  vorliegen. Auf die Gesamtzahl der untersuchten Messstellen bedeutet dies jedoch nur eine sehr geringe Differenz.
- Die Konzentrationen weiterer fünf nrM (Chlorthalonil-Sulfonsäure (R417888 / M12), Metazachlor-Metabolit (BH 479-12), Flufenacet-Sulfonsäure (M2, AE 0841914), 2,6-Dichlorbenzamid und Dimethachlor-Carbonsäure (CGA 50266) liegen nur an je einer oder zwei Messstellen über dem GOW, so dass die Überschreitungsquoten hier zwischen 0,02 % und 0,16 % liegen.
- Bei den restlichen in Anhang A gelisteten nrM wird der GOW an keiner einzigen Messstelle überschritten bzw. es liegt kein GOW vor.

Nicht relevante Metaboliten werden in allen Bundesländern nicht nur in höheren Konzentrationen als PSM-Wirkstoffe und rM nachgewiesen, sondern auch mit einer höheren Nachweisdichte. Entsprechend ist bei allen nrM eine Verringerung der Konzentrationen im Grundwasser anzustreben. Die Stoffe sind im

Grundwasser, gerade aufgrund seiner Bedeutung als Ressource für die Trinkwasserversorgung, unerwünscht und ihre Eliminierung ist mit hohen Aufbereitungskosten verbunden. Für einzelne Ausgangswirkstoffe wurden die Genehmigungen nicht erneuert (z.B. Chlorthalonil 2019, Chloridazon 2018) oder Anwendungsaufgaben erlassen (z.B. Terbutylazin NG362 oder Flufenacet NG356-1 zur Begrenzung der Wirkstoffmenge). Es ist jedoch davon auszugehen, dass Maßnahmen zur Verminderung der Wirkstoffeinträge wegen der teilweise langen Verweilzeiten im Untergrund erst nach vielen Jahren bzw. Jahrzehnten messbare Rückgänge der Stoffkonzentrationen im Grundwasser bewirken.

## 5 Tendenzen für ausgewählte Einzelstoffe

### 5.1 Allgemeines und Auswertemethodik

Nachfolgend wird auf ausgewählte Wirkstoffe, relevante Metaboliten (rM) und nicht relevante Metaboliten (nrM) näher eingegangen, die häufig über einen längeren Zeitraum und in möglichst vielen Bundesländern untersucht sowie in erhöhten Konzentrationen im Grundwasser nachgewiesen wurden. Es wird die zeitliche Entwicklung (Tendenzermittlung) dieser Stoffe im Grundwasser betrachtet und im Zusammenhang mit stoffspezifischen Eigenschaften und dem Genehmigungs- und Zulassungsstatus der Wirkstoffe diskutiert. Die Auswertung für die Tendenzermittlung erfolgt als Vergleich der Häufigkeitsverteilungen aus mehreren aufeinanderfolgenden Zeiträumen, die wiederum nicht zu eng gefasst werden dürfen, da Untersuchungen auch häufig nur in Mehrjahresabständen durchgeführt werden. Es werden nur die Messstellen berücksichtigt, für die in jedem der zu betrachtenden Zeiträume mindestens ein Untersuchungsergebnis vorliegt. Dies gewährleistet, dass pro Wirkstoff bzw. Metabolit immer identische Messstellen ausgewertet werden. Messstellen, für die diese Bedingung zutrifft, werden nachfolgend als konsistente im Sinne von gemeinsamen Messstellen bezeichnet.

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

- Die Dauer der betrachteten Zeiträume ergibt sich aus dem hier vorgelegten Bericht und den vorherigen PSM-Berichten. Die letzten vier Berichtszeiträume werden als ausreichend für die Beschreibung der Entwicklung der Konzentrationen im Grundwasser angesehen. Damit erstreckt sich beginnend mit dem Jahr 2006 der betrachtete Gesamtzeitraum über die folgenden Zeiträume:

2006 bis 2008 (wie im 3. PSM-Bericht)

2009 bis 2012 (wie im 4. PSM-Bericht)

2013 bis 2016 (wie im 5. PSM-Bericht)

2017 bis 2021 (aktueller PSM-Bericht)

- Für die Wirkstoffe Atrazin, Bentazon, Bromacil, Chloridazon, Diuron, Isoproturon, Mecoprop/Mecoprop-P, Metazachlor, Metolachlor/S-Metolachlor, Metribuzin und Terbuthylazin sowie für die rM Metaboliten Desethylatrazin, Desisopropylatrazin und Desethylterbuthylazin erfolgt die Tendenzermittlung für die o.g. vier Berichtszeiträume.
- Für Einzelsubstanzen, die erst in jüngster Zeit häufiger untersucht wurden, erfolgt die Tendenzermittlung nur für die beiden letzten Berichtszeiträume 2012 bis 2016 und 2017 bis 2021. Diese Entscheidung wurde getroffen, um eine möglichst hohe Anzahl konsistenter Messstellen in die Auswertung einbeziehen zu können. Dies betrifft den Wirkstoff Glyphosat und die nrM AMPA (Aminomethylphosphonsäure), Desphenyl-Chloridazon (Metabolit B), Methyldesphenyl-Chloridazon (Metabolit B1), Metazachlor-Säure (BH 479-4), Metazachlor-Sulfonsäure (BH 479-8), Metolachlor-Carbonsäure (CGA 351916/ CGA 51202), Metolachlor-Sulfonsäure (CGA 380168 / CGA 354743) und N,N-Dimethylsulfamid (DMS).

Für diejenigen Messstellen, die als konsistente Messstellen die Voraussetzung für die Tendenzermittlung erfüllen, wird nur der jeweils höchste Messwert pro ausgewähltem Einzelwirkstoff/rM und Berichtszeitraum berücksichtigt (entspricht Variante 2 in Kapitel 2) und dieses Untersuchungsergebnis anschließend einer der folgenden Konzentrationsklassen zugeordnet:

- < Bestimmungsgrenze (BG)
- $\geq$  BG bis  $\leq 0,1 \mu\text{g/l}$

- > 0,1 µg/l

Abweichend davon werden für die nrM folgende Klassen verwendet:

- < Bestimmungsgrenze (BG)
- ≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l
- > 0,1 µg/l bis ≤ GOW
- > GOW (bzw. > 1 µg/l für Metaboliten ohne abgeleiteten GOW)

Die Entwicklung der Häufigkeitsverteilungen über die Teilzeiträume wird jeweils anhand der sich daraus ergebenden Klassengrenzen qualitativ beschrieben. Die Abbildungen der Tendenzermittlung sind als Säulendiagramme dargestellt. Zur besseren Lesbarkeit der im Regelfall im geringen Prozentbereich schwankenden Wirkstoff- bzw. Metabolitenfunde ≥ BG wird nur der obere und untere Bereich der unterbrochenen Y-Achse dargestellt. In den Abbildungen kann die Summe der prozentualen Angaben durch Rundungen von 100,00 % abweichen. Die absolute Anzahl der Messstellen pro Konzentrationsklasse und Berichtszeitraum ist der jeweils darunter befindlichen Tabelle zu entnehmen.

## 5.2 Atrazin, Desethylatrazin und Desisopropylatrazin

*Genehmigung von Atrazin in der EU: nicht mehr genehmigt ab 2004 (EUROPEAN COMMISSION 2004a). Ausnahmen galten bis 2007 (EFSA, 2015a)*

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

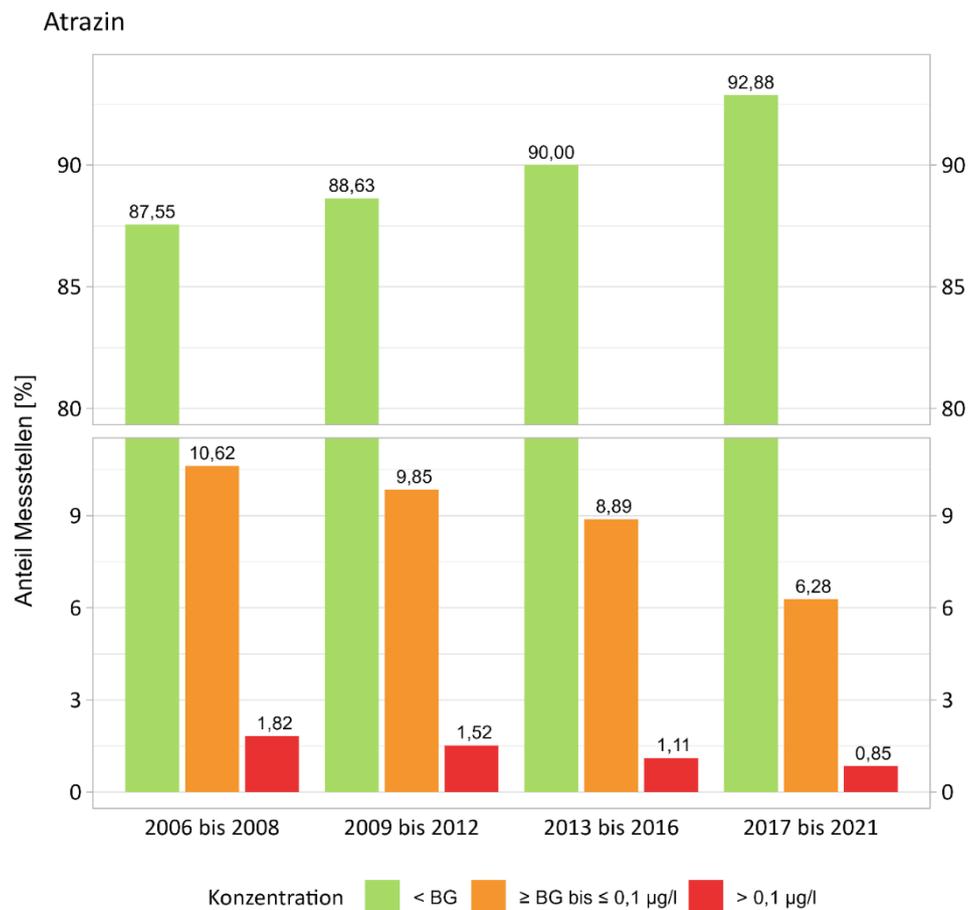
**Atrazin** ist ein alter Wirkstoff, der schon lange nicht mehr angewendet, aufgrund seiner Persistenz aber immer noch gefunden wird. Atrazin wird u.a. zu den rM Desethylatrazin und Desisopropylatrazin abgebaut. 2011 wurde demgegenüber der Stoff, laut einer Studie der EU, noch in 60 Ländern weltweit eingesetzt (CORDIS, 2011). Aufgrund des Verbots des Wirkstoffes wird dieser in Deutschland nicht mehr vertrieben.

Die Fundhäufigkeiten wurden für **Atrazin** in der Klasse ≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l mit 504 Messstellen (3,6 %) ermittelt und mit 68 Messstellen (0,45 %) in den Klassen > 0,1 µg/l. Für **Desethylatrazin** waren es in der Klasse ≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l 934 Messstellen (6,25 %) sowie 143 Messstellen (0,96 %) in den Klassen > 0,1 µg/l. Für **Desisopropylatrazin** lagen die Fundhäufigkeiten in der Klasse ≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l bei 321 Messstellen (2,2 %) und 18 Messstellen (0,12 %) in den Klassen > 0,1 µg/l. In der Rangliste der Wirkstoffe und rM (PSM nach Anzahl Messstellen > 0,1 µg/l) nimmt damit Desethylatrazin wie auch in den zurückliegenden Berichtszeiträumen den ersten Rang, Atrazin den dritten und Desisopropylatrazin den zwölften Rang ein (vgl. Tabelle 3.2). Der Wirkstoff Atrazin und dessen Hauptmetabolit Desethylatrazin sowie Desisopropylatrazin<sup>2</sup> sind, trotz des seit 1991 geltenden Anwendungsverbotes für Atrazin und der Anwendungsbeschränkung ab 1992 in Deutschland und nachfolgendem Widerruf der Genehmigung von Simazin (EC, 2004b) als PSM-Wirkstoff durch die EU ab 2003, nach wie vor die Substanzen, die am häufigsten und auch in hohen Konzentrationen im Grundwasser nachgewiesen werden.

In den Abbildungen 5.1 bis 5.3 wird für die jüngsten vier Berichtszeiträume die Entwicklung für Atrazin und dessen rM Desethylatrazin und Desisopropylatrazin im Grundwasser anhand konsistenter Messstellen dargestellt. Die drei Grafiken zeigen für die Berichtszeiträume 2006 bis 2008, 2009 bis 2012, 2013 bis

<sup>2</sup> Metabolit von Atrazin und von Simazin, Synonym Desethylsimazin

2016 sowie den aktuellen Zeitraum 2017 bis 2021 ein nahezu einheitliches Verhalten in ihrer zeitlichen Entwicklung.

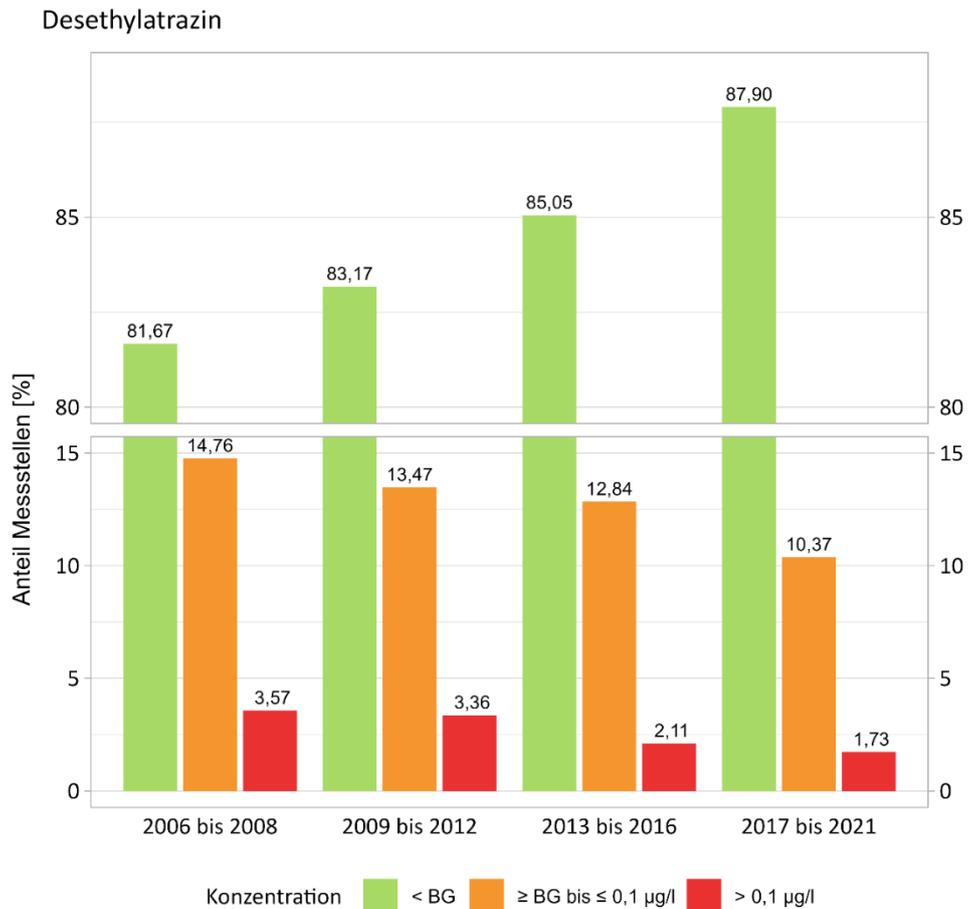


Berichtszeitraum	Anzahl untersuchter Messstellen			
	Insgesamt untersucht	< BG	≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 µg/l
2006 bis 2008	5.319	4.657	565	97
2009 bis 2012	5.319	4.714	524	81
2013 bis 2016	5.319	4.787	473	59
2017 bis 2021	5.319	4.940	334	45

**Abbildung 5.1:** Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu Atrazin als Häufigkeitsverteilungen über vier Berichtszeiträume an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

Für **Atrazin** ist eine kontinuierliche Zunahme der Messstellenanzahl ohne Nachweis (Klasse < BG) festzustellen. Dieser Anteil steigt von 4.657 Messstellen (87,55 %) in 2006 bis 2008 auf 4.940 Messstellen (92,88 %) in 2017 bis 2021 an. Dementsprechend nimmt der Anteil in der Klasse ≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l von 565 Messstelle (10,62 %) in 2006 bis 2008 auf 334 Messstellen (6,28 %) in 2017 bis 2021 ab. In der Klasse > 0,1 µg/l sinkt die Anzahl der Messstellen von 97 (1,82 %) in 2006 bis 2008 auf 45 Messstellen (0,85 %) deutlich ab. Atrazin-Funde wurden bis zu Konzentrationen der Klasse > 3,0 bis ≤ 10,0 µg/l registriert.

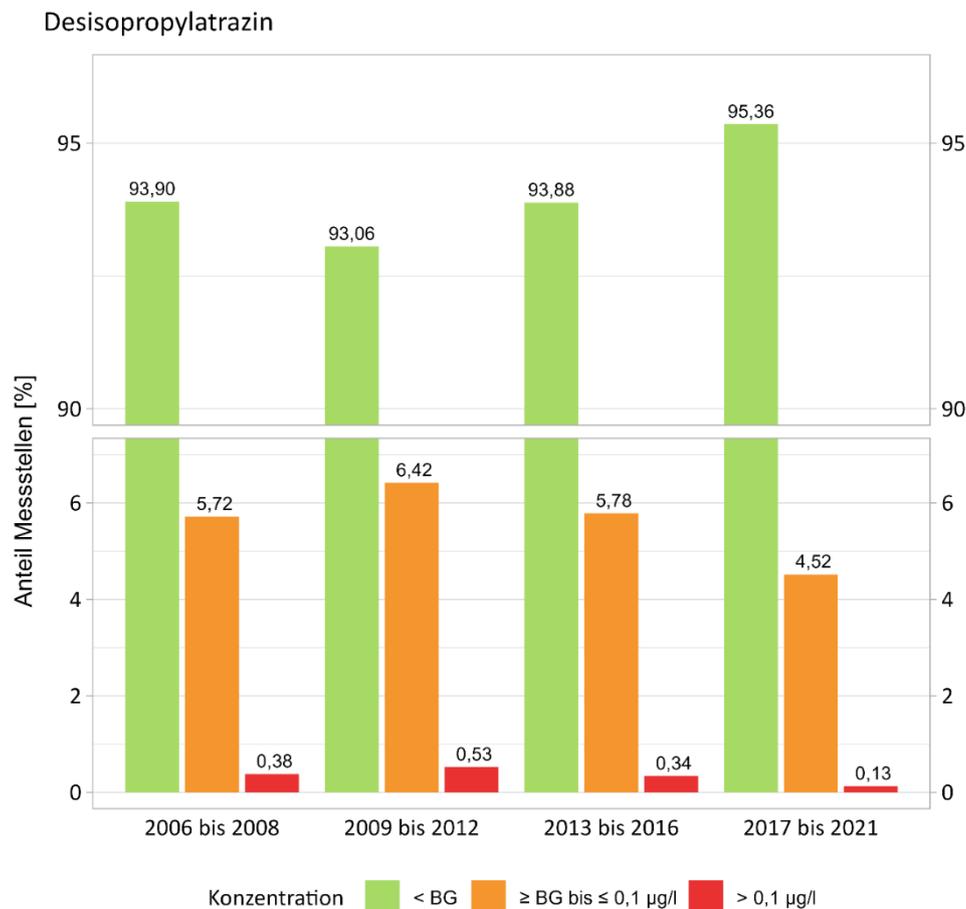
Beim rM **Desethylatrazin** steigt die Anzahl der Messstellen in der Klasse < BG von 4.300 (81,67 %) in 2006 bis 2008 auf 4.628 (87,9 %) in 2017 bis 2021 ebenfalls an. Die Anzahl für die Klasse > 0,1 µg/l verringert sich von 188 Messstellen (3,57 %) auf noch 91 Messstellen im aktuellen Berichtszeitraum (1,73 %). Desethylatrazin wurde in Konzentrationen bis zur Klasse > 3,0 bis ≤ 10,0 µg/l registriert.



Berichtszeitraum	Anzahl untersuchter Messstellen			
	insgesamt untersucht	< BG	≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 µg/l
2006 bis 2008	5.265	4.300	777	188
2009 bis 2012	5.265	4.379	709	177
2013 bis 2016	5.265	4.478	676	111
2017 bis 2021	5.265	4.628	546	91

**Abbildung 5.2:** Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu Desethylatrazin als Häufigkeitsverteilungen über vier Berichtszeiträume an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

Beim rM **Desisopropylatrazin** steigt die Anzahl der Messstellen für die Klasse < BG von 4.450 (93,90 %) in 2006 bis 2008 auf 4.519 (95,36 %) in 2017 bis 2021 ebenfalls an und die Anzahl für die Klasse > 0,1 µg/l verringert sich von 18 Messstellen (0,38 %) auf sechs Messstellen im aktuellen Berichtszeitraum (0,13 %). Desisopropylatrazin wurde in Konzentrationen bis zur Klasse > 0,5 bis ≤ 1,0 µg/l registriert.



Berichtszeitraum	Anzahl untersuchter Messstellen			
	Insgesamt untersucht	< BG	≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 µg/l
2006 bis 2008	4.739	4.450	271	18
2009 bis 2012	4.739	4.410	304	25
2013 bis 2016	4.739	4.449	274	16
2017 bis 2021	4.739	4.519	214	6

**Abbildung 5.3:** Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu Desisopropylatrazin als Häufigkeitsverteilungen über vier Berichtszeiträume an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

Die kontinuierliche Verringerung der Grundwasserkontamination seit Beginn der PSM-Berichterstattungen setzt sich damit weiter fort. Für den rM Desethylatrazin ist gegenüber dem Ausgangsstoff Atrazin eine geringfügig erhöhte prozentuale Betroffenheit von Messstellen in der Konzentrationsklasse > 0,1 µg/l festzustellen. Beide Stoffe sind in Konzentrationsklassen > 0,1 µg/l vergleichsweise häufig gefunden worden. Das kann mit dem breiten Einsatz von Atrazin in der Vergangenheit begründet werden. Die Ursachen für die weiterhin vergleichsweise große Anzahl an mit Atrazin bzw. Desethylatrazin belasteten Messstellen sind vielfältig. Zum einen wurde Atrazin aufgrund der relativ geringen Kosten und des breiten Wirkungsspektrums über 25 Jahre häufigstes Herbizid 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 der Einträge in das Grundwasser. Atrazin ist unter Umweltbedingungen im Wasser nur schwer abbaubar. Im Boden wird Atrazin nur scheinbar schnell abgebaut. Es liegt im Humus als gebundener Rückstand vor und

ist mit üblichen Methoden nicht extrahierbar und demzufolge auch nicht nachweisbar. Durch den jahrelangen großflächigen Einsatz Atrazin-haltiger Pflanzenschutzmittel konnten sich so regelrechte Schadstoffpools bilden. Erst beim Abbau der Humusverbindungen durch Mineralisierungsprozesse im Boden wird Atrazin wieder freigesetzt und kann dann metabolisiert (umgewandelt zu Desethylatrazin) und abgebaut oder auch ausgewaschen werden. Je nach Zusammenspiel von Mineralisierung, Abbau und Auswaschung können so schwankende Konzentrationen im Grundwasser festgestellt werden (HOFMANN, 2000 & JABLONOWSKI, 2009). Auch die jeweilige 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 ET AL., 2005). Obwohl das Anwendungsverbot für Atrazin bereits seit März 1991 besteht, kann es ausgehend vom aktuellen Berichtszeitraum aufgrund der genannten Prozesse an einigen Messstellen auch noch weitere Jahrzehnte dauern, bis die Belastung des Grundwassers durch Atrazin und Desethylatrazin unter BG gesunken ist. Diese beiden Parameter, die noch häufig in Konzentrationsklassen  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  gefunden werden, machen damit in besonderer Weise auf das lange Gedächtnis des Bodens und des Grundwassers aufmerksam.

### 5.3 Bentazon

*Genehmigung von Bentazon in der EU: aktuell genehmigt*

*Zulassung Bentazon-haltiger Produkte: in BRD seit 1972 bis 2018 / in DDR vor 1974 (BVL, 2010b)*

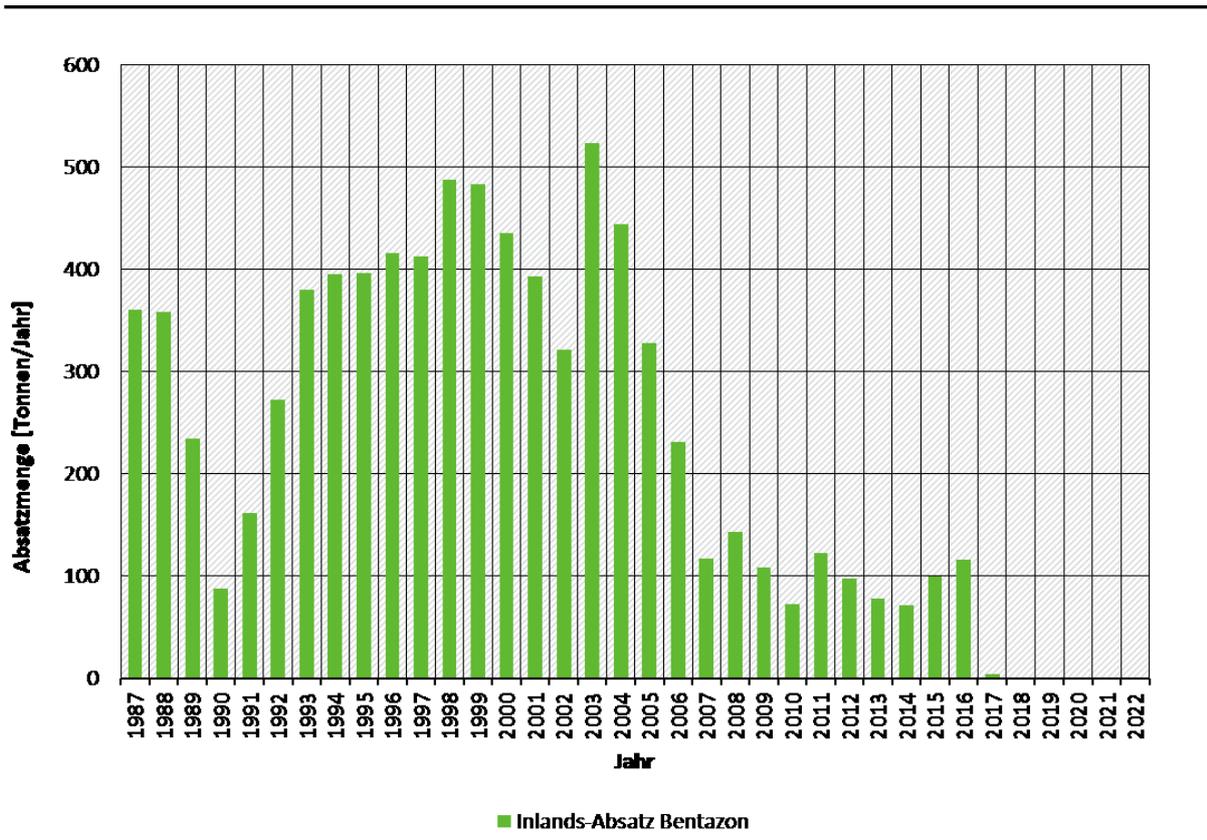
**Bentazon** ist nach wie vor der mit Abstand am häufigsten nachgewiesene Wirkstoff, der im aktuellen Berichtszeitraum noch bis 2018 in PSM in Deutschland zugelassen war. Die Fundhäufigkeiten liegen in der Klasse  $\geq$  Bestimmungsgrenze bis  $\leq 0,1 \mu\text{g/l}$  bei 305 Messstellen bzw. 2,1 % und über dem Schwellenwert  $0,1 \mu\text{g/l}$  bei 104 Messstellen bzw. 0,72 %. Mit diesen Werten nimmt Bentazon in der Rangfolge der in der überwiegenden Anzahl an Bundesländern untersuchten Wirkstoffe und rM den zweiten Rang ein. Nur der Metabolit Desethylatrazin weist höhere prozentuale Fundhäufigkeiten auf (vgl. Kapitel 3, Tabellen 3.2, 3.3).

Bentazon als Herbizid gehört zur Gruppe der Thiadiazine und wird im Vergleich zu anderen PSM-Wirkstoffen vergleichsweise schnell im Boden abgebaut. Seine geringe bis mittlere Sorptionsneigung im Boden und die hohe nachgewiesene Persistenz in Wasser-Sediment-Studien sind jedoch ungünstige Stoffeigenschaften, die eine hohe bis mittlere Mobilität zur Folge haben und eine Auswaschung ins Grundwasser begünstigen. Laborstudien zeigen, dass Bentazon unter sauren Bodenbedingungen stärker gebunden werden kann, wenn Metalloxide (z.B. Eisenoxide) im Boden vorhanden sind. Das bedeutet im Umkehrschluss, dass Bentazon in allen alkalischen Böden sowie in sauren Böden ohne Metalloxide weniger gut zurückgehalten werden kann. (CLAUSEN & FABRICIUS, 2001 & EFSA, 2015b)

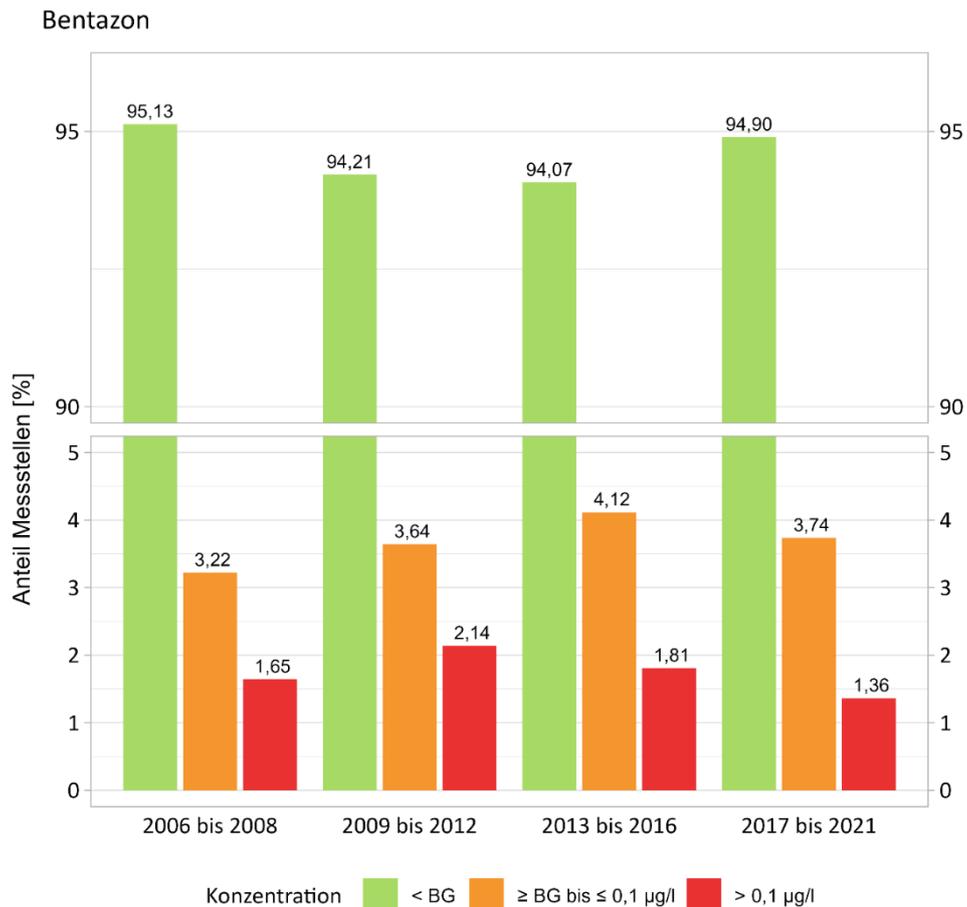
Bentazon wurde 2018 als PSM-Wirkstoff in der EU wiedergenehmigt. Die Mitgliedstaaten wurden von der EU-Kommission gleichzeitig aufgefordert, dem Schutz des Grundwassers besondere Aufmerksamkeit zu schenken, gegebenenfalls Maßnahmen zur Risikominderung zu ergreifen und Studien zur Überwachung des Grundwassers durchzuführen (EC, 2018). In Deutschland wurden aufgrund der hohen bundesweiten Fundhäufigkeiten bereits seit etwa 2005 verstärkt Fundaufklärungen betrieben und Anwendungsbeschränkungen erlassen. Mit den Auflagen war eine Anwendung Bentazon-haltiger PSM über  $1.000 \text{ g/ha}$ , vor dem 15. April, auf sandigen Böden, auf Böden mit organischem Kohlenstoffgehalt unter 1 % sowie in Kartoffeln über viele Jahre verboten. Spätere Auswertungen haben ergeben, dass Grundwasserfunde von Bentazon nicht nur auf Gebiete mit leichten, sandigen Böden beschränkt sind, sondern auch unter tonigen und lehmigen Böden vorkommen (KÖNIG ET AL., 2014). Bei der Ausbringung musste ein Mindestabstand von fünf Metern zu Gewässern eingehalten werden, um Einträge in Oberflächengewäs-

ser und eine Infiltration aus Oberflächenwasser ins Grundwasser zu vermeiden. Trotz dieser Einschränkungen wurde ein nahezu konstant hohes Niveau positiver Nachweise von Bentazon bis zum vorherigen Berichtszeitraum 2013 bis 2016 beschrieben. (LAWA, 2019).

Bentazon-haltige Produkte sind seit 2018 in Deutschland nicht mehr zugelassen. Sie enthielten oft zusätzlich den Wirkstoff Dichlorprop-P für Verwendungen in Getreide bzw. den Wirkstoff Terbutylazin für Verwendungen in Mais. Nach Angaben des BVL (2023a) lag der Inlandsabsatz des PSM-Wirkstoffs viele Jahre bei mehreren hundert t/a. Er verringerte sich deutlich ab 2003 und lag ab 2007 bis 2016 nur noch in der Größenordnung von ca. 100 t/a (vgl. Abbildung 5.4).



**Abbildung 5.4:** Absatzmengen des Pflanzenschutzmittelwirkstoffs Bentazon in der Bundesrepublik Deutschland zwischen 1987 und 2018. (BVL, 2023a)



Berichtszeitraum	Anzahl untersuchter Messstellen			
	Insgesamt untersucht	< BG	≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 µg/l
2006 bis 2008	4.252	4.045	137	70
2009 bis 2012	4.252	4.006	155	91
2013 bis 2016	4.252	4.000	175	77
2017 bis 2021	4.252	4.035	159	58

**Abbildung 5.5:** Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu Bentazon als Häufigkeitsverteilungen über vier Berichtszeiträume an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

In Abbildung 5.5 ist die Entwicklung für den Wirkstoff Bentazon für drei Konzentrationsklassen in den vier Berichtszeiträumen von 2006 bis 2021 anhand von bundesweit 4.252 konsistenten Messstellen dargestellt. Die Auswertung zeigt einen nahezu unveränderten Anteil von ca. 94 % bis 95 % an Messstellen ohne Bentazon-Funde (< BG) in allen vier Berichtszeiträumen, wobei der Anteil im aktuellen Berichtszeitraum um 0,83 % leicht ansteigt. In der Klasse ≥ Bestimmungsgrenze bis ≤ 0,1 µg/l ist eine zunehmende Häufigkeit von Funden von 3,22 % über 3,64 % bis 4,12 % in den drei Berichtszeiträumen zwischen 2006 und 2016 zu beobachten. Im aktuellen Berichtszeitraum 2017 bis 2021 ist ein leichter Rückgang dieser Fundhäufigkeit auf 3,74 % zu erkennen. Während der prozentuale Anteil an Wirkstofffunden > 0,1 µg/l noch in den ersten beiden Zeiträumen deutlich zunimmt und 2009 bis 2012 ein Maximum von 2,14 % erreicht, ist in den beiden letzten Zeiträumen eine Trendumkehr zu beobachten. Die prozentualen Bentazon-Funde > 0,1 µg/l gehen in den Zeiträumen 2013 bis 2016 und 2017 bis 2021 auf 1,81 % bzw. 1,36 % zurück. Trotz dieses allmählichen Rückgangs wird Bentazon nach wie vor an einzelnen Messstellen in sehr hohen Konzentrationen gemessen.

Jahrelange Anwendungsbeschränkungen, gesunkene Absatzzahlen seit 2003 und ausgelaufene Produktzulassungen mit Bentazon in Deutschland seit 2018 haben erstmalig einen prozentualen Rückgang der bundesweit hohen Bentazon-Funde im aktuellen Berichtszeitraum 2017 bis 2021 zur Folge. Es sollte weiterhin verfolgt werden, ob sich der abnehmende Trend fortsetzt.

## 5.4 Bromacil

*Genehmigung von Bromacil in der EU: nicht mehr genehmigt ab 2011*

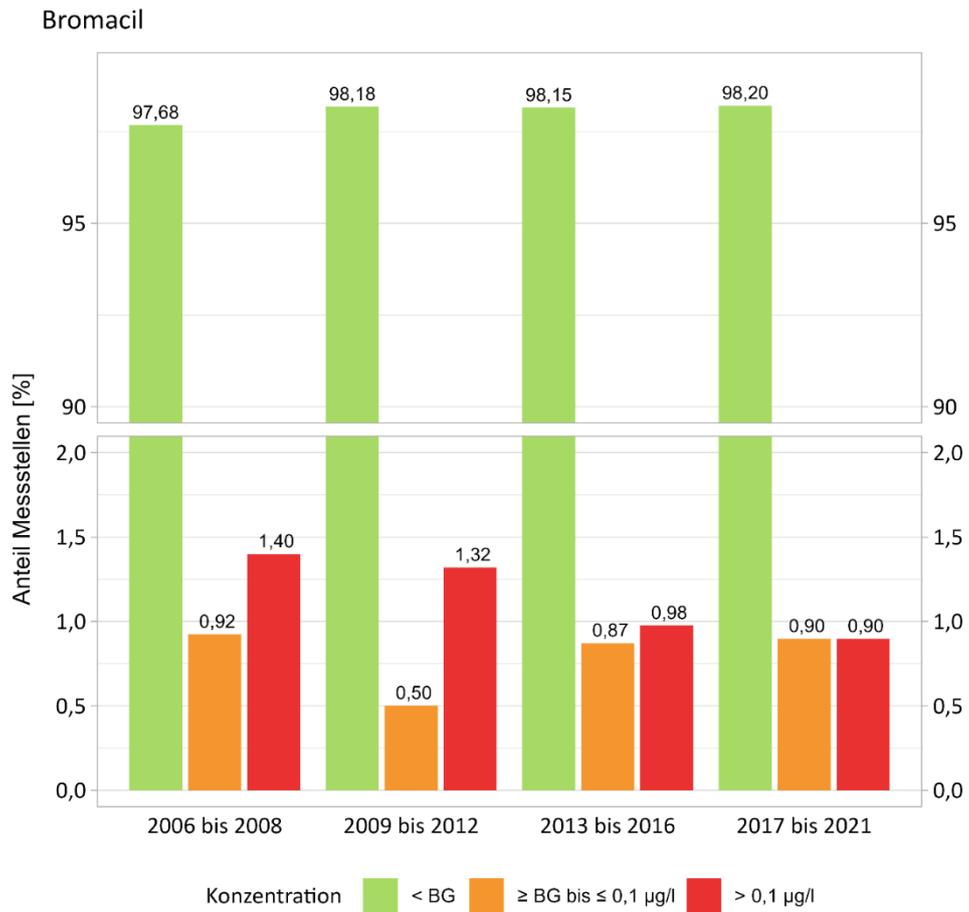
*Zulassung Bromacil-haltiger Produkte: in BRD von 1971 bis 1990 / in DDR keine Zulassung (BVL, 2010a)*

Der herbizide Wirkstoff **Bromacil** nimmt trotz des seit 1990 geltenden Anwendungsverbots im aktuellen Berichtszeitraum mit 45 Funden  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  den fünften Rang ein (vgl. Tabelle 3.2). Im Vergleich zu anderen Stoffen ist die Fundhäufigkeit  $\geq \text{BG}$  mit insgesamt 93 Funden von insgesamt 11.838 untersuchten Messstellen deutlich geringer. Der Wirkstoff nimmt in der Konzentrationsklasse  $> 0,1 \mu\text{g/l}$ , wie in den vorangegangenen Berichtszeiträumen (Tabelle 3.3), weiterhin ab.

Bromacil gehört zur Familie der Uracilderivate, die eine breite Toxizität gegenüber vielen Pflanzenspezies aufweisen und typischerweise als sehr persistent in Böden gelten (DUBE ET AL, 2009). Der Wirkstoff zeichnet sich durch eine hohe Wasserlöslichkeit und moderate Persistenz im Boden aus. Gelangt der gelöste Stoff jedoch erst einmal in das Grundwasser wird dieser nur noch langsam abgebaut und ist zu dem noch mobil. Aufgrund der Eigenschaften geht von dem Stoff insgesamt eine hohe Versickerungsneigung in das Grundwasser aus (PPDB, 2023). Daher wird er nach wie vor in einigen Regionen in relevanten Konzentrationen im Grundwasser nachgewiesen.

Bromacil wurde zur Bekämpfung von ein- und mehrjährigen Gräsern und breitblättrigen Unkräutern verwendet. Aufgrund der totalherbiziden Wirkung von Bromacil wurde der Wirkstoff neben der Verwendung in der Landwirtschaft, auf Industrieanlagen sowie an Verkehrswegen und Gleisanlagen eingesetzt (DUBE ET AL, 2009). Daher wird häufig in der Nähe von Gleisanlagen eine Grundwasserbelastung durch Bromacil beobachtet.

Wie bereits oben erwähnt sind die Fundraten  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  seit einigen Jahren rückläufig. Dies bestätigt sich auch beim Blick auf die 3.788 konsistenten Messstellen, an denen Bromacil mindestens einmal innerhalb eines Zeitraumes von 2006 bis 2021 untersucht wurde (vgl. Abbildung 5.6). Während im Zeitraum 2006 bis 2008 noch an 1,40 % der Messstellen Werte  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  ermittelt wurden, nahm die Anzahl der Messstellen in dieser Klasse in den darauffolgenden Zeiträumen ab, sodass im letzten noch an 0,90 % der konsistenten Messstellen Werte  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  gemessen wurden. Diese Tendenz ist in der Klasse  $\geq \text{BG}$  bis  $\leq 0,1 \mu\text{g/l}$  bisher noch nicht festzustellen. Hier liegt die Anzahl weiterhin auf konstantem Niveau um die 0,90 %. Lediglich im Zeitraum 2009 bis 2012 wurden an deutlich weniger Messstellen Werte zwischen  $\geq \text{BG}$  bis  $\leq 0,1 \mu\text{g/l}$  festgestellt. Interessant ist, dass die Anzahl der Messstellen in der Klasse  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  i.d.R. höher ist als die Anzahl der Messstellen in der Klasse  $\geq \text{BG}$  bis  $\leq 0,1 \mu\text{g/l}$ . Auch im letzten vorliegenden Zeitraum wurden an vier Messstellen Konzentrationen deutlich  $> 1,0 \mu\text{g/l}$  gemessen. Die Anzahl der Messstellen mit solch hohen Konzentrationen nimmt jedoch ab. Zum Vergleich: In den Zeiträumen 2006 bis 2008 und 2009 bis 2012 wurden noch an zehn Messstellen Konzentrationen  $> 1,0 \mu\text{g/l}$  gemessen.



Berichtszeitraum	Anzahl untersuchter Messstellen			
	Insgesamt untersucht	< BG	≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 µg/l
2006 bis 2008	3.788	3.700	35	53
2009 bis 2012	3.788	3.719	19	50
2013 bis 2016	3.788	3.718	33	37
2017 bis 2021	3.788	3.720	34	34

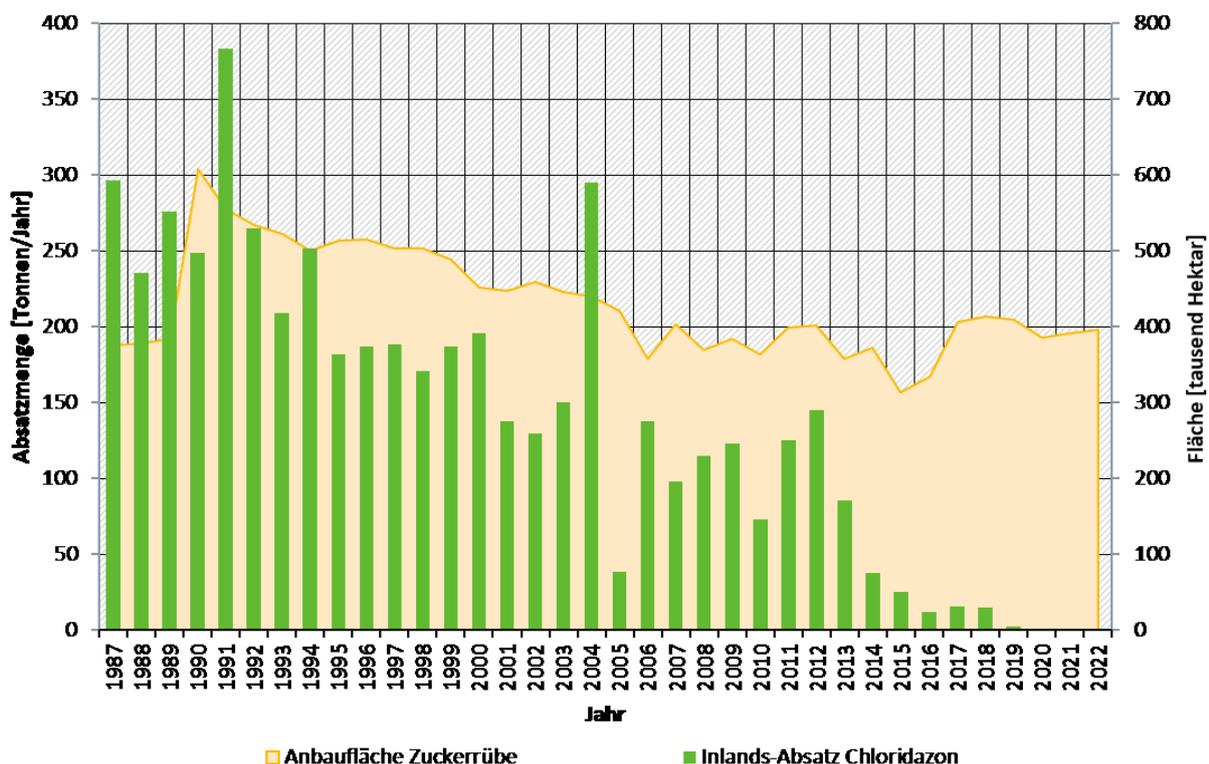
**Abbildung 5.6:** Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu Bromacil als Häufigkeitsverteilungen über vier Berichtszeiträume an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

## 5.5 Chloridazon, Desphenyl-Chloridazon (Metabolit B) und Methyldesphenyl-Chloridazon (Metabolit B1)

*Genehmigung von Chloridazon in der EU: nicht mehr genehmigt ab 2018 (EUROPEAN COMMISSION 2004a).*

*Zulassung Chloridazon-haltiger Produkte: in BRD seit 1964 bis 2018 und in DDR bzw. neue Bundesländer von vor 1966 (BVL, 2010a).*

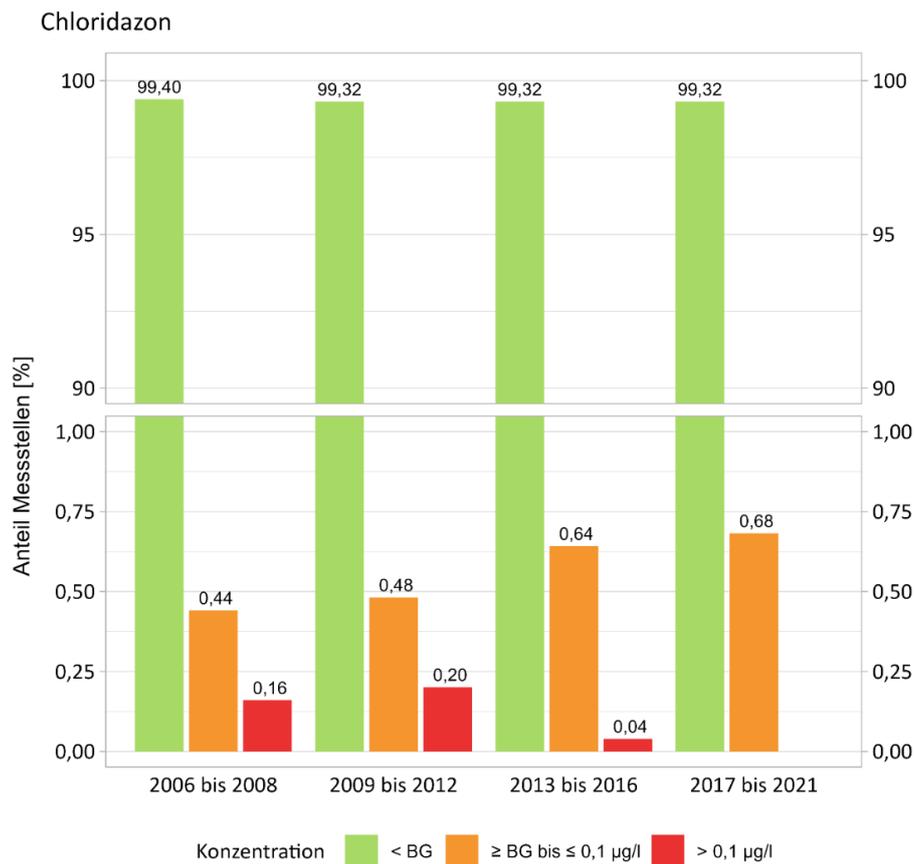
Der Wirkstoff **Chloridazon**, der die nrM Desphenyl-Chloridazon (Metabolit B) und Methyldesphenyl-Chloridazon (Metabolit B1) bildet, wurde in der Landwirtschaft im Futter- und Zuckerrübenanbau, aber auch beim Anbau von Gemüse (Rote Beete, Mangold), eingesetzt. Die Fundhäufigkeiten lagen für Chloridazon in der Klasse  $\geq$  BG bis  $\leq$  0,1  $\mu\text{g/l}$  bei 35 Messstellen (0,37 %) und in der Klasse  $>$  0,1  $\mu\text{g/l}$  bei vier Messstellen (0,04 %). In der Rangliste der Wirkstoffe und rM (PSM nach Anzahl Messstellen  $>$  0,1  $\mu\text{g/l}$ ) nimmt Chloridazon aktuell den 33. Rang ein. Im vorherigen Berichtszeitraum 2013 bis 2016 lag Chloridazon auf Rang 42. In der Rangliste der nrM (Liste nrM nach Fundrate  $\geq$  BG [%]) liegt Desphenyl-Chloridazon (Metabolit B) auf dem dritten Rang und Methyldesphenyl-Chloridazon (Metabolit B1) auf Rang zehn. Der herbizide Wirkstoff Chloridazon ist bereits seit 1964 Bestandteil von zugelassenen Pflanzenschutzmitteln (siehe Anhang I).



**Abbildung 5.7:** Absatzmengen des Pflanzenschutzmittelwirkstoffs Chloridazon zwischen 1987 und 2019 (BVL 2023a) und Entwicklung der Anbaufläche von Zuckerrüben (DESTATIS, 2019, 2022, 2023) in der Bundesrepublik Deutschland

Die bundesweiten Absatzmengen von Chloridazon erreichten im Jahr 1991 mit ca. 383 t einen Maximalwert. 2019 wurden nur noch Restmengen von ca. 2 t verkauft. Die Zulassung für Chloridazon-haltige PSM endete am 31.12.2018. Seit ca. fünf Jahren erfolgt also keine Ausbringung des Wirkstoffes mehr. Laut

Statistischem Jahrbuch von 2019 (DESTATIS, 2019) wurden in Deutschland 2018 auf 413.900 ha Zuckerrüben angebaut, wobei sich der Zuckerrübenanbau auf die Bundesländer Niedersachsen (103.400 ha), Bayern (69.000 ha), Nordrhein-Westfalen (61.700 ha) und Sachsen-Anhalt (51.900 ha) konzentriert. Die Grafik in Abbildung 5.7 zeigt einen abnehmenden Absatz von Chloridazon mit einer rückläufigen Anbaufläche für Zuckerrüben bis 2018. Offenbar wurde der Wirkstoff Chloridazon in den letzten Jahren bis zum Auslaufen seiner Genehmigung 2018 im Rübenanbau nur noch in geringem Umfang eingesetzt bzw. durch andere PSM ersetzt. Chloridazon wird im Boden relativ schnell, je nach Bodenbedingungen zwischen sechs und 18 Wochen, zu den nicht relevanten Hauptmetaboliten Desphenyl-Chloridazon (Metabolit B) und Methyldesphenyl-Chloridazon (Metabolit B1) abgebaut. Die Adsorption von Chloridazon an Tonminerale und Huminstoffe sowie Metalloxyde ist nach BLUME ET AL. (2010) als gering einzustufen. Mit der geringen Adsorption an Bodenteilchen geht eine erhöhte Mobilität einher (jährliche Verlagerungstiefe von 15 bis 40 cm pro Jahr durch 1.500 mm Niederschlag). In den Bewertungen aus dem EU-Genehmigungsverfahren wird für den nrM Desphenyl-Chloridazon (Metabolit B) ein hohes Versickerungspotential festgestellt. In Lysimeterstudien wurden Sickerwasserkonzentrationen zwischen 4 und 41 µg/l gemessen. Desphenyl-Chloridazon (Metabolit B) ist sehr polar und damit mobil, womit ein hohes Eintragsrisiko in das Grundwasser einhergeht (STURM ET AL., 2010). Auch Methyldesphenyl-Chloridazon (Metabolit B1) wurde im Grundwasser in ähnlichen Größenordnungen gefunden wie Desphenyl-Chloridazon (Metabolit B). Beide Metaboliten von Chloridazon werden als persistent beschrieben (EFSA, 2007). Für Chloridazon-haltige Pflanzenschutzmittel galten auch vor dem Verbot 2018 einige Anwendungseinschränkungen. Aus Gründen des vorsorgenden Trinkwasserschutzes untersagte das BVL die Anwendung bestimmter Pflanzenschutzmittel in einigen Wasserschutzgebieten und Einzugsgebieten für die Trinkwassergewinnung, wenn in diesen Gebieten Rückstände von nrM verschiedener herbizider Wirkstoffe oberhalb des Leitwertes von 10 µg/l im Grundwasser bzw. oberhalb des GOW in den Rohwässern bestimmt wurden (BVL, 2018b). Die zeitliche Entwicklung der bundesweiten Fundlage hinsichtlich des Wirkstoffs Chloridazon zeigt Abbildung 5.8.

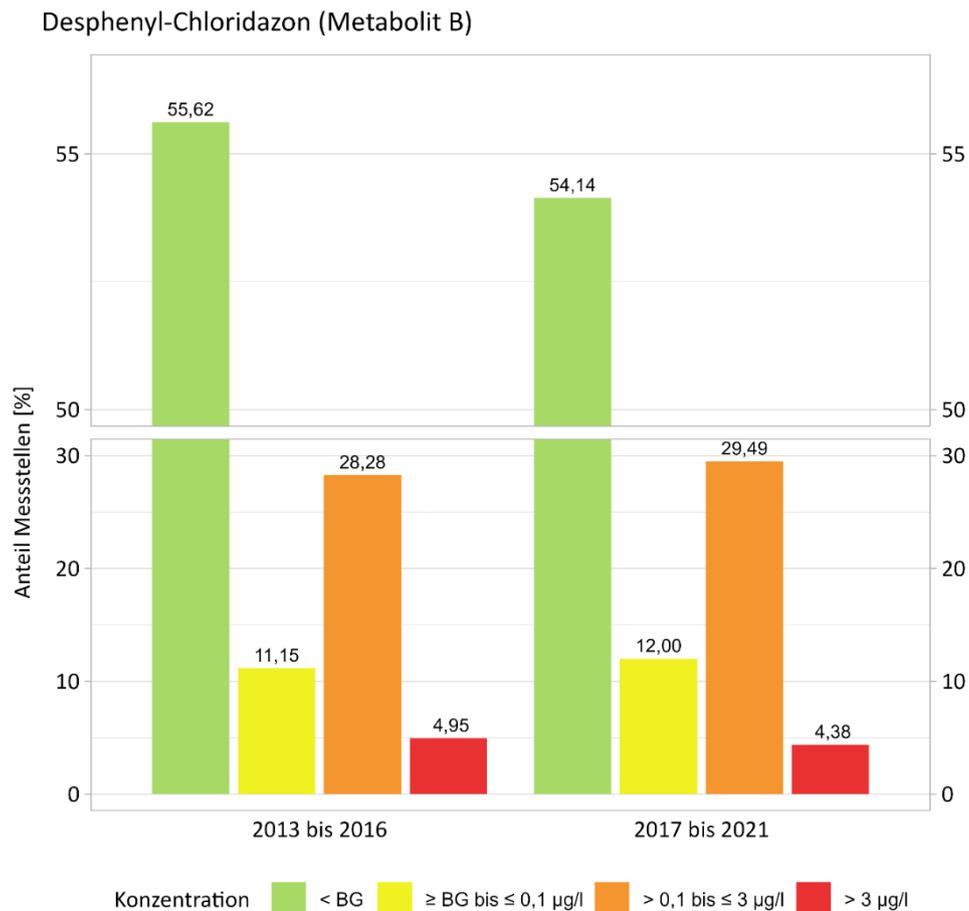


Berichtszeitraum	Anzahl untersuchter Messstellen			
	insgesamt untersucht	< BG	≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 µg/l
2006 bis 2008	2.491	2.476	11	4
2009 bis 2012	2.491	2.474	12	5
2013 bis 2016	2.491	2.474	16	1
2017 bis 2021	2.491	2.474	17	0

**Abbildung 5.8:** Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu Chloridazon als Häufigkeitsverteilungen über vier Berichtszeiträume an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

In die Bewertung der zeitlichen Entwicklung von Chloridazon gingen 2.491 konsistente Messstellen ein. Die Anzahl der Messstellen für die Klasse < BG betrug 2.476 (99,4 %) im Berichtszeitraum 2006 bis 2008, für die nachfolgenden Berichtszeit-räume 2009 bis 2012, 2013 bis 2016 sowie 2017 bis 2021 wurden jeweils 2.474 Messstellen (99,32 %) ermittelt.

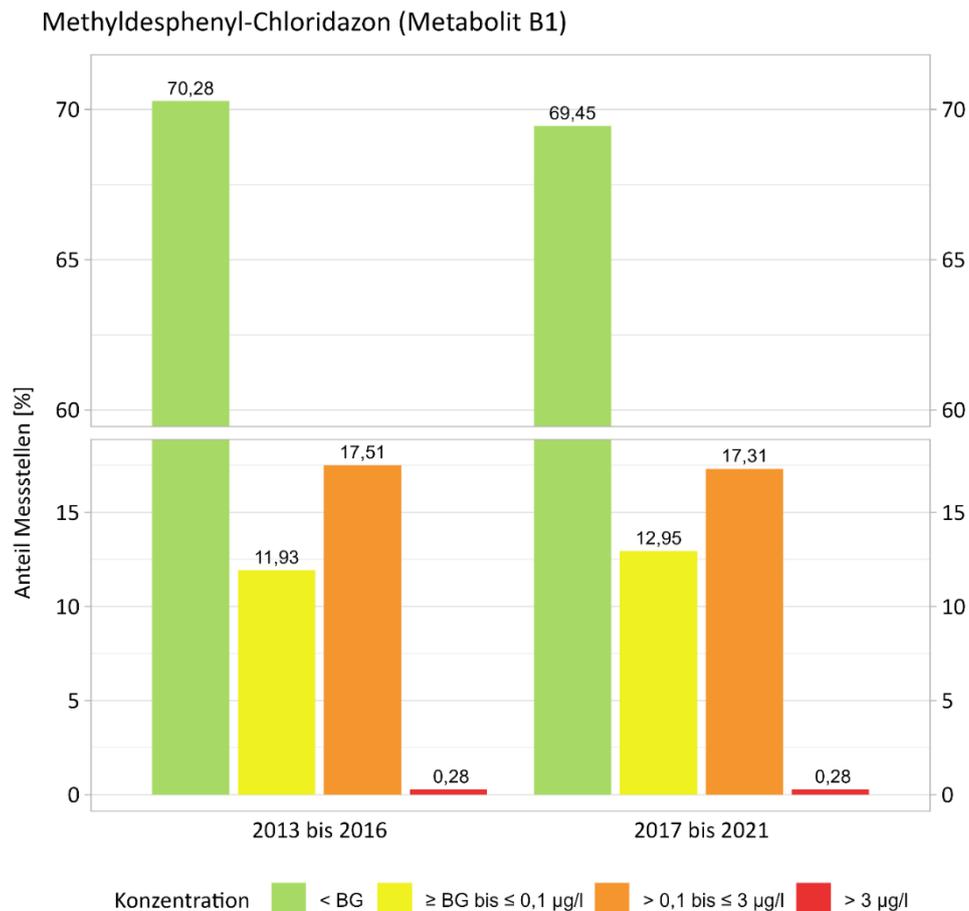
Betrachtet man die Funde ≥ BG, lässt sich keine eindeutige Tendenz hinsichtlich der Belastungssituation ableiten. Der sehr hohe Anteil von Messstellen mit Werten < BG weist auf den inzwischen hohen Abbau bzw. die fast vollständige Umsetzung des Chloridazon in seine Metaboliten hin. Für die Tendenzbetrachtung wurden für Desphenyl-Chloridazon (Metabolit B) Daten von 6.949 konsistenten Messstellen aus den letzten zwei Berichtszeiträumen verwendet (siehe Abbildung 5). Der nrM wurde in zahlreichen Messstellen nachgewiesen. Ergebnisse < BG ergaben sich im Berichtszeitraum 2013 bis 2016 für 3.865 Messstellen (55,62 %) und im Berichtszeitraum von 2017 bis 2021 für 3.762 (54,14 %). Demgegenüber wurden an 3.084 Messstellen (44,38 %) Werte ≥ BG im Zeitraum 2013 bis 2016 ermittelt und an 3.187 (45,87 %) im Zeitraum 2017 bis 2021. Dabei ist bemerkenswert, dass Desphenyl-Chloridazon (Metabolit B) im Zeitraum 2013 bis 2016 an 344 (4,95 %) und im Zeitraum 2017 bis 2021 an 304 (4,37 %) Messstellen über dem GOW des UBA von 3 µg/l lag, wobei auch 47 bzw. 33 Werte in den beiden Zeiträumen > 10 µg/l lagen. Der nrM Desphenyl-Chloridazon (Metabolit B) ist damit einer der am häufigsten gefundenen. In den hier betrachteten beiden Zeiträumen hat sich in den dargestellten Klassen insgesamt keine wesentliche Änderung ergeben.



Berichtszeitraum	Anzahl untersuchter Messstellen				
	Insgesamt untersucht	< BG	≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 bis ≤ 3 µg/l	> 3 µg/l
2013 bis 2016	6.949	3.865	775	1.965	344
2017 bis 2021	6.949	3.762	834	2.049	304

**Abbildung 5.9:** Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu Desphenyl-Chloridazon (Metabolit B) als Häufigkeitsverteilungen über zwei Berichtszeiträume an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

Auch für den nrM Methyldesphenyl-Chloridazon (Metabolit B1) sind Daten von 6.665 konsistenten Messstellen nur für die letzten beiden Berichtszeiträume vorhanden (siehe Abbildung 5.10). Methyldesphenyl-Chloridazon (Metabolit B1) wurde in zahlreichen Messstellen nachgewiesen. Ergebnisse < BG ergaben sich im Berichtszeitraum 2013 bis 2016 für 4.684 Messstellen (70,28 %) und im Berichtszeitraum von 2017 bis 2021 für 4.629 (69,45 %). An 1.981 Messstellen (29,72 %) wurden Werte ≥ BG im Zeitraum 2013 bis 2016 ermittelt und an 2.036 (30,54 %) im Zeitraum 2017 bis 2021. In beiden Berichtszeiträumen wurden an 19 Messstellen (0,28 %) Überschreitungen des GOW von 3 µg/l registriert. Der nrM Methyldesphenyl-Chloridazon (Metabolit B1) wird damit noch relativ häufig gefunden. In den hier betrachteten beiden Zeiträumen haben sich keine wesentlichen Änderungen ergeben.



Berichtszeitraum	Anzahl untersuchter Messstellen				
	insgesamt untersucht	< BG	≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 bis ≤ 3 µg/l	> 3 µg/l
2013 bis 2016	6.665	4.684	795	1.167	19
2017 bis 2021	6.665	4.629	863	1.154	19

**Abbildung 5.10:** Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu Methyldesphenyl-Chloridazon (Metabolit B1) als Häufigkeitsverteilungen über zwei Berichtszeiträume an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

Wie die Ergebnisse zeigen, werden die Abbauprodukte des Chloridazon deutlich häufiger im Grundwasser gefunden als der Wirkstoff selbst. Die nrM Desphenyl-Chloridazon (Metabolit B) und Methyldesphenyl-Chloridazon (Metabolit B1) wurden erstmals 2006 bei der Routineuntersuchung von Grundwasserproben nachgewiesen (WEBER ET AL., 2007). In den aktuellen Daten fällt vor allem Desphenyl-Chloridazon (Metabolit B) mit zahlreichen Werten > GOW auf. In den Berichten und Veröffentlichungen, z.B. für Niedersachsen (NLWKN, 2015), für Bayern (LFU, 2018) und für Baden-Württemberg (LUBW, 2018) wurde bereits verstärkt auf die Belastungssituation bezüglich dieser nrM eingegangen. Alle Veröffentlichungen berichten von einer erhöhten Fundrate dieser Verbindungen. Diese Funde werden mit dem Rübenanbau kausal in Verbindung gebracht. Aufgrund der hier diskutierten Daten zu den beiden Chloridazon-Metaboliten wird empfohlen, diese weiter im Blick zu behalten.

## 5.6 Glyphosat und AMPA

*Genehmigung von Glyphosat in der EU: aktuell genehmigt*

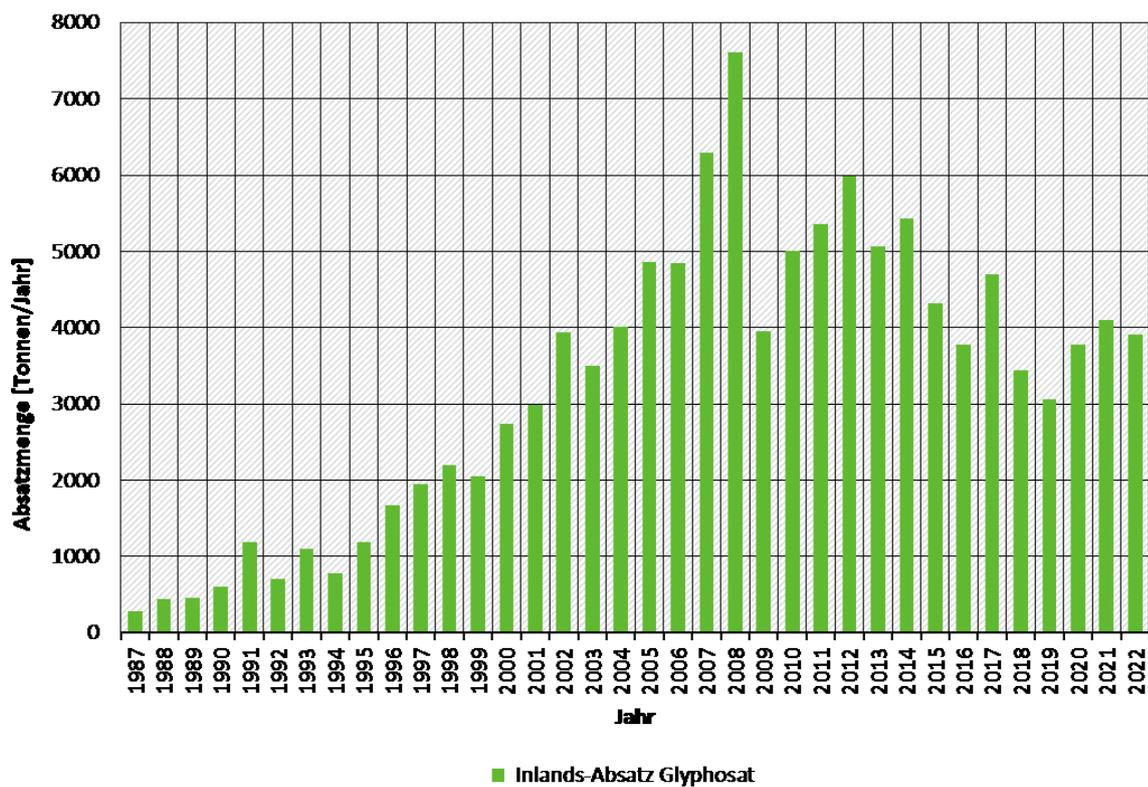
*Zulassung Glyphosat-haltiger Produkte: in BRD seit 1974 / in DDR vor 1982 (BVL, 2010a)*

**Glyphosat** ist eines der am meisten eingesetzten und öffentlich diskutierten Breitbandherbizide. Es bildet den Hauptmetaboliten AMPA (Aminomethylphosphonsäure). Bereits im Jahr 2022 hat die Europäische Chemikalienagentur (ECHA) eine Gefahrenbewertung zu Glyphosat vorgenommen. Die ECHA kam dabei zu dem Ergebnis, dass Glyphosat die Kriterien für eine Einstufung als karzinogener, mutagener oder reproduktionstoxischer Stoff nicht erfüllt. Die EFSA verwendete für die EU-Risikobewertung von Glyphosat die Gefahreneinstufung der ECHA (EC, 2023b). Trotz des Umfangs der EFSA-Bewertung und der Auswertung des umfangreichen Materials sind aufgrund von Datenlücken Fragen nicht abschließend geklärt worden oder offengeblieben. Nähere Informationen werden im EFSA Factsheet gegeben (EFSA, 2023a). Nach diesem Dokument gibt es keine Hinweise darauf, dass Glyphosat als Wirkstoff neurotoxisch ist. Es wird aber auf eine Studie verwiesen, die neurotoxische Auswirkungen von in der EU nicht eingesetztem Glyphosatsalz zeigen. Indirekte Auswirkungen der Glyphosatverwendungen auf die Biodiversität durch trophische Interaktionen konnten nicht ausgeschlossen werden. Diese sollen unter Berücksichtigung der spezifischen Agrarumweltbedingungen auf nationaler Ebene bewertet werden und die Mitgliedstaaten werden aufgerufen, ggf. Einschränkungen der Verwendungsbedingungen und Risikominderungsmaßnahmen festzulegen (EC, 2023b). Des Weiteren wurden Studien berücksichtigt, in denen über Auswirkungen von Glyphosat auf das Mikrobiom berichtet wird. Auch hierzu gibt es keine international vereinbarten Leitlinien zur Untersuchung und Bewertung und es wird dahingehend Forschungsbedarf ausgewiesen (EFSA, 2023a). Im Peer Review der EFSA wird zudem auf eine Reihe weiterer noch zu untersuchenden Sachverhalten verwiesen: Die Möglichkeit der Grundwasserexposition über Uferinfiltration bzw. die Verbindung von Oberflächenwasserkörpern zu Grundwasserleitern; die Quantifizierung von Risiken für die biologische Vielfalt durch Wechselwirkungen und indirekte Effekte; Auswirkungen auf Unkräuter, Nichtzielpflanzen, Gliederfüßler und Bienen in zeitlichem und räumlichem Kontext sowie die Formulierung von spezifischen und allgemeinen Abhilfemaßnahmen zur Verringerung dieser Effekte (EFSA, 2023b).

Die Mitgliedsstaaten der Europäischen Union konnten sich hinsichtlich der Thematik 2023 nicht mehrheitlich auf eine gemeinsame Position einigen. Deshalb hat die EU-Kommission am 16.11.2023 entschieden und eine Verlängerung der Genehmigung von Glyphosat um zehn Jahre bis 2033 verkündet (EC, 2023b). Die „Verordnung zur vorläufigen Anwendung bestimmter Pflanzenschutzmittel“ hebt das vollständige Anwendungsverbot von Glyphosat vorläufig auf. Die Verordnung tritt am 30. Juni 2024 wieder außer Kraft (BUNDESGESETZBLATT, 2023).

In der Rangliste der PSM-Wirkstoffe und rM (Pflanzenschutzmittel nach Anzahl Messstellen > 0,1 µg/l) steht **Glyphosat** aktuell mit einer Fundrate von 0,15 % (13 Messstellen) in der Klasse > 0,1 µg/l an der 13. Stelle (vorheriger Zeitraum Rang 20). Der Glyphosat- Metabolit AMPA rangiert in der Rangliste der nrM (Rangliste nrM nach Fundrate ≥ BG [%]) auf Rang 34 (vgl. Kapitel 3 und 4). In Deutschland sind aktuell 58 Pflanzenschutzmittel mit Glyphosat zugelassen, die unter verschiedenen Handelsnamen vermarktet werden. Anwendung und Absatz Glyphosat-haltiger Herbizide liegen seit Jahren auf einem hohen Niveau (siehe Abbildung 5.11). Der maximal jährliche Inlandsabsatz von Glyphosat in Deutschland belief sich im Jahr 2007 auf ca. 7.608 t, 2015 waren es noch ca. 4.315 t. Im Jahr 2021 wurde nach einer zwischenzeitlichen Abschwächung der Zahlen erneut Verkaufszahlen von ca. 4.097 t erreicht. 2022 lag der Absatz mit ca. 3.914 t nah am Vorjahreswert (vgl. Abbildung 5.11). Das entspricht immer noch 8,1 % der gesamten in Deutschland 2022 abgesetzten PSM-Wirkstoffe (BVL, 2023a). In einer Studie aus dem Jahr 2017 wurden noch ca. 37 % der Ackerfläche Deutschlands jährlich mit Glyphosat-haltigen Herbiziden behandelt.

Die größte Bedeutung hatten zu dieser Zeit mit ca. 60 % Stoppelanwendungen (22 % der Ackerfläche), gefolgt von Vorsaatbehandlungen mit 34 % (13 % der Ackerfläche) und Vorernteanwendungen mit 6 % (2 % der Ackerfläche) (ZWERGER ET. AL., 2017). Aktuelle Zahlen zum flächenhaften Glyphosateinsatz liegen nicht vor.



**Abbildung 5.11:** Absatzmengen des Pflanzenschutzmittelwirkstoffs Glyphosat zwischen 1987 und 2022 (BVL, 2023a) in der Bundesrepublik Deutschland

Die umfangreichen Glyphosat-Anwendungen sind mit dem breiten Anwendungs- und Wirkungsspektrum, dem Anstieg der pfluglosen Bodenbearbeitung und dem damit verbundenen höheren Bedarf für die Bekämpfung von ausdauernden Unkräutern (Wurzelunkräutern), Altunkräutern und Ausfallkulturen zu erklären. Darüber hinaus wurden teilweise Glyphosat-haltige Herbizide zur Sikkation (beschleunigte Abreife) eingesetzt. Das BMEL trifft dazu folgende Aussage (BMEL, 2023): „Eine Spätanwendung vor der Ernte sowie die Anwendung in Wasserschutzgebieten, Heilquellenschutzgebieten und Kern- und Pflegezonen von Biosphärenreservaten ist nicht zulässig“.

Glyphosat wird nach der Ausbringung durch alle grünen Pflanzenteile aufgenommen. Eine Aufnahme von Glyphosat über den Boden ist bisher nicht bekannt. Der Wirkstoff ist nicht selektiv, d.h. auch jede getroffene Kulturpflanze wird geschädigt. Der Wirkstoff wird in der Pflanze systemisch transportiert, d.h. in die Wurzeln und in nicht getroffene Pflanzenteile verlagert. Die Verlagerung von Glyphosat in Wurzeln und Rhizome ermöglicht eine effektive und nachhaltige Bekämpfung von mehrjährigen Unkrautarten. Glyphosat hemmt die Biosynthese aromatischer Aminosäuren. Diese sind essentiell für das Wachstum und damit das Überleben von Pflanzen.

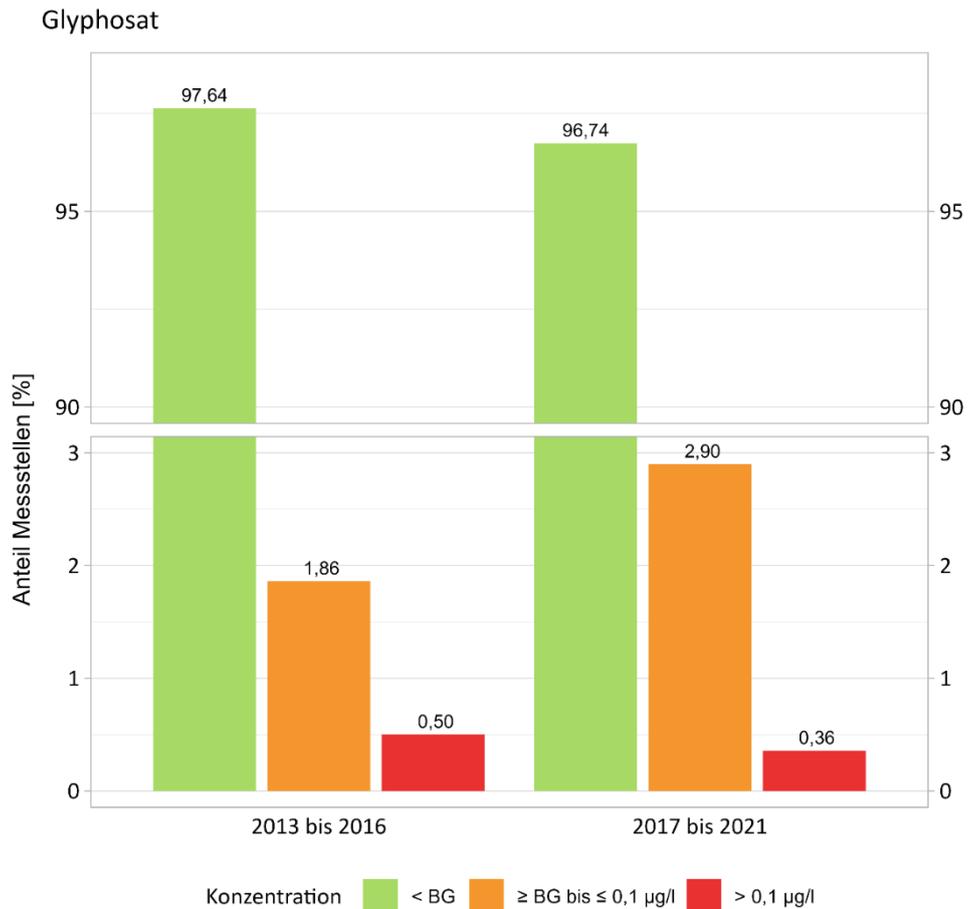
Die ausschließliche Blattaktivität, das breite Wirkungsspektrum gegen ein- und mehrjährige Pflanzenarten und der einzigartige Wirkmechanismus sind in dieser Kombination ein Alleinstellungsmerkmal des Wirkstoffes Glyphosat. Eine solche Kombination ist in keinem anderen herbiziden Wirkstoff zu finden und eröffnet Glyphosat-haltigen Herbiziden diesen sehr breiten Anwendungsumfang sowohl im Ackerbau und

der Grünlandbewirtschaftung, als auch in weiteren Einsatzbereichen wie dem Obst-, Gemüse- und Weinbau sowie auf Nichtkulturland, wie z.B. Gleisanlagen.

Durch die Möglichkeit Glyphosat zur Beseitigung des unerwünschten Aufwuchses einzusetzen erlangte die pfluglose Bodenbearbeitung in den vergangenen 16 Jahren eine erhebliche Verbreitung in der Praxis. Damit geht auch eine Minderung der Stickstofffreisetzung einher. Dies gilt nicht nur für erosionsgefährdete Flächen, sondern auch für Standorte mit schwer und mit hohem Aufwand zu bearbeitendem Boden (ZWERGER ET. AL., 2017).

Demgegenüber steht der Fakt, dass Pflanzen und Tiere auf den Ackerflächen geschädigt oder vernichtet werden, die nicht Ziel des Glyphosateinsatzes sind. Betroffen sind unter anderem Ackerwildkräuter, die Nahrungsgrundlage für Schmetterlinge und anderer Insekten sind. Es kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass Glyphosat die mikrobiellen Denitrifikationsprozesse im Boden beeinträchtigt (BMUV, 2021). Dabei wird Glyphosat zu AMPA (Amino-methylphosphonsäure) als Hauptmetabolit abgebaut. Der Abbau von Glyphosat und AMPA im Boden findet abhängig vom pH-Wert des Bodens statt. Beide Substanzen bauen unter sauren Bedingungen langsamer ab als unter neutralen bis alkalischen Bedingungen (EFSA, 2023). Glyphosat und AMPA werden in der obersten Bodenzone durch Sorption schnell fixiert. Durch Simulationsrechnungen konnte die geringe Mobilität im Boden bestätigt werden, so dass weder für den Wirkstoff Glyphosat noch für den Metaboliten AMPA mit Grundwassereinträgen durch direkte Versickerung über  $0,1 \mu\text{g/l}$  zu rechnen ist (EFSA, 2023). AMPA kann aber auch aus Phosphonsäuren gebildet werden, welche in Wasch- und Reinigungsmitteln sowie in Kühlkreisläufen, in Kesselspeisewässern sowie in industriellen und gewerblichen Reinigern eingesetzt werden (ROTT, 2016).

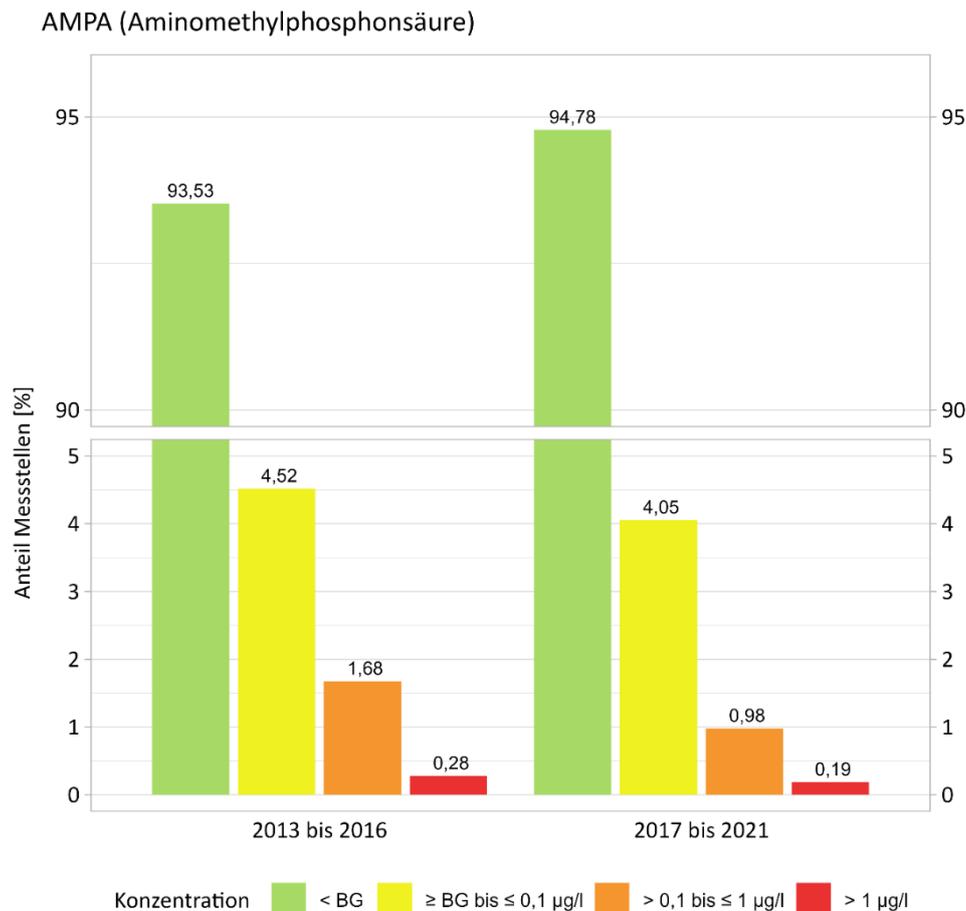
Eine Auswertung der Daten zu Glyphosat erfolgte für die letzten beiden Berichtszeiträume 2013 bis 2016 und 2017 bis 2021 anhand von 2.793 konsistenten Messstellen (siehe Abbildung 5.12). Ergebnisse  $< \text{BG}$  waren im Berichtszeitraum 2013 bis 2016 für 2.727 Messstellen (97,64 %) und im Berichtszeitraum von 2017 bis 2021 für 2.702 (96,74 %) vorhanden. In der Klasse  $\geq \text{BG}$  bis  $\leq 1$  wurden 52 Messstellen (1,86 %) im Zeitraum 2013 bis 2016 festgestellt sowie 2017 bis 2021 81 Messstellen (2,9 %). An 14 Messstellen (0,5 %) wurde der Schellenwert von  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  im Zeitraum 2013 bis 2016 überschritten und an zehn Messstellen (0,36 %) im Zeitraum 2017 bis 2021. Letzteres stellt einen Rückgang dar. Insgesamt sind die Verschiebungen zwischen den Klassen jedoch gering und lassen keine eindeutige Bewertung bzw. Ableitung einer Tendenz zu.



Berichtszeitraum	Anzahl untersuchter Messstellen			
	insgesamt untersucht	< BG	≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 µg/l
2013 bis 2016	2.793	2.727	52	14
2017 bis 2021	2.793	2.702	81	10

**Abbildung 5.12:** Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu Glyphosat als Häufigkeitsverteilungen über zwei Berichtszeiträume an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

AMPA wurde anhand der Daten von 2.147 konsistenten Messstellen für den Berichtszeitraum 2013 bis 2016 und 2017 bis 2021 ausgewertet (Abbildung 5.13). Ergebnisse < BG ergaben sich im Berichtszeitraum 2013 bis 2016 für 2.008 Messstellen (93,53 %) und im Berichtszeitraum von 2017 bis 2021 für 2.035 (94,78 %). An 139 Messstellen (6,47 %) wurden Werte ≥ BG im Zeitraum 2013 bis 2016 ermittelt und an 112 Messstellen (5,22 %) im Zeitraum 2017 bis 2021. Ein Ergebnis > 3 µg/l wurde für den aktuellen Zeitraum 2017 bis 2021 nur einmal registriert (0,28 %). AMPA gehört nicht zu den häufig gefundenen nrM. In den hier betrachteten beiden Zeiträumen hat sich ein leichter Rückgang in den Klassen ≥ BG und eine Zunahme < BG ergeben.



Berichtszeitraum	Anzahl untersuchter Messstellen				
	insgesamt untersucht	< BG	≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 bis ≤ 1 µg/l	> 1 µg/l
2013 bis 2016	2.147	2.008	97	36	6
2017 bis 2021	2.147	2.035	87	21	4

**Abbildung 5.13:** Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu AMPA (Aminomethylphosphonsäure) als Häufigkeitsverteilungen über zwei Berichtszeiträume an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

Glyphosat- und AMPA-Funde im Grundwasser sind nicht zwangsläufig nur auf die Versickerung zurückzuführen. EFSA (2023) räumt ein, dass aufgrund der großräumigen Anwendung von Glyphosat, Grundwasserfunde auch durch Uferfiltration bzw. die hydraulische Verbindung zu Oberflächengewässern und Vorflutern nicht auszuschließen sind.

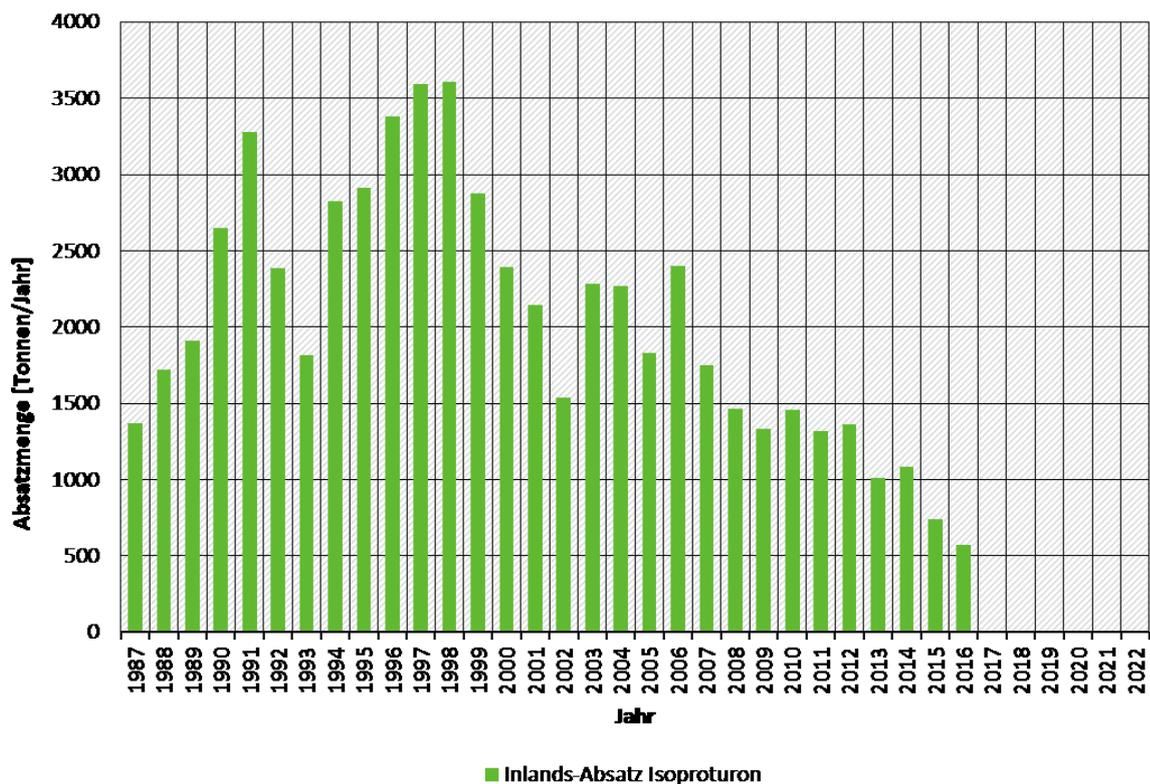
## 5.7 Isoproturon

*Genehmigung von Isoproturon: in der EU: nicht mehr genehmigt ab 30.06.2016 (BVL, 2016, EC, 2002)*

*Zulassung Isoproturon-haltiger Produkte: in BRD von 1975 / in der DDR bzw. den neuen Bundesländern zwischen 1980 und 1994 und zugelassen (BVL, 2009)*

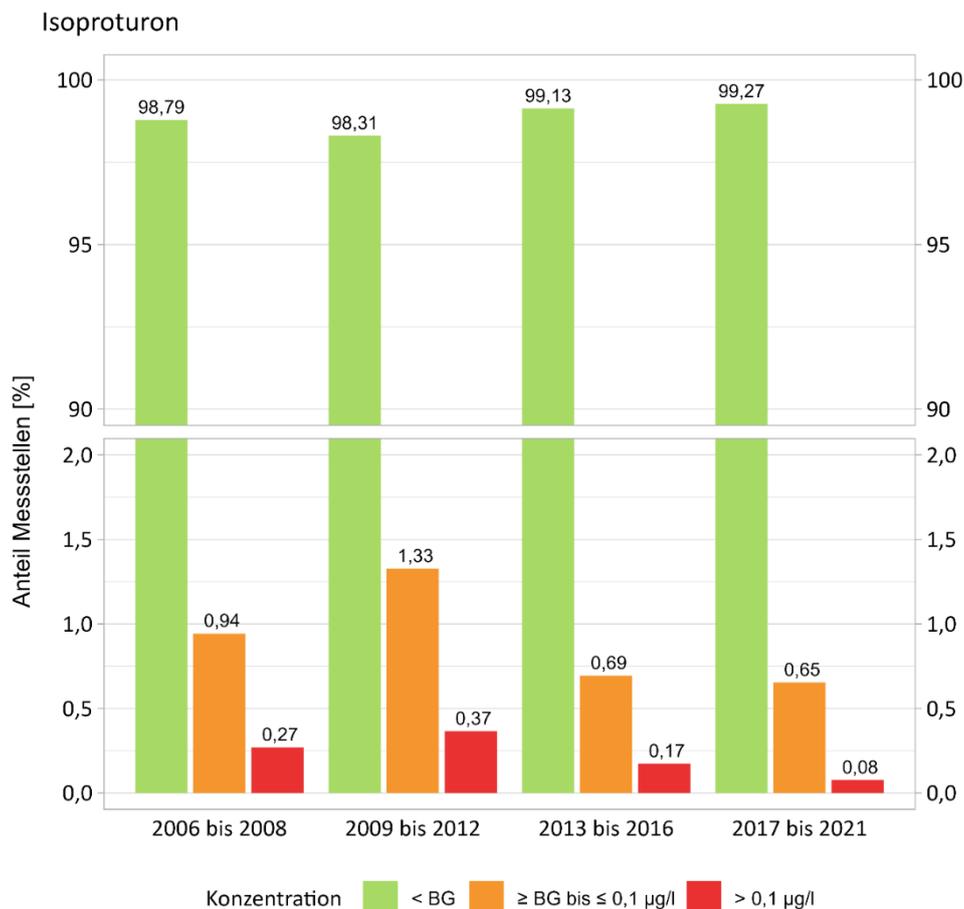
Der Wirkstoff **Isoproturon** ist ein Herbizid und wurde u.a. in Winterweizen, Wintergerste, Roggen, Sommergerste und Sommerweizen eingesetzt. Im Boden hat Isoproturon eine niedrige bis mittlere Persistenz und wird stufenweise in verschiedene Metaboliten bis zum rM 4-Isopropylanilin umgewandelt (MUUD AT

AL., 2006). Die Genehmigung endete am 30. Juni 2016 (BVL, 2016). Daraufhin sind entsprechende Produkte in Deutschland seit dem 30. September 2016 nicht mehr zugelassen. Isoproturon gilt als sehr mobil im Grundwasser und wird nach EU-Chemikalienrecht als karzinogen (Kategorie 2) eingestuft. Die Metaboliten mit Grundwasserbezug wurden daher gemäß Pflanzenschutzrecht als relevant bewertet (EFSA, 2015c). In der Rangliste der PSM-Wirkstoffe und rM (Pflanzenschutzmittel nach Anzahl Messstellen > 0,1 µg/l) steht Isoproturon mit einer Fundrate von 0,07 % (10 Messstellen) aktuell auf Rang 18 (im vorhergehenden Zeitraum Rang 13). Seine rM 4-Isopropylanilin und Desmethyl-Isoproturon wurden nicht nachgewiesen. Der Absatz von Isoproturon war mit ca. 3.600 t im Jahr 1998 am höchsten. Ab 2006 ging der Absatz des Wirkstoffs bis zum Verbot im Jahr 2016 kontinuierlich zurück (siehe Abbildung 5.14).



**Abbildung 5.14:** Absatzmengen des Pflanzenschutzmittelwirkstoffs Isoproturon zwischen 1987 und 2016 (BVL, 2023a) in der Bundesrepublik Deutschland

Die Daten für Isoproturon sind in der nachfolgenden Grafik visualisiert (siehe Abbildung 5.15). Ergebnisse < BG waren im Berichtszeitraum 2006 bis 2008 bei 5.132 Messstellen (98,79 %), 2009 bis 2012 5.107 Messstellen (98,31 %), 2013 bis 2016 5.150 Messstellen (99,13 %) und im Berichtszeitraum von 2017 bis 2021 für 5.057 (99,27 %) festzustellen. In den genannten Zeiträumen wurden nacheinander 49 Messstellen (0,94 %), 69 (1,33 %), 36 (0,69 %) und 34 (0,65 %) in der Klasse ≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l dokumentiert. An 14 Messstellen (0,27 %) wurde der Schellenwert von > 0,1 µg/l im Zeitraum 2006 bis 2008 überschritten, an 19 Messstellen (0,36 %) im Zeitraum 2009 bis 2012, neun (0,19 %) 2013 bis 2016 und an vier Messstellen (0,08 %) im Zeitraum 2017 bis 2021. Über den gesamten Zeitraum betrachtet lagen von den Werten in der Klasse > 0,1 µg/l bis zu sechs Messstellen > 1,0 µg/l, wovon an zwei Messstellen sogar Werte > 10 µg/l gemessen wurden (2009 bis 2012). Im letzten dargestellten Zeitraum weist noch eine Messstelle Werte > 1,0 bis 3 µg/l auf.



Berichtszeitraum	Anzahl untersuchter Messstellen			
	Insgesamt untersucht	< BG	≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 µg/l
2006 bis 2008	5.195	5.132	49	14
2009 bis 2012	5.195	5.107	69	19
2013 bis 2016	5.195	5.150	36	9
2017 bis 2021	5.195	5.157	34	4

Abbildung 5.15: Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu Isoproturon als Häufigkeitsverteilungen über vier Berichtszeiträume an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

Nach einem leichten Anstieg der Belastungen im Zeitraum 2009 bis 2012 nehmen diese weiter ab. Da auch einige Jahre nach Anwendungsende im Jahr 2016 noch hohe Werte festgestellt werden, sollte der Stoff weiter beobachtet werden.

### 5.8 Mecoprop / Mecoprop-P

Genehmigung von Mecoprop in der EU: nicht mehr genehmigt ab 2017

Zulassung Mecoprop-haltiger Produkte: in BRD von 1971 bis 1992 / in DDR vor 1966

Genehmigung von Mecoprop-P in der EU: aktuell genehmigt

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

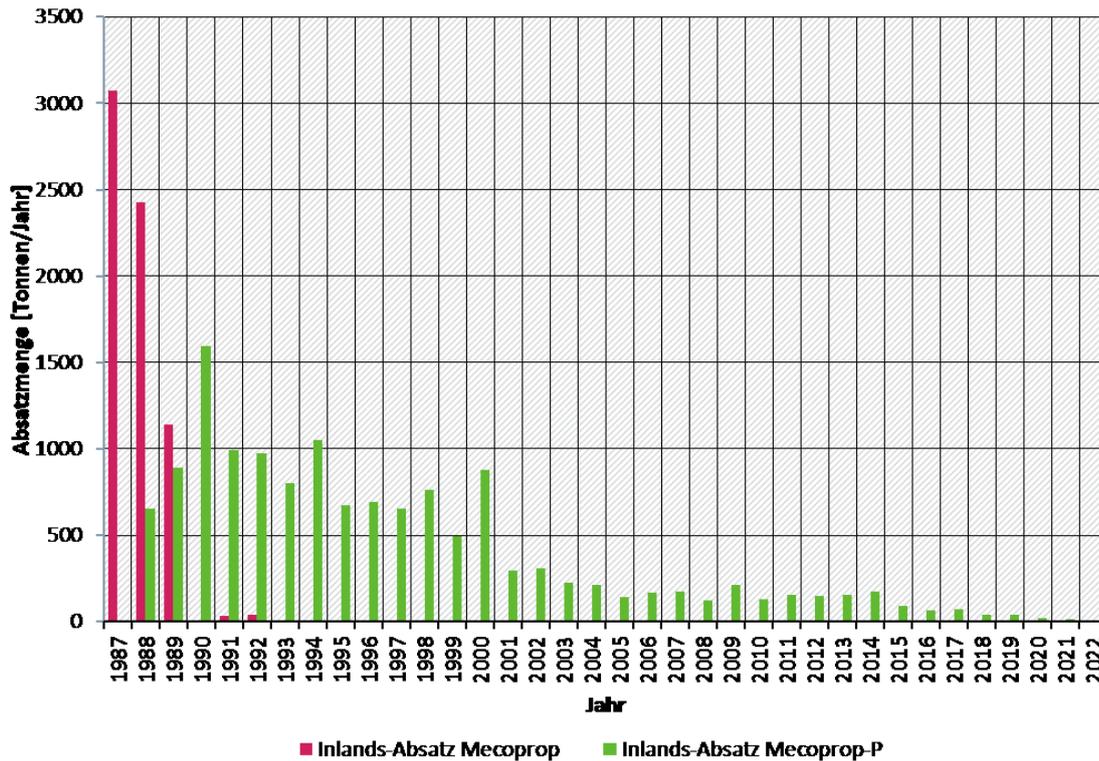
Der herbizide Wirkstoff **Mecoprop / Mecoprop-P** ist, bezogen auf die Anzahl der Funde > 0,1 µg/l, der achthäufigste im oberflächennahen Grundwasser nachgewiesene Wirkstoff im aktuellen Zeitraum. Auch im vorangegangenen Zeitraum wurde Mecoprop / Mecoprop-P auf Rang acht gelistet (vgl. Kapitel 3; Tabelle 3.2). Im Vergleich zum vorangegangenen Berichtszeitraum ist die Zahl der Messstellen mit Funden

> 0,1 µg/l zwar um Eins gestiegen, die gleichzeitig deutlich erhöhte Anzahl an untersuchten Messstellen (9.731 zwischen 2013 bis 2016; 12.097 zwischen 2017 bis 2021) lässt jedoch den Rückschluss von einem leichten Rückgang der Fundrate zu. Darauf deuten auch die Funde  $\geq$  BG hin, die trotz erhöhter Messstellenanzahl effektiv von 85 auf 70 gesunken sind. Mecoprop / Mecoprop-P ist nach Bentazon der häufigste Wirkstoff, der im Berichtszeitraum Bestandteil eines zugelassenen Pflanzenschutzmittels war.

Da nur ein Stereoisomer von Mecoprop die entsprechende herbizide Wirkung besitzt, wurden Mecoprop-haltige Biozide und Pflanzenschutzmittel Anfang der 1990er bezüglich dieses Anteils optimiert, sodass die notwendige Dosierung des Stoffs praktisch halbiert werden konnte. Seither wird in Biozid- und Pflanzenmittelprodukten nur noch der Wirkstoff Mecoprop-P eingesetzt. Da die beiden Stereoisomere von Mecoprop in der Routineanalytik nicht unterschieden werden, werden generell im Bericht bei der Auswertung der Analysenergebnisse Mecoprop und Mecoprop-P gemeinsam betrachtet.

Mecoprop-P gehört zu der Gruppe der Chlorophenoxy-Herbizide. Der Wirkstoff weist eine gute Wasserlöslichkeit auf und wird unter aeroben Bedingungen relativ schnell im Oberboden abgebaut, weshalb ein Eintrag von Mecoprop-P insbesondere nach Niederschlagsereignissen wahrscheinlich ist. Die Sorptionseigenschaften von Mecoprop-P sind vom pH-Wert im Boden abhängig. Während der Wirkstoff bei niedrigen pH-Werten gut adsorbiert, ist er bei hohen pH-Werten im Grundwasser mobil (EFSA, 2017a; THRASHER ET AL., 2004). Weiterhin ist Mecoprop-P unter anaeroben Bedingungen sehr persistent. Mehrere europäische Studien haben gezeigt, dass unter nitratreduzierenden Bedingungen noch ein leichter Abbau, jedoch unter Sulfat reduzierenden Bedingungen kein Abbau stattfindet (THRASHER ET AL., 2004).

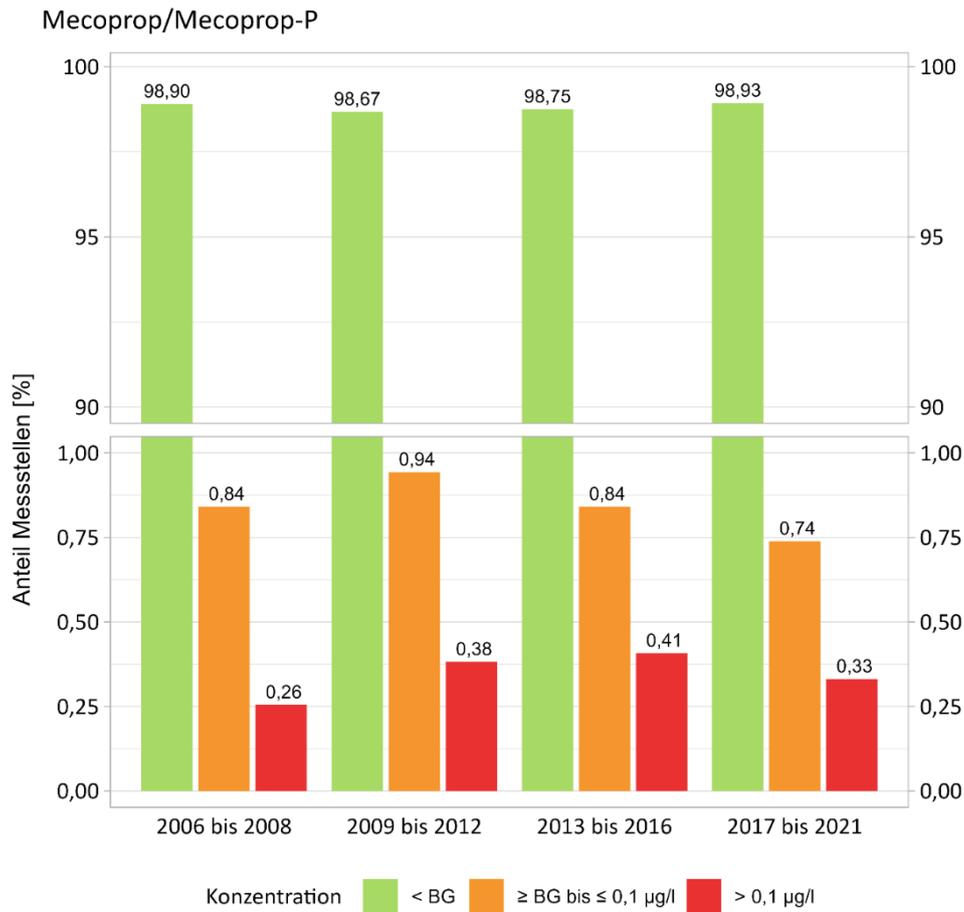
In Deutschland sind aktuell 17 Mecoprop-P-haltige Pflanzenschutzmittel zur Bekämpfung zweikeimblättriger Unkräuter für die Anwendung auf Rasen im Zierpflanzenanbau, im Haus- und Kleingartenbereich sowie für Winter- und Sommergetreide zugelassen. Die Anwendung auf Rasen ist dabei nicht im Ansaatjahr gestattet, hier bildet nur ein Mecoprop-P-haltiger Dünger eine Ausnahme (BVL, 2023b). Oftmals kommt Mecoprop-P in Pflanzenschutzmitteln in Kombination mit anderen herbiziden Wirkstoffen wie 2,4-D, Dicamba oder MCPA zum Einsatz. Mecoprop-P wird außerdem als Biozid in Polymerbitumendachbahnen verwendet (JOHANN ET AL., 2018). Nach Angaben des BVL (2023a) lag der Inlandsabsatz für das Herbizid Mecoprop-P im Jahr 2022 bei ca. 9 t und ist seit Mitte der 1990er Jahre stark rückläufig (siehe Abbildung 5.16).



**Abbildung 5.16:** Absatzmengen des Pflanzenschutzmittelwirkstoffs Mecoprop/Mecoprop-P in der Bundesrepublik Deutschland zwischen 1987 und 2018. (BVL, 2023a)

Die Verteilung der Mecoprop / Mecoprop-P-Befunde auf die verschiedenen Konzentrationsklassen über die vier Zeiträume ist in Abbildung 5.17 dargestellt. Insgesamt ist eine leicht abnehmende Tendenz der Fundraten erkennbar. Während die Funde vom ersten dargestellten Zeitraum 2006 bis 2008 zum zweiten Zeitraum 2009 bis 2012 in der Klasse  $\geq$  BG bis  $\leq$  0,1  $\mu\text{g/l}$  noch ansteigen, ist seitdem eine Reduzierung der Funde um 0,20 % zu verzeichnen. In der Klasse  $>$  0,1  $\mu\text{g/l}$  ist die abnehmende Tendenz erst in den letzten beiden Zeiträumen festzustellen. Hier wurden im Zeitraum 2013 bis 2016 noch an 0,41 % der konsistenten Grundwassermessstellen Werte  $>$  0,1  $\mu\text{g/l}$  gefunden, im Zeitraum 2017 bis 2021 sank die Anzahl der Messstellen auf 0,33 %.

Unter Berücksichtigung älterer hier nicht dargestellter Auswertezwischenräume nehmen sowohl die Verläufe der Fundraten als auch die Absatzzahlen ab. Der Einsatz von Mecoprop / Mecoprop-P als Biozid in Polymerbitumendachbahnen (Durchwurzelungsschutz) und als Pflanzenschutzmittel im Heim- und Kleingartenbereich sollte hier jedoch nicht vernachlässigt werden. Hohe Nachweiszahlen, z.B. aus Niedersachsen, lassen sich nicht mit dem Pflanzenschutzmittel-Einsatz in der Landwirtschaft erklären. Ein Eintrag aus nicht landwirtschaftlichen Quellen (Biozid) ist möglich oder es handelt sich auf Grund der oben genannten schlechten Abbaueigenschaften unter reduzierenden Bedingungen um alte Belastungen aus Zeiten mit sehr viel höheren Absatzmengen in den späten 1980er Jahren. Aufgrund der Stoffeigenschaften des Wirkstoffs und der Anwendung Mecoprop-P-haltiger Produkte als Pflanzenschutzmittel sowie als Biozid in Polymerbitumendachbahnen sollte Mecoprop / Mecoprop-P weiterhin erhöhte Aufmerksamkeit gewidmet werden.



Berichtszeitraum	Anzahl untersuchter Messstellen			
	Insgesamt untersucht	< BG	≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 µg/l
2006 bis 2008	3.924	3.881	33	10
2009 bis 2012	3.924	3.872	37	15
2013 bis 2016	3.924	3.875	33	16
2017 bis 2021	3.924	3.882	29	13

**Abbildung 5.17:** Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu Mecoprop als Häufigkeitsverteilungen über vier Berichtszeiträume an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

## 5.9 Metazachlor und Metaboliten

*Genehmigung Metazachlor in der EU: aktuell genehmigt*

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

**Tabelle 5.1:** Übersicht der Funde des Wirkstoffs Metazachlor und der Metaboliten

Funde des Wirkstoffs Metazachlor und der Metaboliten <sup>1)</sup>						
Wirkstoff/relevanter Metabolit	Schwellenwert [ $\mu\text{g/l}$ ]	insgesamt	Variante 1: letzter Messwert			Rang nach absoluten Funden > 0,1 $\mu\text{g/l}$
			< BG [%]	$\geq$ BG bis $\leq$ 0,1 $\mu\text{g/l}$ [%]	> 0,1 $\mu\text{g/l}$ [%]	
Metazachlor	0,1	14.034	99,76 %	0,18 %	0,06 %	23
Metazachlor-Metabolit BH 479-9	0,1	1.951	99,28 %	0,21 %	0,51 %	19
Metazachlor-Metabolit BH 479-11	0,1	1.918	99,79 %	0,16 %	0,05 %	-

nicht relevanter Metabolit	GOW [ $\mu\text{g/l}$ ]	insgesamt	< BG [%]	$\geq$ BG bis $\leq$ 0,1 $\mu\text{g/l}$ [%]	> 0,1 $\mu\text{g/l}$ bis $\leq$ GOW [%]	> GOW [%]
Metazachlor-Sulfonsäure (BH 479-8)	3	9.190	70,33 %	9,89 %	18,06 %	1,72 %
Metazachlor-Säure (BH 479-4)	3	7.745	80,35 %	8,35 %	10,76 %	0,54 %
Metazachlor-Metabolit BH 479-12	1	1.289	93,41 %	4,27 %	2,17 %	0,16 %

<sup>1)</sup> Durch Rundungen kann die Summe der prozentualen Angaben von 100 % abweichen.

Der herbizide Wirkstoff **Metazachlor** nimmt in der Rangliste der am häufigsten in Konzentrationen > 0,1  $\mu\text{g/l}$  nachgewiesenen Wirkstoffe und rM den 23. Rang ein. Diese unveränderte Rangfolge gegenüber dem letzten Berichtszeitraum (2013 bis 2016) bezieht sich auf die absolute Fundhäufigkeit der in der überwiegenden Anzahl an Bundesländern untersuchten Substanzen. Die prozentualen Fundhäufigkeiten von Metazachlor sind vergleichsweise niedrig. Der Wirkstoff wird an 0,18 % der Messstellen  $\geq$  BG bis  $\leq$  0,1  $\mu\text{g/l}$  und an 0,06 % der Messstellen über dem Schwellenwert 0,1  $\mu\text{g/l}$  gemessen (vgl. Kapitel 3, Tabellen 3.2 und 3.3).

Metazachlor hat eine mittlere bis hohe Mobilität im Boden und baut verhältnismäßig schnell zu zahlreichen Metaboliten ab, die eine unterschiedliche Neigung zur Versickerung haben (EFSA, 2017b). In Tabelle 5.1 sind alle Abbauprodukte des Wirkstoffs aufgeführt, die von den Bundesländern im Berichtszeitraum 2017 bis 2021 untersucht wurden (vgl. Kapitel 3, Anhang C bzw. Kapitel 4, Anhang F). Die Hauptmetaboliten Metazachlor-Sulfonsäure (BH 479-8) und Metazachlor-Säure (BH 479-4) mit einer mittleren Persistenz und sehr hohen Mobilität im Boden werden vergleichsweise häufig im Grundwasser untersucht und gefunden, z.T. in sehr hohen Konzentrationen. Metazachlor-Sulfonsäure (BH 479-8) wird an 9,89 % der Messstellen  $\geq$  BG bis  $\leq$  0,1  $\mu\text{g/l}$  gemessen, an 18,06 % der Messstellen  $\geq$  0,1  $\mu\text{g/l}$  bis  $\leq$  GOW und an 1,72 % der Messstellen > GOW. Metazachlor-Säure (BH 479-4) wird an 8,35 % der Messstellen  $\geq$  BG bis  $\leq$  0,1  $\mu\text{g/l}$  nachgewiesen, an 10,76 % der Messstellen  $\geq$  0,1  $\mu\text{g/l}$  bis  $\leq$  GOW und an 0,54 % der Messstellen > GOW. Weitaus weniger untersucht und gefunden wird der nrM Metazachlor-Metabolit BH 479-12 mit moderater Persistenz und sehr hoher Mobilität im Boden. Er kommt an 4,27 % der Messstellen  $\geq$  BG bis  $\leq$  0,1  $\mu\text{g/l}$ , an 2,17 % der Messstellen  $\geq$  0,1  $\mu\text{g/l}$  bis  $\leq$  GOW und an 0,16 % der Messstellen > GOW vor (vgl. Kapitel 4, Tabelle 4.2).

Die beiden rM Metazachlor-Metabolit BH 479-9 und Metazachlor-Metabolit BH 479-11 wurden im aktuellen Berichtszeitraum in neun Bundesländern an weitaus mehr Messstellen untersucht als bisher. Sie besitzen eine moderate Persistenz im Boden und werden als hoch mobil klassifiziert (EFSA, 2017b). Metazachlor-Metabolit BH 479-9 wird an 0,21 % der Messstellen  $\geq$  BG bis  $\leq$  0,1  $\mu\text{g/l}$  gemessen und an 0,51 % der Messstellen über dem Schwellenwert 0,1  $\mu\text{g/l}$ . In Bezug auf die absoluten Überschreitungen

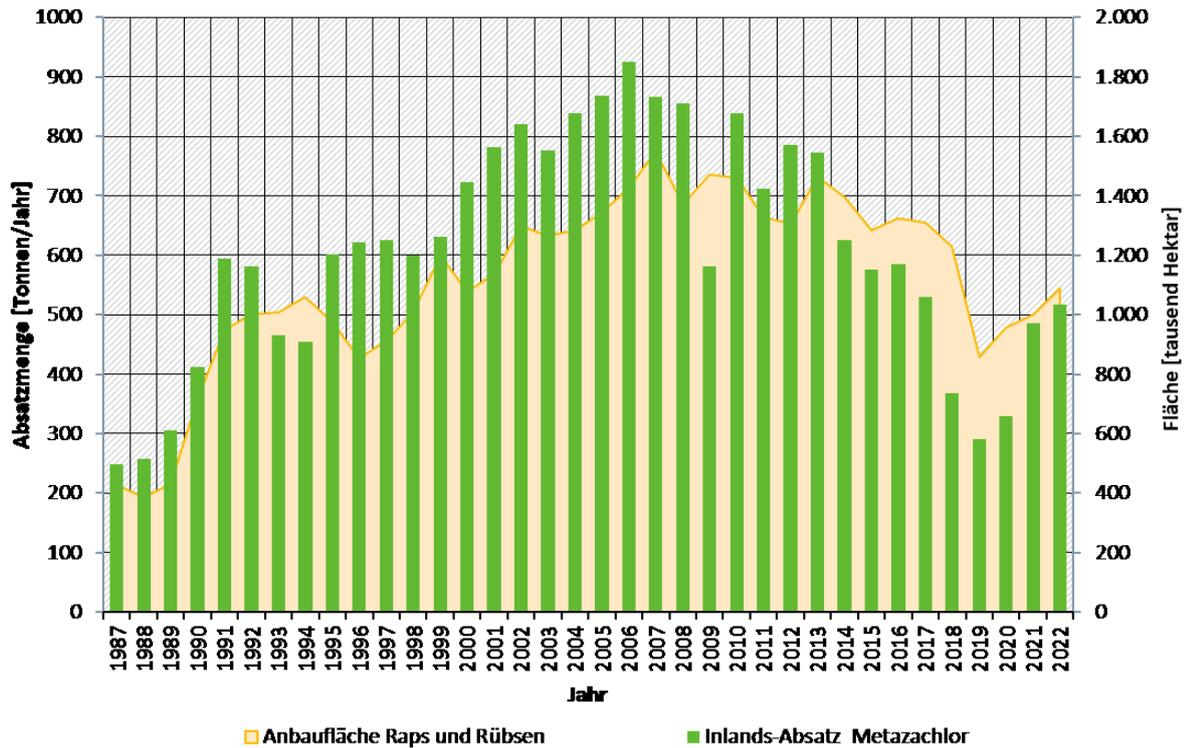
> 0,1 µg/l nimmt der Metazachlor-Metabolit BH 479-9 Rang 19 ein. Metazachlor-Metabolit BH 479-11 wird an 0,16 % der Messstellen  $\geq$  BG bis  $\leq$  0,1 µg/l gemessen, aber nur an 0,05 % der Messstellen über dem Schwellenwert 0,1 µg/l. Die relativ hohe Fundhäufigkeit des Metazachlor-Metaboliten BH 479-9 über dem Schwellenwert 0,1 µg/l wird zum ersten Mal für den aktuellen Berichtszeitraum bekannt. Aufgrund dieser aktuellen Befundlage wird zukünftig eine noch stärkere Überwachung der beiden rM Metazachlor-Metabolit BH 479-9 und Metazachlor-Metabolit BH 479-11 empfohlen.

Metazachlor ist als herbizider PSM-Wirkstoff in der EU bis 2026 genehmigt. Aufgrund der Einstufung des Wirkstoffs Metazachlor als karzinogen (Kategorie 2) im Jahr 2012 wurde eine Überprüfung der Relevanz von fünf Bodenmetaboliten im Hinblick auf die Versickerungsneigung in das Grundwasser notwendig. Als Ergebnis dieser Überprüfung wurden die Metaboliten Metazachlor-Säure (BH 479-4), Metazachlor-Sulfonsäure (BH 479-8) und Metazachlor-Metabolit BH 479-12 als nicht relevant und Metazachlor-Metabolit BH 479-9 und Metazachlor-Metabolit BH 479-11 als relevant bewertet (EFSA, 2017b & EC, 2019). Die Mitgliedstaaten wurden aufgefordert, dem Schutz des Grundwassers besondere Aufmerksamkeit zu schenken und Metazachlor und seine Metaboliten in Grundwasserüberwachungsprogramme aufzunehmen (EC, 2019).

Aktuell sind in Deutschland eine Reihe von Pflanzenschutzmitteln mit Metazachlor zugelassen. Die maximal zulässige Aufwandmenge des Wirkstoffs in diesen Produkten liegt zwischen 500 g/ha und 750 g/ha. Das stellt gegenüber früheren Produktzulassungen eine Reduzierung der Ausbringungsmenge pro Anwendung dar (SCHÖNHAMMER & FREITAG, 2020). Metazachlor wird vorrangig in Raps (auch Rübsen und Senf) und in geringerem Maß im Gemüseanbau (Kohlarten, Rübenarten, Rettich und Brokkoli) und im Zierpflanzenbau verwendet. Pflanzenschutzmittel mit Metazachlor sind oft als Kombipräparate mit zwei oder drei Wirkstoffen formuliert. Darin können die Wirkstoffe Quinmerac, Dimethenamid-P, Clomazone oder auch Picloram und Aminopyralid enthalten sein.

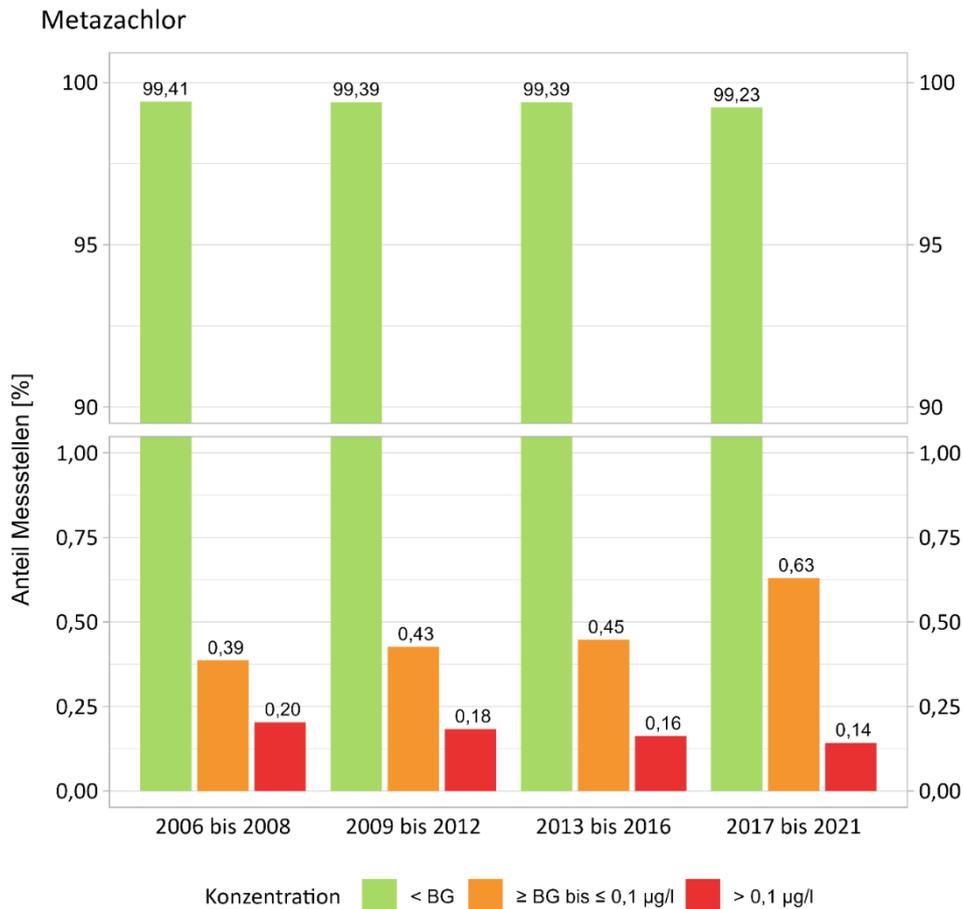
Nach Angaben des BVL (2023a) stieg der jährliche Inlandsabsatz von Metazachlor über 20 Jahre nahezu kontinuierlich an und erreichte im Jahr 2006 einen Höchstwert von 925 t. Nach 2006 setzte ein Rückgang der Absatzmengen ein und 2019 wurden nur noch knapp unter 300 t verkauft. In den drei Folgejahren 2020, 2021 und 2022 stiegen die Absatzzahlen wieder an, sodass bereits 2021 wieder über 500 t erreicht wurden (vgl. Abbildung 5.18).

Die langjährige Entwicklung des Inlandsverkaufs von Metazachlor wird auch durch die langjährige Entwicklung der bundesweiten Rapsanbaufläche nachgezeichnet, wobei dieser Zusammenhang nicht für alle Jahre und Berichtszeiträume gleichermaßen eindeutig gezeigt werden kann. Nach HÄUßERMANN ET AL. (2023) veränderte sich die absolute Rapsanbaufläche zwischen 2000 und 2018 infolge des in Kraft-Treten des EEG 2004 und dessen Novellierung 2009 wesentlich weniger als beim Maisanbau. Dennoch war der Anteil der Rapsanbaufläche zur energetischen Nutzung in dieser Zeit z.T. sehr hoch, er lag z.B. im Jahr 2015 bei 63 % und im Jahr 2018 noch bei 46 %. Die größte Ausdehnung der Fläche für den Rapsanbau insgesamt wurde in den Jahren 2005 bis 2014 erreicht, sie betrug in diesem Zeitraum zwischen 1,3 und 1,6 Mio ha. Seitdem ist die Rapsanbaufläche wieder etwas zurückgegangen (DESTATIS, 2019). Das liegt am internationalen Handel der Rohstoffe zur Erzeugung von Biodiesel. Einheimisches Rapsöl für die Kraftstoffherstellung ist dadurch substituierbar und wurde in den letzten Jahren durch den Import von Sojaöl und Palmöl verdrängt (HÄUßERMANN ET AL., 2023).



**Abbildung 5.18:** Absatzmengen des Pflanzenschutzmittelwirkstoffs Metazachlor zwischen 1987 und 2022 (BVL, 2023a) und Entwicklung der Anbaufläche von Raps (DESTATIS, 2019, 2022, 2023) in der Bundesrepublik Deutschland

Schon vor dem Rückgang der Rapsanbaufläche setzte ein Rückgang der Absatzmengen von Metazachlor ein. Der Rückgang des Wirkstoffabsatzes ist dabei deutlicher als der Rückgang der Rapsanbaufläche. Die größten Anbauflächen lagen 2018 mit knapp 200.000 ha in Mecklenburg-Vorpommern und mit deutlich über 100.000 ha in Sachsen, Sachsen-Anhalt, Brandenburg, Bayern, Thüringen und Niedersachsen. Die Rapsanbauflächen in den anderen Flächenländern lagen deutlich unter 100.000 ha (DESTATIS, 2019). Mit ca. 59 % der gesamten Anbaufläche in Deutschland konzentriert sich der Rapsanbau in den östlichen Bundesländern (HÄUßERMANN ET AL., 2023). Jährliche Schwankungen der Rapsanbauflächen sind auch auf veränderliche Aussaatbedingungen zurückzuführen. In Abbildung 5.19 ist die Langzeitentwicklung der Funde von **Metazachlor** für die letzten vier Berichtszeiträume anhand von bundesweit 4.919 konsistenten Messstellen dargestellt. Die geringe Fundhäufigkeit in der Klasse  $\geq$  BG bis  $\leq$  0,1  $\mu\text{g/l}$  steigt in allen vier Berichtszeiträumen leicht an, wogegen die ebenfalls niedrige Fundhäufigkeit über dem Schwellenwert 0,1  $\mu\text{g/l}$  tendenziell abnimmt. Allerdings sind diese Tendenzen in beiden Klassen aufgrund der geringen absoluten Anzahl an betroffenen Messstellen mit Unsicherheiten belegt. In der Klasse  $<$  BG gibt es dadurch fast keine Veränderungen über die Zeiträume.



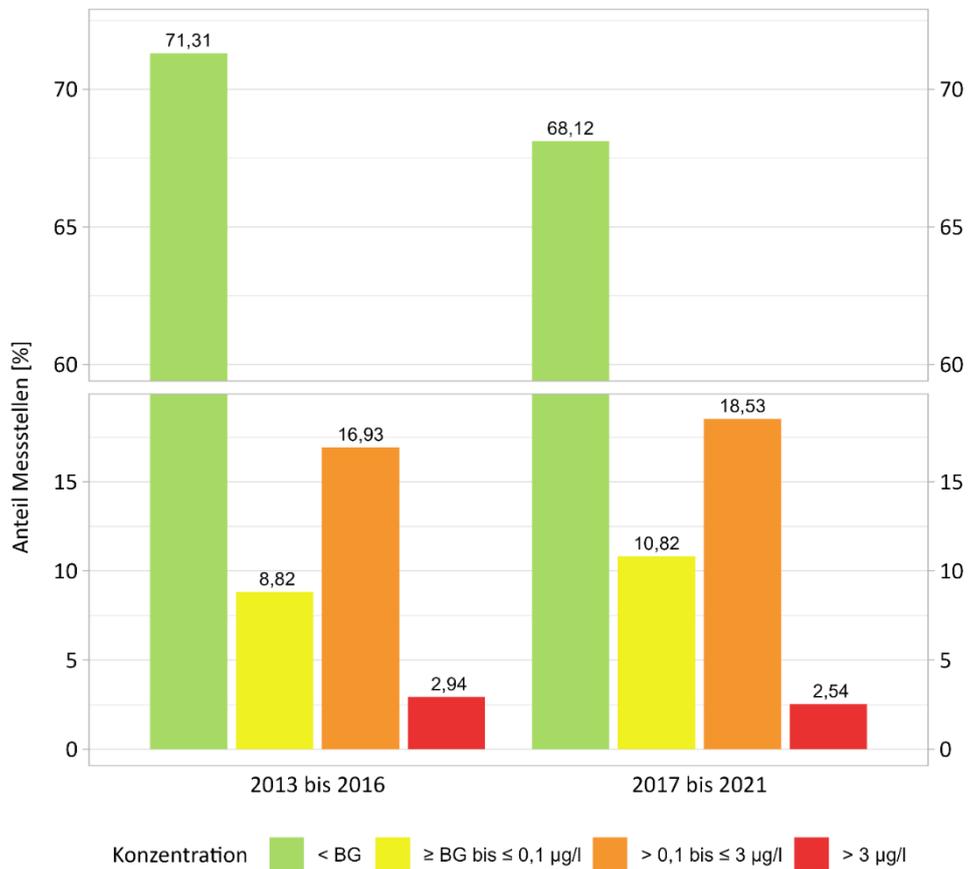
Berichtszeitraum	Anzahl untersuchter Messstellen			
	Insgesamt untersucht	< BG	≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 µg/l
2006 bis 2008	4.919	4.890	19	10
2009 bis 2012	4.919	4.889	21	9
2013 bis 2016	4.919	4.889	22	8
2017 bis 2021	4.919	4.881	31	7

**Abbildung 5.19:** Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu Metazachlor als Häufigkeitsverteilungen über vier Berichtszeiträume an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

Vergleichsdaten über die Entwicklung der Metabolitenfunde liegen nur für die beiden nicht relevanten Hauptmetaboliten **Metazachlor-Sulfonsäure (BH 479-8)** und **Metazachlor-Säure (BH 479-4)** an 5009 bzw. 4.303 konsistenten Messstellen für die beiden Berichtszeiträume 2013 bis 2016 und 2017 bis 2021 vor (vgl. Abbildungen 5.20 und 5.21). Metazachlor-Sulfonsäure (BH 479-8) wird dabei häufiger nachgewiesen (2017-2021: insgesamt 31,89 % der Messstellen ≥ BG) als Metazachlor-Säure (BH 479-4) (2017-2021: 21,26 % der Messstellen ≥ BG). Die Entwicklung der Fundhäufigkeiten beider Metaboliten sind ähnlich. Sowohl Metazachlor-Sulfonsäure (BH 479-8) als auch Metazachlor-Säure (BH 479-4) werden im aktuellen Berichtszeitraum um ca. 3 % häufiger nachgewiesen als noch im letzten Berichtszeitraum. Das belegen die abnehmenden Raten in der Klasse < BG. Während die Fundraten beider Abbauprodukte in den beiden Klassen ≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l und ≥ 0,1 µg/l bis ≤ GOW zunehmen, ist gegenüber dem letzten PSM-Bericht ein Rückgang der Funde > GOW zu erkennen. Allerdings werden beide Hauptmetaboliten wiederholt mehrfach über 10 µg/l nachgewiesen, das betrifft für Metazachlor-Sulfonsäure (BH 479-8) jeweils 22 Messstellen in beiden Zeiträumen 2013 bis 2016 und 2017 bis 2021 (0,44 %) und für Metazach-

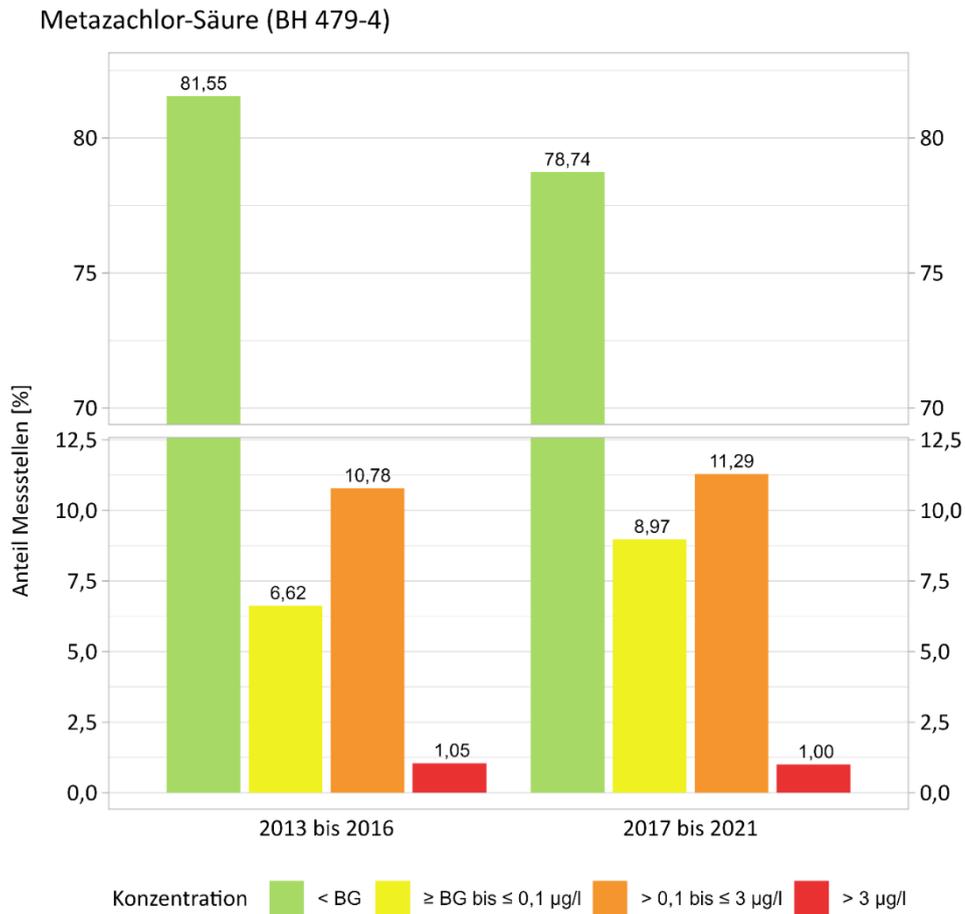
lor-Säure (BH 479-4) sieben Messstellen im Zeitraum 2013 bis 2016 (0,16 %) und vier Messstellen im Zeitraum 2017 bis 2021 (0,09 %). Eine Interpretation dieser Entwicklung zwischen zwei Berichtszeiträumen in Bezug auf die langjährige Entwicklung der Rapsanbauflächen und die Inlandsabsatzmengen des Wirkstoffs ist nicht eindeutig möglich.

Metazachlor-Sulfonsäure (BH 479-8)



Berichtszeitraum	Anzahl untersuchter Messstellen				
	Insgesamt untersucht	< BG	≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 bis ≤ 3 µg/l	> 3 µg/l
2013 bis 2016	5.009	3.572	442	848	147
2017 bis 2021	5.009	3.412	542	928	127

Abbildung 5.20: Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu Metazachlor-Sulfonsäure (BH 479-8) als Häufigkeitsverteilungen über zwei Berichtszeiträume an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands



Berichtszeitraum	Anzahl untersuchter Messstellen				
	insgesamt untersucht	< BG	≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 bis ≤ 3 µg/l	> 3 µg/l
2013 bis 2016	4.303	3.509	285	464	45
2017 bis 2021	4.303	3.388	386	486	43

**Abbildung 5.21:** Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu Metazachlor-Säure (BH 479-4) als Häufigkeitsverteilungen über zwei Berichtszeiträume an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

## 5.10 Metolachlor, S-Metolachlor und Metaboliten

*Genehmigung von S-Metolachlor in der EU: Nicht-Wiedergenehmigung beschlossen im Oktober 2023*

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

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

Der heute auf dem Markt verfügbare PSM-Wirkstoff S-Metolachlor ist ein Gemisch aus S- und R-Isomeren, in dem das S-Isomer von Metolachlor zu über 80 % enthalten ist. Bis 2001 wurde der Wirkstoff Metolachlor mit jeweils gleichen Anteilen an S- und R-Isomeren vermarktet. In der Routineanalytik wird nicht zwischen verschiedenen Isomeren unterschieden. Daher werden Analysenergebnisse aus Umweltproben überwiegend als Metolachlor angegeben. Im Folgenden werden **S-Metolachlor** und **Metolachlor** daher gemeinsam betrachtet bzw. synonym verwendet.

Der herbizide Wirkstoff Metolachlor/S-Metolachlor nimmt in der Rangliste der am häufigsten in Konzentrationen oberhalb von 0,1 µg/l nachgewiesenen Wirkstoffe und rM den 24. Rang ein. Diese Rangfolge bezieht sich auf die absolute Fundhäufigkeit der in der überwiegenden Anzahl an Bundesländern untersuchten Substanzen (vgl. Kapitel 3, Tabellen 3.2, 3.3). Die prozentualen Fundhäufigkeiten von Metolachlor/S-Metolachlor sind vergleichsweise niedrig. Der Wirkstoff wird an 0,33 % der Messstellen  $\geq$  BG bis  $\leq$  0,1 µg/l und an 0,06 % der Messstellen über dem Schwellenwert 0,1 µg/l gemessen.

Persistenz und Mobilität von Metolachlor/S-Metolachlor im Boden werden als moderat bis hoch eingeordnet. Der Wirkstoff baut im Boden zu zahlreichen Metaboliten ab, die aufgrund unterschiedlichen Abbau- und Sorptionsverhaltens auch unterschiedliche Neigungen zur Versickerung haben. Die beiden Hauptmetaboliten Metolachlor-Sulfonsäure (CGA 380168 / CGA 354743) und Metolachlor-Carbonsäure (CGA 351916 / CGA 51202) weisen eine mittlere bis hohe Persistenz und eine hohe Mobilität im Boden auf. Diese Kombination ungünstiger Eigenschaften führt zu einem hohen Versickerungspotenzial beider Abbauprodukte ins Grundwasser. Aber auch weitere Metolachlor-Metaboliten besitzen aufgrund ihrer Mobilität ein hohes Auswaschungspotential (EFSA, 2023c).

Im Oktober 2023 wurde von der EU-Kommission und den Mitgliedstaaten über die Nicht-Wiedergenehmigung von S-Metolachlor als PSM-Wirkstoff entschieden. Aufgrund der Einstufung des Wirkstoffs als karzinogen (Kategorie 2) durch die ECHA (2022) wurden alle Metaboliten von S-Metolachlor im Wiedergenehmigungsverfahren von der EFSA (2023c) als relevant bewertet. Daten zur Entlastung der Metaboliten wurden in diesem Verfahren nicht vorgelegt, sodass für alle Metaboliten bis auf Weiteres ein Grenzwert von 0,1 µg/l für die Grundwasserbewertung im Pflanzenschutzrecht nach Verordnung (EG) 1107/2009 gilt. Da der Wirkstoff nicht erneut genehmigt wurde, werden auch keine neuen Studien durchgeführt. In der GOW-Liste des UBA werden die Metaboliten (außer Metolachlor-Metabolit CGA 37735) noch als nrM geführt, für die ein GOW festgelegt wurde (UBA, 2021b). Analog dazu wurden bei den Auswertungen dieses Berichts die Metaboliten mit GOW als nrM betrachtet. Diese GOW werden derzeit überprüft, wobei diese Prüfung vor Redaktionsschluss noch nicht beendet werden konnte.

Die Bewertung des relevanten Metolachlor-Metaboliten SYN 547977 basiert auf dessen herbizider Aktivität und bildet eine Ausnahme. Der von der EFSA seit 2023 als relevant bewertete Metolachlor-Metabolit SYN 547977 wurde bisher in den Bundesländern nicht untersucht.

**Tabelle 5.2:** Übersicht der Funde des Wirkstoffs Metolachlor/S-Metolachlor und der Metaboliten

Funde des Wirkstoffs Metolachlor/S-Metolachlor und der Metaboliten <sup>1)</sup>						
Wirkstoff/relevanter Metabolit	Schwellenwert [ $\mu\text{g/l}$ ]	insgesamt	Variante 1: letzter Messwert			Rang nach absoluten Funden > 0,1 $\mu\text{g/l}$
			< BG [%]	$\geq$ BG bis $\leq$ 0,1 $\mu\text{g/l}$ [%]	> 0,1 $\mu\text{g/l}$ [%]	
Metolachlor/S-Metolachlor	0,1	12.356	99,60 %	0,33 %	0,06 %	24
Metolachlor-Metabolit SYN 547977	0,1 <sup>2)</sup>		bisher nicht untersucht			
nicht relevanter Metabolit	GOW [ $\mu\text{g/l}$ ]	insgesamt untersucht	< BG [%]	$\geq$ BG bis $\leq$ 0,1 $\mu\text{g/l}$ [%]	> 0,1 $\mu\text{g/l}$ bis $\leq$ GOW [%]	> GOW [%]
Metolachlor-Sulfonsäure (CGA 380168 / CGA 354743) <sup>3)</sup>	3 <sup>3)</sup>	9.175	72,39 %	9,51 %	15,80 %	2,29 %
Metolachlor-Carbonsäure (CGA 351916 / CGA 51202) <sup>3)</sup>	3 <sup>3)</sup>	8.707	86,18 %	4,26 %	8,41 %	1,15 %
Metolachlor-Metabolit NOA 413173 <sup>3)</sup>	3 <sup>3)</sup>	4.368	79,83 %	6,09 %	13,60 %	0,48 %
Metolachlor-Metabolit CGA 357704 <sup>3)</sup>	1 <sup>3)</sup>	2.433	90,26 %	3,08 %	5,96 %	0,70 %
Metolachlor Metabolit CGA 368208 <sup>3)</sup>	1 <sup>3)</sup>	2.440	91,39 %	4,55 %	3,77 %	0,29 %
Metolachlor-Metabolit CGA 50267 <sup>3)</sup>	1 <sup>3)</sup>	706	99,72 %	0,00 %	0,28 %	0,00 %
Metolachlor-Metabolit CGA 37735 <sup>3)</sup>	kein GOW <sup>4)</sup>	652	99,85 %	0,15 %	0,00 % <sup>4)</sup>	-
Metolachlor-Metabolit CGA 50720 <sup>3)</sup>	1 <sup>3)</sup>	70	100,00 %	0,00 %	0,00 %	0,00 %

<sup>1)</sup> Durch Rundungen kann die Summe der prozentualen Angaben von 100 % abweichen.  
<sup>2)</sup> In der Wirkstoffprüfung zu S-Metolachlor wurde ein neuer Metolachlor-Metabolit SYN 547977 entdeckt und aufgrund seiner herbiziden Aktivität als relevant bewertet (EFSA, 2023). Dieser Metabolit wurde bisher nicht untersucht, wird jedoch für das Monitoring empfohlen (BANNING ET AL., 2022).  
<sup>3)</sup> Der Wirkstoff S-Metolachlor wurde von ECHA (2022) als karzinogen (Kategorie 2) eingestuft. Auf dieser Grundlage sind seine Metaboliten im Pflanzenschutzrecht als relevant zu bewerten (EFSA, 2023). Da der Wirkstoff 2023 nicht wiedergenehmigt wurde, werden keine neuen Studien durchgeführt, so dass keine abschließende Information zum Relevanzstatus der Metaboliten zu erwarten ist. In der GOW-Liste des UBA werden die Metaboliten (außer Metolachlor-Metabolit CGA 37735) als nicht relevante Metaboliten geführt und ein GOW festgelegt (UBA, 2021b). Analog dazu wurden bei den Auswertungen dieses Berichts die Stoffe als nicht relevante Metaboliten betrachtet. Jedoch werden die vergebenen GOW derzeit überprüft. Diese Prüfung konnte vor Redaktionsschluss nicht beendet werden.  
<sup>4)</sup> keine Nachweise > 0,1  $\mu\text{g/l}$ , keine Grundlage für GOW Ableitung

Von den Metaboliten werden Metolachlor-Sulfonsäure (CGA 380168 / CGA 354743), Metolachlor-Carbonsäure (CGA 351916 / CGA 51202) und Metolachlor-Metabolit NOA 413173 am häufigsten untersucht und gefunden, z.T. in sehr hohen Konzentrationen. Metolachlor-Sulfonsäure (CGA 380168 / CGA 354743) wird an 9,51 % der Messstellen > BG bis  $\leq$  0,1  $\mu\text{g/l}$  gemessen, an 18,09 % der Messstellen > 0,1  $\mu\text{g/l}$ , und davon an 2,29 % der Messstellen > 3,0  $\mu\text{g/l}$ . Metolachlor-Carbonsäure (CGA 351916 / CGA 51202) wird an 4,26 % der Messstellen > BG bis  $\leq$  0,1  $\mu\text{g/l}$  nachgewiesen, an 9,56 % der Messstellen > 0,1  $\mu\text{g/l}$ , und davon an 1,15 % der Messstellen > 3,0  $\mu\text{g/l}$ . Metolachlor-Metabolit NOA 413173 wird an 6,09 % der Messstellen > BG bis  $\leq$  0,1  $\mu\text{g/l}$  gefunden, an 14,08 % der Messstellen > 0,1  $\mu\text{g/l}$ , und davon an 0,48 % der Messstellen > 3,0  $\mu\text{g/l}$  (vgl. Kapitel 4, Tabelle 4.2, Anhang F).

Die Ergebnisse einer mehrjährigen zielgerichteten europaweiten Monitoringstudie an 121 Messstellen mit nachgewiesener Ausbringung des Wirkstoffs bestätigen vergleichbare hohe Fundraten für die beiden Hauptmetaboliten Metolachlor-Sulfonsäure (CGA 380168 / CGA 354743) und Metolachlor-Carbonsäure (CGA 351916 / CGA 51202) in oberflächennahem Grundwasser. Metolachlor-Sulfonsäure (CGA 380168 / CGA 354743) wurde in ca. 78 % aller Proben > 0,1  $\mu\text{g/l}$  nachgewiesen und an ca. 5,6 % > 10  $\mu\text{g/l}$ . Metolachlor-Carbonsäure (CGA 351916 / CGA 51202) wurde an ca. 52 % aller Proben > 0,1  $\mu\text{g/l}$  nachgewiesen

und an ca. 2,7 % > 10 µg/l. Aber auch der Wirkstoff S-Metolachlor und der relevante Metolachlor-Metabolit SYN 547977 wurden in dieser Studie in ca. 2,9 % bzw. 6,0 % der Proben > 0,1 µg/l gemessen. Weitere Metaboliten wurden in der Studie nicht untersucht (EFSA, 2023c).

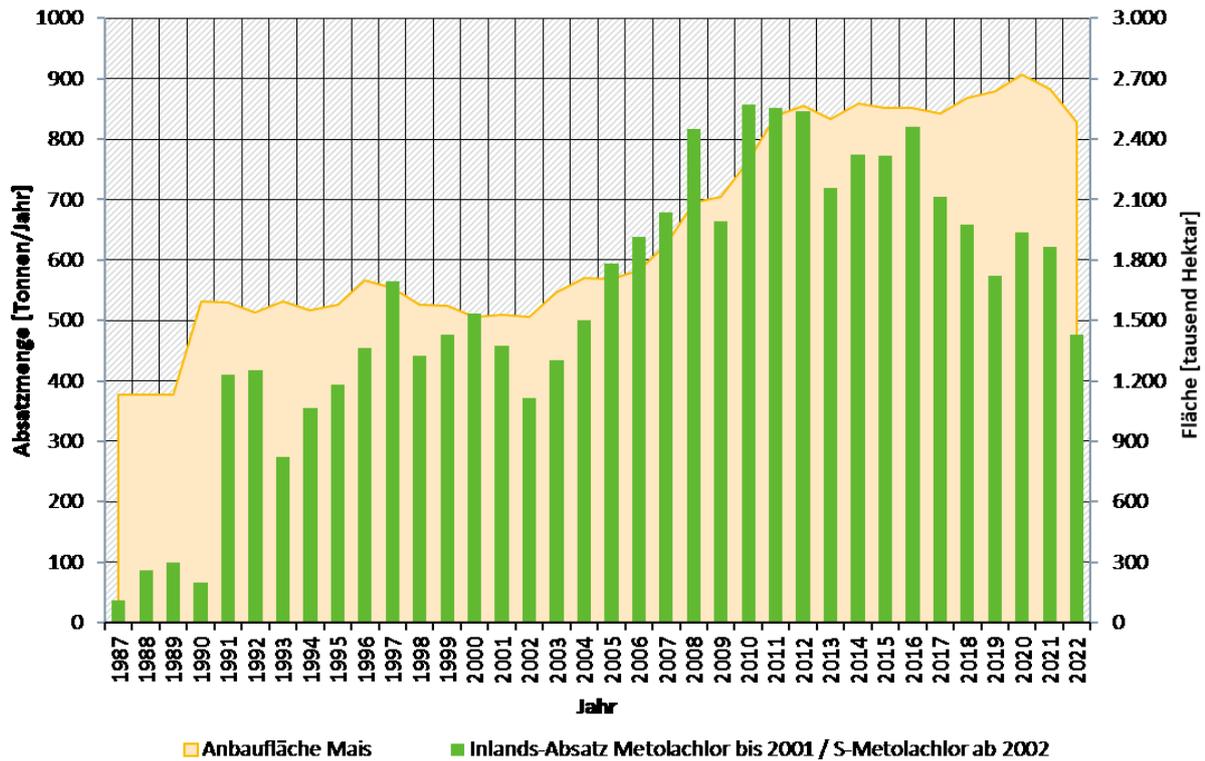
Die beiden Metaboliten Metolachlor-Metabolit CGA 357704 und Metolachlor-Metabolit CGA 368208 mit einem GOW von 1,0 µg/l (UBA, 2021b) wurden von den Ländern im aktuellen Berichtszeitraum an etwa doppelt so vielen Messstellen untersucht als bisher. Beide Abbauprodukte weisen eine moderate bis hohe Persistenz im Boden auf (EFSA, 2023c). Vor dem Hintergrund ihrer neuen Bewertung als rM im Pflanzenschutzrecht sind ihre Fundkonzentrationen und Fundraten von 6,66 % bzw. 4,06 % > 0,1 µg/l ebenfalls als hoch einzuschätzen. Es wird empfohlen, diese beiden Metaboliten weiter zu beobachten.

Nachrangig häufig wurden die drei Abbauprodukte Metolachlor-Metabolit CGA 50267, Metolachlor-Metabolit CGA 37735 und Metolachlor-Metabolit CGA 50720 untersucht und gefunden, sodass die Fundhäufigkeiten in Prozent sehr unsicher sind. Metolachlor-Metabolit CGA 50267 wurde zweimal über 0,1 µg/l nachgewiesen, Metolachlor-Metabolit CGA 37735 und Metolachlor-Metabolit CGA 50720 bisher nicht (Tabelle 5.2).

Metolachlor/S-Metolachlor ist ein selektives Chloracetanilid-Herbizid, welches vor allem im Maisanbau vor und nach dem Auflaufen der Kultur gegen Gräser und Hirseunkräuter verwendet wird. Fünf Pflanzenschutzmittel sind derzeit in Deutschland zugelassen, die entweder S-Metolachlor als alleinigen Wirkstoff oder in Kombination mit Terbutylazin enthalten. Der Inlandsabsatz von Metolachlor lag Ende der 80er Jahre noch unter 100 t/a. Nach 1990 stieg der jährliche Inlandsabsatz von Metolachlor bzw. S-Metolachlor mehr oder weniger kontinuierlich an und erreichte im Jahr 2010 ein Maximum von ca. 850 t. Danach waren die Verkaufszahlen einige Jahre auf hohem Niveau relativ stabil. Zwischen 2017 und 2021 war ein Rückgang auf etwa 600 bis 700 t/a erkennbar, 2022 fiel der Inlandsabsatz weiter bis unter 500 t (vgl. Abbildung 5.22, BVL, 2023a).

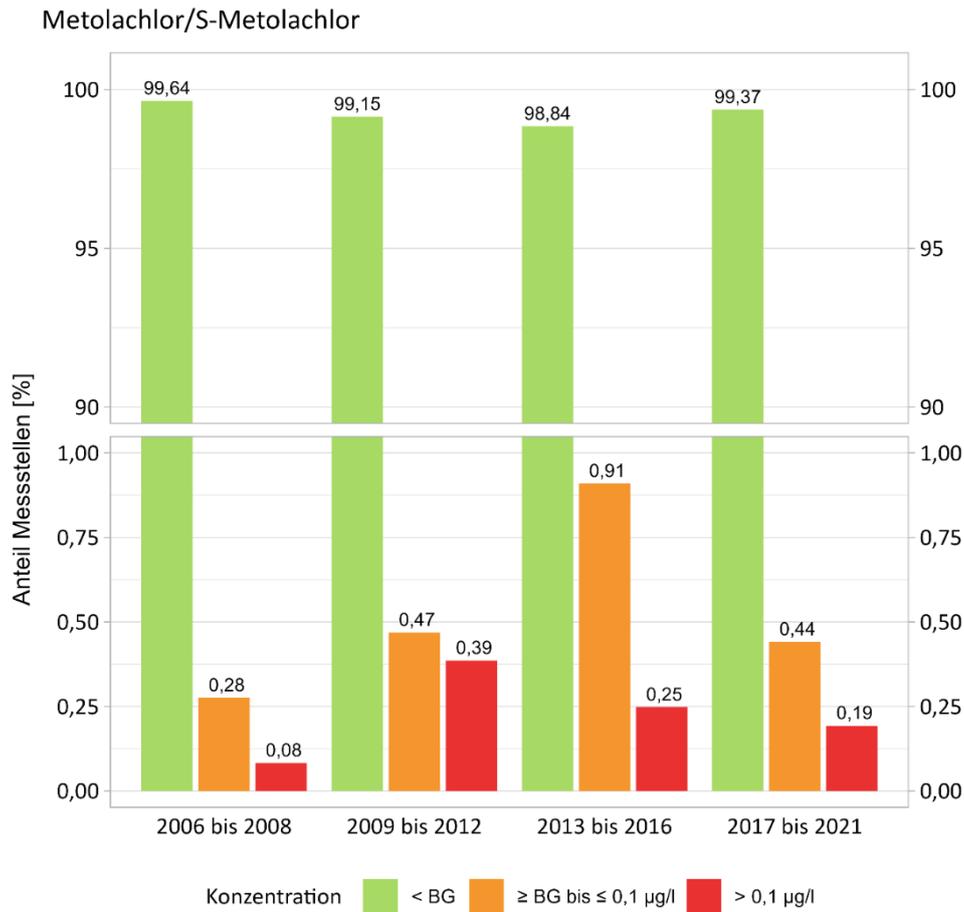
Die starke Zunahme der Absatzmengen geht einher mit der Vergrößerung der Maisanbaufläche von 1,51 Mio. ha im Jahr 2000 auf rund 2,56 Mio. ha im Jahr 2012. Der enorme Anstieg der Anbauflächen von Silomais für Biogasanlagen als Folge des in Kraft-Treten des EEG 2004 und dessen Novellierung 2009 ist ein entscheidender Grund für diese Entwicklung. Aber auch die Anbauflächen für Körnermais und Futter-Silomais wurden in dieser Zeit ausgeweitet (HÄUßERMANN ET AL., 2023). In der EEG-Novelle von 2012 wurde der Einsatz von Mais und Getreidekorn in Biogasanlagen auf 60 % begrenzt. Seitdem blieb die Anbaufläche für Silomais und Körnermais zwischen 2,4 Mio und 2,7 Mio. ha auf annähernd gleich hohem Niveau. Mit knapp einem Viertel bzw. Fünftel dieser Fläche lagen die mit Abstand größten Anbauflächen 2017 und 2018 in Niedersachsen und Bayern, gefolgt von Nordrhein-Westfalen, Brandenburg, Schleswig-Holstein, Mecklenburg-Vorpommern, Sachsen-Anhalt und Baden-Württemberg mit jeweils einem Anteil an 5 bis 10 % der bundesweiten Maisanbaufläche (DESTATIS, 2019).

Im Zusammenhang mit der Nicht-Wiedergenehmigung des Wirkstoffs wurde vom BVL für die Saison 2024 bzw. die entsprechende Aufbrauchfrist eine Verbotsauflage (NG 300) für alle noch zugelassenen S-Metolachlor-haltigen Pflanzenschutzmitteln in Wasserschutzgebieten und Heilquellenschutzgebieten sowie in sonstigen von der zuständigen Behörde zum Schutz des Grundwassers abgegrenzten Gebieten erteilt.



**Abbildung 5.22:** Absatzmengen der Pflanzenschutzmittelwirkstoffe Metolachlor und S-Metolachlor zwischen 1987 und 2022 (BVL, 2023a) und Entwicklung der Anbaufläche von Mais (Destatis 2019, 2022, 2023) in der Bundesrepublik Deutschland

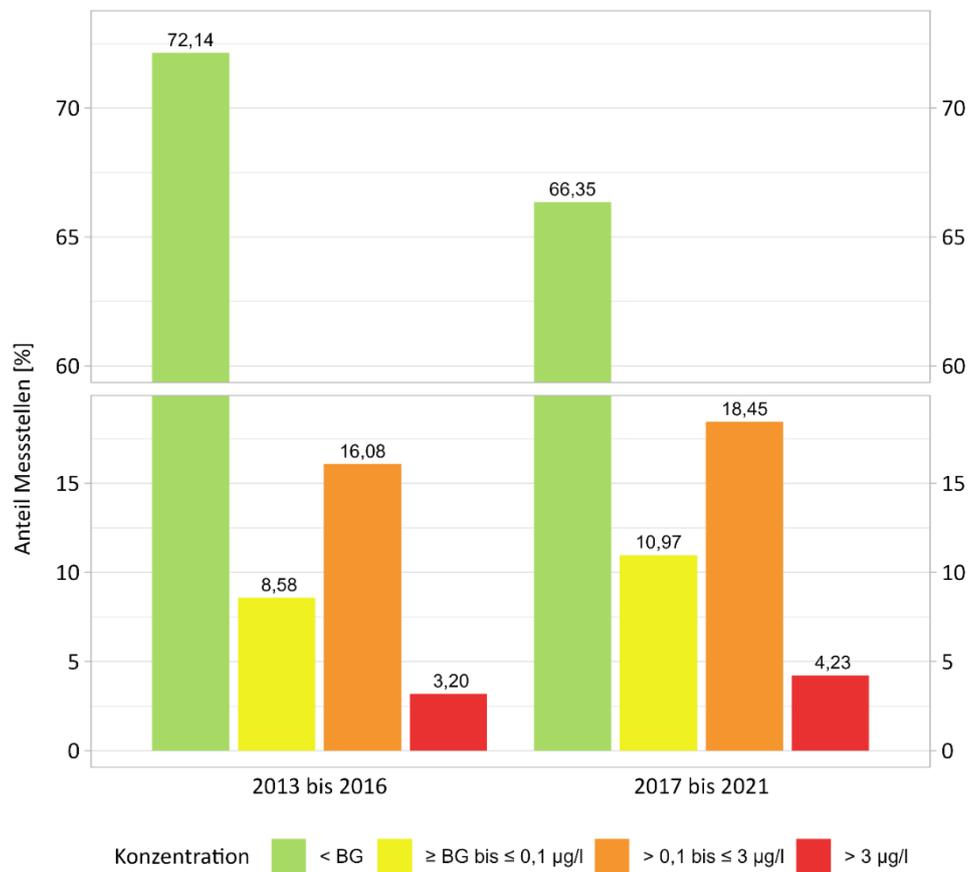
In Abbildung 5.23 ist die Langzeitentwicklung von Funden des Wirkstoffs **Metolachlor/S-Metolachlor** für die letzten vier Berichtszeiträume anhand von bundesweit 3.628 konsistenten Messstellen dargestellt. In der Klasse  $\geq$  BG bis  $\leq$  0,1  $\mu\text{g/l}$  war noch bis zum Berichtszeitraum 2013 bis 2016 eine steigende Tendenz der Fundhäufigkeit bis auf 0,91 % zu verzeichnen. Im aktuellen Berichtszeitraum 2017 bis 2021 gehen die Fundhäufigkeiten des Wirkstoffs in dieser Klasse auf 0,44 % zurück. Ein Anstieg der Fundhäufigkeit bis auf 0,39 % war in der Klasse  $>$  0,1  $\mu\text{g/l}$  bis zum Berichtszeitraum 2009 bis 2012 zu erkennen. Danach gehen die Fundhäufigkeiten in dieser Klasse leicht zurück und erreichen im aktuellen Berichtszeitraum 0,19 %. Hinter diesen Prozentangaben und Tendenzen steht allerdings eine geringe Anzahl von betroffenen Messstellen. Die Raten in der Klasse  $<$  BG spiegeln das wieder; sie liegen bei ca. 99 % und haben sich nur unwesentlich verändert.



Berichtszeitraum	Anzahl untersuchter Messstellen			
	Insgesamt untersucht	< BG	≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 µg/l
2006 bis 2008	3.628	3.615	10	3
2009 bis 2012	3.628	3.597	17	14
2013 bis 2016	3.628	3.586	33	9
2017 bis 2021	3.628	3.605	16	7

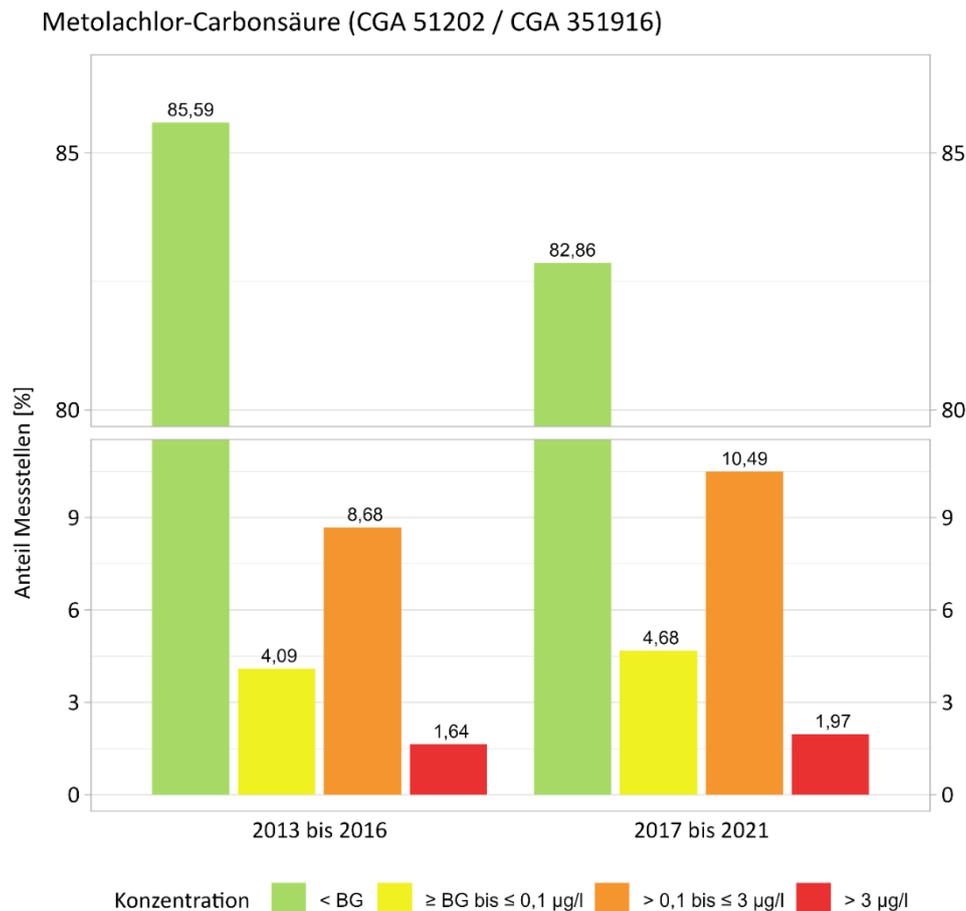
**Abbildung 5.23:** Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu Metolachlor/S-Metolachlor als Häufigkeitsverteilungen über vier Berichtszeiträume an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

Metolachlor-Sulfonsäure (CGA 380168 / CGA 354743)



Berichtszeitraum	Anzahl untersuchter Messstellen				
	insgesamt untersucht	< BG	≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 bis ≤ 3 µg/l	> 3 µg/l
2013 bis 2016	4.684	3.379	402	753	150
2017 bis 2021	4.684	3.108	514	864	198

**Abbildung 5.24** Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu Metolachlor-Sulfonsäure (CGA 380168 / CGA 354743) als Häufigkeitsverteilungen über zwei Berichtszeiträume an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands



Berichtszeitraum	Anzahl untersuchter Messstellen				
	insgesamt untersucht	< BG	$\geq \text{BG bis } \leq 0,1 \mu\text{g/l}$	$> 0,1 \text{ bis } \leq 3 \mu\text{g/l}$	$> 3 \mu\text{g/l}$
2013 bis 2016	4.574	3.915	187	397	75
2017 bis 2021	4.574	3.790	214	480	90

**Abbildung 5.25:** Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu Metolachlor-Carbonsäure (CGA 351916 / CGA 51202) als Häufigkeitsverteilungen über zwei Berichtszeiträume an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands.

Vergleichsdaten über die Entwicklung der Metabolitenfunde liegen nur für die beiden Hauptmetaboliten **Metolachlor-Sulfonsäure (CGA 380168 / CGA 354743)** und **Metolachlor-Carbonsäure (CGA 351916 / CGA 51202)** an 4.684 bzw. 4.574 gemeinsamen Messstellen für die beiden Berichtszeiträume 2013 bis 2016 und 2017 bis 2021 vor (vgl. Abbildungen 5.24 und 5.25). Metolachlor-Sulfonsäure (CGA 380168 / CGA 354743) wird mit 33,65 % (2017 bis 2021) jeweils an doppelt so vielen Messstellen nachgewiesen wie Metolachlor-Carbonsäure (CGA 351916 / CGA 51202) mit 17,14 % (2017 bis 2021). Für beide Abbauprodukte ist zwischen beiden Berichtszeiträumen eine prozentuale Zunahme der Fundhäufigkeiten in verschiedenen Konzentrationsklassen zu verzeichnen. Das spiegelt sich in der summarischen Abnahme der Raten in der Klasse < BG um 5,79 % für Metolachlor-Sulfonsäure (CGA 380168 / CGA 354743) sowie um 2,73 % für Metolachlor-Carbonsäure (CGA 351916 / CGA 51202) wieder. Der Nachweis von Metolachlor-Sulfonsäure (CGA 380168 / CGA 354743)  $\geq \text{BG bis } \leq 0,1 \mu\text{g/l}$  nimmt zwischen beiden Berichtszeiträumen von 8,58 % auf 10,97 % der Messstellen zu. Die Fundhäufigkeit von Metolachlor-Sulfonsäure (CGA 380168 / CGA 354743)  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  steigt von 19,28 % auf 22,68 % an. Davon ist ein zunehmender

Anteil von 3,20 % auf 4,23 % der Messstellen mit Nachweisen  $> 3,0 \mu\text{g/l}$  betroffen. Der Nachweis von Metolachlor-Carbonsäure (CGA 351916 / CGA 51202)  $\geq \text{BG}$  bis  $\leq 0,1 \mu\text{g/l}$  nimmt zwischen beiden Berichtszeiträumen von 4,09 % auf 4,68 % der Messstellen zu. Die Fundhäufigkeit von Metolachlor-Carbonsäure (CGA 351916 / CGA 51202)  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  steigt von 10,32 % auf 12,46 % an. Davon ist ein zunehmender Anteil von 1,64 % auf 1,97 % der Messstellen mit Nachweisen  $> 3,0 \mu\text{g/l}$  betroffen.

## 5.11 Metribuzin

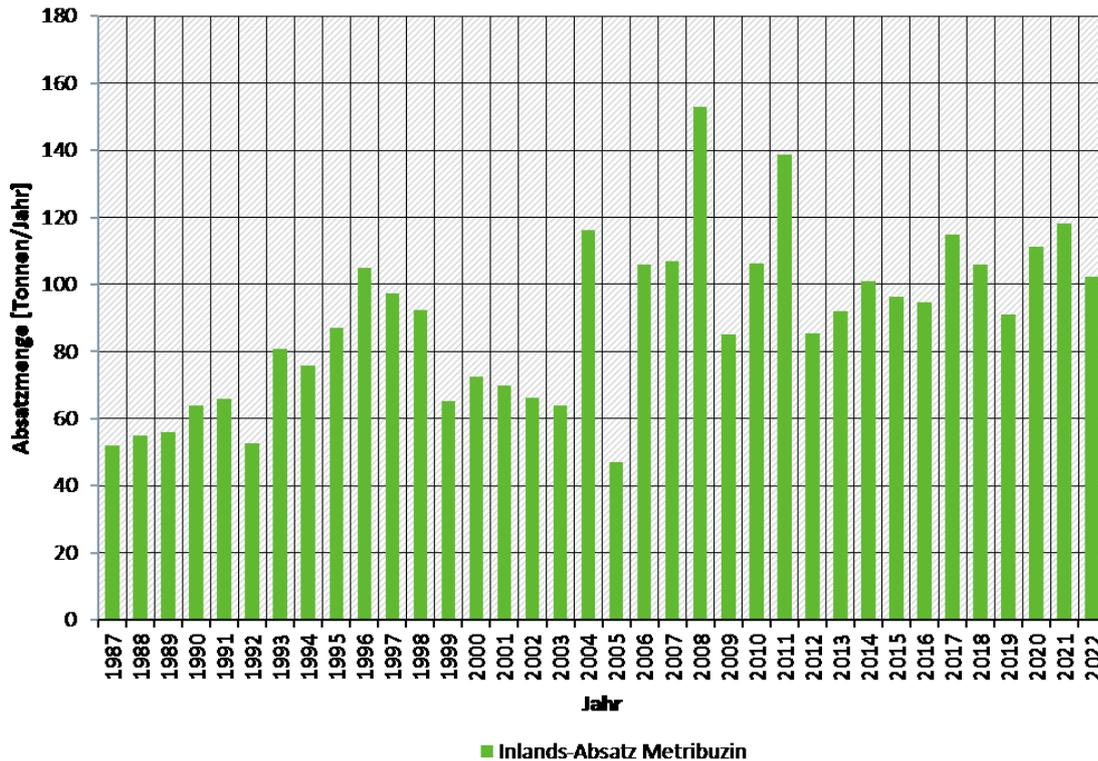
*Genehmigung von Metribuzin in der EU: aktuell genehmigt*

*Zulassung Metribuzin-haltiger Produkte: in BRD seit 1972 / in DDR von 1978 (BVL, 2010a)*

Metribuzin wird in der aktuellen Rangliste der am häufigsten im Grundwasser, in Konzentrationen  $> 0,1 \mu\text{g/l}$ , nachgewiesenen PSM-Wirkstoffe bzw. rM an Position 16 gelistet. Damit steigt der Wirkstoff zum vorangegangenen Bericht um 18 Ränge. Von insgesamt 7.286 untersuchten Messstellen wurden an elf Messstellen Konzentrationen  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  gemessen (vgl. Kapitel 3; Tabelle 3.2).

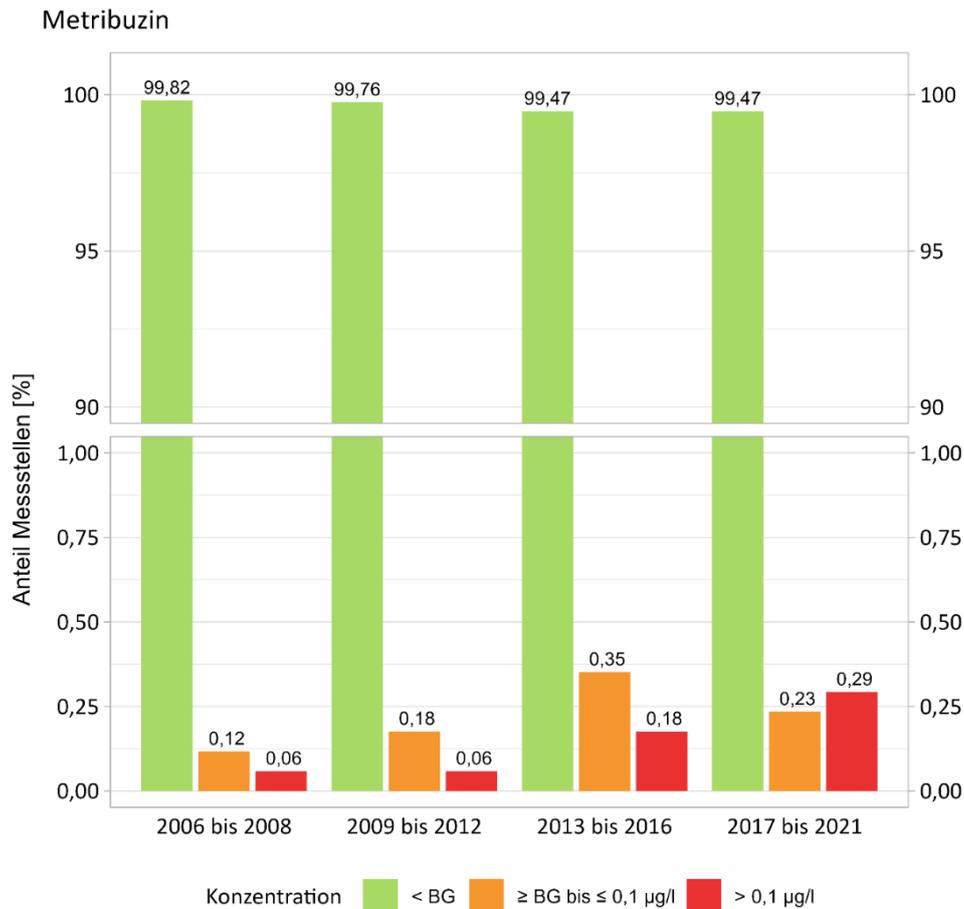
Metribuzin ist ein herbizider Wirkstoff und gehört zur Gruppe der Triazinone. Neben einer hohen Mobilität weist der Stoff eine geringe Persistenz im Boden auf wohingegen für den Wirkstoff im Wasser-Sediment-System eine mittlere Persistenz angegeben wird (PPDB 2023; EFSA 2023). Insgesamt wird von der EFSA (2023) das Eintragsrisiko in das Grundwasser  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  als gering eingeschätzt.

Derzeit sind in Deutschland zwölf Pflanzenschutzmittel mit dem Wirkstoff Metribuzin für die Anwendung in Wintergetreide, Kartoffeln, Gemüse und Baumschulengehölzen zugelassen (BVL, 2023b). Der Inlandsabsatz für den herbiziden Wirkstoff Metribuzin lag im Jahr 2022 bei ca. 100 t. Während die Absatzzahlen zwischen 2003 und 2012 stark schwankten und in diesem Zeitraum 2008 und 2011 mit 152 bzw. 138 t auch die bislang höchsten Absätze erzielt wurden, ist seit 2012 eine insgesamt steigende Tendenz der Absatzzahlen zu beobachten (Abbildung 5.26) (BVL, 2023a).



**Abbildung 5.26** Absatzmengen des Pflanzenschutzmittelwirkstoffs Metribuzin in der Bundesrepublik Deutschland zwischen 1987 und 2018. (BVL, 2023a)

In Abbildung 5.27 sind die Tendenzen für den Wirkstoff Metribuzin an insgesamt 1.704 konsistenten Messstellen abgebildet. Insgesamt haben sich die Befunde  $\geq$  BG vom Zeitraum 2006 bis 2008 bis zum letzten Zeitraum 2017 bis 2021 erhöht. Besonders auffällig ist die Erhöhung in der Klasse  $> 0,1 \mu\text{g/l}$ . Während in den Zeiträumen 2006 bis 2008 und 2009 bis 2012 nur an 0,06 % der Messstellen Konzentrationen  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  gemessen wurden, hat sich die Anzahl auf 0,29 % im Zeitraum 2017 bis 2021 erhöht. Auch in der Klasse  $\geq$  BG bis  $\leq 0,1 \mu\text{g/l}$  liegen im Vergleich zum Zeitraum 2006 bis 2008 nun mit 0,23 % mehr Funde vor. Die höchste Fundrate liegt allerdings im Zeitraum 2013 bis 2016 mit insgesamt 0,35 % der konsistenten Messstellen vor. Trotz der geringen Persistenz wird Metribuzin im Grundwasser nachgewiesen. Die relativ geringe Anzahl der konsistenten Messstellen erschwert die Interpretation der Daten, sodass regionale Einflüsse einen maßgebenden Effekt auf die Messdaten haben können. Dennoch hält die leichte Tendenz zu höheren Fundraten an den konsistenten Messstellen seit mehreren Jahren an. Ein Zusammenhang zwischen Absatzzahlen und Fundraten ist nicht eindeutig abzuleiten. Für eindeutigere Aussagen müsste der Stoff intensiver und umfassender überwacht werden.



Berichtszeitraum	Anzahl untersuchter Messstellen			
	Insgesamt untersucht	< BG	≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 µg/l
2006 bis 2008	1.704	1.701	2	1
2009 bis 2012	1.704	1.700	3	1
2013 bis 2016	1.704	1.695	6	3
2017 bis 2021	1.704	1.695	4	5

**Abbildung 5.27:** Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu Metribuzin als Häufigkeitsverteilungen über vier Berichtszeiträume an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

## 5.12 N,N-Dimethylsulfamid (DMS), Tolyfluanid und Dichlofluanid

*Genehmigung von Tolyfluanid in der EU: nicht mehr genehmigt seit 2010*

*Zulassung Tolyfluanid-haltiger Produkte: in BRD seit 1977 bis 2010 (BVL, 2010b)*

*Genehmigung von Dichlofluanid in der EU: nicht mehr genehmigt seit 2003*

*Zulassung Dichlofluanid-haltiger Produkte: in der BRD seit 1971 bis 2003, Zulassungen im Gebiet der ehemaligen DDR seit 1974 bis 1994 (BVL, 2010b)*

Der nrM **N,N-Dimethylsulfamid (DMS)** wird vergleichsweise häufig im Grundwasser untersucht und gefunden, z.T. in sehr hohen Konzentrationen. Nach der Auswertung Variante 1 wird DMS an ca. 24 % der Messstellen  $\geq$  BG nachgewiesen. Davon liegen 1,82 % der Nachweise über dem GOW von 1,0 µg/l. Nach der Auswertung Variante 2 beträgt die Fundrate  $\geq$  BG ca. 27 %. Davon liegen 2,21 % der Funde  $>$  GOW (vgl. Kapitel 4, Tabelle 4.2).

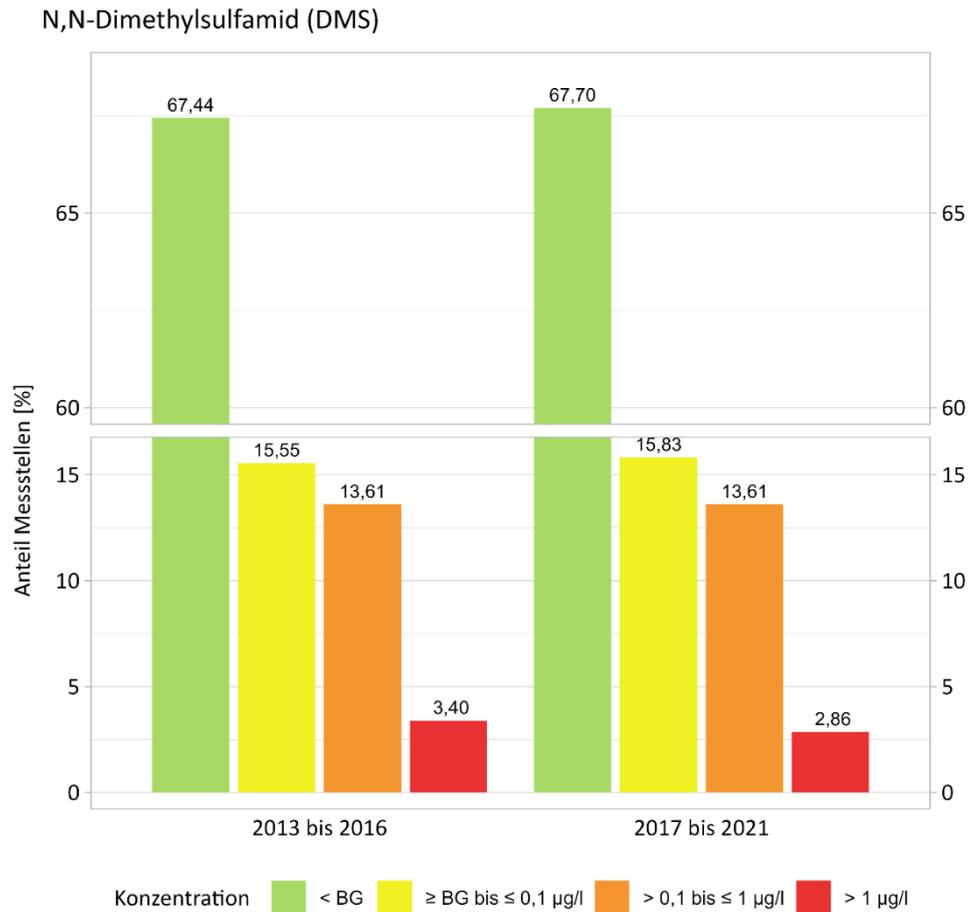
N,N-Dimethylsulfamid (DMS) ist als Abbauprodukt der fungiziden Wirkstoffe Tolyfluanid und Dichlofluanid bekannt. Tolyfluanid wurde bis 2010 als Pflanzenschutzmittel z.B. gegen Mehltau, Grauschimmel und Schorf in Gemüsekulturen, im Obstbau, Weinbau, Hopfenanbau und Zierpflanzenbau eingesetzt. Pflanzenschutzmittel mit dem Wirkstoff Dichlofluanid waren bis 2003 zugelassen (BVL, 2010b). Sie wurden gegen Pilzkrankheiten im Zierpflanzen- und Gemüsebau eingesetzt.

Beide Wirkstoffe Tolyfluanid und Dichlofluanid werden aktuell noch als Biozide verwendet, sodass Einträge von N,N-Dimethylsulfamid (DMS) ins Grundwasser auch aus der Verwendung von Biozidprodukten stammen können. Als möglicher Eintragspfad kommt das Auswaschen von Tolyfluanid oder Dichlofluanid aus Fassaden- oder Holzschutzanstrichen in Betracht. Darüber hinaus können Emissionen während der Anwendung bei Wartungs- und Reparaturarbeiten von Schiffsrümpfen auftreten. In Dänemark gibt es entsprechende Hinweise auf Nachweise von N,N-Dimethylsulfamid (DMS) in Grundwässern in der Nähe von Siedlungen (ALBERS ET AL., 2023).

Der Wirkstoff Tolyfluanid wird sehr schnell im Boden abgebaut, u.a. zu dem Metaboliten N,N-Dimethylsulfamid (DMS) (EFSA, 2005). Die Adsorption von Tolyfluanid an Tonminerale und Huminstoffen sowie Metalloxiden wird als hoch eingeordnet. Mit der hohen Abbaurate und der hohen Adsorption an Bodenpartikeln geht eine geringe Mobilität des Wirkstoffs einher (BLUME ET AL., 2010). Dagegen wird der Metabolit N,N-Dimethylsulfamid (DMS) als sehr mobil klassifiziert, sodass er nach seiner Entstehung im Boden relativ schnell in tiefere Bodenschichten verlagert werden kann. In den oberen Bodenschichten mit ausreichend mikrobieller Aktivität wird N,N-Dimethylsulfamid (DMS) mit einer Halbwertszeit von ca. 127 d abgebaut (EVIRA, 2008). Sobald der Metabolit jedoch in tiefere Schichten verlagert wird, nimmt der Abbau stark ab und die Persistenz deutlich zu. Diese Kombination von Eigenschaften bewirkt, dass die Versickerung von N,N-Dimethylsulfamid (DMS) ins Grundwasser verlangsamt ablaufen kann und Grundwasserfunde zeitlich verzögert auftreten können (FREDERIKSEN ET AL., 2023). Daher kann nicht ausgeschlossen werden, dass aktuelle Nachweise von N,N-Dimethylsulfamid (DMS) im Grundwasser auch auf vergangene Pflanzenschutzmittel-Anwendungen von Tolyfluanid und ggfs. auch Dichlofluanid zurückgehen können. Darüber hinaus gibt es neue Hinweise aus Dänemark, dass N,N-Dimethylsulfamid (DMS) auch als Transformationsprodukt des Wirkstoffs Cyazofamid im Boden gebildet werden kann (BADAWI ET AL., 2023; FREDERIKSEN ET AL., 2023). Pflanzenschutzmittel mit dem Wirkstoff Cyazofamid sind derzeit in Deutschland für Anwendungen im Kartoffel- und Gemüseanbau sowie Weinbau zugelassen.

Nach Informationen des BfR wird N,N-Dimethylsulfamid (DMS) bis zu einem Grenzwert von 0,75 µg/l entsprechend der Relevanzbewertung nach SANCO/221/2000-rev. 11 (EU Pflanzenschutzrecht) (EC, 2021a) als toxikologisch nicht relevanter Metabolit bewertet. Die zugrunde liegenden Daten stammen aus dem EU Genehmigungsverfahren für Tolyfluanid. Ein gesundheitlicher Orientierungswert (GOW) von 1,0 µg/l wird trinkwasserhygienisch für N,N-Dimethylsulfamid (DMS) als hinnehmbar erachtet (UBA, 2021b). Obwohl von dem Metabolit nach diesem Kenntnisstand keine gesundheitliche Gefährdung ausgeht, besteht bei der Trinkwasseraufbereitung mit Ozon die Gefahr, dass aus Rückständen von N,N-Dimethylsulfamid (DMS) etwa zu einem Drittel die krebserregende Substanz N,N-Dimethylnitrosamin (NDMA) gebildet wird (EVIRA, 2008; SCHMIDT & BRAUCH, 2008). NDMA-Konzentrationen im Trinkwasser oberhalb von 0,1 µg/l sind gemäß der Relevanzbetrachtung nach SANCO/221/2000-rev.11 (EC, 2021a) deshalb nicht akzeptierbar. Auch die WHO hat einen Höchstgehalt von 0,1 µg/l für NDMA in Trinkwasser vorgeschlagen (WHO, 2022). Die Ozonung von Trinkwasser ist in Deutschland zwar nicht die Regel, stellt aber unter bestimmten Umständen eine sinnvolle und gebräuchliche Aufbereitungsmethode dar. Eine vollständige Entfernung des entstehenden NDMA aus dem Rohwasser ist mit einfachen Mitteln nicht möglich. Einträge von N,N-Dimethylsulfamid (DMS) in Grund- und Oberflächenwasser, das zur Trinkwassergewinnung genutzt wird, müssen daher von vornherein vermieden werden (BVL, 2007). Das BVL hatte daher für Pflanzenschutzmittel mit dem Wirkstoff Tolyfluanid das Ruhen der Zulassung im Jahr 2007 angeordnet. Inzwischen ist

der Wirkstoff Tolyfluamid als Pflanzenschutzmittel in der EU nicht mehr genehmigt (EC, 2010) und national keine Produkte mit dem Wirkstoff mehr zugelassen (BVL, 2010b).



Berichtszeitraum	Anzahl untersuchter Messstellen				
	Insgesamt untersucht	< BG	≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 bis ≤ 1 µg/l	> 1 µg/l
2013 bis 2016	5.799	3.911	902	789	197
2017 bis 2021	5.799	3.926	918	789	166

**Abbildung 5.28:** Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu N,N-Dimethylsulfamid (DMS) als Häufigkeitsverteilungen über zwei Berichtszeiträume an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

Die zeitliche Entwicklung der Funde von **N,N-Dimethylsulfamid (DMS)** ist in Abbildung 5.28 anhand von 5799 konsistenten Messstellen dargestellt und zeigt, dass in beiden Berichtszeiträumen 2013 bis 2016 und 2017 bis 2021 ca. ein Drittel aller Messstellen nahezu unverändert Rückstände des Metaboliten ≥ BG aufweisen. Innerhalb der Konzentrationsklassen sind nur sehr geringe Veränderungen hin zu leicht abnehmenden Konzentrationen zu beobachten. Der Nachweis von N,N-Dimethylsulfamid (DMS) ≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l nimmt in beiden Berichtszeiträumen von 15,55 % auf 15,83 % der Messstellen geringfügig zu. Die Fundhäufigkeit in der Klasse > 0,1 µg/l bis ≤ GOW ist mit 13,61 % dagegen konstant. Und die Nachweise > GOW nehmen tendenziell von 3,40 % auf 2,86 % ab. In dieser prozentualen Abnahme ist ein Rückgang von 15 auf 6 Messstellen mit Nachweisen über 10 µg/l inbegriffen.

In Anbetracht der Bildung krebserregender Nitrosamine (NDMA) aus N,N-Dimethylsulfamid (DMS) bei der Trinkwasseraufbereitung mit Ozon sind die hohe Fundhäufigkeit und die hohen Fundkonzentrationen

von N,N-Dimethylsulfamid (DMS) im Grundwasser kritisch zu beurteilen. Besorgniserregend ist dabei die sehr geringfügige Abnahme der Fundhäufigkeit seit dem letzten Berichtszeitraum, obwohl Pflanzenschutzmittel mit Dichlorfluanid seit 2003 und mit Tolyfluanid seit 2010 nicht mehr angewendet werden dürfen. Eine Langzeitversickerung aus dem Boden erscheint aufgrund der sehr hohen Mobilität und der zunehmenden Persistenz von N,N-Dimethylsulfamid (DMS) in tieferen Schichten möglich. Allerdings bleibt die Interpretation der Fundsituation schwierig, weil auch Biozidprodukte mit Dichlofluanid und Tolyfluanid derzeit noch verwendet werden. Darüber hinaus besteht der Verdacht, dass N,N-Dimethylsulfamid (DMS) aus dem Wirkstoff Cyazofamid gebildet wird.

### 5.13 Terbutylazin, Desethylterbutylazin und weitere Metaboliten

*Genehmigung von Terbutylazin in der EU: aktuell genehmigt*

*Zulassung Terbutylazin-haltiger Produkte: in BRD seit 1971 / in DDR von 1978 (BVL, 2010a)*

Im aktuellen Zeitraum belegt der aktuell genehmigte Wirkstoff Terbutylazin den 14. Rang in der Liste der am häufigsten im Grundwasser in Konzentrationen  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  nachgewiesenen PSM-Wirkstoffe bzw. rM. Im vorangegangenen Zeitraum war Terbutylazin noch auf dem zwölften Rang gelistet. Von 14.898 untersuchten Messstellen wurden an insgesamt 13 Messstellen Werte  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  gemessen (vgl. Kapitel 3; Tabelle 3.2).

Hinsichtlich des Umweltverhaltens zeichnet sich Terbutylazin durch eine geringe Wasserlöslichkeit aus. Der Wirkstoffabbau erfolgt primär mikrobiell im Boden. Der Stoff zeichnet sich durch eine mittlere bis hohe Persistenz sowie eine mittlere Mobilität aus, wobei die mittleren Halbwertszeiten unter Laborbedingungen deutlich höher waren als in den Feldstudien. Allgemein schwankt der Wirkstoffabbau je nach Bodencharakteristik, wie Bodenfeuchte und Temperatur, sehr stark (PPDB, 2023, EFSA, 2011, EFSA, 2019, CAGGIA ET AL., 2023). Das Versickerungspotential des Wirkstoffs in das Grundwasser wird als mittel angegeben (PPDB, 2023).

In Tabelle 5.3 sind alle bekannten Abbauprodukte des Wirkstoffs aufgeführt, die von den Bundesländern im Berichtszeitraum 2017 bis 2021 untersucht wurden. **Desethylterbutylazin** ist ein Hauptmetabolit von Terbutylazin und wird als rM bewertet, welcher in der Rangfolge an Position 17 steht. Im Zeitraum 2013 bis 2016 wurde der Stoff auf Rang 15 geführt. Von 12.989 untersuchten Messstellen wurden an insgesamt elf Messstellen Werte  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  gemessen. Der Hauptmetabolit Desethylterbutylazin zeichnet sich, wie auch Terbutylazin, durch eine moderate bis hohe Persistenz aus, ist aber im Boden deutlich mobiler als der Wirkstoff. Modellberechnungen, Lysimeteruntersuchungen und Nachzulassungsmonitoringstudien in Deutschland und Italien haben z.T. unterschiedliche Ergebnisse hinsichtlich der Versickerungsneigung von Desethylterbutylazin ergeben. Insgesamt wird für den Metaboliten ein höheres Eintragspotenzial in das Grundwasser postuliert als für den Wirkstoff (EFSA, 2011; EFSA, 2019). Weitere Abbauprodukte von Terbutylazin sind der Metabolit Desethyl-desisopropylatrazin, welcher den rM zugeordnet und aus verschiedenen Wirkstoffen der Gruppe der Chlortriazine, wie Atrazin, Simazin, Propazin (alle nicht mehr genehmigt) gebildet wird, sowie weitere nrM, wie z.B. SYN 545666 (LM 6), CGA 324007 (LM 5), LM 4, Desethyl-hydroxy-Terbutylazin (MT 14) und Hydroxy-Terbutylazin (MT 13). Sie werden in unterschiedlichem Maße untersucht und im Grundwasser gefunden (vgl. Tabelle 5.3, Tabelle 4.2, Anhang F). Desethyl-desisopropylatrazin fällt in den bisherigen Untersuchungen durch eine sehr hohe Fundhäufigkeit von 13,2 % bzw. 3,0 % in den Konzentrationsklassen  $\geq \text{BG}$  bis  $0,1$  und  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  auf. Ebenso erwähnenswert sind die nrM Terbutylazin Metabolit SYN 545666 (LM 6), Terbutylazin Metabolit CGA 324007 (LM 5) und Terbutylazin-Metabolit LM4, die allesamt vergleichsweise hohe Fundraten in den Klassen  $\geq \text{BG}$  bis  $0,1 \mu\text{g/l}$  bzw.  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  aufweisen. Aufgrund der bisher vorliegenden Ergebnisse mit den hohen Fundraten  $< 1 \mu\text{g/l}$  sollten diese Stoffe weiter in den Fokus der Untersuchungen rücken. Eine detaillierte

Beschreibung der zeitlichen Entwicklung der Funde dieser Stoffe, ausgenommen Desethylterbuthylazin, kann aufgrund der geringen Untersuchungshäufigkeit in den letzten Berichtszeiträumen nicht erfolgen.

**Tabelle 5.3:** Übersicht der Funde des Wirkstoffs Terbuthylazin und der Metaboliten

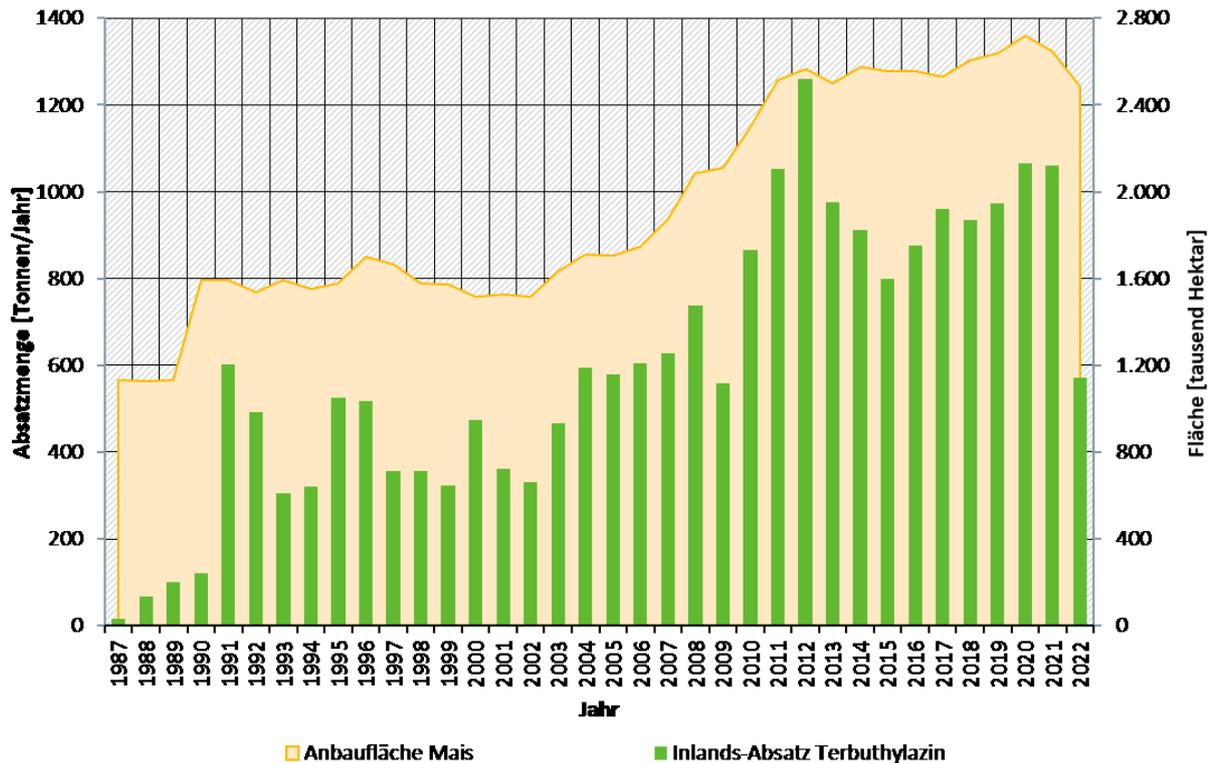
Funde des Wirkstoffs Terbuthylazin und der Metaboliten <sup>1)</sup>						
Wirkstoff/relevanter Metabolit	Schwellenwert [µg/l]	insgesamt	Variante 1: letzter Messwert			Rang nach ab- soluten Funden > 0,1 µg/l
			< BG [%]	≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l [%]	> 0,1 µg/l [%]	
Terbuthylazin	0,1	14.898	99,26 %	0,65 %	0,09 %	13
Desethylterbuthylazin	0,1	12.989	98,34 %	1,57 %	0,08 %	11
Desethyl-desisopropylatrazin	0,1	1.669	83,76 %	13,24 %	3,00 %	50

nicht relevanter Metabolit	GOW [µg/l]	insgesamt	< BG [%]	≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l [%]	> 0,1 µg/l bis ≤ 1 [%]	> 1 [%]
Terbuthylazin-Metabolit SYN 545666 (LM 6)	-	1.081	82,05 %	10,27 %	7,68 %	0,00 %
Terbuthylazin-Metabolit CGA 324007 (LM 5)	-	1.080	86,48 %	11,20 %	2,32 %	0,00 %
Terbuthylazin-Metabolit LM 4	-	140	90,00 %	7,14 %	2,86 %	0,00 %
Desethyl-hydroxy- Terbuthylazin (MT 14)	-	1.873	98,99 %	0,85 %	0,16 %	0,00 %
Hydroxy- Terbuthylazin (MT 13)	-	2.431	98,56 %	1,36 %	0,08 %	0,00 %

<sup>1)</sup> Durch Rundungen kann die Summe der prozentualen Angaben von 100 % abweichen.

**Terbuthylazin** gehört zur Gruppe der Chlortriazine, die Ende der 1950er Jahre entwickelt wurden und die zu einer Vielzahl von Herbiziden in verschiedenen Kulturen und Anwendungsgebieten geführt haben. Somit hat Terbuthylazin auch eine chemische Ähnlichkeit mit Wirkstoffen wie Atrazin oder Simazin, die in Deutschland aufgrund der Grundwassergefährdung verboten sind. Als Folge des vollständigen Anwendungsverbotes von Atrazin im Jahr 1991 ist Terbuthylazin in vielen Pflanzenschutzmitteln als Ersatzwirkstoff zur Unkrautbekämpfung im Maisanbau verwendet worden (LFL, 2019). Derzeit sind in Deutschland insgesamt neun Pflanzenschutzmittel zugelassen, in denen Terbuthylazin in Kombination mit einem oder mehreren der Wirkstoffe Mesotrione, Dimethenamid-P, S-Metolachlor, Pethoxamid oder Flufenacet enthalten ist. Terbuthylazin-haltige Pflanzenschutzmittel werden vor allem im Maisanbau eingesetzt (BVL, 2023b). Dies wird auch gut an der ähnlichen Entwicklung der Inlandsabsatzmenge mit der Maisanbaufläche (Abbildung 5.29) deutlich. Seit dem Verbot von Atrazin im Jahr 1991 bis zum Jahr 2012 hat sich der jährliche Inlands-Absatz konstant auf ca. 1260 t erhöht. Nach 2012 liegt die jährliche Inlandsabsatzmenge bis 2021 bei ca. 1.000 t (BVL, 2023a). Seit Dezember 2021 gilt für Terbuthylazin in der gesamten EU eine neue Anwendungsbeschränkung, die besagt, dass eine Fläche innerhalb eines Dreijahreszyklus mit maximal 850 g/ha des Wirkstoffs behandelt werden darf (EC, 2021b). Diese Auflage wurde auch in Deutschland umgesetzt (BVL, 2023b), dementsprechend nahm der Inlandsabsatz von Terbuthylazin im Jahr 2022 mit ca. 600 t deutlich ab.



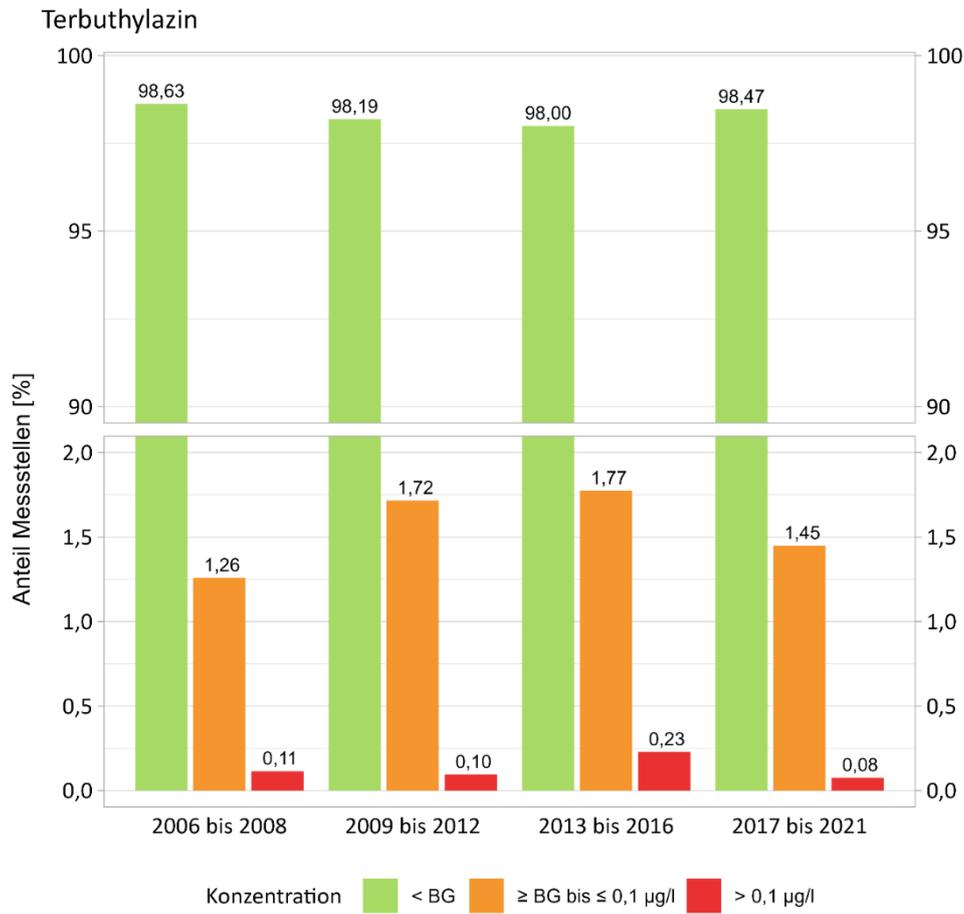
**Abbildung 5.29:** Absatzmengen des Pflanzenschutzmittelwirkstoffs Terbutylazin zwischen 1987 und 2022 (BVL 2023) und Entwicklung der Anbaufläche von Mais (DESTATIS, 2019, 2022, 2023) in der Bundesrepublik Deutschland

Bereits vor der seit Dezember 2021 geltenden Anwendungsbeschränkung wurde die Anwendung von Terbutylazin-haltigen Produkten in manchen Regionen in Deutschland eingeschränkt:

- In Baden-Württemberg ist der Einsatz Terbutylazin-haltiger Pflanzenschutzmittel in Wasserschutzgebieten verboten (SCHALVO, 2001).
- In Bayern wird im Rahmen der staatlichen Landwirtschaftsberatung auf einen Verzicht bzw. eine Reduktion des Einsatzes Terbutylazin-haltiger Pflanzenschutzmittel im Bereich des Jurakarsts hingewirkt. (LFL, 2019)

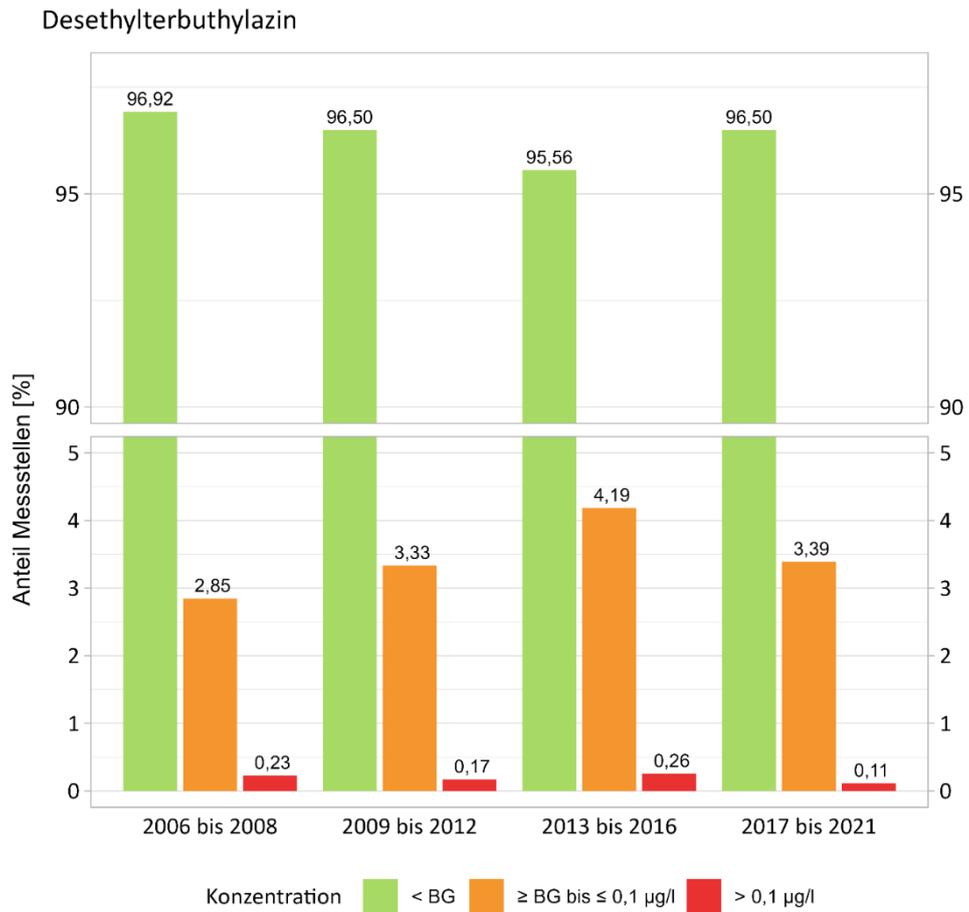
Die Entwicklung der Belastung des Grundwassers mit Terbutylazin und Desethylterbutylazin an den konsistenten Messstellen über vier Berichtszeiträume und drei Klassen ist in Abbildung 5.30 und Abbildung 5.31 dargestellt. Insgesamt fällt **Terbutylazin** durch hohe Fundraten in der Klasse  $\geq$  BG bis  $0,1 \mu\text{g/l}$  von bis zu 1,77 % im Zeitraum 2013 bis 2016 auf. Der Verlauf der Fundraten in dieser Klasse ist von 2006 bis 2016 steigend, während im letzten Zeitraum eine fallende Tendenz auf 1,45 % der untersuchten Messstellen festzustellen ist. In der Klasse  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  sind deutlich geringere Fundraten erkennbar als im Bereich  $\geq$  BG bis  $0,1 \mu\text{g/l}$ . In den ersten beiden dargestellten Zeiträumen stagniert die Fundrate bei ca. 0,10 %, steigt jedoch im Zeitraum bis 2016 auf 0,23 % an, um im letzten wieder deutlich auf 0,08 % zu sinken. Die Fundraten zu **Desethylterbutylazin** nehmen insbesondere in der Klasse  $\geq$  BG bis  $0,1 \mu\text{g/l}$  einen ähnlichen Verlauf wie die von Terbutylazin, allerdings liegen hier die Fundraten mit bis zu 4,19 % im Zeitraum 2013 bis 2016 ungefähr doppelt so hoch. In der Klasse  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  schwanken die Werte zwischen 0,26 % und 0,11 %, wobei in den ersten beiden Zeiträumen die Fundrate ebenfalls fast doppelt so hoch liegt wie die von Terbutylazin. In den letzten beiden Zyklen liegen die Werte jedoch nur etwas über dem Niveau der Daten des Ausgangswirkstoffs.

Es wird weiterhin zu beobachten sein, ob sich die erwartete abnehmende Tendenz aus dem Berichtszeitraum 2017 bis 2021 weiter fortsetzt. Die Absatzzahlen sind nach 2015 erneut angestiegen, allerdings existiert seit 2022 eine Anwendungsbeschränkung zum reduzierten Einsatz.



Berichtszeitraum	Anzahl untersuchter Messstellen			
	Insgesamt untersucht	< BG	$\geq \text{BG}$ bis $\leq 0,1 \mu\text{g/l}$	> 0,1 $\mu\text{g/l}$
2006 bis 2008	5.243	5.171	66	6
2009 bis 2012	5.243	5.148	90	5
2013 bis 2016	5.243	5.138	93	12
2017 bis 2021	5.243	5.163	76	4

Abbildung 5.30: Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu Terbuthylazin als Häufigkeitsverteilungen über vier Berichtszeiträume an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands



Berichtszeitraum	Anzahl untersuchter Messstellen			
	Insgesamt untersucht	< BG	≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 µg/l
2006 bis 2008	5.243	5.171	66	6
2009 bis 2012	5.243	5.148	90	5
2013 bis 2016	5.243	5.138	93	12
2017 bis 2021	5.243	5.163	76	4

**Abbildung 5.31:** Zeitliche Entwicklung der Untersuchungsergebnisse zu Desethylterbuthylazin als Häufigkeitsverteilungen über vier Berichtszeiträume an gemeinsamen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

## 6 Fazit und Ausblick

Für die Bewertung der Gesamtsituation im Berichtszeitraum 2017 bis 2021 wurde mit deutschlandweit 16.180 untersuchten Grundwassermessstellen die bislang höchste Anzahl von Messstellen im Rahmen des LAWA-Pflanzenschutzmittelberichtes ausgewertet. Insgesamt wurden 482 Wirkstoffe und relevante Metaboliten (rM) untersucht und davon 164 Substanzen im Grundwasser gefunden. An ca. 20 % der untersuchten Messstellen wurden **Wirkstoffe oder relevante Metaboliten** nachgewiesen. Der Schwellenwert von 0,1 µg/l wurde an 587 Messstellen (3,63 %) überschritten (höchster Messwert der letzten Probe). Bei der Gegenüberstellung der nunmehr vorliegenden sieben Berichtszeiträume wird deutlich, dass sich die Gesamtsituation hinsichtlich der Grundwasserbelastung durch Wirkstoffe und rM im Laufe der Zeit verbessert hat. Der Anteil der Messstellen, an denen der Schwellenwert der Grundwasserverordnung von 0,1 µg/l überschritten wurde, ist zwischen 1990 bis 1995 und 2017 bis 2021 von 9,62 % auf 3,63 % zurückgegangen. Die am häufigsten mit Überschreitung des Schwellenwertes nachgewiesenen Wirkstoffe/rM ohne Genehmigung sind Desethylatrazin (143 Messstellen), Bentazon (104 Messstellen) und Atrazin (68 Messstellen). Von den derzeit genehmigten Wirkstoffen/rM führen 1,2,4-Triazol (34 Messstellen), Mecoprop (22 Messstellen) sowie Glyphosat (13 Messstellen) die Rangliste im aktuellen Berichtszeitraum an.

Die Untersuchungen auf **nicht relevante Metaboliten** (nrM) wurden seit 2006 in den Bundesländern deutlich intensiviert und die Zahl der untersuchten Messstellen ist kontinuierlich gestiegen, sodass nunmehr aus dem Zeitraum 2017 bis 2021 Messwerte von 12.353 Messstellen vorliegen. Insgesamt wurden im Berichtszeitraum 62 nrM untersucht, 49 nrM wurden an mindestens einer Messstelle gefunden und davon wird bei 22 Metaboliten der GOW mindestens an einer Messstelle überschritten. An 8.911 der untersuchten Messstellen (72,14 %) sind nrM nachweisbar (höchster Messwert der letzten Probe). Im vorherigen Berichtszeitraum 2013 bis 2016 war dies an 57,50 % der damals untersuchten 10.805 Messstellen der Fall. Demnach ist die Anzahl der Nachweise in den Bundesländern deutlich gestiegen. Die Fundhäufigkeit und die Konzentrationen der nrM sind gegenüber den Wirkstoffen und rM insgesamt deutlich höher. Die häufigsten GOW-Überschreitungen werden mit 338 Messstellen (2,94 %) bei Desphenyl-Chloridazon (Metabolit B1) und Metolachlor-Sulfonsäure (CGA380168/CGA354743) mit 210 Messstellen (2,29 %) festgestellt. In den letzten Jahren rücken zunehmend auch Fundraten von Metaboliten in den Fokus der Diskussion, die aus mehreren Wirkstoffen gebildet werden können oder andere Quellen als PSM haben können (z.B. 1,2,4-Triazol oder Trifluoressigsäure (TFA)). Die Interpretation ihrer Herkunft ist häufig schwierig und stellt eine Herausforderung dar. Die Verfügbarkeit von Anwendungsdaten aus der Landwirtschaft könnte hier zukünftig von Nutzen sein für eine bessere Einordnung von Funden bzw. der Ausrichtung von Monitoringstrategien. Für ausgewählte Wirkstoffe, rM und nrM wurden die Fundraten des aktuellen Berichtszeitraumes mit bis zu drei vorherigen Berichtszeiträumen verglichen. Die Auswertung der **Tendenzentwicklung** erfolgt auf Grundlage konsistenter Messstellen mit mindestens einer Untersuchung je Berichtszeitraum in möglichst langen Zeitreihen und in möglichst vielen Bundesländern. Das Umweltverhalten der betrachteten Stoffe wird in Zusammenhang mit Stoffeigenschaften, Absatzmengen und Anbaustatistiken sowie dem jeweiligen Genehmigungs- bzw. Zulassungsstatus diskutiert. Die zeitliche Entwicklung der Grundwasserfunde ist für die ausgewählten Wirkstoffe und Metaboliten unterschiedlich. Unabhängig von zunehmenden oder abnehmenden Tendenzen sind insgesamt sehr langsame Entwicklungen zu beobachten. Die teilweise geringe Zahl der konsistenten bzw. betroffenen Messstellen erschwert zudem die Interpretation. Eine verlässliche **Bewertungsgrundlage** für Nachweise von Wirkstoffen, rM sowie nrM wird für erforder-

lich erachtet, um zu sachgerechten und transparenten Entscheidungsprozessen zu gelangen. Für die Bewertung werden langfristig geltende Schwellenwerte für alle Metaboliten benötigt (inklusive Summenswellenwerte für nrM). Nur dann sind Bewertungen der Grund- und Trinkwasserqualität, die zyklisch erfolgen (z.B. Bewertung der Grundwasserkörper gemäß EU-WRRL), miteinander vergleichbar und es können Entwicklungen in Bezug auf die Stoffeinträge dargestellt werden. Dazu gehört auch eine gesicherte Relevanzeinstufung für Metaboliten, abhängig vom stofflichen Gefährdungspotential, um das Risiko im Sinne des vorsorgenden Trinkwasser- bzw. Verbraucherschutzes und für die Umwelt zu minimieren. Problematisch sind insbesondere Metaboliten von Wirkstoffen, die auf Grundlage der Wirkeigenschaften als relevant bewertet werden („xM“ – siehe Kapitel 2.2). Wenn solche Wirkstoffe nicht wiedergenehmigt werden, legen die Herstellerfirmen keine weiteren Studien zum Risiko der Metaboliten vor. Sie verbleiben dauerhaft in einem Schwebestadium zwischen rM und nrM und unterliegen keiner eindeutigen wasserrechtlichen Regulierung. Der Umgang mit solchen Metaboliten, wenn sie regelmäßig  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  gefunden werden, wie beispielsweise bei Chlorthalonil und S-Metolachlor, in der Praxis ist ungeklärt. Die Schaffung eines rechtssicheren und praxistauglichen Rahmens hierfür ist unbedingt notwendig.

Die **Regelungsbereiche** im Pflanzenschutzrecht sollten weiter mit den gesetzlichen Normierungen aus dem Grundwasser- und Trinkwasserschutz **harmonisiert** werden, insbesondere bei der einheitlichen Festlegung von Grenz- und Schwellenwerten sowie den Qualitätsnormen. Anzustreben ist auch eine kontinuierliche Aktualisierung der aus dem Pflanzenschutzrecht vorliegenden Informationen zu Wirkstoffen und Metaboliten, um diese hinsichtlich ihres Vorkommens im Grundwasser deutschlandweit einschätzen zu können. Wichtig ist hierbei der fachliche Erfahrungsaustausch der für das Monitoring verantwortlichen Stellen und der transparente Umgang mit pflanzenschutzrechtlichen Informationen von bereits länger genehmigten aber auch von neu genehmigten Wirkstoffen und deren Metaboliten. Voraussetzung ist die Etablierung von Analyseverfahren inklusive der Verfügbarkeit von Standards, um den Laboren die notwendige Analytik zu ermöglichen. Die im Bericht dargestellten Ergebnisse geben auch für die Planung des Monitorings der Bundesländer eine Hilfestellung. So können beispielsweise nrM neu ins Monitoring eingebunden bzw. die Untersuchungen fortgesetzt werden, wenn in diesem Bericht entsprechende Fundraten dargestellt wurden. Die vorliegenden Auswertungen aus dem Berichtszeitraum 2017 bis 2021 zeigen deutlich auf, dass die Anzahl der untersuchenden Bundesländer je nach Metabolit sehr unterschiedlich ist.

In den Kapiteln 3, 4 und 5 werden **Untersuchungsempfehlungen** zu Metaboliten als Orientierungshilfe für das Monitoring gegeben, die in der Tabelle 6.1 zusammengefasst dargestellt werden. Die aufgeführten Metaboliten wurden bisher nur von wenigen Bundesländern untersucht, jedoch zeigen die bisherigen Ergebnisse deutliche Befundlagen. Neben dem Ziel, zu diesen Metaboliten zukünftig repräsentativere Ergebnisse für Deutschland auswerten zu können, ist ein weiteres Ziel der Empfehlungen, dass für zukünftige Auswertungen die Anzahl der konsistenten Messstellen, die in Kapitel 5 betrachtet werden, erhöht werden können. In der Empfehlungsliste für das Monitoring von Pflanzenschutzmittel-Metaboliten in deutschen Grundwässern (BANNING ET AL., 2019, 2022) werden für die meisten der in Tabelle 6.1 genannten Metaboliten Untersuchungsempfehlungen ausgesprochen. Diese in 2019 erstmals veröffentlichten umfangreichen Empfehlungen dienen seitdem als Orientierungshilfe und enthalten unter anderem auch Angaben zu den Hauptanbaukulturen, so dass die Bundesländer bei der Ausgestaltung der Untersuchungsprogramme regionale Aspekte berücksichtigen können. Laborkapazitäten oder Finanzierungsmöglichkeiten können die Metabolitenauswahl zusätzlich beschränken. Ergänzend sollten Stoffe, die laut

Anhang A als „xM“ eingeordnet werden, beobachtet werden, insbesondere wenn bereits Konzentrationen > 0,1 µg/l nachgewiesen wurden. Solche Metaboliten könnten in absehbarer Zeit als rM bewertet werden und dann einem Schwellenwert von 0,1 µg/l unterliegen (siehe Kapitel 2.2).

**Tabelle 6.1:** Monitoring-Empfehlungen auf Basis der von den Bundesländern (BL) gemeldeten Untersuchungsergebnisse zu relevanten und nicht relevanten Metaboliten (Orientierungshilfe)

Monitoring-Empfehlung	Stoffgruppe	Begründung
1,2,4 Triazol	rM	Wenig BL und sehr wenig Messstellen untersucht, hohe Fundhäufigkeit, hohe Konzentrationen
Desethyl-desisopropylatrazin <sup>1)</sup>	rM	Wenig BL und wenig Messstellen untersucht, hohe Fundhäufigkeit, hohe Konzentrationen
Metazachlor-Metabolit BH 479-9	rM	Wenig Messstellen untersucht, aktuell relevant eingestuft
Metazachlor-Metabolit BH 479-11	rM	Wenig Messstellen untersucht, aktuell relevant eingestuft
Chlorthalonil-Metabolit R471811 (M4)	nrM	Wenig BL und sehr wenig Messstellen untersucht, hohe Fundhäufigkeit
Dimethachlor-Metabolit CGA 373464 <sup>1)</sup>	nrM	Wenig BL und wenig Messstellen untersucht, hohe Fundhäufigkeit
Nicosulfuron-Metabolit AUSN	nrM	Wenig BL und sehr wenig Messstellen untersucht, hohe Fundhäufigkeit
Nicosulfuron-Metabolit ASDM	nrM	Wenig BL und sehr wenig Messstellen untersucht, hohe Fundhäufigkeit
Metolachlor-Metabolit CGA 357704 <sup>1)</sup>	nrM	Relativ wenig BL untersucht, hohe Fundhäufigkeit, hohe Konzentrationen
Metolachlor-Metabolit CGA 368208 <sup>1)</sup>	nrM	Relativ wenig BL und wenig Messstellen untersucht, hohe Fundhäufigkeit
Terbuthylazin-Metabolit SYN 545666 (LM6)	nrM	Wenig BL und wenig Messstellen untersucht, hohe Fundhäufigkeit
Terbuthylazin-Metabolit CGA 324007 (LM5)	nrM	Wenig BL und wenig Messstellen untersucht, hohe Fundhäufigkeit
Terbuthylazin-Metabolit LM4	nrM	Ein BL und wenig Messstellen untersucht, hohe Fundhäufigkeit
Trifluoressigsäure (TFA)	nrM	Nicht alle BL untersucht, sehr hohe Fundhäufigkeit, sehr hohe Konzentrationen, Erfolgskontrolle TFA-Minimierungsstrategie (UBA 2020)

<sup>1)</sup> relevante und nicht relevante Metaboliten, die nicht in der Empfehlungsliste für das Monitoring von Pflanzenschutzmittel-Metaboliten in deutschen Grundwässern enthalten sind (BANNING ET AL., 2019, 2022)

Handlungsbedarf besteht bei der Bewertung der negativen Einflüsse durch Pflanzenschutzmittelbelastungen auf das **Ökosystem Grundwasser**. Der Lebensraum Grundwasser mit seinen vielfältigen und einzigartigen Organismengemeinschaften und seiner bedeutenden Reinigungsleistung muss zunehmend Eingang in die wasserwirtschaftliche Praxis finden (IGÖ, 2019). Eine umfassende Berücksichtigung der ökotoxikologischen Wirkungen durch einen oder mehrere Wirkstoffe oder Metaboliten im Grundwasser z.B. auf eine Verschiebung der Artenzusammensetzung oder eine Verminderung der Regenerationsfähigkeit und Reinigungsleistung steht noch in den Anfängen der wissenschaftlichen Erforschung (NLWKN, 2020). Auf europäischer Ebene sollte ein Verfahren zur Definition von spezifischen Schutzziele auch für das Grundwasserökosystem gestartet werden (EFSA, 2023d).

Neben dem Einsatz von Pflanzenschutzmitteln in Landwirtschaft, Gartenbau, Forst und privaten Haushalten werden einige Wirkstoffe auch als **Biozide** z.B. in Baustoffen und Industriechemikalien eingesetzt. Sie dienen z.B. als Algizid im Fassadenschutz, als Durchwurzelungsschutz bei Dacheindeckungen aber auch als Schädlingsbekämpfungsmittel oder Holzschutzmittel. Abhängig vom Auswaschungsverhalten und den Einsatzgebieten können Biozide Belastungen in aquatischen Systemen und Böden verursachen. Einige biozide Wirkstoffe wie z.B. Diuron haben bereits seit langer Zeit keine Genehmigung mehr im Pflanzenbau, erreichen aber noch einen bedeutsamen Umsatz als Biozid. Dauerhafte Nachweise solcher Stoffe bzw. ihrer Metaboliten im Grundwasser müssen daher auch in diesen Kontext gestellt werden und bei

der Bewertung des Umweltrisikos im Rahmen der Biozid-Zulassungsverfahren Berücksichtigung finden. Die Spurenstoffbelastungen des Grundwassers sind weiter zu reduzieren, Pflanzenschutzmittel und ihre Abbauprodukte spielen dabei eine bedeutsame Rolle. Es sind zielgerichtet wirksame **Maßnahmen** zu entwickeln, die dazu geeignet sind, die Ressource und das Ökosystem Grundwasser zu schützen und vermeidbare Einträge zu reduzieren. Dazu gehören zum Beispiel:

- Berücksichtigung von auffälligen Funden im Monitoring als Grundlage für die Überprüfung und Verbesserung der Zulassungssituation
- Anwendungsbeschränkungen und Anwendungsverbote in bereits belasteten Gebieten
- Optimierungen im Pflanzenbau, wie Fruchtfolgegestaltung, Sortenwahl, mechanische Beikrautbekämpfung oder innovative Technik (Smart-Farming, Precision Farming)
- Pflanzenschutzberatung und Pflanzenschutzschulung weiter fokussieren auf Aspekte des Gewässerschutzes
- Verzicht auf Wirkstoffe mit hoher Nachweisdichte und Substitution durch umweltverträglichere Stoffgruppen
- Zulassungsverfahren von Bioziden unter Berücksichtigung der Emissionen in die Umwelt und der Immissionsdaten optimieren
- Sachkundenachweis für private Anwender

Grundwasser ist in Deutschland die wichtigste Ressource für die **Trinkwassergewinnung**. Belastungen des Grundwassers mit PSM-Wirkstoffen und Metaboliten können sich auch auf die Qualität des Trinkwassers auswirken und den erforderlichen Aufwand und die Kosten für dessen Aufbereitung erhöhen. Großer Forschungsbedarf wird bei Misch- oder Mehrfachbelastungen mit verschiedenen Stoffen oder Stoffgruppen gesehen – eine einzelstoffliche Betrachtung wird den gesundheitlichen Ansprüchen nicht gerecht. Die technische Entfernung von Wirkstoffen gelingt z.B. mittels Aktivkohlefilter relativ gut (NLWKN, 2020). Im Vergleich dazu adsorbieren einige bedeutsame Metaboliten wie z.B. die der Wirkstoffe Metolachlor/S-Metolachlor oder Metazachlor vergleichsweise schlecht an Aktivkohle (HAIST-GULDE UND HAPPEL, 2012). Auch der häufig gefundene Metabolit Trifluoressigsäure (TFA) ist kaum aus dem Wasser zu entfernen (UBA, 2021a). Das seit vielen Jahren etablierte Monitoring auf Pflanzenschutzmittel in den Trinkwassergewinnungsgebieten Deutschlands zeigt einen deutlichen Belastungsdruck für die Ressource Grundwasser auf – die Erkenntnisse daraus sollten in einen gesellschaftlichen Diskurs und idealerweise in die pflanzenbauliche Praxis sowie in die verschiedenen Zulassungsverfahren einfließen.

## Literatur

- ADLUNGER K., BANNING H., KUPPE K., OSTERWALD A., RAUCH M., TÜRKOWSKY D.** (2022): Nicht relevant? Abbauprodukte von Pflanzenschutzmitteln als Risiko für das Grundwasser. In: Umwelt und Mensch Informationsdienst (UMID) 1/22. <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/4031/publikationen/umid-onlineversion-01-2022.pdf> (zuletzt aufgerufen am 16.11.2023)
- ALBERS, C.N., JOHNSON, A.R., BOLLMANN, U.E.** (2023): Urban areas as sources of the groundwater contaminants N,N-dimethylsulfamide (N,N-DMS) and 1,2,4-triazole, Sci. Total Environ. 881. 163377, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969723019964> (zuletzt aufgerufen am 14.12.2023)
- BADAWI, B., KARAN, S., HAARDER, E.B., GUDMUNDSSON, L., HANSEN, C.H., NIELSEN, C.B., PLAUBORG, F., KØRUP, K.** (2023): The Danish Pesticide Leaching Assessment Programme (PLAP). Monitoring results May 1999-2022, Annual Report from the Geological Survey of Denmark and Greenland (GEUS) and Aarhus University, 293 pp. <https://www.vap.dk/wp-content/uploads/Rapporter/2023/VAP-rapport-nr-23.pdf> (zuletzt aufgerufen am 14.12.2023)
- BANNING H., BIALEK K., KÖNIG W., MÜLLER A., PICKL C., SCHEITHAUER M., STRAUS G., TÜTING W.** (2019): Empfehlungsliste für das Monitoring von Pflanzenschutzmittel-Metaboliten in deutschen Grundwässern.
- BANNING H., BIALEK K., KÖNIG W., MÜLLER A., PICKL C., SCHEITHAUER M., STRAUS G., TÜTING W.** (2022): Empfehlungsliste für das Monitoring von Pflanzenschutzmittel-Metaboliten in deutschen Grundwässern. [www.umweltbundesamt.de/empfehlungsliste](http://www.umweltbundesamt.de/empfehlungsliste) (zuletzt aufgerufen am 16.11.2023)
- BAYERISCHE LANDESANSTALT FÜR LANDWIRTSCHAFT (LFL)** (2019): Vorsorgender Gewässerschutz, Terbutylazin-Verzichtsprogramm Jura-Karst in Bayer, 3. Veränderte Auflage (Stand Februar 2019). <https://www.lfl.bayern.de/ips/pflanzenschutz/072301/index.php> (zuletzt aufgerufen am 24.11.2023)
- BLUME, H.-P., HORN, R., THIELE-BRUHN, S.** (Hrsg.) (2010): Handbuch des Bodenschutzes – 4. Auflage, 758 S., Weinheim.
- BUNDESAMT FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ UND LEBENSMITTELSICHERHEIT (BVL)** (2007): BVL setzt die Anwendung tolylfluoridhaltiger Pflanzenschutzmittel im Freiland aus. Abbauprodukt des Wirkstoffs bildet bei der Trinkwasseraufbereitung mit Ozon gesundheitsschädliches Nitrosamin – Fachmeldung v. 21.2.2007 [https://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Fachmeldungen/04\\_pflanzenschutzmittel/2007/2007\\_02\\_21\\_Fa\\_tolylfluorid\\_Feb2007.html#:~:text=BVL%20setzt%20die%20Anwendung%20tolylfluoridhaltiger%20Pflanzenschutzmittel%20im%20Freiland%20aus,-Abbauprodukt%20des%20Wirkstoffs&text=Das%20BVL%20hat%20f%C3%BCr%20Pflanzenschutzmittel,nicht%20mehr%20angewendet%20werden%20d%C3%BCrfen](https://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Fachmeldungen/04_pflanzenschutzmittel/2007/2007_02_21_Fa_tolylfluorid_Feb2007.html#:~:text=BVL%20setzt%20die%20Anwendung%20tolylfluoridhaltiger%20Pflanzenschutzmittel%20im%20Freiland%20aus,-Abbauprodukt%20des%20Wirkstoffs&text=Das%20BVL%20hat%20f%C3%BCr%20Pflanzenschutzmittel,nicht%20mehr%20angewendet%20werden%20d%C3%BCrfen) (zuletzt aufgerufen 14.12.2023)
- BUNDESAMT FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ UND LEBENSMITTELSICHERHEIT (BVL)** (2009): Berichte zu Pflanzenschutzmitteln 2009: Wirkstoffe in Pflanzenschutzmitteln, Zulassungshistorie und Regelungen der Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung. Springer DE, 2010, ISBN 3-0348-0029-0, S. 19
- BUNDESAMT FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ UND LEBENSMITTELSICHERHEIT (BVL)** (2010a): Berichte zu Pflanzenschutzmitteln 2009, Wirkstoffe in Pflanzenschutzmitteln, Zulassungshistorie und Regelungen der Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung – 47 S., Basel.
- BUNDESAMT FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ UND LEBENSMITTELSICHERHEIT (BVL)** (2010b): Berichte zu Pflanzenschutzmitteln 2009, Wirkstoffe in Pflanzenschutzmitteln, Zulassungshistorie und Regelungen der Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung – 47 S., Basel. <http://www.bvl.bund.de> (zuletzt aufgerufen am 15.8.2023)

- BUNDESAMT FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ UND LEBENSMITTELSICHERHEIT (BVL)** (2016): Zulassungen von Pflanzenschutzmitteln mit Isoproturon und Triasulfuron werden zum 30.09.2016 widerrufen [https://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Fachmeldungen/04\\_pflanzenschutzmittel/2016/2016\\_06\\_22\\_Fa\\_Widerruf\\_Isoproturon\\_Triasulfuron.html](https://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Fachmeldungen/04_pflanzenschutzmittel/2016/2016_06_22_Fa_Widerruf_Isoproturon_Triasulfuron.html) (zuletzt aufgerufen 14.12.2023)
- BUNDESAMT FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ UND LEBENSMITTELSICHERHEIT (BVL)** (2018b): Zweite Bekanntmachung über Anwendungsbeschränkungen für bestimmte Pflanzenschutzmittel zum Schutz von Grundwasservorkommen, die zur Trinkwassergewinnung herangezogen werden (Ausführung der Anwendungsbestimmung NG301-1) BVL 18/02/02 vom 29. Januar 2018
- BUNDESAMT FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ UND LEBENSMITTELSICHERHEIT (BVL)** (2022): Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland, Ergebnisse der Meldungen gemäß § 64 Pflanzenschutzgesetz für das Jahr 2021 – 16 S., Braunschweig. [https://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Downloads/04\\_Pflanzenschutzmittel/01\\_meldungen\\_par\\_64/meld\\_par\\_64\\_2021.pdf;jsessionid=52650783FF71221D53C02C40445C64.internet952?blob=publicationFile&v=6](https://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Downloads/04_Pflanzenschutzmittel/01_meldungen_par_64/meld_par_64_2021.pdf;jsessionid=52650783FF71221D53C02C40445C64.internet952?blob=publicationFile&v=6) (zuletzt aufgerufen am 31.08.2023)
- BUNDESAMT FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ UND LEBENSMITTELSICHERHEIT (BVL)** (2023a): Absatz an Pflanzenschutzmitteln und -wirkstoffen in der Bundesrepublik Deutschland. Absatzmengen von Wirkstoffen von 1987 bis 2023. [https://www.bvl.bund.de/DE/Arbeitsbereiche/04\\_Pflanzenschutzmittel/01\\_Aufgaben/02\\_ZulassungPSM/03\\_PSMInlandsabsatzAusfuhr/psm\\_PSMInlandsabsatzAusfuhr\\_node.html](https://www.bvl.bund.de/DE/Arbeitsbereiche/04_Pflanzenschutzmittel/01_Aufgaben/02_ZulassungPSM/03_PSMInlandsabsatzAusfuhr/psm_PSMInlandsabsatzAusfuhr_node.html) (zuletzt aufgerufen am 24.11.2023)
- BUNDESAMT FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ UND LEBENSMITTELSICHERHEIT (BVL)** (2023b): Onlinedatenbank der zugelassenen Pflanzenschutzmittel in Deutschland. <https://apps2.bvl.bund.de/psm/jsp/index.jsp> (zuletzt aufgerufen am 24.11.2023)
- BUNDESGESETZBLATT** (2023): Verordnung zur vorläufigen Anwendung bestimmter Pflanzenschutzmittel vom 12. Dezember 2023. Nr. 369 (2023). <https://www.recht.bund.de/bgbl/1/2023/360/VO.html> (zuletzt aufgerufen am 22.12.2023)
- BUNDESMINISTERIUM FÜR ERNÄHRUNG UND LANDWIRTSCHAFT (BMEL)** (2013): Nationaler Aktionsplan zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP). [https://www.nap-pflanzenschutz.de/fileadmin/SITE\\_MASTER/content/Service/nap\\_zwischenbericht\\_2013-2016\\_web\\_off.pdf](https://www.nap-pflanzenschutz.de/fileadmin/SITE_MASTER/content/Service/nap_zwischenbericht_2013-2016_web_off.pdf) (zuletzt aufgerufen am 16.11.2023)
- BUNDESMINISTERIUM FÜR ERNÄHRUNG UND LANDWIRTSCHAFT (BMEL)** (2023): Fragen und Antworten zu Glyphosat. [https://www.bmel.de/SharedDocs/FAQs/DE/faq-glyphosat/FAQ-glyphosat\\_List.html](https://www.bmel.de/SharedDocs/FAQs/DE/faq-glyphosat/FAQ-glyphosat_List.html) (zuletzt aufgerufen am 14.12.2023)
- BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ, NUKLEARE SICHERHEIT UND VERBRAUCHERSCHUTZ (BMUV)** (2021): FAQ: Plan zum Glyphosat-Ausstieg. <https://www.bmuv.de/themen/wasser-ressourcen-abfall/boden-und-altlasten/bodenschutz-und-altlasten-worum-geht-es/faq-plan-zum-glyphosat-ausstieg#c33910> (zuletzt aufgerufen am 14.11.2023)
- BUND-LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT WASSER (LAWA)** (1997): Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit - Pflanzenschutzmittel. Berichtszeitraum 1990-1995. Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA). Kulturbuchverlag Berlin
- BUND-LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT WASSER (LAWA)** (2004): Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit - Pflanzenschutzmittel. Berichtszeitraum 1996-2000. Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA). Kulturbuchverlag Berlin
- BUND-LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT WASSER (LAWA)** (2011): Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit - Pflanzenschutzmittel. Berichtszeitraum 2001-2008. Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA). Kulturbuchverlag Berlin
- BUND-LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT WASSER (LAWA)** (2015): Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit - Pflanzenschutzmittel. Berichtszeitraum 2009-2012. Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser

(LAWA). Kulturbuchverlag Berlin

- BUND-LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT WASSER (LAWA)** (2019): Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit - Pflanzenschutzmittel. Berichtszeitraum 2013-2016. Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA). [https://www.lawa.de/documents/lawa-bericht-zur-gw-beschaffenheit--psm\\_2\\_1558355266.pdf](https://www.lawa.de/documents/lawa-bericht-zur-gw-beschaffenheit--psm_2_1558355266.pdf) (zuletzt aufgerufen am 21.11.2023)
- CAGGIA, V., WAELCHI, J., CHIAIA-HERNANDEZ, A., WEIHERMÜLLER, L., GROSJEAN, M., SPIELVOGEL, S., SCHLAEPI, K.** (2023): Glyphosate and Terbutylazine Effects on Soil Functioning, Microbiome Composition and Crop Performance; *Soil Ecology* 191 (2023) 105036
- CLAUSEN, L., FABRICIUS, I.** (2001): Atrazine, Isoproturon, Mecoprop, 2,4-D, and Bentazone adsorption onto iron oxides – *J. Environ. Qual.* 30: 858-869. <https://access.online-library.wiley.com/doi/10.2134/jeq2001.303858x> (zuletzt aufgerufen am 14.12.2023)
- CORDIS FORSCHUNGSERGEBNISSE DER EU (CORDIS)** (2011): Studie bestätigt Zusammenhang zwischen Atrazin und Fortpflanzungsproblemen. <https://cordis.europa.eu/article/id/34083-study-confirms-link-between-herbicide-atrazine-and-reproductive-problems/de> (zuletzt aufgerufen am 12.12.2023)
- DUBE S., FATUNBI O., LESOLI M.** (2009): The efficacy and safety of bromacil based herbicide for the control of the invasive bush species in South African rangelands; *African Journal of Biotechnology* Vol. 8 (9), pp. 1776-1781, 4 May, 2009, <https://www.researchgate.net/publication/216368142> [The efficacy and safety of bromacil based herbicide for the control of the invasive bush species in South African rangelands](https://www.researchgate.net/publication/216368142) (zuletzt aufgerufen am 24.11.2023)
- EUROPEAN CHEMICALS AGENCY (ECHA)** (2022): Opinion of the committee for risk assessment on a dossier proposing harmonised classification and labelling at EU level. ECHA report CLH-O-0000007145-77-01/F, 34 pp., adopted 2 June 2022
- EUROPEAN COMMISSION (EC)** (2002): Richtlinie 2002/18/EG der Kommission vom 22. Februar 2002 zur Änderung des Anhangs I der Richtlinie 91/414/EWG des Rates über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln zur Aufnahme des Wirkstoffs Isoproturon.
- European Commission (EC)** (2004a): Entscheidung der Kommission vom 10. März 2004 über die Nichtaufnahme von Atrazin in Anhang I der Richtlinie 91/414/EWG des Rates und den Widerruf der Zulassungen für Pflanzenschutzmittel mit diesem Wirkstoff. Amtsblatt Nr. L 078 vom 16/03/2004 S. 0053 – 0055
- EUROPEAN COMMISSION (EC)** (2004b): 2004/247/EG: Entscheidung der Kommission vom 10. März 2004 über die Nichtaufnahme von Simazin Anhang I der Richtlinie 91/414/EWG des Rates und den Widerruf der Zulassungen für Pflanzenschutzmittel mit diesem Wirkstoff. Amtsblatt Nr. L 078 vom 16/03/2004 S. 0050 – 0052
- EUROPEAN COMMISSION (EC)** (2010): Richtlinie 2010/20/EU der Kommission vom 9. März 2010 zur Änderung der Richtlinie 91/414/EWG des Rates hinsichtlich der Streichung von Tolyfluanid als Wirkstoff und zum Widerruf der Zulassungen für Pflanzenschutzmittel mit diesem Wirkstoff, Amtsblatt der Europäischen Union 10.3.2010
- EUROPEAN COMMISSION (EC)** (2018): Final Review report for the active substance bentazone finalised in the Standing Committee on Plants, Animals, Food and Feed at its meeting on 23 March 2018 in view of the renewal of the approval of the active substance bentazone in accordance with Regulation (EC) No 1107/2009. SANTE/12012/2015 Rev 8, 23 March 2018
- EUROPEAN COMMISSION (EC)** (2019): Final Review report for the active substance metazachlor finalised in the Standing Committee on Plants, Animals, Food and Feed at its meeting on 26 September 2008 in view of the inclusion of metazachlor in Annex I of Directive 91/414/EEC. SANTE/140/08 – final rev. 3, 22 March 2019
- EUROPEAN COMMISSION (EC)** (2021a): Sanco/221/2000 – rev.11. GUIDANCE DOCUMENT ON THE ASSESSMENT OF THE RELEVANCE OF METABOLITES IN GROUNDWATER OF SUBSTANCES REGULATED

- UNDER REGULATION (EC) No 1107/2009. Brüssel. [https://food.ec.europa.eu/system/files/2021-10/pesticides\\_ppp\\_app-proc\\_guide\\_fate\\_metabolites-groundwtr-rev11.pdf](https://food.ec.europa.eu/system/files/2021-10/pesticides_ppp_app-proc_guide_fate_metabolites-groundwtr-rev11.pdf) (zuletzt aufgerufen am 21.11.2023)
- EUROPEAN COMMISSION (EC)** (2021b): Final Review report for the active substance terbuthylazine finalised in the Standing Committee on the Food Chain and Animal Health at its meeting on 17 June 2011 and updated on 24 March 2021 in view of the approval of terbuthylazine as active substances in accordance with Regulation (EC) No 1107/2009
- EUROPEAN COMMISSION (EC)** (2023a): Vorschlag für eine RICHTLINIE DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik, der Richtlinie 2006/118/EG zum Schutz des Grundwassers vor Verschmutzung und Verschlechterung und der Richtlinie 2008/105/EG über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik. Brüssel; [https://ec.europa.eu/info/law/better-regulation/have-your-say/initiatives/12662-Integrierte-Wasserbewirtschaftung-uberarbeitete-Listen-von-Schadstoffen-in-Oberflachengewassern-und-im-Grundwasser\\_de](https://ec.europa.eu/info/law/better-regulation/have-your-say/initiatives/12662-Integrierte-Wasserbewirtschaftung-uberarbeitete-Listen-von-Schadstoffen-in-Oberflachengewassern-und-im-Grundwasser_de) (zuletzt aufgerufen 16.11.2023)
- European Commission (EC)** (2023b): DURCHFÜHRUNGSVERORDNUNG (EU) 2023/2660 DER KOMMISSION vom 28. November 2023 zur Erneuerung der Genehmigung für den Wirkstoff Glyphosat gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates und zur Änderung der Durchführungsverordnung (EU) Nr. 540/2011 der Kommission. [https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=OJ:L\\_202302660](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=OJ:L_202302660) (zuletzt aufgerufen am 14.12.2023)
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA)** (2005): Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance tolylfluanid. Scientific Report (2005) 29, 1-76. <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2005.29r> (zuletzt aufgerufen am 14.12.2023)
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA)** (2007): Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance chloridazon. Scientific Report. 27 July 2007 <https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/rn-108> (zuletzt aufgerufen am 14.12.2023)
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA)** (2011): Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance terbuthylazine, EFSA Journal 2011. <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2903/j.efsa.2011.1969> (zuletzt aufgerufen am 24.11.2023)
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA)** (2019): Updated peer review of the pesticide risk assessment for the active substance terbuthylazine in light of confirmatory data submitted. EFSA Journal 2019. <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2019.5817> (zuletzt aufgerufen am 15.12.2023)
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA)** (2015a): Reasoned opinion on the setting of a new maximum residue level for atrazine in cereals. EFSA Journal Volume 13. Issue 6 Jun 2015. <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2015.4126> (zuletzt aufgerufen am 14.12.2023)
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA)** (2015b): Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance bentazone. EFSA Journal 2015;13(4):4077. <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2015.4077> (zuletzt aufgerufen am 20.12.2023)
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA)** (2015c): Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance isoproturon. EFSA Journal 2015;13(8):4206. <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2015.4206> (zuletzt aufgerufen am 14.12.2023)
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA)** (2017a): Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance mecoprop-P; EFSA Journal, <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2017.4832> (zuletzt aufgerufen am 14.12.2023)
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA)** (2017b): Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance metazachlor in light of confirmatory data submitted. EFSA Journal

- 2017;15(6):4833, 48 pp <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2017.4833>  
(zuletzt aufgerufen am 14.12.2023)
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA) (2019):** Updated peer review of the pesticide risk assessment for the active substance terbuthylazine in light of confirmatory data submitted. EFSA Journal 2019;17(9):5817, 28 pp. <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2019.5817> (zuletzt aufgerufen am 14.12.2023)
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA) (2023a):** Factsheet. Explains the scientific assessment of GLYPHOSATE. [https://www.efsa.europa.eu/sites/default/files/2023-07/glyphosate\\_factsheet.pdf](https://www.efsa.europa.eu/sites/default/files/2023-07/glyphosate_factsheet.pdf) (zuletzt aufgerufen am 14.12.2023)
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA) (2023b):** Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance glyphosate. EFSA Journal. <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2023.8164> (zuletzt aufgerufen am 14.12.2023)
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA) (2023c):** Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance S-metolachlor excluding the assessment of the endocrine disrupting properties. EFSA Journal 2023;21(2):7852, 46 pp. <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2023.7852> (zuletzt aufgerufen am 14.12.2023)
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA) (2023d):** Panel on Plant Protection Products and their Residues (EFSA PPR) (2023): Statement of the Scientific Panel on Plant Protection Products and their Residues (PPR Panel) on the design and conduct of groundwater monitoring studies supporting groundwater exposure assessments of pesticides. EFSA Journal 2023;21(5):7990; <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2023.7990> (zuletzt aufgerufen am 21.12.2023)
- EVIRA - FINNISH FOOD SAFETY AUTHORITY (EVIRA) (2008):** Tolyfluamid metabolite N,N-dimethylsulfamide. Addendum 6, Report and Proposal Decision from the Rapporteur Member State Finland. Volume 3. 97 pp. 20.02.2008. unpubl. Report
- FREDERIKSEN, M., ALBERS, C.N., MOSTHAF, K., JANNICHE, G.A.S., TUXEN, N., KERN-JESPERSEN, H., BOLLMANN, U.E., CHRISTOPHERSEN, M., BJERG, P.L. (2023):** Long-term leaching through clayey till of N,N-dimethylsulfamide, a persistent and mobile organic compound (PMOC). J. Contam. Hydrol. 257, 104218. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2023.104218> (zuletzt aufgerufen am 14.12.2023)
- GRUNDWASSERVERORDNUNG (GRWV) (2022):** Verordnung zum Schutz des Grundwassers (Grundwasserverordnung - GrwV) vom 9. November 2010, zuletzt geändert durch die Verordnung vom 12. Oktober 2022 – BGBl. I, S. 1802, Bonn.
- HAIST-GULDE, B., HAPPEL, O. (2012):** Removal of Pesticides and Their Ionic Degradates by Adsorptive Processes. In: ENDER, T. (2017): Pflanzenschutzmittel im Grundwasser. Master-Thesis. Hochschule Neubrandenburg. S. 23f. [https://digibib.hs-nb.de/file/dbhsnb\\_thesis\\_0000001728/dbhsnb\\_derivate\\_0000002425/Masterthesis-Ender-2017.pdf](https://digibib.hs-nb.de/file/dbhsnb_thesis_0000001728/dbhsnb_derivate_0000002425/Masterthesis-Ender-2017.pdf) (zuletzt aufgerufen am 27.11.2023)
- HÄUBERMANN, U., BACH, M., KLEMENT, L., KNOLL, L., BREUER, L., STRASSEMAYER, J., PÖLLINGER, F., GOLLA, B. (2023):** Auswirkungen des Anbaus nachwachsender Rohstoffe und der Verwendung von Gärresten auf die Oberflächen- und Grundwasserbeschaffenheit in Deutschland. Abschlussbericht. Forschungskennzahl 3719 43 203 3 FB000986. – TEXTE 163/2023. [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/11850/publikationen/163\\_2023\\_texte\\_auswirkungen\\_des\\_anbaus\\_nachwachsender\\_rohstoffe.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/11850/publikationen/163_2023_texte_auswirkungen_des_anbaus_nachwachsender_rohstoffe.pdf) (zuletzt aufgerufen am 12.12.2023)
- HOFMANN, R. (2000):** Quantitative Bestimmung gebundener Atrazinrückstände im Boden und Abschätzung der Grundwassergefährdung – 132 S., München.
- INSTITUT FÜR GRUNDWASSERÖKOLOGIE GMBH: HAHN, H. J., SIEMENSMAYER, T., VAN DEN BERG-STEIN, S., BURGHARDT, D., SCHWENK, K. (IGÖ) (2019):** Trinkwasserbiologie aktuell – Neue biologische Verfahren im Grund – und Trinkwassermanagement. Rechtliche Anforderungen und praktische Anwendung, Landau Dezember 2019, 98 Seiten

- JABLONOWSKI, N. D.** (2009): Aging of <sup>14</sup>C-labeled Atrazine Residues in Soil: Location, Characterization and Biological Accessibility – Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt, **47**, 109 S., Jülich.
- JOHANN, S., SCHWERD, R., SCHERER, C. R., LIEBL, A.** (2018): Verhalten von aus Baustoffen ausgelaugten Bioziden bei der Bodenpassage; Bauphysik Sonderdruck, 40. Jahrgang, Oktober 2018, 369–378 ISSN 0171-5445. <https://www.ibp.fraunhofer.de/content/dam/ibp/ibp-neu/de/dokumente/sonderdrucke/bauphysik-gertis/14-verhalten-biozide.pdf> (zuletzt aufgerufen am 24.11.2023)
- KÖNIG, W., KARL, S., MÜLLER, A., PICKL, C., THOMAS, K., TRAPP, M., TÜTING, W.** (2014): Clarification analysis for bentazone findings in groundwater reservoirs in Germany (TU273) – Abstract book SETAC Europe 24th Annual Meeting 12-15 May 2014 Basel.
- LANDESAMT FÜR UMWELT BAYERN (LFU)** (2018): Entwicklung der PSM-Belastung in bayerischen Gewässern – Bilanz nach 30 Jahren PSM-Monitoring [https://www.bestellen.bayern.de/application/e-shop\\_app000004?SID=1582662968&ACTIONxSESSx-SHOWPIC\(BILDxKEY:%27lfu\\_all\\_00146%27,BILDxCLASS:%27Artikel%27,BILDxTYPE:%27PDF%27\)](https://www.bestellen.bayern.de/application/e-shop_app000004?SID=1582662968&ACTIONxSESSx-SHOWPIC(BILDxKEY:%27lfu_all_00146%27,BILDxCLASS:%27Artikel%27,BILDxTYPE:%27PDF%27)) (zuletzt aufgerufen am 14.12.2023)
- LANDESANSTALT FÜR UMWELT BADEN-WÜRTTEMBERG (LUBW)** (2018): Grundwasserüberwachungsprogramm - Ergebnisse der Beprobung 2017 - Kurzbericht – Reihe Grundwasserschutz, **59**, 7 S., Karlsruhe.
- MUUD, P.J., HANCE, R.J., WRIGHT, S. J. L.** (2006): The persistence and metabolism of isoproturon in soil. Weed Research Volume 23. Issue 5. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1111/j.1365-3180.1983.tb00545.x> (zuletzt aufgerufen am 14.12.2023)
- NIEDERSÄCHSISCHER LANDESBETRIEB FÜR WASSERWIRTSCHAFT, KÜSTEN- UND NATURSCHUTZ: JANKOWSKI, A., ROSKAM A. (NLWKN)** (2015): Themenbericht Pflanzenschutzmittel, Wirkstoffe und Metaboliten im Grundwasser. Datenauswertung 1989 bis 2013. Norden. 61 Seiten
- NIEDERSÄCHSISCHER LANDESBETRIEB FÜR WASSERWIRTSCHAFT, KÜSTEN- UND NATURSCHUTZ: JANKOWSKI, A., ROSKAM A. (NLWKN)** (2020): Themenbericht Pflanzenschutzmittel II, Wirkstoffe und Metaboliten im Grundwasser. Datenauswertung 2000 bis 2016. Norden 2020, 114 Seiten
- ROTT, E.** (2016): Untersuchungen zur Elimination von Phosphor aus phosphonathaltigen Industrieabwässern. Dissertation an der Fakultät für Bau- und Umweltingenieurwissenschaften der Universität Stuttgart
- SCHUTZGEBIETS- UND AUSGLEICHS-VERORDNUNG (SCHALVO)** (2001): Verordnung des Umweltministeriums Baden-Württemberg über Schutzbestimmungen und die Gewährung von Ausgleichsleistungen in Wasser- und Quellenschutzgebieten (Schutzgebiets- und Ausgleichs-Verordnung - SchALVO) vom 20. Februar 2001 – GBl. 2001, S. 145, ber. S. 414.
- SCHMIDT, C. K., BRAUCH, H.-J.** (2008): N,N-Dimethylsulfamide as Precursor for N-Nitrosodimethylamine (NDMA) Formation upon Ozonation and its Fate During Drinking Water Treatment. Environ. Sci. Technol. **42** (2008), p. 6340–6343.
- SCHÖNHAMMER, A., FREITAG, J.** (2020): Bewertung von Metazachlor-haltigen Herbiziden zur Bekämpfung von Acker-Fuchsschwanz in Winterraps. Evaluation of metazachlor-containing herbicides for control of blackgrass in winter oilseed rape. Tagungsband: 29. Deutsche Arbeitsbesprechung über Fragen der Unkrautbiologie und -bekämpfung; 3.-5. März 2020, Braunschweig. Julius-Kühn-Archiv, 464, 2020; [https://www.openagrar.de/receive/openagrar\\_mods\\_00056631](https://www.openagrar.de/receive/openagrar_mods_00056631) (zuletzt aufgerufen am 14.12.2023)
- SELG, M., HEINZ, J., MAIR, C., BAUER, M.** (2005): Die Altersstruktur des Kluft- und Karstgrundwassers im Oberjura der Schwäbischen Alb und deren Bedeutung für den anhaltenden Atrazinaustrag – Ber. Naturf. Ges. Freiburg i. Br., **95/1**, S. 1-45, Freiburg.
- STATISTISCHES BUNDESAMT (DESTATIS)** (2019): Statistisches Jahrbuch Deutschland und Internationales.

- Jahrbücher 2012 bis 2019. [https://www.destatis.de/DE/Themen/Querschnitt/Jahrbuch/\\_inhalt.html](https://www.destatis.de/DE/Themen/Querschnitt/Jahrbuch/_inhalt.html) (zuletzt aufgerufen 30.10.2023)
- STATISTISCHES BUNDESAMT (DESTATIS)** (2022): Statistisches Jahrbuch für die Bundesrepublik Deutschland. Anbaufläche (Feldfrüchte und Grünland): Deutschland, Jahre, Fruchtarten. 1950 bis 2009, als download verfügbar. [https://www.destatis.de/DE/Themen/Querschnitt/Jahrbuch/\\_inhalt.html](https://www.destatis.de/DE/Themen/Querschnitt/Jahrbuch/_inhalt.html) (Stand: 21.08.2023) (zuletzt aufgerufen am 21.12.2023)
- STATISTISCHES BUNDESAMT (DESTATIS)** (2023) Branchen und Unternehmen. Land- und Forstwirtschaft, Fischerei. Feldfrüchte und Grünland. Ackerland nach Hauptfruchtarten und Fruchtarten. Anbaufläche 2016 bis 2023, Deutschland. (Stand: 03.08.2023) <https://www.destatis.de/DE/Themen/Branchen-Unternehmen/Landwirtschaft-Forstwirtschaft-Fischerei/Feldfruechte-Gruenland/Tabellen/ackerland-hauptnutzungsarten-kulturarten.html> (zuletzt aufgerufen am 21.12.2023)
- STURM, S., KIEFER, J., KOLLOTZEK, D., ROGG, J.-M.** (2010): Aktuelle Befunde der Metaboliten von Tolyfluanid und Chloridazon in den zur Trinkwasserversorgung genutzten Grundwasservorkommen Baden-Württembergs – gwf-Wasser Abwasser, **151**, S. 950- 959, Essen.
- THRASHER, J., MORGAN, P., BUSS, S.** (2004): Attenuation of mecoprop in the subsurface; Report number: NC/03/12; Environment Agency, Bristol, UK. [https://www.researchgate.net/publication/301518563\\_Attenuation\\_of\\_mecoprop\\_in\\_the\\_subsurface](https://www.researchgate.net/publication/301518563_Attenuation_of_mecoprop_in_the_subsurface) (zuletzt aufgerufen am 24.11.2023)
- TRINKWASSEREINZUGSGEBIETEVERORDNUNG (TRINKWEGV)** (2023): Verordnung über Einzugsgebiete von Entnahmestellen für die Trinkwassergewinnung (Trinkwassereinzugsgebieteverordnung - TrinkwEGV) vom 4. Dezember 2023 - GBl. Nr. 346, ausgegeben am 11. Dezember 2023.
- UMWELTBUNDESAMT (UBA)** (2008): Empfehlung des Umweltbundesamtes „Trinkwasserhygienische Bewertung stoffrechtlich „nicht relevanter“ Metaboliten von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln im Trinkwasser“ Bundesgesundheitsbl - Gesundheitsforsch - Gesundheitsschutz 2008 · 51:797–801, DOI 10.1007/s00103-008-0589-3. [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/377/dokumente/nicht\\_relevante\\_metaboliten.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/377/dokumente/nicht_relevante_metaboliten.pdf) (zuletzt aufgerufen am 19.12.2023)
- UMWELTBUNDESAMT (UBA)** (2020a): Trifluoressigsäure (TFA) – Gewässerschutz im Spannungsfeld von toxiologischem Leitwert, Trinkwasserhygiene und Eintragsminimierung - Erläuterungen zur Einordnung des neuen Trinkwasserleitwertes von 60 µg/L, Stand 20.10.2020. [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/362/dokumente/2020\\_10\\_20\\_uba\\_einordnung\\_tfa\\_leitwert.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/362/dokumente/2020_10_20_uba_einordnung_tfa_leitwert.pdf) (zuletzt aufgerufen am 18.09.2023).
- UMWELTBUNDESAMT (UBA)** (2020b): Ableitung eines gesundheitlichen Leitwertes für Trifluoressigsäure. [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/421/dokumente/ableitung\\_eines\\_gesundheitlichen\\_leitwertes\\_fuer\\_trifluoressigsaeure\\_fuer\\_uba-homepage.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/421/dokumente/ableitung_eines_gesundheitlichen_leitwertes_fuer_trifluoressigsaeure_fuer_uba-homepage.pdf) (zuletzt aufgerufen am 17.11.2023)
- UMWELTBUNDESAMT (UBA)** (2021a): Chemikalieneintrag in Gewässer vermindern – Trifluoressigsäure als persistente und mobile Substanz mit vielen Quellen. Quellen, Eintragspfade, Umweltkonzentrationen von TFA und regulatorische Ansätze. Hintergrundpapier des Umweltbundesamtes. <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/chemikalieneintrag-in-gewaesser-vermindern> (zuletzt aufgerufen am 16.11.2023)
- UMWELTBUNDESAMT (UBA)** (2021b): Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) für nicht relevante Metaboliten (nrM) von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln (PSM). Fortschreibungsstand November 2021. [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/5620/dokumente/gowpflanzenschutzmetabolite-20211109\\_0.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/5620/dokumente/gowpflanzenschutzmetabolite-20211109_0.pdf) (zuletzt aufgerufen am 16.11.2023)
- UMWELTBUNDESAMT (UBA)** (2023): Trifluoressigsäure (TFA): Grundlagen für eine effektive Minimierung schaffen - Räumliche Analyse der Eintragspfade in den Wasserkreislauf, Abschlussbericht, Dessau-

- Roßlau. [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/11850/publikationen/102\\_2023\\_texte\\_tfa.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/11850/publikationen/102_2023_texte_tfa.pdf) (zuletzt aufgerufen am 21.12.2023)
- UMWELTMINISTERKONFERENZ (UMK)** (2017): Ergebnisprotokoll zur 89. Umweltministerkonferenz am 17. November 2017 in Potsdam, Top 23, [https://www.umweltministerkonferenz.de/documents/89-umk-protokoll-final\\_1522236677.pdf](https://www.umweltministerkonferenz.de/documents/89-umk-protokoll-final_1522236677.pdf) (zuletzt aufgerufen am 20.09.2023).
- UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE (PPDB)** (2023): Pesticide Properties DataBase, zuletzt aktualisiert am 18.08.2023. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/88.htm#none> (zuletzt aufgerufen am 24.11.2023)
- WEBER, W. H., SEITZ, W., SCHULZ, W., WAGENER, H.-A.** (2007): Nachweis der Metaboliten Desphenylchloridazon und Methyl-desphenylchloridazon in Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser – Vom Wasser, **105**, S. 7-14, Weinheim.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO)** (2022): Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda. ASB2022-12817. <https://www.who.int/publications/i/item/9789240045064> (zuletzt aufgerufen 21.12.2023)
- ZWERGER, P.** (2017): Handlungsempfehlung der Bund-Länder-Expertengruppe zur Anwendung von Glyphosat im Ackerbau und in der Grünlandbewirtschaftung – Berichte aus dem Julius-Kühn-Institut, **187**, 11 S., Braunschweig. <https://ojs.openagrar.de/index.php/BerichteJKI/article/view/7667/7086> (zuletzt aufgerufen am 15.12.2023)

## Anhänge

### Anhang A: Übersicht der nicht relevanten Metaboliten (nrM)

Wirkstoff (Wirkungsbereich)	Metabolit Bezeichnung (Bezeichnung wie im Bericht verwendet)	Metabolit Bezeichnung (Synonyme)	Metabolit Bezeichnung (Chemische Bezeichnung)	CAS-Nr.	LAWA-Nr. (NRW-Schlüssel- liste)	Relevanz <sup>1)</sup>	GOW <sup>2)</sup>	Anzahl Bundes- länder mit Messdaten
Ametoctradin (Fungizid)	Ametoctradin-Metabolit M650 F04	M650F04	7-amino-5-ethyl[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine-6-carboxylic acid	865318-97-4	-	nrM	Kein GOW	0
Azoxystrobin (Fungizid)	Azoxystrobin-Carbonsäure (R234886, ICIA5504/021)	Azoxystrobin-Carbonsäure (R 234886, ICIA5504/021, CyPM)	(E)-2-(2-(6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy)phenyl)-3-methoxyacrylic acid	1185255-09-7	4500	nrM	1,0	4
Benalaxyl-M (Fungizid)	Benalaxyl-M-Metabolit B-M1 (M1)	B-M1 (M1)	3-((2,6-dimethylphenyl(1-methoxy-1-oxopropan-2-yl)amino)-3-oxopropanoic acid	-	-	nrM <sup>3)</sup>	3,0	0
	Benalaxyl-M-Metabolit B-M2 (M2)	B-M2 (M2)	3-((1-carboxyethyl)(2,6-dimethylphenyl)amino)-3-oxopropanoic acid	108425-75-8	-	nrM <sup>3)</sup>	3,0	0
	Benalaxyl-M-Metabolit B-F4 (F4)	B-F4 (F4)	methylN-(formyl)-N-(2,6-xylyl)-DL-alaninate	-	-	nrM <sup>3)</sup>	Kein GOW	0
	Benalaxyl-M-Metabolit B-F8 (F8)	B-F8 (F8)	2-((carboxyacetyl)[(2RS)-1-methoxy-1-oxo-2-propanyl]amino)-3-methylbenzoic acid	-	-	nrM <sup>3)</sup>	Kein GOW	0
	Benalaxyl-M-Metabolit BM-M7 (M7)	BM-M7 (M7)	methyl N-(malonyl)-N-(2,6-xylyl)-D-alaninate	-	-	nrM <sup>3)</sup>	Kein GOW	0
	Benalaxyl-M-Metabolit BM-M3 (M3)	BM-M3 (M3)	N-(malonyl)-N-(2,6-xylyl)-D-alanine	-	-	nrM <sup>3)</sup>	Kein GOW	0
Bixafen, Fluxapyroxad, Isopyrazam <sup>4)</sup> , Sedaxane (Fungizid)	Bixafen-Metabolit M44 / M700F002	M44 (M700F002, des-methyl pyrazole acid (DMPac), BYF00587-pyrazole-4-carboxylic acid, AE1954999, CSCD465008)	3-(difluoromethyl)-1H-pyrazole-4-carboxylic acid	151734-02-0	4545	xM <sup>5)</sup>	3,0	1
Captan (Fungizid)	Captan-Metabolit Tetrahydrophthalimide (THPI)	Tetrahydrophthalimide (THPI)	cis/trans 6-carbamoyl-2-3-cyclohexene-1-carboxylic acid	85-40-5	4546	nrM	Kein GOW	0
Carfentrazone-ethyl (Herbizid)	Carfentrazone-ethyl-Metabolit M2	M2 (F8426-a-sulfodeschloropropionic acid)	(2RS)-3-{2-Chloro-5-[4-(difluoromethyl)-3-methyl-5-oxo-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-1-yl]-4-fluorophenyl}-2-sulfoopropanoic acid	-	-	xM <sup>6)</sup>	Kein GOW	0
	Carfentrazone-ethyl-Metabolit M3	M3 (Methyl triazole-F8426)	4-(Difluoromethyl)-5-methyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one	-	-	xM <sup>6)</sup>	Kein GOW	0
	Carfentrazone-ethyl-Metabolit F8426-Benzolsäure (BA, BAc)	F8426-Benzolsäure (BA, BAc)	2-chloro-5-[4-(difluoromethyl)-3-methyl-5-oxo-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-1-yl]-4-fluorobenzoic acid	-	4549	xM <sup>6)</sup>	Kein GOW	0

<b>Wirkstoff</b> ( <i>Wirkungsbereich</i> )	<b>Metabolit Bezeichnung</b> (Bezeichnung wie im Bericht verwendet)	<b>Metabolit Bezeichnung</b> (Synonyme)	<b>Metabolit Bezeichnung</b> (Chemische Bezeichnung)	<b>CAS-Nr.</b>	<b>LAWA-Nr.</b> (NRW-Schlüssel- liste)	<b>Rele- vanz <sup>1)</sup></b>	<b>GOW <sup>2)</sup></b>	<b>Anzahl Bundeslän- der mit Messdaten</b>
Chloridazon <sup>4)</sup> ( <i>Herbizid</i> )	Desphenyl-Chloridazon (Me- tabolit B)	Desphenyl-Chloridazon (B)	5-amino-4-chloro-3(2H)-pyridazinone	6339-19-1	4014	nrM	3,0	15
	Methyl-desphenyl-Chlorida- zation (Metabolit B1)	Methyl-desphenyl-Chloridazon (B1)	5-amino-4-chloro-2-methyl-3(2H)-pyridazi- none	17254-80-7	4015	nrM	3,0	16
Chlorthalonil <sup>4) 7)</sup> ( <i>Fungizid</i> )	Chlorthalonil-Sulfonsäure (R 417888 / M12)	Chlorthalonil-Sulfonsäure (R 417888/Vis-01, M12)	2-carbamoyl-3,5,6-trichloro-4-cyanobenzene- 1-sulfonic acid	1418095-02-9	4070	xM <sup>7)</sup>	3,0	10
	Chlorthalonil-Metabolit R419492 (M8)	R419492 (M8)	4-carbamoyl-2,5-dichloro-6-cyanobenzene- 1,3-disulfonic acid	-	4501	xM <sup>7)</sup>	3,0	1
	Chlorthalonil-Metabolit R471811 (M4)	R471811 (M4)	Sodium 2,4-dicarbamoyl-3,5,6-trichloroben- zene-1-sulfonate	-	-	xM <sup>7)</sup>	3,0	3
	Chlorthalonil-Metabolit R418503 (M13)	M13 (R418503, R8, CSCA654600, SYN548708)	2,5-dichloro-4,6-dicyanobenzene-1,3-disulfo- nic acid	-	-	xM <sup>7)</sup>	3,0	0
	Chlorthalonil-Metabolit R611965 (M5)	M5 (R611965)	3-carbamoyl-2,4,5-trichlorobenzoic acid	142733-37-7	4238	xM <sup>7)</sup>	3,0	4
	Chlorthalonil-Metabolit M7	M7	unknown	-	-	xM <sup>7)</sup>	3,0	0
	Chlorthalonil-Metabolit R613636 (M14)	M14 (R613636, SDS 47525, SDS 19221, R2, CSCC548417)	2,3,4,6-tetrachloro-5-cyanobenzamide	61073-19-6	-	xM <sup>7)</sup>	Kein GOW	0
	Chlorthalonil-Metabolit R611968 (M9)	M9 (R5, R611968; SDS47525)	2,4,5-trichloro-3-cyano-6-hydroxybenzamide	-	-	xM <sup>7)</sup>	Kein GOW	0
	Chlorthalonil-Metabolit M10 (MW280)	M10 (MW280)	unknown	-	-	xM <sup>7)</sup>	Kein GOW	0
	Chlorthalonil-Metabolit M11 (VIS-01-Isomer)	M11 (VIS-01-Isomer, SYN548581, SYN548764, CSDB870988)	4-carbamoyl-2,3,5-trichloro-6-cyanobenzene- 1-sulfonic acid	-	-	xM <sup>7)</sup>	Kein GOW	0
Chlorthalonil-Metabolit R419492+18 (M3)	M3 (R419492+18, SYN548008, SYN548738, CSCY735822)	4,6-dicarbamoyl-2,5-dichlorobenzene-1,3- disulfonic acid	-	-	xM <sup>7)</sup>	Kein GOW	0	
Chlorthalonil-Metabolit M2	M2	unknown	-	-	xM <sup>7)</sup>	Kein GOW	0	
Chlortoluron <sup>8)</sup> ( <i>Herbizid</i> )	Chlortoluron-Metabolit CGA151400	Chlortoluron-Benzoic acid (CTU-BA; CGA151400)	3-(3-chloro-4-carboxyphenyl)-1,1-dimethylu- rea	-	-	nrM	Kein GOW	0

<b>Wirkstoff</b> <i>(Wirkungsbereich)</i>	<b>Metabolit Bezeichnung</b> (Bezeichnung wie im Bericht verwendet)	<b>Metabolit Bezeichnung</b> (Synonyme)	<b>Metabolit Bezeichnung</b> (Chemische Bezeichnung)	<b>CAS-Nr.</b>	<b>LAWA-Nr.</b> <b>(NRW-Schlüssel-</b> <b>liste)</b>	<b>Relevanz</b> <sup>1)</sup>	<b>GOW</b> <sup>2)</sup>	<b>Anzahl Bundesländer mit Messdaten</b>
Clethodim <i>(Herbizid)</i>	Clethodim sulfone	Clethodim sulfone	2-((EZ)-1-((E)-3-chloroallyloxyimino)propyl)-5-[(2RS)-2-(ethylsulfonyl)propyl]-3-hydroxycyclohex-2-en-1-one	-	-	nrM	Kein GOW	0
Cyantranilprole <i>(Insektizid)</i>	Cyantranilprole-Metabolit IN-JSE76	IN-JSE76	4-(((3-bromo-1-(3-chloropyridin-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl)carbonyl)amino)-3-methyl-5-(methylcarbamoyl)benzoic acid	-	-	nrM	Kein GOW	0
Cyflufenamid <i>(Fungizid)</i>	Cyflufenamid-Metabolit 149-F6	149-F6	2,3-difluoro-6-(trifluoromethyl)benzamide	-	-	nrM	Kein GOW	0
Dichlobenil <sup>4)</sup> ; Fluopicolide <i>(Herbizid, Fungizid)</i>	2,6-Dichlorbenzamid	2,6-Dichlorbenzamid (2,6-D, BAM, M01, AE C653711)	2,6-dichlorobenzamide	2008-58-4	2339	nrM	3,0	14
Diflufenican <i>(Herbizid)</i>	Diflufenican-Metabolit AE B107137	AE B107137	2-[3-(trifluoromethyl)phenoxy]pyridine-3-carboxylic acid	36701-89-0	-	nrM	Kein GOW	2
Dimethachlor <i>(Herbizid)</i>	Dimethachlor-Carbonsäure (CGA 50266)	CGA 50266 (Dimethachlorsäure, Dimethachlor-CA)	N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(2-methoxyethyl)oxalamic acid	1086384-49-7	4075	nrM <sup>9)</sup>	3,0	14
	Dimethachlor-Sulfonsäure (CGA 354742)	CGA 354742 (Dimethachlor-Sulfonsäure)	[(2,6-dimethylphenyl)-(2-methoxyethyl)carbamoyl]methanesulfonic acid sodium salt	1231710-75-0	4490	nrM <sup>9)</sup>	3,0	15
	Dimethachlor-Metabolit SYN 528702	SYN 528702	3-{2-[(2,6-dimethylphenyl)-(2-hydroxyacetyl)amino]ethylsulfanyl}-2-hydroxypropionic acid	1228182-52-2		xM <sup>9)</sup>	1,0	0
	Dimethachlor-Metabolit CGA 373464	CGA 373464	[(2,6-dimethylphenyl)-(2-sulfoacetyl)amino]acetic acid sodium salt	1196157-87-5	4263	nrM <sup>9)</sup>	1,0	3
	Dimethachlor-Metabolit CGA 369873	CGA 369873	(2,6-dimethylphenylcarbamoyl)-methanesulfonic acid sodium salt	1418095-08-5	4264	nrM <sup>9)</sup>	1,0	12
	Dimethachlor-Metabolit SYN 530561	SYN 530561	2-[(2-hydroxyacetyl)-(2-methoxyethyl)amino]-3-methylbenzoic acid	1138220-18-4	4265	xM <sup>9)</sup>	1,0	2
	Dimethachlor-Metabolit CGA 102935	CGA 102935	N-carboxymethyl-N-(2,6-dimethylphenyl)oxalamic acid	3337-71-1		nrM <sup>9)</sup>	Kein GOW	1

Wirkstoff (Wirkungsbereich)	Metabolit Bezeichnung			CAS-Nr.	LAWA-Nr. (NRW-Schlüssel- liste)	Rele- vanz <sup>1)</sup>	GOW <sup>2)</sup>	Anzahl Bundeslän- der mit Messdaten
	(Bezeichnung wie im Bericht verwendet)	Metabolit Bezeichnung (Synonyme)	Metabolit Bezeichnung (Chemische Bezeichnung)					
Dimethenamid-P (Herbizid)	Dimethenamid-Carbonsäure (M23)	Dimethenamid-Carbonsäure (Dimethena- mid-OA, M23)	{{(2,4-dimethylthiophen-3-yl)}[(2S)-1-methoxy- propan-2-yl]amino}(oxo)acetic acid	-	4394	nrM	3,0	0
	Dimethenamid-Sulfonsäure (M27)	Dimethenamid-Sulfonsäure (Dimethena- mid-ESA, M656PH027, M27) <sup>10)</sup>	2-{{(2,4-dimethylthiophen-3-yl)}[(2S)-1- meth- oxypropan-2-yl]amino}-2-oxoethane-1- sul- fonic acid	205939-58-8	4395	nrM	3,0	12
	Dimethenamid-Metabolit M54	M656PH054 (M54)	N-(2,4-dimethylthiophen-3-yl)-N-(sulfoacetyl)- L-alanine	-	-	nrM	Kein GOW	2
	Dimethenamid-Metabolit M31	M31	(2-{{(2,4-dimethylthiophen-3-yl)}[(2S)-1-meth- oxypropan-2-yl]amino}-2-oxoethanesulfi- nyl)acetic acid	-	-	nrM	Kein GOW	1
	Dimethenamid-Metabolit M32	M32	[(2-{{(2,4-dimethylthiophen-3-yl)}[(2S)-1-meth- oxypropan-2-yl]amino}-2-oxoethyl)sulfa- nyl]acetic acid	-	-	nrM	Kein GOW	0
Dimoxystrobin <sup>4)</sup> (Fungizid)	Dimoxystrobin-Metabolit 505M08 / BF 505-7	505M08 (BF 505-7)	[E-O-(2-hydroxycarbonyl-5-methyl)phenoxy- methyl]-2-methoxyimino-N-methylphenyl ace- tamide	-	4503	xM <sup>11)</sup>	Kein GOW	1
	Dimoxystrobin-Metabolit 505M09 / BF 505-8	505M09 (BF 505-8 (Isomer von 505M08))	[E-O-(5-hydroxycarbonyl-2-methyl)phenoxy- methyl]-2-methoxyimino-N-methylphenyl ace- tamide	1418095-11-0	4504	xM <sup>11)</sup>	Kein GOW	1
Flazasulfuron (Herbizid)	Flazasulfuron-Metabolit DTPU	DTPU	1-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-[3-(trifluo- romethyl)pyridin-2-yl]urea	-	-	nrM	Kein GOW	0
	Flazasulfuron-Metabolit DTPP	DTPP	4,6-Dimethoxy-N-[3-(trifluoromethyl)pyridin- 2-yl]pyrimidin-2-amine	-	-	nrM	Kein GOW	0
	Flazasulfuron-Metabolit TPSA	TPSA	3-(Trifluoromethyl)pyridine-2-sulfonamide	-	-	nrM	Kein GOW	1
Flufenacet (Herbizid)	Flufenacet-Sulfonsäure (M2, AE 0841914)	Flufenacet-Sulfonsäure (AE 0841914, M2)	2-(4-fluoro-N-propan-2-ylanilino)-2-ox- oethanesulfonic acid	201668-32-8	4158	nrM	1,0	11
Flurtamone <sup>4)</sup> (Herbizid)	Flurtamone-Metabolit TFMBA	TFMBA (Trifluormethylbenzoesäure, M04, RE 54488)	3-(trifluoromethyl)benzoic acid	-	-	nrM <sup>12)</sup>	Kein GOW	0

<b>Wirkstoff</b> ( <i>Wirkungsbereich</i> )	<b>Metabolit Bezeichnung</b> (Bezeichnung wie im Bericht verwendet)	<b>Metabolit Bezeichnung</b> (Synonyme)	<b>Metabolit Bezeichnung</b> (Chemische Bezeichnung)	<b>CAS-Nr.</b>	<b>LAWA-Nr.</b> (NRW-Schlüssel- liste)	<b>Rele- vanz</b> <sup>1)</sup>	<b>GOW</b> <sup>2)</sup>	<b>Anzahl Bundeslän- der mit Messdaten</b>
Flurtamone <sup>4)</sup> , Flufen- acet + Wirkstoffe mit CF <sub>3</sub> -Gruppe <sup>13)</sup> ( <i>Herbizid</i> )	Trifluoressigsäure (TFA)	Trifluoracetat (TFA, Trifluoressigsäure) <sup>14)</sup>	2,2,2-trifluoroethanoic acid	76-05-1	4241	nrM <sup>15)</sup>	60 <sup>16)</sup>	14
Glyphosat ( <i>Herbizid</i> )	AMPA (Aminomethylphos- phonsäure)	AMPA	aminomethylphosphonic acid	1066-51-9	2138	nrM	Kein GOW	16
Metalaxyl(-M) ( <i>Fungizid, Insektizid, Akarizid</i> )	Metalaxyl-Carbonsäure (CGA 62826 / NOA 409045)	CGA 62826 <sup>17)</sup> (NOA 409045)	(RS)-2-((2,6-Dimethyl-phenyl)-(2-methoxy-ace- tyl)-amino)-propionic acid	87764-37-2 / 75596-99-5	4157	nrM	1,0	10
	Metalaxyl-Dicarbonsäure (CGA 108906)	CGA 108906 <sup>18)</sup>	2-(((RS)-1-Carboxy-ethyl)-(2-methoxy-acetyl)- amino)-3-methyl-benzoic acid	104390-56-9	4172	nrM	1,0	7
Metamitron ( <i>Herbizid</i> )	Desamino-Metamitron	Desamino-Metamitron	3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-one	36993-94-9	4479	nrM	Kein GOW	2
Metazachlor ( <i>Herbizid</i> )	Metazachlor-Säure (BH 479- 4)	Metazachlor-Säure (BH 479-4)	N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(1H-pyrazol-1-ylme- thyl)oxalamide	1231244-60-2	4071	nrM	3,0	16
	Metazachlor-Sulfonsäure (BH 479-8)	Metazachlor-Sulfonsäure (BH 479-8)	N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(1H-pyrazol-1-ylme- thyl)aminocarbonylmethylsulfonic acid	172960-62-2	4324	nrM	3,0	15
	Metazachlor-Metabolit BH 479-12	BH 479-12	N-[(2-hydroxycarbonyl-6-methyl)phenyl]-N- (1H-pyrazol-1-ylmethyl)oxalamide		4398	nrM	1,0	4
Nicosulfuron ( <i>Herbizid</i> )	Nicosulfuron-Metabolit ASDM	ASDM <sup>19)</sup>	1.1.1-N,N-dimethyl-2-sulfamoylpyridine-3-car- boxamide	112006-75-4	4505	nrM	Kein GOW	3
	Nicosulfuron-Metabolit AUSN	AUSN <sup>19)</sup>	2-[(carbamimidoylcarbamoyl)sulfamoyl]-N,N- dimethylpyridine-3-carboxamide	2307738-55-0	4506	nrM	Kein GOW	2
	Nicosulfuron-Metabolit UCSN	UCSN <sup>19)</sup>	2-((carbamoylcarbamoyl)sulfamoyl)-N,N-dime- thylpyridine-3-carboxamide	-	-	nrM	Kein GOW	0
	Nicosulfuron-Metabolit HMUD	HMUD	2-[[[4-hydroxy-6-methoxypyrimidin-2- yl)carbamoyl]sulfamoyl]-N,N-dimethylpyri- dine-3-carboxamide			nrM	Kein GOW	0
	Nicosulfuron-Metabolit ADMP	ADMP	4,6-dimethoxypyrimidin-2-amine			nrM	Kein GOW	0
	Nicosulfuron-Metabolit MU- 466	MU-466	N-methyl-2-sulfamoylpyridine-3-carboxamide			nrM	Kein GOW	0

<b>Wirkstoff</b> <i>(Wirkungsbereich)</i>	<b>Metabolit Bezeichnung</b> (Bezeichnung wie im Bericht verwendet)	<b>Metabolit Bezeichnung</b> (Synonyme)	<b>Metabolit Bezeichnung</b> (Chemische Bezeichnung)	<b>CAS-Nr.</b>	<b>LAWA-Nr.</b> (NRW-Schlüssel-liste)	<b>Relevanz</b> <sup>1)</sup>	<b>GOW</b> <sup>2)</sup>	<b>Anzahl Bundesländer mit Messdaten</b>
Oxathiapiprolin <i>(Fungizid)</i>	Oxathiapiprolin-Metabolit IN-E8S72	IN-E8S72	[3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol-5-yl]methanol	-	-	nrM	Kein GOW	0
Pethoxamid <i>(Herbizid)</i>	Pethoxamid-Metabolit Met 42	Met 42	2-[(2-ethoxyethyl)(2-methyl-1-phenylprop-1-en-1-yl)amino]-2-oxoethanesulfonic acid	1330267-35-0	4507	nrM <sup>20)</sup>	1,0	1
	Pethoxamid-Metabolit Met 101	Met 101	N-(2-ethoxyethyl)-N-[(1Z)-3-hydroxy-2-methyl-1-phenylprop-1-en-1-yl]-2-mercaptoacetamide	-	4548	nrM <sup>20)</sup>	Kein GOW	0
Picoxystrobin <sup>4)</sup> <i>(Fungizid)</i>	Picoxystrobin-Metabolit M3 (R403814)	M3 (IN-QDK50, IN-QFA75(tautomers), R403814)	6-(trifluoromethyl)pyridin-2(1H)-one; 6-(trifluoromethyl)pyridin-2-ol	-	-	rM <sup>21)</sup>	Kein GOW	0
	Picoxystrobin-Metabolit M8 (R408509)	M8 (IN-QDY63, R408509)	2-([6-(trifluoromethyl)pyridin-2-yl]oxy)methylbenzoic acid	-	-	rM <sup>21)</sup>	3,0	1
Propiconazol <sup>4)</sup> <i>(Fungizid)</i>	Propiconazol-Metabolit NOA436613	NOA436613	(2-S,4-R)-2-(2,4-dichlorophenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1,3-dioxolane-4-carboxylic acid	-	4550	xM <sup>22)</sup>	Kein GOW	2
Pyroxsulam <i>(Herbizid)</i>	Pyroxsulam-Sulfonsäure	Pyroxsulam-Sulfonsäure (PSA)	2-methoxy-4-(trifluoromethyl)pyridine-3-sulfonic acid	-	-	nrM	Kein GOW	0
Quinmerac <i>(Herbizid)</i>	Quinmerac-Säure (BH 518-2, BH2)	(BH2, BH 518-2)	7-chloroquinoline-3,8-dicarboxylic acid	90717-07-0	4239	nrM	1,0	4
	Quinmerac-Metabolit BH 518-5	BH5, BH 518-5	7-chloro-2-hydroxy-3-methylquinoline-8-carboxylic acid	-	4508	nrM	3,0	3
S-Metolachlor <sup>4)</sup> <i>(Herbizid)</i>	Metolachlor-Sulfonsäure (CGA 380168 / CGA 354743)	Metolachlor-Sulfonsäure (ESA, CGA 380168, CGA 354743)	2-[2-ethyl-N-(1-methoxypropan-2-yl)-6-methylanilino]-2-oxoethanesulfonic acid	171118-09-5	4333	xM <sup>23)</sup>	3,0	16
	Metolachlor-Carbonsäure (CGA 351916 / CGA 51202)	Metolachlor-Säure (OXA, CGA 51202, CGA 351916)	2-((2-ethyl-6-methylphenyl)(2-methoxy-1-methylethyl)amino)-2-oxoacetic acid	152019-73-3	4073	xM <sup>23)</sup>	3,0	16
	Metolachlor-Metabolit CGA 368208	CGA 368208	(2-Ethyl-6-methyl-phenylcarbamoyl)-methanesulfonic acid	1173021-76-5	4303	xM <sup>23)</sup>	1,0	8
	Metolachlor-Metabolit CGA 357704	CGA 357704	2-[(2-Ethyl-6-methyl-phenyl)-oxalyl-amino]-propionic acid	1217465-10-5	4304	xM <sup>23)</sup>	1,0	9
	Metolachlor-Metabolit CGA 50720	CGA 50720	N-(2-ethyl-6-methyl-phenyl)-oxalamic acid	152019-74-4	4306	xM <sup>23)</sup>	1,0	5

Wirkstoff (Wirkungsbereich)	Metabolit Bezeichnung (Bezeichnung wie im Bericht verwendet)	Metabolit Bezeichnung (Synonyme)	Metabolit Bezeichnung (Chemische Bezeichnung)	CAS-Nr.	LAWA-Nr. (NRW-Schlüssel- liste)	Rele- vanz <sup>1)</sup>	GOW <sup>2)</sup>	Anzahl Bundeslän- der mit Messdaten
	Metolachlor-Metabolit CGA 50267	CGA 50267	2-(2-ethyl-6-methyl-phenylamino)-propionic acid	82508-03-0	4305	xM <sup>23)</sup>	1,0	5
	Metolachlor-Metabolit CGA 37735	CGA 37735	N-(2-ethyl-6-methyl-phenyl)-2-hydroxyacetamide	97055-05-5	4325	xM <sup>23)</sup>	Kein GOW	5
	Metolachlor-Metabolit NOA413173	NOA413173	2-[[[(S)-1-Carboxyethyl](2-ethyl-6-methyl-phenyl)amino]-2-oxo-ethanesulfonic acid disodium salt	1418095-19-8	4307	xM <sup>23)</sup>	3,0	11
Sulcotrion (Herbizid)	Sulcotrion-Metabolit CMBA	CMBA	2-chloro-4-(methylsulfonyl)-benzoic acid	53250-83-2	4547	nrM	Kein GOW	1
Einige Sulfonylharnstoffe <sup>24)</sup> (Herbizid)	IN-A4098 (Metabolit von einigen Sulfonylharnstoffen)	IN-A4098 (N-demethyl triazine amine, AE F059411, CGA 150829, BCS-CN85650)	4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-amine	1668-54-8	-	rM <sup>25)</sup>	Kein GOW	0
	IN-00581 (Saccharin)	IN-00581 (CGA 27913, CGA 147087, Saccharin)	1,2-benzisothiazol-3(2H)-one,1,1-dioxide	81-07-2	4170	nrM <sup>26)</sup>	Kein GOW	5
Tembotrione (Herbizid)	Tembotrione-Metabolit M6 (AE 0456148)	M6 (AE 0456148)	2-Chloro-4-(methylsulfonyl)-3-[[2,2,2-trifluoroethoxy)methyl]benzoic acid	120100-77-8	-	nrM <sup>27)</sup>	Kein GOW	0
Terbuthylazin (Herbizid)	Terbuthylazin-Metabolit CGA 324007 (LM5)	CGA 324007 (LM5, GS16984, MT23)	6-(tert-butylamino)-1,3,5-triazine-2,4-diol	309923-18-0	4509	nrM <sup>28)</sup>	Kein GOW	4
	Terbuthylazin-Metabolit SYN 545666 (LM6)	SYN 545666 (LM6, SM6, CSCD648241)	4-(tert-butylamino)-6-hydroxy-1-methyl-1,3,5-triazin-2(1H)-one	-	4510	nrM <sup>28)</sup>	Kein GOW	4
	Terbuthylazin-Metabolit LM4	LM4 (SM4, CSAA404949, GS40436)	N-[4-(ethylamino)-6-hydroxy-1,3,5-triazin-2-yl]-2-methylalanine	-	-	nrM <sup>28)</sup>	Kein GOW	1
	Desethyl-hydroxy-Terbuthylazin (MT14)	MT14 (Desethyl-hydroxy-Terbuthylazine, Desethyl-2-hydroxy terbuthylazine, GS 28620)	4-Amino-6-(tert-butylamino)-1,3,5-triazin-2-ol	66753-06-8	4378	nrM <sup>28)</sup>	Kein GOW	5
	Hydroxy-Terbuthylazin (MT13)	Hydroxy-Terbuthylazin (MT13, 2-hydroxy-terbuthylazine, GS23158)	4-(tert-butylamino)-6-(ethylamino)-1,3,5-triazin-2-ol	66753-07-9	4375	nrM <sup>28)</sup>	Kein GOW	9
Thiacloprid <sup>4)</sup> (Insektizid)	Thiacloprid-Metabolit M34 / YRC 2894	M34 (YRC 2894, Sulfonsäureamid)	2-(1-((6-chloropyridin-3-yl)methyl)ureido)ethane-1-sulfonic acid	-	-	xM <sup>29)</sup>	Kein GOW	0
	Thiacloprid-Metabolit M46 / YRC 2894	M46 (Z5, YRC 2894, Thiadiazine)	4-((6-chloropyridin-3-yl)methyl)-1,2,4-thiadiazinan-3-one,1,1-dioxide	-	-	xM <sup>29)</sup>	Kein GOW	0

Wirkstoff (Wirkungsbereich)	Metabolit Bezeichnung (Bezeichnung wie im Bericht verwendet)	Metabolit Bezeichnung (Synonyme)	Metabolit Bezeichnung (Chemische Bezeichnung)	CAS-Nr.	LAWA-Nr. (NRW-Schlüssel- liste)	Rele- vanz <sup>1)</sup>	GOW <sup>2)</sup>	Anzahl Bundeslän- der mit Messdaten
Tolyfluamid <sup>4)</sup> (Fungizid)	N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	N,N-dimethylsulfamide	3984-14-3	4000	nrM <sup>30)</sup>	1,0	12
Trifloxystrobin (Fungizid)	Trifloxystrobin-Dicarbonsäure (NOA 413161)	Trifloxystrobin-Dicarbonsäure (NOA 413161)	(2Z)-[2-[(E)carboxy(methoxyimino)methyl]benzyl]oxyimino][3-(trifluoromethyl)phenyl]acetic acid	-	4511	nrM <sup>31)</sup>	1,0	2
	Trifloxystrobin-Metabolit NOA 413163	NOA 413163 (E,E-Isomer von NOA 413161)	bis Säure (E,E)-{2-[carboxy-(3-trifluormethylphenyl)- methyleneaminooxymethyl]-phenyl}-methoxy-lminoessig-säure	-	-	nrM <sup>31)</sup>	1,0	0
	Trifloxystrobin-Metabolit CGA 321113	CGA 321113 (M5)	(2E)-(methoxyimino)[2-2-[(E)-{1-[3-(trifluoromethyl)phenyl]ethylidene}amino]oxy]methyl]phenyl]acetic acid	252913-85-2	-	nrM <sup>31)</sup>	1,0	2
	Trifloxystrobin-Metabolit CGA 373466	CGA 373466	(2E)-(methoxyimino)[2-2-[(Z)-{1-[3-(trifluoromethyl)phenyl]ethylidene}amino]oxy]methyl]phenyl]acetic acid	-	-	nrM <sup>31)</sup>	Kein GOW	0
Tritosulfuron (Herbizid)	Tritosulfuron-Metabolit 635M01 (BH 635-4)	BH 635-4 (635M01)	1-(carbamoylamidino)-3-(2-trifluoromethylbenzenesulfonyl) urea	-	4512	nrM	1,0	6
	Tritosulfuron-Metabolit 635M02 (BH 635-2)	BH 635-2 (635M02, M635H002, TBSA)	2-trifluoromethyl-benzenesulfonamide	1869-24-5	-	nrM	Kein GOW	2
	Tritosulfuron-Metabolit 635M03 (BH 635-3)	BH 635-3 (635M03, M635H003)	1-amidino-3-(2-trifluoromethyl-benzenesulfonyl) urea	-	-	nrM	Kein GOW	2

<sup>1)</sup> rM – relevanter Metabolit; nrM – nicht relevanter Metabolit (nach SANCO/221/2000, rev. 11 final, 2021); xM – Metabolit, der von der EFSA bzw. ECHA auf Grundlage von Wirkstoffeigenschaften als relevant zwischenbewertet wurde und für den keine entlastenden Metaboliten spezifischen Daten vorliegen (siehe Erläuterungen in Kapitel 2.2).

<sup>2)</sup> Angabe in µg/l. Für rM gilt gemäß Trinkwasser- und Grundwasserverordnung ein einheitlicher Grenzwert/Schwellenwert von 0,1 µg/l. Für nrM vergibt das UBA Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) für die Bewertung von Trinkwasser. Wenn neue Daten hinzukommen, können vorhandene GOW angepasst werden. GOW für nrM, die bisher nicht in der Bewertungsliste verzeichnet sind, werden auf Anfrage von z.B. Wasserversorgern und den zuständigen Behörden abgeleitet, sofern die nrM in Konzentrationen über 0,1 µg/l im Trinkwasser gemessen werden (siehe UBA, 2021). Die hier gelisteten GOW geben den Stand von UBA (2021b) wider. Die als xM klassifizierten Metaboliten befinden sich in einem Zwischenstadium, weshalb kein eindeutiger Schwellenwert angegeben werden kann. Die zusätzlichen Informationen in den Fußnoten sollen bei der Einordnung der Risiken solcher Stoffe helfen.

<sup>3)</sup> Die Metaboliten wurden über den Wirkstoff Benalaxyl-M im Rahmen des erneuten Wirkstoffverfahrens von EFSA als relevant zwischenbewertet (EFSA, 2020a). Diese Zwischenbewertung wurde nicht über einen Antrag bei der ECHA bestätigt. Die Metaboliten sind folglich als nrM zu bewerten.

<sup>4)</sup> keine Genehmigung in der EU bzw. keine oder zeitnah auslaufende Zulassungen in von Produkten mit dem Wirkstoff in Deutschland. Der aktuelle Stand zu Wirkstoffgenehmigungen kann unter [https://food.ec.europa.eu/plants/pesticides/eu-pesticides-database\\_en](https://food.ec.europa.eu/plants/pesticides/eu-pesticides-database_en) eingesehen werden. Aktuell zugelassene Pflanzenschutzmittel sind unter [https://www.bvl.bund.de/DE/Arbeitsbereiche/04\\_Pflanzenschutzmittel/01\\_Aufgaben/02\\_ZulassungPSM/01\\_ZugelPSM/01\\_OnlineDatenbank/psm\\_onlineDB\\_node.html](https://www.bvl.bund.de/DE/Arbeitsbereiche/04_Pflanzenschutzmittel/01_Aufgaben/02_ZulassungPSM/01_ZugelPSM/01_OnlineDatenbank/psm_onlineDB_node.html) zu finden.

- 5) Da der Metabolit von verschiedenen Wirkstoffen gebildet wird, fällt die Relevanzbewertung unterschiedlich – jeweils in Abhängigkeit des Wirkstoffs – aus. So ist M44 über den Wirkstoff Isopyrazam im Rahmen des Wirkstoffverfahrens von EFSA als relevant zwischenbewertet (EFSA, 2012). Diese Zwischenbewertung wurde mit der Legaleinstufung des Wirkstoffs als Repr 1B durch die Europäische Chemikalienagentur ECHA bestätigt, weshalb der Metabolit weiterhin als potentiell relevant eingeordnet wird. Der Wirkstoff Isopyrazam ist inzwischen nicht mehr genehmigt, weshalb eine Entlastung der Metaboliten zu nrM in dem Wirkstoffverfahren nicht mehr stattfindet. Eine verlässliche toxikologische Bewertung kann ohnehin nur wirkstoffübergreifend vorgenommen werden, was bisher noch nicht abgeschlossen ist. Bis dahin verbleibt M44 ein xM.
- 6) Die Metaboliten wurden über der Wirkstoff Carfentrazone-ethyl im Rahmen des erneuten Wirkstoffverfahrens von EFSA als relevant zwischenbewertet (EFSA, 2016b). Inzwischen wurde eine offizielle Einstufung des Wirkstoffs als Carc 2 bei ECHA beantragt. Darüber wurde bisher nicht entschieden. Bis weitere Informationen vorliegen, verbleiben die Metaboliten xM.
- 7) Der Wirkstoff Chlorthalonil wurde von ECHA als Carc 2 klassifiziert. Auf dieser Grundlage sind seine Metaboliten zunächst als relevant zu bewerten. Da der Wirkstoff nicht wiedergenehmigt wurde, ist keine abschließende Information zum Relevanzstatus der Metaboliten zu erwarten. Bis weitere Informationen vorliegen, verbleiben die Metaboliten xM. In der GOW-Liste des UBA werden die Metaboliten als nrM geführt (UBA, 2021). Obwohl der Wirkstoff nicht mehr angewendet wird, empfehlen wir weiterhin das Monitoring einiger Metaboliten von Chlorthalonil im Grundwasser. Denn sie sind sehr mobil und werden häufig in Konzentrationen deutlich über 0,1 µg/l gemessen (siehe Kapitel 6).
- 8) Chlortoluron befindet sich derzeit im erneuten Wirkstoffverfahren. Nach neuestem Stand sind hohe Einträge des Metaboliten ins Grundwasser zu erwarten. Bisher gibt es hierzu keine Daten aus dem Grundwassermonitoring.
- 9) Die Metaboliten wurden über den Wirkstoff Dimethachlor im Rahmen des erneuten Wirkstoffverfahrens als relevant zwischenbewertet (EFSA, 2008). Inzwischen wurde eine offizielle Einstufung des Wirkstoffs als Carc 2 bei ECHA beantragt. Darüber wurde bisher nicht entschieden. Einige Metaboliten wurden im Rahmen des Zulassungsverfahrens für Pflanzenschutzmittel einzeln geprüft und als nrM bewertet. Für die Metaboliten, die noch als xM bewertet werden, konnte eine solche Prüfung bisher nicht durchgeführt werden. Wegen der hohen Fundraten empfehlen wir mehrere der Metaboliten für das weitere Grundwassermonitoring (siehe Kapitel 6).
- 10) Da der Metabolit M27 von Dimethenamid-P häufiger gefunden wird als die Metaboliten M23 und M54, empfehlen wir ihn für das weitere Grundwassermonitoring (siehe Kapitel 6).
- 11) Der Wirkstoff Dimoxystrobin wurde von der ECHA als Carc 2 und Repr 2 eingestuft. Auf dieser Grundlage sind seine Metaboliten zunächst als relevant zu bewerten. Der Wirkstoff ist inzwischen nicht mehr genehmigt, weshalb eine Entlastung der Metaboliten zu nrM in dem Wirkstoffverfahren nicht mehr stattfindet. Bis weitere Informationen vorliegen, verbleiben die Metaboliten xM.
- 12) Der Metabolit wurde über den Wirkstoff Flurtamone im Rahmen des erneuten Wirkstoffverfahrens von EFSA als relevant zwischenbewertet (EFSA, 2017b). Diese Zwischenbewertung wurde nicht über einen Antrag bei der ECHA bestätigt. Der Metabolit ist folglich als nrM zu bewerten.
- 13) Wirkstoffe mit CF<sub>3</sub>-Gruppe, insbesondere Flufenacet und Flurtamone sowie möglicherweise weitere wie Diflufenican, Tembotrione, Tritosulfuron, Prosulfuron, Pyroxsulam, Fluazifop-P, Haloxyfop-R, Flonicamid, Lambda-Cyhalotrin, Tau-Fluvalinate, Indoxacarb, Picoxystrobin, Cyflufenamid, Fluopyram, Fluazinam, Flupyrsuluronmethyl (siehe UBA, 2021a).
- 14) TFA kann zusätzlich aus signifikanten Quellen außerhalb des Pflanzenschutzes eingetragen werden, z.B. Kälte- und Treibmittel, Industriechemikalien, Pharmazeutika, wobei der Wirkstoff Flufenacet eine der Hauptquellen für Grundwassereinträge darstellt (siehe UBA, 2021a). Wegen der hohen Fundraten und vielen Quellen empfehlen wir den Stoff für das weitere Grundwassermonitoring (siehe Kapitel 6).
- 15) TFA wurde über den Wirkstoff Flurtamone im Rahmen des erneuten Wirkstoffverfahrens von EFSA zunächst als relevant zwischenbewertet (EFSA, 2017b). Diese Bewertung wurde von der ECHA nicht übernommen, siehe Fußnote <sup>(12)</sup>. Für andere TFA-bildende Wirkstoffe ist eine analoge Wirkstoffbewertung nicht bekannt. Die umfassende Datenlage zu TFA rechtfertigt eine Einordnung als nrM (siehe UBA, 2021a).
- 16) Für Trifluoracetat (TFA) wurde ein Trinkwasserleitwert in Höhe von 60 µg/l festgelegt. Aus trinkwasserhygienischen Erwägungen und in Konsistenz mit dem Vorsorgemaßnahmenwert für Trinkwasser sowie dem Richtwert in der Pflanzenschutzmittelzulassung empfehlen wir die Einhaltung von 10 µg/l für TFA (UBA, 2020a und UBA, 2020b).
- 17) Metabolit CGA 62826 ist ein Racemat des Metaboliten NOA 409045 ((R,S)-2-((2,6-Dimethyl-phenyl)-(2-methoxy-acetyl)-amino)-propionic acid; CAS-Nr. 467430-42-8) des Wirkstoffs Metalaxyl(-M).
- 18) Metabolit CGA108906 ist ein Racemat des Metaboliten SYN546520 (2-(((R,S)- 1-Carboxy-ethyl)-(2-methoxy-acetyl)- amino]-3-methyl-benzoic acid), des Wirkstoffs Metalaxyl(-M).
- 19) Welcher Metabolit von Nicosulfuron am häufigsten in das Grundwasser eingetragen wird, kann mit lokalen naturräumlichen oder landwirtschaftlichen Bedingungen zusammenhängen, die auch innerhalb Deutschlands stark variieren können. Daher empfehlen wir alle drei Metaboliten für das weitere Grundwassermonitoring (siehe Kapitel 6).
- 20) Die Metaboliten wurden über den Wirkstoff Pethoxamid im Rahmen des erneuten Wirkstoffverfahrens von EFSA als relevant zwischenbewertet (EFSA, 2017c). Diese Zwischenbewertung wurde nicht über einen Antrag bei der ECHA bestätigt, weshalb die Metaboliten nach jetzigem Stand als nrM zu werten sind. In der GOW-Liste des UBA werden die Metaboliten als nrM geführt (UBA, 2021).
- 21) Die Metaboliten wurden über den Wirkstoff Picoxystrobin im Rahmen des erneuten Wirkstoffverfahrens von EFSA als relevant zwischenbewertet (EFSA, 2016c). Diese Zwischenbewertung wurde nicht über einen Antrag bei der ECHA bestätigt. Allerdings ist auch die Datenbasis zur Beurteilung der Genotoxizität für die Metaboliten zu gering. Weil der Wirkstoff nicht wiedergenehmigt wurde, ist die Bereitstellung zusätzlicher entlastender Daten zur Genotoxizität unwahrscheinlich. Aus Mangel an Daten sind die Metaboliten daher als rM zu bewerten. In der GOW-Liste des UBA wird der Metabolit M8 als nrM geführt, für M3 ist die Datenbasis nicht ausreichend, um einen GOW abzuleiten (UBA, 2021). Bei der Datenabfrage für diesen Bericht in 2022 wurden beide Metaboliten den nrM zugeordnet.
-

- <sup>22)</sup> Der Wirkstoff Propiconazol wurde von der ECHA als Repr 1B eingestuft. Auf dieser Grundlage sind seine Metaboliten zunächst als relevant zu bewerten. Da der Wirkstoff nicht wiedergenehmigt wurde, ist keine abschließende Information zum Relevanzstatus der Metaboliten zu erwarten. Bis weitere Informationen vorliegen, verbleiben die Metaboliten xM.
- <sup>23)</sup> Der Wirkstoff S-Metolachlor wurde von der ECHA als Carc 2 eingestuft. Auf dieser Grundlage sind seine Metaboliten zunächst als relevant zu bewerten. Da der Wirkstoff nicht wiedergenehmigt wurde, ist keine abschließende Information zum Relevanzstatus der Metaboliten zu erwarten. Bis weitere Informationen vorliegen, verbleiben die Metaboliten xM. In der GOW-Liste des UBA werden die Metaboliten als nrM geführt (UBA, 2021).
- <sup>24)</sup> Sulfonylharnstoffe sind eine Gruppe von Chemikalien, die u.a. als Herbizide eingesetzt werden. Die Vertreter dieser Gruppe haben teils ähnliche Strukturen, sodass sie dieselben Metaboliten bilden können, z.B. IN-A4098 <sup>(25)</sup> und IN-00581 <sup>(26)</sup>.
- <sup>25)</sup> IN-A4098 kann gemäß der EU-Wirkstoffprüfungen aus folgenden Sulfonylharnstoffen gebildet werden: Iodosulfuron, Prosulfuron, Thifensulfuron, Tribenuron, Metsulfuron. In den Wirkstoffprüfungen zu Thifensulfuron und Tribenuron wurde IN-A4098 als rM ausgewiesen, weil ein gentoxisches Potenzial nicht ausgeschlossen werden konnte. In den anderen Wirkstoffprüfungen wurde die Relevanzbewertung nicht abgeschlossen (EFSA, 2015; EFSA, 2015a; EFSA 2016; EFSA, 2017; EFSA, 2020). Die vorliegenden Daten aus den verschiedenen Verfahren führen zu unterschiedlichen Interpretationen. Nach Ansicht der EFSA ist ein gentoxisches Potenzial von IN-A4098 unwahrscheinlich, jedoch kann insgesamt derzeit nicht ausgeschlossen werden, dass IN-A4098 zu schädlichen Effekten in Organismen führt und ein rM ist (EFSA, 2020b). Bei der Datenabfrage für diesen Bericht in 2022 wurde dieser Metabolit den nrM zugeordnet.
- <sup>26)</sup> IN-00581 kann gemäß der EU-Wirkstoffprüfungen aus folgenden Sulfonylharnstoffen gebildet werden: Metsulfuron, Tribenuron und Propoxycarbazone. In allen entsprechenden Wirkstoffprüfungen wurde IN-00581 als nrM ausgewiesen (EFSA, 2015a; EFSA 2016a; EFSA, 2017).
- <sup>27)</sup> Der Wirkstoff Tembotrione wurde von der ECHA als Repr 2 eingestuft. Auf dieser Grundlage war sein Metabolit zunächst als relevant zu bewerten. Doch gibt es aus dem Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel starke Indizien, dass der Metabolit diese Eigenschaft des Wirkstoffs nicht aufweist, weshalb er als nrM bewertet wird.
- <sup>28)</sup> Die Metaboliten wurden über den Wirkstoff Terbutylazin im Rahmen des erneuten Wirkstoffverfahrens von EFSA als relevant zwischenbewertet (EFSA, 2017a). Diese Zwischenbewertung wurde nicht von der ECHA bestätigt. Die Metaboliten sind folglich als nrM zu bewerten. Wegen der hohen Fundraten empfehlen wir einige Metaboliten für das weitere Grundwassermonitoring (siehe Kapitel 6).
- <sup>29)</sup> Der Wirkstoff Thiacloprid wurde von ECHA als Carc 2 und Repr 1B eingestuft. Auf dieser Grundlage sind seine Metaboliten zunächst als relevant zu bewerten. Da der Wirkstoff nicht wiedergenehmigt wurde, ist keine abschließende Information zum Relevanzstatus der Metaboliten zu erwarten.
- <sup>30)</sup> Der Metabolit DMS ist als nrM zu bewerten. Untersuchungen haben allerdings ergeben, dass DMS bei der Trinkwasseraufbereitung zu toxischen Produkten umgewandelt werden kann (EVIRA, 2008; SCHMIDT UND BRAUCH, 2008).
- <sup>31)</sup> Die Metaboliten wurden über den Wirkstoff Trifloxystrobin im Rahmen des erneuten Wirkstoffverfahrens von EFSA als relevant zwischenbewertet (EFSA, 2017d). Diese Zwischenbewertung wurde nicht über einen Antrag bei der ECHA bestätigt, weshalb die Metaboliten nach jetzigem Stand als nrM zu werten sind. Auch in der GOW-Liste des UBA wird der Metabolit als nrM geführt (UBA, 2021).

---

#### Hinweise zum Anhang A:

Anhang A enthält alle Metaboliten, die bei der Datenabfrage und Auswertung für diesen Bericht den nicht relevanten Metaboliten zugeordnet wurden. Für die Zusammenstellung wurden die Handlungsanleitung zum letzten LAWA-PSM-Bericht (2019) sowie die Empfehlungsliste des UBA herangezogen. Die Auflistung ist somit eine Auswahl an Stoffen, die bereits aus dem Grundwassermonitoring bekannt sind und/oder ein hohes Eintragspotenzial in das Grundwasser haben. Sie ist somit nicht vollständig und enthält nicht alle bekannten und potenziell im Grundwasser vorkommenden Pflanzenschutzmittel-Metaboliten. Zudem sind in dieser Übersicht die Metaboliten Alachlorsäure und Alachlorsulfonsäure nicht berücksichtigt, da sie zum Zeitpunkt der Datenabfrage und Auswertung fälschlicherweise den relevanten Metaboliten zugeordnet wurden.

Die Tabelle enthält eine Reihe von Stoffen, die zurzeit als xM bewertet sind. Unter xM sind Metaboliten zu verstehen, die von der EFSA bzw. ECHA auf Grundlage von Wirkeigenschaften als relevant zwischenbewertet wurden und für die keine entlastenden Metaboliten spezifischen Daten vorliegen. Die Bewertung als xM ist in bestimmten toxikologischen Eigenschaften des Wirkstoffs begründet, die von der EFSA bewertet und im Zuge der Legaleinstufungen von der ECHA bestätigt oder nicht bestätigt werden (siehe Fußnoten zu den einzelnen xM-Stoffen und Kapitel 2.2). Der Stand des Legaleinstufungsverfahrens bei der ECHA lässt sich für alle Wirkstoffe hier recherchieren: <https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/cl-inventory-database>. Die Bewertung dieser Metaboliten ist als nicht abschließend zu betrachten, da für viele dieser Stoffe weitere Untersuchungen laufen oder

zukünftig durchgeführt werden könnten (siehe Kapitel 2.2). Aus diesem Grund werden die hier mit xM gekennzeichneten Stoffe bei der Datenauswertung wie nrM behandelt. Es ist sinnvoll, die als xM bezeichneten Stoffe künftig (weiterhin) im Monitoring zu berücksichtigen, da bestimmte Risiken für Mensch und Umwelt derzeit nicht ausgeschlossen werden können und die Metaboliten künftig als relevant bewertet werden könnten.

#### Zusätzliche Referenzen zum Anhang A:

EFSA (2008): EFSA Conclusion zu Dimethachlor: EFSA Journal 2008;169. <https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/rn-169>

EFSA (2012): EFSA Conclusion zu Isopyrazam: EFSA Journal 2012;10(3):2600: <https://www.efsa.europa.eu/de/efsajournal/pub/2600>

EFSA (2015): EFSA Conclusion zu Thifensulfuron-methyl: EFSA Journal 2015;13(7):4201. <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.2903/j.efsa.2015.4201>

EFSA (2015a): EFSA Conclusion zu Metsulfuron: EFSA Journal 2015;13(1):3936: <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.2903/j.efsa.2015.3936>

EFSA (2016): EFSA Conclusion zu Iodosulfuron: EFSA Journal 2016;14(4):4453: <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.2903/j.efsa.2016.4453>

EFSA (2016a): EFSA Conclusion zu Propoxycarbazone: EFSA Journal 2016;14(10):4612: <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.2903/j.efsa.2016.4612>

EFSA (2016b): EFSA Conclusion zu Carfentrazone-ethyl: EFSA Journal 2016;14(8):4569 <https://www.efsa.europa.eu/de/efsajournal/pub/4569>

EFSA (2016c): EFSA Conclusion zu Picoxystrobin: EFSA Journal 2016;14(6):4515. <https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/4515>

EFSA (2017): EFSA Conclusion zu Tribenuron: EFSA Journal 2017;15(7):4912: <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.2903/j.efsa.2017.4912>

EFSA (2017a): EFSA Conclusion zu Terbuthylazin: EFSA Journal 2017;15(6):4868: <https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/4868>

EFSA (2017b): EFSA Conclusion zu Flurtamone: EFSA Journal 2017;15(8):4976: <https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/4976>

EFSA (2017c): EFSA Conclusion zu Pethoxamid: EFSA Journal 2017;15(9):4981: <https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/4981>

EFSA (2017d): EFSA Conclusion zu Trifloxystrobin: EFSA Journal 2017;15(10):4989: <https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/4989>

EFSA (2018): EFSA Conclusion zu Chlorthalonil: EFSA Journal 2018;16(1):5126: <https://www.efsa.europa.eu/de/efsajournal/pub/5126>

EFSA (2020): EFSA Conclusion zu Prosulfuron: EFSA Journal 2020;18(7):6181: <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.2903/j.efsa.2020.6181>

EFSA (2020a) EFSA Conclusion zu Benalaxyl-M: EFSA Journal 2020;18(1). <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.2903/j.efsa.2020.5985>

EFSA (2020b): Scientific Opinion of the Scientific Panel on Plant Protection Products and their Residues (PPR Panel) on the genotoxic potential of triazine amine (metabolite common to several sulfonylurea active substances).

EFSA Journal 2020;18(3):6053: <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2020.6053>

**Anhang B: Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und relevante Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser – Länderübersicht und Gesamtergebnis für Deutschland für den Berichtszeitraum 2017 bis 2021 (Variante 2: höchster Einzelsubstanz-Messwert)**

**PSM-Wirkstoffe und relevante Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser (2017 bis 2021) <sup>1)</sup>**

**Variante 2: höchster Einzelsubstanz-Messwert**

	Anzahl der Messstellen					Anteil der Messstellen [%] <sup>2)</sup>			
	insgesamt	< BG	≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 bis ≤ 1,0 µg/l	> 1,0 µg/l	< BG	≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 bis ≤ 1,0 µg/l	> 1,0 µg/l
Baden-Württemberg	3.278	2.912	304	58	4	88,83 %	9,27 %	1,77 %	0,12 %
Bayern	2.631	1.820	623	180	8	69,18 %	23,68 %	6,84 %	0,30 %
Berlin	23	21	1	1	0	91,30 %	4,35 %	4,35 %	0,00 %
Brandenburg	862	720	101	32	9	83,53 %	11,72 %	3,71 %	1,04 %
Bremen	69	54	9	6	0	78,26 %	13,04 %	8,70 %	0,00 %
Hamburg	501	113	355	30	3	22,55 %	70,86 %	5,99 %	0,60 %
Hessen	2.350	2.012	261	72	5	85,62 %	11,11 %	3,06 %	0,21 %
Mecklenburg-Vorpommern	1.027	908	68	48	3	88,41 %	6,62 %	4,67 %	0,29 %
Niedersachsen	881	583	199	91	8	66,17 %	22,59 %	10,33 %	0,91 %
Nordrhein-Westfalen	2.055	1.657	269	113	16	80,63 %	13,09 %	5,50 %	0,78 %
Rheinland-Pfalz	354	224	105	23	2	63,28 %	29,66 %	6,50 %	0,56 %
Saarland	133	103	9	11	10	77,44 %	6,77 %	8,27 %	7,52 %
Sachsen	572	187	339	41	5	32,69 %	59,27 %	7,17 %	0,87 %
Sachsen-Anhalt	519	426	67	19	7	82,08 %	12,91 %	3,66 %	1,35 %
Schleswig-Holstein	693	447	173	68	5	64,50 %	24,96 %	9,81 %	0,72 %
Thüringen	232	66	160	5	1	28,45 %	68,97 %	2,16 %	0,43 %
Deutschland (Anzahl)	16.180	12.253	3.043	798	86	-	-	-	-
Deutschland (Anteil)	100 %	75,73 %	18,81 %	4,93 %	0,53 %	-	-	-	-

<sup>1)</sup> In dieser Übersicht sind die Metaboliten Alachlorsäure und Alachlorsulfonsäure berücksichtigt, da sie zum Zeitpunkt der Auswertung fälschlicherweise den relevanten Metaboliten zugeordnet wurden.

<sup>2)</sup> Durch die Rundung der Zahlenwerte ergibt die Aufsummierung nicht in allen Fällen 100 %.

**Anhang C:** Stoffbezogene Auswertung der nachgewiesenen Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und relevante Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands für den Berichtszeitraum 2017 bis 2021 fortlaufend von Tabelle 3.2 (Variante 1: letzter Einzelsubstanz-Messwert an der Messstelle, Auswertungsvariante 2 siehe Anhang D).

Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und Metaboliten, die während des Berichtszeitraumes Bestandteil zugelassener Pflanzenschutzmittel waren, sind **fett** gekennzeichnet. Bei den *kursiv* gedruckten Einzelsubstanzen handelt es sich um Metaboliten von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen.

<b>PSM-Wirkstoffe und relevante Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser mit Nachweisen oberhalb 0,1 µg/l (Zeitraum 2017 bis 2021)</b>						
PSM-Wirkstoff/Metabolit	Anzahl der untersuchenden Bundesländer	insgesamt	<b>Variante 1: letzter Messwert</b>			
			Anzahl der Messstellen			
			< BG	≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 bis ≤ 1,0 µg/l	> 1,0 µg/l
Lfd. Nr. 1 bis 25 siehe Tabelle 3.2						
<i>1,2-Dichlorethan</i>	4	1.284	1.277	0	7	0
<i>Metalaxyl/Metalaxyl-M</i> <sup>1)</sup>	11	9.104	9.073	25	6	0
<i>Dimethachlor</i>	14	6.105	6.090	9	6	0
<b>2,4-DP (Dichlorprop/Dichlorprop-P)</b> <sup>1)</sup>	16	10.873	10.862	6	4	1
<b>Fluroxypyr</b>	11	5.742	5.734	3	3	2
<b>Lenacil</b>	11	5.490	5.466	19	5	0
<i>Propazin</i>	14	12.377	12.322	50	5	0
<b>Chloridazon</b> <sup>2)</sup>	14	9.495	9.456	35	3	1
<i>Methabenzthiazuron</i>	12	5.066	5.057	5	3	1
<b>2,4-D (2,4-Dichlorphenoxyessigsäure)</b>	15	6.929	6.921	4	4	0
<i>Dimethenamid</i>	12	5.984	5.962	18	4	0
<b>Flufenacet</b>	11	5.964	5.951	9	4	0
<i>Oxadixyl</i>	9	2.447	2.427	16	4	0
<i>Desdimethyl-Diuron</i>	5	1.137	1.125	8	4	0
<b>Clothianidin</b> <sup>3)</sup>	10	4.392	4.364	24	4	0
<b>MCPA</b>	16	12.505	12.498	4	1	2
<i>2,4-DB (4-(2,4-Dichlorphenoxy)buttersäure)</i>	11	3.004	2.999	2	2	1
<b>Ethofumesat</b>	10	5.278	5.261	14	3	0
<b>Nicosulfuron</b>	11	6.757	6.737	18	1	1
<i>Prometryn</i>	13	5.919	5.901	16	2	0
<b>Dimethomorph</b>	8	3.008	3.002	4	2	0
<i>2-Hydroxyatrazin</i>	4	1.956	1.916	38	2	0
<b>Azoxystrobin</b>	9	4.197	4.179	16	2	0
<b>Pendimethalin</b>	12	6.599	6.588	9	2	0
<b>Clopyralid</b>	9	4.441	4.437	2	2	0
<i>Pentachlorphenol</i>	8	1.585	1.580	4	0	1
<i>Topramezon</i>	6	2.440	2.434	5	0	1
<i>Hexachlorbutadien</i>	5	1.271	1.270	0	0	1
<b>Metamitron</b>	13	6.507	6.499	7	1	0
<i>1,2,4-Trichlorbenzol</i>	3	658	657	0	1	0
<b>Imidacloprid</b> <sup>4)</sup>	13	5.667	5.648	18	1	0
<b>Propiconazol</b> <sup>5)</sup>	11	5.823	5.817	5	1	0
<b>Tebuconazol</b>	12	6.134	6.128	5	1	0
<b>Dicamba</b>	10	4.776	4.771	4	1	0
<b>Propyzamid</b>	10	4.537	4.532	4	1	0
<b>Metazachlor-Metabolit BH 479-11</b>	9	1.918	1.914	3	1	0
<b>Dimethenamid-P (S-Isomer)</b>	4	495	491	3	1	0
<i>Ametryn</i>	10	3.923	3.920	2	1	0
<b>Flufenacetsäure (M1)</b>	6	768	764	3	1	0
<b>Thiacloprid-Sulfonsäure (M30 / YRC 2894)</b> <sup>6)</sup>	2	384	380	3	1	0
<b>Fluopicolid</b>	5	2.727	2.724	2	1	0

PSM-Wirkstoff/Metabolit	Anzahl der untersuchenden Bundesländer	insgesamt	Variante 1: letzter Messwert			
			Anzahl der Messstellen			
			< BG	≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 bis ≤ 1,0 µg/l	> 1,0 µg/l
<i>Dimethylsulfanilid (DMSA)</i>	2	905	902	2	1	0
Amitrol	3	758	755	2	1	0
<b>Epoxiconazol</b> <sup>7)</sup>	11	6.021	6.019	1	1	0
<b>Prothioconazol</b>	8	3.030	3.028	1	1	0
loxynil	11	4.562	4.561	0	1	0
Sebuthylazin	12	3.623	3.622	0	1	0
<b>Penconazol</b>	8	3.584	3.583	0	1	0
<b>Cyprodinil</b>	6	1.972	1.971	0	1	0
<b>Foramsulfuron</b>	6	1.886	1.885	0	1	0
1,2,3-Trichlorbenzol	3	1.112	1.111	0	1	0
Chlorbenzol	3	677	676	0	1	0

<sup>1)</sup> Als Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln sind Metalaxyl-M und Dichlorprop-P genehmigt.

<sup>2)</sup> Die Zulassung für das letzte Chloridazon-haltige Pflanzenschutzmittel ist seit 31.12.2018 abgelaufen, die Aufbrauchfrist endete am 30.06.2020, also während des Berichtszeitraumes.

<sup>3)</sup> Die Zulassung für Pflanzenschutzmittel mit dem Wirkstoff Clothianidin wurde für Freilandanwendungen zum 18.09.2018 widerrufen, die Aufbrauchfrist endete am 19.12.2018, also während des Berichtszeitraumes.

<sup>4)</sup> Die Zulassung für Pflanzenschutzmittel mit dem Wirkstoff Imidacloprid wurde für Freilandanwendungen zum 18.09.2018 widerrufen, also während des Berichtszeitraumes. Die Aufbrauchfristen sind für die einzelnen Pflanzenschutzmittel unterschiedlich geregelt.

<sup>5)</sup> Die Zulassung für Pflanzenschutzmittel mit dem Wirkstoff Propiconazol wurde zum 19.06.2019 widerrufen, die Aufbrauchfrist endete am 19.03.2020, also während des Berichtszeitraumes.

<sup>6)</sup> Die Zulassung für Pflanzenschutzmittel mit dem Wirkstoff Thiacloprid wurden nicht erneuert, bestehende Zulassung für diesen Wirkstoff wurden zum 03.08.2020 widerrufen, die Aufbrauchfrist endete am 03.02.2021, also während des Berichtszeitraumes.

<sup>7)</sup> Die Zulassung für Pflanzenschutzmittel mit dem Wirkstoff Epoxiconazol wurde zum 30.04.2020 widerrufen, die Aufbrauchfrist endete am 30.10.2021, also während des Berichtszeitraumes.

**Anhang D:** Stoffbezogene Auswertung der nachgewiesenen Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und relevante Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands für den Berichtszeitraum 2017 bis 2021 (Variante 2: höchster Einzelsubstanz-Messwert an der Messstelle, Auswertungsvariante 1 siehe Tabelle 3.2 und Anhang C). Die Rangzuordnung erfolgte nach Anzahl der Messstellen mit Funden > 0,1 µg/l im Zeitraum 2017 bis 2021.

Pflanzenschutzmittelwirkstoffe, die während des Berichtszeitraumes Bestandteil zugelassener Pflanzenschutzmittel waren, sind **fett** gekennzeichnet. Bei den *kursiv* gedruckten Einzelsubstanzen handelt es sich um Metaboliten von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen. Dunkel eingefärbt sind Ergebnisse mit Daten aus ≥ 10 Bundesländern, hell eingefärbt sind die Ergebnisse mit Daten aus < 10 Bundesländern.

Rang 2017 Bis 2021	PSM-Wirkstoff/Metabolit	Anzahl der untersuchen- den Bundes- länder	Variante 2: höchster Messwert				
			insgesamt	Anzahl der Messstellen			
				< BG	≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 bis ≤ 1,0 µg/l	> 1,0 µg/l
1	<i>Desethylatrazin</i>	16	14.941	13.673	1.065	196	7
2	<b>Bentazon</b> <sup>1)</sup>	16	14.444	13.853	440	133	21
3	Atrazin	16	15.020	14.267	648	100	5
4	<i>Desethyl-desisopropylatrazin</i>	4	1.669	1.362	238	69	0
5	Bromacil	13	11.838	11.717	64	47	10
6	<b>1,2,4-Triazol</b> <sup>2)</sup>	6	724	539	129	55	1
7	Diuron	16	13.364	13.208	122	29	5
8	Simazin	16	14.964	14.640	291	31	2
9	Mecoprop/ <b>Mecoprop-P</b> <sup>3)</sup>	15	12.097	12.004	62	28	3
10	<b>Desethylterbuthylazin</b>	16	12.989	12.681	281	27	0
11	Ethidimuron	11	5.652	5.584	42	21	5
12	<i>Desisopropylatrazin</i>	16	14.606	14.142	440	22	2
13	<b>Glyphosat</b> <sup>4)</sup>	16	8.962	8.836	104	19	3
14	<b>Terbuthylazin</b> <sup>5)</sup>	15	14.898	14.747	130	18	3
15	Metolachlor/ <b>S-Metolachlor</b> <sup>3)</sup>	15	12.356	12.281	54	19	2
16	1,2-Dichlorpropan <sup>6)</sup>	8	1.357	1.242	95	17	3
17	<b>Metribuzin</b>	14	7.286	7.244	23	15	4
18	<b>Chlortoluron</b>	14	11.342	11.279	45	18	0
19	1,2-Dichlorethan	4	1.284	1.267	0	12	5
20	Hexazinon	14	10.955	10.888	51	16	0
21	<b>Metazachlor</b>	15	14.034	13.966	53	14	1
22	Isoproturon <sup>7)</sup>	16	13.461	13.382	67	8	4
23	<b>Dimethachlor</b>	14	6.105	6.081	12	12	0
24	<b>m-Tolylsäurediethylamid</b> <sup>8)</sup>	2	1.201	1.089	100	12	0
25	<b>2,4-DP (Dichlorprop/Dichlorprop-P)</b> <sup>3)</sup>	16	10.873	10.839	23	8	3
	<b>Quinmerac</b>	14	6.691	6.649	31	9	2
	<b>Metazachlor-Metabolit BH 479-9</b>	9	1.951	1.935	5	10	1
	Metaxyl/ <b>Metaxyl-M</b> <sup>3)</sup>	11	9.104	9.060	33	11	0
	<b>Nicosulfuron</b>	11	6.757	6.677	70	8	2
	Fenuron	10	4.101	4.056	36	9	0
	<b>Flufenacet</b>	11	5.964	5.939	17	8	0
	Propazin	14	12.377	12.295	74	8	0
	Oxadixyl	9	2.447	2.422	17	8	0
	<b>MCPA</b>	16	12.505	12.465	33	5	2
	Dimethenamid	12	5.984	5.944	33	6	1
	<b>Clopyralid</b>	9	4.441	4.423	11	7	0
	<b>Lenacil</b>	11	5.490	5.461	23	5	1
	<b>Ethofumesat</b>	10	5.278	5.247	25	5	1
	<b>Fluroxypyr</b>	11	5.742	5.729	8	3	2
	<b>Chloridazon</b> <sup>9)</sup>	14	9.495	9.444	47	3	1
	Methabenzthiazuron	12	5.066	5.054	8	3	1
	<b>2,4-D (2,4-Dichlorphenoxyessigsäure)</b>	15	6.929	6.914	11	4	0

PSM-Wirkstoff/Metabolit	Anzahl der untersuchen- den Bundes- länder	Variante 2: höchster Messwert				
		insgesamt	Anzahl der Messstellen			
			< BG	≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 bis ≤ 1,0 µg/l	> 1,0 µg/l
<b>Clothianidin</b> <sup>10)</sup>	10	4.392	4.345	43	4	0
<b>Propyzamid</b>	10	4.537	4.526	7	4	0
<b>Flurtamone</b> <sup>11)</sup>	12	6.292	6.283	5	4	0
<i>Desdimethyl-Diuron</i>	5	1.137	1.125	8	4	0
Ametryn	10	3.923	3.917	2	4	0
<b>Tebuconazol</b>	12	6.134	6.118	13	2	1
2,4-DB (4-(2,4-Dichlorphenoxy)buttersäure)	11	3.004	2.991	10	2	1
<b>Metamitron</b>	13	6.507	6.491	13	3	0
<b>Dimethomorph</b>	8	3.008	2.999	6	3	0
<b>Imidacloprid</b> <sup>12)</sup>	13	5.667	5.635	29	3	0
<b>Tritosulfuron</b>	9	3.145	3.125	17	3	0
<b>Epoxiconazol</b> <sup>13)</sup>	11	6.021	6.008	10	3	0
<b>Diflufenican</b>	13	6.681	6.670	8	3	0
Sebuthylazin	12	3.623	3.618	2	3	0
<b>Fenpropimorph</b> <sup>14)</sup>	12	6.005	5.971	32	1	1
<b>Propiconazol</b> <sup>15)</sup>	11	5.823	5.808	13	2	0
Prometryn	13	5.919	5.897	20	2	0
<b>Prothioconazol</b>	8	3.030	3.027	1	2	0
<i>2-Hydroxyatrazin</i>	4	1.956	1.898	56	2	0
<b>Dicamba</b>	10	4.776	4.766	8	2	0
<b>Azoxystrobin</b>	9	4.197	4.171	24	2	0
<b>Pendimethalin</b>	12	6.599	6.580	17	2	0
<b>Metazachlor-Metabolit BH 479-11</b>	9	1.918	1.914	2	2	0
<b>Florasulam</b>	6	3.040	3.038	1	0	1
Pentachlorphenol	8	1.585	1.580	4	0	1
Topramezon	6	2.440	2.434	5	0	1
Hexachlorbutadien	5	1.271	1.270	0	0	1
<b>Flufenacetsäure (M1)</b>	6	768	762	5	1	0
<b>Mesosulfuron-Methyl</b>	5	2.195	2.194	0	1	0
1,2,4-Trichlorbenzol	3	658	657	0	1	0
Dinoterb	4	963	950	12	1	0
Hydroxy-Simazin	3	869	858	10	1	0
<b>Dimethenamid-P (S-Isomer)</b>	4	495	486	8	1	0
Diphenylsulphon <sup>16)</sup>	1	887	884	2	1	0
Terbutryn	15	4.509	4.491	17	1	0
2,4-DDT	11	1.116	1.102	13	1	0
<b>Methiocarb</b> <sup>17)</sup>	6	2.749	2.736	12	1	0
4,4-DDT	10	905	896	8	1	0
<b>Amidosulfuron</b>	7	3.468	3.461	6	1	0
<b>Fluopicolid</b>	5	2.727	2.721	5	1	0
<i>Desethyl-hydroxy-Atrazin</i>	2	950	944	5	1	0
<b>Propamocarb</b>	5	2.820	2.815	4	1	0
a-Hexachlorcyclohexan	12	1.132	1.127	4	1	0
<b>Thiacloprid-Sulfonsäure (M30 / YRC 2894)</b> <sup>14)</sup>	2	384	379	4	1	0
<i>Dimethylsulfanilid (DMSA)</i>	2	905	901	3	1	0
Amitrol	3	758	755	2	1	0
Chlorbenzol	3	677	674	2	1	0
loxynil	11	4.562	4.560	1	1	0
<b>Metconazol</b>	9	4.121	4.119	1	1	0
<b>Bixafen</b>	5	1.639	1.637	1	1	0
Flusilazol	7	4.411	4.410	0	1	0
<b>Penconazol</b>	8	3.584	3.583	0	1	0

PSM-Wirkstoff/Metabolit	Anzahl der untersuchten Bundesländer	Anzahl der Messstellen insgesamt	Variante 2: höchster Messwert			
			Anzahl der Messstellen			
			< BG	≥ BG bis ≤ 0,1 µg/l	> 0,1 bis ≤ 1,0 µg/l	> 1,0 µg/l
<b>Kresoxim-methyl</b>	8	3.017	3.016	0	1	0
<b>Iodosulfuron-methyl</b>	4	2.085	2.084	0	1	0
<b>Cyprodinil</b>	6	1.972	1.971	0	1	0
<b>Foramsulfuron</b>	6	1.886	1.885	0	1	0
<b>Mefenpyr-diethyl</b> <sup>18)</sup>	5	1.470	1.469	0	1	0
1,2,3-Trichlorbenzol	3	1.112	1.111	0	1	0
1,3-Dichlorpropen, trans (E)	3	44	43	0	1	0

- <sup>1)</sup> Die Zulassung für das letzte Bentazon-haltige Pflanzenschutzmittel endete in Deutschland am 31.01.2018 mit einer Aufbrauchfrist bis zum 31.07.2019. Auf EU-Ebene wurde die Genehmigung für den Pflanzenschutzmittelwirkstoff Bentazon zum 01.06.2018 um 7 Jahre verlängert.
- <sup>2)</sup> 1,2,4-Triazol ist als Metabolit verschiedener fungizider Pflanzenschutzmittelwirkstoffe bekannt. Daneben gibt es zusätzliche signifikante Eintragsquellen, z.B. (früher) aus Düngemitteln, aus Holzschutzmitteln, aus Arzneimitteln und der industriellen Produktion.
- <sup>3)</sup> Als Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln sind Mecoprop-P, S-Metolachlor, Dichlorprop-P und Metalaxyl-M genehmigt.
- <sup>4)</sup> Die EU-Kommission hat im November 2023 die Genehmigung des Wirkstoffs Glyphosat in Pflanzenschutzmitteln bis zum 15.12.2033 verlängert.
- <sup>5)</sup> Seit Dezember 2021 gilt für zugelassene Terbuthylazin-haltige Pflanzenschutzmittel die Anwendungsbestimmung NG362: Innerhalb eines Dreijahreszeitraumes darf auf derselben Fläche nur eine Behandlung mit maximal 850 g Terbuthylazin pro Hektar durchgeführt werden.
- <sup>6)</sup> 1,2-Dichlorpropan kam im Stoffgemisch mit dem eigentlichen Pflanzenschutzmittelwirkstoff 1,3-Dichlorpropen (vollständiges Anwendungsverbot) zur Anwendung, wird aber von einigen Ländern ebenfalls als Pflanzenschutzmittel-Einzelsubstanz geführt.
- <sup>7)</sup> Die Genehmigung für Isoproturon ist seit 30.06.2016 abgelaufen, die Aufbrauchfrist endete am 30.09.2017, also während des Berichtszeitraumes.
- <sup>8)</sup> m-Tolylsäurediethylamid (auch DEET) hat insektenabweisenden Eigenschaften und wird heute noch häufig in Insektenschutzsprays eingesetzt.
- <sup>9)</sup> Die Zulassung für das letzte Chloridazon-haltige Pflanzenschutzmittel ist seit 31.12.2018 abgelaufen, die Aufbrauchfrist endete am 30.06.2020, also während des Berichtszeitraumes.
- <sup>10)</sup> Die Zulassung für Pflanzenschutzmittel mit dem Wirkstoff Clothianidin wurde für Freilandanwendungen zum 18.09.2018 widerrufen, die Aufbrauchfrist endete am 19.12.2018, also während des Berichtszeitraumes.
- <sup>11)</sup> Die Zulassung für Pflanzenschutzmittel mit dem Wirkstoff Flurtamone wurde zum 27.06.2019 widerrufen, die Aufbrauchfrist endete am 27.03.2020, also während des Berichtszeitraumes.
- <sup>12)</sup> Die Zulassung für Pflanzenschutzmittel mit dem Wirkstoff Imidacloprid wurde für Freilandanwendungen zum 18.09.2018 widerrufen, also während des Berichtszeitraumes. Die Aufbrauchfristen sind für die einzelnen Pflanzenschutzmittel unterschiedlich geregelt.
- <sup>13)</sup> Die Zulassung für Pflanzenschutzmittel mit dem Wirkstoff Epoxiconazol wurde zum 30.04.2020 widerrufen, die Aufbrauchfrist endete am 30.10.2021, also während des Berichtszeitraumes.
- <sup>14)</sup> Die Zulassung für Pflanzenschutzmittel mit dem Wirkstoff Fenpropimorph wurde zum 30.04.2019 widerrufen, die Aufbrauchfrist endete am 30.10.2020, also während des Berichtszeitraumes.
- <sup>15)</sup> Die Zulassung für Pflanzenschutzmittel mit dem Wirkstoff Propiconazol wurde zum 19.06.2019 widerrufen, die Aufbrauchfrist endete am 19.03.2020, also während des Berichtszeitraumes.
- <sup>16)</sup> Diphenylsulphon wird hauptsächlich in der Polymerindustrie als Additiv verwendet, gelegentlich wird die Verwendung in Pflanzenschutzmitteln beschrieben.
- <sup>17)</sup> Die Genehmigung für Methiocarb ist seit dem 03.10.2019 abgelaufen, die Aufbrauchfrist endete am 03.04.2020, also während des Berichtszeitraumes.
- <sup>18)</sup> Mefenpyr-diethyl wird als Herbizid-Safener verwendet und ist in derzeit zugelassenen Pflanzenschutzmitteln enthalten.

**Anhang E: Nicht relevante Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser – Länderübersicht und Gesamtergebnis für Deutschland für den Berichtszeitraum 2017 bis 2021 (Variante 2: höchster Einzelsubstanz-Messwert)**

**Nicht relevante Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser (2017 bis 2021) <sup>1) 2)</sup>**

**Variante 2: höchster Einzelsubstanz-Messwert**

	insgesamt	Anzahl der Messstellen					
		< 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
Baden-Württemberg	3.319	187	58	2.110	773	161	30
Bayern	1.223	500	120	352	171	73	7
Berlin	23	9	2	11	1	0	0
Brandenburg	875	260	73	372	104	55	11
Bremen	40	6	6	25	3	0	0
Hamburg	301	48	96	141	13	2	1
Hessen	709	305	75	186	91	48	4
Mecklenburg-Vorpommern	1.051	515	94	232	108	85	17
Niedersachsen	750	178	59	168	138	174	33
Nordrhein-Westfalen	1.727	419	180	533	350	222	22
Rheinland-Pfalz	315	68	37	137	47	22	4
Saarland	27	16	2	7	2	0	0
Sachsen	547	164	87	144	83	56	13
Sachsen-Anhalt	516	158	11	133	150	57	7
Schleswig-Holstein	699	179	105	213	91	83	28
Thüringen	231	56	106	52	15	2	0
Deutschland (Anzahl)	12.353	3.068	1.111	4.816	2.140	1.040	177
Deutschland (Anteil)	100 %	24,84 %	9,00 %	38,99 %	17,32 %	8,42 %	1,43 %

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

<sup>2)</sup> In dieser Übersicht sind die Metaboliten Alachlorsäure und Alachlorsulfonsäure nicht berücksichtigt, da sie zum Zeitpunkt der Auswertung fälschlicherweise den relevanten Metaboliten zugeordnet wurden.

**Anhang F: Stoffbezogene Auswertung für den Berichtszeitraum 2017 bis 2021 - Untersuchungsergebnisse zu 62 nicht relevanten Metaboliten (alphabetisch sortiert) im oberflächennahen Grundwasser in Deutschland (Variante 1: letzter Einzelsubstanz-Messwert an der Messstelle; Auswertungsvariante 2 siehe Anhang H)**

**Nachgewiesene nicht relevante Metaboliten von PSM-Wirkstoffen (2017 bis 2021)**

Nicht relevanter Metabolit	Anzahl der untersuchen- den Bundes- länder insgesamt		Variante 1: letzter Messwert					
			< BG	Anzahl der Messstellen				
				≥ 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 µg/l
2,6-Dichlorbenzamid	14	9.169	8.745	259	147	16	2	0
Alachlorsäure	2	589	580	6	3	0	0	0
Alachlorsulfonsäure	3	1.014	935	46	31	2	0	0
AMPA (Aminomethylphosphonsäure)	16	7.599	7.491	61	41	6	0	0
Azoxystrobin-Carbonsäure (R234886, ICIA5504/021)	4	902	900	2	0	0	0	0
Bixafen-Metabolit M44 / M700F002	1	8	8	0	0	0	0	0
Chlorthalonil-Metabolit R419492 (M8)	1	2	0	2	0	0	0	0
Chlorthalonil-Metabolit R471811 (M4)	3	74	44	2	19	9	0	0
Chlorthalonil-Metabolit R611965 (M5)	4	431	429	0	2	0	0	0
Chlorthalonil-Sulfonsäure (R417888 / M12)	10	3.335	2.768	375	173	17	1	1
Desamino-Metamitron	2	157	156	1	0	0	0	0
Desethyl-hydroxy-Terbuthylazin (MT14)	5	1.873	1.854	16	3	0	0	0
Desphenyl-Chloridazon (Metabolit B)	15	11.488	7.289	1.124	2.113	624	313	25
Diflufenican-Metabolit AE B107137	2	163	162	1	0	0	0	0
Dimethachlor-Carbonsäure (CGA 50266)	14	5.806	5.694	76	32	3	0	1
Dimethachlor-Metabolit CGA 102935	1	630	628	2	0	0	0	0
Dimethachlor-Metabolit CGA 369873	12	5.430	4.034	673	679	41	3	0
Dimethachlor-Metabolit CGA 373464	3	838	814	4	15	4	1	0
Dimethachlor-Metabolit SYN 530561	2	640	637	0	2	0	1	0
Dimethachlor-Sulfonsäure (CGA 354742)	15	8.302	7.652	378	237	23	12	0
Dimethenamid-Carbonsäure (M23)	4	625	601	19	5	0	0	0
Dimethenamid-Metabolit M31	1	298	298	0	0	0	0	0
Dimethenamid-Metabolit M54	2	146	146	0	0	0	0	0
Dimethenamid-Sulfonsäure (M27)	12	2.594	2.165	211	194	21	3	0
Dimoxystrobin-Metabolit 505M08 / BF 505-7	1	17	17	0	0	0	0	0
Dimoxystrobin-Metabolit 505M09 / BF 505-8	1	17	17	0	0	0	0	0
Flazasulfuron-Metabolit TPSA	1	140	140	0	0	0	0	0
Flufenacet-Sulfonsäure (M2, AE 0841914)	11	2.892	2.755	91	45	1	0	0
Hydroxy-Terbuthylazin (MT13)	9	2.431	2.396	33	2	0	0	0
IN-00581 (Saccharin) <sup>1)</sup>	5	1.878	1.811	59	7	0	1	0
Metalaxyl-Carbonsäure (CGA 62826 / NOA 409045)	10	3.235	3.118	63	49	3	1	1
Metalaxyl-Dicarbonsäure (CGA 108906)	7	1.875	1.723	91	56	4	1	0
Metazachlor-Metabolit BH 479-12	4	1.289	1.204	55	28	2	0	0
Metazachlor-Säure (BH 479-4)	16	7.745	6.223	647	743	90	40	2
Metazachlor-Sulfonsäure (BH 479-8)	15	9.190	6.463	909	1.328	332	138	20
Methyldesphenyl-Chloridazon (Metabolit B1)	16	11.195	8.547	1.163	1.280	185	19	0
Metolachlor-Carbonsäure (CGA 351916 / CGA 51202) <sup>2)</sup>	16	8.707	7.504	371	575	157	91	9
Metolachlor-Metabolit CGA 357704 <sup>2)</sup>	9	2.433	2.196	75	145	11	6	0
Metolachlor-Metabolit CGA 368208 <sup>2)</sup>	8	2.440	2.230	111	92	6	1	0
Metolachlor-Metabolit CGA 37735 <sup>2)</sup>	5	652	651	1	0	0	0	0
Metolachlor-Metabolit CGA 50267 <sup>2)</sup>	5	706	704	0	2	0	0	0
Metolachlor-Metabolit CGA 50720 <sup>2)</sup>	5	70	70	0	0	0	0	0
Metolachlor-Metabolit NOA 413173 <sup>2)</sup>	11	4.368	3.487	266	497	97	21	0
Metolachlor-Sulfonsäure (CGA 380168 / CGA 354743) <sup>2)</sup>	16	9.175	6.642	873	1.132	318	185	25
N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	12	8.886	6.776	1.104	844	120	37	5
Nicosulfuron-Metabolit ASDM	3	150	108	30	11	1	0	0
Nicosulfuron-Metabolit AUSN	2	149	100	35	14	0	0	0
Pethoxamid-Metabolit MET 42	1	135	134	1	0	0	0	0
Picoxystrobin-Metabolit M8 (R408509)	1	1	1	0	0	0	0	0
Propiconazol-Metabolit NOA436613	2	163	162	1	0	0	0	0
Quinmerac-Metabolit BH 518-5	3	17	17	0	0	0	0	0
Quinmerac-Säure (BH 518-2)	4	557	557	0	0	0	0	0
Sulcotrion-Metabolit CMBA	1	140	139	1	0	0	0	0

Nicht relevanter Metabolit	Anzahl der untersuchten Bundesländer	insgesamt	< BG	Variante 1: letzter Messwert				
				Anzahl der Messstellen				
				≥ 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 µg/l
Terbuthylazin-Metabolit CGA 324007 (LM5)	4	1.080	934	121	25	0	0	0
Terbuthylazin-Metabolit LM4	1	140	126	10	4	0	0	0
Terbuthylazin-Metabolit SYN 545666 (LM6)	4	1.081	887	111	83	0	0	0
Trifloxystrobin-Dicarbonsäure (NOA 413161)	2	24	24	0	0	0	0	0
Trifloxystrobin-Metabolit CGA 321113	2	2	2	0	0	0	0	0
Trifluoressigsäure (TFA)	14	6.386	1.509	87	3.154	1.278	327	31
Tritosulfuron-Metabolit 635M01 (BH 635-4)	6	425	420	4	1	0	0	0
Tritosulfuron-Metabolit 635M02 (BH 635-2)	2	103	103	0	0	0	0	0
Tritosulfuron-Metabolit 635M03 (BH 635-3)	2	224	221	2	1	0	0	0

- <sup>1)</sup> IN-00581 (Saccharin) kann aus Sulfonylharnstoffen gebildet werden. Sulfonylharnstoffe sind eine Gruppe von Chemikalien, die als Herbizide eingesetzt werden. Eine Abgrenzung zu den Messdaten der 5 Bundesländer ob es sich hier um einen PSM-Metaboliten oder Zuckerersatzstoff handelt, ist nicht möglich. Voraussichtlich ist jedoch von letzterem auszugehen, da Saccharin beim Monitoring eher als Abwassertracer eingebunden wird.
- <sup>2)</sup> Der Wirkstoff S-Metolachlor wurde von ECHA als Carc 2 eingestuft. Auf dieser Grundlage sind seine Metaboliten im Pflanzenschutzrecht als relevant zu bewerten (EFSA, 2023c). Da der Wirkstoff nicht wiedergebilligt wurde, werden keine neuen Studien durchgeführt, sodass keine abschließende Information zum Relevanzstatus der Metaboliten zu erwarten ist. In der GOW-Liste des UBA werden die Metaboliten als nicht relevante Metaboliten geführt und ein GOW festgelegt (UBA, 2021b). Analog dazu wurden bei den Auswertungen dieses Berichts die Stoffe als nicht relevante Metaboliten betrachtet. Jedoch werden die vergebenen GOW derzeit überprüft. Diese Prüfung konnte vor Redaktionsschluss nicht beendet werden.

**Anhang G:** Am häufigsten nachgewiesene nicht relevante Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser mit > 20 untersuchten Messstellen für den Zeitraum 2017 bis 2021 in Deutschland (Variante 2: höchster Einzelsubstanz-Messwert an der Messstelle). Die Reihenfolge ergibt sich aus der Anzahl der Messstellen  $\geq$  BG [%]. Dunkel eingefärbt sind Ergebnisse mit Daten aus zehn und mehr Bundesländern, hell eingefärbt sind die Ergebnisse mit Daten aus weniger als zehn Bundesländern. (Auswertungsvariante 1 siehe Tabelle 4.1)

### Nachgewiesene nicht relevante Metaboliten von PSM-Wirkstoffen (2017 bis 2021)

Nicht relevanter Metabolit	LW <sub>PSM</sub> / GOW [µg/l]	Anzahl der untersuchen- den Bundes- länder	Variante 2: höchster Messwert					
			insgesamt	$\geq$ BG	$\geq$ BG [%]	> 10 µg/l	> LW <sub>PSM</sub> / GOW	> LW <sub>PSM</sub> / GOW [%]
Trifluoressigsäure (TFA)	10 <sup>1)</sup>	14	6.386	4.978	77,95 %	54	54	0,85 %
Chlorthalonil-Metabolit R471811 (M4)	3	3	74	33	44,59 %	0	0	0,00 %
Desphenyl-Chloridazon (Metabolit B)	3	15	11.488	4.353	37,89 %	40	428	3,73 %
Nicosulfuron-Metabolit AUSN	3	2	149	50	33,56 %	0	0	0,00 %
Metazachlor-Sulfonsäure (BH 479-8)	3	15	9.190	3.010	32,75 %	35	212	2,31 %
Metolachlor-Sulfonsäure (CGA 380168 / CGA 354743) <sup>2)</sup>	3	16	9.175	2.720	29,65 %	44	292	3,18 %
Nicosulfuron-Metabolit ASDM	-	3	150	42	28,00 %	0	-	-
Dimethachlor-Metabolit CGA 369873	1	12	5.430	1.493	27,50 %	0	68	1,25 %
N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	1	12	8.886	2.391	26,91 %	6	196	2,21 %
Methyldesphenyl-Chloridazon (Metabolit B1)	3	16	11.195	2.789	24,91 %	0	25	0,22 %
Metazachlor-Säure (BH 479-4)	3	16	7.745	1.756	22,67 %	5	64	0,83 %
Metolachlor-Metabolit NOA 413173 <sup>2)</sup>	3	11	4.368	947	21,68 %	0	33	0,76 %
Chlorthalonil-Sulfonsäure (R417888 / M12)	3	10	3.335	681	20,42 %	1	9	0,27 %
Terbuthylazin-Metabolit SYN 545666 (LM6)	-	4	1.081	200	18,50 %	0	-	-
Dimethenamid-Sulfonsäure (M27)	3	12	2.594	468	18,04 %	0	5	0,19 %
Metolachlor-Carbonsäure (CGA 351916 / CGA 51202) <sup>2)</sup>	3	16	8.707	1.326	15,23 %	13	130	1,49 %
Terbuthylazin-Metabolit CGA 324007 (LM5)	-	4	1.080	149	13,80 %	0	-	-
Metolachlor-Metabolit CGA 357704 <sup>2)</sup>	1	9	2.433	252	10,36 %	0	28	1,15 %
Terbuthylazin-Metabolit LM4	-	1	140	14	10,00 %	0	-	-
Metolachlor-Metabolit CGA 368208 <sup>2)</sup>	1	8	2.440	240	9,84 %	0	11	0,45 %
Metalaxyl-Dicarbonsäure (CGA 108906)	1	7	1.875	183	9,76 %	0	8	0,43 %
Dimethachlor-Sulfonsäure (CGA 354742)	3	15	8.302	799	9,62 %	0	16	0,19 %
Alachlorsulfonsäure	3	3	1.014	92	9,07 %	0	0	0,00 %
Metazachlor-Metabolit BH 479-12	1	4	1.289	108	8,38 %	0	4	0,31 %
Flufenacet-Sulfonsäure (M2, AE 0841914)	1	11	2.892	166	5,74 %	0	3	0,10 %
2,6-Dichlorbenzamid	3	14	9.169	514	5,61 %	0	3	0,03 %
Dimethenamid-Carbonsäure (M23)	3	4	625	29	4,64 %	0	0	0,00 %
IN-00581 (Saccharin) <sup>3)</sup>	-	5	1.878	86	4,58 %	0	-	-
Metalaxyl-Carbonsäure (CGA 62826 / NOA 409045)	1	10	3.235	138	4,27 %	1	6	0,19 %
Dimethachlor-Metabolit CGA 373464	1	3	838	24	2,86 %	0	5	0,60 %
AMPA (Aminomethylphosphonsäure)	-	16	7.599	200	2,63 %	0	-	-
Hydroxy-Terbuthylazin (MT13)	-	9	2.431	62	2,55 %	0	-	-
Dimethachlor-Carbonsäure (CGA 50266)	3	14	5.806	148	2,55 %	1	1	0,02 %
Alachlorsäure	-	2	589	13	2,21 %	0	-	-
Tritosulfuron-Metabolit 635M03 (BH 635-3)	-	2	224	4	1,79 %	0	-	-
Desethyl-hydroxy-Terbuthylazin (MT14)	-	5	1.873	29	1,55 %	0	-	-
Tritosulfuron-Metabolit 635M01 (BH 635-4)	1	6	425	5	1,18 %	0	-	-

<sup>1)</sup> Für TFA wurde im Mai 2020 auf Basis einer verbesserten Datengrundlage vom UBA ein toxikologisch begründeter Leitwert (LW<sub>TW</sub>) von 60 µg/l im Trinkwasser abgeleitet. Dieser Leitwert dient nicht als Grundlage für die Zulassungsentscheidung und dem damit verbundenen Risikomanagement von PSM. Für nRM von PSM-Wirkstoffen, für die ein toxikologisches und ökotoxikologisches Risiko ausgeschlossen werden konnte, gilt hier weiterhin der pauschale LW<sub>PSM</sub> von 10 µg/l gemäß der nationalen Umsetzung der geltenden EU-Leitlinie (EU, 2021) für die Zulassung von PSM. Demnach gilt es zu verhindern, dass nach einer Anwendung von PSM nRM in Konzentrationen von 10 µg/l und höher in das Grundwasser eingetragen werden. (UBA, 2020a)

<sup>2)</sup> Der Wirkstoff S-Metolachlor wurde von ECHA als Carc 2 eingestuft. Auf dieser Grundlage sind seine Metaboliten im Pflanzenschutzrecht als relevant zu bewerten (EFSA, 2023c). Da der Wirkstoff nicht wiedergenehmigt wurde, werden keine neuen Studien durchgeführt, sodass keine abschließende Information zum Relevanzstatus der Metaboliten zu erwarten ist. In der GOW-Liste des UBA werden die Metaboliten als nicht relevante Metaboliten geführt und ein GOW festgelegt (UBA, 2021b). Analog dazu wurden bei den Auswertungen dieses Berichts die Stoffe als nicht relevante Metaboliten betrachtet. Jedoch werden die vergebenen GOW derzeit überprüft. Diese Prüfung konnte vor Redaktionsschluss nicht beendet werden.

<sup>3)</sup> IN-00581 (Saccharin) kann aus Sulfonylharnstoffen gebildet werden. Sulfonylharnstoffe sind eine Gruppe von Chemikalien, die als Herbizide eingesetzt werden. Eine Abgrenzung zu den Messdaten der 5 Bundesländer ob es sich hier um einen PSM-Metaboliten oder Zuckerersatzstoff handelt, ist nicht möglich. Voraussichtlich ist jedoch von letzterem auszugehen, da Saccharin beim Monitoring eher als Abwassertracer eingebunden wird.

**Anhang H: Stoffbezogene Auswertung für den Berichtszeitraum 2017 bis 2021 - Untersuchungsergebnisse zu 62 nicht relevanten Metaboliten (alphabetisch sortiert) im oberflächennahen Grundwasser in Deutschland (Variante 2: höchster Einzelsubstanz-Messwert an der Messstelle; Auswertungsvariante 1 siehe Anhang F)**

Nicht relevanter Metabolit	Anzahl der untersuchten Bundesländer insgesamt		Variante 2: höchster Messwert					
			Anzahl der Messstellen					
			< 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 µg/l
2,6-Dichlorbenzamid	14	9.169	8.655	298	195	18	3	0
Alachlorsäure	2	589	576	10	3	0	0	0
Alachlorsulfonsäure	3	1.014	922	55	35	2	0	0
AMPA (Aminomethylphosphonsäure)	16	7.599	7.399	135	59	4	2	0
Azoxystrobin-Carbonsäure (R234886, ICIA5504/021)	4	902	898	4	0	0	0	0
Bixafen-Metabolit M44 / M700F002	1	8	8	0	0	0	0	0
Chlorthalonil-Metabolit R419492 (M8)	1	2	0	2	0	0	0	0
Chlorthalonil-Metabolit R471811 (M4)	3	74	41	3	21	9	0	0
Chlorthalonil-Metabolit R611965 (M5)	4	431	429	0	2	0	0	0
Chlorthalonil-Sulfonsäure (R417888 / M12)	10	3.335	2.654	433	211	28	8	1
Desamino-Metamitron	2	157	156	1	0	0	0	0
Desethyl-hydroxy-Terbuthylazin (MT14)	5	1.873	1.844	23	6	0	0	0
Desphenyl-Chloridazon (Metabolit B)	15	11.488	7.135	1.092	2.153	680	388	40
Diflufenican-Metabolit AE B107137	2	163	162	1	0	0	0	0
Dimethachlor-Carbonsäure (CGA 50266)	14	5.806	5.658	101	38	8	0	1
Dimethachlor-Metabolit CGA 102935	1	630	628	2	0	0	0	0
Dimethachlor-Metabolit CGA 369873	12	5.430	3.937	623	802	60	8	0
Dimethachlor-Metabolit CGA 373464	3	838	814	4	15	4	1	0
Dimethachlor-Metabolit SYN 530561	2	640	637	0	2	0	1	0
Dimethachlor-Sulfonsäure (CGA 354742)	15	8.302	7.503	456	285	42	16	0
Dimethenamid-Carbonsäure (M23)	4	625	596	23	6	0	0	0
Dimethenamid-Metabolit M31	1	298	298	0	0	0	0	0
Dimethenamid-Metabolit M54	2	146	146	0	0	0	0	0
Dimethenamid-Sulfonsäure (M27)	12	2.594	2.126	218	215	30	5	0
Dimoxystrobin-Metabolit 505M08 / BF 505-7	1	17	17	0	0	0	0	0
Dimoxystrobin-Metabolit 505M09 / BF 505-8	1	17	17	0	0	0	0	0
Flazasulfuron-Metabolit TPSA	1	140	140	0	0	0	0	0
Flufenacet-Sulfonsäure (M2, AE 0841914)	11	2.892	2.726	100	63	2	1	0
Hydroxy-Terbuthylazin (MT13)	9	2.431	2.369	59	3	0	0	0
IN-00581 (Saccharin) <sup>1)</sup>	5	1.878	1.792	68	17	0	1	0
Metalaxyl-Carbonsäure (CGA 62826 / NOA 409045)	10	3.235	3.097	77	55	4	1	1
Metalaxyl-Dicarbonsäure (CGA 108906)	7	1.875	1.692	94	81	5	3	0
Metazachlor-Metabolit BH 479-12	4	1.289	1.181	63	41	4	0	0
Metazachlor-Säure (BH 479-4)	16	7.745	5.989	714	851	127	59	5
Metazachlor-Sulfonsäure (BH 479-8)	15	9.190	6.180	949	1.427	422	177	35
Methyldesphenyl-Chloridazon (Metabolit B1)	16	11.195	8.406	1.159	1.371	234	25	0
Metolachlor-Carbonsäure (CGA 351916 / CGA 51202) <sup>2)</sup>	16	8.707	7.381	389	609	198	117	13
Metolachlor-Metabolit CGA 357704 <sup>2)</sup>	9	2.433	2.181	82	142	20	8	0
Metolachlor-Metabolit CGA 368208 <sup>2)</sup>	8	2.440	2.200	125	104	10	1	0
Metolachlor-Metabolit CGA 37735 <sup>2)</sup>	5	652	651	1	0	0	0	0
Metolachlor-Metabolit CGA 50267 <sup>2)</sup>	5	706	704	0	2	0	0	0
Metolachlor-Metabolit CGA 50720 <sup>2)</sup>	5	70	70	0	0	0	0	0
Metolachlor-Metabolit NOA 413173 <sup>2)</sup>	11	4.368	3.421	278	512	124	33	0
Metolachlor-Sulfonsäure (CGA 380168 / CGA 354743) <sup>2)</sup>	16	9.175	6.455	922	1.158	348	248	44
N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	12	8.886	6.495	1.209	986	142	48	6
Nicosulfuron-Metabolit ASDM	3	150	108	29	12	1	0	0
Nicosulfuron-Metabolit AUSN	2	149	99	33	15	2	0	0
Pethoxamid-Metabolit MET 42	1	135	134	1	0	0	0	0
Picoxystrobin-Metabolit M8 (R408509)	1	1	1	0	0	0	0	0
Propiconazol-Metabolit NOA436613	2	163	162	1	0	0	0	0
Quinmerac-Metabolit BH 518-5	3	17	17	0	0	0	0	0
Quinmerac-Säure (BH 518-2)	4	557	556	0	1	0	0	0
Sulcotrion-Metabolit CMBA	1	140	139	1	0	0	0	0

Nicht relevanter Metabolit	Anzahl der untersuchten Bundesländer	Variante 2: höchster Messwert						
		insgesamt	< BG	Anzahl der Messstellen				
				≥ 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 µg/l
Terbuthylazin-Metabolit CGA 324007 (LM5)	4	1.080	931	117	31	1	0	0
Terbuthylazin-Metabolit LM4	1	140	126	10	4	0	0	0
Terbuthylazin-Metabolit SYN 545666 (LM6)	4	1.081	881	104	94	2	0	0
Trifloxystrobin-Dicarbonsäure (NOA 413161)	2	24	24	0	0	0	0	0
Trifloxystrobin-Metabolit CGA 321113	2	2	2	0	0	0	0	0
Trifluoressigsäure (TFA)	14	6.386	1.408	81	3.200	1.304	339	54
Tritosulfuron-Metabolit 635M01 (BH 635-4)	6	425	420	4	1	0	0	0
Tritosulfuron-Metabolit 635M02 (BH 635-2)	2	103	103	0	0	0	0	0
Tritosulfuron-Metabolit 635M03 (BH 635-3)	2	224	220	3	1	0	0	0

- <sup>1)</sup> IN-00581 (Saccharin) kann aus Sulfonylharnstoffen gebildet werden. Sulfonylharnstoffe sind eine Gruppe von Chemikalien, die als Herbizide eingesetzt werden. Eine Abgrenzung zu den Messdaten der 5 Bundesländer ob es sich hier um einen PSM-Metaboliten oder Zuckerersatzstoff handelt, ist nicht möglich. Voraussichtlich ist jedoch von letzterem auszugehen, da Saccharin beim Monitoring eher als Abwassertracer eingebunden wird.
- <sup>2)</sup> Der Wirkstoff S-Metolachlor wurde von ECHA als Carc 2 eingestuft. Auf dieser Grundlage sind seine Metaboliten im Pflanzenschutzrecht als relevant zu bewerten (EFSA, 2023c). Da der Wirkstoff nicht wiedergebilligt wurde, werden keine neuen Studien durchgeführt, sodass keine abschließende Information zum Relevanzstatus der Metaboliten zu erwarten ist. In der GOW-Liste des UBA werden die Metaboliten als nicht relevante Metaboliten geführt und ein GOW festgelegt (UBA, 2021b). Analog dazu wurden bei den Auswertungen dieses Berichts die Stoffe als nicht relevante Metaboliten betrachtet. Jedoch werden die vergebenen GOW derzeit überprüft. Diese Prüfung konnte vor Redaktionsschluss nicht beendet werden.

**Anhang I:** Vergleich der beiden Auswertungsvarianten anhand der Rangfolgen der am häufigsten nachgewiesenen nicht relevanten Metaboliten. Die Rangzuordnung ergibt sich aus der Anzahl der Messstellen  $\geq$  BG [%] im Zeitraum 2017 bis 2021. Dunkel eingefärbt sind Ergebnisse mit Daten aus zehn und mehr Bundesländern, hell eingefärbt sind die Ergebnisse mit Daten aus weniger als zehn Bundesländern

### Nachgewiesene nicht relevante Metaboliten von PSM-Wirkstoffen (2017 bis 2021)

Nicht relevanter Metabolit <sup>1)</sup>	Variante 1: letzter Messwert				Variante 2: höchster Messwert					
	Rang	Anzahl/Anteil [%] der Messstellen > 0,1 µg	Anzahl/Anteil [%] der Messstellen > 1,0 µg/l	Anzahl/Anteil [%] der Messstellen > 3,0 µg/l	Anzahl/Anteil [%] der Messstellen > 10,0 µg/l	Rang	Anzahl/Anteil [%] der Messstellen > 0,1 µg	Anzahl/Anteil [%] der Messstellen > 1,0 µg/l	Anzahl/Anteil [%] der Messstellen > 3,0 µg/l	Anzahl/Anteil [%] der Messstellen > 10 µg/l
	Trifluoressigsäure (TFA)	1	4.790 75,01 %	1.636 25,62 %	358 5,61 %	31 0,49 %	1	4.897 76,68 %	1.697 26,57 %	393 6,15 %
Chlorthalonil-Metabolit R471811 (M4) <sup>2)</sup>	2	28 37,84 %	9 12,16 %	0 0,00 %	0 0,00 %	2	30 40,54 %	9 12,16 %	0 0,00 %	0 0,00 %
Desphenyl-Chloridazon (Metabolit B) <sup>2)</sup>	3	3.075 26,77 %	962 8,37 %	338 2,94 %	25 0,22 %	3	3.261 28,39 %	1.108 9,64 %	428 3,73 %	40 0,35 %
Nicosulfuron-Metabolit AUSN	4	14 9,40 %	0 0,00 %	0 0,00 %	0 0,00 %	4	17 11,41 %	2 1,34 %	0 0,00 %	0 0,00 %
Metazachlor-Sulfonsäure (BH 479-8)	5	1.818 19,78 %	490 5,33 %	158 1,72 %	20 0,22 %	5	2.061 22,43 %	634 6,90 %	212 2,31 %	35 0,38 %
Nicosulfuron-Metabolit ASDM	6	12 8,00 %	1 0,67 %	0 0,00 %	0 0,00 %	7	13 8,67 %	1 0,67 %	0 0,00 %	0 0,00 %
Metolachlor-Sulfonsäure (CGA 380168 / CGA 354743) <sup>3)</sup>	7	1.660 18,09 %	528 5,75 %	210 2,29 %	25 0,27 %	6	1.798 19,60 %	640 6,98 %	292 3,18 %	44 0,48 %
Dimethachlor-Metabolit CGA 369873	8	723 13,31 %	44 0,81 %	3 0,06 %	0 0,00 %	8	870 16,02 %	68 1,25 %	8 0,15 %	0 0,00 %
N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	9	1.006 11,32 %	162 1,82 %	42 0,47 %	5 0,06 %	9	1.182 13,30 %	196 2,21 %	54 0,61 %	6 0,07 %
Methyl-desphenyl-Chloridazon (Metabolit B1) <sup>2)</sup>	10	1.484 13,26 %	204 1,82 %	19 0,17 %	0 0,00 %	10	1.630 15,56 %	259 2,31 %	25 0,22 %	0 0,00 %
Metolachlor-Metabolit NOA 413173 <sup>3)</sup>	11	615 14,08 %	118 2,70 %	21 0,48 %	0 0,00 %	12	669 15,32 %	157 3,59 %	33 0,76 %	0 0,00 %
Metazachlor-Säure (BH 479-4)	12	875 11,30 %	132 1,70 %	42 0,54 %	2 0,03 %	11	1.042 13,45 %	191 2,47 %	64 0,83 %	5 0,06 %
Terbuthylazin-Metabolit SYN 545666 (LM6)	13	83 7,68 %	0 0,00 %	0 0,00 %	0 0,00 %	14	96 8,88 %	2 0,19 %	0 0,00 %	0 0,00 %
Chlorthalonil-Sulfonsäure (R417888 / M12) <sup>2)</sup>	14	192 5,76 %	19 0,57 %	2 0,06 %	1 0,03 %	13	248 7,44 %	37 1,11 %	9 0,27 %	1 0,03 %
Dimethenamid-Sulfonsäure (M27)	15	218 8,40 %	24 0,93 %	3 0,12 %	0 0,00 %	15	250 9,64 %	35 1,35 %	5 0,19 %	0 0,00 %
Metolachlor-Carbonsäure (CGA 351916 / CGA 51202) <sup>3)</sup>	16	832 9,56 %	257 2,95 %	100 1,15 %	9 0,10 %	16	937 10,76 %	328 3,77 %	130 1,49 %	13 0,15 %
Terbuthylazin-Metabolit CGA 324007 (LM5)	17	25 2,31 %	0 0,00 %	0 0,00 %	0 0,00 %	17	32 2,96 %	1 0,09 %	0 0,00 %	0 0,00 %
Terbuthylazin-Metabolit LM4	18	4 2,86 %	0 0,00 %	0 0,00 %	0 0,00 %	19	4 2,86 %	0 0,00 %	0 0,00 %	0 0,00 %
Metolachlor-Metabolit CGA 357704 <sup>3)</sup>	19	162 6,66 %	17 0,70 %	6 0,25 %	0 0,00 %	18	170 6,99 %	28 1,15 %	8 0,33 %	0 0,00 %
Metolachlor-Metabolit CGA 368208 <sup>3)</sup>	20	99 4,06 %	7 0,29 %	1 0,04 %	0 0,00 %	20	115 4,71 %	11 0,45 %	1 0,04 %	0 0,00 %
Metaxyl-Dicarbonsäure (CGA 108906)	21	61 3,25 %	5 0,27 %	1 0,05 %	0 0,00 %	21	89 4,75 %	8 0,43 %	3 0,16 %	0 0,00 %
Dimethachlor-Sulfonsäure (CGA 354742)	22	272 3,28 %	35 0,42 %	12 0,14 %	0 0,00 %	22	343 4,13 %	58 0,70 %	16 0,19 %	0 0,00 %
Alachlorsulfonsäure	23	33 3,25 %	2 0,20 %	0 0,00 %	0 0,00 %	23	37 3,65 %	2 0,20 %	0 0,00 %	0 0,00 %
Metazachlor-Metabolit BH 479-12	24	30 2,33 %	2 0,16 %	0 0,00 %	0 0,00 %	24	45 3,49 %	4 0,31 %	0 0,00 %	0 0,00 %
Flufenacet-Sulfonsäure (M2, AE 0841914)	25	46 1,59 %	1 0,03 %	0 0,00 %	0 0,00 %	25	66 2,28 %	3 0,10 %	1 0,03 %	0 0,00 %
2,6-Dichlorbenzamid	26	165 1,80 %	18 0,20 %	2 0,02 %	0 0,00 %	26	216 2,36 %	21 0,23 %	3 0,03 %	0 0,00 %
Dimethenamid-Carbonsäure (M23)	27	5 0,80 %	0 0,00 %	0 0,00 %	0 0,00 %	27	6 0,96 %	0 0,00 %	0 0,00 %	0 0,00 %
Metaxyl-Carbonsäure (CGA 62826 / NOA 409045)	28	54 1,67 %	5 0,15 %	2 0,06 %	1 0,03 %	29	61 1,89 %	6 0,19 %	2 0,06 %	1 0,03 %
IN-00581 (Saccharin) <sup>4)</sup>	29	8 0,43 %	1 0,05 %	1 0,05 %	0 0,00 %	28	18 0,96 %	1 0,05 %	1 0,05 %	0 0,00 %
Dimethachlor-Metabolit CGA 373464	30	20 2,39 %	5 0,60 %	1 0,12 %	0 0,00 %	30	20 2,39 %	5 0,60 %	1 0,12 %	0 0,00 %

Nicht relevanter Metabolit <sup>1)</sup>	Variante 1: letzter Messwert								Variante 2: höchster Messwert									
	Rang	Anzahl / Anteil [%]		Anzahl / Anteil [%]		Anzahl / Anteil [%]		Anzahl / Anteil [%]		Rang	Anzahl / Anteil [%]		Anzahl / Anteil [%]		Anzahl / Anteil [%]		Anzahl / Anteil [%]	
		der Messstellen	> 0,1 µg	der Messstellen	> 1,0 µg/l	der Messstellen	> 3,0 µg/l	der Messstellen	> 10,0 µg/l		der Messstellen	> 0,1 µg	der Messstellen	> 1,0 µg/l	der Messstellen	> 3,0 µg/l	der Messstellen	> 10 µg/l
<b>Dimethachlor-Carbonsäure (CGA 50266)</b>	31	36	0,62 %	4	0,07 %	1	0,02 %	1	0,02 %	33	47	0,81 %	9	0,16 %	1	0,02 %	1	0,02 %
Alachlorsäure	32	3	0,51 %	0	0,00 %	0	0,00 %	0	0,00 %	34	3	0,51 %	0	0,00 %	0	0,00 %	0	0,00 %
<b>Hydroxy-Terbuthylazin (MT13)</b>	33	2	0,08 %	0	0,00 %	0	0,00 %	0	0,00 %	32	3	0,12 %	0	0,00 %	0	0,00 %	0	0,00 %
<b>AMPA (Aminomethylphosphonsäure)</b>	34	47	0,62 %	6	0,08 %	0	0,00 %	0	0,00 %	31	65	0,86 %	6	0,08 %	2	0,03 %	0	0,00 %
<b>Tritosulfuron-Metabolit 635M03 (BH 635-3)</b>	35	1	0,45 %	0	0,00 %	0	0,00 %	0	0,00 %	35	1	0,45 %	0	0,00 %	0	0,00 %	0	0,00 %
<b>Tritosulfuron-Metabolit 635M01 (BH 635-4)</b>	36	1	0,24 %	0	0,00 %	0	0,00 %	0	0,00 %	37	1	0,24 %	0	0,00 %	0	0,00 %	0	0,00 %
<b>Desethyl-hydroxy-Terbuthylazin (MT14)</b>	37	3	0,16 %	0	0,00 %	0	0,00 %	0	0,00 %	36	6	0,32 %	0	0,00 %	0	0,00 %	0	0,00 %

<sup>1)</sup> nrM, die aus Pflanzenschutzmittelwirkstoffen gebildet werden, die während des Berichtszeitraumes genehmigt waren, sind fett gekennzeichnet.

<sup>2)</sup> Die Genehmigung für Chloridazon und Chlorthalonil wurden im Berichtszeitraum nicht erneuert. Die Aufbrauchfrist in Deutschland endete für Chloridazon-haltige Produkte am 30.06.2020 (Zulassungsende Dez. 2018) und für Chlorthalonil-haltige Produkte am 20.05.2020 (Zulassungsende Okt. 2019). Deshalb sind sie fett und kursiv dargestellt.

<sup>3)</sup> Der Wirkstoff S-Metolachlor wurde von ECHA als Carc 2 eingestuft. Auf dieser Grundlage sind seine Metaboliten im Pflanzenschutzrecht als relevant zu bewerten (EFSA, 2023c). Da der Wirkstoff nicht wiedergenehmigt wurde, werden keine neuen Studien durchgeführt, sodass keine abschließende Information zum Relevanzstatus der Metaboliten zu erwarten ist. In der GOW-Liste des UBA werden die Metaboliten als nicht relevante Metaboliten geführt und ein GOW festgelegt (UBA, 2021b). Analog dazu wurden bei den Auswertungen dieses Berichts die Stoffe als nicht relevante Metaboliten betrachtet. Jedoch werden die vergebenen GOW derzeit überprüft. Diese Prüfung konnte vor Redaktionsschluss nicht beendet werden.

<sup>4)</sup> IN-00581 (Saccharin) kann aus Sulfonylharnstoffen gebildet werden. Sulfonylharnstoffe sind eine Gruppe von Chemikalien, die als Herbizide eingesetzt werden. Eine Abgrenzung zu den Messdaten der 5 Bundesländer ob es sich hier um einen PSM-Metaboliten oder Zuckersatzstoff handelt, ist nicht möglich. Voraussichtlich ist jedoch von letzterem auszugehen, da Saccharin beim Monitoring eher als Abwassertracer eingebunden wird.