

Befunde von Pflanzenschutzmitteln in Grund- und Oberflächenwässern und deren Eintragspfade

- Bedeutung für die Wasserwirtschaft und das Zulassungsverfahren -

**DVGW-Forschungsvorhaben
W 1/02/05**

Karlsruhe, Dezember 2006

**Befunde von Pflanzenschutzmitteln in
Grund- und Oberflächenwässern
und deren Eintragspfade**

**- Bedeutung für die Wasserwirtschaft und das
Zulassungsverfahren -**

bearbeitet von

Dipl.-Geoökol. Sebastian Sturm

Dipl.-Geol. Joachim Kiefer

Dipl.-Geoökol. Eugen Eichhorn

Karlsruhe, Dezember 2006

Inhaltsverzeichnis	Seite
Verzeichnis der Abbildungen im Anhang A	IV
Verzeichnis der Tabellen in Anhang B	IV
1 Einleitung	5
1.1 Anlass	5
1.2 Ziele und Arbeitsprogramm	6
2 Datenquellen	8
2.1 Wasserversorger.....	8
2.1.1 Umfrage bei DVGW-Mitgliedsunternehmen.....	8
2.1.2 Datenbanken der Wasserversorgungswirtschaft	9
2.2 Behörden.....	11
2.2.1 Gewässerüberwachung.....	11
2.2.2 Trinkwasser	12
3 Befundsituation von PSM in Gewässern	12
3.1 Übersicht zur Befundsituation (DVGW-Umfrage 2006).....	12
3.2 DVGW-Umfragen 1988 und 1994.....	16
3.3 Befundsituation Grundwasser.....	17
3.3.1 Ergebnisse der Umfrage 2006 unter den DVGW-Mitgliedsunternehmen.....	17
3.3.2 Grundwasserdatenbank Wasserversorgung Baden-Württemberg	20
3.3.3 Ergebnisse der behördlichen Überwachung	22
3.3.4 Fazit zur Befundsituation im Grundwasser	26
3.4 Befundsituation Oberflächenwasser	26
3.4.1 Ergebnisse der Umfrage 2006 unter den DVGW-Mitgliedsunternehmen.....	26
3.4.2 Ergebnisse der Datenbanken der Wasserversorger.....	28
3.4.3 Ergebnisse der behördlichen Überwachung	33
3.4.4 Fazit zur Befundsituation im Oberflächenwasser.....	35
3.5 Befundsituation Uferfiltration / künstliche Grundwasseranreicherung.....	35
3.6 Befundsituation Trinkwasser.....	36
4 Anwendungsbereiche, Eintragspfade, Stoffeigenschaften	38
4.1 Auswahl der näher betrachteten Wirkstoffe.....	38
4.2 Anwendungsbereiche	39
4.3 Absatz- und Aufwandmengen.....	41

4.4	Belastungsquellen und Eintragspfade	44
4.4.1	Belastungsquellen	44
4.4.2	Eintragspfade in Oberflächengewässer	44
4.4.3	Eintragspfade in das Grundwasser	46
4.4.4	Mutmaßliche Eintragspfade nach Meldungen der Wasserversorger	49
4.5	Physikalisch-chemische Stoffeigenschaften.....	50
4.5.1	Stoffeigenschaften und Einträge in Gewässer	50
4.5.2	Stoffkenngrößen und Beurteilungskriterien.....	52
4.5.3	Beurteilung der Stoffeigenschaften der näher betrachteten Wirkstoffe	55
4.6	Reaktionen der Wasserversorger auf Positivbefunde von PSM	59
5	Zulassung von Pflanzenschutzmitteln	62
5.1	EU-Wirkstoffprüfung.....	62
5.2	Zulassung von Pflanzenschutzmitteln in Deutschland	63
5.2.1	Ablauf des Zulassungsverfahrens	63
5.2.2	Prüfung und Bewertung von Abbauprodukten (Metaboliten) und der Trinkwasserrelevanz	65
5.2.3	Prüfung und Bewertung der Eintragspfade in Gewässer.....	68
5.2.4	Fundaufklärung.....	70
5.2.5	Nachzulassungsmonitoring	74
6	Kenntnisdefizite bei der Beurteilung von PSM-Befunden	74
7	Zusammenfassung und Fazit	77
8	Vorschläge für ein modifiziertes Zulassungsverfahren	80
8.1	Wirkstoffoptimierung	80
8.2	Erhöhte Anforderungen an die Abbaubarkeit der PSM-Wirkstoffe.....	81
8.3	Betrachtung von Abbauprodukten (Metaboliten).....	82
8.4	Verstärkte Berücksichtigung des Eintragspfades Uferfiltration	83
8.5	Bewertung bei oxidativen Verfahren der Trinkwasseraufbereitung und -desinfektion	85
8.6	Nachzulassungsmonitoring.....	86
8.7	Verbesserung der Fundaufklärung	87
8.8	Begleitende Maßnahmen.....	88
8.8.1	Wirkstoffmanagement	88
8.8.2	Beratung und Verkauf	89
8.8.3	Anwendungskontrollen	89

8.8.4	Dokumentation der PSM-Anwendungen.....	89
8.8.5	Untersuchungsumfang und regionale Gewässerrelevanz.....	90
8.8.6	Zugang zu Daten aus dem Zulassungsverfahren.....	91
8.8.7	Produktverantwortung.....	91
8.9	Danksagung.....	92
9	Literatur.....	93
A	Abbildungsanhang.....	102
B	Tabellenanhang.....	104

Verzeichnis der Abbildungen im Anhang A

Abbildung A1: Fragebogen des TZW (Anlage zum DVGW-Rundschreiben W02/06)

Verzeichnis der Tabellen in Anhang B

- Tabelle B1: PSM-Befunde und Spannen der gemeldeten Maximalkonzentrationen in Grund- und Quellwässern (Umfrage bei DVGW-Mitgliedsunternehmen 2006)
- Tabelle B2: PSM-Befunde und Spannen der gemeldeten Maximalkonzentrationen in Oberflächenwässern (Umfrage bei DVGW-Mitgliedsunternehmen 2006)
- Tabelle B3: PSM-Befunde und Spannen der gemeldeten Maximalkonzentrationen bei Uferfiltration und künstlicher Grundwasseranreicherung (Umfrage bei DVGW-Mitgliedsunternehmen 2006)
- Tabelle B4: Häufig nachgewiesene PSM-Wirkstoffe und –Metabolite 2001 bis 2003 im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands
- Tabelle B5: Aktuelle Zusammenstellung der am häufigsten im Grundwasser gefundenen PSM und PSM-Metabolite 2004
- Tabelle B6: Häufig nachgewiesene PSM-Wirkstoffe und –Metabolite 2000 - 2001 im oberflächennahen Grundwasser Schleswig-Holsteins
- Tabelle B7: PSM-Wirkstoffe und –Metabolite mit Positivbefunden 2002 bis 2005 im oberflächennahen Grundwasser Schleswig-Holsteins
- Tabelle B8: Positivbefunde von PSM-Wirkstoffen und –Metaboliten im Rhein (2001 bis 2005)
- Tabelle B9: Im Ruhrwasser bestimmte PSM-Wirkstoffe und –Metaboliten (2001 bis 2004)
- Tabelle B10: Maximalkonzentrationen von PSM-Wirkstoffen in der Stever und dem Stevereinzugsgebiet (2001 bis 2005)
- Tabelle B11: Übersicht über die Überschreitung der LAWA-Zielvorgabe „Schutzgut Trinkwasserversorgung“ für Pflanzenschutzmittel in Oberflächengewässern Deutschlands
- Tabelle B12: Positivbefunde von PSM in Trinkwasserproben
- Tabelle B13: Identität und Stoffkenngrößen der im Rahmen der DVGW-Umfrage häufig genannten Pflanzenschutzmittelwirkstoffe mit Positivbefunden in Grund- und Oberflächengewässern
- Tabelle B14: Stoffkenngrößen zur Mobilität der im Rahmen der DVGW-Umfrage häufig genannten Pflanzenschutzmittelwirkstoffe mit Positivbefunden in Grund- und Oberflächengewässern
- Tabelle B15: Stoffkenngrößen zur Sorption der im Rahmen der DVGW-Umfrage häufig genannten Pflanzenschutzmittelwirkstoffe mit Positivbefunden in Grund- und Oberflächengewässern
- Tabelle B16: Stoffkenngrößen zum Abbauverhalten der im Rahmen der DVGW-Umfrage häufig genannten Pflanzenschutzmittelwirkstoffe mit Positivbefunden in Grund- und Oberflächengewässern

1 Einleitung

1.1 Anlass

Die Wirkstoffe von Pflanzenschutzmitteln und die meisten ihrer Abbau- und Reaktionsprodukte kommen in der Umwelt nicht natürlich vor und sind anthropogenen Ursprungs (Xenobiotika). Ihr Vorkommen in Oberflächengewässern, im Grundwasser und damit im Rohwasser für die Trinkwassergewinnung ist daher unerwünscht und grundsätzlich zu vermeiden.

In Deutschland sind zurzeit 245 Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe in 664 Produkten unter 964 Handelsnamen zugelassen. Insgesamt sind 5.411 Anwendungen zugelassen oder genehmigt (Stand 2005, [BVL (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit) 2006a]). Pflanzenschutzmittel (PSM) werden vorwiegend auf landwirtschaftlich genutzten Flächen eingesetzt, kommen aber auch auf Nichtkulturland wie Straßen und Bahnanlagen, Sportplätzen sowie in Kleingärten und Privathaushalten zum Einsatz [Wolter 2005].

Trotz der Untersuchungen, die im Zulassungsverfahren vom Hersteller vorgelegt werden müssen und trotz der Bewertung der beteiligten Behörden, werden PSM-Wirkstoffe und Abbauprodukte im Rahmen von Monitoringprogrammen der Wasserversorger oder Behörden regelmäßig in Grund- und Oberflächenwässern nachgewiesen (z. B. [Wolter 2005], [GWD-WV (Grundwasserdatenbank Wasserversorgung) 2005], [ARW (Arbeitsgemeinschaft Rheinwasserwerke) 2006], [Wolf 2005]). Dies stellt die Wasserwirtschaft oft vor erhebliche Probleme, da zur Einhaltung der Anforderungen der Trinkwasserverordnung die Rohwässer dann kostenintensiv aufbereitet werden müssen [Kiefer 2003], [Skark & Zullei-Seibert 1999], [ZVLW (Zweckverband Landeswasserversorgung) 2003], [dpa 2005]. Es bestehen immer noch Wissenslücken v. a. bezüglich der Eintragspfade. Schwierigkeiten bereitet in der Regel die nachträgliche Aufklärung der Gründe, die etwa zu einem Eintrag in das Grundwasser führten [Wolf 2005], [Waldmann 2006a]. Deshalb ist es für die Wasserversorger von grundlegendem Interesse, neue Einträge in die Gewässer durch eine Modifikation des Zulassungsverfahrens zu verhindern.

Auf nationaler und europäischer Ebene werden gerade oder wurden kürzlich verschiedene Bestimmungen und Regelungen der Anwendung und Zulassungspraxis im Bereich des chemischen Pflanzenschutzes überarbeitet oder diskutiert, die für die Wasserwirtschaft relevant sind oder sein werden.

- Die Revision der Richtlinie des Europäischen Rates über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln (91/414/EWG [Europarat 1991]) wird die Zulassungspraxis für Pflanzenschutzmittel in der EU grundlegend ändern. Kernpunkt der geplanten Änderun-

gen ist eine erleichterte gegenseitige Anerkennung von Pflanzenschutzmittelzulassungen zwischen den EU-Mitgliedsstaaten („zonale Anerkennung“), was aus Sicht des vorbeugenden Gewässerschutzes kritisch zu sehen ist.

- Zudem hat die Europäische Kommission am 12.07.2006 erstmals eine Thematische Strategie „Pestizide“ aufgelegt, die in einem ganzheitlichen Konzept eine Minimierung der Risiken von PSM anstrebt [Cotillon 2006], [Castell-Exner 2006].
- Am 24.03.2005 veröffentlichte das Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft die „Grundsätze für die Durchführung der guten fachlichen Praxis im Pflanzenschutz“ [BMVEL (Bundesministerium für Verbraucherschutz 2005a)].
- Im Jahr 2005 begann das „Reduktionsprogramm chemischer Pflanzenschutz“, das aufbauend auf der gegebenen Rechtssituation im Pflanzenschutz vor allem Einzelmaßnahmen im Rahmen der Eigenverantwortung des Anwenders von Pflanzenschutzmitteln umfasst [BMVEL (Bundesministerium für Verbraucherschutz 2005b)].
- Vom DVGW-PK „Landbewirtschaftung und Gewässerschutz“ wurde im Jahr 2006 ein DVGW-Positionspapier „Gewässerschutz und chemischer Pflanzenschutz“ [DVGW 2006a] erarbeitet, in dem festgestellt wurde, dass die Grundsätze der guten fachlichen Praxis, das Pflanzenschutzgesetz [PflSchG 1998] und die Richtlinie 91/414/EWG einer dringenden Ergänzung hinsichtlich des gleichrangigen vorbeugenden Schutzes des gesamten Grund- und Oberflächenwassers bei der Zulassungspraxis bedürfen.

Vor diesem Hintergrund wurde auf Anregung des DVGW-PK „Landbewirtschaftung und Gewässerschutz“ am TZW in der Abteilung Grundwasser & Boden von Januar bis Oktober 2006 die vom DVGW unter Projektkennzeichen W 1/02/05 geförderte Studie „Befunde von Pflanzenschutzmitteln in Grund- und Oberflächenwässern und deren Eintragspfade - Bedeutung für die Wasserwirtschaft und das Zulassungsverfahren“ durchgeführt.

1.2 Ziele und Arbeitsprogramm

Ziel der Studie war es, die aktuelle Belastungssituation mit PSM und die Ursachen für Einträge von Pflanzenschutzmitteln in Gewässer, die trotz des Zulassungsverfahrens nach wie vor bestehen, aus Sicht der Wasserwirtschaft besser beurteilen zu können. Außerdem sollten Vorschläge für eine erforderliche gewässerschutzorientierte Veränderung der Zulassungspraxis abgeleitet werden, damit bei der Zulassung und der Anwendung von PSM ein nachhaltiger Gewässerschutz gewährleistet ist.

Dazu wurden Daten zur aktuellen Befundsituation, d. h. vor allem aus dem Zeitraum seit dem Jahr 2000 zusammengestellt. Dabei wurden sowohl Befunde aus dem Grundwasser als auch aus Oberflächengewässern erfasst. Die Befunde in Oberflächengewässern wurden nicht nur im Hinblick auf ihre unmittelbare Relevanz für die Trinkwassergewinnung, sondern auch mittelbar im Hinblick auf ihre Indikatorfunktion als „Frühwarnsystem“ für die Ressource Grundwasser betrachtet. Die verschiedenen Datenquellen werden in Abschnitt 2 vorgestellt.

Weiterhin wurde Literatur zu Eintragungspfaden von PSM in Gewässer recherchiert und in einer Literaturdatenbank mit bibliographischen Angaben erfasst, mit Stichworten versehen und nach vorab definierte Abfragekriterien aufgearbeitet. Insgesamt wurden dabei rund 800 Literaturstellen zum Vorkommen, Umweltverhalten und zum Zulassungsverfahren von Pflanzenschutzmitteln berücksichtigt.

Um mögliche Kausalketten, die zur Verunreinigung der Gewässer führen konnten, besser bewerten zu können und um geeignete Ansatzpunkte für entsprechende Gegenmaßnahmen oder eine gewässerschutzorientierte Modifikation des Zulassungsverfahrens zu finden, wurden für die am häufigsten im Grundwasser sowie in Oberflächengewässern vorzufindenden, aktuell zugelassenen PSM-Wirkstoffe Informationen zusammengestellt, die Hinweise auf die Belastungsherkunft geben können:

- die Anwender, Anwendungsgebiete und Aufwandmengen der PSM,
- die in der Literatur beschriebenen und von Wasserversorgern genannten Eintragungspfade,
- die chemisch-physikalischen Stoffeigenschaften.

Auf dem Hintergrund folgender „Leitfragen“ wurden die Ergebnisse dieser Zusammenstellungen ausgewertet:

- Welche Schwierigkeiten für die Wasserversorgung ergeben sich aus der Belastung?
- Welche der beschriebenen Belastungspfade sind zulassungsrelevant?
- Welche chemisch-physikalischen Stoffeigenschaften kennzeichnen die am häufigsten in Oberflächengewässern und im Grundwasser anzutreffenden Wirkstoffe? Gibt es signifikante Gemeinsamkeiten der als „Problemstoffe“ identifizierten Substanzen?
- Ist das Zulassungsverfahren ausreichend und geeignet, um eine Gewässerbelastung mit PSM vorbeugend zu erkennen und zu verhindern? Wie muss das Zulassungsverfahren gegebenenfalls modifiziert werden?
- Welche Rahmenbedingungen könnten dazu beitragen, künftige Einträge zu vermeiden und wo liegen Kenntnisdefizite und prioritärer Forschungsbedarf?

Zwischenergebnisse der Studie wurden am 05.10.2006 bei einer Sitzung des DVGW-PK DVGW-PK „Landbewirtschaftung und Gewässerschutz“ in Freiburg sowie auf einem internen TZW-Seminar am 17.11.2006 und am 11. TZW-Kolloquium am 12.12.2006 in Karlsruhe [Sturm & Kiefer 2006] vorgestellt und diskutiert.

2 Datenquellen

Der Auslöser für systematische Untersuchungen des Grund- und Trinkwassers auf Pflanzenschutzmittel in der Bundesrepublik Deutschland war die Trinkwasserverordnung vom 22.05.1986, in der erstmals Grenzwerte für Pflanzenschutzmittel ausgewiesen wurden. In der Folge wurden Untersuchungen von Grund-, Oberflächen- und Trinkwasser sowohl von den Länderbehörden als auch von den Wasserversorgern durchgeführt. Nachfolgend sollen die Datenquellen zur aktuellen Befundsituation, die für die Studie zur Verfügung standen, beschrieben werden.

2.1 Wasserversorger

2.1.1 Umfrage bei DVGW-Mitgliedsunternehmen

Mit dem DVGW-Rundschreiben 02/06 [DVGW 2006c] wurden ab dem 22.05.06 alle 1.446 Mitgliedsunternehmen Wasser vom DVGW per E-Mail und auf dem Postweg angeschrieben und gebeten, aktuelle Positivbefunde von PSM in Grund- und Oberflächengewässern an das TZW, z. B. durch einen beigefügten Fragebogen zu melden. Der zweiseitige Fragebogen ist im Anhang als Abbildung A1 beigefügt. Darin wurden neben den Konzentrationen der gefundenen PSM-Wirkstoffe und –Abbauprodukte auch Angaben zur Herkunft der Proben (Wasserart), zur Probennahmestelle und zu mutmaßlichen Eintragspfaden der gemeldeten Befunde erbeten.

Während vor allem kleinere Unternehmen mit nur wenigen Rohwasseranalysen den ausgefüllten Fragebogen meist per Fax, Brief oder E-Mail an das TZW zurückschickten, stellten Versorgungsunternehmen, die umfangreiche Rohwassermessprogramme durchführen, teils umfangreiche Auszüge aus den Datenbanken der eigenen Laborinformationssysteme als Excel-Tabellen zur Verfügung. Versorger, denen aus ihrem Einzugsgebiet keine PSM-Positivbefunde bekannt waren, meldeten dies teils telefonisch (s. Abbildung 1).

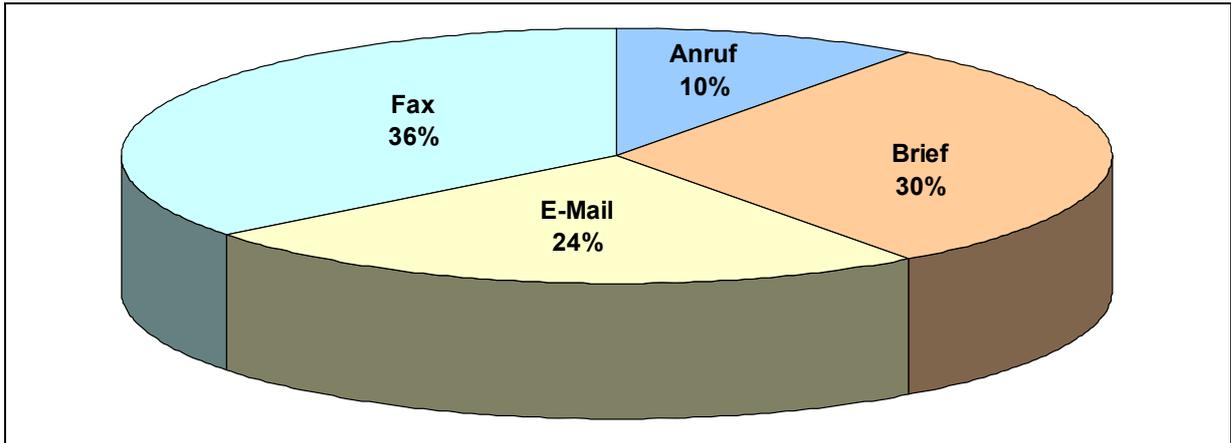


Abbildung 1: Nutzung der „Rückmeldewege“ durch die Wasserversorger

Insgesamt antworteten 517 Unternehmen, was einem hohen Rücklauf von 35,7 % entspricht. Von diesen gaben 40 Unternehmen (8 %) an, keine eigene Wassergewinnung zu betreiben, sondern Wasser von Vorlieferanten, z. B. Talsperrenbetreibern oder anderen Fernwasserversorgungen zu beziehen, und somit keine Daten bereitstellen zu können. Die restlichen 477 Rückmeldungen der befragten Unternehmen stellen somit die Datenbasis für die weiteren Auswertungen dar.

Die Rückmeldungen wurden sofort erfasst (Unternehmen, Befundmeldungen, gegebenenfalls Verursacher und Eintragsituation usw.) und auf Plausibilität geprüft. Vereinzelt auftretende Unklarheiten wurden sofort durch telefonische Rückfrage beseitigt. Die Umfrageergebnisse werden in Abschnitt 3 beschrieben und ausgewertet. Für die am häufigsten im Grundwasser sowie in Oberflächengewässern genannten und aktuell zugelassenen PSM-Wirkstoffe werden in Abschnitt 4 zudem die Anwendungsbereiche, die mögliche Belastungsherkunft sowie die von den meldenden WVU vermuteten Eintragspfade und die chemisch-physikalischen Stoffeigenschaften dargestellt und erläutert.

2.1.2 Datenbanken der Wasserversorgungswirtschaft

Um weitere Daten der Wasserversorgungspraxis zur Befundsituation im Grundwasser und in Oberflächengewässern einzubeziehen, konnte dankenswerterweise auf Auszüge aus verschiedenen gemeinschaftlichen Datenbanken oder Auswertungen im Rahmen von Güteberichten von Verbänden und Arbeitsgemeinschaften der Wasserwirtschaft zurückgegriffen werden. Folgende Vereinigungen wurden angefragt und stellten Informationen zum Zweck dieser Studie zur Verfügung:

- Von der **Grundwasserdatenbank Wasserversorgung Baden-Württemberg (GWD-WV)** wurden Angaben zu PSM-Befunden in Grundwässern bereitgestellt [GWD-WV (Grundwasserdatenbank Wasserversorgung) 2006b, GWD-WV (Grundwasserdatenbank Wasserversorgung) 2006c]. Die Grundwasserdatenbank Wasserversorgung erfasst Beschaffenheitsdaten der Grund- und Quellwasservorkommen, die von den baden-württembergischen Wasserversorgungsunternehmen zur Trinkwasserversorgung genutzt werden. So stellten 2005 beispielsweise 657 Wasserversorgungsunternehmen 4.725 Analysenergebnisse von 2.101 Messstellen für die Grundwasserdatenbank zur Verfügung. Der verwendete Datenbankauszug für die Jahre 2004 bis 2006 basiert auf über 47.000 Einzelmesswerten für bis zu 24 Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und –abbauprodukte.
- Aus der Datenbank der **Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee-Rhein (AWBR)** und der **Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke (ARW)**, die zentral am TZW vorgehalten und gepflegt wird, wurde ein Auszug der Analysendaten aus Oberflächenwasser-Messprogrammen im Rheineinzugsgebiet und im Rhein bereit gestellt [ARW/AWBR 2006]. Diese Datenbasis von über 1.600 Datensätzen für jeweils teils über 70 PSM aus dem Zeitraum 2000 bis 2005 umfasst den Rhein von Au-Lustenau in der Schweiz bis Düsseldorf sowie die Voralpenseen einschließlich des Bodensees. Ausgewertet wurden die Messwerte für die Probennahmestellen Basel-Birsfelden, Karlsruhe RDK, Mainz, Köln und Düsseldorf-Flehe (R).
- Die PBSM-Statistiken für die Ruhr für die Jahre 2001 bis 2004, die in den Ruhrgüteberichten veröffentlicht werden, wurden von der **Arbeitsgemeinschaft der Ruhr-Wasserwerke (AWWR)** bzw. dem **Ruhrverband** zur Verfügung gestellt [AWWR (Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke an der Ruhr) & Ruhrverband 2006].
- Die „**Kooperation Landwirtschaft und Wasserwirtschaft im Einzugsgebiet der Stevertalsperre**“ stellte die Kooperationsberichte der Jahre 2001 bis 2005 zur Verfügung, in denen jeweils Angaben oder tabellarische Auswertungen zum Vorkommen von PSM in der Stever und im Stevereinzugsgebiet enthalten sind (z. B. [Kooperation Landwirtschaft und Wasserwirtschaft im Einzugsgebiet der Stevertalsperre 2006]. Zudem werden in diesen Kooperationsberichten die Ergebnisse diskutiert [Schlett 2003], die jährliche Eintragungssituation beschrieben [Holling & Wirth 2005] oder die Maßnahmen im Rahmen des Wirkstoffmanagements vorgestellt [Holling et al. 2004].

2.2 Behörden

2.2.1 Gewässerüberwachung

Die Ergebnisse der Länderüberwachungsprogramme für das **Grundwasser** werden im Rahmen der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) bundesweit einheitlich zusammengeführt und veröffentlicht [LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser) 1997, LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser) 2003]. Aktuellere Zusammenfassungen für die einzelnen Jahre seit 2000 sind im Internet beim BMU veröffentlicht [BMU (Bundesministerium für Umwelt 2004)], bzw. wurden vom UBA für diese Studie zur Verfügung gestellt [Klett 2006]. Da der Schwerpunkt der vorliegenden Studie auf der bundesweiten Situation lag, wurden Angaben der einzelnen Bundesländer nicht systematisch ausgewertet, sondern ggf. ergänzend herangezogen. Veröffentlichungen hierzu lagen beispielsweise für Baden-Württemberg [LfU BW (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg) 2004a], [LUBW (Landesanstalt für Umwelt 2006)], Bayern [Bay.LfW (Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft) 2004], Mecklenburg-Vorpommern [LfUNG Meckl.-Vorp.(Landesamt für Umwelt 2004)], das Saarland [LfU Saar (Landesamt für Umweltschutz des Saarlandes) 2002], Sachsen [LfUG Sachsen (Landesamt für Umwelt und Geologie des Freistaates Sachsen) 2002] oder Schleswig-Holstein [MLUR Schl.-Holst.(Ministerium für Landwirtschaft 2006)] vor.

Für die **Oberflächengewässer** ist die Datengrundlagen der behördlichen Überwachung vor allem aufgrund der von Bundesland zu Bundesland unterschiedlichen Gestaltung der Messprogramme weniger homogen als beim Grundwasser, so dass zur bundesweiten Befundsituation meist nur qualitative Auswertungen vorliegen [BMU (Bundesministerium für Umwelt 2004, BMU (Bundesministerium für Umwelt & UBA (Umweltbundesamt) 2006, UBA (Umweltbundesamt) 2005a, Wolf 2005]. Quantitative Auswertungen von PSM-Funden in Oberflächengewässern sind vor allem auf Länderebene verfügbar, z. B. [Altmayer 2005, Bay.LfW (Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft) 2003a, Bay.LfW (Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft) 2003b, HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2001, LfNU S-H (Landesamt für Natur und Umwelt des Landes Schleswig-Holstein) 2000, LfU BW (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg) 2004b, LfUG Sachsen (Landesamt für Umwelt und Geologie des Freistaates Sachsen) & LfL Sachsen (Landesanstalt für Landwirtschaft Sachsen) 2005, LfUNG Meckl.-Vorp.(Landesamt für Umwelt 2004, LUA NRW(Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen) 2002].

2.2.2 Trinkwasser

Von den Landesgesundheitsämtern werden im Rahmen der Überwachung nach Trinkwasserverordnung [TrinkwV 2001] Trinkwässer auch auf Pflanzenschutzmittel untersucht. Diese Ergebnisse gehen in die Trinkwasserdatenbanken der zuständigen Landesministerien ein.

Um Hinweise auf die Situation im Trinkwasser zu erhalten, wurde daher über das Bundesministerium für Gesundheit eine Anfrage des TZW an die für die Trinkwasserüberwachung zuständigen Länderbehörden gestellt, auf die sechs Bundesländer auf Nachfrage aktuelle Trinkwasserdaten bereitstellten [Ammon 2006], [Benkwitz 2006], [Breker 2006], [Partisch 2006], [Janßen 2006] und [Bay.LfU (Bayerisches Landesamt für Umwelt) 2005].

3 Befundsituation von PSM in Gewässern

Aus den Meldungen der Wasserversorgungsunternehmen im Rahmen der DVGW-Umfrage wird im Folgenden zunächst eine Übersicht zur aktuellen Befundsituation von Pflanzenschutzmittel in Gewässern allgemein, ohne Differenzierung nach Grund- und Oberflächengewasser gegeben, da dies quasi die Gesamtheit der Rohwasserbelastungen widerspiegelt, die von den Wasserversorgern „in ihren Einzugsgebieten“ festgestellt wurden. Diese Übersicht wird mit den Ergebnissen früherer Untersuchungen verglichen

Anschließend wird die Befundsituation für Grundwasser, Oberflächengewässer und Uferfiltrat getrennt dargestellt. Die Daten der Wasserversorgungswirtschaft und der behördlichen Überwachungsprogramme werden dabei je nach Datenquelle separat ausgewertet, da sie zum einen bereits teils unterschiedlich stark aggregiert vorliegen (Bsp. „Top-20-Listen“ der LAWA bzw. des UBA) und zum Teil aus unterschiedlich gestalteten Messprogrammen stammen (z. B. Wochenmischproben oder Stichproben bei Oberflächengewässern) und so nicht unmittelbar miteinander verglichen werden können. Zum einem gewissen Teil können sich die Datenquellen hinsichtlich der ausgewerteten Rohdaten überschneiden: so können PSM-Befunde im Oberflächengewässer aus den Messungen eines Wasserversorgers mit Uferfiltratgewinnung am Rhein von diesem im Rahmen der DVGW-Umfrage gemeldet worden sein und sind andererseits aber auch in der Datenbank der ARW/AWBR erfasst. Sie wurden eventuell auch an die zuständige Landesbehörde weitergeleitet und in der Auswertung der behördlichen Überwachung verwendet.

3.1 Übersicht zur Befundsituation (DVGW-Umfrage 2006)

38 % der Unternehmen meldeten für den Zeitraum 2000 bis 2006 Positivbefunde von PSM-Wirkstoffen oder PSM-Metaboliten, d. h. Konzentrationen in Grund- oder Oberflächengewässern über der analytischen Bestimmungsgrenze (BG, s. Abbildung 2).

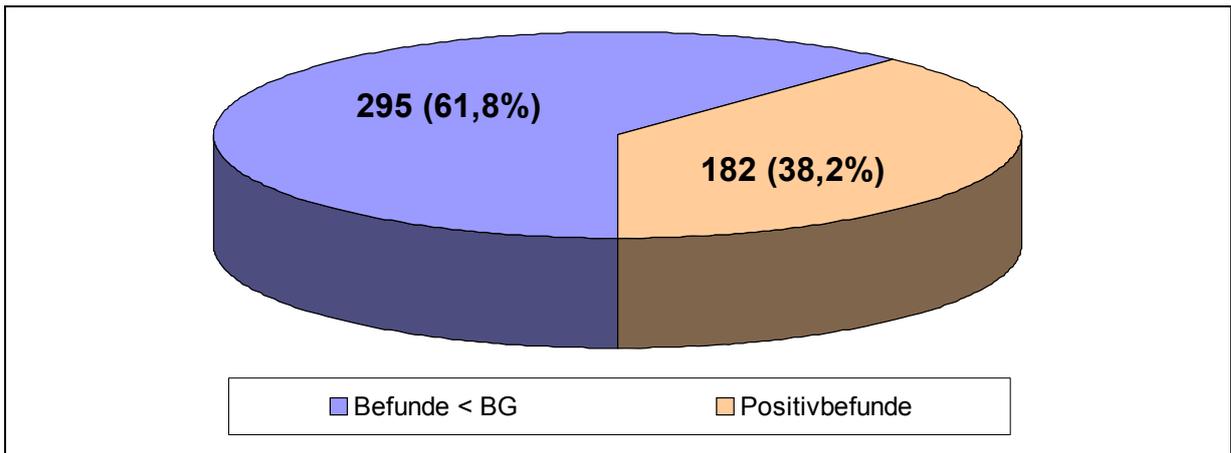


Abbildung 2: Anteil der Meldungen nach Befundssituation (100% = 477 Fragebögen)

Die Positivbefunde umfassen ein Spektrum von genau 100 Substanzen, von denen die Hälfte aktuell nicht zugelassen ist. 7 % stellen PSM-Abbauprodukte (Metaboliten) dar, während 43 % aktuell zugelassene PSM-Wirkstoffe sind (s. Abbildung 3). Für 82 Parameter wurden Konzentrationen über 0,1 µg/L angegeben (41 Stoffe im Grundwasser, 73 im Oberflächenwasser).

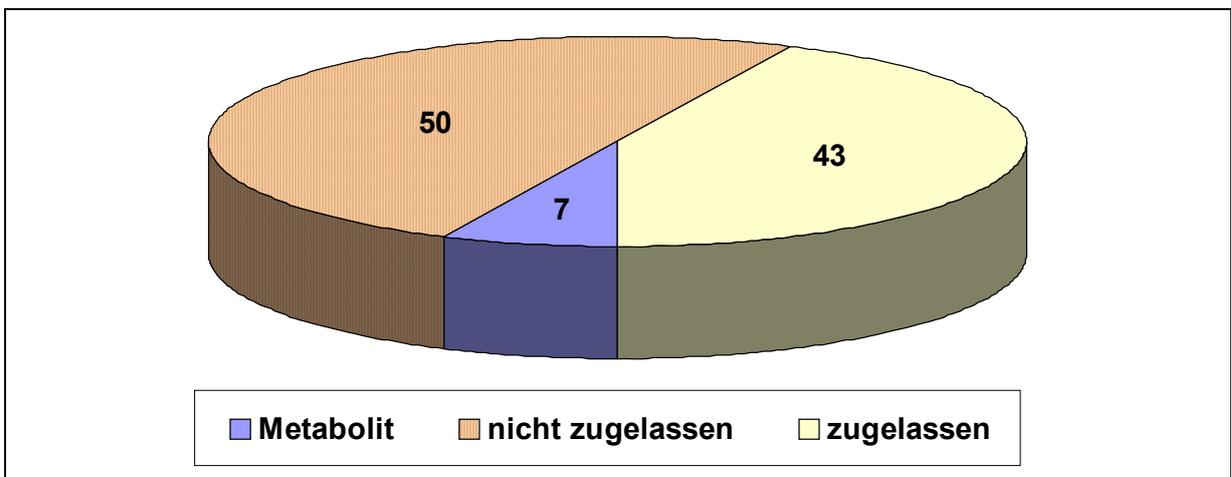


Abbildung 3: Zulassungsstatus der Positivbefunde (Grund- und Oberflächenwasser, 100% = 100 Substanzen)

Die meisten (111) Unternehmen meldeten Positivbefunde für mehrere Wasserarten, gefolgt von 57 WVU, die Positivbefunde nur für Grundwasser angaben und 9 Unternehmen, die Befunde nur für Oberflächenwasser meldeten.

Die Untersuchungsumfänge der verschiedenen Wasserversorger, die Positivbefunde meldeten, unterschieden sich stark.

- Das Parameterspektrum reichte von einigen wenigen Triazin-Verbindungen bis hin zu weit über 160 PSM-Wirkstoffen und Metaboliten.

- Die Probennahmehäufigkeit betrug teils jährliche, teils monatliche Probennahmen.
- Die Art und Anzahl der Probennahmestellen reichte von einer Quelfassung oder einem einzigen Entnahmebrunnen bis hin zu einer Vielzahl von Vorfeldmessstellen und Oberflächengewässern im Einzugsgebiet.
- Die Ausgestaltung der Messprogramme orientierte sich teils an Routineüberwachungen der Trinkwasserverordnung, teils stammen die Ergebnisse aus gezielten Messprogrammen zur Überwachung bekannter Belastungen oder mutmaßlicher Emittenten.

Ein repräsentatives Bild einer „mittleren Belastungssituation“ war somit aus den Ergebnissen der Umfrage nicht abzuleiten. Um die Meldungen gemeinsam auswerten zu können, war es daher erforderlich, sie nach einheitlichen Kriterien abzugleichen. Da es das vorrangige Ziel der vorliegenden Studie war, Belastungsschwerpunkte aufzuzeigen und Hinweise auf aus Sicht der Wasserwirtschaft „potentiell problematische“ Wirkstoffe zu erhalten, wurde daher von jeder Rückmeldung die Maximalkonzentration je Wirkstoff und Art der Probennahmestelle in die weitere Auswertung übernommen, sofern es sich nicht um offensichtlich unplausible Werte handelt. Bei Unklarheiten wurde beim meldenden Unternehmen nachgefragt.

Eine „Nennung“ ist hier also die von je einem Unternehmen gemeldete Maximalkonzentration eines Stoffes je Wasserart und Art der Probennahmestelle: so gingen in diese Auswertung z. B. die höchste vom Wasserversorger A gemeldete Diuronkonzentration in einer Grundwassermessstelle oder die Maximalkonzentration von Ethofumesat in einem Graben aus der Meldung des Unternehmens B ein. Je Unternehmen können somit mehrere Nennungen eines Wirkstoffs in dieser Statistik enthalten sein. Die häufiger von den WVU genannten Stoffe sind in Abbildung 4 und Abbildung 5 dargestellt, eine Übersicht über alle Meldungen je nach Wasserart enthalten Tabelle B1 bis Tabelle B3 im Anhang.

Erwartungsgemäß führen Desethylatrazin und sein Ausgangswirkstoff Atrazin die Statistik mit weit über 100 Nennungen an. Vor dem Hintergrund, dass die Anwendung von Atrazin bereits seit 1991 bundesweit verboten ist, belegen diese Zahlen eindrucksvoll, welch langes „Gedächtnis“ die Wasserressourcen haben.

Insgesamt teilen sich die 919 Nennungen zu 65 % auf Grundwasser, 31 % auf Oberflächenwasser, 4 % auf Uferfiltrat bzw. künstliche Grundwasseranreicherung und 0,2 % auf sonstige (z. B. Behälter, Netzproben) auf.

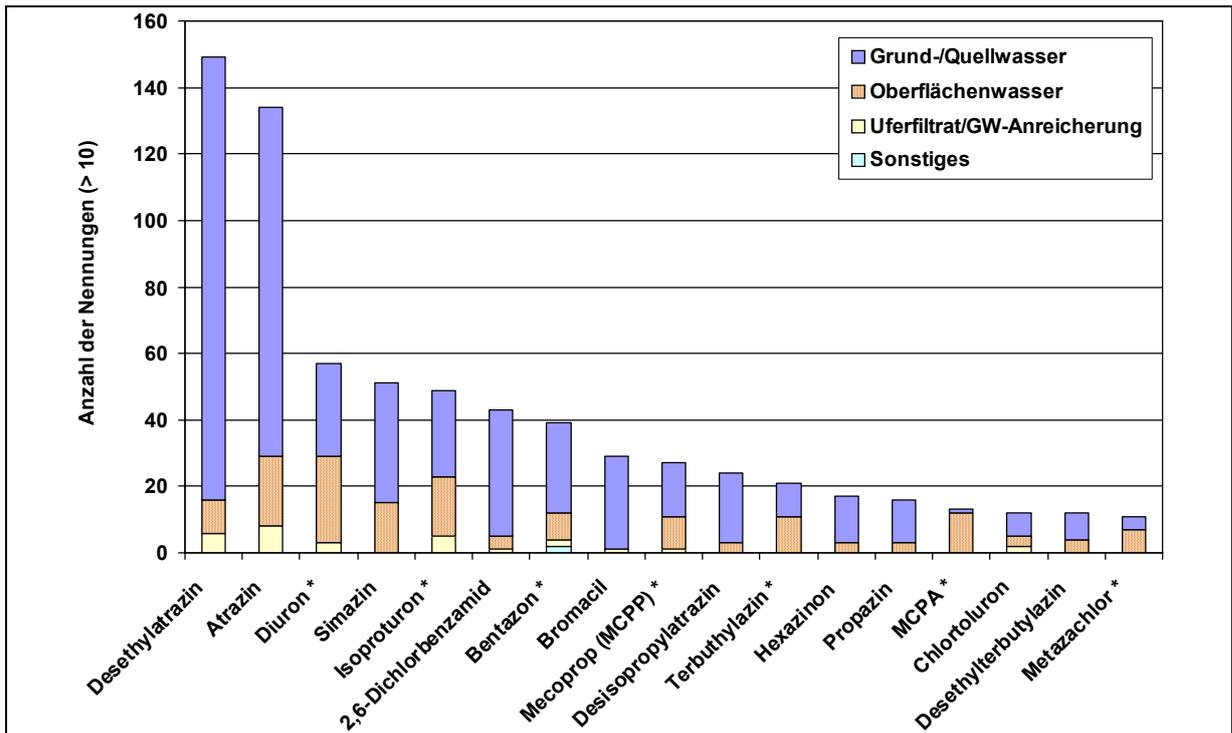


Abbildung 4: PSM mit über 10 Nennungen: die Höhe des Balkens entspricht der Summe aller Nennungen; mit * gekennzeichnete Stoffe sind aktuell zugelassene Wirkstoffe

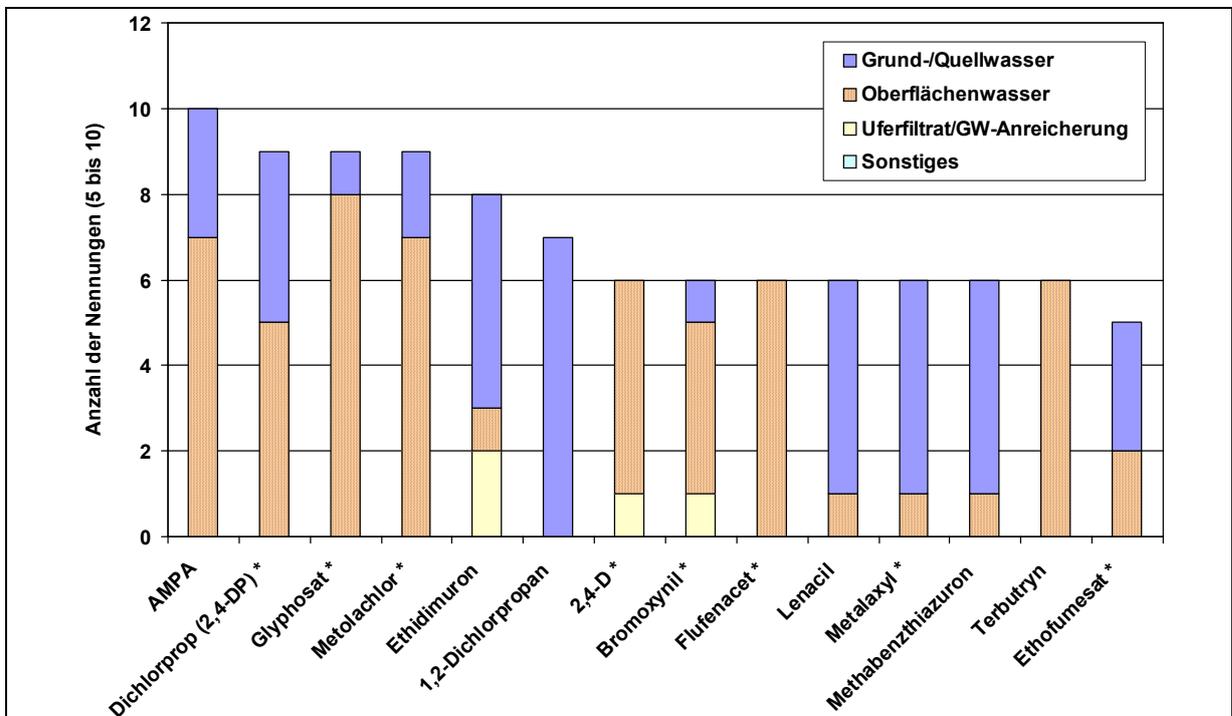


Abbildung 5: PSM mit 5 bis 10 Nennungen: die Höhe des Balkens entspricht der Summe aller Nennungen; mit * gekennzeichnete Stoffe sind aktuell zugelassene Wirkstoffe

3.2 DVGW-Umfragen 1988 und 1994

Bereits 1988 und 1994 beauftragte der DVGW jeweils eine Umfrage bei den deutschen Wasserversorgungsunternehmen zum Vorkommen von Pflanzenschutzmitteln im Roh- und Trinkwässern Deutschlands [Zullei-Seibert 1990], [Skark & Zullei-Seibert 1999]. Da die Umfragen einen anderen Umfang hatten und teils anders aufgebaut und anders ausgewertet wurden als die Umfrage 2006, sind die Ergebnisse der jeweiligen Studien nicht unter allen Aspekten miteinander direkt vergleichbar. Im Folgenden werden daher die Eckpunkte der beiden älteren Studien zusammenfassend dargestellt, die auch in der vorliegenden Arbeit zur aktuellen Befundsituation behandelt wurden.

Die Zahl der befragten Wasserversorgungsunternehmen war mit 1.451 Unternehmen 1994 annähernd die gleiche wie 2006. Auch 1994 meldeten 183 Wasserversorgungsunternehmen mindestens einen PSM-Positivbefund in einer Probennahmestelle (2006: 182 Wasserversorger). Insgesamt wurden in der 1994er-Umfrage Positivbefunde von insgesamt 85 Stoffen berichtet (2006: 100), wobei 40% davon (seinerzeit) zugelassene PSM-Wirkstoffe waren (aktuell: 43%). 1994 wurden für 39 Stoffe Konzentrationen über 0,1 µg/L angegeben, 2006 waren es 82.

Die häufigsten für Oberflächenwasser genannten Stoffe waren 1994 Atrazin, Desethylatrazin, Simazin, Terbutylazin, Chlortoluron, Diuron und Isoproturon, im Grundwasser: Triazine, Bentazon, Bromacil. Auch die Studie zur Umfrage 1994 betont die Bedeutung des Analysenumfanges auf das Gesamtbild der Befundsituation. So waren in dem Analysenspektren 1994 Fungizide und PSM-Abbauprodukte in der Regel nur untergeordnet und entsprechend ihrer Relevanz nur unzureichend untersucht. Dementsprechend dominierten 1994 Herbizide die häufig gefundenen Stoffe, was sich bei der Umfrage 2006 bestätigte.

In der DVGW-Umfrage zum Sachstand der PSM-Untersuchungen bei den Wasserversorgern von 1988 war die Zahl der Wasserwerke mit Positivbefunden bzw. mit Befunden über 0,1 µg/L annähernd gleich wie 1994. Bei dieser früheren Umfrage war das Spektrum der untersuchten Substanzen aber viel kleiner und zudem hatten 1988 viele der befragten Wasserversorgungsunternehmen noch keine Untersuchungen auf PSM durchführen lassen (Inkrafttreten des TrinkwV-Grenzwertes 1989). 1988 traten Positivbefunde von 45 Stoffen auf, von denen die Mehrzahl 1994 noch nachgewiesen wurde.

Aufgrund der Unterschiede in Datenbasis und Methodik der DVGW-Umfragen 1988, 1994 und 2006 sind Trends in der Befundsituation aus den drei Erhebungen nicht abzuleiten. Die Zunahme der Stoffe und Positivbefunde (1988: 45, 1994: 85, 2006: 100) alleine ist vor den Hintergrund der Fortentwicklung im Bereich der Spurenstoffanalytik kein Beleg für eine Verschlechterung der Situation. Die Tatsache hingegen, dass 1994 und 2006 nahezu die gleiche

Zahl von Wasserversorgungsunternehmen Positivbefunde von PSM meldete, kann allerdings daraufhin deuten, dass die Situation sich nicht verbessert hat. Dafür spricht auch, dass 2006 für 82 Stoffe (entsprechend 82 % der Stoffe mit Positivbefunden) eine Überschreitung des Trinkwassergrenzwertes von 0,1 µg/L gemeldet wurde, während dies 1994 für nur 39 Stoffe (entsprechende 46 % der Stoffe mit Positivbefunden) der Fall war. Sowohl 1994 als auch 2006 war ein fast gleich großer Anteil von rund 40 % der gefundenen Stoffe Bestandteil zugelassener und auf Ihre Auswirkungen auf die Gewässer hin geprüfter Pflanzenschutzmittel.

3.3 Befundsituation Grundwasser

3.3.1 Ergebnisse der Umfrage 2006 unter den DVGW-Mitgliedsunternehmen

Für das Grundwasser wurden von den WVU für insgesamt 60 PSM-Substanzen Positivbefunde gemeldet. Diese setzen sich zu 47 % aus nicht zugelassenen, zu 43 % aus aktuell zugelassenen PSM-Wirkstoffen und zu 10 % aus Metaboliten zusammen. Die positiven Befundmeldungen stammen zu gleichen Teilen aus Brunnen und Grundwassermessstellen (einschließlich Notbrunnen o.ä.) und nur untergeordnet aus Quelfassungen (s. Tabelle 1).

Tabelle 1: Aufteilung der Positivbefunde im Grundwasser nach Art der Probennahmestelle

Befunde	Brunnen	Grundwassermessstellen	Quelfassungen	Sonstiges*	Summe
Anzahl	255	253	71	16	595
Anteil [%]	42,9	42,5	11,9	2,7	100

* z. B. Wasserwerks-, Behälter- oder Netzproben

Die 20 am häufigsten für Grund- und Quellwässer genannten Substanzen sind in der Tabelle 2 nach der Häufigkeit der Nennungen sortiert und mit ihrem aktuellen Zulassungsstatus aufgeführt. Als Maßzahl für die „mittlere Maximalkonzentration“ ist der Median der gemeldeten Maximalkonzentrationen mit angegeben. Eine Übersicht über alle für Grund- und Quellwässer genannten Stoffe ist im Anhang in der Tabelle B1 enthalten.

Dabei ist zu beachten, dass einige Wirkstoffe in verschiedenen Stereoisomeren vorliegen können, z. B. Dichlorprop und Metalaxyl. Sie stellen chemische Verbindungen mit der gleichen Struktur dar, in denen einzelne Atome aber räumlich unterschiedlich angeordnet sind, weshalb die Isomere unterschiedliche chemische und damit auch pestizide Eigenschaften haben können. Für einige Wirkstoffe sind aktuell nur noch bestimmte Isomere zugelassen, während frühere Produkte zum Teil Isomer-Gemische enthielten. Bei der Analytik von Wasserproben können diese Isomere mit den gängigen Methoden jedoch nicht unterschieden werden, so dass bei einem Positivbefund z. B. von Metalaxyl im Grundwasser nicht erkannt

werden kann, ob er auf einen Eintrag des Wirkstoffs „Metalaxyl“ (Zulassung widerrufen zum 21.12.2005 [BVL (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit) 2006d]) oder auf den Wirkstoff „Metalaxyl-M“ (zugelassen seit 1999) zurückzuführen ist.

Tabelle 2: Häufigste Positivbefunde von Pflanzenschutzmitteln in Grund- und Quellwässern (Nennungen der Wasserversorger, sortiert nach Häufigkeit der Nennungen)

Substanzname	Zulassungsstatus	durchschnittliche Maximalkonzentration (Median) [$\mu\text{g/L}$]
Desethylatrazin	Metabolit	0,06
Atrazin	nicht zugelassen	0,05
2,6-Dichlorbenzamid	Metabolit	0,17
Simazin	nicht zugelassen	0,05
Bromacil	nicht zugelassen	0,23
Diuron	zugelassen	0,14
Bentazon	zugelassen	0,13
Isoproturon	zugelassen	0,09
Desisopropylatrazin	Metabolit	0,10
Mecoprop (MCCP)	zugelassen (als Mecoprop-P)	0,17
Hexazinon	nicht zugelassen	0,24
Propazin	nicht zugelassen	0,07
Terbuthylazin	zugelassen	0,04
Desethylterbuthylazin	Metabolit	0,04
1,2-Dichlorpropan	nicht zugelassen	0,24
Chlortoluron	nicht zugelassen	0,13
Ethidimuron	nicht zugelassen	0,30
Lenacil	nicht zugelassen	0,47
Methabenzthiazuron	nicht zugelassen	0,10
Metalaxyl	zugelassen (als Metalaxyl-M)	0,19

Für die zugelassenen PSM-Wirkstoffe aus Tabelle 2 sind die Spannweiten der von den Wasserversorgern gemeldeten Maximalkonzentrationen in Abbildung 6 grafisch dargestellt.

In dieser und der gleichartigen Darstellung in Abbildung 9 werden jeweils alle gemeldeten Maximalkonzentrationen je PSM und Wasserart als „Boxplot“ veranschaulicht. Dabei entsprechen alle ausgewerteten Konzentrationsangaben 100%. Die schwarze Linie innerhalb des grauen Kastens ist der Median. Dieser gibt die Konzentration an, über und unter der jeweils 50% der Messwerte liegen. Analog werden als oberer und unterer Rand des grauen Kastens das 75. und das 25. Perzentil dargestellt, d. h. jeweils ein Viertel aller Messwerte liegt über, bzw. unter diesen Marken. Bei ausreichender Datenbasis wurde das 10. und das 90. Perzentil berechnet und ist durch die Querbalken über und unter dem Kasten bezeichnet. „Extremwerte“, die außerhalb dieser Grenzen liegen, werden als Punkte einzeln aufgetragen. Zum Vergleich ist in jedem Kasten neben dem Median der arithmetische Mittelwert als weiße Linie eingezeichnet. Diese Art der Darstellung veranschaulicht so die Schwankungsbreite

und die „Haupt-Konzentrationsspannen“ der gemeldeten PSM-Konzentrationen. Die gestrichelte Linie bei einer Konzentration von 0,1 µg/L zeigt den PSM-Einzelstoffgrenzwert nach Trinkwasserverordnung bzw. das Gewässerqualitätsziel nach EU-Grundwasserrichtlinie (GWRL, [Europäisches Parlament und Europarat 2006]).

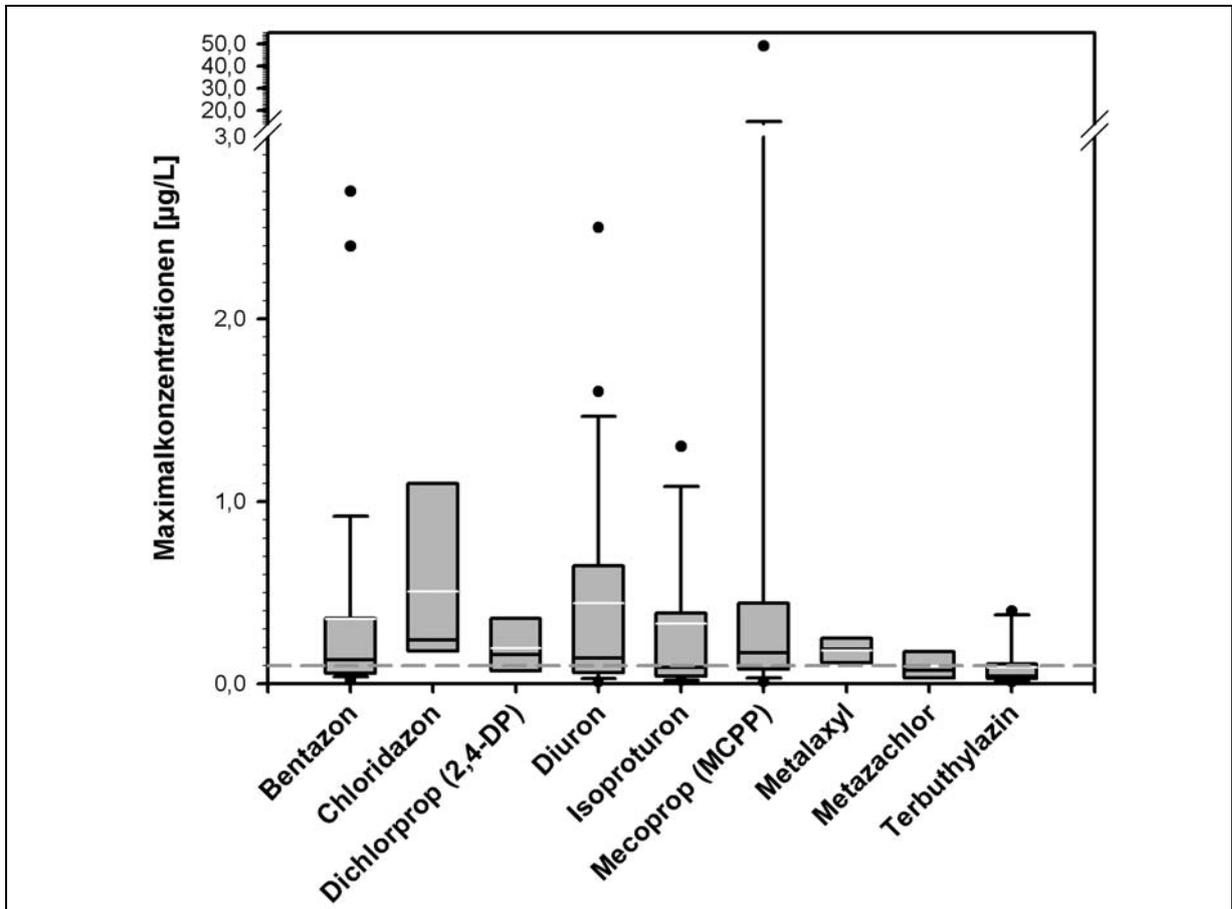


Abbildung 6: Maximalkonzentrationen zugelassener Wirkstoffe im Grundwasser
(Boxplot-Darstellung, berechnet mit SigmaPlot 2002 8.0)

Diese Auswertung ist somit einigermaßen unempfindlich gegenüber einzelnen Ausreißern oder etwaigen Übertragungsfehlern auf den Fragebögen. Die von den Wasserversorgungsunternehmen mitgeteilten Maximalkonzentrationen schwanken je nach Wirkstoff oder Metabolit. Die niedrigsten gemeldeten Befunde liegen naturgemäß mit Werten um 0,01 µg/L an der Bestimmungsgrenze einzelner Stoffe. Bei den Meldungen für das Grundwasser wurde durchschnittlich meist der Grenzwert von 0,1 µg/L überschritten, was eine Nutzung dieser Grundwässer für die Trinkwasserversorgung teils erheblich beeinträchtigt und zudem eine Verletzung des Qualitätszieles der Grundwasserrichtlinie darstellt. Für 41 Stoffe wurden Konzentrationen über 0,1 µg/L angegeben. Die Höchstwerte sind nahezu immer ein Vielfaches dieses Grenzwertes und erreichen zum Teil Konzentrationen über 1 µg/L.

3.3.2 Grundwasserdatenbank Wasserversorgung Baden-Württemberg

In Baden-Württemberg belegen die Daten der zur Rohwasserüberwachung von den Wasserversorgungsunternehmen betriebenen „Grundwasserdatenbank Wasserversorgung“, dass häufig nicht nur Desethylatrazin und Atrazin, sondern auch zugelassene Pflanzenschutzmittel, wie Bentazon oder Metolachlor, im Grundwasser nachgewiesen werden (s. Tabelle 3). Die Auswertungen basieren auf den Messprogrammen der einzelnen Wasserversorger und umfassen nach den Beprobungsplänen der Kooperationsvereinbarung zwischen den Wasserversorgern und dem Land Baden-Württemberg in der Regel einen Mindestumfang von 17 („unbedingt zu untersuchen“) bzw. 24 (einschl. „zusätzlich empfohlene“) Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen und Abbauprodukten.

Für den Zeitraum 2004 bis 2006 liegen von diesem 24er-Spektrum Positivbefunde für 19 PSM, davon für 12 mit Grenzwertüberschreitung aus Rohwasseranalysen der beteiligten Wasserversorger vor. Auch wenn der Anteil an Positivbefunden meist vergleichsweise gering ist, so fällt dennoch auf, dass, mit Ausnahme von MCPA, für jeden der „obligatorischen“ Parameter mindestens ein Positivbefund gemeldet wurde und sich unter den Substanzen mit Positivbefunden insgesamt 10 zugelassene PSM-Wirkstoffe befinden (Tabelle 3).

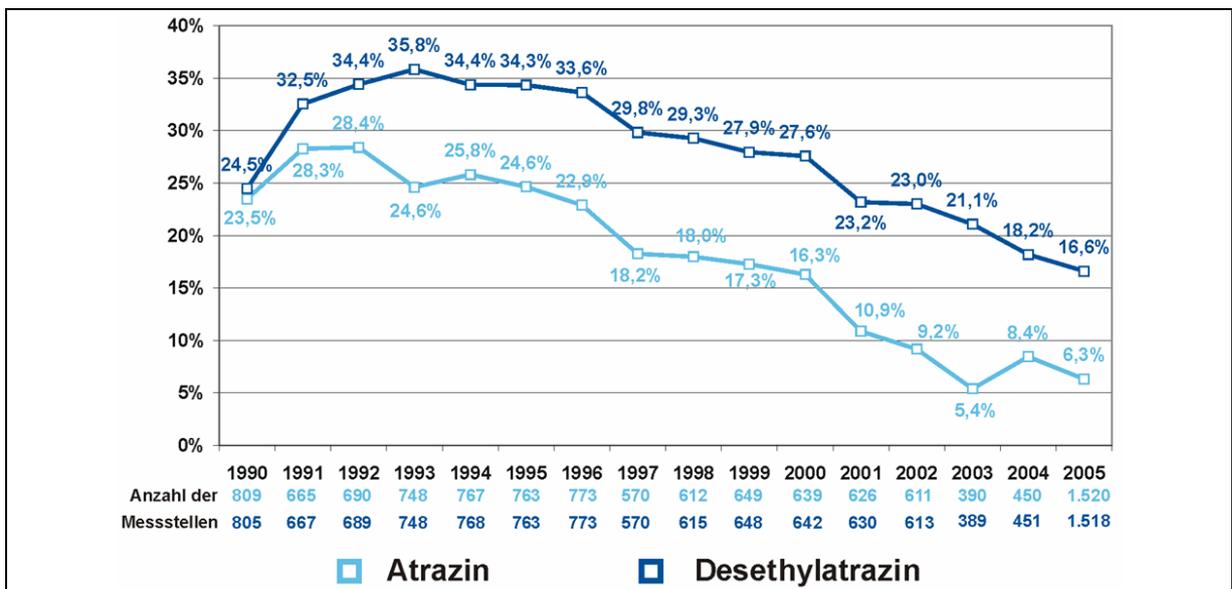


Abbildung 7: Entwicklung der Positivbefunde von Atrazin- und Desethylatrazinkonzentrationen im Grundwasser in Baden-Württemberg [GWD-WV (Grundwasserdatenbank Wasserversorgung) 2006a]

Trotz der in Baden-Württemberg bereits seit 1988 infolge von SchALVO-Auflagen eingeschränkten Anwendung von Atrazin und dem bundesweiten Verbot von 1991 weisen Desethylatrazin und Atrazin die, wenn auch mit rückläufiger Tendenz (s. Abbildung 7), höchste Befundhäufigkeit auf [GWD-WV (Grundwasserdatenbank Wasserversorgung) 2006a].

Unter den zugelassenen PSM-Wirkstoffen ergibt sich die höchste Befundhäufigkeit für Bentazon. Aufgrund erhöhter Bentazon-Gehalte wurde beispielsweise das Wasserschutzgebiet „Rastatt-Rauental“ zum ersten Pflanzenschutzmittel-Sanierungsgebiet in Baden-Württemberg nach § 5 Abs. 4 [SchALVO 2001] erklärt [Kiefer 2003]. Mittlerweile sind in Baden-Württemberg drei WSG wegen Bentazon, sowie je eines wegen Metalaxyl und Mecoprop als PSM-Sanierungsgebiete ausgewiesen (Deklaratorische Liste vom 03.04.2006).

Tabelle 3: Ergebnisse von Pflanzenschutzmittel-Untersuchungen 2004 bis 2006 (aktuell zugelassene Wirkstoffe hervorgehoben) ¹⁾

Parameter	Anzahl Messungen	Anzahl Messungen > BG	Anzahl Messungen > Grenzwert	Anteil [%]	Messtellen mit Positivbefund	Maximalkonz. [µg/L] 2002-2005 ²⁾
Desethylatrazin ³⁾	2597	457	41	17,6	328	0,47
Atrazin ³⁾	2597	176	4	6,8	125	0,19
2,6-Dichlorbenzamid ³⁾	2242	120	20	5,4	102	0,32
Simazin ³⁾	2562	31	1	1,2	26	0,11
Bentazon ³⁾	1723	22	5	1,3	21	0,3
Desisopropylatrazin ³⁾	2533	20	2	0,8	20	0,25
Hexazinon ³⁾	2213	13	0	0,6	11	0,17
Bromacil ³⁾	2187	11	1	0,5	10	0,13
Metolachlor ³⁾	2553	7	1	0,3	7	0,22
Isoproturon ³⁾	1192	6	0	0,5	6	< 0,1
Desethylterbuthylazin ³⁾	2525	6	1	0,2	6	0,11
Propazin ³⁾	2469	5	0	0,2	5	0,09
Metalaxyl ³⁾	2015	4	1	0,2	4	0,05
Metazachlor ⁴⁾	2543	4	0	0,2	4	0,06
Terbuthylazin ³⁾	2581	4	0	0,2	4	0,05
2,4-D ⁴⁾	1664	4	4	0,2	4	0,28
Diuron ³⁾	1192	3	0	0,3	3	0,03
Mecoprop (MCPP) ³⁾	1699	2	0	0,1	2	0,14
Dichlorprop ⁴⁾	1667	1	1	0,1	1	0,14
Linuron ⁴⁾	1138	0	0	-	0	-
Methabenzthiazuron ⁴⁾	1144	0	0	-	0	-
MCPA ³⁾	1697	0	0	-	0	-
Chlortoluron ⁴⁾	1181	0	0	-	0	-
Dicamba ⁴⁾	1630	0	0	-	0	-

1) Datenbasis: [GWD-WV (Grundwasserdatenbank Wasserversorgung) 2005], [GWD-WV (Grundwasserdatenbank Wasserversorgung) 2006a], [GWD-WV (Grundwasserdatenbank Wasserversorgung) 2006b]

2) Konzentrationsangaben für 2006 lagen bei Berichtserstellung noch nicht vor

3) Parameter waren gemäß SchALVO-Kooperationsvereinbarung 2004 bis 2006 „unbedingt“ zu untersuchen

4) Parameter, die im Rahmen der SchALVO-Kooperationsvereinbarung „zusätzlich“ ohne Mehraufwand zu untersuchen gewesen wären.

3.3.3 Ergebnisse der behördlichen Überwachung

Die bundesweite Befundsituation für die Jahre 1996 bis 2000 aus Sicht der behördlichen Grundwasserüberwachung wurde im Rahmen der Bestandsaufnahme der LAWA in 2003 [LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser) 2003] als Fortführung der ersten bundesweiten Übersicht zur Situation für die Jahre 1990 bis 1996 [LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser) 1997] veröffentlicht.

Dieser Bericht zur Belastung des oberflächennahen Grundwassers mit Pflanzenschutzmittelwirkstoffen bzw. deren Abbauprodukten weist bei rund 28 % der untersuchten Messstellen positive PSM-Befunde aus. Bei rund 9 % der ca. 13.000 in die Auswertung einbezogenen Messstellen wurden Konzentrationen über dem Grenzwert der Trinkwasserverordnung von 0,1 µg/L ermittelt. Bei 97 Messstellen wurde sogar eine Konzentration von mehr als 1,0 µg/L für eine PSM-Einzelsubstanz bzw. einen Metaboliten festgestellt. Bei der wirkstoffbezogenen Auswertung lagen dabei für den Zeitraum 1996 bis 2000 Untersuchungsergebnisse für 257 verschiedene Einzelsubstanzen vor. Von den zwanzig am häufigsten nachgewiesenen PSM-Einzelsubstanzen sind zurzeit acht Wirkstoffe Bestandteil von in Deutschland zugelassenen Pflanzenschutzmitteln (s. Tabelle 4).

Die größte Zahl aller Grundwasserverunreinigungen durch PSM wurde nach dieser Auswertung ebenfalls durch Atrazin und sein Abbauprodukt Desethylatrazin verursacht, sowie Bromacil, für das ebenfalls ein vollständiges Anwendungsverbot besteht. Bei Bentazon ist von einer gewissen Zunahme der Grundwasserbelastung auszugehen. Bemerkenswert ist auch, dass mit dem Wirkstoff Ethidimuron und dem Abbauprodukt 2,6-Dichlorbenzamid zwei Einzelsubstanzen mit einer hohen relativen Fundhäufigkeit in Konzentrationen größer 0,1 µg/L neu hinzugekommen sind. [UBA (Umweltbundesamt) 2005b].

Tabelle 4: Häufig nachgewiesene PSM-Wirkstoffe und -Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands (Rangfolge nach Anzahl der Messstellen mit Befunden > 0,1 µg/L; aus [LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser) 2003], [UBA (Umweltbundesamt) 2005b])

Rangfolge		Wirkstoff / Metabolit	Anzahl der untersuchenden Bundesländer	Anzahl der Messstellen letzter Messwert an der Messstelle				
1996-2000	1990-1995			insg. untersucht	nicht nachgewiesen	nachgewiesen		
						< 0,1 µg/L	> 0,1 bis < 1,0 µg/L	>1,0 µg/L
1	1	<i>Desethylatrazin</i>	15	12 167	9 882	1 715	557	13
2	2	Atrazin	16	12 353	10 472	1 609	262	10
3	3	Bromacil	13	8 176	7 855	144	151	26
4	9	Bentazon	15	8 578	8 313	195	61	9
5	6	Diuron	16	10 078	9 845	166	50	17
6	4	Simazin	16	12 084	11 563	454	62	5
7	5	Hexazinon	13	7 702	7 526	119	51	6
8	8	<i>Desisopropylatrazin</i>	15	10 479	10 207	216	51	5
9	-- ²⁾	<i>2,6-Dichlorbenzamid</i>	5	2 362	2 215	98	46	3
10	10	Mecoprop (MCP)³⁾	15	7 851	7 690	119	37	5
11	-- ²⁾	Ethidimuron	6	689	658	4	10	17
12	7	Propazin	13	8 173	7 980	168	21	4
13	-- ²⁾	1,2-Dichlorpropan ¹⁾	4	984	948	12	16	8
14	12	Isoproturon	16	10 838	10 675	145	18	0
15	17	Dichlorprop (2,4-DP)³⁾	15	7 101	6 998	92	10	1
16	15	Terbuthylazin	13	8 122	8 035	78	9	0
17	13	Metolachlor³⁾	15	7 961	7 875	78	7	1
18	18	<i>Desethylterbuthylazin</i>	12	7 505	7 465	32	7	1
19	16	Chlortoluron	14	6 116	6 039	71	5	1
20	-- ²⁾	Metazachlor	13	11 098	11 009	83	6	0

fett: Wirkstoffe, die Bestandteil zurzeit zugelassener Pflanzenschutzmittel sind;
kursiv: Metabolite (Abbauprodukte) von PSM-Wirkstoffen;

- 1) 1,2-Dichlorpropan war im Stoffgemisch mit dem eigentlichen Wirkstoff 1,3-Dichlorpropan (vollständiges Anwendungsverbot) in Anwendung, wird von einigen Bundesländern als PSM-Einzelsubstanz geführt
- 2) Diese Einzelsubstanz wurde im Berichtszeitraum 1990 bis 1995 an sechs oder weniger Messstellen in einer Konzentration > 0.1 µg/l bestimmt und zählte damit nicht zu den 20 am häufigsten nachgewiesenen PSM-Wirkstoffen bzw. -Metaboliten
- 3) Als Wirkstoffe in Pflanzenschutzmitteln sind Mecoprop-P, Dichlorprop-P bzw. S-Metolachlor zugelassen

Neben der Beschreibung der aktuellen Belastungssituation ist vor allem die Ermittlung der zeitlichen Entwicklung der PSM-Belastung von Interesse. Ein Vergleich der PSM-Belastung für die Zeiträume 1990-1995 [LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser) 1997] und 1996-2000 [LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser) 2003] zeigte, dass die Situation in den letzten Jahren quasi unverändert ist (s. Abbildung 8).

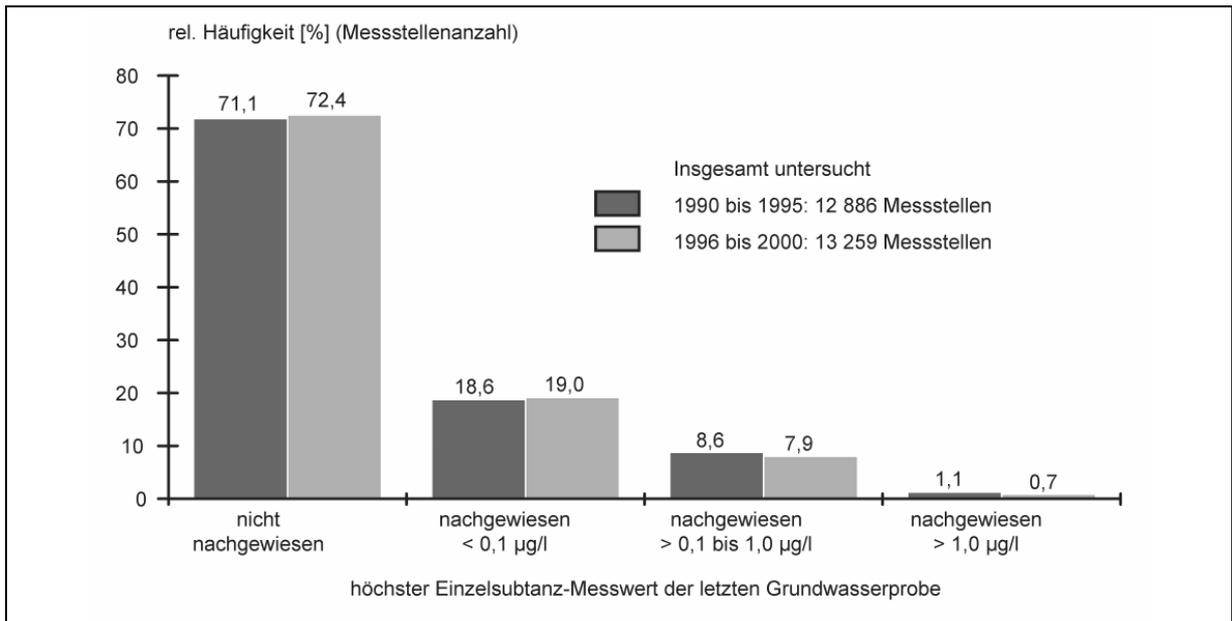


Abbildung 8: Häufigkeit der PSM-Befunde im Grundwasser: Vergleich der Berichtszeiträume 1990 bis 1995 und 1996 bis 2000 (aus [UBA (Umweltbundesamt) 2005b])

Die aktuellen tabellarischen Zusammenstellungen der LAWA der am häufigsten im oberflächennahen Grundwasser nachgewiesenen Pflanzenschutzmittel und Metabolite sind im Anhang für die Jahre 2001 bis 2003 (Tabelle B4) und 2004 (Tabelle B5) dokumentiert. In Tabelle 5 ist die Häufigkeit an Positivbefunden aus diesen Jahren wiedergegeben. Da diesen aber jeweils nur die „Top 20er-Listen“ zu Grund liegen, lassen sich daraus keine Entwicklungen ableiten. Sie belegen jedoch, dass auch in den letzten Jahren nennenswerte Befunde der zugelassenen PSM-Wirkstoffe Isoproturon, Terbutylazin, Mecoprop, Bentazon und Diuron bei den flächenhaften Kontrollen im oberflächennahen Grundwasser bundesweit festgestellt werden.

Tabelle 5: Positivbefunde von PSM-Wirkstoffen im Grundwasser Deutschlands (Anteile [%], leer: im entspr. Jahr nicht unter den „20 häufigsten PSM“)

	Anteil Positivbefunde [%]			
	2001 ¹⁾ (Tabelle B4)	2002 ¹⁾ (Tabelle B4)	2003 ¹⁾ (Tabelle B4)	2004 ²⁾ (Tabelle B5)
<i>Desethylatrazin</i>	18,8	25,1	18,9	22,7
Atrazin	12,9	17,6	16,5	16,8
1,2-Dichlorpropan	12	10,8	8,1	
<i>2,6-Dichlorbenzamid</i>	6,2	7,3	7,2	
Ethidimuron	6,1	3,7	2,4	
Simazin	4	3,8	6,2	6,8
Bromacil	3,2	4	4,4	4,3
<i>Desisopropylatrazin</i>	2,7	2	5,1	6,3
Hexazinon	2	1	1,8	2,1
Mecoprop	1,9	0,8	3	1,1
Bentazon	1,5	3,1	3,4	2,5
Diuron	1,4	1,8	2,4	2,3
Lenacil	1,3			
Propazin	1,2	2,9	4,3	3,9
<i>Desethylterbuthylazin</i>	1,2		2,7	
Isoproturon	1	1,2	2,2	1,8
Terbuthylazin	0,9		3,3	2,6
Metolachlor	0,6			0,4
Chloridazon	0,4	1,1		
Metalaxyl	0,3			
AMPA		4,2	6,9	
Prometryn		2,8		1,1
Metazachlor		1		0,7
MCPA		0,8		0,4
Chlortoluron		0,7		0,8
Picolinafen			28	
Dichlorprop			1	0,2
1,2-Dichlorethan			0,5	
2,4-D				0,1
Cyanazin				0,1

fett: Wirkstoffe, die Bestandteil zurzeit zugelassener Pflanzenschutzmittel sind;
kursiv: Metabolite (Abbauprodukte) von PSM-Wirkstoffen;

1) [BMU (Bundesministerium für Umwelt 2004)]

2) [Klett 2006]

Zudem zeigt das Beispiel Picolinafen, dass die Beurteilung der Befundsituation maßgeblich von der Gestaltung der Messprogramme abhängt. So sind die Picolinafen-Befunde, die diesen Wirkstoff 2003 bundesweit erstmalig unter den „Top 20“ erscheinen ließen, alle erstmalige Befunde aus Messungen in Schleswig-Holstein und wurden dort in den Folgejahren bestätigt (s. Tabelle B7, [MLUR Schl.-Holst.(Ministerium für Landwirtschaft 2006)], während der Parameter in den Untersuchungsumfängen anderer Bundesländer nicht enthalten war.

3.3.4 Fazit zur Befundsituation im Grundwasser

Die Länderüberwachungsprogramme bestätigen weitgehend die Daten der Wasserversorgung. In allen Programmen tauchen Befunde von Diuron, Bentazon, Isoproturon, Mecoprop und Terbutylazin auf.

Es wird deutlich, dass eine vermehrte Berücksichtigung der Ergebnisse der Wasserversorger zum einen die Aussagekraft der Länderdaten erhöhen und zum andern eine wesentlich erweiterte Datenbasis für Bemühungen zur Ermittlung der Eintragspfade darstellen kann. Für einige der zugelassenen und im Grundwasser gefundenen PSM-Wirkstoffe (z. B. Bentazon, Diuron) wurden von der Zulassungsbehörde Fundaufklärungen veranlasst [Wolter 2005]. Hierbei soll ermittelt werden, warum und auf welchen Pfaden die betreffenden Wirkstoffe bis ins Grundwasser gelangen konnten (zum Verfahren der Fundaufklärung s. Abschnitt 5.2.4).

3.4 Befundsituation Oberflächenwasser

3.4.1 Ergebnisse der Umfrage 2006 unter den DVGW-Mitgliedsunternehmen

Nach den Rückmeldungen der DVGW-Umfrage wurden von den Wasserversorgern in Oberflächengewässern (Gräben, Bäche, Flüsse und Talsperren) insgesamt 89 PSM-Substanzen gefunden, davon knapp 8 % Metaboliten, 45 % nicht zugelassene und immerhin 47 % zugelassene PSM-Wirkstoffe. Die meisten Konzentrationsangaben beziehen sich auf große Fließgewässer, wobei die Zuordnung nur qualitativ nach dem Namen der Probennahmestelle oder nach Rückfragen bei den Wasserversorgern erfolgte.

Tabelle 6: Aufteilung der Positivbefunde im Oberflächenwasser nach Art der Probennahmestelle

Befunde	Bach	Fluss	Graben/ Drainage	Talsperre/ Speicher	Summe
Anzahl	58	126	75	27	286
Anteil [%]	20,3	44,1	26,2	9,4	100

Die 20 am häufigsten für Oberflächengewässer genannten Substanzen sind in Tabelle 7 nach der Häufigkeit der Nennungen sortiert gemeinsam mit ihrem aktuellen Zulassungsstatus aufgeführt. Eine Übersicht über alle für Oberflächenwasser genannten Stoffe ist im Anhang in der Tabelle B2 enthalten.

Tabelle 7: Häufigste Positivbefunde von Pflanzenschutzmitteln in Oberflächengewässern (Nennungen der Wasserversorger, sortiert nach Häufigkeit der Nennungen)

Substanzname	Zulassungsstatus	durchschnittliche Maximalkonzentration (Median) [$\mu\text{g/L}$]
Diuron	zugelassen	0,14
Atrazin	nicht zugelassen	0,11
Isoproturon	zugelassen	0,16
Simazin	nicht zugelassen	0,06
MCPA	zugelassen	0,20
Terbuthylazin	zugelassen	0,10
Mecoprop (MCP)	zugelassen (als Mecoprop-P)	0,09
Desethylatrazin	Metabolit	0,13
Bentazon	zugelassen	0,19
Glyphosat	zugelassen	0,10
AMPA	Metabolit	0,27
Metazachlor	zugelassen	0,14
Metolachlor	zugelassen (als S-Metolachlor)	0,11
Flufenacet	zugelassen	0,10
Terbutryn	nicht zugelassen	0,08
2,4-D	zugelassen	0,16
Dichlorprop (2,4-DP)	zugelassen (als Dichlorprop-P)	0,10
Bromoxynil	zugelassen	0,43
2,6-Dichlorbenzamid	Metabolit	0,17
Desethylterbuthylazin	Metabolit	0,07

Für die zugelassenen PSM-Wirkstoffe aus Tabelle 7 sind die von den Wasserversorgern gemeldeten Maximalkonzentrationen in Abbildung 9 grafisch dargestellt (Erläuterungen zur Art der Darstellung siehe Abschnitt 3.3.1 „Grundwasser“).

Für die am häufigsten gefundenen PSM wurden durchschnittlich fast immer Konzentrationen über 0,1 $\mu\text{g/L}$ gemeldet, die im Trinkwasser eine Grenzwertüberschreitung zur Folge hätten, und eine Überschreitung der LAWA-Zielvorgabe „Schutzgut Trinkwasserversorgung“ darstellen [UBA (Umweltbundesamt) 2004], bis hin zu Höchstwerten von mehreren Mikrogramm pro Liter (s. Abbildung 9).

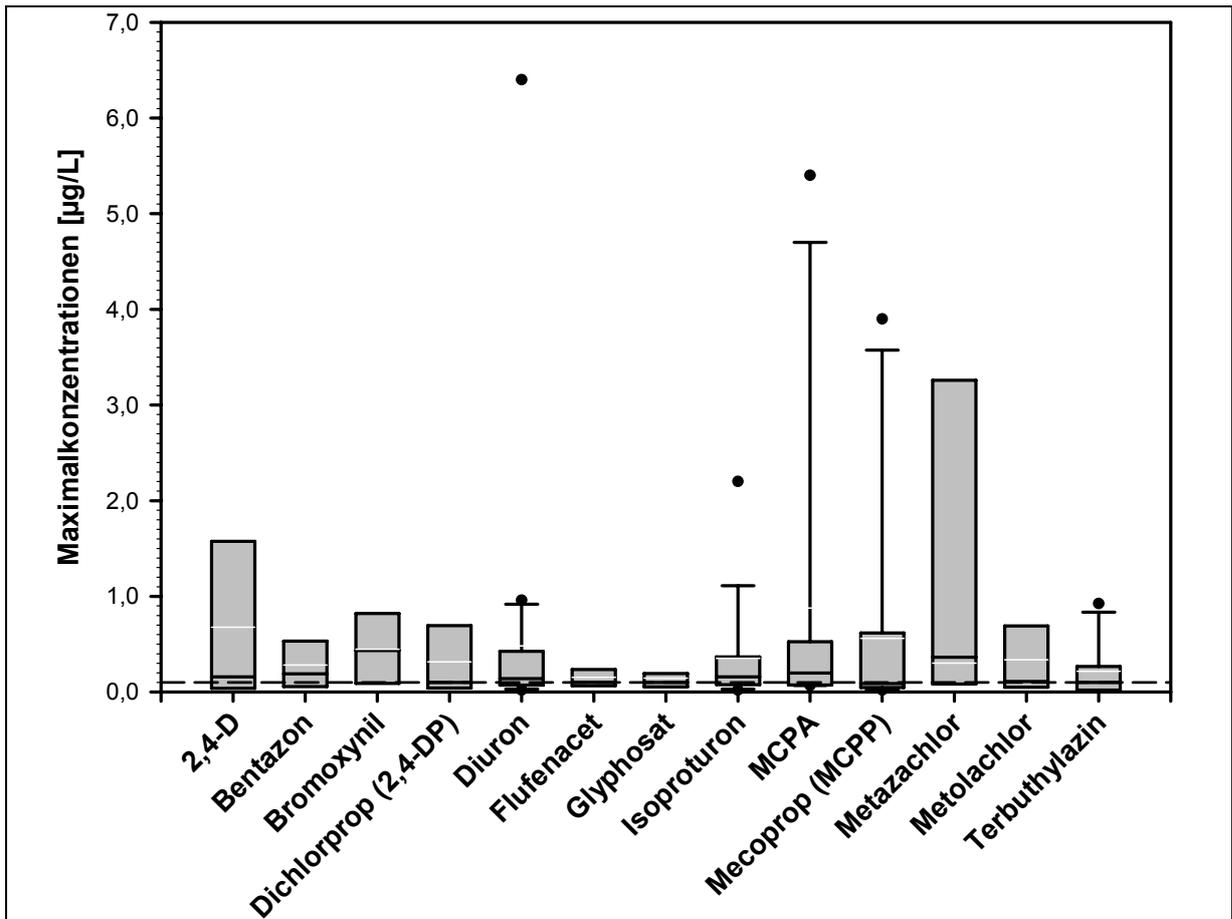


Abbildung 9: Maximalkonzentrationen zugelassener PSM-Wirkstoffe in Oberflächengewässern (Boxplot-Darstellung, berechnet mit SigmaPlot 2002, 8.0)

3.4.2 Ergebnisse der Datenbanken der Wasserversorger

3.4.2.1 Rhein

Im Rhein wurden im Zeitraum 2000 bis 2005 in den verschiedenen Messprogrammen von den ARW-/AWBR-Mitgliedsunternehmen Analysen auf über 73 Pflanzenschutzmittel und PSM-Abbauprodukte durchgeführt. Trotz der hohen Verdünnung im Rhein wurden dabei noch für insgesamt 36 Stoffe (entsprechend 49 %) Positivbefunde in einzelnen Proben festgestellt. Die Befundhäufigkeit sowie Konzentrationsspannen für die Wirkstoffe mit Positivbefunden sind im Anhang in Tabelle B8 zusammengestellt. Unter diesen sind 17 (entsprechend 47 %) zugelassene Wirkstoffe.

Die Befundhäufigkeit je Wirkstoff über alle Analysen des Rheinwassers (betrachtete Probenahmestellen: Basel-Birsfelden, Karlsruhe RDK, Mainz, Köln und Düsseldorf-Flehe) schwankt zwischen unter 1 % für Stoffe wie z. B. Triadimefon bis hin zu 43 % für Glyphosat und gar 93 % für den Glyphosat-Metaboliten AMPA, wobei die Befunde für Glyphosat/AMPA in der Regel aus Sondermessprogrammen auf diese Stoffe stammen. Die dabei festgestell-

ten Konzentrationen liegen je nach Lage der Probennahmestelle und Probennahmedatum zwischen Werten unter der Bestimmungsgrenze und Maximalkonzentrationen von mehreren Mikrogramm pro Liter. In der Tabelle 8 sind die Befundhäufigkeit sowie die Konzentrationsspannen über der Bestimmungsgrenze für die zugelassenen Wirkstoffe mit Positivbefunden zusammengestellt.

Tabelle 8: Befundhäufigkeit und Konzentrationsspannen der Positivbefunde von zugelassenen Pflanzenschutzmitteln und deren Metaboliten im Rhein (für Wirkstoffe mit einer Befundhäufigkeit größer 1 %, [ARW/AWBR 2006])

	Anzahl Messwerte	Positivbefunde		Konzentration > BG [µg/L]	
		Anzahl	Anteil [%]	Min.	Max.
AMPA ¹⁾	325	301	92,6	0,02	0,87
Glyphosat	325	139	42,8	0,01	4,83
Isoproturon	598	123	20,6	0,03	0,47
Desethylatrazin	604	92	15,2	0,01	0,18
Penconazol	108	11	10,2	0,01	0,01
Tebuconazol	26	2	7,7	0,01	0,01
MCCP (Mecoprop)	482	24	5,0	0,01	0,14
Diuron	597	27	4,5	0,02	0,03
Bentazon	478	20	4,2	0,02	0,08
Ethofumesat	49	2	4,1	0,01	0,01
Pirimicarb	26	1	3,8	0,01	0,01
Metolachlor	546	17	3,1	0,01	0,13
2,4-D	411	9	2,2	0,02	0,97
MCPA	482	8	1,7	0,01	0,11

1) Abbauprodukt von Glyphosat

Für einige der zugelassenen Wirkstoffe werden im Rhein Konzentrationsspitzen beobachtet, die ein klares, zeitliches Muster aufweisen. So wurden in den vergangenen Jahren die höchsten Befunde des Voraufauferbizids Isoproturon jeweils im April/Mai und November/Dezember beobachtet, was mit den Anwendungsterminen in der Landwirtschaft in Einklang zu bringen ist (s. Abbildung 10). Wegen zu hoher Isoproturon-Konzentrationen im Rhein, die diffusen Verunreinigungen aus der Landwirtschaft zugeordnet wurden, musste so etwa in den Niederlanden im Zeitraum 2001-2002 mehrfach die Entnahme von Rheinwasser zur Trinkwasseraufbereitung eingestellt werden [IKSR (Internationale Kommission zum Schutz des Rheins) 2003].

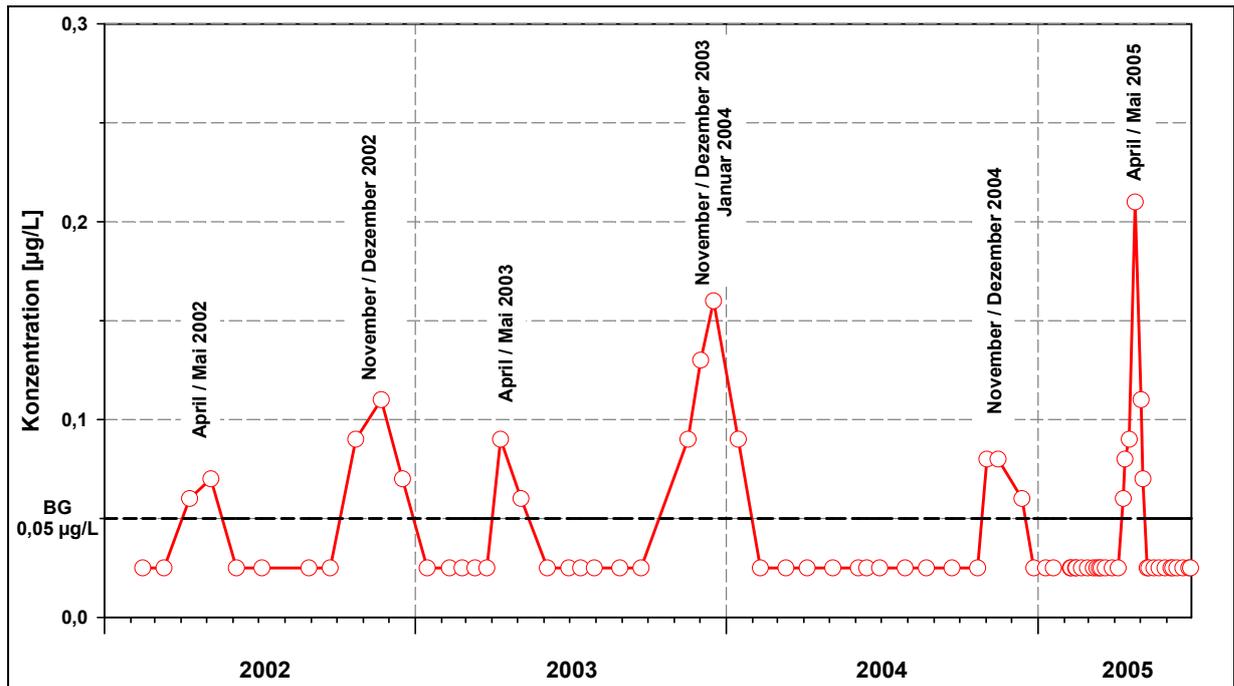


Abbildung 10: Ganglinie der Isoproturonkonzentration 2002 bis 2005 im Rhein bei Düsseldorf-Flehe (Datenquelle [ARW/AWBR 2006])

3.4.2.2 Ruhr

Im Rahmen der Ruhrgüteüberwachung durch Ruhrverband und AWWR werden jährlich die Ruhrgüteberichte erstellt. Die darin veröffentlichten PSM-Statistiken sind im Anhang in Tabelle B9 zusammengefasst.

Von den 28 PSM-Wirkstoffen und – Metaboliten, von denen Daten zur Befundsituation vorliegen, sind sieben (25 %) zugelassene Pflanzenschutzmittelwirkstoffe, von denen teils sehr hohe Anteile an Positivbefunden festgestellt wurden (s. Tabelle 9). Überschreitungen des Trinkwassergrenzwertes und der LAWA-Zielvorgabe „Schutzgut Trinkwasserversorgung“ von 0,1 µg/L wurden zwischen 2001 und 2004 vereinzelt für die Wirkstoffe Carbetamid, Dimefuron, Diuron, Isoproturon, Terbutylazin und Mecoprop nachgewiesen.

Tabelle 9: Anteil der Positivbefunde zugelassener PSM-Wirkstoffe im Wasser der Ruhr [AWWR (Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke an der Ruhr) & Ruhrverband 2006]

Wirkstoff	Positivbefunde 2001 [%]	Positivbefunde 2002 [%]	Positivbefunde 2003 [%]	Positivbefunde 2004 [%]
Dichlorprop	-	0,9	0,6	0,0
Diuron	20,9	18,2	25,8	11,0
Flufenacet	-	-	-	0,5
Isoproturon	5,5	11,6	6,0	10,1
Mecoprop	9,6	-	5,1	2,0
Pendimethalin	-	-	-	0,8
Terbuthylazin	8,4	3,6	1,0	1,4

Aus den Messprogrammen von AWWR und Ruhrverband deutet sich in den letzten Jahren eine Verbesserung der Befundsituation von Pflanzenschutzmittel in der Ruhr an. Demnach traten zwar Verschiebungen in der Relevanz einzelner Wirkstoffe auf, während sich die Anzahl und Höhe von Werten oberhalb der Bestimmungsgrenze vermindert hat [AWWR (Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke an der Ruhr) & Ruhrverband 2005].

3.4.2.3 Stever und Stevereinzugsgebiet

Nach den Auswertungen in den Kooperationsberichten der „Kooperation Landwirtschaft und Wasserwirtschaft im Einzugsgebiet der Stevertalsperre“ wurden in den Jahren 2001 bis 2005 in der Stever und den Zuflüssen im Einzugsgebiet Positivbefunde von 34 PSM-Wirkstoffen und Abbauprodukten festgestellt. Von diesen sind 26 Stoffe (75 %) aktuell zugelassene Pflanzenschutzmittelwirkstoffe.

Die bei den Untersuchungen im Rahmen der „Kooperation Landwirtschaft und Wasserwirtschaft im Einzugsgebiet der Stevertalsperre“ festgestellten Maximalkonzentrationen sind im Anhang in Tabelle B10 zusammengestellt. Tabelle 10 enthält eine Übersicht über die Maximalkonzentrationen aktuell zugelassener PSM-Wirkstoffe aus diesen Erhebungen.

Tabelle 10: Maximalkonzentrationen aktuell zugelassener PSM-Wirkstoffe in der Stever und dem Stevereinzugsgebiet 2001 bis 2005 (s. Tabelle B10)

Wirkstoff	Maximalkonzentration [$\mu\text{g/L}$] ¹⁾	
	Stever	Stever-Einzugsgebiet ²⁾
2,4-D	0,06	0,03
Bentazon	0,46	0,58
Bromacil	--	0,10
Bromoxynil	0,74	0,06
Clodinafop ³⁾	< 0,05	--
Clopyralid	0,04	0,04
Dichlorprop (2,4-DP)	0,60	0,07
Diflufenican	--	0,99
Dimethenamid	0,84	4,20
Diuron	0,33	2,51
Fenoxaprop ⁴⁾	--	0,66
Flufenacet	0,40	1,50
Fluroxypyr	0,08	0,11
Flurtamone	--	0,43
Glyphosat	0,31	--
Isoproturon	4,63	13,15
MCPA	0,22	0,22
Mecoprop	0,13	0,13
Metamitron	--	0,75
Metazachlor	0,30	0,39
Metolachlor	1,02	0,57
Pendimethalin	1,12	5,98
Quinmerac	0,52	0,24
Sulcotrion	0,64	0,22
Terbutylazin	> 1,2	1,60
Triclopyr	--	0,03

1) Quellen: [Kooperation Landwirtschaft und Wasserwirtschaft im Einzugsgebiet der Stevertalsperre 2001], [Kooperation Landwirtschaft und Wasserwirtschaft im Einzugsgebiet der Stevertalsperre 2003], [Kooperation Landwirtschaft und Wasserwirtschaft im Einzugsgebiet der Stevertalsperre 2004], [Kooperation Landwirtschaft und Wasserwirtschaft im Einzugsgebiet der Stevertalsperre 2005], [Kooperation Landwirtschaft und Wasserwirtschaft im Einzugsgebiet der Stevertalsperre 2006]

2) Verschiedene PN-Stellen 3) Clodinafop-propargyl 4) Fenoxaprop-ethyl

Die Belastungsherkunft und Vergleichbarkeit der Messwerte (Stichproben bzw. Wochenmischproben) wird in den Kooperationsberichten ausführlich diskutiert. So wurde ein deutlicher Zusammenhang der Gewässerbelastung mit den jeweiligen Anbauverhältnissen im Einzugsgebiet belegt (z. B. [Kooperation Landwirtschaft und Wasserwirtschaft im Einzugsgebiet der Stevertalsperre 2006]).

Für einige ausgewählte PSM-Wirkstoffe ergaben sich folgende Eintragsquellen:

- Einträge von Bentazon, Dimethenamid, Metolachlor und Terbutylazin werden dem Maisanbau zugeordnet. 2005 wurde erstmals das Mais-Herbizid Sulcotrion nachgewiesen.
- Positivbefunde der Herbizide Isoproturon und Flufenacet konnten zeitlich den Anwendungsterminen im Getreideanbau zugeordnet werden.
- Quinmerac wird im Einzugsgebiet der Stevertalsperre im Rapsanbau eingesetzt und wird lange nach der Anwendung noch in geringen Gehalten in den Gewässern nachgewiesen.
- Trotz Maßnahmen zur Verringerung der Anwendungen auf Nichtkulturland wird auch im Stevergebiet regelmäßig das Totalherbizid Diuron mit hohen Frachten in Oberflächengewässern festgestellt. Als Eintragsquelle wird hier der nicht-landwirtschaftliche Bereich angesehen.

3.4.3 Ergebnisse der behördlichen Überwachung

Belastungen mit PSM in den Oberflächengewässern werden auch bei den behördlichen Überwachungsprogrammen festgestellt [Wolf 2005]. Zur Untersuchung der PSM-Belastung von Oberflächengewässern werden in den einzelnen Bundesländern gesonderte Untersuchungsprogramme durchgeführt, die teilweise speziell auf intensiv landwirtschaftlich genutzte Gebiete oder auf Gewässer, die für die Trinkwassergewinnung relevant sind, ausgerichtet sind.

An den großen deutschen Flüssen und vielen der mittelgroßen Fließgewässer werden PSM-Untersuchungen mehrmals pro Jahr, teilweise mit bis zu 18 Terminen durchgeführt. Das Spektrum der untersuchten Stoffe umfasst meist mehr als 100 Substanzen, hauptsächlich Herbizidwirkstoffe aus dem landwirtschaftlichen Umfeld, aber auch Fungizide, Insektizide sowie Stoffe, deren Anwendung bereits verboten ist. Dokumentiert werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen im bundesweiten LAWA-Messnetz. Vor allem in kleinen Einzugsgebieten werden hingegen eine Vielzahl von Detailstudien durchgeführt, die sich durch Auswertungen der angewandten Substanzen und Anwendungszeiträumen, zeitgleiche Untersuchungen von Belastungspfaden (Hofabläufe, Drainagen, Kläranlagen, Oberflächenabflüsse, Pfützen, Regenwasser) und häufige Probennahmen auszeichnen. Sie sind jedoch nicht dazu geeignet, Aussagen zur überregionalen Befundsituation, z. B. für Bundesländer oder ganz Deutschland zu treffen [Wolf 2005].

Somit ist die Datenbasis zur Beurteilung der bundesweiten Belastungssituation aufgrund der unterschiedlich ausgelegten Messprogramme sehr heterogen. In allen Fließgewässern wird etwa ein Dutzend PSM-Wirkstoffe oder deren Metaboliten regelmäßig nachgewiesen. Es

handelt sich dabei um gängige, in der Landwirtschaft eingesetzte Wirkstoffe wie Isoproturon, aber auch um ehemals häufig angewandte, zwischenzeitlich nicht mehr zugelassene Stoffe wie Atrazin. Zudem werden Stoffe nachgewiesen, die häufig ebenfalls im nicht-landwirtschaftlichen Umfeld eingesetzt werden, wie z. B. Diuron.

Im Messnetz der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) wurden 2002 bis 2004 sehr häufig Überschreitungen der Zielvorgabe „Schutzgut Trinkwasserversorgung“ für die PSM-Wirkstoffe Isoproturon, sowie häufig für Dichlorprop, MCPA und Mecoprop festgestellt. Vereinzelte Überschreitungen waren für insgesamt 23 Pflanzenschutzmittelwirkstoffe bzw. PSM-Metaboliten zu verzeichnen [BMU (Bundesministerium für Umwelt & UBA (Umweltbundesamt) 2006]. Die Pflanzenschutzmittel, für die Überschreitungen dieser Zielvorgabe von 0,1 µg/L festgestellt wurden, sind im Anhang in Tabelle B11 aufgeführt. In Tabelle 11 ist ein Ausschnitt mit den 11 darin enthaltenen, aktuell zugelassenen PSM-Wirkstoffen dargestellt.

Tabelle 11: Zugelassene Pflanzenschutzmittel mit Überschreitung der LAWA-Zielvorgabe „Schutzgut Trinkwasserversorgung“ in Oberflächengewässern Deutschlands 2002-2004 [BMU (Bundesministerium für Umwelt & UBA (Umweltbundesamt) 2006]

Wirkstoff	Überschreitungshäufigkeit [% der Messstellen]
Isoproturon	> 25
Dichlorprop (2,4-DP)	> 10 bis 25
Diuron	> 10 bis 25
MCPA	> 10 bis 25
Mecoprop (MCP)	> 10 bis 25
2,4-D	bis 10
Bentazon	bis 10
Chloridazon (Pyrazon)	bis 10
Metazachlor	bis 10
Metolachlor	bis 10
Terbutylazin	bis 10

Die Messergebnisse, die zum großen Teil auf Stichproben basieren, machen deutlich, dass von einer Belastung der Oberflächengewässer in Deutschland auszugehen ist, auch wenn das bundesweite Ausmaß aufgrund der heterogenen Datenbasis schwer abzuschätzen ist. Nach [Wolf 2005] „unterschätzen die zur Verfügung stehenden Messergebnisse tendenziell die tatsächliche Belastung“. Gründe dafür sind die Unvollständigkeit der erfassten Stoffpalette, die Abhängigkeit der Messergebnisse von Probennahmezeitpunkt und –häufigkeit, Unterschiede zwischen großen und kleinen Fließgewässern, zwischen Ober- und Unterlauf sowie die hohe räumliche Variabilität bezüglich der PSM-Anwendungen und den relevanten Eintragspfaden in den verschiedenen Einzugsgebieten [Wolf 2005].

3.4.4 Fazit zur Befundsituation im Oberflächenwasser

Für die meisten der in den Messprogrammen an Rhein, Ruhr und Stever sowie der Behörden genannten Wirkstoffe wurden im Rahmen der DVGW-Umfrage von Wasserversorgern ebenfalls Positivbefunde für Oberflächengewässer gemeldet. Wie der Vergleich mit Tabelle 7 zeigt, bestehen aber Unterschiede im Umfang und der Rangfolge der als „problematisch“ anzusehenden Wirkstoffe, die aber gerade bei Oberflächengewässern zum Teil sicher auf die unterschiedlichen Ausgestaltung von Messprogrammen zurückzuführen sein dürften. Wie auch im Grundwasser wird in alle Messprogrammen von Positivbefunden von Diuron, Bentazon, Mecoprop und Terbutylazin berichtet.

Die Ergebnisse der DVGW-Umfrage verdeutlichen die Belastung der Oberflächengewässer und ergänzen die behördliche Überwachung zur besseren Einschätzung der Befundsituation. Sie sind für die Wasserwirtschaft bei der Trinkwassergewinnung aus Oberflächengewässern und bei der Uferfiltration sowie im Hinblick auf die Rolle der Fließgewässer als „Frühwarnsystem“ für das Grundwasser relevant.

3.5 Befundsituation Uferfiltration / künstliche Grundwasseranreicherung

Bei der Auswertung der Umfrage 2006 unter den DVGW-Mitgliedsunternehmen wurden Befundangaben aus Kategorie Uferfiltrat bzw. künstliche Grundwasseranreicherung getrennt von den Ergebnissen „Grund- und Quellwasser“ betrachtet. Falls aus den Rückmeldungen eindeutig hervorging, dass die Probe aus Uferfiltrat oder künstlicher Grundwasseranreicherung stammte, wurde dies separat erfasst. Allerdings war eine Unterscheidung der gemeldeten Positivbefunde zwischen Grundwasser und Uferfiltrat nach den Angaben der Unternehmen auf den Fragebögen oft nicht möglich. Wenn Informationen zur Probennahmestelle vorlagen, z. B. „Messstelle am Ufer“ o. ä. wurden diese ebenfalls, ggf. nach telefonischer Rückfrage, der Kategorie Uferfiltrat zugeordnet. Gerade bei Brunnen war aber in der Regel nicht zu erkennen, ob diese Uferfiltrat fördern, zumal der Anteil an landseitigem Grundwasser bei „Uferfiltratbrunnen“ je nach Jahreszeit und Förderregime schwanken kann. Daher ist die Datenbasis für diese Kategorie deutlich kleiner als bei den Kategorien „Grundwasser“ und „Oberflächenwasser“ (s. Tabelle 12).

Tabelle 12: Aufteilung der Positivbefunde bei Uferfiltrat und künstlicher Grundwasseranreicherung nach Art der Probennahmestelle

Befunde	Brunnen	Grundwasser-messstellen	„Wasserwerk“	Summe
Anzahl	16	14	6	36
Anteil [%]	44,4	38,9	16,7	100

Eine Übersicht über alle für diese Kategorie genannten Stoffe ist im Anhang in Tabelle B3 enthalten. Mehrfache Nennungen für zugelassene Wirkstoffe liegen für Isoproturon, Diuron und Bentazon vor. Auf eine weitergehende Auswertung sowie grafische oder tabellarische Darstellungen muss aufgrund der geringen Datenbasis aber verzichtet werden.

3.6 Befundsituation Trinkwasser

Der Rücklauf der Anfrage an die Trinkwasserdatenbanken der Bundesländer über das Bundesministerium für Gesundheit ist nur eingeschränkt im Hinblick auf eine bundesweite Befundsituation auszuwerten, da nur Rückmeldungen aus Baden-Württemberg [Ammon 2006], Bayern [Bay.LfU (Bayerisches Landesamt für Umwelt) 2005], Hamburg [Janßen 2006], Sachsen [Partisch 2006], Sachsen-Anhalt [Benkwitz 2006] und, für Schleswig-Holstein, aus Kiel [Breker 2006] vorliegen. Soweit Angaben zu Positivbefunden von PSM-Wirkstoffen oder Metaboliten zur Verfügung gestellt wurden, sind diese in Tabelle B12 zusammengestellt. Ein Auszug mit den dabei nachgewiesenen zugelassenen PSM-Wirkstoffen zeigt Tabelle 13.

Auffällig sind hierbei vor allem die extrem unterschiedlichen Untersuchungsumfänge der einzelnen Bundesländer. Während in verschiedenen Bundesländern die Proben nur auf einige Triazine untersucht werden, enthielt der Datenbankauszug aus Baden-Württemberg insgesamt Messergebnisse zu über 300 Einzelsubstanzen.

Aus diesem Grund ergab sich bei der Auswertung im Rahmen dieser Studie ein sehr uneinheitliches Bild sowohl hinsichtlich der Anzahl der Stoffe mit Positivbefunden als auch bezüglich des Anteils zugelassener PSM unter den Positivbefunden. Während nach den Zahlen aus Sachsen, Sachsen-Anhalt und Schleswig-Holstein (Kiel) maximal 18 % der in Trinkwasserproben gefundenen PSM-Substanzen zugelassene PSM-Wirkstoffe darstellen, sind dies nach den Angaben aus Baden-Württemberg 50 %. Mit für diese Unterschiede verantwortlich ist sicher auch die Wahl der analytischen Bestimmungsgrenze. So wurden für manche der zugelassenen Wirkstoffe, für die aus Baden-Württemberg Positivbefunde im Trinkwasser vorliegen, Konzentrationsangaben im unteren Nanogramm pro Liter-Bereich als Maximalkonzentration genannt.

Tabelle 13: Positivbefunde zugelassener PSM-Wirkstoffe in Trinkwasserproben (Anzahl Befunde, bzw. Beschreibungen, soweit nach Landesgesundheitsbehörden verfügbar; Datenquellen s. Text)

	Baden-Württemb.	Bayern	Sachsen	Sachsen-Anhalt	Schlesw.-Hol. (Kiel)	Hamburg
Anzahl PSM mit Positivbefunden	44	14	11	8	17	(0) ²⁾
davon zugelassen [%]	50	29	18	13	18	--
Parameter						
Amidosulfuron	4					
Bentazon	47	(> GW) ¹⁾				
Bromoxynil	1					
Chloridazon	16					
Diflufenican		1				
Dimethachlor	1					
Diuron	11				3	
Fenpropimorph	11					
Florasulam	1					
Fluazifop	2					
Haloxyfop	1					
Iodosulfuron-Methylester	1					
Ioxynil	1					
Isoproturon	18	(pos.) ¹⁾				
MCPP (Mecoprop)	1				3	
Metamitron	1					
Metazachlor	5					
Metribuzin	1		1			
Metsulfuron-methyl	2					
Nicosulfuron	1					
Prochloraz	8					
Propoxycarbazon	4					
Terbuthylazin	7	(pos.) ¹⁾	294	2	3	

1) teils nur qualitative Aussagen in Textform: „einmal Grenzwertüberschreitung“ oder „nachgewiesen“ [Bay.LfU (Bayerisches Landesamt für Umwelt) 2005]

2) „alle im Trinkwasser gemessenen Pestizide < BG, keine Grenzwertüberschreitungen festgestellt“ [Janßen 2006]

4 Anwendungsbereiche, Eintragspfade, Stoffeigenschaften

Für die am häufigsten im Grundwasser sowie in Oberflächengewässern vorzufindenden PSM-Wirkstoffe werden im Folgenden die mögliche Belastungsherkunft aus den Anwendungsgebieten (Anwender, Anwendungsgebiete und ggf. Aufwandmengen der PSM), mögliche Eintragspfade und die chemisch-physikalischen Stoffeigenschaften dargestellt. Dies ist notwendig, um die Kausalkette, die zur Verunreinigung führt, besser bewerten zu können und geeignete Ansatzpunkte für entsprechende Gegenmaßnahmen oder eine gewässer-schutzorientierte Modifikation des Zulassungsverfahrens zu finden.

Auch wenn Hinweise auf Anwenderfehler, die zu einem PSM-Eintrag führen, durchaus häufig vorliegen [UBA (Umweltbundesamt) 2006a] und in der Tagespresse aktuell wieder Hinweise auf den Einsatz illegaler PSM diskutiert werden [SWR 2006], muss angesichts der weiten Verbreitung von Positivbefunden von zugelassenen PSM-Wirkstoffen in Gewässern als Grundlage für eine weiterführende, sachliche Diskussion der Eintragspfade bei allen Wirkstoffen daher zunächst von einer sachgerechten und bestimmungsgemäßen Anwendung ausgegangen werden. Das Argument, die Befunde seien allein auf lokale illegale Einsätze oder vereinzelte Mängel bei der Anwendung der „guten fachlichen Praxis“ zurückzuführen, greift zu kurz.

Allerdings war es im Rahmen der TZW-Studie nicht möglich und vorneherein auch nicht beabsichtigt, die tatsächlichen Eintragswege für die verschiedenen Einzelbefunde der genannten Wirkstoffe in das Grund- und Oberflächenwasser zu ermitteln. Dieses Vorgehen ist im Zulassungsverfahren für PSM als so genannte „Fundaufklärung“ verankert und wird von der Zulassungsbehörde bei Bekanntwerden von Befunden im Grundwasser veranlasst und vom Zulassungsinhaber durchgeführt (vgl. Abschnitt 5.2.4).

4.1 Auswahl der näher betrachteten Wirkstoffe

Die Darstellung der Anwendungsbereiche und Stoffeigenschaften muss sich auf einige ausgesuchte Wirkstoffe beschränken, die potentiell relevant für die gesamte deutsche Wasserwirtschaft sind. Um hier nicht „irrelevante Stoffe“ oder „Exoten“ zu behandeln, musste ein Wirkstoff, um im Folgenden berücksichtigt zu werden, aktuell zugelassen sein und in der Befundsituation aus Sicht der Wasserversorger von mindestens zwei Unternehmen bzw. mit insgesamt mindestens drei Positivbefunden im Grund- oder Oberflächenwasser gemeldet worden sein. Aus der Zahl der Nennungen bzw. der Anzahl der meldenden Unternehmen ergab sich ein Rang. Wirkstoffe, die hierbei gleich häufig gemeldet wurden, wurde die gleiche Rang-Nummer zugewiesen. Dabei ist anzumerken, dass insbesondere die seltener genannten Stoffe zugleich die seltener untersuchten Substanzen darstellen.

4.2 Anwendungsbereiche

Tabelle 14 enthält die Anwendungsbereiche der 20 nach der DVGW-Umfrage am häufigsten in Gewässern gefundenen, aktuell zugelassenen PSM-Wirkstoffe.

Ein PSM-Produkt erhält seit der Novellierung des Pflanzenschutzgesetzes im Jahr 1998 eine „Indikationszulassung“, d. h. ein Mittel wird für bestimmte Kulturen, ggf. mit Auflagen oder Anwendungsbestimmungen zugelassen. Im Jahr 2005 waren insgesamt 5.411 Anwendungen der 245 Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe in 664 Produkten unter 964 Handelsnamen zugelassen oder genehmigt [BVL (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit) 2006a].

Daraus und aus der Zusammenstellung in Tabelle 14 geht hervor, dass viele PSM für einen weiträumigen flächenhaften Einsatz, z. B. als Herbizide im Getreide- oder Maisanbau zugelassen sind. Andere PSM wiederum haben eine Vielzahl von möglichen Anwendungsbereichen bis hin zum Einsatz als Totalherbizid auf Wegen und Plätzen oder im Haus- und Kleingarten, wodurch sich eine Vielzahl von Eintragungssituationen in die Gewässer ergeben kann.

Tabelle 14: Zugelassene Einsatzgebiete der häufigsten in Gewässern gefundenen, aktuell zugelassenen PSM-Wirkstoffe [Roßberg et al. 2002], [BVL (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit) 2006c], [Hetzel 2005]

Rang	Wirkstoff	Funktion	Haus- & Kleingarten	Einsatzgebiet / Kultur
1	Diuron	Herbizid	nein	Kernobst, Wein, Wege u. Plätze, Ziergehölze
2	Isoproturon	Herbizid	nein	Getreide, Ziergehölze
3	Bentazon	Herbizid	nein	Getreide, Mais, Erbsen, Bohnen, Kräuter
4	Mecoprop (MCP) ¹⁾	Herbizid	ja	Getreide, Kernobst, Wiesen, Weiden, Rasen, Gräser
5	Terbuthylazin	Herbizid	nein	Mais, Lupine
6	MCPA	Herbizid	ja	Getreide, Wiesen, Weiden, Rasen, Kernobst, Pflaumen, landwirtschaftlich nicht genutzte Grasflächen
7	Metazachlor	Herbizid	nein	Raps, Rüben, Kohl, Rettich, Kräuter, Zierpflanzen
8	Metolachlor ²⁾	Herbizid	nein	Mais, Lupine
9	Dichlorprop (2,4-DP) ³⁾	Herbizid	nein	Getreide, Gräser
9	Glyphosat	Herbizid	ja	Getreide, Kartoffeln, Mais, Raps, Zuckerrüben, Wiesen, Weiden, Rasen, Kernobst, Wein, Zierpflanzen, Laub-, Nadelholz, Baumschulen, Wege und Plätze, Stilllegungsflächen, Bahnstrecken
10	2,4-D	Herbizid	ja	Getreide, Wiesen, Weiden
10	Metalaxyl ⁴⁾	Fungizid	nein	Kartoffeln, Wein, Mais, Raps, Hopfen, Tabak, Zierpflanzen, Bohne, Kohlrabi, Zwiebeln, Salat, Tomate, Rettich, Kräuter
11	Bromoxynil	Herbizid	nein	Getreide, Mais, Spargel, Zwiebeln, Lauch
12	Flufenacet	Herbizid	nein	Mais, Getreide, Kartoffeln, Spargel, Bohnen, Lauch, Ziergehölze
13	Ethofumesat	Herbizid	nein	Zuckerrüben, Rote Beete, Gräser, Kräuter, Spinat
14	Metribuzin	Herbizid	nein	Kartoffeln, Karotten, Spargel, Tomaten, Baumschule
15	Chloridazon	Herbizid	nein	Zuckerrüben, Rote Beete, Mangold
16	Clopyralid	Herbizid	nein	Zuckerrüben, Mais, Raps, Erdbeeren, Kräuter, Baumschulen, Ziergehölze

1) zugelassen als Mecoprop-P

2) zugelassen als S-Metolachlor

3) zugelassen als Dichlorprop-P

4) zugelassen als Metalaxyl-M

4.3 Absatz- und Aufwandmengen

Ob ein Eintrag tatsächlich stattfindet, hängt neben den physikalisch-chemischen Stoffeigenschaften im Einzelfall wesentlich von den Aufwandmengen, der Anwendungspraxis und –technik sowie den Standort- und Umweltbedingungen bei der Ausbringung ab.

Absolute Daten über bundesweite Absatzmengen je Wirkstoff sind nicht direkt verfügbar. Gemäß § 19 des Pflanzenschutzgesetzes sind jedoch Hersteller und Vertrieber von Pflanzenschutzmitteln verpflichtet, jährlich die Mengen der Pflanzenschutzmittel und Wirkstoffe dem Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) zu melden, die im Inland abgegeben oder ausgeführt wurden. Eine Übersicht zu den Mengen der 2005 im Inland abgegebenen und exportierten Pflanzenschutzmittel hat das BVL herausgegeben [BVL (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit) 2006a]. Darin sind die Pflanzenschutzmittel nach Mengenklassen des Inlandsabsatzes gegliedert aufgeführt.

In Tabelle 15 sind die Mengenklassen des Inlandsabsatzes [BVL (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit) 2006a] sowie die Aufwandmengen für einige ausgewählte PSM auf Basis der Produkt- und Zulassungsinformationen [BVL (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit) 2006c] zusammengestellt. Die Aufwandmengen der Wirkstoffe ergeben sich aus dem Wirkstoffgehalt eines Produktes, seiner maximal zulässigen Aufwandmenge und der zulässigen Zahl der Anwendungen je Jahr. Die Angaben in Tabelle 15 sind Beispiele und beziehen sich auf das genannte Produkt und den Anwendungsbereich. Für diese Zusammenstellung wurde versucht, möglichst gleichartige Anwendungsbereiche auszuwählen.

Dabei zeigt sich, dass zu den häufigsten genannten, aktuell zugelassenen Mitteln entweder PSM mit den höchsten Inlandsabsatzmengen zählen (Isoproturon, Glyphosat) und/oder PSM, die in sehr hohen Aufwandmengen eingesetzt werden (Diuron, Glyphosat, MCPA, Chloridazon). Auch viele andere Stoffe aus Tabelle 15 werden in hohen Aufwandmengen von über einem Kilogramm Wirkstoff je Hektar ausgebracht. Zum Teil kommen diese Wirkstoffe auch auf Nichtkulturland wie Wegen und Plätzen zum Einsatz.

Tabelle 15: Absatzmengenklassen und Aufwandmengen der häufigsten in Gewässern gefundenen, aktuell zugelassenen PSM-Wirkstoffe (hervorgehoben: die beiden höchsten Mengenklassen und Aufwandmengen ab 1 kg/ha)

Rang	Wirkstoff	Absatzmenge 2005 [t]	Anzahl Produkte	Produkte (Auswahl)	Einsatzgebiet	Aufwandmenge [g Wirkstoff / ha]
1	Diuron	25-100	6	Cumatol WG ²⁾ RA-15-NEU ¹⁾	Kernobst	3000
					Wege u. Plätze mit oder ohne Holzgewächse	5600
2	Isoproturon	>1000	9	Arelon flüssig	Getreide	1500
3	Bentazon	250-1000	4	Basagran DP Artett ³⁾	Getreide	1000
					Mais	750
4	Mecoprop-P (MCP)	100-250	12	Compitone Plus	Getreide	780
5	Terbuthylazin	250-1000	12	Chac	Mais	750
6	MCPA	250-1000	17	Agroxone Banvel M ⁴⁾	Getreide	750
					landwirtschaftlich nicht genutzte Grasflächen	2720
7	Metazachlor	250-1000	3	Butisan	Raps, Gemüse	750
8	S-Metolachlor	250-1000	3	Dual Gold	Mais	1200
9	Dichlorprop-P (2,4-DP)	250-1000	6	Duplosan	Getreide	1500
9	Glyphosat	>1000	44	Clinic	Getreide	1800
					Mais, Zuckerrüben	1080
					Wege u. Plätze	3600
10	2,4-D	25-100	53	Berghoff 2,4-D	Getreide	750
10	Metalaxyl-M	25-100	6	Fonganil Gold Ridomil Gold MZ ⁵⁾ Maxim XI ⁶⁾	Hopfen,	391
					Kartoffeln, Tabak, Gemüse	80
					Mais	0,3
11	Bromoxynil	25-100	9	Bromotril 225 EC Certrol B	Mais	337,5
					Gräser	352,5
12	Flufenacet	250-1000	7	Cadon Artist ⁷⁾	Getreide	150
					Spargel, Kartoffeln	480
13	Ethofumesat	25-100	9	Ethosat 500	Zuckerrüben	1000
14	Metribuzin	25-100	4	Lexone	Kartoffeln	350
15	Chloridazon	25-100	5	Betoxon	Rüben, Rote Beete	2600
16	Clopyralid	10-25	4	Cliophar 100 Cliophar 100 Cliophar 100	Zuckerrüben	120
					Mais	120
					Raps	120

1) Einzelpflanzenbehandlung, Dochtstreichgerät, Spritzschirm
4) mit Dicamba

5) mit Mancozeb

2) mit Amitrol
6) mit Fludioxonil

3) mit Terbuthylazin
7) mit Metribuzin

Eine relative Häufigkeit des tatsächlichen Einsatzes verschiedener Wirkstoffe in den ackerbaulichen Hauptkulturen wurde im Rahmen der Studie NEPTUN 2000 [Roßberg et al. 2002] statistisch abgeleitet, wobei hier allerdings wichtige PSM-Anwendungsbereiche wie der Obstbau oder Sonderkulturen nicht behandelt wurden. In der Tabelle 16 ist der Anteil aufgeführt, den die jeweiligen Mittel nach dieser Erhebung zum tatsächlichen Einsatz chemischer PSM im deutschen Ackerbau im jeweiligen Wirkungsbereich (z. B. Herbizid oder Fungizid) im Vergleich zu den anderen, in diesen Kulturen eingesetzten Pestiziden haben. So zeigt sich zum Beispiel, dass über ein Drittel aller Herbizid-Anwendungen in Kartoffeln mit dem Wirkstoff Metribuzin durchgeführt werden. Aber auch viele der anderen Stoffe in Tabelle 16 machen einen hohen Anteil von über 10 % der PSM-Einsätze in flächenhaft bedeutenden Kulturen aus. Diese sind in Tabelle 16 hervorgehoben.

Tabelle 16: Anteil der ausgewählten PSM-Wirkstoffe am Pestizideinsatz je Kultur
[Roßberg et al. 2002]

Rang	Wirkstoff	Anteil an der jeweiligen Mittelgruppe [%] (Herbizid je Wirkstoff und Kulturart)									
		Winterweizen	Wintergerste	Winterroggen	Triticale	Sommergerste	Hafer	Kartoffeln	Mais	Raps	Zuckerrüben
1	Diuron	k. A.									
2	Isoproturon	13,2	19,9	22,2	20,5	1,0					
3	Bentazon	3,4		2,0	1,6	3,8	13,1		3,5		
4	Mecoprop (MCP)	4,6	1,2	1,3	1,3	8,2	11,9				
5	Terbuthylazin								23,8		
6	MCPA	4,9		1,6		5,8	14,8				
7	Metazachlor									32,2	
8	Metolachlor								6,9		
9	Dichlorprop (2,4-DP)	2,9	1,6	2,0	2,2	11,3	12,3				
9	Glyphosat	3,0	5,0	1,8	1,5	3,2	1,4	2,1	2,1	2,2	2,0
10	2,4-D					1,2					
10	Metalaxyl							6,4			
11	Bromoxynil					1,5			13,8		
12	Flufenacet	k. A.									
13	Ethofumesat										23,9
14	Metribuzin							33,6			
15	Chloridazon										3,1
16	Clopyralid										2,2

4.4 Belastungsquellen und Eintragspfade

4.4.1 Belastungsquellen

Potentielle Quellen für Pflanzenschutzmitteleinträge in Gewässer sind [Rohmann et al. 1998], [ATV-DVWK & DVGW 2003]:

- Landwirtschaft, Gartenbau und Forstwirtschaft
- Städtisches Grün und Kleingärten
- Industrie (z. B. Produktionsrückstände)
- Verkehrswege (z. B. Gleisanlagen, Wege)
- Deponieabwässer
- Kläranlagen
- Sondernutzungen (z. B. Flughäfen, militärische Anlagen, Plätze)

4.4.2 Eintragspfade in Oberflächengewässer

Bei landwirtschaftlicher Anwendung von Pflanzenschutzmitteln sind auch bei korrekter Ausbringung unerwünschte Verlagerungen in Oberflächengewässer nicht auszuschließen. PSM-Befunde in Oberflächengewässern können neben Havarien und unsachgemäßer Anwendung aus verschiedene diffusen Quellen und Punktquellen herrühren:

Diffuse Quellen:

- Abschwemmung nach Niederschlägen in den nächsten Graben („Run-Off“),
- Verfrachtung über Drainagen in Gewässer,
- Effluenz von belastetem Grundwasser in Oberflächengewässer,
- Abdrift durch Wind während der Behandlung,
- Eintrag aus der Luft, nachdem das PSM zuvor an anderen Stellen verdunstet ist.

Punktquellen:

- Hofabläufe; nach unsachgemäßer Befüllung und Reinigung von Spritzgeräten auf dem Hof gelangen PSM-Reste über die Hofentwässerung direkt in den Vorfluter,
- Kläranlagen: die Abwässer mit PSM-Resten werden gesammelt, ein Abbau von PSM findet nicht statt, so dass eine Verlagerung aus der Kläranlage in den nächsten Vorfluter nicht zu verhindern ist.

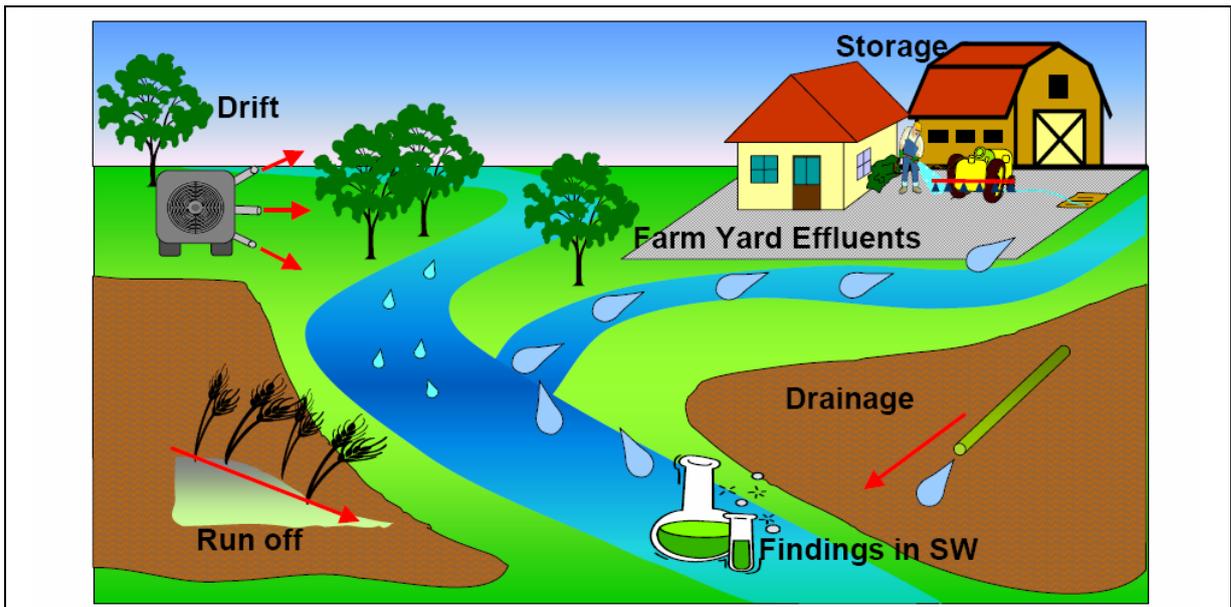


Abbildung 11: Mögliche Eintragungspfade in Oberflächengewässer (aus [Becker-Arnold 2006])

Gerade bei der landwirtschaftlichen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln wird in der Literatur oft auf die Bedeutung der Einträge über die nicht sachgemäße Reinigung der Feldspritzen auf befestigten Hofflächen und dem Eintrag mit den Hofabläufen bzw. über Kläranlagen in die Vorfluter hingewiesen [Wolf 2005], [Bach 2005]. [Fischer 1996] ermittelte für ein kleines Flusseinzugsgebiet in Mittelhessen für die Wirkstoffe Isoproturon, Mecoprop, Dichlorprop, Chlortoluron, Atrazin, Simazin und Diuron einen 93- bis 100-prozentigen Anteil am Gesamteintrag über Hofabläufe. In der Nidda (Hessen) stammten 57 % der Atrazin- und 67 % der Mecopropfracht aus Hofabläufen [Seel et al. 1996].

Auf besonders erosionsgefährdeten Standorten können Pflanzenschutzmittel durch den Oberflächenabfluss je nach der Größe des Einzugsgebiets in einer Menge von bis zu 0,3 % der ausgebrachten Wirkstoffmenge in Oberflächengewässer verlagert werden [Fischer 1996]. Ein bisher kaum untersuchter Eintragungspfad von Pflanzenschutzmitteln ist der Zwischenabfluss, d. h. ihr oberflächennaher, unterirdischer Transport mit abfließendem Sickerwasser [Rohmann et al. 1998].

[Fischer 1996] errechnete auf Grundlage verschiedener Literaturdaten einen mittleren Austrag der Pflanzenschutzmittel über Drainagen von 0,03 % der ausgebrachten Wirkstoffmenge. In eigenen Untersuchungen ermittelte er einen Anteil von 0,02 % im günstigsten und 0,2 % im schlechtesten Fall.

Doch auch Fehlverhalten bei der flächenhaften PSM-Anwendung führt häufig zu Einträgen in die Gewässer. So ergaben die „unangekündigten Feldbeobachtungen“ des UBA im Jahr 2005, dass in ca. 50 % der Fälle die Landwirte die Anwendungsvorschriften nicht einhielten. Auch wenn dieser Wert aufgrund der geringen Zahl an Beobachtungen nicht repräsentativ ist, zeigt er doch deutlich, dass Anwendungsfehler keine Seltenheit sind. Aus den Daten des Pflanzenschutz-Kontrollprogramms der Länder über die Überwachung der pflanzenschutzrechtlichen Vorschriften ergaben sich laut UBA u. a. bei rund 25 % der Kontrollen an Feldern mit unmittelbarer Gewässernähe, dass die erforderlichen Abstände zu diesen Gewässern bei der Pflanzenschutzmittelanwendung nicht eingehalten wurden [UBA (Umweltbundesamt) 2006a].

4.4.3 Eintragspfade in das Grundwasser

Einträge von PSM in das Grundwasser können durch direkte Versickerung im Bodenkörper oder Versickerung aus Oberflächengewässern (Uferfiltration) erfolgen. Abbildung 12 zeigt das Verhalten von PSM im Boden und im Grundwasser. Die bei der **Versickerung** wesentlichen Einflussgrößen sind Tabelle 17 bis Tabelle 19 zu entnehmen.

Tabelle 17: Wesentliche Parameter, die den Eintrag von Pflanzenschutzmitteln in das Grundwasser prägen (Zusammenstellung aus [Rohmann et al. 1998])

Primäre Vorgänge und Parameter	Sekundäre Vorgänge und Parameter
Wirkstoff und Applikationsart	
<ul style="list-style-type: none"> • Chemische und biologische Stabilität (Persistenz) • Aufwandmenge und Anwendungshäufigkeit • Abtrag von der Oberfläche • Verflüchtigung (Volalität) 	<ul style="list-style-type: none"> • Licht, Temperatur, Reaktionsbedingungen • Formulierung, Anwendungszweck, Applikationsart und -zeit, Kulturart und Fruchtfolge • Niederschlag, Oberflächenbeschaffenheit (Struktur, Gefälle) • Dampfdruck des Wirkstoffes, Temperatur, Kontaktfläche
Bodenzone (Wurzelraum)	
<ul style="list-style-type: none"> • Eigenschaften u. Zusammensetzung des Bodens • Infiltration in den Boden • Aufnahme über die Pflanzenwurzeln 	<ul style="list-style-type: none"> • siehe Tabelle 18 • Niederschlag, Bodenart, Humusgehalte, Makroporen • Wachstumsstadium, Wurzeltiefe, Wasserbedarf der Pflanzen, Wasserlöslichkeit des Wirkstoffes
Boden- und Sickerwasser/Untergrundmaterial	
<ul style="list-style-type: none"> • Sickergeschwindigkeit • Adsorption und Desorption • Mikrobieller Abbau • Flurabstand 	<ul style="list-style-type: none"> • Niederschlag, Durchlässigkeit des Untergrundes, Wassergehalt, Feldkapazität • Wirkstoff, Bodenart und -eigenschaften (vgl. Tabelle 18) • Wirkstoff, pH-Wert, mikrobielle Aktivität • Verweildauer im Boden- und Sickerwasserbereich (siehe Sickergeschwindigkeit)

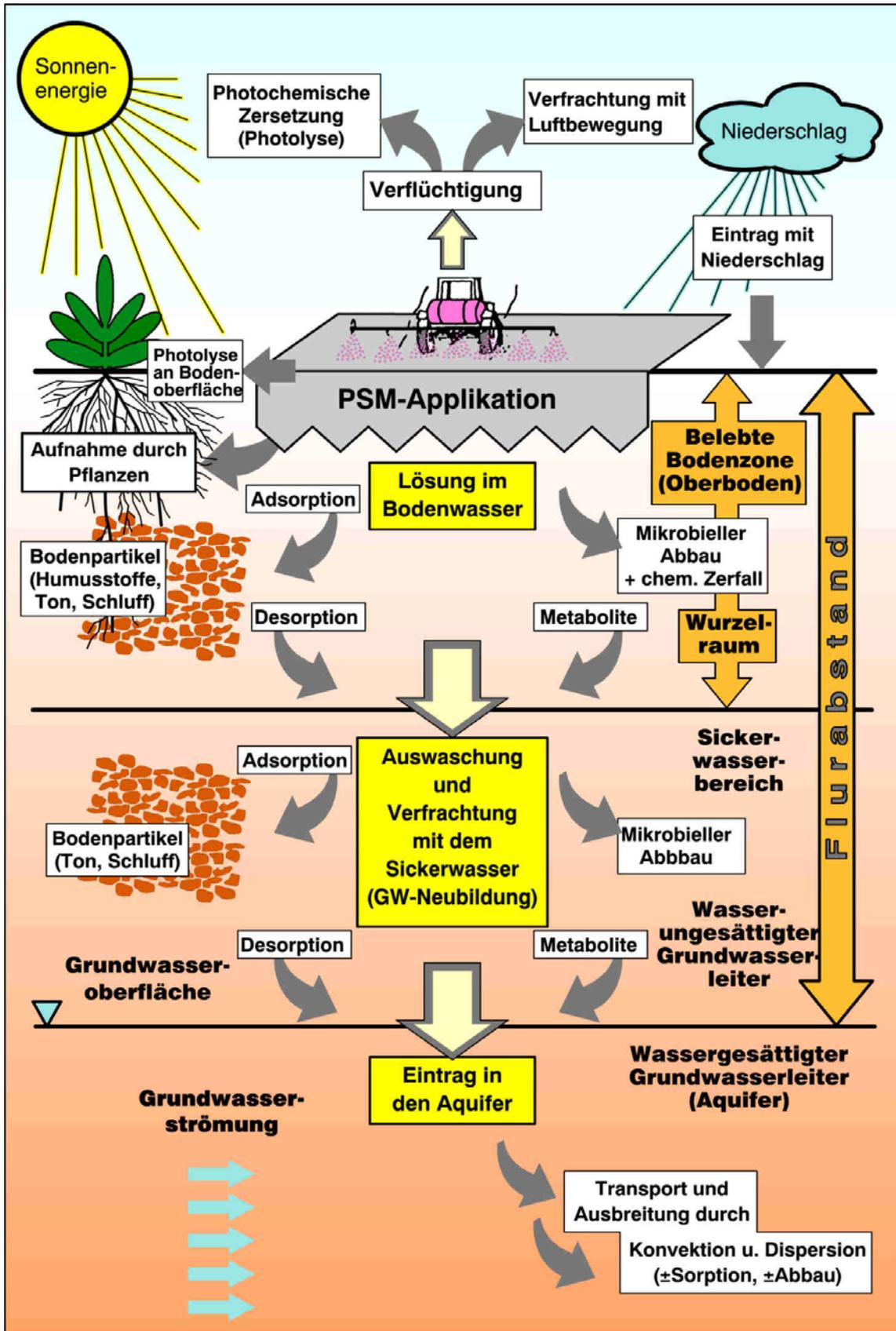


Abbildung 12: Verhalten von Pflanzenschutzmitteln im Boden und im Grundwasser (aus [Rohmann et al. 1997])

Tabelle 18: Wesentliche Eigenschaften des Bodens und Untergrundes, die das Verhalten von Pflanzenschutzmitteln beeinflussen (Zusammenstellung aus [Rohmann et al. 1998])

Eigenschaften	Einflussgrößen
Chemische Zusammensetzung	Mineralogie (z. B. Tonminerale, Metalloxide und -hydroxide), Gehalt des Bodens an organischer Substanz, Art der organischen Bodenbestandteile
Physikalische Eigenschaften	Bodendichte, Feldkapazität, hydraulische Leitfähigkeit, Porengrößenverteilung, Makroporen, Wassergehalt, Temperatur
Chemische Eigenschaften	pH-Wert, Redoxpotential, Kationen- und Anionenaustauschkapazität
Biochemische Eigenschaften	Mikrobielle Aktivität (von spezifischen Enzymen), verwertbare Substrate

Tabelle 19: Wesentliche Parameter, welche die Konzentration von Pflanzenschutzmitteln im Grundwasser beeinflussen (Zusammenstellung aus [Rohmann et al. 1998])

Primäre Vorgänge und Parameter	Sekundäre Vorgänge und Parameter
Stoffanlieferung an die Grundwasseroberfläche	Siehe Tabelle 17 und Tabelle 18
Grundwasserneubildung	Niederschlag, Verdunstung, Bodenart, Vegetation
<ul style="list-style-type: none"> • Makrodispersion im Grundwasserleiter • Verweilzeit der Stoffe im Grundwasser 	<ul style="list-style-type: none"> • Aufbau des Grundwasserleiters, Fließgeschwindigkeit des Grundwassers • Adsorption, mikrobieller Abbau
<ul style="list-style-type: none"> • Verfrachtung in andere Grundwasserstockwerke • Mächtigkeit des Grundwasserleiters 	<ul style="list-style-type: none"> • undurchlässige Grundwasserschichten (Zwischenhorizonte) • Ort der Grundwasserentnahme

Eine wesentliche Rolle sowohl für die Gefahr von Stoffeinträgen in den Aquifer als auch für das Ausmaß der Stoffausbreitung und für die Größenordnung von Stoffeinträgen spielt der Grundwasserflurabstand (Abbildung 12). Je nach der Höhe des Flurabstandes müssen die Pflanzenschutzmittelwirkstoffe eine unterschiedlich mächtige Deckschicht durchwandern. In Abhängigkeit von den physikalisch-chemischen und mikrobiologischen Verhältnissen führen Sorptions- und Abbauvorgänge zu einer verzögerten Ausbreitung und zur Stoffeliminierung.

Da die Stoffe auch durch Uferfiltration in das Grundwasser gelangen können [Mathys 1994], sind die in Abschnitt 4.4.2 beschriebenen Eintragswege in die Oberflächengewässer somit indirekt an der Belastung des Grundwassers beteiligt (vgl. auch Abschnitt 5.2.3).

Neben länger zurückliegenden Verunreinigungen mit heute nicht mehr zugelassenen Wirkstoffen oder deren Abbauprodukten (z. B. Atrazin, Desethylatrazin) sind aktuelle Einträge von Pflanzenschutzmitteln in das Grundwasser durch Unfälle und illegale oder nicht sachgerechte Anwendungen auf Wegen und Freiflächen möglich. In einer Untersuchung im Auftrag des Industrieverbandes Agrar werden als weitere Erklärungen für Befunde im Grundwasser neben Abwassereinfluss auch ungenügend ausgebaute oder gar direkt kontaminierte Grundwassermessstellen und Altablagerungen/Altlasten genannt [Schmidt et al. 2005].

Doch auch bei sachgerechtem und bestimmungsgemäßem Einsatz von PSM kann es zu Einträgen in die Gewässer kommen, da trotz der Prüfungen im Zulassungsverfahren Fehlbeurteilungen möglicher Grundwassergefahren zum Zeitpunkt der Zulassung nicht mit allerletzter Sicherheit ausgeschlossen werden können [Aden 2002].

4.4.4 Mutmaßliche Eintragspfade nach Meldungen der Wasserversorger

Im Rahmen der DVGW-Umfrage wurden die Wasserversorger gebeten, Hinweise auf mutmaßliche Eintragspfade zu den Befunden mit anzugeben. 133 der 183 WVU mit Positivbefunden machten hierzu Angaben, die in Tabelle 20 ausgewertet wurden. Da viele Wasserversorger, die sich an der DVGW-Umfrage beteiligten, Positivbefunde sowohl für Grund- als auch Oberflächenwasser meldeten und die Angaben zu mutmaßlichen Verursachern und Eintragspfaden in der Regel nicht differenziert zu jedem einzelnen Befund vorliegen, wurde für die nachfolgende Auswertung nicht nach Grund- und Oberflächenwasser differenziert. Die Angaben, die der Auswertung in Tabelle 20 zugrunde liegen, sind in der Regel nur die auf den Fragebögen genannten Vermutungen der Wasserversorger und können nicht die tatsächlichen Eintragspfade repräsentieren.

In vielen Fällen war die Herkunft der gemeldeten Befunde unklar. Bei Angaben zu mutmaßlichen Eintragspfaden für die Befunde in Grundwässern und in Oberflächengewässern wurde in erster Linie die Landwirtschaft als möglicher Verursacher genannt. Dabei wurden neben der allgemeinen Nennung „Landwirtschaft“ teils Zusatzinformationen wie „Maisanbau im Einzugsgebiet“, „Hofabläufe“ o. ä. mit angegeben.

Häufige Nennungen bezogen sich auf den Einsatz von Herbiziden auf Bahnstrecken. Weitere, mehrfach genannte mutmaßliche Belastungsquellen waren Siedlungsbereiche, der private Einsatz von PSM, teils auf versiegelten Flächen, teils in Haus- und Kleingärten, sowie Deponien oder Altlasten, Baumschulen und Forstflächen. Einmalige Nennungen sind in Tabelle 20 aufgeführt.

Tabelle 20: Angaben von Wasserversorgern zu mutmaßlichen Verursachern und Eintragungspfadern von Pflanzenschutzmitteln mit Positivbefunden im Grund- und Oberflächenwasser (Ergebnisse der DVGW-Umfrage 2006, Mehrfachnennungen möglich)

	Anzahl gesamt	Anteil [%]
Belastungsherkunft/Verursacher unklar	43	32
Landwirtschaft (incl. Hofabläufe, Gartenbau, best. Kulturen, unsachgemäßer Umgang mit Spritzbrühen ...) darunter: Wein- und Obstbau	68	51
Baumschulen	4	3
Bahn/Gleisanlagen	18	14
Altlasten, Deponien	4	3
Kleingärten / Privat / Privatgärten	5	4
Forst/Borkenkäferbekämpfung	2	2
Siedlungsbereich	2	2
Sonstiges (je einmalige Nennung: ehem. deutsch-deutscher Grenzstreifen, Kläranlage, Straßenabläufe, Militärstandort, „neuer Flachbrunnen ohne Schutzgebiet“, Vorfluter, „evtl. Versuche bei Forschungsanstalt für Wein- und Gartenbau“)	7	5
WVU mit Positivbefunden mit Angaben zu mutmaßlichen Verursachern	133	100

4.5 Physikalisch-chemische Stoffeigenschaften

4.5.1 Stoffeigenschaften und Einträge in Gewässer

Ob ein Wirkstoff z. B. bis ins Grundwasser gelangt, wird im Wesentlichen von seiner Wasserlöslichkeit, seinem Sorptionsverhalten im Boden und besonders von seiner mikrobiellen Abbaubarkeit bestimmt. Der vollständige mikrobielle Abbau führt zu einer echten Wirkstoffbeseitigung und bewirkt damit einen effektiven und dauerhaften Grundwasserschutz. Eine ausführliche Darstellung der beim Abbau relevanten Einflussgrößen findet sich bei [Stieber et al. 2007]. Für die Geschwindigkeit der Stoffverlagerung in der Sickerwasserzone sind vor allem Adsorptions- und Desorptionsvorgänge verantwortlich, deren Ausmaß von der geochemischen Zusammensetzung des Untergrundmaterials und den Sorptionseigenschaften der Stoffe bestimmt wird [Rohmann et al. 1997].

Ein vertikaler Stofftransport tritt immer dann auf, wenn die Feldkapazität des Bodens überschritten wird. Im Freiland ist jedoch häufig damit zu rechnen, dass durch Makroporen bevorzugte Fließwege mit höheren Sickergeschwindigkeiten bestehen („preferential flow“). So beschreibt beispielsweise [Zehe 1999] den Durchbruch von Isoproturon durch einen 1,2 m mächtigen Lößlehm-Boden in nur 20 Minuten mit Konzentrationen von weit über 19 µg/L ü-

ber Wurmgänge in ein Drainagesystem und diskutiert einen partikulär gebundenen Transport in den Makroporen und die mögliche Grundwassergefährdung durch eine Verlagerung von PSM mit hoher Sorptivität auf diesem Wege.

Zur Beurteilung des Stoffverhaltens und des Gefährdungspotentials von PSM-Wirkstoffen sind neben den örtlichen Rahmenbedingungen spezielle Stoffkenngrößen zu betrachten. Hierzu gehören insbesondere der Bodenadsorptionskoeffizient (K_D - bzw. K_{OC} -Wert), die Wasserlöslichkeit, der Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{OW}), die Säurekonstante (pK_a) und die chemische bzw. biologische Stabilität (Halbwertszeit DT_{50} bzw. Mineralisierungsraten). So wird das Gefährdungspotential von PSM für Oberflächengewässer und das Grundwasser über die Uferfiltration im Zulassungsverfahren im Modell EXPOSIT anhand der drei Kennwerte Wasserlöslichkeit, DT_{50} -Wert im Boden und dem K_{OC} -Wert nach Tabelle 21 und Tabelle 22 beurteilt [Winkler 2001a], [Winkler 2001b].

Tabelle 21: Bewertungsansatz für Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe im Modell EXPOSIT (aus [Winkler 2001b])

	Gruppe I	Gruppe II	Gruppe III	Gruppe IV
Wasserlöslichkeit [mg/L]	< 1	< 100	>> 100	>> 100
DT_{50} Boden [d]	> 100	> 21	± 21	<< 21
Koc	>> 500	< 500	<< 500	< 100

Tabelle 22: Einteilung der PSM-Wirkstoffe in Gefährdungsgruppen (aus [Winkler 2001b])

Gruppe	Mobilität	Einschätzung des Gefährdungspotentials für GW
I	gering	Kontamination von OFW ist möglich. Im Allgemeinen besteht aber kein Risiko hinsichtlich der Kontamination von GW. Zulassung ist somit aus Sicht des GW-Schutzes im Regelfall nicht eingeschränkt.
II	mäßig	Kontaminationsgefahr für OFW und GW (Risikogruppe) !!! Zulassung ist zum Schutz des GW in der Regel mit Anwendungsbestimmungen zu verbinden. In Abhängigkeit von den beantragten Anwendungsbedingungen kann auch die Nichterteilung der Zulassung erforderlich sein.
III	ausgeprägt	Kontamination von OFW und GW ist möglich. Zulassung ist zum Schutz des GW erforderlichenfalls mit Anwendungsbestimmungen zu verbinden.
IV	hoch	Kontamination von OFW ist möglich. Aus der Sicht des GW-Schutzes kein Risiko hinsichtlich der Kontamination des GW (schneller Abbau im OFW). Zulassung ist im Regelfall nicht eingeschränkt.

Nachfolgend werden die Stoffeigenschaften der im Rahmen der DVGW-Umfrage häufig in Gewässern gemeldeten Wirkstoffe dargestellt. Angaben zur chemischen Struktur und Identität der näher betrachteten Stoffe sind im Anhang in Tabelle B13 zusammengestellt.

4.5.2 Stoffkenngrößen und Beurteilungskriterien

Die nachfolgend verwendeten Angaben zum Umweltverhalten basieren auf den jeweiligen Beurteilungsberichten der EU-Wirkstoffprüfung („review report“ bzw. „EFSA scientific report“). Soweit diese nicht vorliegen, wurden die ausführlichen Unterlagen aus dem Beurteilungsverfahren bei der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit, EFSA, angefordert („draft assessment report“, DAR). Für einige wenige Wirkstoffe liegen auch diese Unterlagen bislang noch nicht vor. Daher musste für diese auf Angaben in der allgemeinen Literatur zurückgegriffen werden. Teilweise variieren die in der Literatur aufgeführten Daten beträchtlich. Falls diese erkennbar in einem für die praktische Anwendung nicht relevanten Bereich lagen (z. B. Temperatur über 25°C, extreme pH-Werte), wurden die entsprechenden Daten nicht berücksichtigt. Ein wesentlicher Grund hierfür dürften unterschiedliche Bedingungen bei der Bestimmung der Werte sein. Auch die Angaben aus den Unterlagen aus der EU-Wirkstoffprüfung, die aus den Studien der Hersteller stammen, wurden offensichtlich für die verschiedenen Substanzen unter unterschiedlichen Randbedingungen ermittelt. Somit können die in den nachfolgenden Tabellen angegebenen Eigenschaften der Wirkstoffe u. U. nur eingeschränkt miteinander verglichen werden.

Die Kennwerte zu Mobilität, Sorption und Abbau der PSM-Wirkstoffe, die im Anhang für die näher betrachteten Wirkstoffe in Tabelle B14, Tabelle B15 und Tabelle B16 im Einzelnen dokumentiert sind, sollen im Folgenden zunächst kurz erläutert werden.

Die **Wasserlöslichkeit** ist als diejenige Menge eines Stoffes definiert, die sich in einer bestimmten Menge Wasser gerade noch lösen lässt. Sie ist eine charakteristische Eigenschaft des betreffenden Stoffes und hängt stark von der Temperatur ab. In Tabelle B14 sind die Werte in der Regel für den Temperaturbereich 20-25 °C, sowie - soweit verfügbar – auf bodenübliche bzw. grundwasserübliche pH - Milieus bezogene Werte angegeben. Im Rahmen der Prüfung von Pflanzenschutzmitteln im Zulassungsverfahren gilt als Löslichkeitskriterium, bei dessen Überschreiten negative Auswirkungen auf das Grundwasser nicht auszuschließen sind, eine Löslichkeit von 30 mg/L. Wird dieser Wert überschritten, werden Modellrechnungen und gegebenenfalls weitere Untersuchungen (Lysimeter) gefordert [BBA (Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft) 1990].

Der **Dampfdruck** (Tabelle B14) ist einer der Parameter, der die Flüchtigkeit einer Substanz im Kontakt mit der Atmosphäre beschreibt. Substanzen mit einem vergleichsweise hohen Dampfdruck verflüchtigen sich unter entsprechenden Bedingungen nach der Ausbringung und sind daher nicht mehr der Auswaschung unterworfen. Andererseits können diese Stoffe wiederum über Abdrift und nachfolgende Deposition in Böden und Gewässer gelangen. Dampfdrücke über 5.000 hPa weisen auf eine extrem hohe Flüchtigkeit hin.

Die **Säurekonstante** K_a bzw. ihr negativer dekadischer Logarithmus $pK_a = -\log K_a$ (Tabelle B14) charakterisiert die Stärke einer Säure bei ihrer Dissoziation im Gleichgewicht mit Wasser. Im Hinblick auf die Stoffmobilität im Untergrund ist bedeutsam, dass für basisch reagierende Stoffe eine gute Adsorbierbarkeit an negativ geladene Oberflächen der Humusstoffe oder Tonkolloide, für sauer reagierende Stoffe dagegen vorzugsweise eine Adsorption an positiv geladenen Oberflächen pedogener Oxide wie dreiwertiger Eisen- und Aluminiumoxide (bzw. -hydroxide) angenommen werden kann [Rohmann et al. 1997]. Allgemein kann gefolgert werden, dass Substanzen, die eine negative Ladung besitzen, meist schneller in tiefere Bodenschichten verlagert werden als ungeladene Substanzen, während die Verlagerung positiv geladener Stoffe in tiefere Bodenschichten stark verlangsamt bzw. weitgehend unterbunden wird [Peters 1994]. Dieses Protolysegleichgewicht ist stark pH-Wert-abhängig. Daher sagen die in Tabelle B14 aufgeführten pK_a -Werte allein noch nicht viel über die Wechselwirkung eines Wirkstoffs mit dem Boden aus. Ausschlaggebend hierfür sind vor allem der pH-Wert der Bodenlösung, die Oberflächeneigenschaften der Feststoffphase und die Reaktionsmöglichkeiten des Moleküls. Mit Hilfe der Säurekonstanten können daher nur grundsätzlich mögliche Bindungsmechanismen charakterisiert werden [Rohmann et al. 1997].

Der **Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient** (K_{OW} -Wert, Tabelle B15) charakterisiert das Löslichkeitsverhalten von Substanzen gegenüber stärker bzw. schwächer polaren Flüssigkeiten, wobei Wasser (polar) und Oktanol (wenig polar) als „Modell-Lösungsmittel“ dienen. Oktanol wird deshalb als Referenzsubstanz gewählt, da es die fetthaltigen Strukturen von Pflanzen und Tieren „imitieren“ soll. Der Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient dient daher insbesondere zur Abschätzung der Anreicherungstendenz eines Stoffes in fetthaltigem Gewebe wie z. B. in dem von Fischen. Er kann aber auch Anhaltspunkte zur Adsorption an Huminstoffen liefern, zu denen Oktanol aufgrund seiner Hydroxylgruppe eine gewisse chemische Ähnlichkeit aufweist. Dabei wird davon ausgegangen, dass ein Stoff umso besser an organische Substanzen adsorbierbar ist, je höher ihr K_{OW} -Wert liegt. Meist wird der dekadische Logarithmus des K_{OW} -wertes ($\log K_{OW}$) angegeben [Rohmann et al. 1997]. Werte über 3 sprechen nach [LUA NRW (Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen) 1999] für eine geringere Verfügbarkeit und damit verbunden für ein geringeres Austragsrisiko. Werte unter 2,5 sind demnach für das Austragsgeschehen eher förderlich.

Die Bindungsstärke der Substanzmoleküle an Bodenpartikel bzw. an die darin enthaltene organische Substanz wird mit Hilfe der **Sorptionskoeffizienten** K_D und K_{OC} beschrieben. In der Tabelle B15 ist neben oder anstelle des Verteilungskoeffizienten K_D teils der Adsorptionskoeffizient nach Freundlich K_F angegeben. Der K_{OC} -Wert ist der aufgrund des organischen Kohlenstoffgehalts genormte Verteilungskoeffizient (K_D) oder Adsorptionskoeffizient nach Freundlich (K_F). Der K_{OC} -Koeffizient ist insbesondere für nicht ionisierte Chemikalien ein ziemlich genauer Indikator für den Grad der Adsorption eines Stoffes und ermöglicht

Vergleiche zwischen verschiedenen Chemikalien. Je nach den Messgrößen von K_D und K_F kann K_{oc} eine reine Zahl sein oder in $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ oder $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ organische Stoffe ausgedrückt werden. K_{oc} -Werte können je nach Bodentyp variieren, doch ist ihre Variabilität im Vergleich zu den K_D - oder K_F -Werten in der Regel viel geringer [Europäische Kommission 2001].

Je besser ein Stoff im Boden gebunden wird, desto stärker wird seine Auswaschung verzögert. Dieser generelle Zusammenhang gilt jedoch nicht, wenn ein partikulär gebundener Transport, beispielsweise bei Abschwemmung oder Makroporenfluss auftritt [Zehe 1999]. Nach der BBA-Richtlinie IV 4-3 werden im Zulassungsverfahren Modellrechnungen und gegebenenfalls weitere Untersuchungen gefordert, bei der Zulassung von Wirkstoffen, deren K_D -Wert unter 10 bzw. deren K_{oc} -Wert unter 500 liegt [BBA (Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft) 1990]. Bei der Bewertung des Eintragspfades ins Grundwasser über Uferfiltration wird ebenfalls bei K_{oc} -Werten unter 500 eine Kontaminationsgefahr gesehen ([Winkler 2001a], vgl. Tabelle 21 und Tabelle 22). Nach den Kriterien in [Ploss & Spittler 2003] weisen K_{oc} -Werte unter 30 mL/g auf eine sehr hohe, Werte zwischen 50 und 500 mL/g auf eine mittlere, über 1000 mL/g auf eine geringe Mobilität hin. Ab 5000 mL/g wird demnach ein Stoff als immobil angesehen.

Je besser eine Substanz im Boden abbaubar ist, desto geringer werden ihre verlagerungsrelevante Konzentration und damit die Wahrscheinlichkeit einer Grundwasserkontamination sein. In der Literatur werden in der Regel **Halbwertszeiten DT_{50}** (von engl. *disappearance time*) angegeben. Darunter sind diejenigen Zeiträume zu verstehen, nach denen eine Abnahme der ursprünglich vorhandenen Stoffmenge um die Hälfte beobachtet wurde. Der Wert beschreibt jedoch nicht den vollständigen Abbau im Sinne einer Mineralisation zu CO_2 [Stieber et al. 2007]. Hinsichtlich ihrer Verlagerungstendenz gelten Wirkstoffe nach den Richtlinien der BBA primär als kritisch, deren Halbwertszeit DT_{50} größer als 21 Tage ist. Daneben hat die BBA als weitere Kenngröße den DT_{90} -Wert eingeführt, welcher den Abbau bis auf eine Restmenge von 10% definiert. Überschreitet dieser bei Laborversuchen 100 Tage bzw. bei Feldversuchen 1 Jahr, so wird dies als kritisch angesehen [BBA (Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft) 1990].

Die Erfassung der Abbaubarkeit anhand eines einzigen charakteristischen Parameters ist allerdings deshalb schwierig, da der Abbau nicht allein substanzabhängig ist, sondern aus der Summe verschiedener, sich überlagernder Vorgänge wie chemischer Zersetzung, mikrobiellem Abbau und Photolyse resultiert. Diese Einzelvorgänge werden wiederum stark von den Umgebungsbedingungen beeinflusst (Temperatur, Feuchte, pH-Wert, Bindungsform der Substanz, Vorhandensein von abbaufähigen Mikroorganismen, Bodenart, Lichteinwirkung etc.) [Rohmann et al. 1997]. Diese Randbedingungen sowie ihre Berücksichtigung bei der Wirkstoffprüfung im Zulassungsverfahren werden von [Stieber et al. 2007] im Rahmen einer

DVGW-Literaturstudie intensiv diskutiert, weshalb an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen werden soll.

4.5.3 Beurteilung der Stoffeigenschaften der näher betrachteten Wirkstoffe

In der Tabelle 23 werden ausgewählte Parameter, die auch im Zulassungsverfahren zur Beurteilung des Gefährdungspotentials herangezogen werden, für die im Rahmen der DVGW-Umfrage am häufigsten genannten Stoffe aufgeführt. Teilweise sind hier Spannweiten oder Mittelwerte aufgeführt, die aus den unterschiedlichen Quellenangaben stammen oder je nach den Untersuchungsbedingungen schwanken, die im Anhang in Tabelle B14, Tabelle B15 und Tabelle B16 dokumentiert sind. Aus der Sicht der Wasserversorgung ungünstige Werte der jeweiligen Stoffeigenschaften sind in Tabelle 23 hervorgehoben.

Abgesehen von Terbutylazin überschreitet die **Wasserlöslichkeit** aller genannten Stoffe den Wert von 0,03 g/L, ab dem negative Auswirkungen auf das Grundwasser ohne weitergehende Untersuchungen nicht auszuschließen sind [BBA (Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft) 1990].

Bei nur dreien der näher betrachteten Wirkstoffe (Diuron, Glyphosat, Metalaxyl-M) ist nach den Koc-Werten über 500 auf eine geringe bis sehr geringe **Mobilität im Boden und bei der Uferfiltration** zu schließen, alle anderen scheinen eine sehr hohe bis mittlere Mobilität aufzuweisen [BBA (Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft) 1990], [Winkler 2001a], [Ploss & Spiteller 2003]. Für Terbutylazin und Metazachlor liegen keine entsprechenden Daten aus dem EU-Zulassungsverfahren vor.

Eine Beurteilung der **Abbaubarkeit** anhand der DT_{50} -Werte aus Tabelle 23 ist vor allem angesichts der teils erheblichen Schwankungsbreite der Angaben in der Literatur nur eingeschränkt möglich. So scheint für mindestens fünf der genannten Wirkstoffe eine „ungünstige“ Halbwertszeit von 21 Tagen überschritten zu werden. In fünf Fällen wird sie wohl unterschritten, was auf einen raschen Abbau hindeuten könnte. Bei acht Fällen fehlen die Angaben ganz oder stammen aus Laborwerten, oder die Spannweite der Angaben schwankt um den Wert von 21 Tagen, so dass eine eindeutige Zuordnung nicht möglich ist. Zudem besitzt der Parameter DT_{50} -Wert ohnehin nur eine geringe Aussagekraft bezüglich der tatsächlichen mikrobiologischen Abbaubarkeit, da er lediglich ein „Verschwinden“ der Ausgangssubstanz beschreibt. Viele der Stoffe sind zudem im Wasser stabil gegenüber Hydrolyse und weisen auch hohe Halbwertszeiten für den photolytischen Abbau im Wasser von Wochen bis Monaten auf (s. Tabelle B16).

Zudem belegt das aktuelle Auftreten des Fungizid-Metaboliten N,N-Dimethylsulfamid [DVGW 2006b], [BVL (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit) 2006b] und des Herbizid-Abbauproduktes Chloridazon-desphenyl [MLR BW 2006], [ZVLW (Zweckverband Landeswasserversorgung) 2006], dass eine unvollständige Mineralisation von PSM-Wirkstoffen ein großes, im Zulassungsverfahren bislang unterschätztes Risikopotential darstellt (vgl. Abschnitt 5.2.2).

Tabelle 23: Ausgewählte Stoffkenngrößen zu Mobilität, Sorption und Abbaubarkeit der im Rahmen der DVGW-Umfrage häufig genannten, zugelassenen Pflanzenschutzmittelwirkstoffe (detaillierte Zusammenstellung im Anhang in Tabelle B14 bis Tabelle B16)

Rang DVGW-Umfrage	Wirkstoff	Wasserlöslichkeit [g/L]	K _{oc} Spanne (Durchschnitt)	DT ₅₀ (Boden) [d] Spanne (Durchschnitt)	Quellen
1	Diuron	0,0356	468 – 1666	14 - 231	[EFSA 2005a]
2	Isoproturon	0,07	36 – 241 (122)	12 -33	[European Commission 2002b]
3	Bentazon	0,57 - 0,49	13 - 176	4 – 21 (14)	[European Commission 2000]
4	Mecoprop-P (MCP)	> 250	20 – 43	6,3 - 7,2 (Labor)	[European Commission 2003b, European Commission 2003c]
5	Terbuthylazin	0,0085	278	11 - 36	[Fischer 2005, LUA NRW (Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen) 1999, Perkow & Ploss 2006]
6	MCPA	26,22 - 293,9	10 – 157 (74)	7 - 41 (Labor)	[European Commission 2005]
7	Metazachlor	0,43	80	6	[LUA NRW (Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen) 1999, Perkow & Ploss 2006]
8	S-Metolachlor	0,48	110 – 369	11 – 31	[European Commission 2004]
9	Dichlorprop-P (2,4-DP)	> 250	12,9 - 83,7 (44)	7,4 - 37,4 (Labor)	[EFSA 2006a, European Commission 2006b]
9	Glyphosat	10,5	884 – 60000	5 - 12	[European Commission 2002a]
10	2,4-D	23,18	2 - 212 (56)	(9,9)	[European Commission 2001]
10	Metalaxyl-M	26	20 – 1299	19,5 - 89,6	[European Commission 2002c]
11	Bromoxynil	0,54 - > 3,1	108 - 239	1 – 8	[European Commission 2006a]
12	Flufenacet	0,056	113 – 696 (202)	13 – 54	[European Commission 2006d]
13	Ethofumesat	0,05	97 – 245 (147)	15 - 250 (65)	[European Commission 2006c]
14	Metribuzin	1,05	3,14 - 81,5 (37,9)	5,3 - 17,7 (Labor)	[EFSA 2006b]
15	Chloridazon	0,42 - 0,41	89 - 340 (199)	3 - 79 (26)	[DAR Chloridazon 2005]
16	Clopyralid	143 – 118	3,43 - 7,34 (5,15)	2 – 24 (11)	[DAR Clopyralid 2005]

In Tabelle 24 werden verschiedene Stoffeigenschaften zu Mobilität, Sorption, Abbaubarkeit und Angaben zu den Einsatzmengen aus Sicht des Gewässerschutzes zusammenfassend qualitativ beurteilt. Diese Einschätzung in „aus Sicht des Gewässerschutzes eher günstig“ (in Tabelle 24 durch „+“-symbolisiert) oder „eher ungünstig“ (in Tabelle 24 mit „-“ gekennzeichnet) erfolgte für die Wasserlöslichkeit, K_{oc} - und K_d -Wert sowie DT_{50} -Wert in Anlehnung an die in [BBA (Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft) 1990] genannten Kriterien sowie für den $\log K_{ow}$ nach [LUA NRW (Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen) 1999] (vgl. Abschnitt 4.5.2). Kennwerte für aus Gewässerschutzsicht günstige Mineralisationsraten sind in der Literatur nicht beschrieben, eine Mineralisation von etwa 30-50 % in 100 Tagen oder darüber wäre gegenüber den häufig festzustellenden Mineralisationsraten von unter 30 oder gar unter 10 % [Stieber et al. 2007] auf jeden Fall eine deutliche Verbesserung. Absatzmengen über 10-25 t/a und Aufwandmenge von über 300 g/ha wurden bei dieser qualitativen Einschätzung als „ungünstig“ bewertet.

Eine genereller Zusammenhang zwischen der Häufigkeit des Auftretens eines Stoffes in Gewässern (ausgedrückt durch den Rang der Stoffe in der DVGW-Umfrage), und einem einzelnen Parameter der Stoffeigenschaften aus Tabelle 23 oder den anderen betrachteten Parametern im Anhang ist zunächst nicht abzuleiten. Es zeigt sich, dass nicht ein Parameter allein als Kriterium zur Beurteilung des stoffspezifischen Gefährdungspotentials bezüglich einer Verlagerung in Oberflächengewässer und in das Grundwasser herangezogen werden kann.

Diese Auswertung der häufigsten Befunde zugelassener PSM in Grund- und Oberflächengewässern zeigt allerdings, dass die Positivbefunde zum überwiegenden Teil von PSM-Wirkstoffen herrühren, die aus Sicht der Wasserversorgung eine „ungünstige“ Kombination der chemisch-physikalischen Eigenschaften aufweisen, die also eine Versickerung und eine Verlagerung in die Gewässer begünstigen. Auffällig sind hier oft hohe Wasserlöslichkeiten, die teils weit über 30 mg/L bis hin zu mehreren 100 g/L liegen, K_{oc} -Werte teils deutlich unter 500 mL/g und $\log K_{ow}$ -Werte weit unter 2,5. Bei den DT_{50} -Werten hingegen ist kein Zusammenhang zwischen der Stoffeigenschaft und dem Auftreten in Gewässern zu erkennen.

Tabelle 24: Qualitative Einschätzung des Gefährdungspotentials der im Rahmen der DVGW-Umfrage häufig genannten, zugelassenen Pflanzenschutzmittelwirkstoffe anhand ausgewählter Stoffkenngrößen zu Mobilität, Sorption, Abbaubarkeit und Einsatzmengen („++“ und „+“: aus Sicht des Gewässerschutzes günstige Stoffeigenschaft; „--“ und „-“ ungünstige Stoffeigenschaft, „+/-“ indifferent, Erläuterungen s. Text).

Rang	Wirkstoff	Wasserlöslichkeit	K _{OC}	DT ₅₀ (Boden) [d]	log Ko/w	K _D	Mineralisationsrate	Absatzmenge 2005	max. Aufwandmenge
1	Diuron	+/-	+	-	+/-	k. A.	-	-	--
2	Isoproturon	-	-	+/-	+/-	k. A.	-	--	--
3	Bentazon	-	-	+	-	k. A.	--	--	--
4	Mecoprop-P	--	-	+/-	-	-	+	-	-
5	Terbuthylazin	+	-	+/-	+	k. A.	--	--	-
6	MCPA	--	-	+/-	-	-	+	--	--
7	Metazachlor	-	-	+	-	k. A.	k. A.	--	-
8	S-Metolachlor	-	-	+/-	+/-	+/-	-	--	--
9	Dichlorprop-P	--	-	+/-	-	-	+	--	--
9	Glyphosat	-	+	+	-	+	+	--	--
10	2,4-D	-	-	+	-	k. A.	+	-	-
10	Metaxyl-M	-	+/-	-	-	+/-	+/-	-	+/-
11	Bromoxynil	-	-	+	-	k. A.	k. A.	-	+/-
12	Flufenacet	-	-	-	+	k. A.	-	--	+/-
13	Ethofumesat	-	-	-	+/-	-	-	-	--
14	Metribuzin	-	-	+/-	-	k. A.	+/-	-	+/-
15	Chloridazon	-	-	+/-	-	k. A.	--	-	--
16	Clopyralid	--	--	+	-	-	+	+/-	+

Als kritisch zeigten sich nach dieser Auswertung Kombinationen von ungünstigen Werkstoffeigenschaften vor allem in Verbindung mit hohen Absatz- und Aufwandmengen. Unter den häufigsten PSM-Funden in Gewässern finden sich auch Stoffe wie z. B. Glyphosat, aus deren Stoffdaten allein nicht zwangsläufig ein Gewässerrisiko abzuleiten ist, die jedoch aufgrund der sehr hohen Absatz- und Aufwandmengen und wegen ihres Einsatzes auf Nichtkulturland aus Sicht der Wasserwirtschaft als sehr bedenklich anzusehen sind. (Allerdings liegen auch für Glyphosat Studien vor, in denen eine Versickerung im Boden mit Konzentrationen im Sickerwasser über 0,1 µg/L beobachtet wurde [Kjær et al. 2005] oder nach denen aufgrund von Lysimeteruntersuchungen eine Grundwassergefährdung nicht ausgeschlossen werden kann [Stadlbauer & Fank 2005].)

Zudem muss davon ausgegangen werden, dass beispielsweise die effektive Löslichkeit in den eingesetzten Präparaten über dem für die Reinsubstanz angegebenen Wert liegt, wenn sie durch den Zusatz von Formulierhilfsstoffen gesteigert wird. Es ist grundsätzlich zu beachten, dass das Gefährdungspotential von Wirkstoffen nur dann realistisch zu beurteilen ist, wenn die konkreten Standort- und Ausbringungsbedingungen berücksichtigt werden. Auch eine vergleichsweise stark sorbierbare und gut abbaubare Substanz kann ins Grundwasser gelangen, wenn der Untergrund selbst wie z. B. der Schotterkörper von Gleisanlagen nur geringe Anteile an mineralischen Sorbentien und organischer Substanz aufweist, eine hohe Sickergeschwindigkeit bei geringem Flurabstand auftritt und/oder die Abbaubedingungen schlecht sind (z. B. niedrige Temperaturen, ungünstige pH-Werte, inhibierende Begleitstoffe, fehlendes Cosubstrat) [Rohmann et al. 1997].

4.6 Reaktionen der Wasserversorger auf Positivbefunde von PSM

Im Rahmen der DVGW-Umfrage wurden die Wasserversorger gebeten, ihre Reaktionen auf die gemeldeten Positivbefunde zu beschreiben. 123 der 182 WVU mit gemeldeten Positivbefunden haben dazu entsprechende Angaben gemacht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 25 zusammengestellt.

Die häufigste genannte Reaktion auf Positivbefunde ist die Suche nach den Ursachen und eine verstärkte Kontrolle und Überwachung. Genannte Maßnahmen reichen von Nachkontrollen, Untersuchungen und Probennahmen im Einzugsgebiet bis hin zur Befliegung des Wasserschutzgebietes und der Beauftragung von Sondergutachten. Die Ergebnisse zur Befundsituation mit PSM im Einzugsgebiet werden teilweise veröffentlicht und es wird die mögliche Belastungsursache für die Positivbefunde dargestellt, z. B. [Plota et al. 2006].

Tabelle 25: Reaktionen von Wasserversorgern auf Positivbefunde von Pflanzenschutzmitteln im Grund- und Oberflächenwasser (Ergebnisse der DVGW-Umfrage 2006, Mehrfachnennungen möglich)

	Anzahl gesamt	Anteil [%]
Ursachenforschung / Überwachung allgemein	97	79
Verdichtete Rohwasserkontrollen	61	50
Untersuchungen an Vorfeldmessstellen	49	40
Begehungen im Einzugsgebiet	69	56
Entnahme von Bodenproben	17	14
Sondergutachten beauftragt	7	6
weiteres Monitoring veranlasst	13	11
Meldung an Behörde	71	58
Fundaufklärung veranlasst	12	10
(teilweise) erfolgt	4	3
Kontakt zu möglichem Verursacher	46	37
Kooperationen mit Landwirtschaft, Förderprogramme, Ausgleichszahlungen o. ä.	8	7
Außerbetriebnahme der betroffenen Fassungen	6	5
Aufbereitung (Aktivkohle)	5	4
Sonstiges (Schadensersatzforderungen, Öffentlichkeitsarbeit, ...)	6	5
keine Reaktionen	2	2
WVU mit Positivbefunden mit Angaben zur Reaktion	123	100

Darüber hinaus melden die meisten Wasserversorgungsunternehmen das Bekannt werden von PSM-Befunden in Gewässern in ihren Wirkungsbereich an die Behörden. Zum Teil waren von den WVU hierzu genauere Angaben gemacht worden, so dass sich im Detail eine Vielzahl von möglichen Meldewegen zeigt. Das Bild, das sich daraus ergibt, kann aufgrund der geringen Anzahl von Angaben jedoch nicht repräsentativ sein.

- Meist wurden hier Gesundheitsamt und Untere Wasserbehörde genannt, wobei teils beide Behörde, teils nur eine der beiden informiert wurde.
- Seltener gingen die Meldungen zusätzlich an das Landwirtschaftsamt und etwa gleich oft an die Landesumweltämter.
- In einem Fall (Schadensersatzklage gegen einen möglichen Verursacher) wurde vom Wasserversorger die Polizei eingeschaltet.

- Bemerkenswert ist hierbei, dass von keinem der Wasserversorger eine direkte Meldung an das BVL oder das UBA erwähnt wurde, obwohl dies einen der möglichen Meldewege der „Fundaufklärung“ im Zulassungsverfahren darstellt (vgl. Abschnitt 5.2.4).

Zehn Prozent der Wasserversorger gaben an, dass eine Fundaufklärung von der Zulassungsbehörde veranlasst worden sei. Allerdings war diese nach dem Kenntnistand der Unternehmen dann nur in vier Fällen erfolgt, dabei einmal ausdrücklich nur teilweise. Ein Wasserversorger erwähnte telefonisch, dass das Ergebnis der Fundaufklärung dem Unternehmen nicht mitgeteilt worden sei.

Häufig versucht der Wasserversorger, Kontakt mit dem mutmaßlichen Verursacher einer Belastung aufzunehmen (37 % der WVU). Im Rahmen der DVGW-Umfrage wurden hierfür meist Landwirte, Winzer oder Gartenbaubetriebe genannt, gelegentlich die Deutsche Bahn und je einmal eine Baumschule und ein Deponiebetreiber.

Einen „Sonderfall“ einer intensiven Kontaktaufnahme stellt die Zusammenarbeit von Wasserwirtschaft und Landwirtschaft dar. Von den Wasserversorgern genannte Maßnahmen waren hier einzugsbezogene Kooperationen, Bewirtschaftungsvereinbarungen, Ausgleichszahlungen im Rahmen eines Förderprogramms für grundwasserschonende Landwirtschaft, die Förderung des ökologischen Landbaus im WSG, die Erfassung des Pflanzenschutzes über Schlagkarteien oder die finanzielle Unterstützung von Antiabdriftdüsen für Pflanzenschutzspritzen. Beispiele für die Zusammenarbeit von Wasserwirtschaft und Landwirtschaft werden vielfach in der Literatur beschrieben. So zeigt das Beispiel der „Kooperation Landwirtschaft und Wasserwirtschaft im Einzugsgebiet der Stevertalsperre“, wie die Ergebnisse der Monitoringprogramme der Wasserversorger (hier Gelsenwasser AG und andere WVU) Eingang in die Beratungstätigkeit der Kooperation finden. Als Konsequenzen wurden hier beispielsweise ein Programm zur Substitution der problematischen Herbizidwirkstoffe Isoproturon und Chlortoluron, ein einzugsgebietsbezogenes Wirkstoffmanagement, Aktivitäten zur Punktquellenproblematik, Betriebschecklisten zur Pflanzenschutztechnik und andere Maßnahmen eingeleitet [Foppe & Klene Vorholt 2003, Holling et al. 2004, Holling & Wirth 2001]. Eine ausführliche Darstellung zum Themenbereich Kooperation und Pflanzenschutz findet sich in [Rohmann et al. 1998].

Als aus Sicht der Wasserwirtschaft „extreme“ Maßnahmen mussten in fünf Prozent der Fälle betroffene Fassungsanlagen außer Betrieb genommen und in vier Prozent der Fälle eine Aufbereitung mittels Aktivkohle errichtet werden.

Als eine weitere Maßnahme, die das eigene Engagement der WVU als Reaktion auf Befunde zeigt, sei hier noch die Öffentlichkeitsarbeit mancher WVU erwähnt, durch die für die Belange des Trinkwasserschutzes geworben wird, um künftige Einträge vorbeugend zu verhin-

dern. Zum Teil werden Positivbefunde im Amtsblatt der Gemeinden bekannt gegeben. Einige Wasserversorger und regionale Verbände der Wasserwirtschaft haben eigene Informationsbroschüren zum Thema Pflanzenschutzmittel und Gewässer herausgegeben, die sich gezielt an Anwender aus dem landwirtschaftlichen und dem nicht-landwirtschaftlichen Bereich richten (z. B. [Niersverband 2003], [Niersverband 2004])

5 Zulassung von Pflanzenschutzmitteln

In den folgenden Abschnitten werden das Verfahren der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln auf EU- und nationaler Ebene sowie die aus Sicht des Gewässerschutzes relevanten Beurteilungs- und Bewertungsansätze dargestellt und ggf. kritisch kommentiert. Auf mikrobiologische Aspekte zum Abbau und Verhalten von PSM im Boden und der ungesättigten Zone geht die DVGW-Literaturstudie W 1/03/03 des TZW [Stieber et al. 2007] vertiefend ein.

5.1 EU-Wirkstoffprüfung

Die Wirkstoffe von Pflanzenschutzmitteln werden in der EU auf Basis der Richtlinie 91/414/EWG über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln inklusive der Anhänge I bis VI sowie verschiedener OECD- und SETAC-Prüfrichtlinien und EU-Guidance-Dokumente bewertet. Die Richtlinie 91/414 wird derzeit grundlegend überarbeitet.

Um die Aufnahme eines Wirkstoffs in die „Positivliste für Wirkstoffe“ (Annex I) zu erreichen, muss der Hersteller bei einem der Mitgliedstaaten, dem „Rapporteur Member State“ (RMS), ein Dossier einreichen, das alle Studienberichte, Informationen und Unterlagen, die in der Richtlinie verlangt werden umfasst. Der Bericht erstattende Mitgliedsstaat bewertet das Dossier und fasst die Ergebnisse in einem Bewertungsbericht („Draft Assessment Report“, DAR) zusammen. Dieser DAR wird anschließend von den Mitgliedstaaten und der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) im so genannten „peer review“ diskutiert. Am Ende dieses Prozesses steht die Entscheidung über die Aufnahme oder Nicht-Aufnahme des Wirkstoffs in Anhang I der Richtlinie 91/414/EWG. Die Beteiligung Deutschlands an dem Programm wird vom BVL koordiniert.

Ein Wirkstoff wird derzeit nur in den Annex I aufgenommen, wenn die zu erwartende Konzentration des Wirkstoffs oder relevanter Metaboliten im Grundwasser die Konzentration von 0,1 µg/L nicht übersteigt [BVL (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit) 2005].

Als Kriterien zur Beurteilung der Relevanz von Metaboliten gelten nach dem entsprechenden EU-Guidance Document [European Commission 2003a] eine pestizide Aktivität vergleichbar mit der Muttersubstanz, schwerwiegend zu beurteilende toxikologische Eigenschaften oder

die Gefährdung von Grundwasser-Ökosystemen. Ein relevanter Metabolit wird hinsichtlich des Versickerungsrisikos bei der Zulassung wie der Wirkstoff bewertet. Allerdings müssen die toxischen Eigenschaften der in das Grundwasser eingetragenen Metaboliten nur noch geprüft werden, wenn die Ausgangswirkstoffe selbst als giftig, sehr giftig, kanzerogen oder reproduktionstoxisch eingestuft sind.

Nach Stellungnahme des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR) vom 30. April 2003 sind vor allem für die Metaboliten der überwiegend eingesetzten Herbizide und Fungizide keine Daten zur Toxizität (mit Ausnahme der Mutagenität) vorzulegen. Es ergäbe sich die Konsequenz, dass die meisten Metaboliten dieser Wirkstoffe pauschal als "nicht relevant" deklariert würden und demzufolge in nicht unbeträchtlicher Höhe im Grundwasser vorhanden sein dürften, obwohl selbst grundlegende Daten zur Toxizität der Metaboliten fehlten. Als „nicht relevant“ würden demnach auch die Atrazin-Abbauprodukte Desethylatrazin und Desisopropylatrazin sowie 2,6-Dichlorbenzamid (Hauptmetabolit von Dichlobenil) eingestuft [BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung) 2003]. Daher ist diese Beurteilung von „relevanten“ PSM-Metaboliten aus Sicht der Wasserversorgung nicht akzeptabel.

5.2 Zulassung von Pflanzenschutzmitteln in Deutschland

5.2.1 Ablauf des Zulassungsverfahrens

In Deutschland bedürfen PSM-Produkte seit der Neuorganisation im Jahr 2002 einer Zulassung des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL), davor war die Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft (BBA) die nationale Zulassungsbehörde [BVL (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit) 2004a], [Nolting 2005]. Ziele des Zulassungsverfahrens sind nach dem Gesetz zum Schutz der Kulturpflanzen (Pflanzenschutzgesetz [PflSchG 1998]) der ausreichende Schutz der Kulturpflanzen, die Vermeidung schädlicher Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit und die Vermeidung unvermeidbarer Effekte auf den Naturhaushalt. Neben der Zulassungsbehörde BVL sind an der Bewertung und Beurteilung der vom Pflanzenschutzmittelhersteller vorgelegten Untersuchungsergebnisse als Benehmensbehörden noch die BBA und das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) sowie als Einvernehmensbehörde das Umweltbundesamt (UBA) beteiligt. Der gegenwärtige Verfahrensablauf der Prüfung und Zulassung von Pflanzenschutzmitteln ist in Abbildung 13 schematisch dargestellt.

Das BVL trifft die Entscheidung über die Zulassung, ggf. mit Vorschriften zur Kennzeichnung, Auflagen und Anwendungsbestimmungen, z. B. Abstandsregelungen zu Gewässern, bewachsene Randstreifen sowie die Genehmigungspflicht von PSM-Anwendungen auf nicht landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzten Flächen [Waldmann 2006b].

Zudem gelten beim Umgang mit Pflanzenschutzmitteln die Grundsätze für die Durchführung der guten fachlichen Praxis im Pflanzenschutz [BMVEL (Bundesministerium für Verbraucherschutz 2005a)].

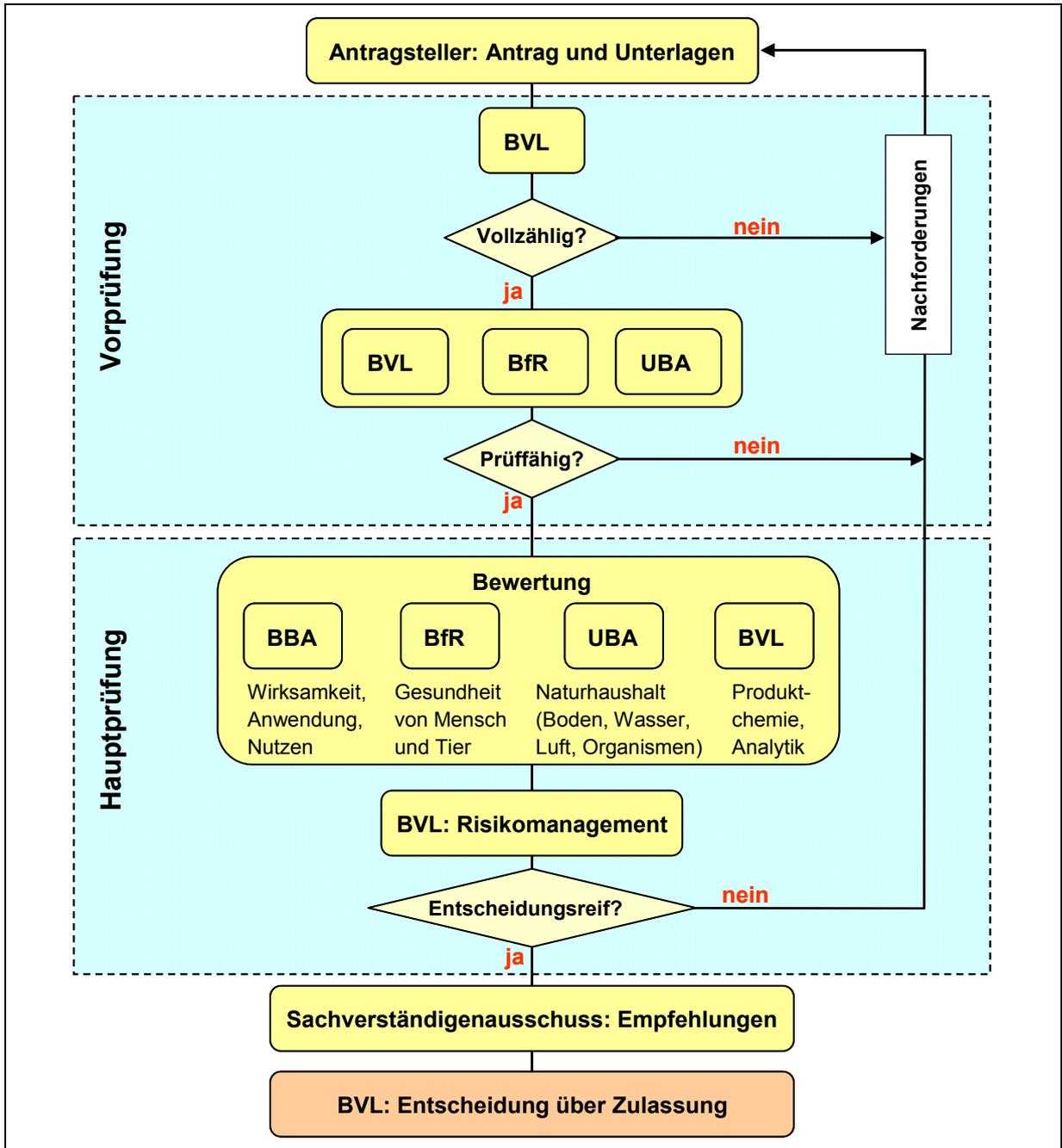


Abbildung 13: Verfahrensablauf der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln in Deutschland (Erläuterung der Abkürzungen im Text).

5.2.2 Prüfung und Bewertung von Abbauprodukten (Metaboliten) und der Trinkwasserrelevanz

Die Relevanz von Metaboliten muss im nationalen Zulassungsverfahren im Gegensatz zur EU-Wirkstoffprüfung auch dann beurteilt werden, wenn der Ausgangs-Wirkstoff selbst nicht toxikologisch bedenklich ist (s. Abbildung 14, [Michalski et al. 2004]). Im Gegensatz zur EU-Wirkstoffprüfung kommt der im deutschen Zulassungsverfahren gegenwärtig praktizierte Ansatz den Bedenken aus Sicht des Grundwasserschutzes somit zwar teilweise entgegen, die danach „akzeptable“ Konzentration „nicht relevanter“ Metaboliten von 0,75 µg/L im Grundwasser ist jedoch auf dem Hintergrund des TrinkwV-Grenzwertes als sehr kritisch anzusehen. „Relevant“ sind aus Sicht der WVU alle Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und deren Abbau- und Reaktionsprodukte, und nicht nur Substanzen, die bestimmte toxikologische Eigenschaften aufweisen.

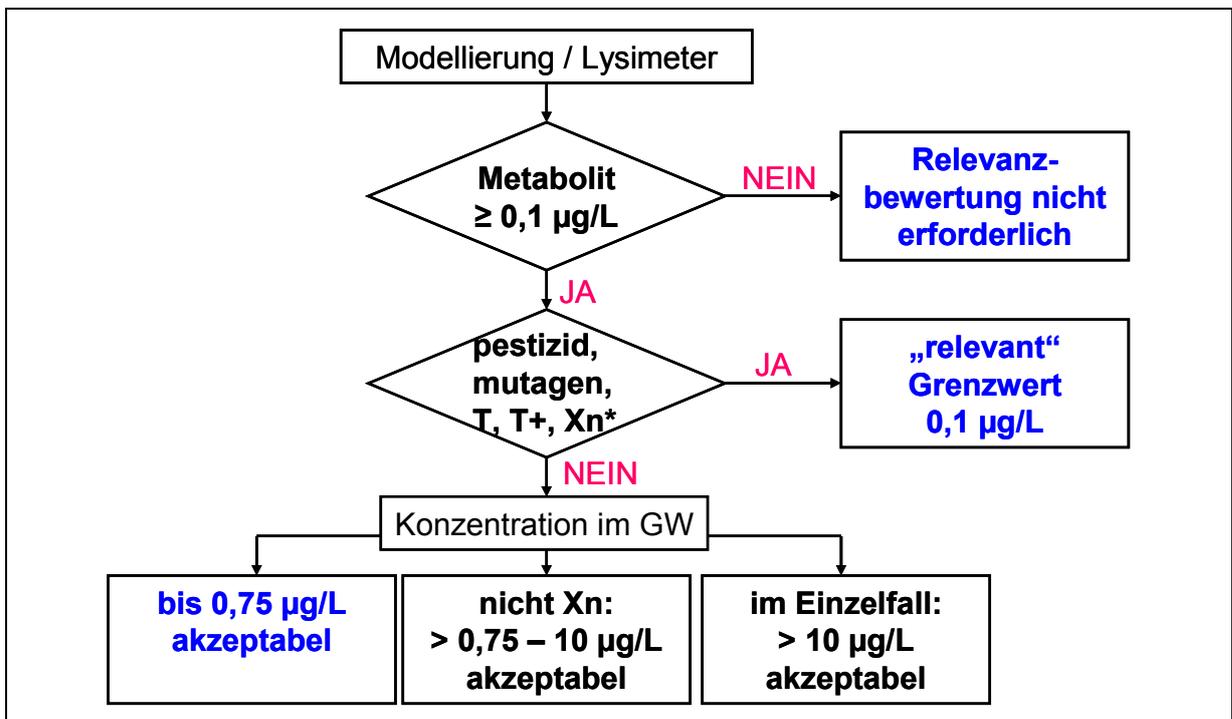


Abbildung 14: Beurteilung der Relevanz von Metaboliten im deutschen Zulassungsverfahren [Michalski et al. 2004]

Einen weiteren, aus Sicht des Gewässerschutzes hoch problematischen Aspekt der Beurteilung vom PSM-Metaboliten im Zulassungsverfahren zeigt das aktuelle Auftreten der Metaboliten N,N-Dimethylsulfamid ([DVGW 2006b], [BVL (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit) 2006b]) und Chloridazon-desphenyl ([MLR BW 2006], [ZVLW (Zweckverband Landeswasserversorgung) 2006]).

- Nach jüngsten Untersuchungen des TZW kann der im Obst- und Weinbau verbreitet eingesetzte Fungizid-Wirkstoff Tolyfluanid im Boden offensichtlich in den bislang völlig unbekanntem Metaboliten **N,N-Dimethylsulfamid** umgewandelt werden [DVGW 2006b]. Im EU-Beurteilungsbericht zur Aufnahme in den Annex I der Richtlinie 91/414/EWG wird dieser Metabolit nicht erwähnt, sondern nur der Metabolit DMST behandelt. Nach den FOCUS-PELMO-Modellrechnungen im Zulassungsverfahren ist weder für Tolyfluanid noch für DMST mit Konzentrationen über 0,1 µg/L im Grundwasser zu rechnen [EFSA 2005b].

Die Ursache dafür, dass der Metabolit N,N-Dimethylsulfamid sowohl bei der EU-Wirkstoffprüfung als auch im nationalen Zulassungsverfahren bislang nicht aufgefallen ist, dürfte sein, dass nur solche Metaboliten vom Antragsteller identifiziert werden müssen und nach Umweltverhalten und Relevanz hin bewertet werden, die einen definierten Anteil der „applizierten Radioaktivität“ (AR) bei Bodenabbaustudien mit ¹⁴C-radioaktiv markiertem Ausgangswirkstoff ausmachen. Im nationalen Zulassungsverfahren gilt als Kriterium hierfür ein Wert von > 5 % AR an zwei aufeinander folgenden Probennahmeterminen [Michalski et al. 2004]. Im Fall des Tolyfluanids dürfte dabei von Bedeutung sein, welcher Molekülteil radioaktiv markiert wurde.

Da der Nachweis von N,N-Dimethylsulfamid als Tolyfluanid-Metabolit noch sehr neu ist, gibt es derzeit weder quantitative Abschätzungen zur Verbreitung dieser Verbindung in der aquatischen Umwelt noch weitergehende Erkenntnisse zum Verhalten bei der Trinkwasseraufbereitung [DVGW 2006b]. Die Zulassungsbehörde hat zwischenzeitlich in einer aktuellen Meldung mitgeteilt, dass die Relevanz Tolyfluanid-haltiger PSM für das Trinkwasser und gegebenenfalls erforderliche Vorsorgemaßnahmen überprüft werden [BVL (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit) 2006b].

- Der Ausgangswirkstoff des aktuell in Grund- und Trinkwässern in Baden-Württemberg in sehr hohen Konzentrationen nachgewiesenen Abbauproduktes **Chloridazon-desphenyl** [MLR BW 2006], [ZVLW (Zweckverband Landeswasserversorgung) 2006], ist das zugelassene und im Zuckerrübenanbau eingesetzte Herbizid Chloridazon, das nach den Ergebnissen der DVGW-Umfrage selbst zu den am häufigsten nachgewiesenen PSM gehört (s. Tabelle 14 in Abschnitt 4.2).

Nach bisher vorliegenden Ergebnissen wurden im Trink- und Rohwasser Chloridazon-desphenyl-Gehalte bis zu 21 µg/L gemessen [MLR BW 2006]. Auch im „Draft Assessment Report“ von Juli 2005 wird diesem Chloridazon-Metaboliten („Metabolit B“) ein hohes Versickerungspotential bescheinigt. Bei Lysimeterstudien im Zulassungsverfahren wurden Sickerwasserkonzentrationen zwischen 4 und 41 µg/L festgestellt [DAR Chloridazon 2005]. Bericht erstattender Mitgliedsstaat war in diesem Fall Deutschland.

Auch aufgrund dieser aktuellen Fälle wird die o. g. „Diskrepanz“ zwischen Trinkwasserverordnung und Pflanzenschutzrecht auch von der Trinkwasserkommission beim Umweltbundesamt kritisch betrachtet [Trinkwasserkommission 2006].

Bei der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln ist aus Sicht der Wasserversorger sowohl die Wasserwerksrelevanz als auch die Trinkwasserrelevanz zu berücksichtigen. Bei der Berücksichtigung der Trinkwasserrelevanz und des Verhaltens von PSM-Wirkstoffen und ihrer Abbauprodukten bei der Trinkwasseraufbereitung geht es nicht nur um die Entfernbarkeit im Falle einer erforderlichen Aufbereitung, sondern auch darum, welche Substanzen bei der notwendigen Trinkwasserbehandlung nach dem jeweiligen Stand der Technik aus PSM-Wirkstoffen und PSM-Metaboliten gebildet werden können. Dieser Aspekt fehlt im aktuellen Zulassungsverfahren bislang völlig, wie aktuell das o. g. Beispiel von N,N-Dimethylsulfamid zeigt, aus dem bei der Ozonung erhöhte Gehalte des stark genotoxischen und wahrscheinlich humankarzinogenen Nitrosamins N-Nitrosodimethylamin (NDMA) gebildet werden können [DVGW 2006b].

5.2.3 Prüfung und Bewertung der Eintragspfade in Gewässer

Gemäß dem Prüf- und Bewertungsschema „Naturhaushalt“ [Winkler et al. 1999] wird in mehreren Schritten beurteilt, ob die Gehalte des Wirkstoffs oder relevanter Metaboliten im Sickerwasser die Konzentration von 0,1 µg/L im jährlichen Durchschnitt überschreiten können und somit eine Gefährdung des Grundwassers zu befürchten ist.

Bei der Bewertung werden folgende potentielle Eintragswege von Pflanzenschutzmitteln in Gewässer betrachtet:

- Einträge in das Oberflächenwasser durch Abdrift, Run-off, Dränagen, Verflüchtigung und anschließende Deposition
- Einträge in das Grundwasser durch direkte Versickerung im Bodenkörper und Versickerung aus Oberflächengewässern (Uferfiltration)

Bei der **Bewertung der Eintragspfade in Oberflächengewässer** durch Abdrift, Run-off, Dränagen oder Verflüchtigung und anschließende Deposition wird eine zu erwartende Konzentration im Gewässer („predicted environmental concentration“, PEC) über Modellrechnungen abgeschätzt.

Die **Bewertung der Einträge ins Grundwasser** durch **Versickerung** erfolgt über Modellrechnungen mit dem Modell PELMO und ggf. mit Lysimeterstudien. Die Versickerung aus Oberflächengewässern (**Uferfiltration**) wird anhand des Modells EXPOSIT 1.1 bewertet [BVL (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit) 2004b]. Aufgrund der hydrologisch und hydrochemisch komplexen Randbedingungen werden dabei starke Vereinfachungen und pauschale Eliminationsraten von 75 bis 100 % je nach Wirkstoff angenommen. Bei einem Vergleich dieser Annahmen mit den Ergebnissen einer TZW-Literaturstudie zur Wirksamkeit der Uferfiltration für organische Spurenstoffe [Schmidt & Lange 2005] zeigt sich, dass diese Annahmen für nahezu alle der häufig in Gewässern gefundenen PSM-Wirkstoffen von den Eliminationsraten abweichen, die in wissenschaftlichen Untersuchungen an echten Uferfiltratstrecken oder Anlagen der künstlichen Grundwasseranreicherung festgestellt wurden. So wird beispielsweise im Zulassungsverfahren für Bentazon eine über 90 %ige Reduktion in der Infiltrationsstrecke angenommen, während nach verschiedenen Untersuchungen die Uferfiltration für Bentazon je nach hydrogeochemischen Bedingungen nur einen Wirkungsgrad von 0 bis 60 % aufweist.

Tabelle 26: Vergleich der Annahmen im Zulassungsverfahren [Winkler 2001b] mit Untersuchungsergebnissen zur Wirksamkeit der Uferfiltration

Rang DVGW- Umfrage	Wirkstoff	Bewertung im Modell EXPOSIT 1.1		Wirkungsgrad der Uferfiltration ³⁾ [%] [Schmidt & Lange 2005]
		Mobilitätsgruppe ¹⁾	Reduktion in der Infiltrationsstrecke [%] ²⁾	
1	Diuron	I-II	75 – 100	0 - >70 (UF), 18 (KGWA), 0-20 (LFS)
2	Isoproturon	II-III	75 – 90	0 - >75 (UF) 50 (KGWA) 0 - 100 (LFS)
3	Bentazon	III-IV	90 – 100	0 - 60 (UF) 5 - 27 (LFS)
4	Mecoprop-P (MCP)	IV	100	0 - 80 (UF) >85 – 100 (KGWA), 16 - 100 (LFS)
5	Terbutylazin	(II-III ?)	(75 – 90 ?)	10 - >70 (UF) 90 (KGWA) 75 (LFS)
6	MCPA	III-IV	90 – 100	74 (UF) 100 (KGWA) 15 (LFS)
7	Metazachlor	?	?	40 - >99 (UF) 94 - 100 (KGWA) 50 (LFS)
8	S-Metolachlor	II-III	75 – 90	0 - >70 (UF) 50 (LFS)
9	Dichlorprop-P (2,4-DP)	III-IV	90-100	30 - 50 (UF) 100 (KGWA) 30 - 100 (LFS)
9	Glyphosat	I-IV	75-100	17 - >30 (UF) >95 (LFS)
10	2,4-D	IV	100	86 - >97 (UF) 60 - 100 (LFS)
10	Metalaxyl-M	I-III	75-100	>75 (UF)
11	Bromoxynil	III-IV	90 – 100	78 - 99 (LFS)
12	Flufenacet	II-III	75 – 90	63 (UF)
13	Ethofumesat	II	75	k. A.
14	Metribuzin	IV	100	k. A.
15	Chloridazon	III-IV	90 – 100	k. A.
16	Clopyralid	IV	100	k. A.

- 1) soweit verfügbar aus Stoffeigenschaften (Wasserlöslichkeit, DT₅₀, Koc) nach Tabelle 21 und Tabelle 23 abgeschätzt,
- 2) Einstufung gemäß [Winkler 2001b]
- 2) UF: Uferfiltration; KGWA: künstl. Grundwasseranreicherung, LFS: Laborfiltersäule; Angaben für Versuchsanlagen wurden nicht ausgewertet)

Anhand der Spannen der tatsächlich beobachteten Eliminationsraten zeigt sich, dass das Verhalten der PSM bei der Uferpassage nur schwer vorhersagbar ist und entscheidend von

den jeweiligen Randbedingungen, wie beispielsweise dem Redoxmilieu abhängt. So sind Isoproturon, Dichlorprop, Mecoprop und Glyphosat unter aeroben Verhältnissen besser entfernbar als unter anoxischen und anaeroben Milieubedingungen [Schmidt 2006]. Daher ist fraglich, ob die DT_{50} -Werte, die für aerobe Böden bestimmt wurden, überhaupt als Kenngröße zur Beurteilung der Entfernbarkeit bei der, häufig anaeroben, Uferfiltration geeignet sind.

5.2.4 Fundaufklärung

Bei Auftreten von Wirkstoffen bzw. relevanten Metaboliten mit Konzentrationen von über $0,1 \mu\text{g/L}$ im Grundwasser kann das BVL eine Fundaufklärung durch den Zulassungsinhaber veranlassen. Diese Meldungen können aus den Bundesländern (LAWA-Liste) oder direkt z. B. von Wasserversorgern stammen. Ziel dieses Verfahrens ist es, die Ursachen für die Einträge in das Grundwasser zu klären, das Ausmaß der Belastung zu ermitteln und die Zulassung und die Wirksamkeit der seitens des BVL getroffenen Managementmaßnahmen zu überprüfen [Aden 2002], [Aden & Koch 2002], [Waldmann 2006a], [Waldmann 2006b]. Der Ablauf der Fundaufklärung ist in Abbildung 15 dargestellt und wird im Folgenden näher erläutert.

Nachdem die Funde und die Ansprechpartner bekannt sind und von der meldenden Stelle die Erlaubnis vorliegt, leitet das BVL die gemeldeten Funde an die Zulassungsinhaber weiter und fordert diesen zur Durchführung einer Fundaufklärung auf.

Die Ergebnisse der Fundaufklärung werden vom BVL an das UBA zur Bewertung weitergeleitet. Auszüge des Firmenberichts und der UBA-Bewertung werden an die betreffenden Länderbehörden (Umwelt-, Wasserwirtschaft- und/oder Pflanzenschutzbehörde) mit der Bitte um Stellungnahme zur Plausibilität versandt. Der Melder der Funde erhält eine Zusammenfassung des Firmenberichts mit der Bitte um Stellungnahme zur Plausibilität (vgl. Abschnitt 4.6). In einem „Round-Table-Gespräch“ zwischen Zulassungsinhaber, Länderbehörden/Wasserversorger, UBA und BVL sollen die Eintragsursachen abschließend geklärt werden. Das BVL entscheidet dann über das weitere Vorgehen und berücksichtigt die Ergebnisse der Fundaufklärung beispielsweise durch entsprechende Management-Maßnahmen bis hin zum Widerruf der Zulassung. Gegebenenfalls können weitere Studien vom Zulassungsinhaber gefordert werden („erweiterte Fundaufklärung“ [Aden et al. 2002]).

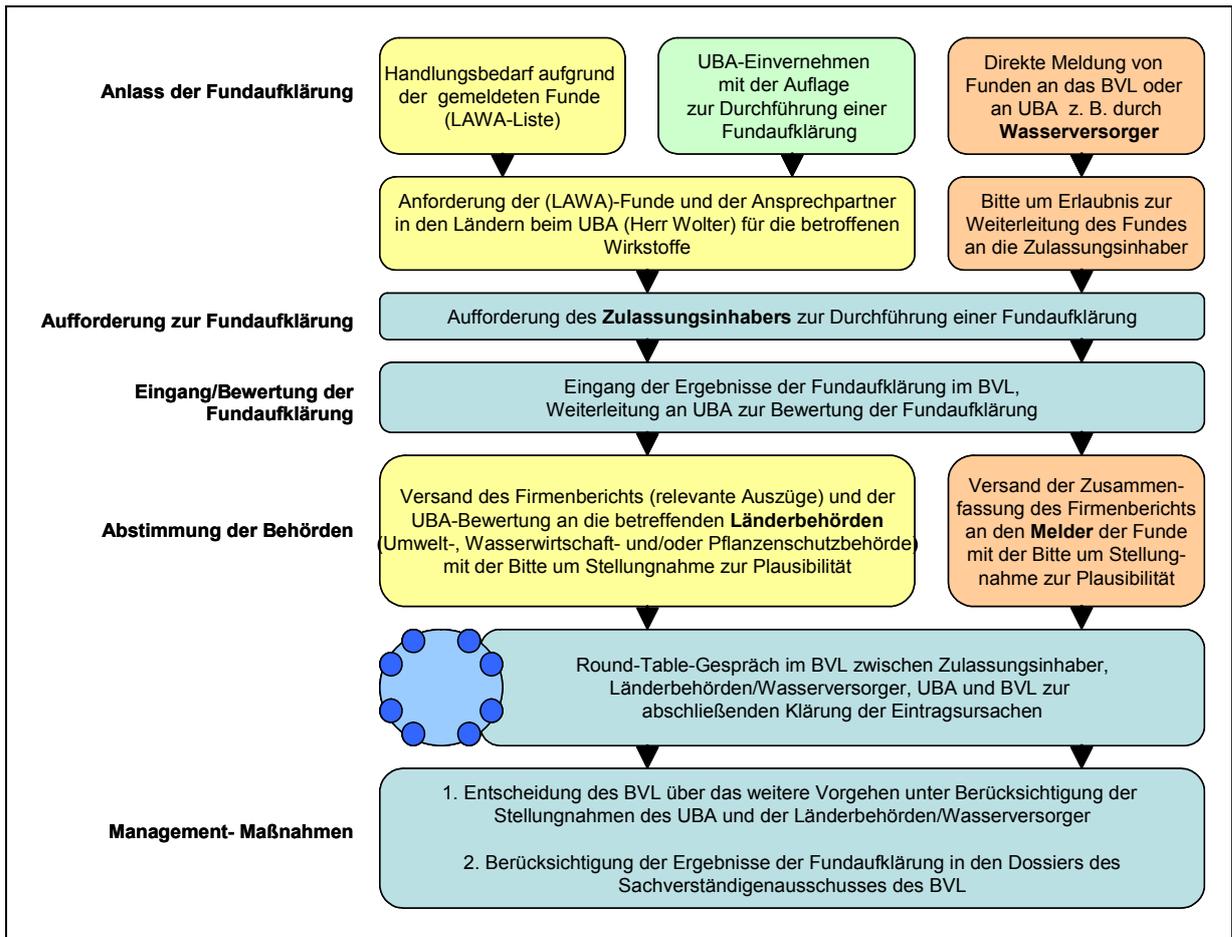


Abbildung 15: Ablauf der Fundaufklärung (aus [Waldmann 2006b])

Die Erstbewertung der Eintragsursachen durch den Zulassungsinhaber weicht z. T. erheblich von der Einschätzung der Melder ab [Wolter 2005]. Erst aus der Diskussion zwischen Fundaufklärern, Meldern und Zulassungsstellen ergibt sich ein differenzierteres Bild. Dies betrifft vor allem den Anteil der Funde, der als „zulassungsrelevant“ gilt. [Wolter 2005] erläutert anonymisiert das Beispiel einer Fundaufklärung, bei der nach Einschätzung des Herstellers kein einziger Fund auf sachgerechte und bestimmungsgemäße Anwendung zurückzuführen war, während hingegen nach der abschließenden „offiziellen“ Bewertung 48 % der Funde zu dieser zulassungsrelevanten Kategorie zählten.

Beispiele für Konsequenzen für die Zulassung verschiedener Pflanzenschutzmittel, die sich aus den Meldungen von PSM-Befunden im Grundwasser ergaben, sind der Widerruf der Zulassung für dichlobenilhaltige PSM (Funde des Metaboliten Dichlorbenzamid im Grundwasser) oder der Widerruf der Anwendung von Bentazon in Kartoffeln (s. Tabelle 27).

Tabelle 27: Betroffene Managementmaßnahmen aufgrund von PSM-Funden im Grundwasser (aus [Waldmann 2006b])

Wirkstoff/Metabolit	Maßnahmen
Bentazon	Widerruf der Anwendung in Kartoffeln Erteilung NG 315, NG 407, NG 413
2,6-Dichlorbenzamid (Dichlobenil-Metabolit)	Widerruf der Zulassung am 23.8.2004
Diuron	Erteilung NS660 Keine Wiedenzulassung auf Gleisanlagen und im Haus- und Kleingarten Anlage 4 Pflanzenschutzmittel-Anwendungsverordnung
Isoproturon	Erteilung NG 408, NG 410, NG 411
Mecoprop	Bewertung noch nicht abgeschlossen Einschränkung der Anwendung (keine Herbstanwendung)
Terbuthylazin	Abstandsauflagen zum Schutz des Grundwassers über Oberflächenwassereinträge via Bankfiltration

Seit Anfang der 1990er Jahre wird vermehrt über Bentazon-Funde im Grund- und Oberflächenwasser berichtet [dpa 2005, Kiefer 2003, Lackhoff 2005, LUBW (Landesanstalt für Umwelt 2006)]. Daher soll im Folgenden am Beispiel des Bentazons das Werkzeug Fundaufklärung näher erläutert werden.

Ein Zwischenstand der laufenden Aufklärung von Bentazon-Funden $\geq 0,1 \mu\text{g/L}$ im Grundwasser wurde von [Waldmann 2006b] vorgestellt. Die mutmaßlichen Eintragspfade, die sich daraus ergaben sind in Tabelle 28 wiedergegeben, wobei diese Tabelle nicht alle Bentazon-Befunde umfasst. Als Reaktion darauf wurde im Frühjahr 2005 von dem BVL die Anwendung in Kartoffeln widerrufen. Weiterhin wurden die Anwendungsbestimmungen NG 315 (*Keine Anwendung vor dem 15. April eines Kalenderjahres*), sowie NG 407 und NG 413 zur Einschränkung der Anwendung bentazonhaltiger Mittel auf zur Versickerung neigenden Böden (*Bodenarten reiner Sand, schwach schluffiger Sand und schwach toniger Sand, keine Anwendung auf Böden mit einem organischen Kohlenstoffgehalt (C_{org}) kleiner als 1 %*) erlassen. Diese Reaktionen der Zulassungsbehörden wurden vom Zulassungsinhaber „im Detail nicht geteilt“ [BASF 2005].

Tabelle 28: Übersicht über wahrscheinliche Eintragspfade bzw. Ursachen von Bentazon-Funden im Grundwasser in Baden-Württemberg (Stand: 23. November 2004, aus [Waldmann 2006a])

Eintragspfad/-ursache	Anzahl
Landwirtschaft (sachgemäße Anwendung) - davon 1x nachgewiesen - davon 4 x hohe Nitratwerte ~ 50 mg/l - überwiegend durchlässige Böden, oft Grundwasserstand 2 – 3 m unter Flur	18
Infiltration (aus Vorflutern) Bei einer Messstelle sind charakteristische Substanzen nachweisbar (Bor, Komplexbildner)	10
Direkteintrag (nach Unfall, Run-off, mangelhaft verfüllte Beregnungsbrunnen) - vermuteter Eintragspfad	9
Abwassersysteme (alte Absetzgruben) Absetzgruben wurden nicht überprüft	5
nicht aufgeklärt (alte Einzelfunde aus 1996/1997)	4
Karst (lt. geologisches Gutachten)	4
unklar - keine plausible Hypothese	1

Wie das Beispiel Bentazon zeigt, ist die Fundaufklärung bislang in vielen Fällen auf Vermutungen und Indizien angewiesen, da eine eindeutige Ursache für einen Eintrag oft nur schwierig zu rekonstruieren ist. Diese wird vor allem dann erschwert, wenn ein großer zeitlicher Abstand zwischen der Analyse der Grundwasserproben und der Meldung der Ergebnisse an das UBA/BVL vorliegt [Waldmann 2006a].

Weiterhin wird deutlich, dass der Eintragspfad Oberflächenwasser ins Grundwasser eine nicht unerhebliche Rolle spielt.

In einer Untersuchung im Auftrag des Industrieverbandes Agrar [Schmidt et al. 2005], wird für Funde von fünf nicht näher genannten Pflanzenschutzmittelwirkstoffen bei 25 % der Funde eine Infiltration von Oberflächenwasser in das Grundwasser als Eintragspfad angenommen. Diese Kategorie umfasst sowohl Funde im Uferfiltrat als auch aus Grundwassermessstellen, in deren Zustrom Gräben verlaufen. Diese Funde sind damit nach Ansicht der Autoren der genannten Untersuchung „nicht zulassungsrelevant“. Die Ergebnisse dieser Untersuchung wurden von Seiten der PSM-Hersteller auf verschiedenen Veranstaltungen zitiert und als Beleg dafür vorgestellt, dass die Gefahr von PSM-Einträgen in das Grundwasser durch das Zulassungsverfahren ausreichend berücksichtigt und ausgeschlossen ist [Dechet 2005], [Stork 2006]. Vor dem Hintergrund der unzureichenden Bewertung des Eintragspfades „Uferfiltration“ im Zulassungsverfahren (s. Abschnitt 5.2.3), ist diese Einschätzung jedoch kritisch zu hinterfragen.

5.2.5 Nachzulassungsmonitoring

Vom BVL kann bei der Zulassung oder als Ergebnis der Fundaufklärung die Auflage eines Nachzulassungsmonitorings durch den Zulassungsinhaber (auch „Nachsorge-Monitoring“ genannt) erteilt werden. Diese Maßnahme wird jedoch nicht obligatorisch für jedes zugelassene Mittel gewählt, sondern nur „in begründeten Ausnahmefällen“ [Aden et al. 2002]. Anlässe sind die eingeschränkte Übertragbarkeit von Standardstudien auf zugelassene Anwendungsgebiete (z. B. Gleise, Nichtkulturland) und spezielle Stoffeigenschaften (z. B. starke Abhängigkeit der Sorption vom pH-Wert). Sie dient z. B. der Überprüfung der Konzentration ausgewählter Metaboliten im Grundwasser oder der Zulassung und der Wirksamkeit der vom BVL getroffenen Managementmaßnahmen [Waldmann 2006a].

6 Kenntnisdefizite bei der Beurteilung von PSM-Befunden

Bei einer Beurteilung der PSM-Befundssituation in Gewässern ergeben sich vielfach Schwierigkeiten, die verschiedene Ursachen haben können. So variieren die Messprogramme in Untersuchungshäufigkeit und Parameterumfang. Die Wahl der Probennahmestellen richtet sich zudem oft nach unterschiedlichen Kriterien („Routineüberwachung“ oder gezielte Beprobung von Emittentenmessstellen). So erschwert die unterschiedliche Anzahl und räumliche Verteilung der Messungen in Deutschland im Rahmen der Länderüberwachungsprogramme die Beurteilung, ob ein bundesweites Problem vorliegt.

Gerade im Rahmen der Fundaufklärung sind oft Zusatzinformationen zu einem Befund erforderlich (z. B. Ausbau von Messstellen, Landnutzung in den vergangenen Jahren), die aber oft nicht oder nur mit sehr hohem Aufwand ermittelt werden können. Probleme bei der Interpretation von Befunden im Rahmen der Fundaufklärung ergeben sich auch, wenn ein großer zeitlicher Abstand zwischen der Beprobung/Analyse von Grundwasserproben und der Weiterleitung (z. B. aufgrund verzögerter Meldungen aus den Bundesländern an das UBA oder wegen zeitverzögerte Weiterleitung der Funde an die Firmen durch das BVL) vorliegt [Waldmann 2006a]. In der Folge sind nur vage oder keine Aussagen über Ursachen und Eintragswege ermittelbar.

Das Grundproblem, dass sich aus Sicht der Wasserversorger darstellt, ist die Auswahl geeigneter Untersuchungsumfänge. Nach der [TrinkwV 2001], Anlage 2, Teil I „[...] brauchen [in Trinkwasserproben] nur solche Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte überwacht zu werden, deren Vorhandensein in einer bestimmten Wasserversorgung wahrscheinlich ist“.

Die Einschätzung dieser „wahrscheinlichen“ PSM stellt sich in der Praxis jedoch als sehr aufwändig, wenn nicht gar unmöglich dar. Viele Wasserversorger greifen daher auf Parameterlisten aus der älteren Empfehlung des Bundesgesundheitsamtes zum Vollzug der Trink-

wasserverordnung (TrinkwV) [BGA (Bundesgesundheitsamt) 1989] zurück. Doch auch hier wird empfohlen, dass „[...] die zuständige Gesundheitsbehörde in Zusammenarbeit mit den Wasserbehörden und dem Pflanzenschutzdienst darauf hinwirken, dass [...] eine Übersicht über die im Einzugsgebiet verwendeten Pflanzenschutzmittel (Angaben zur behandelten Fläche, Pflanzenschutzmittelwirkstoffe, Ausbringungsmenge, Ausbringungszeit und -technik, Restebeseitigung) in Zusammenarbeit auch mit den betroffenen Landwirten erarbeitet wird.“

Die Tabelle 29 enthält einige Beispiele für PSM-Wirkstoffe, die nur selten oder erst in den letzten Jahren in Grund- und Oberflächengewässern nachgewiesen wurden. Ungeklärt ist allerdings, ob es sich bei diesen Befunden um „exotische“ Substanzen handelt, oder ob sie auf vereinzelte Havarien oder Punktquellen zurückzuführen sind. Die Frage, ob sich hier Probleme mit neuen Wirkstoffen abzeichnen, kann gerade bei diesen Befunden ausdrücklich nicht unterschieden werden, da sie nur in sehr wenigen, vereinzelten Messprogrammen überhaupt untersucht wurden.

Kenntnisdefizite und prioritärer Forschungsbedarf liegen insbesondere im Bereich der Befundsituation von derartigen, bislang wenig in den gängigen Messprogrammen enthaltenen Parametern. Darunter sind zum einen relativ neu zugelassene Wirkstoffe oder Wirkstoffgruppen (z. B. Sulcotrion, Sulfonylharnstoffherbizide) oder bislang nicht bekannte, wenig beachtete oder messtechnisch schwer zu erfassende Metaboliten (z. B. Dimethylsulfamid, Chlordinazon-Desphenyl, vgl. Abschnitt 5.2.2) zu verstehen.

Zusätzliche Erkenntnisse könnten aus Messprogrammen resultieren, die bundesweit auf die Besonderheiten bestimmter Kulturen (z. B. Wirkstoffspektrum in Weinbauregionen) abgestimmt sind und gesondert ausgewertet werden. Bisher besteht die Gefahr, dass mögliche regionale Auffälligkeiten aufgrund der flächenhaft untergeordneten Bedeutung dieser Kultur nicht erkannt werden, diese aber in allen gleichartigen Gebieten ebenfalls auftreten könnten (etwa bei bestimmten Fungiziden aus Wein- und Obstbau).

Um die Datengrundlage aus der DVGW-Umfrage 2006 fortzuschreiben und um auch zukünftig über eine verlässliche Datenbasis zur Beurteilung der Belastungssituation aus Sicht der Wasserversorgung zu verfügen, wäre die Einrichtung einer bundesweiten „Datenbank Wasserversorgung“ denkbar. Diese könnte das frühzeitige Erkennen von Problemstoffen mit entsprechenden Hinweisen und Empfehlungen an die Versorgungsunternehmen ermöglichen und zudem als Plattform für eine koordinierte und zeitnahe Meldung von potentiell zulassungsrelevanten Befunden an die Zulassungsbehörde dienen.

Tabelle 29: Beispiele für zugelassene PSM-Wirkstoffe, deren weiträumige Relevanz für die Gewässer nicht beurteilt werden kann.

Wirkstoff	Befunde, Jahr	Konzentration [$\mu\text{g/L}$]	Quellenangabe
Sulcotrion	Oberflächenwasser, 2005	max. 0,81 MW 0,43	[Kooperation Landwirtschaft und Wasserwirtschaft im Einzugsgebiet der Stevertalsperre 2005]
Fenoxaprop-ethyl	Oberflächenwasser, 2004	0,66	[Kooperation Landwirtschaft und Wasserwirtschaft im Einzugsgebiet der Stevertalsperre 2005]
Flurtamone	Oberflächenwasser, 2003, 2004	max. 0,28 max. 0,43	[Kooperation Landwirtschaft und Wasserwirtschaft im Einzugsgebiet der Stevertalsperre 2004, Kooperation Landwirtschaft und Wasserwirtschaft im Einzugsgebiet der Stevertalsperre 2005]
Napropamid	Grundwasser, 2 Befunde, 2001	$\leq 0,1$	[MLUR Schl.-Holst.(Ministerium für Landwirtschaft 2006), Tabelle B7]
Picolinafen	Grundwasser, 14 Befunde 2003, (verifiziert 2004)	$> \text{BG}$ $> 0,1$	[MLUR Schl.-Holst.(Ministerium für Landwirtschaft 2006), Tabelle B7]
Prosulfocarb	Grundwasser, 1 Befund, 2001	$\leq 0,1$	[MLUR Schl.-Holst.(Ministerium für Landwirtschaft 2006), Tabelle B6]
Trifluralin	Grundwasser, 1 Befund 2002 6 Befunde 2003	$\leq 0,1$ $\leq 0,1$	[MLUR Schl.-Holst.(Ministerium für Landwirtschaft 2006), Tabelle B6, Tabelle B7]
Amidosulfuron	Trinkwasser, 4 Befunde	max. 0,08	Baden-Württemberg, [Ammon 2006]
Metsulfuron-methyl	Trinkwasser, 2 Befunde 1 x Grundwasser, 2 x Oberflächenwasser	max. 0,01 $> \text{BG}$ $> \text{BG}$	Baden-Württemberg, [Ammon 2006] DVGW-Umfrage, s. Tabelle B1 s. Tabelle B2

7 Zusammenfassung und Fazit

Die Wirkstoffe von Pflanzenschutzmitteln und die meisten ihrer Abbau- und Reaktionsprodukte kommen in der Umwelt nicht natürlich vor und sind anthropogenen Ursprungs (Xenobiotika). Ihr Vorkommen in Oberflächengewässern, im Grundwasser und damit auch im Rohwasser für die Trinkwassergewinnung ist daher unerwünscht und grundsätzlich zu vermeiden. Die Entfernung von Pflanzenschutzmittelrückständen führt zu erheblichen Mehrkosten bei der Trinkwasseraufbereitung, um die Anforderungen der Trinkwasserverordnung zu erfüllen. Durch die Zulassung von Pflanzenschutzmitteln muss sichergestellt sein, dass diese den Naturhaushalt nicht beeinträchtigen und nicht über Grund- und Oberflächenwässer ins Rohwasser für die Trinkwasserversorgung gelangen. Hersteller von Pflanzenschutzmitteln, Zulassungsbehörde, Agrarhandel und Anwender stehen daher gemeinsam in der Verantwortung zur nachhaltigen Reinhaltung der Gewässer vor Verunreinigungen durch Pflanzenschutzmittel und deren Abbauprodukte.

Im Rahmen der vorliegenden DVGW-Studie W1/02/05 wurde die aktuelle Befundsituation von Pflanzenschutzmitteln und PSM-Abbauprodukten in Grund- und Oberflächenwässern Deutschlands erarbeitet und dargestellt. Dazu wurde eine Umfrage unter allen DVGW-Mitgliedsunternehmen durchgeführt. Diese zeigte, dass bei nahezu 40 % der beteiligten Wasserversorger Positivbefunde von PSM in Rohwässern in ihren Einzugsgebieten (Grund- und Quellwässer, Uferfiltrat oder künstlicher Grundwasseranreicherung oder Oberflächenwässern unterschiedlicher Größe) aus den Jahren 2000 bis 2006 vorliegen. Das Spektrum der Substanzen umfasste dabei insgesamt 100 PSM-Wirkstoffe oder Metaboliten, davon wurden 60 für Grund- und rund 90 für Oberflächenwässer genannt. Für 82 Parameter wurden Konzentrationen über 0,1 µg/L angegeben (41 Stoffe im Grundwasser, 73 im Oberflächenwasser). Ein Vergleich mit den Ergebnissen früherer Umfragen unter den Wasserversorgern ergab keine Hinweise auf eine Verbesserung der Belastungssituation.

Weiterhin wurden Datenbanken verschiedener regionaler und überregionaler Verbände der Wasserwirtschaft ausgewertet, z. B. Grundwasserdaten der baden-württembergischen Wasserversorger, Oberflächenwasserdaten von WVU an Rhein, Ruhr und Stever. Zudem waren von einigen Landesgesundheitsbehörden Trinkwasserdaten zur Verfügung gestellt worden.

Wie der Vergleich mit den Ergebnissen der zusätzlich ausgewerteten behördlichen Überwachungsprogramme zeigt, stützen diese Ergebnisse ebenfalls die Daten der Wasserversorgung. Allerdings bestehen Unterschiede im Umfang und der Rangfolge der als „problematisch“ anzusehenden Wirkstoffe. Die Daten der Wasserversorger ergänzen die behördliche Überwachung und erlauben so eine bessere Einschätzung der Befundsituation. Die Oberflächenwasser-Daten sind für die Wasserwirtschaft bei der Trinkwassergewinnung aus Oberflä-

chengewässern und bei der Uferfiltration sowie im Hinblick auf die Rolle der Fließgewässer als „Vorfeldmessstellen“ für das Grundwasser relevant. Die stärkere Berücksichtigung der Ergebnisse der Wasserversorger zur Belastung des Grundwassers mit PSM kann eine wesentlich erweiterte Datenbasis für Bemühungen zur Ermittlung der Eintragspfade im Rahmen der Fundaufklärung darstellen.

Schwierigkeiten bei der Beurteilung der Belastungssituation und hinsichtlich der Vergleichbarkeit der verschiedenen Datenquellen ergeben sich aus der unterschiedlichen Gestaltung der Messprogramme. Zwar zeigen die verschiedenen Untersuchungen bei den Stoffen mit den häufigsten Befunden Gemeinsamkeiten hinsichtlich der Befundhäufigkeit. Aber vor allem bei Stoffen, die durch weniger Positivbefunde auffällig wurden, zeigt sich, dass dies möglicherweise weniger von ihrem tatsächlich geringeren Auftreten in den Grundwässern abhängt, sondern auch und möglicherweise vielmehr von dem Maß, in dem sie bei den Messprogrammen überhaupt berücksichtigt werden.

Auffällig war, dass bei der DVGW-Umfrage neben den üblicherweise zu erwartenden Wirkstoffen wie Atrazin oder Bromacil bzw. häufigen PSM-Metaboliten insgesamt die Hälfte aller für Rohwässer genannten Substanzen nicht mehr zugelassene PSM-Wirkstoffe und zu über 40 % Wirkstoffe aktuell zugelassener PSM sind. Unter den häufigsten Nennungen im Oberflächenwasser dominieren aktuell zugelassene Wirkstoffe, im Grundwasser finden sich unter den häufigsten Nennungen vermehrt nicht zugelassene Wirkstoffe oder Metaboliten. Bezüglich des Anteils zugelassener Mittel an allen Stoffen mit Positivbefunden besteht jedoch kein signifikanter Unterschied zwischen Grund- und Oberflächenwässern. Bei der Beurteilung der Befundsituation dürfen Grund- und Oberflächenwässer nicht unabhängig voneinander betrachtet werden.

Da davon ausgegangen werden muss, dass die Eintragspfade für zugelassene Mittel weiterhin bestehen, kann deren Auftreten in Gewässern nicht allein auf „Altlasten“ zurückgeführt werden. Nach der Auswertung der Umfrageergebnisse sowie der Literatur zu möglichen Eintragspfaden von PSM in Gewässer wurde daher für die häufigsten genannten zugelassenen Wirkstoffe die Anwendungsbereiche und Aufwandmengen aus den landwirtschaftlichen und nicht-landwirtschaftlichen Bereich sowie die chemisch-physikalischen Stoffeigenschaften zusammengestellt.

Diese Auswertung zeigt, dass die Positivbefunde zum überwiegenden Teil von PSM-Wirkstoffen herrühren, die aus Sicht der Wasserversorgung eine „ungünstige“ Kombination der chemisch-physikalischen Eigenschaften aufweisen, die also eine Versickerung und eine Verlagerung in die Gewässer begünstigen. Auffällig sind hier oft hohe Wasserlöslichkeiten,

die teils weit über 30 mg/L bis hin zu mehreren 100 g/L liegen, K_{OC} -Werte teils deutlich unter 500 mL/g und $\log K_{OW}$ -Werte weit unter 2,5.

Ein Parameter allein kann als Kriterium zur Beurteilung einer Gewässergefährdung nicht herangezogen werden, als kritisch zeigten sich allerdings Kombinationen von ungünstigen Stoffeigenschaften vor allem in Verbindung mit hohen Absatz- und Aufwandmengen. Unter den häufigsten PSM-Funden in Gewässern finden sich auch Stoffe wie z. B. Glyphosat, aus deren Stoffdaten allein nicht zwangsläufig ein Gewässerrisiko abzuleiten ist, die jedoch aufgrund der sehr hohen Absatz- und Aufwandmengen und wegen ihres Einsatzes auf Nichtkulturland aus Sicht der Wasserwirtschaft als sehr bedenklich anzusehen sind. Es ist grundsätzlich zu beachten, dass das Gefährdungspotential von Wirkstoffen nur dann realistisch zu beurteilen ist, wenn die konkreten Standort- und Ausbringungsbedingungen berücksichtigt werden.

Auch wenn es Hinweise auf Fehlverhalten der Anwender und illegale PSM-Einsätze gibt, ist angesichts der Vielzahl der Befunde und ihrem bundesweiten Auftreten sowie der zugelassenen Anwendungsbereiche und ungünstiger Stoffeigenschaften davon auszugehen, dass auch bei sachgerechtem und bestimmungsgemäßen Gebrauch dieser Mittel Einträge in Oberflächenwässer und das Grundwasser nicht ausgeschlossen werden können. Doch gerade diese Beeinträchtigung der Gewässer und des Naturhaushaltes muss durch die Prüfung und Bewertung der Mittel in Zulassungsverfahren ausgeschlossen sein.

Das aktuelle Zulassungsverfahren wurde in vorliegender Studie dargestellt und daraus die Notwendigkeit aufgezeigt, neben einer verstärkten Kontrolle der Anwendungspraxis, das Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel hinsichtlich des Gewässerschutzes zu modifizieren.

Kenntnisdefizite und prioritärer Forschungsbedarf liegen insbesondere im Bereich der Befundsituation von bislang wenig in den gängigen Messprogrammen enthaltenen Parametern, wie neu zugelassene Wirkstoffen oder Wirkstoffgruppen, oder bislang nicht bekannte, wenig beachtete oder messtechnisch schwer zu erfassende Metaboliten. Um die Datengrundlage aus der DVGW-Umfrage 2006 fortzuschreiben und um auch zukünftig über eine verlässliche Datenbasis zur Beurteilung der Belastungssituation aus Sicht der Wasserversorgung zu verfügen, wäre die Einrichtung einer bundesweiten „Datenbank Wasserversorgung“ denkbar. Diese könnte das frühzeitige Erkennen von Problemstoffen mit entsprechenden Hinweisen und Empfehlungen an die Versorgungsunternehmen ermöglichen und zudem als Plattform für eine koordinierte und zeitnahe Meldung von potentiell zulassungsrelevanten Befunden an die Zulassungsbehörde dienen.

Die erforderlichen „Grundsätze und Leitlinien für eine gewässerschutzorientierte Pflanzenschutzpolitik“ [DVGW 2002] wurden vom DVGW-Projektkreis „Landbewirtschaftung und Gewässerschutz“ erarbeitet und werden von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser unterstützt [LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser) 2003]. Sie sind auch im DVGW-Positionspapier „Gewässerschutz und chemischer Pflanzenschutz“ [DVGW 2006a] dargelegt. Im nachfolgenden Abschnitt 8 werden die Vorschläge und Anforderungen der Wasserversorgungswirtschaft für die gewässerschutzorientierten Verbesserung des Zulassungsverfahrens für Pflanzenschutzmittel sowie für begleitende Maßnahmen zur PSM-Anwendungspraxis und zum Gewässermonitoring, z. B. zur Gestaltung von Untersuchungsprogrammen, benannt und vor dem Hintergrund der beiden aktuellen DVGW-Studien des TZW (vorliegende Studie sowie [Stieber et al. 2007]) näher erläutert. Diese Vorschläge können zu einer Verbesserung der Situation beitragen und künftige Einträge in Gewässer verhindern.

8 Vorschläge für ein modifiziertes Zulassungsverfahren

Die nachfolgenden Empfehlungen sind in Anlehnung an den Ablauf des Zulassungsverfahrens gegliedert, d. h. zunächst werden Vorschläge genannt, die sich auf die Wirkstoffe selbst beziehen, dann Forderungen an die Bewertung dieser Stoffe und die Beurteilungskriterien im Zulassungsverfahren und anschließend Verbesserungsvorschläge für Maßnahmen, die mit oder nach der Zulassung von Seiten der Zulassungsbehörde angeordnet oder getroffen werden. Zuletzt werden begleitende Maßnahmen diskutiert, die sich nicht unmittelbar auf das Zulassungsverfahren selbst beziehen, aber im Rahmen der PSM-Anwendungspraxis und beim Monitoring der Wasserressourcen zum Tragen kommen sollten.

8.1 Wirkstoffoptimierung

Die Wirkstoffeigenschaften (Löslichkeit, Sorption, Persistenz und Abbauverhalten), die eingesetzten Wirkstoffmengen je Hektar bzw. Naturraum und das Anwenderverhalten sind die steuerbaren Größen des chemischen Pflanzenschutzes.

Ziel der Entwicklung von Pflanzenschutzmitteln muss daher die Wirkstoffoptimierung sein, so dass allein schon die chemisch-physikalischen Eigenschaften von PSM-Wirkstoffen in Kombination mit niedrigen Aufwandmengen bei sachgerechter Anwendung einen ausreichenden Gewässerschutz erwarten lassen. Hierbei ist die Kombination von geringer Wasserlöslichkeit, hoher Mineralisationsrate (geringer Persistenz) in Boden und Wasser und möglichst hoher Sorption an Boden bzw. Sediment (K_{OC} -Wert) anzustreben. Diese erhöhte Sorption soll die Mineralisierungsdauer und Mineralisierungswahrscheinlichkeit erhöhen und darf nicht zu einer Anreicherung in den Böden führen.

Die Auswertung der häufigsten Befunde zugelassener PSM in Grund- und Oberflächengewässern in vorliegender Studie zeigt, dass die Positivbefunde zum überwiegenden Teil von PSM-Wirkstoffen herrühren, die aus Sicht der Wasserversorgung eine „ungünstige“ Kombination der chemisch-physikalischen Eigenschaften aufweisen, die also eine Versickerung und eine Verlagerung in die Gewässer begünstigen.

Da allein aufgrund von Stoffdaten aber oft keine eindeutige Einschätzung hinsichtlich Versickerung und Verhalten im Gewässer möglich ist und neben den Anwendungs- auch die Standortbedingungen eine wesentliche Rolle spielen, ist neben Lysimeter- bzw. Wasser/Sediment-Studien unter Praxis- und Freilandbedingungen die Einbeziehung in ein Nachzulassungsmonitoring (s. Abschnitt 8.6) zwingend erforderlich.

8.2 Erhöhte Anforderungen an die Abbaubarkeit der PSM-Wirkstoffe

Die im Rahmen der TZW-Literaturstudie zur Schutzfunktion der ungesättigten Bodenzone [Stieber et al. 2007] zusammengestellten Daten legen nahe, dass die Wirkstoffe besser biologisch abbaubar, d. h. mineralisierbar sein müssten. Daher müssen erhöhte Anforderungen an die biologischen Mineralisierungsraten von Pestizid-Wirkstoffen gestellt werden. Da viele Wirkstoffe sich in der Umwelt nur langsam abbauen, werden PSM-Wirkstoffe seit Jahren mit konstanter Häufigkeit im Grund- und Oberflächenwasser nachgewiesen.

Eine Ursache für diese Persistenz liegt in der stark verzweigten chemischen Struktur der PSM, die einen vollständigen mikrobiellen Abbau erschwert. Aus diesem Grund kann eine Vielzahl an Metaboliten entstehen, die schwierig zu identifizieren sind. Die mögliche Bildung von Metaboliten wird nicht berücksichtigt, wenn das Verhalten einer Substanz anhand von DT50-Werten, d.h. anhand des Verschwindens der Ausgangssubstanz, beurteilt wird. Um eine mögliche Wassergefährdung zu minimieren, muss der Abbau auf eine weitgehende Mineralisation zielen.

Langfristig ist eine Anreicherung von PSM-Wirkstoffen in Böden und das Auftreten in Oberflächengewässern und im Grundwasser nur zu verhindern, wenn leichter abbaubare Wirkstoffe eingesetzt werden. Die bei der Zulassung geforderte Mineralisation der PSM-Wirkstoffe von 5 % in 100 Tagen ist sehr gering. Das Zulassungsverfahren zielt damit nicht primär auf den Abbau der Substanzen, sondern auf ihren Rückhalt im Boden.

Dass die Entwicklung gut abbaubarer PSM möglich sein kann, zeigt das Beispiel des Herbizids Mesotrione. Dieser Wirkstoff ist seit einigen Jahren für die Bekämpfung der Hühnerhirse in Maiskulturen zugelassen, entfaltet mit Aufwandmengen von 100 – 150 g pro Hektar ausreichende Wirkung und kann gemäß den Daten aus dem Zulassungsverfahren innerhalb von 100 Tagen zu 75 % biologisch mineralisiert werden.

Bei einer besseren Abbaubarkeit von PSM-Wirkstoffen könnte ein häufigerer Wechsel von Wirkstoffen bei der Anwendung gewährleisten, dass auch diese PSM-Wirkstoffe eine ausreichende Wirkzeit haben. Da sich die abbauaktiven Mikroorganismen im landwirtschaftlich genutzten Oberboden jeweils neu adaptieren müssten, wäre die Wirkzeit ausreichend für den Pflanzenschutz. Spätestens bei der anschließenden Verlagerung in tiefere Zonen sollte dann die Mineralisation erfolgen, die innerhalb der jeweiligen Vegetationsperiode abgeschlossen sein sollte, um einer Verlagerung im Herbst-Winter-Zeitraum vorzubeugen. Eine verbesserte Abbaubarkeit darf jedoch nicht durch erhöhte Aufwandmengen pro Jahr kompensiert werden. Auf diese Weise könnten sowohl die Anforderungen der Wasserwirtschaft als auch der Anwender erfüllt werden.

8.3 Betrachtung von Abbauprodukten (Metaboliten)

Nach der Trinkwasserverordnung [TrinkwV 2001] sind die PSM-Grenzwerte aus Anlage 2, Teil I nicht nur für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und relevante Metaboliten, sondern auch für sonstige „Abbau- und Reaktionsprodukte“ einzuhalten:

„Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte bedeuten: organische Insektizide, organische Herbizide, organische Fungizide, organische Nematizide, organische Akarizide, organische Algizide, organische Rodentizide, organische Schleimbekämpfungsmittel, verwandte Produkte (u.a. Wachstumsregulatoren) und die relevanten Metaboliten, Abbau- und Reaktionsprodukte.“ [TrinkwV 2001]

Bei einer reinen Anwendung des Ansatzes aus dem entsprechenden EU-Guidance Document [European Commission 2003a] zur Beurteilung der möglichen Grundwassergefährdung durch Metaboliten im Zulassungsverfahren ergäbe sich nach [BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung) 2003] für die Metaboliten der in Deutschland eingesetzten Herbizide und Fungizide

„[...] die Konsequenz, dass die meisten Metaboliten dieser Wirkstoffe pauschal als "nicht relevant" deklariert würden und demzufolge in nicht unbeträchtlicher Höhe im Grundwasser vorhanden sein dürften, obwohl selbst grundlegende Daten zur Toxizität der Metaboliten fehlten.“ [BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung) 2003]

Aus Vorsorgegründen sind diese grundlegenden Daten zur Toxizität für alle Metaboliten unabhängig von ihrer Mobilität zu fordern.

Aus Sicht der Wasserversorgung ist zudem die Definition von „relevant“ im EU-Guidance Document [European Commission 2003a] nicht akzeptabel. Dieser Ansicht kommt die Definition von relevanten Metaboliten bei dem im deutschen PSM-Zulassungsverfahren gegenwärtig

tig praktizierten Ansatz [Michalski et al. 2004] zwar entgegen, da sie über die Definition der EU-Kommission hinaus geht. Die danach „akzeptable“ Konzentration „nicht relevanter“ Metaboliten von 0,75 µg/L bis maximal über 10 µg/L im Grundwasser ist jedoch vor dem Hintergrund des TrinkwV-Grenzwertes als sehr kritisch anzusehen.

„Relevant“ aus Sicht der WVU sind alle Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und deren Abbau- und Reaktionsprodukte, und nicht nur Substanzen, die bestimmte toxikologische Eigenschaften aufweisen. Um hier Klarheit zu schaffen ist als Kriterium im Zulassungsverfahren auch für bisher pflanzenschutzrechtlich nicht relevante Abbau- und Reaktionsprodukte ein verbindlicher Prüfwert von 0,1 µg/L im Sicker- bzw. Grundwasser zu fordern, um den Trinkwasser-Vorsorgegrenzwert im Rohwasser für alle Stoffe einhalten zu können.

Gerade auch vor dem Hintergrund der Revision der EU-Richtlinie 91/414 („Verbesserung der gegenseitigen Anerkennung durch Einführung von Zonen“) kann nicht oft genug betont werden, dass der zu beachtende Grenzwert von einheitlich 0,1 µg Wirkstoff oder Metabolit pro Liter dem Vorsorgegedanken folgt und sich nicht unmittelbar aus einer toxikologischen oder ökotoxikologischen Risikobewertung ableitet.

Eine Überschreitung dieses Grenzwertes stellt dennoch den Tatbestand der Überschreitung einer Risikoschwelle zu Lasten der Gesundheit von Mensch und Tier dar und führt in der Folge zu unannehmbaren Auswirkungen auf die Umwelt einschließlich der Gewässer. Als Zielwert findet sich dieser Wert daher auch in den LAWA-Zielvorgaben für Oberflächengewässer und den Kriterien für einen guten chemischen Zustand des Grundwassers nach Grundwasserrichtlinie (Richtlinie 2006/118/EG, [Europäisches Parlament und Europarat 2006]) wieder. Da Gewässerschutz unteilbar ist, muss der genannte Grenz- und Zielwert flächendeckend eingehalten, kontrolliert und daher im Zulassungsverfahren der Beurteilung für alle PSM-Wirkstoffe und alle PSM-Metaboliten zu Grunde gelegt werden, da auch toxikologisch nicht relevante Metaboliten aus Sicht der Wasserversorgung unerwünschte Stoffe darstellen. Ausgenommen sind Metaboliten, für die aufgrund ihrer chemischen Struktur im Sinne der Definition aus [Michalski et al. 2004] eine rasche und vollständige Abbaubarkeit oder ein inertes Verhalten in der Umwelt anzunehmen ist, etwa bestimmte kurzkettige aliphatische Verbindungen oder Kohlendioxid.

8.4 Verstärkte Berücksichtigung des Eintragspfades Uferfiltration

Da PSM-Funde in Oberflächengewässern und im Grundwasser nicht isoliert voneinander zu betrachten sind, sind die Grundsätze der guten fachlichen Praxis, das Pflanzenschutzgesetz und die Richtlinie 91/414 EWG (bzw. der aktuell vorliegende Verordnungsvorschlag, der die-

se Richtlinie ersetzen soll) dahingehend zu überarbeiten, dass ein gleichrangiger Schutz der Grund- und Oberflächenwässer sichergestellt ist.

Über Abdrift, Abschwemmung („Run-off“), Drainagen und Interflow gelangen Pflanzenschutzmittel von der Fläche in Oberflächengewässer. Die anschließende natürliche Infiltration von Oberflächenwasser stellt einen bedeutenden Eintragspfad von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen oder Metaboliten in das Grund- und Rohwasser dar. Auch muss die Nutzung von Oberflächenwasser zur Trinkwassergewinnung über Uferfiltration oder künstliche Grundwasseranreicherung im Zulassungsverfahren besonders berücksichtigt werden.

Die Argumentation, dass Zielwertüberschreitungen im Oberflächengewässer nicht relevant seien, da Oberflächenwässer und Uferfiltrat bei der Trinkwassergewinnung ohnehin aufbereitet werden müssten [Craven 2006], ist nicht zulässig, da auch hier die Beseitigung der Risiken, die sich ausschließlich aus Pflanzenschutzmittelrückständen im Oberflächenwasser ergeben, erhebliche Mehrkosten bei der Rohwasseraufbereitung verursacht. Es ist Kohärenz mit der Wasserrahmenrichtlinie (Richtlinie 2000/60/EG, [Europäisches Parlament und Europarat 2000]), insbesondere Artikel 7 herzustellen.

Die gegenwärtige Bewertung dieses Eintragspfades im Zulassungsverfahren durch das Modell EXPOSIT 1.1 [Winkler 2001a] ist bei weitem nicht ausreichend, da die dabei zu Grunde liegenden stark pauschalen Annahmen nur ungenügend durch wissenschaftliche Untersuchungen abgesichert sind. Bei einer Literaturstudie des TZW [Schmidt & Lange 2005] zeigte sich hingegen, dass viele der aktuell zugelassenen PSM-Wirkstoffe je nach Randbedingungen bei der Uferfiltration nicht oder nur in geringem Umfang eliminiert werden können. Vor dem Hintergrund dieser aktuellen Arbeit zur Reinigungsleistung der Uferfiltration ist insbesondere die Annahme einer mindestens 75 %igen Verringerung der PSM-Ausgangskonzentration im Oberflächengewässer bis hin zur vollständigen Elimination in der Infiltrationsstrecke im Zulassungs-Modell EXPOSIT für viele Pflanzenschutzmittelwirkstoffe nicht haltbar. Durch diese Fehleinschätzung können mögliche Einträge in das Grundwasser über den Eintragspfad Uferfiltration nicht erkannt werden.

Es muss sichergestellt sein, dass PSM-Wirkstoffe und Metaboliten bei der Uferpassage ausreichend eliminiert werden. Daher sind die Modellannahmen zu überprüfen und mit Daten aus Freilanduntersuchungen zu validieren. Zudem sind geeignete Labortests zur Untersuchung des Verhaltens von PSM-Wirkstoffen und Metaboliten bei der Uferfiltration unter wassergesättigten oxischen und auch anoxischen Bedingung zu entwickeln und in das Zulassungsverfahren zu integrieren.

8.5 Bewertung bei oxidativen Verfahren der Trinkwasseraufbereitung und -desinfektion

Bei der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln ist sowohl die Wasserwerksrelevanz als auch die Trinkwasserrelevanz, bzw. das Verhalten von PSM-Wirkstoffen einschließlich ihrer Abbauprodukte bei der Trinkwasseraufbereitung nach dem jeweiligen Stand der Technik zu berücksichtigen.

Die Wasserwerksrelevanz, d. h. die Beantwortung der Frage, ob Wirkstoffe und Abbauprodukte in die Rohwasserfassungen z. B. bei der Uferfiltration gelangen können, ist durch die in den vorangegangenen Abschnitten erhobenen Anforderungen weitgehend abgedeckt. Bei der Berücksichtigung der Trinkwasserrelevanz und des Verhaltens von PSM-Wirkstoffen und ihrer Abbauprodukten bei der Trinkwasseraufbereitung jedoch geht es nicht nur um die Entfernbarkeit im Falle einer erforderlichen Aufbereitung, sondern auch darum, welche Substanzen bei der notwendigen Trinkwasserbehandlung aus PSM-Wirkstoffen und PSM-Metaboliten gebildet werden können.

Verschiedene Verfahren, die bei der oxidativen Trinkwasseraufbereitung und der Desinfektion von Trinkwasser in den Wasserwerken eingesetzt werden, sind prinzipiell in der Lage, die chemische Struktur von PSM-Wirkstoffen und deren Metaboliten zu verändern. So ist es z. B. möglich, dass ein toxikologisch nicht relevantes Abbauprodukt, das möglicherweise auch in Konzentrationen unterhalb von 0,1 µg/L im Rohwasser vorliegt, bei der Desinfektion in eine toxische Substanz umgewandelt werden kann.

Es muss sichergestellt sein, dass aus derartigen möglichen Reaktionen bei der Trinkwasseraufbereitung keine nachteiligen Veränderungen der Wasserbeschaffenheit bis hin zu gesundheitlichen Risiken für den Verbraucher resultieren. Daher müssen standardisierte Testverfahren entwickelt und in das Zulassungsverfahren integriert werden, die geeignet sind, Art und Toxizität der bei Aufbereitung und Desinfektion entstehenden Ab- und Umbauprodukte bewerten zu können.

Bei oxidativen Verfahren der Trinkwasseraufbereitung und bei der Desinfektion werden in Deutschland häufig z. B. Chlor und Hypochlorite, Chlordioxid, Wasserstoffperoxid, Kaliumpermanganat, Sauerstoff, Ozon oder UV-Bestrahlung eingesetzt. Alle aktuell zulässigen Stoffe sind in der „Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 Trinkwasserverordnung 2001“ [UBA (Umweltbundesamt) 2006b] aufgeführt. International wäre in diesem Zusammenhang auch auf die Chloraminierung oder so genannte ‚Advanced Oxidation Processes‘ (AOP), wie z. B. die Kombinationen H₂O₂/UV, O₃/UV, H₂O₂/O₃ usw., hinzuweisen.

8.6 Nachzulassungsmonitoring

Ein Nachzulassungsmonitoring durch den Zulassungsinhaber (auch „Grundwasser-Monitoring“ oder „Nachsorge-Monitoring“) wird gegenwärtig nur „in begründeten Ausnahmefällen“, etwa als Ergebnis der Fundaufklärung oder bei eingeschränkter Übertragbarkeit von Standardstudien verlangt [Aden et al. 2002].

Nur diese Maßnahme erlaubt jedoch eine „Früherkennung“ von potentiellen Gewässergefahren, die im Zulassungsverfahren nicht erkannt wurden. Ein Nachzulassungsmonitoring integriert zudem die Überprüfung aller möglichen Eintragspfade unter Praxis- und Freilandbedingungen und stellt daher die Validierung aller im Zulassungsverfahren herangezogenen Vereinfachungen und Modellannahmen dar. So kann die Lücke zwischen den zwangsläufig vereinfachenden Prüfbedingungen des Zulassungsverfahrens und dem komplexen Wirkungsgefüge des realen Naturraums geschlossen werden. Daher ist es die zentrale Forderung der Wasserversorgung, dass das Zulassungsverfahren um ein mindestens fünfjähriges obligatorisches Nachzulassungsmonitoring erweitert wird, das alle neu zugelassenen Wirkstoffe und ihre aus Sicht der Wasserversorgung relevanten Abbau- und Reaktionsprodukte umfasst. Durch diese Maßnahme könnte allen o. g. Forderungen in gebündelter Form entsprochen werden, da dadurch auch die Entwicklung von Pflanzenschutzmitteln mit günstigen Wirkstoffeigenschaften und geringen Aufwandmengen gefördert würde.

Das Nachzulassungsmonitoring ist vom Zulassungsinhaber in mehreren ausgewählten Einzugsgebieten von Oberflächengewässern bzw. Grundwasserleitern agrarisch geprägter Regionen durchzuführen, die aufgrund ihrer naturräumlichen und bewirtschaftungsspezifischen Gegebenheiten empfindliche Standorttypen (Böden, Grundwasserleiter und Klimabedingungen) und eine Vielzahl von Nutzungsformen repräsentieren. Das Nachzulassungsmonitoring muss durch entsprechende Daten Dritter ergänzt werden können.

Neben „ungünstigen“ Standortbedingungen (Hangneigung, Ausbildung der Deckschichten, Makroporen, Flurabstand usw.) müssen diese Gebiete auch eine ausreichende messtechnische Ausstattung in hinreichender Dichte aufweisen, um die erforderliche „Früherkennung“ von Einträgen in die Gewässer erkennen zu lassen (Klimastation, Oberflächenwasser- und Grundwassermessstellen, Lysimeter, Saugkerzen etc.). Bei der Festlegung dieser Kriterien, der zu fordernden Messdichte und der Auswahl entsprechender Gebiete ist die Wasserversorgung mit einzubeziehen.

Die Zulassungsdauer und die Anpassung der Anwendungsvorschriften sind dann in Abhängigkeit von der Befundlage (0,1 µg/L Wirkstoff oder Metabolit) zu überprüfen und ggf. die Zulassung unverzüglich zu widerrufen. Die Ergebnisse des Nachzulassungsmonitorings sind der Wasserversorgung zur Beurteilung zugänglich zu machen und abschließend zu veröf-

fentlichen. Im Rahmen des Nachzulassungsmonitorings können auch Demonstrationsprojekte der gewässerschonenden Landwirtschaft und des Wirkstoffmanagements durchgeführt werden, deren Ergebnisse dann auch in die Pflanzenschutzberatung und Schulung der Anwender Eingang finden können.

8.7 Verbesserung der Fundaufklärung

Das Auftreten von PSM-Wirkstoffen und ihren Metaboliten in Grund- und Oberflächenwässern ist ein deutliches Warnsignal und muss eine umgehende Prüfung der Zulassungen zur Folge haben. Daher ist die Ausweitung der zeitnahen, systematischen und bundesweiten Fundaufklärung von großer Bedeutung.

Als problematisch ist die Fundaufklärung durch die Zulassungsinhaber bzw. durch von ihnen Beauftragte Dritte anzusehen, da hier Interessenskonflikte bestehen können. Die Auftragsvergabe zur Fundaufklärung durch das BVL direkt hingegen könnte zum einen die Fundaufklärung beschleunigen, da ein unmittelbares „Glied der Meldekette“ (Zulassungsinhaber) entfällt, und zum anderen könnte so die Bereitschaft der einzelnen Wasserversorger zur aktiven Mitarbeit integriert werden.

Die Wasserversorgung, vertreten durch den DVGW, könnte aktiv an einer Verbesserung der derzeitigen Praxis bei der Fundaufklärung mitwirken. Denkbar wäre hier zum einen die Anforderung an die Mitgliedsunternehmen, eventuell in Verbindung mit einem vorformulierten Musterschreiben, Positivbefunde von PSM-Wirkstoffen oder Metaboliten unmittelbar an das BVL weiterzuleiten.

Eine Alternative wäre es, dass Fund-Meldungen der Wasserversorger über den DVGW - vorläufig in anonymisierter Form - an das BVL weitergegeben werden. Nach Prüfung der Meldungen hätte dann das BVL die Möglichkeit, zu den aus seiner Sicht relevanten Befunden die Kontaktdaten des meldenden WVU beim DVGW zu erfragen. Das BVL vergibt anschließend den Auftrag zur Fundaufklärung und unterrichtet die Zulassungsinhaber. Der DVGW würde dann zeitgleich das Versorgungsunternehmen davon unterrichten und um aktive Unterstützung bitten.

Wichtig in diesem Zusammenhang wäre, dass die Ergebnisse der Fundaufklärung sowohl dem WVU als auch dem DVGW übermittelt werden und so beide die Möglichkeit zur Plausibilitätsprüfung und zur Teilnahme am sog. „Round-Table-Gespräch“ zur Bewertung der Fundaufklärung erhalten. Dadurch kann die Wirksamkeit und die Transparenz der Fundaufklärung entscheidend gesteigert werden.

Im Laufe der Zeit würde sich auf diese Weise zudem beim DVGW eine kontinuierlich fortgeführte, bundesweite Datenbasis etablieren (vgl. Ansatz zur „Grundwasserdatenbank Deutschland“), aus der es beispielsweise möglich wäre, die Erkenntnisse aus der aktuellen DVGW-Umfrage regelmäßig zu aktualisieren. Im Rahmen des Wissens-Transfers könnten dadurch den Wasserversorgern Hinweise zur Ausgestaltung ihrer eigenen Überwachungsprogramme gegeben werden, die dann wiederum neue Erkenntnisse für die weitere Fundaufklärung bzw. das Nachzulassungsmonitoring (s. Abschnitt 8.6) erbringen können.

8.8 Begleitende Maßnahmen

8.8.1 Wirkstoffmanagement

Durch ein geeignetes Wirkstoffmanagement muss sichergestellt werden, dass ein bestimmter Naturraum und v. a. Einzugsgebiete von Trinkwassergewinnungsanlagen nicht zu stark durch einen einzelnen Wirkstoff belastet wird. Dies kann durch eine generelle Reduzierung der Einsatzmengen, durch die Wahl vom Mitteln mit günstigeren Stoffeigenschaften und/oder ein Wirkstoffsplitting erreicht und durch die Einführung einer „strengen Indikationszulassung“ umgesetzt werden.

Dabei wird die Anwendung eines Wirkstoffs auf eine genau definierte Kulturart (Bsp. Winterweizen) begrenzt. Diese Zulassung ist dann mit anderen, ähnlichen Indikationen abzustimmen (z. B. Wintergerste), so dass sich Anreize zur Wahl und/oder Entwicklung anderer Wirkstoffe für ähnliche Kulturen ergeben, was auch im Sinne des Resistenzmanagements wünschenswert ist. In der Folge würde somit in einem Naturraum, in dem beide Kulturen nebeneinander angebaut werden, nicht flächendeckend nur ein Wirkstoff eingesetzt werden. Unter Wahrung des Umwelt- und Gewässerschutzes könnten dann u. U. auch einige wenige umweltrelevante Wirkstoffe ausschließlich im Sinne einer Wirkstoffvielfalt begrenzt im Markt belassen werden.

Gegebenenfalls könnte auch der Agrarhandel in die Mengensteuerung einbezogen werden. Über eine Rückmeldung des Agrarhandels bezüglich der abgegebenen PSM-Mengen in bestimmten Einzugsgebieten an die Zulassungsbehörde hätte diese dann die Möglichkeit, über flexible Indikationszulassungen eine aktive Mengensteuerung zu bewirken.

Bei der Festlegung maximal zulässiger Aufwandmengen ist das Schadschwellenprinzip zu berücksichtigen, was bereits zu einer Reduzierung der Aufwandmengen beitragen kann. Mittels konsequenter Anwendung des integrierten Pflanzenschutzes und Ausweitung des ökologischen Landbaus könnten darüber hinaus erhebliche PSM-Mengen ohne ökonomische Nachteile eingespart werden.

Positive Anregungen im Hinblick auf verringerte Aufwandsmengen und einen stärkeren Schutz von Wassergewinnungsgebieten könnten sich auch aus dem Vorschlag für eine Richtlinie des europäischen Parlamentes und des Rates über einen Aktionsrahmen der Gemeinschaft für den nachhaltigen Einsatz von Pestiziden („Thematische Strategie Pestizide“ [Cotillon 2006]) ergeben. Im Rahmen der darin vorgesehenen nationalen Aktionspläne (NAP) der Mitgliedsstaaten sollte die besondere Empfindlichkeit der aquatischen Umwelt gegenüber Pestiziden berücksichtigt werden. Darin wird beispielsweise angeregt, dass in Trinkwasserentnahmegebieten (als so genannten „sensitive areas“) die Pestizidanwendung so weit wie möglich zu verringern oder gegebenenfalls ganz einzustellen ist. Dies stellt langfristig die nachhaltigste Lösung für bestehende Wassergewinnungen dar.

8.8.2 Beratung und Verkauf

Die unabhängige Beratung der Anwender im Hinblick auf die Wahl der Pflanzenschutzmittel und die Einhaltung der guten fachlichen Praxis ist zu fördern.

Zudem muss sichergestellt werden, dass Pflanzenschutzmitteln nicht an Privatpersonen ohne Sachkundennachweis zur Anwendung in Haus- und Kleingärten und auf privaten Wegen und Plätzen abgegeben werden.

8.8.3 Anwendungskontrollen

Da es auch Hinweise auf Fehlverhalten der Anwender, von der unsachgemäßen Anwendung zugelassener Mittel bis hin zum Einsatz verbotener PSM gibt, ist es unvermeidlich, die entsprechenden Kontrollen der Anwendungspraxis auszuweiten.

Für jeden zugelassenen Wirkstoff müssen klar definierte Anwendungsbestimmungen festgelegt werden, die keinen Spielraum für unterschiedliche Interpretationen lassen.

8.8.4 Dokumentation der PSM-Anwendungen

PSM-Anwender müssen zu einer eindeutigen, möglichst standardisierten Dokumentation sämtlicher Wirkstoffeinsätze verpflichtet werden. Es muss sichergestellt werden, dass diese im Bedarfsfall, z. B. im Rahmen einer Fundaufklärung, auf Verlangen den Behörden und ggf. auch den von diesen beauftragten Dritten vorgelegt werden können.

Dies würde es erleichtern, aus PSM-Funden im Grundwasser auf das mögliche Eintragsgebiet zu schließen und eine einschätzende Bilanzierung vorzunehmen.

8.8.5 Untersuchungsumfang und regionale Gewässerrelevanz

Die Messprogramme der verschiedenen Behörden sowie der Wasserversorger variieren im Untersuchungsumfang (Parameter und Untersuchungshäufigkeiten) und in den Analysemethoden (Problem unterschiedlicher Bestimmungsgrenzen). Die Messstellen werden nach unterschiedlichen Kriterien ausgewählt („Basismessnetze“, „Emittentenmessstellen“) und die ergänzenden Informationen zu Positivbefunden (Ausbau der Messstelle, Landnutzung, Bodenarten, ...) sind oft nicht dokumentiert oder nachträglich nur schwer zu erheben.

Nach der Trinkwasserverordnung, Anlage 2, Teil I brauchen *„nur solche Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte überwacht zu werden, deren Vorhandensein in einer bestimmten Wasserversorgung wahrscheinlich ist“*. Aus Sicht der Wasserversorger ist die Auswahl geeigneter Untersuchungsumfänge problematisch. Viele WVU greifen daher auf ältere Parameterlisten aus der Empfehlung des Bundesgesundheitsamtes von 1989 [BGA (Bundesgesundheitsamt) 1989] zurück.

Die deshalb oft sehr heterogene Datenbasis bedingt in der Folge große Unsicherheiten bei der Bewertung von PSM-Befunden in Gewässern. Abhilfe könnten hier aktuelle Empfehlungen der Zulassungsbehörde zur Untersuchung von Wirkstoffen und Metaboliten schaffen, die es ermöglichen, die regionale Relevanz der entsprechenden Stoffe zu erkennen. Gegebenenfalls könnte die regionale Gewässerrelevanz durch die Pflanzenschutzdienste der Länder oder die Landwirtschaftsämter bzw. Landwirtschaftskammern möglichst WSG-spezifisch beurteilt werden. Hier muss auch eine zeitnahe Rückkopplung zum Nachzulassungsmonitoring und zur Fundaufklärung hergestellt werden.

Mit der Zulassung eines neuen Mittels sollten von der Zulassungsbehörde geeignete Analyseverfahren zum Nachweis der Wirkstoffe sowie der möglichen Metaboliten in Wasser benannt und veröffentlicht werden, die vom Zulassungsinhaber anzugeben sind und die möglichst in gängige Multi-Komponenten-Analysemethoden implementierbar sein sollten. Nur so kann sichergestellt werden, dass die Überwachungsprogramme der Länder und der Wasserversorger um die neuen Stoffe erweitert, Befunde in Gewässern zeitnah erkannt und an die Zulassungsbehörde gemeldet werden können.

Sollte dies nicht gegeben sein, wäre ein vom BVL geführtes Verzeichnis von geeigneten Untersuchungsstellen zweckdienlich. Somit hätte jeder Wasserversorger die Möglichkeit, sein Rohwasser auch auf neuartige PSM-Wirkstoffe untersuchen zu lassen, sobald diese in den jeweiligen Einzugsgebieten eingesetzt werden.

Darüber hinaus können bei den Überwachungsbehörden bei Bund und Land erhebliche Kosten zur Methodenentwicklung der Wasseranalytik eingespart werden.

8.8.6 Zugang zu Daten aus dem Zulassungsverfahren

Informationen, die aus dem Zulassungsverfahren bzw. der EU-Wirkstoffprüfung vorliegen, sollten leichter verfügbar gemacht werden. Dies betrifft vor allem die wichtigsten Wirkstoffeigenschaften und Daten zum Umweltverhalten, Daten zu möglichen Metaboliten, sowie die Absatzmengen der jeweiligen Produkte. Dazu sollte die Online-Datenbank „Pflanzenschutzmittel“ des BVL um die entsprechende Daten jeweils zeitnah ergänzt werden.

8.8.7 Produktverantwortung

Hersteller von Pflanzenschutzmitteln, Zulassungsbehörde, Agrarhandel und Anwender stehen gemeinsam in der Verantwortung zur nachhaltigen Reinhaltung der Gewässer vor Verunreinigungen durch Pflanzenschutzmittel und deren Abbauprodukte.

Im Rahmen der Produktverantwortung der Zulassungsinhaber über den gesamten Lebenszyklus eines Pflanzenschutzmittels ist der Aufbau eines Entsorgungskonzeptes für nicht mehr zugelassene oder unbrauchbar gewordene Pflanzenschutzmittel, etwa durch ein Rücknahmesystem bei den Landwirtschaftsbehörden, verbunden mit jährlichen, kostenfreien Rücknahmeaktionen notwendig.

8.9 Danksagung

Wir möchten an dieser Stelle allen danken, die zu Erstellung dieser Studie beigetragen haben:

- dem DVGW für die finanzielle Förderung, für die organisatorische Unterstützung bei der Umfrage unter den DVGW-Mitgliedsunternehmen sowie den Mitgliedern des PK „Landbewirtschaftung und Gewässerschutz“ für wertvolle Anregungen,
- allen Wasserversorgern, die sich an der Umfrage beteiligt haben und uns Analyseergebnisse oder ausgefüllte Fragebögen übermittelt haben,
- den verschiedenen Zusammenschlüssen der Wasserwirtschaft, die uns Auszüge aus ihren Datenbanken und Güteberichten zukommen ließen,
- allen Bundes- und Landesbehörden, die uns Daten aus Überwachungsprogrammen zur Grund-, Oberflächen und Trinkwassergüte überlassen haben,
- den Kolleginnen und Kollegen am TZW für vielfältige Informationen und Literatur zum Themenbereich Pflanzenschutzmittel, Diskussionen zum Thema und die praktische Unterstützung der Arbeit.

9 Literatur

- [1] Aden K 2002: Pflanzenschutzmittelfunde im Grundwasser: Maßnahmen der Zulassungsbehörde. Forum Geoökologie 13 (3), 27-28.
- [2] Aden K, Binner R, Fischer R, Gottschild D, Kloskowski R, Schinkel K, Michalski B 2002: Schutz des Grundwassers vor Pflanzenschutzmitteleinträgen: Leitlinie zur Aufklärung von Funden und zur Durchführung von zulassungsbegleitenden Monitoringstudien. Nachrichtenbl.Deut.Pflanzenschutzd. 54 (5), 125-129. Stuttgart, Eugen Ulmer.
- [3] Aden K, Koch W 2002: Assessment of the entry of PPP in groundwater in Germany. (Präsentation). http://www.pfmodels.org/downloads/EMW2_13.pdf .
- [4] Altmayer B 2005: Pflanzenschutzmittel in Gewässern der Weinbauregionen - Ursachen und Gegenmaßnahmen. Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft (Hrsg.): Pflanzenschutzmittel und Gewässer. 133-144.
- [5] Ammon J 2006: Pflanzenschutzmittel-Befunde 2000-2006. MLR BW (Ministerium für Ernährung und Ländlichen Raum Baden-Württemberg): schriftliche Mitteilung .
- [6] ARW (Arbeitsgemeinschaft Rheinwasserwerke) 2006: Jahresbericht 2005.
- [7] ARW/AWBR 18.05.2006: Datenbankexporte Pflanzenschutzmittel. TZW (DVGW-Technologiezentrum Wasser).
- [8] ATV-DVWK, DVGW 2003: Diffuse Stoffeinträge in Gewässer. ATV-DVWK-Information ATV-DVWK (Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.).
- [9] AWWR (Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke an der Ruhr), Ruhrverband 2005: Ruhrgütebericht 2004.
- [10] AWWR (Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke an der Ruhr), Ruhrverband 03.04.2006: Pflanzenschutzmittel in der Ruhr (PSM-Statistik Ruhr 2001-2004). Neitzel V: schriftliche Mitteilung .
- [11] Bach M 2005: Pflanzenschutzmittel-Einträge über Kläranlagen. Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft (Hrsg.): Pflanzenschutzmittel und Gewässer. 191-203.
- [12] BASF 01.04.2005: Zulassungsinformationen; Änderungen zu Basagran, Basagran DP, Artett.
- [13] Bay.LfU (Bayerisches Landesamt für Umwelt) 16.08.2005: Öffentliche Wasserversorgung in Bayern; Erhebung von Trinkwasserbelastungen durch chemische Stoffe zur Pflanzenbehandlung und Schädlingsbekämpfung (PSM) zum Stand 01.10.2004 (PSM-Bericht 2004) .
- [14] Bay.LfW (Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft) 2003a: Bericht zur Untersuchung von Fließgewässern nach der BayGewQV im Jahr 2002.
- [15] Bay.LfW (Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft) 2003b: Gewässerbeschaffenheit in Bayern - Fließgewässer (2001).
- [16] Bay.LfW (Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft) 2004: PSM-Bericht 2003.
- [17] BBA (Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft) 1990: Richtlinien für die Prüfung von Pflanzenschutzmitteln im Zulassungsverfahren. Teil IV 4-3 Lysimeteruntersuchungen zur Verlagerung von Pflanzenschutzmitteln in den Untergrund. BBA (Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft) (Hrsg.): 1-11.
- [18] Becker-Arnold R 2006: Sustainable Use of Plant Protection Products - best practice and water protection - an industry perspective. 8th Fresenius AGRO Conference "Behaviour of Pesticides in Air, Soil and Water".Frankfurt-Mörfelden 21-22 June 2006 .
- [19] Benkwitz F 13.10.2006: Situation Trinkwasser in Sachsen-Anhalt (2004-2006). Ministerium für Gesundheit und Soziales Sachsen-Anhalt: schriftliche Mitteilung .
- [20] BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung) 30.04.2003: Relevante Metaboliten von Pflanzenschutzmitteln im Grundwasser.

- [21] BGA (Bundesgesundheitsamt) 07.1989: Empfehlungen des Bundesgesundheitsamtes zum Vollzug der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) vom 22. Mai 1986 (BGBl. I S. 760). Bundesgesundheitsblatt [7/89], 290-295.
- [22] BMU (Bundesministerium für Umwelt NuR 2004: Daten zur Entwicklung der Grundwasserbelastung durch Pflanzenschutzmittel.
- [23] BMU (Bundesministerium für Umwelt NuR, UBA (Umweltbundesamt) 2006: Wasserwirtschaft in Deutschland. Teil 2 - Gewässergüte.
- [24] BMVEL (Bundesministerium für Verbraucherschutz EuL 2005a: Grundsätze für die Durchführung der guten fachlichen Praxis im Pflanzenschutz.
- [25] BMVEL (Bundesministerium für Verbraucherschutz EuL 2005b: Reduktionsprogramm chemischer Pflanzenschutz. (Nachhaltige Landwirtschaft - Vorsorgender Verbraucherschutz - Schutz des Naturhaushalts).
- [26] Breker K 2006: Befundübersicht für Schleswig-Holstein (Excel-Tabelle). Amt für Gesundheit Kiel: schriftliche Mitteilung .
- [27] BVL (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit) 09.2004a: Beschreibung des Verfahrens der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln. (Stand: September 2004). www.bvl.bund.de .
- [28] BVL (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit) 07.2004b: Technische Hinweise zum Zulassungsverfahren: Naturhaushalt. www.bvl.bund.de .
- [29] BVL (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit) 2005: EU-Wirkstoffprüfung. www.bvl.bund.de .
- [30] BVL (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit) 2006a: Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland. Ergebnisse der Meldungen gemäß § 19 Pflanzenschutzgesetz für das Jahr 2005. www.bvl.bund.de .
- [31] BVL (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit) 04.12.2006b: BVL prüft Trinkwasserschutz bei Pflanzenschutzmitteln mit dem Wirkstoff Tolyfluanid. www.bvl.bund.de Aktuelle Meldungen.
- [32] BVL (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit) 2006c: Online-Datenbank Pflanzenschutzmittel. <http://psm.zadi.de/psm/jsp/> .
- [33] BVL (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit) 2006d: Widerrufene Zulassungen (24. Januar 2006). www.bvl.bund.de .
- [34] Castell-Exner C 2006: Neuer Aktionsrahmen der Gemeinschaft für den nachhaltigen Einsatz von Pestiziden. Energie Wasser Praxis 11, 54-56.
- [35] Cotillon A-C 2006: Thematic strategy on a sustainable use of pesticides. 8th Fresenius AGRO Conference "Behaviour of Pesticides in Air, Soil and Water".Frankfurt-Mörfelden 21-22 June 2006 .
- [36] Craven A 2006: Surface Water as Drinking Water - New FOCUS-group. Fresenius 8th AGRO Conference.Frankfurt June 2006 .
- [37] DAR Chloridazon 2005: Initial risk assessment provided by the rapporteur Member State Germany for the existing active substance CHLORIDAZON of the third stage (part A) of the review programme referred to in Article 8(2) of Council directive 91/414/EEC. EFSA (European Food Safety Authority) (Hrsg.).
- [38] DAR Clopyralid 2005: Initial risk assessment provided by the rapporteur Member State Finland for the existing active substance CLOPYRALID of the second stage (part A) of the review programme referred to in Article 8(2) of Council Directive 91/414/EEC. EFSA (European Food Safety Authority) (Hrsg.).
- [39] Dechet F 2005: Strategien zur Risikoverringerung bei der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln. Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft (Hrsg.): Pflanzenschutzmittel und Gewässer. 43-55.

- [40] dpa 09.12.2005: Pflanzengift im Grundwasser - Eppelheim nimmt BASF ins Visier. Rhein-Neckar-Zeitung .
- [41] DVGW 2002: Leitlinien für die Pflanzenschutzpolitik und ordnungsgemäße Landbewirtschaftung im Pflanzenschutz. Bericht des DVGW-Projektkreises „Landbewirtschaftung und Gewässerschutz“ im Technischen Komitee „Grundwasser und Ressourcenmanagement“. DVGW-Projektkreis "Landbewirtschaftung und Gewässerschutz" im Technischen Komitee "Grundwasser und Ressourcenmanagement" (Hrsg.): Energie Wasser Praxis Jg. 53. 2002. H. 9, 12-15.
- [42] DVGW 31.03.2006a: DVGW-Positionspapier "Gewässerschutz und chemischer Pflanzenschutz". <http://www.dvgw.de/wasser/informationen/frdasfach/index.html> .
- [43] DVGW 24.11.2006b: Einsatz von Pflanzenschutzmitteln und Bildung des Nitrosamins NDMA im Rahmen der Rohwasseraufbereitung. DVGW-Rundschreiben Wasser W 04/06.
- [44] DVGW 22.05.2006c: Pflanzenschutzmittel im Wasser. DVGW-Rundschreiben Wasser W 02/06.
- [45] EFSA 2005a: Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance Diuron finalized: 14 January 2005. EFSA (European Food Safety Authority) (Hrsg.): EFSA Scientific Report 25 (2005), 1-58.
- [46] EFSA 2005b: Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance tolylfluanid. finalized: 14 March 2005. EFSA (European Food Safety Authority) (Hrsg.): EFSA Scientific Report 29 (2005), 1-76.
- [47] EFSA 2006a: Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance dichlorprop-P. finalised: 13 January 2006 . EFSA (European Food Safety Authority) (Hrsg.).
- [48] EFSA 2006b: Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance metribuzin. finalised: 28 July 2006. EFSA (European Food Safety Authority) (Hrsg.): EFSA Scientific Report 88 (2006), 1-74.
- [49] Europäische Kommission 2001: Richtlinie 2001/59/EG der Kommission vom 6. August 2001 zur 28. Anpassung der Richtlinie 67/548/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe an den technischen Fortschritt. Amtsblatt Nr.L 225 vom 21/08/2001 , 1-333.
- [50] Europäisches Parlament und Europarat 2000: Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (Wasserrahmenrichtlinie - WRRL) vom 23. Oktober 2000 (ABl. Nr. L 327 vom 22. Dezember 2000, S. 1) geändert durch Entscheidung 2455/2001/EG vom 20. November 2001 (ABl. Nr. L 331, vom 15. Dezember 2001, S. 1).
- [51] Europäisches Parlament und Europarat 2006: Richtlinie 2006/118/EG zum Schutz des Grundwassers vor Verschmutzung und Verschlechterung (Grundwasserrichtlinie). Amtsblatt der Europäischen Union L 372/19.
- [52] Europarat 1991: 91/414/EWG: Richtlinie des Rates vom 15. Juli 1991 über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln. <http://eur-lex.europa.eu> [01991L0414-20060801], 1-271.
- [53] European Commission 2000: Review report for the active substance bentazone. Bentazon 7585/VI/97-final, (Authorisation, Placing on the Market, Use and Control of Plant Protection Products).
- [54] European Commission 2001: Review report for the active substance 2,4-D. 7599/VI/97-final 1 October 2001.
- [55] European Commission 2002a: Review report for the active substance glyphosate. 6511/VI/99-final 21 January 2002.
- [56] European Commission 2002b: Review report for the active substance isoproturon. SANCO/3045/99-final 12 March 2002.

- [57] European Commission 2002c: Review report for the active substance Metalaxyl-M. SANCO/3037/99-final 18 September 2002.
- [58] European Commission 2003a: Guidance document on the assessment of the relevance of metabolites in groundwater of substances regulated under council directive 91/414/EEC. Sanco/221/2000 –rev.10- final.
- [59] European Commission 2003b: Review report for the active substance mecoprop-P. SANCO/3065/99-Final 14 April 2003.
- [60] European Commission 2003c: Review report for the active substance mecoprop. Finalised in the Standing Committee on the Food Chain and Animal Health at its meeting on 15 April 2003 in view of the inclusion of mecoprop in Annex I of Directive 91/414/EEC. SANCO/3063/99-Final 14 April 2003.
- [61] European Commission 2004: Review report for the active substance S-Metolachlor. SANCO/1426/2001 - rev. 3, 4 October 2004.
- [62] European Commission 2005: Review report for the active substance MCPA. SANCO/4062/2001-final 15 April 2005 .
- [63] European Commission 2006a: Review report for the active substance bromoxynil. SANCO/4347/2000 - final 13 February 2004.
- [64] European Commission 2006b: Review report for the active substance dichlorprop-P. SANCO/10016/2006 - rev.3 23 May 2006 .
- [65] European Commission 2006c: Review report for the active substance ethofumesate. SANCO/6503/VI/99-final 15 May 2002.
- [66] European Commission 2006d: Review report for the active substance flufenacet. 7469/VI/98-Final 3 July 2003.
- [67] Fischer P 1996: Quantifizierung der Eintragspfade für Pflanzenschutzmittel in Fließgewässer. Dissertation, Universität Gießen. In Boden und Landschaft". Schriftenreihe zur Bodenkunde, Landeskultur und Landschaftsökologie 12 (1996) 166 Seiten.
- [68] Fischer R 2005: schriftliche Mitteilung. Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL).
- [69] Foppe JG, Klene Vorholt U 2003: Aktivitäten des Kreises Coesfeld im Gewässerschutz: Punktquellenproblematik. Kooperation Landwirtschaft und Wasserwirtschaft im Einzugsgebiet der Stevertalsperre. Ein Bericht über die Ergebnisse der Beratung 2002. [4], 46-47.
- [70] GWD-WV (Grundwasserdatenbank Wasserversorgung) 2005: Ergebnisse der Beprobung 2004.
- [71] GWD-WV (Grundwasserdatenbank Wasserversorgung) 2006a: Ergebnisse der Beprobung 2005.
- [72] GWD-WV (Grundwasserdatenbank Wasserversorgung) 17.10.2006b: Pflanzenschutzmittel. Überschreitungen von Bestimmungsgrenze und Grenzwert in den Jahren 2004 bis 2006 (Stand 17.10.2006). Kollotzek D: schriftliche Mitteilung .
- [73] GWD-WV (Grundwasserdatenbank Wasserversorgung) 29.03.2006c: PSM mit Positivbefunden - Beprobung 2005. Beprobung-2005 PSM.ppt. Kollotzek D: schriftliche Mitteilung .
- [74] Hetzel G 2005: Berücksichtigung der Umwelanforderungen beim Einsatz von Herbiziden bei der Bahn. Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft (Hrsg.): Pflanzenschutzmittel und Gewässer. 127-132.
- [75] HLUg (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2001: Fließgewässer_Hessen_2001.
<http://www.hlug.de/medien/wasser/gewaesserguete/bericht/textorg.htm> .

- [76] Holling L, Rodeck O, Schlett C, Wirth M 04.2004: Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffmanagement im Einzugsgebiet der Talsperre Haltern (Stevertalsperre). Kooperation Landwirtschaft und Wasserwirtschaft im Einzugsgebiet der Stevertalsperre (Hrsg.): Kooperation Landwirtschaft und Wasserwirtschaft im Einzugsgebiet der Stevertalsperre. Ein Bericht über die Ergebnisse der Beratung 2003. [4], 37-57.
- [77] Holling L, Wirth M 04.2001: Kooperationsprojekt "Substitution der Wirkstoffe IPU und Chlortoluron im Einzugsgebiet der Stevertalsperre" - Vorläufige Zwischenbilanz. Kooperation Landwirtschaft und Wasserwirtschaft im Einzugsgebiet der Stevertalsperre. 46-54.
- [78] Holling L, Wirth M 05.2005: Das Anbaujahr 2003/2004: Die Einträge an Pflanzenschutzmitteln in die Oberflächengewässer im Kooperationsgebiet vor dem Hintergrund der Witterung - Schlußfolgerungen für die Beratung. Kooperation Landwirtschaft und Wasserwirtschaft im Einzugsgebiet der Stevertalsperre (Hrsg.): Kooperation Landwirtschaft und Wasserwirtschaft im Einzugsgebiet der Stevertalsperre. Ein Bericht über die Ergebnisse der Beratung in 2004. [3], 31-41.
- [79] IKS R (Internationale Kommission zum Schutz des Rheins) 2003: Synthesebericht zu Isoproturon und Chlortoluron. Rijkswaterstaat .
- [80] Janßen U 06.07.2006: Anfrage für das DVGW-Projekt W1/02/05 - Trinkwasser in Hamburg (telefonische Nachfrage am 01.09.2006). Behörde für Soziales FGUVH: schriftliche Mitteilung .
- [81] Kiefer J 2003: Bentazon im Grundwasser. TZW aktuell Ausgabe 13, Dezember 2003, 2.
- [82] Kjær J, Olsen P, Barlebo HC, Henriksen T, Juhler RK, Plauborg F, Grant R, Nygaard P, Gudmundsson L 10.2005: The Danish Pesticide Leaching Assessment Programme - Monitoring results May 1999-June 2004.
- [83] Klett G 09.06.2006: Aktuelle Auswertung der am häufigsten gefundenen Pflanzenschutzmittelwirkstoffen bzw. deren Abbauprodukte im Grundwasser 2004. UBA (Umweltbundesamt) (Hrsg.): schriftliche Mitteilung .
- [84] Kooperation Landwirtschaft und Wasserwirtschaft im Einzugsgebiet der Stevertalsperre 04.2001: Ein Bericht über die Ergebnisse der Beratung in 2000. LWK NRW (Landwirtschaftskammer Nordrhein-Westfalen) KC (Hrsg.).
- [85] Kooperation Landwirtschaft und Wasserwirtschaft im Einzugsgebiet der Stevertalsperre 2003: Ein Bericht über die Ergebnisse der Beratung in 2002. LWK NRW (Landwirtschaftskammer Nordrhein-Westfalen) KC (Hrsg.).
- [86] Kooperation Landwirtschaft und Wasserwirtschaft im Einzugsgebiet der Stevertalsperre 04.2004: Ein Bericht über die Ergebnisse der Beratung in 2003. LWK NRW (Landwirtschaftskammer Nordrhein-Westfalen) KC (Hrsg.).
- [87] Kooperation Landwirtschaft und Wasserwirtschaft im Einzugsgebiet der Stevertalsperre 05.2005: Ein Bericht über die Ergebnisse der Beratung in 2004. LWK NRW (Landwirtschaftskammer Nordrhein-Westfalen) KC (Hrsg.). Coesfeld.
- [88] Kooperation Landwirtschaft und Wasserwirtschaft im Einzugsgebiet der Stevertalsperre 2006: Ein Bericht über die Ergebnisse der Beratung in 2005. LWK NRW (Landwirtschaftskammer Nordrhein-Westfalen) KC (Hrsg.).
- [89] Lackhoff M 2005: Ökochemisches Verhalten von Bentazon - Bilanzierung am Gebiet Unterer Main. Bay.LfW (Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft) (Hrsg.): Pflanzenschutzmittel und Gewässer. 319-340.
- [90] LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser) 1997: Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit - Pflanzenschutzmittel. LAWA AK "Grundwassergüte" (Hrsg.).
- [91] LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser) 2003: Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit - Pflanzenschutzmittel. LAWA-Unterausschuss "Pflanzenschutzmittel im Grundwasser" (Hrsg.).
- [92] LfNU S-H (Landesamt für Natur und Umwelt des Landes Schleswig-Holstein) 2000: Jahresbericht 2000.
- [93] LfU BW (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg) 2004a: Grundwasser-Überwachungsprogramm. Ergebnisse der Beprobung 2004.

- [94] LfU BW (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg) 2004b: Gütebericht 2002. Entwicklung der Fließgewässerbeschaffenheit in Baden-Württemberg (chemisch-biologisch-physikalisch).
- [95] LfU Saar (Landesamt für Umweltschutz des Saarlandes) 2002: Pflanzenschutzmittel im Grundwasser des Saarlandes 1990-2000.
- [96] LfUG Sachsen (Landesamt für Umwelt und Geologie des Freistaates Sachsen) 2002: Grundwassersituation in Sachsen 1996-2000.
- [97] LfUG Sachsen (Landesamt für Umwelt und Geologie des Freistaates Sachsen), LfL Sachsen (Landesanstalt für Landwirtschaft Sachsen) 2005: Pflanzenschutzmittelwirkstoffe. Vorkommen in sächsischen Fließgewässern. (Stand 2005).
- [98] LfUNG Meckl.-Vorp.(Landesamt für Umwelt NuGM-V 2004: Gewässergütebericht Mecklenburg-Vorpommern 2000/2001/2002: Ergebnisse der Güteüberwachung der Fließ-, Stand- und Küstengewässer und des Grundwassers in Mecklenburg-Vorpommern.
- [99] LUA NRW (Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen) 1999: Gewässergütebericht NRW 1997: Pflanzenbehandlungsmittel und Schädlingsbekämpfungsmittel in Oberflächengewässern. <http://www.lanuv.nrw.de/home.htm> .
- [100] LUA NRW(Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen) 2002: Gewässergütebericht 2001.
- [101] LUBW (Landesanstalt für Umwelt MuNB-W 2006: Grundwasser-Überwachungsprogramm. Ergebnisse der Beprobung 2005.
- [102] Mathys W 1994: Pestizidbelastungen von Grund- und Trinkwässern durch die Prozesse der "Künstlichen Grundwasseranreicherung" oder der Uferfiltration: unterschätzte Kontaminationsquellen. Zbl.Hyg. 196, 338-359.
- [103] Michalski B, Stein B, Niemann L, Pfeil R, Fischer R 2004: Beurteilung der Relevanz von Metaboliten im Grundwasser im Rahmen des nationalen Zulassungsverfahrens für Pflanzenschutzmittel. Nachrichtenbl.Deut.Pflanzenschutzd. 56 (3), 53-59. Stuttgart, Eugen Ulmer.
- [104] MLR BW 12.12.2006: Landesministerien informieren über aktuelle Untersuchungsbefunde bei Grund- und Trinkwasser. Pressemitteilung 484/2006.
- [105] MLUR Schl.-Holst.(Ministerium für Landwirtschaft UuIRS-H 2006: Online-Umweltbericht des Landes Schleswig-Holstein - Grundwasser. InfoNet-Umwelt Schleswig-Holstein .
- [106] Niersverband 2003: Pflanzenschutzmittel. Ein Problem für die Niers und ihre Nebengewässer.
- [107] Niersverband 2004: Pflanzenschutzmittel. Ein Problem für die Niers, ihre Nebengewässer und das Grundwasser. Informationen für landwirtschaftliche Anwender.
- [108] Nolting H-G 2005: Neuorganisation der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln in Deutschland. Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft (Hrsg.): Pflanzenschutzmittel und Gewässer. 13-34.
- [109] Partisch M 22.08.2006: Situation Trinkwasser in Sachsen. Sächsisches Staatsministerium für Soziales: schriftliche Mitteilung .
- [110] Perkow W, Ploss H 2006: Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel. 3. Auflage. Stuttgart, Parey.
- [111] Peters B 1994: Untersuchungen und Berechnungen zur modellhaften Beschreibung von Pflanzenschutzmitteln in der Sickerwasserzone am Beispiel eines Wassereinzugsgebietes. Untersuchungen zur Bewertung des Wassergefährdungspotential von Wirkstoffen und Formulierungsmitteln von Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmitteln. Diplomarbeiten aus dem IWW.Berichte aus dem Rheinisch-Westfälischen Institut für Wasserchemie und Wassertechnologie GmbH (IWW) Band 13.
- [112] PflSchG 1998: Pflanzenschutzgesetz in der Fassung der Bekanntmachung vom 14. Mai 1998 (BGBl. I S. 971, 1527, 3512), zuletzt geändert durch Artikel 1 des Gesetzes vom 22. Juni 2006 (BGBl. I S. 1342).

- [113] Ploss H, Spiteller M 2003: Organische Pflanzenschutzmittel. Blume H-P, Felix-Henningsen P, Fischer W, Frede H-G, Horn R, Stahr K (Hrsg.): Handbuch der Bodenkunde. [Erg.Lfg. 12/03].
- [114] Plota K, Betting D, Selz M 2006: Rohwasserbericht. badenova AG & Co.KG (Hrsg.): Auswertungen von Qualitätsparametern ausgewählter Rohwässer in den Wasserschutzgebieten von Freiburg und Lahr. Untersuchungszeitraum: 2000 bis 2004.
- [115] Rohmann U, Rödelsperger M, Kiefer J 1997: Grundwasserbelastung durch frühere Herbizid-anwendungen auf Gleisanlagen. Der "Fall Radolfzell" und seine Begleitumstände. Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser Karlsruhe [4].
- [116] Rohmann U, Schultheiß U, Döhler H, Lorenz E 1998: Abschlussbericht zum DVGW-LAWA-Vorhaben W5.13 „Gewässerschützende Landbewirtschaftung in Wassergewinnungsgebieten - Vergleichende Darstellung und Bewertung der Vorgehensweise und von Fallbeispielen in der Bundesrepublik Deutschland" unter Leitung des DVGW-Technologiezentrums Wasser (TZW), Abteilung Grundwasser und Boden. 3 Bände, als Kurzfassung veröffentlicht: LAWA 2000: Gewässerschützende Landbewirtschaftung in Wassergewinnungsgebieten. Kulturbuch-Verlag GmbH. ISBN-Nr.: 3-88961-227-X.
- [117] Roßberg D, Gutsche V, Enzian S, Wick M 2002: Neptun 2000 - Erhebung von Daten zum tatsächlichen Einsatz chemischer Pflanzenschutzmittel im Ackerbau Deutschlands. BBA (Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft) (Hrsg.): Berichte aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft 98.
- [118] SchALVO 2001: Verordnung des Ministeriums für Umwelt und Verkehr über Schutzbestimmungen und die Gewährung von Ausgleichsleistungen in Wasser- und Quellenschutzgebieten. Schutzgebiets- und Ausgleichsverordnung vom 20.02.2001. GBl. S. 145, ber. S. 414, zuletzt geändert durch die Verordnung vom 24.04.2004, Gbl. S. 294.
- [119] Schlett C 2003: Die Entwicklung der Nitrat- und Pflanzenschutzmittelgehalte im Oberflächen- und Trinkwasser des Wasserwerkes Haltern. LWK NRW (Landwirtschaftskammer Nordrhein-Westfalen) KC (Hrsg.): Ein Bericht über die Ergebnisse der Beratung 2002. [2], 15-37.
- [120] Schmidt B, Neuffer T, Häfner M, Dechet F, Küchler T, Peters B, Ressler H, von Götz N 2005: Evaluation of plant protection product findings in groundwater in Germany (Aufklärung von Fundmeldungen zu Pflanzenschutzmitteln im Grundwasser in Deutschland). Nachrichtenbl.Deut.Pflanzenschutzd. 57 (11), 213-223.
- [121] Schmidt CK 2006: Natürliche Barrieren und Effektivität der Ufer- und Langsamsandfiltration zur Entfernung organischer Spurenstoffe. Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser Karlsruhe 30, 39-58.
- [122] Schmidt CK, Lange FT 2005: Ermittlung der potenziellen Reinigungsleistung der Uferfiltration hinsichtlich der Eliminierung organischer Schadstoffe unter standortspezifischen Randbedingungen. DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) Karlsruhe (Hrsg.): Teilprojekt B6 im BMBF-Projektverbund: Exportorientierte Forschung und Entwicklung auf dem Gebiet der Wasserver- und -entsorgung. Teil 1: Trinkwasser. Abschlussbericht BMBF-Projekt 02WT0280
- [123] Seel P, Knepper T, GABRIEL S, WEBER A, Haberer K 1996: Kläranlagen als Haupteintrags-pfad für Pflanzenschutzmittel in ein Fließgewässer - Bilanzierung der Einträge. Vom Wasser 86, 247-262.
- [124] Skark C, Zullei-Seibert N 1999: Vorkommen von Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbe-kämpfungsmitteln in Roh- und Trinkwässern der Bundesrepublik Deutschland. Studie im Auf-trag des Deutschen Vereins des Gas- und Wasserfachs e.V. Dortmunder Beiträge zur Was-serforschung 58.
- [125] Stadlbauer H, Fank J 04.2005: Sickerwasserversuche an der Forschungsstation Wagna zur Untersuchung der Verlagerung des Herbizids Glyphosate in der ungesättigten Bodenzone. Amt der Steiermärkischen Landesregierung, Fachabteilung 17C - Technische Umweltkontrolle und Sicherheitswesen G (Hrsg.): LUIS (Landesumweltinformation Steiermark), Dokumentation zum Thema Gewässerschutz GA 01-05.

- [126] Stieber M, Harrar C, Tiehm A 2007: Schutzfunktion der ungesättigten Bodenzone für die Ressource Grundwasser - Elimination von Pflanzenschutzmitteln und hygienisch relevanten Mikroorganismen unter Feldbedingungen und Testsysteme zur Prognose -. Literaturstudie im Auftrag des DVGW. Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser Karlsruhe 31 (im Druck), 180 Seiten.
- [127] Stork A 2006: The Present Role of Lysimeters in Leaching Assessments. 8th Fresenius AGRO Conference "Behaviour of Pesticides in Air, Soil and Water". Frankfurt-Mörfelden 21-22 June 2006 .
- [128] Sturm S, Kiefer J 2006: Pflanzenschutzmittelbefunde in Grund- und Oberflächenwässern Deutschlands - Befunde und Eintragspfade. Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser Karlsruhe 30, 59-80.
- [129] SWR 2006: Greenpeace deckt Handel mit illegalen Pestiziden auf. swr1-online .
- [130] Trinkwasserkommission 12.12.2006: Zur regulatorischen Bewertung von pflanzenschutzrechtlich nicht als relevant bewerteten Metaboliten im Rohwasser für die Trinkwassergewinnung und im Trinkwasser. Stellungnahme der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit beim Umweltbundesamt.
- [131] TrinkwV 2001: Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch vom 21.05.2001 (Trinkwasserverordnung). BGBl I, 959.
- [132] UBA (Umweltbundesamt) 06.04.2004: Informationen zur LAWA-"Konzeption zur Ableitung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Gewässer vor gefährlichen Stoffen".
http://www.uba.de/wasser/themen/ow_s2_1.htm .
- [133] UBA (Umweltbundesamt) 2005a: Jahresbericht 2004.
- [134] UBA (Umweltbundesamt) 2005b: Umweltdaten Deutschland online - Grundwasserqualität.
<http://www.env-it.de/umweltdaten/public/theme.do?nodeId=2397> .
- [135] UBA (Umweltbundesamt) 2006a: Anwendung von Pflanzenschutzmitteln in der Landwirtschaft - Ergebnisse von Untersuchungen des Umweltbundesamtes und Vergleich mit Erkenntnissen der Länder. 10.01.2006.
- [136] UBA (Umweltbundesamt) 11.2006b: Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 Trinkwasserverordnung 2001.
<http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/downloads/trinkwasser/trink11.pdf> .
- [137] Waldmann R 2006a: Vorstellung des Verfahrens der Fundaufklärung am Beispiel Bentazon. Gespräch bei der Deutschen Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V. am 07. Februar 2006 in Bonn (Präsentation).
- [138] Waldmann R 2006b: Zulassung von Pflanzenschutzmitteln - Bereich Grundwasser - aktueller Stand - . Gespräch bei der Deutschen Vereinigung des Gas- und Wasserfaches am 07. Februar 2006 in Bonn (Präsentation).
- [139] Winkler R 2001a: Konzept zur Bewertung des Eintrags von Pflanzenschutzmitteln in Oberflächen- und Grundwasser unter besonderer Berücksichtigung des Oberflächenabflusses (Dokumentation zum Modell EXPOSIT). UBA (Umweltbundesamt) (Hrsg.): [27.09.2001].
- [140] Winkler R 2001b: Rechnergestützte Entscheidungshilfe "EXPOSIT 1.1". UBA (Umweltbundesamt), September 2001 (Hrsg.).
- [141] Winkler R, Stein B, Gottschild D, Streloke M 1999: Prüfung und Bewertung des Eintrags von Pflanzenschutzmitteln in das Grundwasser sowie deren Bedeutung für die Entscheidung über die Zulassung. Nachrichtenbl.Deut.Pflanzenschutz. 51(2), 38-43.
- [142] Wolf B 2005: Belastung der Oberflächengewässer in Deutschland mit PSM. Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft (Hrsg.): Pflanzenschutzmittel und Gewässer. 205-216.
- [143] Wolter R 2005: PSM-Belastung des Grundwassers in Deutschland. Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft (Hrsg.): Pflanzenschutzmittel und Gewässer. 269-283.

- [144] Zehe E 1999: Stofftransport in der ungesättigten Bodenzone auf verschiedenen Skalen. Dissertation Univers. Karlsruhe. Mitteilungen des Instituts für Hydrologie und Wasserwirtschaft der Universität Karlsruhe (TH) 64.
- [145] Zullei-Seibert N 1990: Vorkommen und Nachweisbarkeit von Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel-Wirkstoffen in Roh- und Trinkwässern der Bundesrepublik Deutschland. Studie im Auftrag des Deutschen Vereins des Gas- und Wasserfaches e.V. [39].
- [146] ZVLW (Zweckverband Landeswasserversorgung) 23.09.2003: Wasserwerke fordern Spritzmittelverbot. (Presseinformation 15/03). LWV-Online .
- [147] ZVLW (Zweckverband Landeswasserversorgung) 12.12.2006: Pflanzenschutzmittel im Visier. Erneut landesweit Spuren in Gewässern entdeckt. Presseinformation 13/06. Stuttgart.

A Abbildungsanhang

Abbildung A1: Fragebogen des TZW (Anlage zum DVGW-Rundschreiben W02/06)

Seite 1 von 2 Anlage zum Rundschreiben W 02/06	Technologiezentrum Wasser (TZW) Karlsruhe
---	--



Befunde von Pflanzenschutzmitteln in Grund- und Oberflächenwässern und deren Eintragspfade - Bedeutung für die Wasserwirtschaft und das Zulassungsverfahren –
STUDIE W 1/02/05 im Auftrag des DVGW

Bitte bis 15. Juni 2006 zurück an:

DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) Abteilung Grundwasser & Boden Karlsruher Str. 84 76139 Karlsruhe	per FAX: +49 (0)721/9678-102 per E-Mail: sturm@tzw.de für Rückfragen steht Ihnen zur Verfügung: Herr Dipl.-Geoökol. S. Sturm Durchwahl: +49 (0) 721/9678-202
--	---

1. Anschrift Ihres Unternehmens

Name (ggf. Abteilung): _____

Straße: _____

Ort: _____

Welche Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe oder PSM-Abbauprodukte wurden in Gewässern (Oberflächen- und Grundwasser) Ihres Wassereinzugsgebietes oder im Rohwasser nachgewiesen? (v.a. Angaben aus ca. 2000 – 2006, ggf. gesonderte Aufstellung beilegen)

Befund-Nr.	Wirkstoff/Abbauprodukt	Konzentration*	Befund-Datum
1	_____	_____	_____
2	_____	_____	_____
3	_____	_____	_____
4	_____	_____	_____
5	_____	_____	_____
6	_____	_____	_____
7	_____	_____	_____
8	_____	_____	_____

* bitte mindestens angeben, ob der TrinkwV-Grenzwert überschritten wurde (> 0,1 µg/L)

Angaben zu Herkunft der Proben: (bitte Zutreffendes ankreuzen)

		Befund-Nr.							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Oberflächenwasser	Fluss	<input type="checkbox"/>							
	Talsperre	<input type="checkbox"/>							
	Sonstige (Drainage, Graben)	<input type="checkbox"/>							
Grundwasser (GW)	natürliches GW	<input type="checkbox"/>							
	Uferfiltrat	<input type="checkbox"/>							
	künstl. angereichertes GW	<input type="checkbox"/>							
	Quellwasser	<input type="checkbox"/>							

Seite 2 von 2

Anlage zum Rundschreiben W 02/06

Technologiezentrum Wasser (TZW)
Karlsruhe



Entnahmestelle der Proben: (bitte Zutreffendes ankreuzen ggf. gesonderte Aufstellung beilegen)

Probennahmestelle	Befund-Nr.							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Oberflächenwasser	<input type="checkbox"/>							
Grundwassermessstelle	<input type="checkbox"/>							
Brunnen	<input type="checkbox"/>							
Quellfassung/-schacht	<input type="checkbox"/>							

2. Herkunft der Belastung

Haben Sie **Hinweise oder Vermutungen über die Herkunft der Belastungen** (Belastungsquelle oder Eintragspfade)? (gerne ausführlichere Angaben auf gesondertem Blatt)

Welche **Reaktion folgte auf die Befunde**? Wurde die Belastung näher erkundet?
(bitte Zutreffendes ankreuzen, ggf. gesonderte Aufstellung beilegen)

Maßnahme	Ja	Nein	Bemerkungen
Verdichtete Rohwasserkontrollen	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	_____
Untersuchungen an Vorfeldmessstellen	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	_____
Begehungen im Einzugsgebiet	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	_____
Kontakt zu möglichem Verursacher (welcher?)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	_____
Entnahme von Bodenproben	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	_____
Meldung an Behörde (wenn ja, welche?)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	_____
Fundaufklärung durch die Behörde veranlasst?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	_____
Fundaufklärung durch den Hersteller erfolgt?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	_____
Sonstiges:	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	_____

3. Verwendung der Daten

Diese Angaben und Daten dienen allein wissenschaftlichen Zwecken und werden vertraulich behandelt und ohne Ihr Einverständnis in der Studie nur anonym verwendet.

Falls Sie nähere Informationen zu den PSM-Befunden oder zum Thema Pflanzenschutz allgemein in Ihrem Einzugsgebiet besitzen (Ergebnisse von Erkundungsprogrammen, Gutachten, Kooperationsberichte o.ä.), wären wir dankbar, wenn Sie uns diese Informationsquellen nennen oder zur Verfügung stellen könnten.

Ansprechpartner in Ihrem Unternehmen (Name, Tel. / E-Mail): _____

Für Rückfragen stehen wir Ihnen selbstverständlich jederzeit gerne zur Verfügung.

Vielen Dank für Ihre Mitarbeit!

Ihr DVGW-Technologiezentrum Wasser Karlsruhe

B Tabellenanhang

Tabelle B1: PSM-Befunde und Spannen der gemeldeten Maximalkonzentrationen in Grund- und Quellwässern (Umfrage bei DVGW-Mitgliedsunternehmen 2006, statistische Kennwerte berechnet mit MS-Excel 2003)

Wirkstoff/Metabolit	n ¹⁾	# ²⁾	Min.	10.-P	25.-P	Median	75.-P	90.-P	Max.	MW
1,2-Dichlorpropan	7	5	0,20	0,20	0,22	0,24	0,76	1,73	2,50	0,70
2,6-Dichlorbenzamid	38	32	0,02	0,05	0,09	0,17	0,39	0,70	1,55	0,31
Aldicarb-Sulfon	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,29
AMPA	3	2	0,01	0,02	0,03	0,05	0,06	0,07	0,07	0,04
Atrazin	105	87	0,01	0,02	0,03	0,05	0,11	0,28	2,30	0,13
Bentazon	27	22	0,02	0,05	0,06	0,13	0,34	0,50	2,70	0,36
Bromacil	28	23	0,02	0,06	0,11	0,23	0,77	2,43	5,70	0,84
Bromoxynil	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,85
Carbetamid	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,35
Chloridazon	3	3	0,18	0,19	0,21	0,24	0,67	0,93	1,10	0,51
Chlortoluron	7	7	0,02	0,02	0,05	0,13	0,32	0,56	0,70	0,22
Clopyralid	2	2	0,01	0,05	0,12	0,22	0,33	0,39	0,43	0,22
Cyanazin	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,02
Desethylatrazin	133	105	0,02	0,03	0,04	0,06	0,11	0,27	1,07	0,11
Desethylterbutylazin	8	8	0,03	0,03	0,04	0,04	0,08	0,09	0,11	0,06
Desisopropylatrazin	21	18	0,01	0,03	0,06	0,10	0,20	0,34	0,80	0,17
Desmethyldiuron	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,24
Dichlobenil	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,10
Dichlorprop (2,4-DP)	4	4	0,04	0,08	0,12	0,16	0,23	0,35	0,42	0,20
Diflufenican	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,01
Dikegulac	2	2	0,06	0,08	0,11	0,15	0,20	0,22	0,24	0,15
Dimefuron	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,09
Diuron	28	24	0,01	0,03	0,06	0,14	0,58	1,14	2,50	0,44
Endosulfan a	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,03
Endosulfan b	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,02
Ethidimuron	5	5	0,14	0,14	0,15	0,30	0,31	0,31	0,31	0,24
Ethofumesat	3	3	0,29	0,31	0,35	0,40	0,52	0,58	0,63	0,44
Fenpropimorph	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,08
gamma-HCH (Lindan)	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,96
Glyphosat	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,08
Hexazinon	14	12	0,02	0,05	0,12	0,24	0,98	1,43	2,20	0,59
Imidacloprid	1	1	-	-	-	-	-	-	-	1,10
Isoproturon	26	22	0,02	0,03	0,04	0,09	0,38	0,73	3,10	0,33
Lenacil	5	5	0,07	0,15	0,27	0,47	0,73	0,83	0,89	0,49
MCPA	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,05
MCPB	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,07
Mecoprop (MCP)	16	14	0,01	0,04	0,10	0,17	0,31	0,67	49,00	3,27
Metalaxyl	5	4	0,10	0,11	0,13	0,19	0,24	0,25	0,26	0,18

Fortsetzung Tabelle B1

Wirkstoff/Metabolit	n ¹⁾	# ²⁾	Min.	10.-P	25.-P	Median	75.-P	90.-P	Max.	MW
Metamitron	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,58
Metazachlor	4	4	0,02	0,04	0,06	0,08	0,11	0,17	0,21	0,10
Methabenzthiazuron	5	5	0,01	0,04	0,09	0,10	0,13	0,36	0,52	0,17
Metobromuron	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,02
Metolachlor	2	2	0,70	0,82	1,00	1,30	1,60	1,78	1,90	1,30
Metribuzin	2	2	0,10	0,14	0,21	0,32	0,43	0,50	0,54	0,32
Metsulfuron-methyl	1	1	-	-	-	-	-	-	-	2,86
Monuron	2	2	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Oxadixyl	1	1	-	-	-	-	-	-	-	4,50
Penconazol	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,10
Pendimethalin	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,02
Procymidon	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,00
Propazin	13	12	0,01	0,02	0,04	0,07	0,08	0,10	0,17	0,07
Propoxur	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,45
Rimsulfuron	1	1	-	-	-	-	-	-	-	1,32
Sebuthylazin	2	1	-	-	-	-	-	-	-	0,05
Simazin	36	30	0,01	0,01	0,02	0,05	0,12	0,16	0,41	0,08
Terbuthylazin	10	9	0,01	0,03	0,03	0,04	0,07	0,22	0,40	0,09
Thifensulfuron-methyl	1	1	-	-	-	-	-	-	-	2,91
Triadimefon	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,10
Triadimenol	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,08
Trichloressigsäure	1	1	-	-	-	-	-	-	-	1,00

1) n = Anzahl der Nennungen 2) # = Anzahl der meldenden WVU

Tabelle B2: PSM-Befunde und Spannen der gemeldeten Maximalkonzentrationen in Oberflächenwässern (Umfrage bei DVGW-Mitgliedsunternehmen 2006, statistische Kennwerte berechnet mit MS-Excel 2003)

Wirkstoff/Metabolit	n ¹⁾	# ²⁾	Min.	10.-P	25.-P	Median	75.-P	90.-P	Max.	MW
2,4,5-T	2	2	0,34	0,40	0,49	0,64	0,79	0,88	0,94	0,64
2,4-D	5	4	0,02	0,03	0,06	0,16	0,45	1,80	2,70	0,68
2,6-Dichlorbenzamid	4	3	0,02	0,05	0,10	0,17	0,41	0,76	1,00	0,34
4,4-DDT	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,02
Aldicarb-Sulfon	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,29
alpha-HCH	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,07
AMPA	7	5	0,16	0,20	0,25	0,27	0,63	0,69	0,72	0,41
Atraton	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,03
Atrazin	21	18	0,03	0,05	0,07	0,11	0,28	0,51	1,47	0,25
Bentazon	8	6	0,04	0,05	0,07	0,19	0,52	0,58	0,66	0,28
Bromoxynil	4	3	0,06	0,09	0,14	0,43	0,74	0,81	0,86	0,45
Bupirimat	1	1	-	-	-	-	-	-	-	12,00

Fortsetzung Tabelle B2

Wirkstoff/Metabolit	n ¹⁾	# ²⁾	Min.	10.-P	25.-P	Median	75.-P	90.-P	Max.	MW
Carbofuran	1	1	-	-	-	-	-	-	-	6,00
Chlorfenvinphos	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,46
Chloridazon	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,13
Chlortoluron	3	3	0,10	0,11	0,13	0,15	0,25	0,30	0,34	0,20
Clopyralid	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,04
Cyanazin	2	2	0,10	0,19	0,32	0,53	0,75	0,87	0,96	0,53
Cyprodinil	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,07
Demeton-S-methyl	1	1	-	-	-	-	-	-	-	1,40
Desethylatrazin	10	8	0,05	0,08	0,09	0,13	0,20	0,25	0,26	0,14
Desethylterbutylazin	4	4	0,06	0,06	0,06	0,07	0,08	0,11	0,12	0,08
Desisopropylatrazin	3	2	0,14	0,14	0,14	0,14	0,20	0,23	0,25	0,18
Desmethyldiuron	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,24
Desmetryn	2	2	0,01	0,01	0,02	0,03	0,05	0,05	0,06	0,03
Dicamba	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,14
Dichlobenil	1	1	-	-	-	-	-	-	-	2,60
Dichlofluanid	1	1	-	-	-	-	-	-	-	1,70
Dichlorprop (2,4-DP)	5	4	0,03	0,04	0,05	0,10	0,29	0,78	1,10	0,31
Diflufenican	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,45
Dimethenamid	2	1	0,17	0,26	0,40	0,64	0,87	1,01	1,10	0,64
Dimethoat	2	1	0,05	0,16	0,31	0,58	0,84	1,00	1,10	0,58
Diuron	26	22	0,02	0,04	0,07	0,14	0,37	0,77	6,40	0,48
Endosulfan a	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,89
Endosulfan b	2	2	0,01	0,03	0,06	0,11	0,16	0,19	0,21	0,11
Endosulfan-Sulfat	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,24
Ethidimuron	1	1	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
Ethofumesat	2	1	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
Etrifos	1	1	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14
Fenarimol	2	1	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,07
Fenuron	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,11
Flufenacet	6	3	0,01	0,05	0,09	0,10	0,15	0,31	0,46	0,15
Fluroxypyr	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,05
gamma-HCH (Lindan)	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,01
Glyphosat	8	5	0,05	0,05	0,06	0,10	0,16	0,28	0,45	0,15
Haloxypop	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,13
Heptachlor	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,01
Hexazinon	3	2	0,32	0,38	0,46	0,61	0,71	0,77	0,81	0,58
Imidacloprid	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,56
Isodrin	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,02
Isoproturon	18	13	0,02	0,05	0,08	0,16	0,32	0,79	2,20	0,35
Lenacil	1	1	-	-	-	-	-	-	-	6,20
Linuron	2	1	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14

Fortsetzung Tabelle B2

Wirkstoff/Metabolit	n ¹⁾	# ²⁾	Min.	10.-P	25.-P	Median	75.-P	90.-P	Max.	MW
Methabenzthiazuron	1	8	-	-	-	-	-	-	-	1,10
MCPA	12	7	0,07	0,07	0,08	0,20	0,44	2,82	5,40	0,88
Mecoprop (MCP)	10	1	0,02	0,03	0,06	0,09	0,48	0,97	3,90	0,56
Metalaxyl	1	1	-	-	-	-	-	-	-	1,20
Metamitron	1	4	-	-	-	-	-	-	-	11,00
Metazachlor	7	1	0,02	0,04	0,08	0,14	0,75	4,67	10,30	1,73
Metobromuron	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,12
Metolachlor	7	6	0,02	0,04	0,06	0,11	0,68	0,71	0,75	0,34
Metribuzin	2	2	0,20	0,34	0,55	0,90	1,25	1,46	1,60	0,90
Metsulfuron-methyl	2	1	1,98	2,07	2,21	2,43	2,66	2,79	2,88	2,43
Mevinphos	1	1	-	-	-	-	-	-	-	4,60
Oxydemeton-methyl	1	1	-	-	-	-	-	-	-	8,00
Parathion-ethyl	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,29
Penconazol	2	1	0,68	1,06	1,64	2,59	3,55	4,12	4,50	2,59
Pendimethalin	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,02
Phoxim	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,31
Pirimicarb	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,26
Prochloraz	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,50
Prometryn	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,02
Propachlor	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,05
Propazin	3	3	0,01	0,01	0,02	0,02	0,05	0,07	0,08	0,04
Propiconazol	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,31
Propoxur	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,15
Propyzamid	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,12
Pyrimethanil	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,40
Quinmerac	2	1	0,08	0,08	0,09	0,10	0,11	0,12	0,12	0,10
Rimsulfuron	2	1	0,98	1,03	1,11	1,25	1,38	1,46	1,51	1,25
Simazin	15	11	0,01	0,02	0,04	0,06	0,16	0,38	1,30	0,19
Tebuconazol	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,21
Tebufenpyrad	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,21
Terbutryn	6	5	0,01	0,03	0,06	0,08	0,30	0,45	0,53	0,19
Terbuthylazin	11	7	0,01	0,01	0,04	0,10	0,25	0,48	0,92	0,22
Thifensulfuron-methyl	2	1	2,09	2,17	2,30	2,50	2,71	2,83	2,91	2,50
Triadimefon	1	1	-	-	-	-	-	-	-	1,30
Triadimenol	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,46
Trichloressigsäure	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,50

1) n = Anzahl der Nennungen 2) # = Anzahl der meldenden WVU

Tabelle B3: PSM-Befunde und Spannen der gemeldeten Maximalkonzentrationen bei Uferfiltration und künstlicher Grundwasseranreicherung (Umfrage bei DVGW-Mitgliedsunternehmen 2006, statistische Kennwerte berechnet mit MS-Excel 2003)

Wirkstoff/Metabolit	n ¹⁾	# ²⁾	Min.	10.-P	25.-P	Median	75.-P	90.-P	Max.	MW
2,4-D	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,07
2,6-Dichlorbenzamid	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,05
Atrazin	8	7	0,01	0,02	0,03	0,06	0,09	0,18	0,33	0,09
Bentazon	2	2	0,06	0,07	0,09	0,13	0,16	0,18	0,19	0,13
Bromacil	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,10
Bromoxynil	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,86
Chlortoluron	2	2	0,04	0,04	0,05	0,05	0,06	0,06	0,06	0,05
Desethylatrazin	6	5	0,03	0,04	0,04	0,06	0,06	0,08	0,09	0,06
Diuron	3	3	0,05	0,06	0,07	0,09	0,24	0,32	0,38	0,17
Ethidimuron	2	1	8,10	9,99	12,83	17,55	22,28	25,11	27,00	17,55
Isoproturon	5	5	0,03	0,04	0,05	0,09	0,17	0,49	0,70	0,21
Mecoprop (MCP)	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,20
Metsulfuron-methyl	1	1	-	-	-	-	-	-	-	1,98
Rimsulfuron	1	1	-	-	-	-	-	-	-	0,45
Thifensulfuron-methyl	1	1	-	-	-	-	-	-	-	2,05

1) n = Anzahl der Nennungen 2) # = Anzahl der meldenden WVU

Tabelle B4: Häufig nachgewiesene PSM-Wirkstoffe und –Metabolite 2001 bis 2003 im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands (Rangfolge nach Anzahl der Messstellen mit Befunden > 0,1 µg/L) [BMU (Bundesministerium für Umwelt 2004)]

2001	Anzahl Länder	Insgesamt untersucht	Anzahl der Messstellen		
			Höchster Messwerte nachgewiesen	> 0,1 µg/L	Positivbefunde [%]
Desethylatrazin*	14	6533	1228	224	18,8
Atrazin*	15	6590	849	114	12,9
Bromacil*	11	5011	159	106	3,2
2,6-Dichlorbenzamid	4	2369	146	51	6,2
Hexazinon*	11	4904	100	34	2,0
1,2-Dichlorpropan*	3	259	31	23	12,0
Simazin*	15	6460	257	22	4,0
Diuron	14	3170	43	18	1,4
Bentazon	13	2777	41	15	1,5
Desisopropylatrazin	13	4354	116	15	2,7
Ethidimuron*	4	264	16	14	6,1
Mecoprop	13	2765	53	13	1,9
Propazin*	12	5869	71	10	1,2
Desethylterbuthylazin	12	4616	54	8	1,2
Terbuthylazin	12	6228	58	8	0,9
Isoproturon	13	3433	36	5	1,0
Lenacil*	8	315	4	4	1,3
Metalaxyl	8	2713	9	4	0,3
Chloridazon	9	1425	6	3	0,4
Metolachlor	12	4670	28	3	0,6

* Wirkstoff oder Metabolit, der im betreffenden Jahr nicht zugelassen war

Fortsetzung Tabelle B4

2002	Anzahl Länder	Insgesamt untersucht	Anzahl der Messstellen		
			Höchster Messwerte nachgewiesen	> 0,1 µg/L	Positivbefunde [%]
Desethylatrazin*	12	5718	1438	363	25,1
Atrazin*	13	5797	1020	174	17,6
Bromacil*	10	3262	130	75	4,0
Bentazon	11	4936	153	47	3,1
Diuron	12	5367	94	34	1,8
Simazin*	13	5434	208	23	3,8
2,6-Dichlorbenzamid	4	1332	97	22	7,3
1,2-Dichlorpropan*	3	231	25	17	10,8
Ethidimuron	4	565	21	17	3,7
Mecoprop	12	4511	35	16	0,8
Propazin*	11	4648	137	15	2,9
AMPA	7	262	11	7	4,2
Chlortoluron	10	4829	34	7	0,7
Desisopropylatrazin	11	3126	64	7	2,0
Isoproturon	12	6015	73	7	1,2
MCPA	10	4038	33	5	0,8
Chloridazon	10	1701	18	4	1,1
Hexazinon	10	3059	32	4	1,0
Metazachlor	11	4684	45	4	1,0
Prometryn	11	922	26	4	2,8

* Wirkstoff oder Metabolit, der im betreffenden Jahr nicht zugelassen war

Fortsetzung Tabelle B4

2003	Anzahl Länder	Insgesamt untersucht	Anzahl der Messstellen		
			Höchster Messwerte nachgewiesen	> 0,1 µg/L	je Messstelle Positivbefunde [%]
Desethylatrazin*	14	3639	687	158	18,9
Atrazin*	15	3702	611	111	16,5
Bromacil*	12	2797	123	83	4,4
2,6-Dichlorbenzamid	6	1311	94	34	7,2
Simazin*	15	3608	225	32	6,2
Propazin*	13	3258	141	26	4,3
Bentazon	14	2078	70	24	3,4
Diuron	15	2664	63	24	2,4
Hexazinon	11	2469	45	23	1,8
1,2-Dichlorpropan	4	371	30	22	8,1
Mecoprop	15	2195	65	21	3,0
Desisopropylatrazin	14	3161	160	15	5,1
Terbuthylazin	14	3618	119	13	3,3
Ethidimuron	4	740	18	11	2,4
Desethylterbuthylazin	12	2630	71	5	2,7
Isoproturon	15	2866	64	5	2,2
Dimefuron	6	866	9	4	1,0
Picolinafen	1	50	14	4	28,0
1,2-Dichlorethan	9	852	4	3	0,5
AMPA	4	72	5	3	6,9

* Wirkstoff oder Metabolit, der im betreffenden Jahr nicht zugelassen war

Tabelle B5: Aktuelle Zusammenstellung der am häufigsten im Grundwasser gefundenen PSM und PSM-Metaboliten 2004 [Klett 2006]

2004	Anzahl der Messstellen			
	Insgesamt untersucht	Höchster Messwerte je Messstelle		
		nachgewiesen	> 0,1 µg/L	Positivbefunde [%]
Desethylatrazin*	3739	650	197	22,7
Atrazin*	3888	539	116	16,8
Bromacil*	2740	48	70	4,3
Bentazon	4492	77	37	2,5
Simazin*	3731	219	34	6,8
Desisopropylatrazin	3271	178	27	6,3
Propazin*	3319	109	22	3,9
Hexazinon*	2469	34	18	2,1
Terbutylazin	3746	81	17	2,6
Diuron	3146	58	14	2,3
Mecoprop	4414	36	14	1,1
Isoproturon	3449	56	6	1,8
MCPA	4137	16	2	0,4
Metazachlor	3357	22	2	0,7
Dichlorprop	4378	9	1	0,2
Methabenzthiazuron*	2443	2	1	0,1
Metolachlor	2251	8	1	0,4
2,4-D	2515	3	0	0,1
Chlortoluron*	2650	20	0	0,8
Cyanazin*	1348	2	0	0,1
Lindan*	1550	5	0	0,3
Prometryn*	646	7	0	1,1
Sebuthylazin*	1633	1	0	0,1

* Wirkstoff oder Metabolit, der im betreffenden Jahr nicht zugelassen war

Tabelle B6: Häufig nachgewiesene PSM-Wirkstoffe und –Metabolite 2000 - 2001 im oberflächennahen Grundwasser Schleswig-Holsteins [MLUR Schl.-Holst.(Ministerium für Landwirtschaft 2006)]

2000	Insgesamt untersucht	Anzahl der Messstelle			
		nicht nachgewiesen	Höchster Messwerte je Messstelle		
			<= 0,1 µg/L	> 0,1 µg/L	in (%)
1,2-Dichlorpropan	192	173	5	10	7,8
2,4,5-T	106	105	1	0	0,9
Atrazin	232	230	2	0	0,9
Bentazon	209	207	2	0	1,0
Carbetamid	47	46	1	0	2,2
Chloridazon (Pyrazon)	130	128	0	2	1,5
Chlortoluron	233	228	3	2	2,1
Desethylatrazin	232	229	3	0	1,3
Desethylterbuthylazin	115	114	0	1	0,9
Dichlorprop (2,4-DP)	153	152	1	0	0,7
gamma-HCH (Lindan)	176	173	3	0	1,7
Hexachlorbenzol (HCB)	53	52	1	0	1,9
Hexazinon	229	228	0	1	0,4
Isoproturon	233	231	1	1	0,9
MCPA	179	178	0	1	0,6
Mecoprop (MCP)	189	183	2	4	3,2
Oxadixyl	43	41	1	1	4,7
Pentachlorphenol	42	37	2	3	11,9
p,p'-DDD	53	52	1	0	1,9
Simazin	232	231	1	0	0,4
Terbuthylazin	219	218	1	0	0,5

2001	Insgesamt untersucht	Anzahl der Messstelle			
		nicht nachgewiesen	Höchster Messwerte je Messstelle		
			<= 0,1 µg/L	> 0,1 µg/L	in (%)
1,2-Dichlorpropan	144	113	8	23	21,5
Atrazin	231	229	2	0	0,9
Bentazon	193	192	0	1	0,5
Carbetamid	38	37	1	0	2,6
Carbofuran	145	144	0	1	0,7
Chloridazon (Pyrazon)	103	101	0	2	1,9
Chlortoluron	234	232	2	0	0,9
Desethylatrazin	230	224	6	0	2,6
Desethylterbuthylazin	156	155	0	1	0,6
Hexazinon	228	226	0	2	0,9
Isoproturon	234	231	3	0	1,3
Lenacil	46	44	0	2	4,3
MCPA	230	229	0	1	0,4
Mecoprop (MCP)	230	221	3	6	3,9
Metamitron	32	31	0	1	3,1
Oxadixyl	227	25	0	2	0,9
Pentachlorphenol	80	75	3	2	6,2
Quinmerac	28	27	0	1	3,6
Terbuthylazin	187	186	1	0	0,5

Tabelle B7: PSM-Wirkstoffe und –Metabolite mit Positivbefunden 2002 bis 2005 im oberflächennahen Grundwasser Schleswig-Holsteins [MLUR Schl.-Holst.(Ministerium für Landwirtschaft 2006)]

2002	Insgesamt untersucht	Anzahl der Messstelle			
		nicht nachgewiesen	Höchster Messwerte je Messstelle		in (%)
			<= 0,1 µg/L	> 0,1 µg/L	
1,2-Dichlorpropan	148	123	8	17	16,9
2,6-Dichlorbenzamid	25	22	3	0	12,0
Atrazin	205	202	3	0	1,5
Bentazon	182	180	1	1	1,1
Carbetamid	41	40	1	0	2,4
Chloridazon	119	117	1	1	1,7
Chlortoluron	205	199	4	2	2,9
Desethylatrazin	205	200	5	0	2,4
Desethylterbuthylazin	143	140	3	0	2,1
Desisopropylatrazin	205	201	4	0	2,0
Diflufenican	32	30	2	0	6,3
Dimefuron	83	82	1	0	1,2
Diuron	205	204	0	1	0,5
Ethofumesat	75	74	1	0	1,3
Fluazifop-p	75	73	2	0	2,7
gamma-HCH (Lindan)	140	139	1	0	0,7
Hexazinon	188	185	2	1	1,6
Isoproturon	205	200	5	0	2,4
Lenacil	47	46	0	1	2,1
MCPA	157	155	1	1	1,3
Mecoprop (MCP)	157	151	1	5	3,8
Metamitron	87	86	1	0	1,1
Metazachlor	105	103	2	0	1,9
Napropamid	28	26	2	0	7,1
Oxadixyl	75	69	4	2	8,0
Pentachlorphenol	51	46	3	2	9,8
Prosulfocarb	28	27	1	0	3,6
Quinmerac	29	28	0	1	3,4
Simazin	205	203	2	0	1,0
Terbuthylazin	165	162	3	0	1,8
Trifluralin	90	89	1	0	1,1

Fortsetzung Tabelle B7

2003	Insgesamt untersucht	Anzahl der Messstelle			
		nicht nachgewiesen	Höchster Messwerte je Messstelle		
			<= 0,1 µg/L	> 0,1 µg/L	in (%)
1,2-Dichlorpropan	189	159	8	22	15,9
Atrazin	197	194	3	0	1,5
Bentazon	236	231	3	2	2,1
Carbetamid	143	142	1	0	0,7
Chloridazon (Pyrazon)	200	198	0	2	1
Chlortoluron	145	144	1	0	0,7
Cloquintocet	50	48	2	0	4
Desethylatrazin	190	184	6	0	3,2
Desethylterbuthylazin	210	207	3	0	1,4
Desisopropylatrazin	190	186	4	0	2,1
Desmethyl-diuron	1	0	0	1	100
Diflufenican	64	58	6	0	9,3
Dimefuron	77	76	1	0	1,3
Diuron	211	209	0	2	0,9
Ethofumesat	99	98	0	1	1,0
Fenpropimorph	50	49	1	0	2
Flufenacet	50	49	0	1	2
Hexazinon	193	190	0	3	1,6
Isoproturon	211	208	3	0	1,4
Lenacil	49	47	0	2	4,1
MCPA	234	231	2	1	1,3
Mecoprop (MCP)	230	219	4	7	4,8
Oxadixyl	216	215	0	1	0,5
Penconazol	49	47	2	0	4,1
Picolinafen	50	36	?*	?*	
Quinmerac	50	49	1	0	2
Simazin	194	191	3	0	1,5
Tributhylzinn-Kation (TBT)	216	214	2	0	0,9
Terbuthylazin	113	107	6	0	5,3

*) „Nachweise müssen noch verifiziert werden“

2004	insgesamt untersucht	Anzahl der Messstelle			
		nicht nachgewiesen	Höchster Messwerte je Messstelle		
			<= 0,1 µg/L	> 0,1 µg/L	%
2,6-Dichlorbenzamid	53	52	1		1,9
Atrazin	38	37	1		2,6
Bentazon	52	50	2		3,8
Carbetamid	35	34	1		2,9
Chloridazon	38	36	1	1	5,3
Chlortoluron	38	37	1		2,6
Cyprodinil	42	41	1		2,4
Desethylatrazin	37	35	2		5,4
Desethylterbuthylazin	36	35	1		2,8
Desisopropylatrazin	37	36	1		2,7
Diflufenican	52	51	1		1,9
Isoproturon	38	36	2		5,3
Oxadixyl	53	52		1	1,9
Picolinafen	52	44		8	15,4
Quinoxifen	42	35	6	1	16,7
Trifluralin	52	50	2		3,8

Fortsetzung Tabelle B7

2005	insgesamt untersucht	nicht nachge- wiesen	Anzahl der Messstelle Höchster Messwerte je Messstelle			
			<= 0,1 µg/l	> 0,1 - <= 1,0 µg/l	> 1,0 µg/l	%
1,2-Dichlorpropan	307	304	1		2	1,0
2,6-Dichlorbenzamid	248	241		3	4	2,8
alpha-HCH	22	21		1		4,5
Atrazin	273	271	2			0,7
Bentazon	269	266		2	1	1,1
Carbetamid	250	249	1			0,4
Chloridazon	273	271	1	1		0,7
Chlortoluron	273	272	1			0,4
cis-1,3-Dichlorpropan	22	21	1			4,5
Desethylatrazin	272	266	5	1		2,2
Desethylterbuthylazin	250	249	1			0,4
Desisopropylatrazin	272	270	2			0,7
Dimefuron	250	249	1			0,4
Diuron	273	272		1		0,4
Haloxyfop	35	34	1			2,9
Hexazinon	273	272	1			0,4
Isoproturon	273	271	2			0,7
MCPA	269	268	1			0,4
Mecoprop	269	267	1	1		0,7
Metribuzin	24	23		1		4,2
Oxadixyl	251	250		1		0,4
Picolinafen	251	247	4			1,6
Simazin	273	272	1			0,4
trans-1,3-Dichlorpan	22	21	1			4,5

Tabelle B8: Positivbefunde von PSM-Wirkstoffen und –Metaboliten im Rhein (2001 bis 2005, Zusammenstellung von Daten aus [ARW/AWBR 2006])

	Zulassungs- status	Anzahl Mess- werte	Positivbefunde		Konzentrationen > BG	
			Anzahl	Anteil [%]	Min. [µg/L]	Max. [µg/L]
2,4,5-T	nicht zugelassen	434	1	0,2	0,02	0,02
2,4-D	zugelassen	411	9	2,2	0,02	0,97
2,4-DP (Dichlorprop)	zugelassen	437	4	0,9	0,02	0,06
Alachlor	nicht zugelassen	281	1	0,4	0,17	0,17
AMPA	Metabolit ¹⁾	325	301	92,6	0,02	0,87
Anthranilsäureisopropylamid	Metabolit ²⁾	313	77	24,6	0,03	0,63
Atrazin	nicht zugelassen	609	178	29,2	0,01	0,04
Bentazon	zugelassen	478	20	4,2	0,02	0,08
Carbofuran	nicht zugelassen	283	1	0,4	0,01	0,01
Chloridazon	zugelassen	600	2	0,3	0,06	0,08
Chlortoluron	nicht zugelassen	598	13	2,2	0,04	0,56
Desethylatrazin	Metabolit	604	92	15,2	0,01	0,18
Desethylterbutylazin	Metabolit	206	1	0,5	0,01	0,01
Desisopropylatrazin	Metabolit	356	1	0,3	0,01	0,01
Diazinon	nicht zugelassen	362	7	1,9	0,01	0,01
Diuron	zugelassen	597	27	4,5	0,02	0,03
Ethofumesat	zugelassen	49	2	4,1	0,01	0,01
Glyphosat	zugelassen	325	139	42,8	0,01	4,83
Hexazinon	nicht zugelassen	419	2	0,5	0,01	0,01
Isochloridazon	³⁾	404	2	0,5	0,03	0,05
Isoproturon	zugelassen	598	123	20,6	0,03	0,47
MCPA	zugelassen	482	8	1,7	0,01	0,11
MCPP (Mecoprop)	zugelassen	482	24	5,0	0,01	0,14
Methabenzthiazuron	nicht zugelassen	520	5	1,0	0,04	0,13
Metazachlor	zugelassen	541	4	0,7	0,01	0,05
Metolachlor	zugelassen	546	17	3,1	0,01	0,13
Metoxuron	nicht zugelassen	490	4	0,8	0,03	0,07
Parathion-ethyl	nicht zugelassen	360	2	0,6	0,05	0,05
Penconazol	zugelassen	108	11	10,2	0,01	0,01
Pendimethalin	zugelassen	159	1	0,6	0,01	0,01
Pirimicarb	zugelassen	26	1	3,8	0,01	0,01
Simazin	nicht zugelassen	604	38	6,3	0,01	0,09
Tebuconazol	zugelassen	26	2	7,7	0,01	0,01
Terbutylazin	zugelassen	546	4	0,7	0,01	0,05
Terbutryn	nicht zugelassen	463	3	0,6	0,01	0,01
Triadimefon	nicht zugelassen	387	1	0,3	0,09	0,09

1) Metabolit von Glyphosat

2) Metabolit von Bentazon und Ausgangsprodukt der Bentazon-Herstellung (Punkteinleitung)

3) Nebenprodukt der Chloridazonproduktion

Tabelle B9: Im Ruhrwasser bestimmte PSM-Wirkstoffe und –Metabolite 2001 bis 2004
(Zusammenstellung nach [AWWR (Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke an der Ruhr) & Ruhrverband 2006])

Wirkstoff/ Metabolit	2001			2002			2003			2004		
	Anzahl Analysen	Anzahl Positivbefunde	Positivbefunde [%]	Anzahl Analysen	Anzahl Positivbefunde	Positivbefunde [%]	Anzahl Analysen	Anzahl Positivbefunde	Positivbefunde [%]	Anzahl Analysen	Anzahl Positivbefunde	Positivbefunde [%]
alpha-HCH	-	-	-	181	1	0,6	-	-	-	76	0	0,0
Atrazin	272	6	2,2	275	1	0,4	-	-	-	218	0	0,0
beta-HCH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	52	0	0,0
Bromacil	-	-	-	-	-	-	-	-	-	194	0	0,0
Carbetamid	-	-	-	241	5	2,1	262	4	1,5	194	1	0,5
Chlortoluron	326	1	0,3	-	-	-	-	-	-	218	0	0,0
Clodinafop	-	-	-	-	-	-	-	-	-	124	0	0,0
Desethylatrazin	-	-	-	275	2	0,7	232	2	0,9	218	11	5,0
Desethylterbuthylazin	314	1	0,3	265	1	0,4	-	-	-	218	0	0,0
Desisopropylatrazin	-	-	-	238	1	0,4	286	1	0,3	218	0	0,0
Dichlorprop	-	-	-	108	1	0,9	177	1	0,6	100	0	0,0
Diflufenican	-	-	-	-	-	-	-	-	-	124	0	0,0
Dimefuron	-	-	-	264	2	0,8	286	1	0,3	218	0	0,0
Diuron	326	68	20,9	275	50	18,2	302	78	25,8	218	24	11,0
Fenoxaprop	-	-	-	-	-	-	-	-	-	124	0	0,0
Flufenacet	-	-	-	-	-	-	-	-	-	194	1	0,5
Flurtamone	-	-	-	-	-	-	-	-	-	194	0	0,0
gamma-HCH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	52	0	0,0
Isoproturon	326	18	5,5	275	32	11,6	302	18	6,0	218	22	10,1
Mecoprop	136	13	9,6	-	-	-	177	9	5,1	100	2	2,0
Metamitron	-	-	-	-	-	-	-	-	-	218	0	0,0
Metazachlor	-	-	-	-	-	-	-	-	-	218	0	0,0
Methabenzthiazuron	-	-	-	-	-	-	-	-	-	218	0	0,0
Metolachlor	-	-	-	-	-	-	-	-	-	218	0	0,0
Pendimethalin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	124	1	0,8
Propazin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	94	0	0,0
Simazin	325	4	1,2	275	5	1,8	286	1	0,3	218	0	0,0
Terbuthylazin	274	23	8,4	275	10	3,6	302	3	1,0	218	3	1,4

Tabelle B10: Maximalkonzentrationen von PSM-Wirkstoffen in der Stever und dem Stevereinzugsgebiet

	Maximalkonzentrationen [$\mu\text{g/L}$]										
	2001 [A]		2002 [B]		2003 [C]		2004 [D]			2005 [E]	
	Stever	Einzugs- gebiet ¹⁾	Stever	Einzugs- gebiet ¹⁾	Stever	Einzugs- gebiet ¹⁾	Stever (MP) ⁴⁾	Stever (SP) ⁴⁾	Einzugs- gebiet ¹⁾	Stever MP ⁴⁾	Einzugs- gebiet ¹⁾
2,4-D			0,05				0,05	0,03	0,03	0,06	
Atrazin			0,07		0,18	0,46	0,05	0,03	0,06	0,18	<0,03
Bentazon	0,25		0,20		0,25		0,14	0,46	0,58	0,12	0,27
Bromacil									0,10		
Bromoxynil							<0,03	0,74		0,06	0,06
Carbetamid			0,05		0,03		0,09	<0,03	1,30		
Chlortoluron	(pos.)	0,27	0,08	0,18	0,04	0,12	<0,03	<0,03	0,45		0,53
Clodinafop ²⁾			<0,05								
Clopyralid							<0,03	0,04		<0,03	0,04
Dichlorprop (2,4-DP)			0,06		0,08		0,03	0,60	0,05		0,07
Diflufenican						0,50			0,99		
Dimefuron							0,04	<0,03	0,34		
Dimethenamid			0,21		0,13	0,21	0,84	0,53	1,50	0,76	4,20
Diuron	~0,4		0,33	1,10	0,25	2,51	0,09	0,15	1,60	0,14	0,59
Fenoxaprop ³⁾									0,66		
Flufenacet	(pos.)	0,13	0,40	1,50	0,20	0,22	0,23	0,14	0,37	0,10	0,46
Fluroxypyr			0,08		0,03		0,04	0,06	0,10	0,05	0,11
Flurtamone						0,28			0,43		
Glyphosat	(pos.)		0,04		0,31			0,27			
Hexazinon									0,03		
Isoproturon	2,6	2,73	0,86	0,69	4,63	13,15	0,20	0,05	0,35	0,06	0,14
MCPA			0,08		0,22		0,03	0,18	0,06	0,17	0,22
Mecoprop			0,12		0,09		0,05	0,08	0,13	0,13	0,09
Metamitron									0,75		
Metazachlor			0,18	0,28			0,17	0,30	0,39		
Metha- benzthiazuron									0,03		
Metolachlor	1,02	0,57	<0,05	0,15			0,31	0,22	0,47	0,09	0,51
Pendimethalin			0,06	0,66	1,12	5,98	<0,05	0,07	0,63		
Quinmerac			0,52		0,06		0,49	0,11	0,21	0,29	0,24
Simazin						1,70					
Sulcotrion										0,64	0,22
Terbutryn									0,04		
Terbutylazin	>1,2	1,6	0,08		0,03	0,36	0,28	0,25	0,83	<0,03	
Triclopyr											0,03

[A] [Kooperation Landwirtschaft und Wasserwirtschaft im Einzugsgebiet der Stevertalsperre 2001],

[B] [Kooperation Landwirtschaft und Wasserwirtschaft im Einzugsgebiet der Stevertalsperre 2003],

[C] [Kooperation Landwirtschaft und Wasserwirtschaft im Einzugsgebiet der Stevertalsperre 2004],

[D] [Kooperation Landwirtschaft und Wasserwirtschaft im Einzugsgebiet der Stevertalsperre 2005],

[E] [Kooperation Landwirtschaft und Wasserwirtschaft im Einzugsgebiet der Stevertalsperre 2006]

1) Verschiedene PN-Stellen 2) Clodinafop-propargyl 3) Fenoxaprop-ethyl 4) MP: Misch-, ST: Stichprobe

Tabelle B11: Übersicht über die Überschreitung der LAWA-Zielvorgabe „Schutzgut Trinkwasserversorgung“ für Pflanzenschutzmittel in Oberflächengewässern Deutschlands: Überschreitungshäufigkeit im Zeitraum 2002-2004 [BMU (Bundesministerium für Umwelt & UBA (Umweltbundesamt) 2006]

Wirkstoff/Metabolit	Zulassungsstatus	Überschreitungshäufigkeit [% der Messstellen]
Isoproturon	zugelassen	> 25
Dichlorprop (2,4-DP)	zugelassen	> 10 bis 25
Diuron	zugelassen	> 10 bis 25
MCPA	zugelassen	> 10 bis 25
Mecoprop (MCP)	zugelassen	> 10 bis 25
2,4,5-T	nicht zugelassen	bis 10
2,4-D	zugelassen	bis 10
alpha-HCH	nicht zugelassen	bis 10
Ametryn	nicht zugelassen	bis 10
Atrazin	nicht zugelassen	bis 10
Bentazon	zugelassen	bis 10
beta-HCH	nicht zugelassen	bis 10
Bromacil	nicht zugelassen	bis 10
Chloridazon (Pyrazon)	zugelassen	bis 10
Chlortoluron	nicht zugelassen	bis 10
Metazachlor	zugelassen	bis 10
Methabenzthiazuron	nicht zugelassen	bis 10
Metolachlor	zugelassen	bis 10
Omethoat	nicht zugelassen	bis 10
Parathion-ethyl	nicht zugelassen	bis 10
Propazin	nicht zugelassen	bis 10
Simazin	nicht zugelassen	bis 10
Terbutylazin	zugelassen	bis 10
(Tributylzinn-Kation (TBT))	(Biozid)	(bis 10)

Tabelle B12: Positivbefunde von PSM in Trinkwasserproben (Anzahl Befunde, bzw. Beschreibungen, soweit nach Landesgesundheitsbehörden verfügbar; s. Text)

Parameter	Ba.-Württ.	Bayern	Sachsen	Sa.-Anhalt	S-H (Kiel)	HH ¹⁾
2,6-Dichlorbenzamid	79	48				
3,4-Dichloranilin					1	
4-CPA	2					
Aldrin	1					
Ametryn			292		3	
Amidosulfuron	4					
Atrazin	205	max. 0,39 µg/l	294	6	3	
Bentazon	47	1 x > 0,1 µg/L				
Bromacil	7				3	
Bromoxynil	1					
Carbofuran	1	1 x > 0,1 µg/L				
Chloridazon	16					
Chlortoluron	1	1 x > 0,1 µg/L			3	
Desethylatrazin	441	oft > 0,1;max.0,44 µg/l	294	3	3	
Desethylterbuthylazin	15	nachgewiesen			3	
Desisopropylatrazin	8	nachgewiesen	279	5	3	
Desmetryn			1	2		
Dichlobenil	2					
Diflufenican		1				
Dimefuron	1					
Dimethachlor	1					
Diniconazol	1					
Dinoterb	6					
Diuron	11				3	
DNOC	3					
Ethidimuron					3	
Fenpropimorph	11					
Florasulam	1					
Fluazifop	2					
Haloxifop	1					
Hexazinon	9					
Iodosulfuron-Methylester	1					
loxynil	1					
Isoproturon	18	nachgewiesen				
Linuron		1				
MCPP (Mecoprop)	1				3	
Metamitron	1					
Metazachlor	5					
Methabenzthiazuron	1					
Metribuzin	1		1			
Metsulfuron-methyl	2					
Nicosulfuron	1					
Prochloraz	8					
Prometryn	1		11	2	3	
Propazin	11	1	293	1	3	
Propoxycarbazon	4					
Sebuthylazin	1				3	
Simazin	51	nachgewiesen	298	3	3	
Terbutryn	3		1			
Terbuthylazin	7	nachgewiesen	294	2	3	
Thiazafluron					3	

1) "alle im Trinkwasser gemessenen Pestizide < BG, keine Grenzwertüberschreitungen festgestellt"[Janßen 2006]

Tabelle B13: Identität und Stoffkenngrößen der im Rahmen der DVGW-Umfrage häufig genannten Pflanzenschutzmittelwirkstoffe mit Positivbefunden in Grund- und Oberflächengewässern [Perkow & Ploss 2006]

Rang	Wirkstoff	CAS-Nr.	Stoffgruppe	Chem. Bezeichnung (IUPAC)	Summenformel	Molare Masse [g/mol]
10	2,4-D	94-75-7	Phenoxycarbon-säure	(2,4-Dichlorphenoxy)essigsäure	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	221
3	Bentazon	25057-89-0	Thiadiazin	3-Isopropyl-(1H)-benzo-2,1,3-thiadiazin-4-on 2,2-dioxid	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₃ S	240,28
11	Bromoxynil	1689-84-5	Aromat. Nitril	3,5-Dibrom-4-hydroxyphenylcyanid	C ₇ H ₃ Br ₂ NO	276,93
15	Chloridazon	1698-60-8	Pyridazin	5-Amino-4-chlor-2-phenylpyridazin-3-on	C ₁₀ H ₈ ClN ₃ O	221,65
16	Clopyralid	1702-17-6	Pyridin(derivat)	3,6-Dichlorpyridin-2-carbonsäure	C ₆ H ₃ Cl ₂ NO ₂	192
9	Dichlorprop-P (2,4-DP)	15165-67-0	Phenoxycarbon-säure	(R)-2-(2,4-Dichlorphenoxy)propionsäure	C ₉ H ₈ Cl ₂ O ₃	235,1
1	Diuron	330-54-1	Harnstoffderivat	3-(3,4-Dichlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	233,1
13	Ethofumesat	26225-79-6	Benzofuran-derivat	(+/-)-2-Ethoxy-2,3-dihydro-3,3-dimethyl-benzofuran-5-yl-methansulfonat	C ₁₃ H ₁₈ O ₅ S	286,3
12	Flufenacet	142459-58-3	Acetamid	4'-Flour-N-isopropyl-2-(5-triflourmethyl-1,3,4-thiadiazol-2-yloxy)-acetanilid	C ₁₄ H ₁₃ F ₄ N ₃ O ₂ S	363,7
9	Glyphosat	1071-83-6	Aminophosphor-säure	N-(Phosphonomethyl)glycin	C ₃ H ₈ NO ₅ P	169,1
2	Isoproturon	34123-59-6	Harnstoffderivat	3-(4-Isopropylphenyl)-1,1-dimethylharnstoff	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O	206,32
6	MCPA	94-74-6	Phenoxycarbon-säure	(4-Chlor-2-methylphenoxy)essigsäure	C ₉ H ₉ ClO ₃	200,6
4	Mecoprop-P (MCP)	7085-19-0	Phenoxycarbon-säure	(RS)-2-(4-Chlor-o-tolyloxy)propionsäure	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₃	214,65
10	Metaxyl-M	57837-19-1	Aminosäure-derivat	Methyl-N-(2-methoxyacetyl)-N-(2,6-xyl)-DL-alaninat	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄	279,34
7	Metazachlor	67129-08-2	Acetanilid	2-Chlor-N-(pyeazol-1-ylmethyl)acet-2',6'-xylidid	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O	277,76
14	Metribuzin	21087-64-9	Triazin(derivat)	4-Amino-6-tert-butyl-4,5-dihydro-3methylthio-1,2,4-triazin-5-on	C ₈ H ₁₄ N ₄ OS	214,3
8	S-Metolachlor	51218-45-2	Acetanilid	2-Chlor-6'-ethyl-N-(2-methoxy-1-methylethyl)acet-o-toluidid	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	283,8
5	Terbutylazin	5915-41-3	Triazin(derivat)	4-tert-Butylamino-2-chlor-6-ethyl-amino-1,3,5-triazin	C ₆ H ₁₆ ClN ₅	229,72

Tabelle B14: Stoffkenngrößen zur Mobilität der im Rahmen der DVGW-Umfrage häufig genannten Pflanzenschutzmittelwirkstoffe mit Positivbefunden in Grund- und Oberflächengewässern (Quellen soweit nicht anders vermerkt: Beurteilungsberichte aus dem EU-Zulassungsverfahren („review report“, „scientific report“ der EFSA oder „draft assessment report (DAR)“)

Rang	Wirkstoff	Löslichkeit in Wasser [g/L]	Dampfdruck [μ PA] [Perkow & Ploss 2006]	Säurekonstante pKa
1	Diuron	0,04 (35°C; 99,8%)	1,15 (99,9 %) [EFSA 2005a]	-
2	Isoproturon	0,07 (nicht pH abhängig)	3,3	dissoziiert nicht in Wasser
3	Bentazon	0,57 (pH 7; 20°C); 0,49 (pH 3; 20° C)	0,17	3,28 (24° C)
4	Mecoprop-P (MCP)	> 250 (pH 7); 6,6 (pH 4)	310	3,11
5	Terbuthylazin	0,01 (20°C) [Perkow & Ploss 2006]	150	
6	MCPA	26,22 (25°C; pH 5); 293,9 (25°C; pH 7)	770	3,73 (20°C)
7	Metazachlor	0,43 (20°C) [Perkow & Ploss 2006]	13	
8	S-Metolachlor	0,48 (25°C; pH 7,3)	1700	-
9	Dichlorprop-P (2,4-DP)	> 250 (pH 7; 20°C); 6,31 (pH 4; 20° C)	62	3,67 (20°C)
9	Glyphosat	10,5 (pH 2; 20°C)	0,13	2,34 - 5,73 (20°C); 10,2 (25°C)
10	2,4-D	23,18 (pH 7; 25°C); 29,934 (pH 5; 25° C)	0,2	1,71 (Ionenstärke 0,01)
10	Metaxyl-M	26 (25°C)	290	-
11	Bromoxynil	0,54 (pH 5); > 3,1 (pH 9)	< 1000	3,86
12	Flufenacet	0,06 (pH 4, pH 7; 20°C)	0,9	-
13	Ethofumesat	0,04 (pH 3-11; 20°C); 0,05 (pH 7,7; 25°C)	650	dissoziiert nicht in Wasser
14	Metribuzin	1,05 (20°C; pH 4-9; ungepuffert)	58	-
15	Chloridazon	0,42 (pH 7); 0,41 (pH 4)	< 10	dissoziiert nicht in Wasser
16	Clopyralid	143 (pH 7; 20°C); 118 (pH 5; 20° C)	1330	2,01 (25° C)

Tabelle B15: Stoffkenngrößen zur Sorption der im Rahmen der DVGW-Umfrage häufig genannten Pflanzenschutzmittelwirkstoffe mit Positivbefunden in Grund- und Oberflächengewässern (Quellen soweit nicht anders vermerkt: Beurteilungsberichte aus dem EU-Zulassungsverfahren („review report“, „scientific report“ der EFSA oder „draft assessment report (DAR)“)

Rang	Wirkstoff	Verteilungskoeffizient Oktanol/Wasser (log Ko/w)	K _D (soweit nicht anders vermerkt)	KOC Spanne (Durchschnitt)
1	Diuron	2,87 (25°C; aqua dest.)	7,9 – 28 (K _F ; Adsorption); 3,9 – 16 (K _F ; Desorption)	468 – 1666 (Adsorption) 230 – 769 (Desorption)
2	Isoproturon	2,5 (25°C; nicht pH abhängig)	0,26 - 27,1(K _F)	36 – 241 (122)
3	Bentazon	- 0,46 (pH 7; 22° C); 0,77 (pH 5; 22° C)	k. A.	13-176 (Ton, pH 7,7-4,3; C _{org} 2,9-1,7), 13-78 (sandiger Lehm pH 6,1-5,5; C _{org} 2,7-0,6) 47 (Sand, pH 6,8; C _{org} 0,5)
4	Mecoprop-P (MCP)	0,64 (pH 7); 156 (pH 4)	0,2 - 0,7	20 – 43
5	Terbuthylazin	3,21 [Perkow & Ploss 2006]	k. A.	278 [LUA NRW (Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen) 1999]
6	MCPA	0,28 - 0,59 (pH 5); -0,81 - -0,71 (pH 7)	0,05 - 1,99	10 – 157 (74)
7	Metazachlor	2,13 [Perkow & Ploss 2006]	k. A.	80 [LUA NRW (Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen) 1999]
8	S-Metolachlor	3,05 (pH 7; 25°C)	1,3 - 55,8	110 – 369
9	Dichlorprop-P (2,4-DP)	-0,562 (pH 7; 20°C); 1,029 (pH 5; 20° C)	0,105 - 6,52 (Adsorption) 0,285 - 33,2 (Desorption)	12,9-83,7 (44) ([L/kg], Sorption) 21,9-474 ([L/kg], Desorption)
9	Glyphosat	- 3,2 (25°C; pH 5-9)	34 - 900	884 – 60000
10	2,4-D	- 0,83 (pH 7; 25° C); 0,18 (pH 5; 25° C)	k. A.	2-212 (56) (bei pH 4-6 höheres Adsorptionsvermögen als bei höheren pH-Werten)
10	Metalaxyl-M	1,71 (25°C; pH 7,6)	1,8 -18,4	20 – 1299
11	Bromoxynil	1,04 (pH 7)	k. A.	108-239 (pH 5,3 -7,4; C _{org} 0,7 – 5,25 %)
12	Flufenacet	3,2		113 – 696 (202)
13	Ethofumesat	2,7 (pH 6,4; 20°/25°C)	0,73 - 6,2 (2,7)	97 – 245 (147)
14	Metribuzin	1,6 (20°C; pH 4 -9; ungepuffert)	0,018 - 1,9 (K _F)	3,14 - 81,5 (37,9)
15	Chloridazon	1,2 (25° C)	0,2 - 3,6 (K _F , sandiger Lehm - Ton)	89-340 (199) (sandiger Lehm - Ton)
16	Clopyralid	-2,63 (pH 7; 20°C); -1,81 (pH 5; 20° C)	K _D : 0,032 - 0,151 (0,071)	3,43-7,34 (5,15)

Tabelle B16: Stoffkenngrößen zum Abbauverhalten der im Rahmen der DVGW-Umfrage häufig genannten Pflanzenschutzmittelwirkstoffe mit Positivbefunden in Grund- und Oberflächengewässern (Quellen soweit nicht anders vermerkt: Beurteilungsberichte aus dem EU-Zulassungsverfahren („review report“, „scientific report“ der EFSA oder „draft assessment report (DAR)“)

Rang	Wirkstoff	DT50 (Boden) [d] Spannen, bzw. (Durchschnitt)	DT50 (Wasser) [d]	Mineralisationsrate [%] (nach Tagen)
1	Diuron	30-231 (89) (non-pre-adapted) 14-37 (pre-adapted)	Hydrolyse: 313 (pH 5); stabil (pH 7+ 9); Photolyse: 43 Biologisch: 4,2 - 8,8 d	0,14 - 31,8 (100 d; 20°C)
2	Isoproturon	12 -33	Hydrolyse: 1210 - 1560 (pH 5 - pH 7); Photolyse: 4,5 - 88 Biologisch: 20 – 223	10 – 22 (AR, „ring label“)
3	Bentazon	4-21 (14) (Deutschland)	Hydrolyse: stabil Photolyse: 122 h (pH5); 93/63 h (pH7); Biologisch: 161	6-9 (90 d)
4	Mecoprop-P (MCP)	6,3 - 7,2 (Labor, 20°C; aerob; modelliert)	Hydrolyse: kein Abbau über 8 d Photolyse: 44 (pH 7) Biologisch: 24 – 49	52 (91 d)
5	Terbutylazin	11 - 36 [Fischer 2005]	k. A.	0,004 (7 d), 1,5 (40 d) 0,9-1,2 (45 d) [Stieber et al. 2007]
6	MCPA	7-41 (Labor, 20°C; aerob)	Hydrolyse: stabil bis 30 d (pH5, 7, 9); Photolyse: 25,4 (pH 5) Biologisch: 13,5	54 (91 d)
7	Metazachlor	6 [LUA NRW (Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen) 1999]	k. A.	k. A.
8	S-Metolachlor	11 – 31	Hydrolyse: kein Abbau in 30 d Photolyse: keine Biologisch: 6 -12	15,3% (ca. 90d)
9	Dichlorprop-P (2,4-DP)	7,4 - 16,5 (Labor, aerob, 20°C) 37,4 (10°C) 14,7 (Modell)	Hydrolyse: stabil bei pH 5, 7, 9; Photolyse: 4 Biologisch: 20-21	43,4 (90 d; 25 °C)
9	Glyphosat	5 -12 (Deutschland)	Hydrolyse: stabil; Photolyse: 33 - 69 (pH 5 - pH 7) Biologisch: 1 – 4	max. 80,1% (150 d)
10	2,4-D	(9,9) (Schweden)	Hydrolyse: stabil Photolyse: 13 (14,8°C)	36 (114 d; aerob)
10	Metalaxyl-M	19,5 - 89,6 (Deutschland)	Hydrolyse und Photolyse: keine Biologisch:47,5	22 – 33 (84 d)
11	Bromoxynil	1 – 8	Hydrolyse:11,7 (pH5); 5,3 (pH7) Photolyse: < 10 h Biologisch: 9,6 -16	k. A. für Bromoxynil
12	Flufenacet	13 - 54	Hydrolyse: > 1 Jahr; Photolyse: > 1 Jahr; Biologisch: 46,3 - 61,7 [fluorophenyl- ¹⁴ C]	10,2 - 20,8 [fluorophenyl-UL- ¹⁴ C] 31,9 % [thiadiazole-2- ¹⁴ C] (90 d)
13	Ethofumesat	15-250 (65) (Deutschland)	Hydrolyse: zu vernachlässigen; Photolyse: 37 - 62 (Sommer, 40 - 60°N) Biologisch: 7 - 50	6 -13 (100 d)
14	Metribuzin	5,3 - 17,7 (Labor, 20°C, aerob)	Hydrolyse: kein Abbau in 34 d, Photolyse: 0,63 h Biologisch: 31,1 - 52,6	15 - 38,9 (126 d)
15	Chloridazon	3 -79 (26)	Hydrolyse: stabil (pH 5, 7, 9; 25°C, 30d) Photolyse: 75,6 (Mrz.) - 21,6 (Jun.) Biologisch: 57,6 - 104,5	sandiger Lehm: 5,6 (120 d), 18,6 (373 d); sandig toniger Lehm: 2,2 (124 d); 3,9 (367 d)
16	Clopyralid	2 – 24 (11)	Hydrolyse: > 1 Jahr; Photolyse: ca. 271 (37,45°N); Biologisch: 143 - 182 (163)	47,5 – 65,5 (CO ₂ ; AR 92 d) 72,9 - 83,3 (AR, 92 d; 20°C; 2,6-pyridinyl-C label)