## 4.6 Pflanzenschutzmittelwirkstoffe

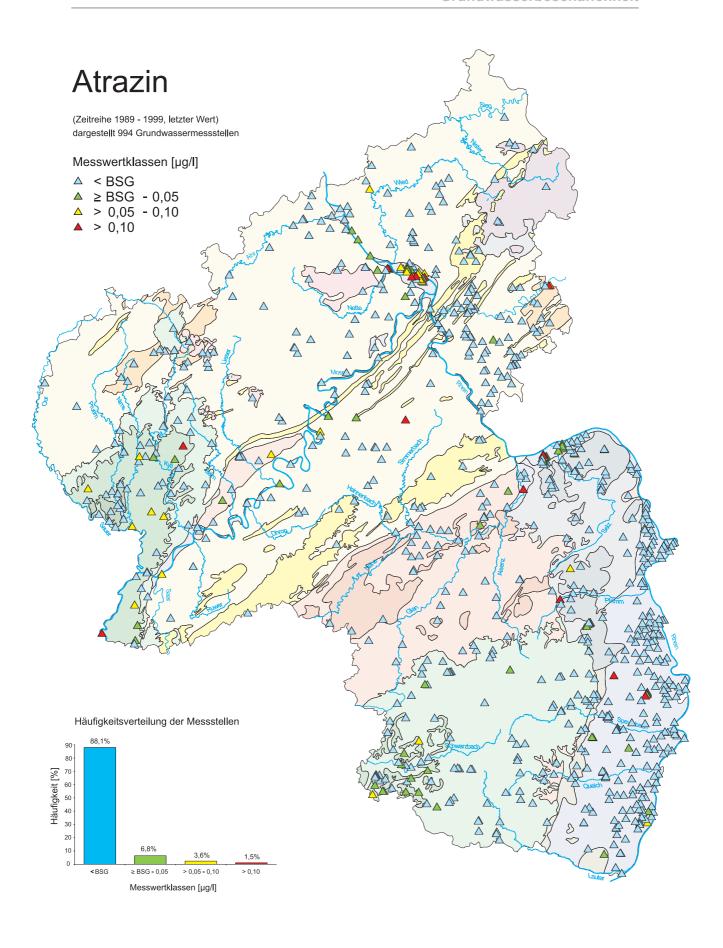
Bei dem Pflanzenschutzmittelwirkstoff (PSM) **Atrazin** handelt es sich um ein zur Gruppe der Triazine gehörendes Herbizid, dessen Anwendung in Deutschland seit 1991 untersagt ist. Dennoch gehört Atrazin nach wie vor zu den am häufigsten im Grundwasser nachweisbaren PSM-Wirkstoffen, jedoch inzwischen allgemein mit fallender Tendenz. Es kommt aber bei den Untersuchungen an Grundwassermessstellen vereinzelt auch immer noch zu Erstnachweisen, vermutlich verursacht durch den Aufbrauch von Restbeständen oder von Importware.

Zur Interpretation und Klassifizierung der Messwerte wird meist der entsprechende Grenzwert der Trinkwasserverordnung herangezogen. Dieser beträgt für den einzelnen Wirkstoff 0,1  $\mu$ g/l bzw. für die Summe aller nachgewiesenen Wirkstoffe 0,5  $\mu$ g/l. Es handelt sich um reine Vorsorgewerte, welche nicht toxikologisch begründet sind. Bei weitem nicht für alle Wirkstoffe und bekannten Metabolite liegen analytische Nachweismethoden vor.

Bei 12 % aller im Zeitraum 1995 bis 1999 untersuchten Grundwassermessstellen ist Atrazin nachweisbar. Die Verfahrensbestimmungsgrenzen betragen dabei maximal 0,06  $\mu$ g/l, meist jedoch 0,02  $\mu$ g/l oder weniger. Bei nur 1,5 % der untersuchten Messstellen werden 0,1  $\mu$ g/l überschritten.

Einen Schwerpunkt der Atrazinnachweise stellt die Grundwasserlandschaft **Muschelkalk** und Keuper im Bereich der Hochflächen des Pfälzer Westrichs sowie des Saargaus dar. Als Risikopotential ist hier der relativ hohe Anteil des Maisanbaues an der landwirtschaftlichen Bodennutzung zu nennen, der einen verstärkten Einsatz dieses Wirkstoffes verursacht haben dürfte sowie aber auch möglicherweise die Nähe zu Ländern, in denen es kein Atrazinverbot gibt.

Auch in der Grundwasserlandschaft **Quartäre Sedimente** sind verstärkt Atrazinnachweise festzustellen und zwar ausschließlich bei oxidierendem Grundwassermilieu. Dies gilt für den Bereich der Rheinniederung zwischen Mainz und Bingen sowie für das Neuwieder Becken. Die Nachweise sind zum einen als Folge ehemals erhöhter Belastungen des Rheins (Uferfiltrat), aber auch als Folge der intensiven landwirtschaftlichen Bodennutzung anzusprechen. Bei reduzierendem Milieu liegen Atrazinnachweise im ufernahen Grundwasser nicht vor, möglicherweise als Folge von Adsorption an organische Bestandteile im Aquifer.



**Desethylatrazin** ist der bekannteste Metabolit (Abbauprodukt) des Atrazins. Seine räumliche Verteilung im oberflächennahen Grundwasser von Rheinland-Pfalz entspricht der des Atrazins, wobei die Anzahl der Nachweise an den im Zeitraum 1995 bis 1999 untersuchten Messstellen mit 15,4 % gegenüber 11,9 % bei Atrazin deutlich höher liegt. Auch Messwerte über 0,1 μg/l kommen an den untersuchten Messstellen bei Desethylatrazin mit 2,1 % gegenüber 1,5 % bei Atrazin erkennbar häufiger vor. Atrazin und Desethylatrazin treten fast ausschließlich miteinander vergesellschaftet auf, wobei die Desethylatrazin-Werte jedoch oftmals höher liegen als die des Atrazins. Wirkstoff wie Metabolit zeigen meist eine fallende Tendenz (Abb. 22).

Räumliche Schwerpunkte der Nachweise sind wie beim Atrazin die Grundwasserlandschaften **Muschelkalk und Keuper** sowie **Quartäre Sedimente**, im letzteren Falle ausschließlich bei oxidierendem Grundwassermilieu. Wirkstoff wie auch Metabolit zeigen in Anbetracht des seit 1991 geltenden Anwendungsverbotes durch die häufigen Nachweise ihre hohe Persistenz, nachdem sie ins Grundwasser gelangt sind.

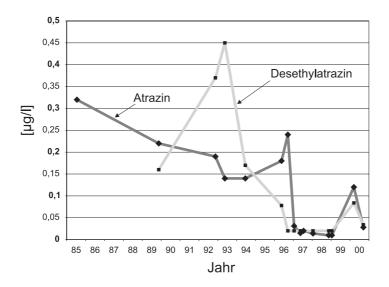
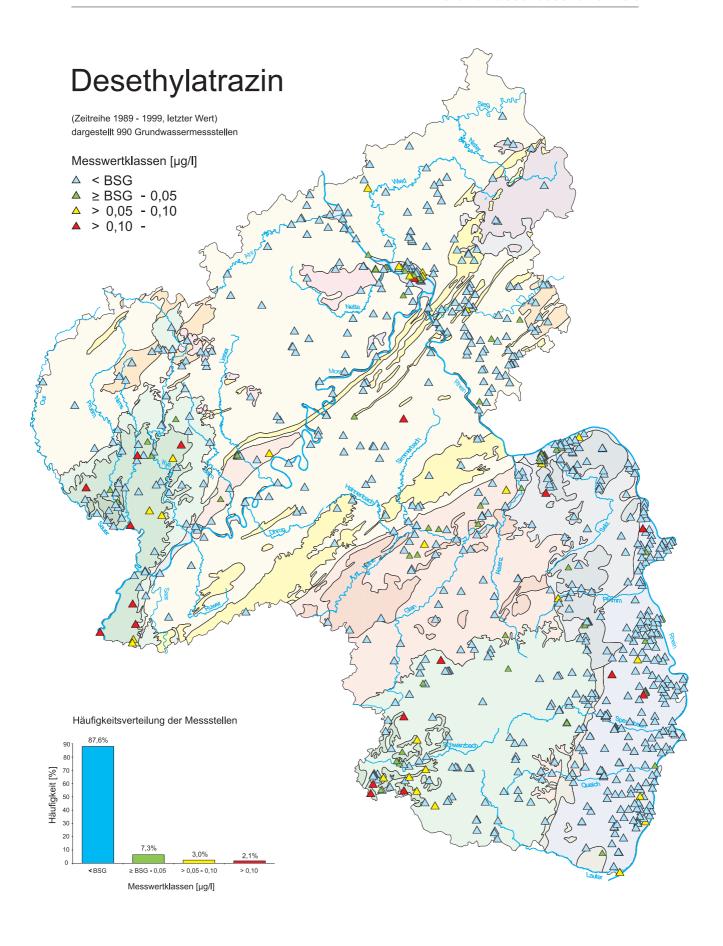


Abb. 22: Atrazin und Desethylatrazin an der Messstelle 1452, Böhl-Iggelheim



**Bentazon** ist ein Pflanzenschutzmittelwirkstoff aus der Gruppe der Phenoxycarbonsäure-Derivate bzw. der Thiadiazine. Es handelt sich um ein Herbizid, das insbesondere im Getreide-, Mais und Kartoffelanbau eingesetzt wird, oft auch als Kombinationspräparat in Verbindung mit Dichlorprop und auch Isoproturon.

Während Bentazon bundesweit nicht zu den im Grundwasser am häufigsten auftretenden PSM-Wirkstoffen zählt, besitzt es in Rheinland-Pfalz eine besondere Bedeutung. Der überwiegende Anteil der Bentazonnachweise ist im Uferfiltrat des Rheins unterhalb Ludwigshafen festzustellen. Die ehemals erhöhten Belastungen des Rheins aus der Einleitung industrieller Produktionsabwässer lassen sich heute noch im ufernahen Grundwasser nachweisen. Der Rhein selbst weist als Folge verschärfter Einleiterbestimmungen seit etwa 10 Jahren keine nennenswerten Belastungen mehr für diesen Wirkstoff auf. Damit zeigt sich aber auch die hohe Persistenz dieses Wirkstoffes, nachdem er ins Grundwasser gelangt ist.

Die Belastungen des rheinnahen Grundwassers mit Bentazon sind rückläufig, befinden sich aber nach wie vor auf recht hohem Niveau (Abb. 23). Auch aktuell lassen sich im Uferfiltrat

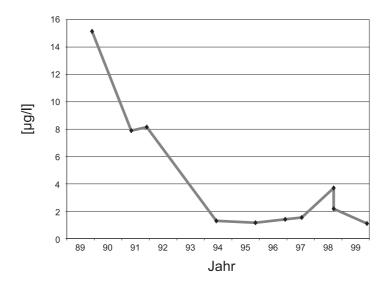
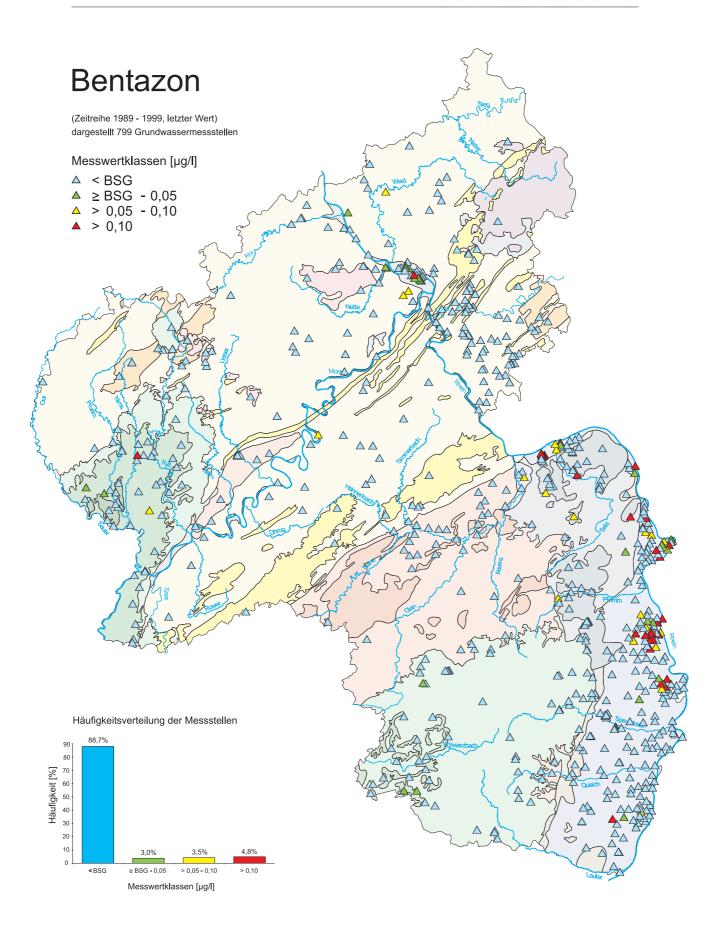


Abb. 23: Bentazon an Messstelle 1368, Bobenheim-Roxheim

noch Bentazonwerte bis zu 4 µg/l messen. Im Raum Frankenthal reicht dabei der Uferfiltrateinfluss bis etwa 5 km ins Landesinnere, letztlich resultierend aus den Entnahmen im tieferen Grundwasserbereich. Durch die lokale Zusickerung aus dem oberflächennahen Bereich kommt es hier an einzelnen Tiefmessstellen ebenfalls zu Bentazonnachweisen.

Auch in der Spitze des Eicher Rheinbogens, im Raum Mainz – Bingen sowie im Neuwieder Becken sind uferfiltratbedingt höhere Bentazonwerte anzutreffen.



Eine lokale Besonderheit stellen die verbreiteten Bentazonnachweise von bis zu  $0.7 \,\mu g/l$  des oberflächennahen Grundwassers im Abstrombereich einer landwirtschaftlichen Versuchsanstalt südlich Ludwigshafen dar.

Anwendungsbezogene Bentazonnachweise im oberflächennahen Grundwasser sind jeweils punktuell, ohne räumliche Ausdehnung, festzustellen. Sie konzentrieren sich auf das Rheinhessische Tafel- und Hügelland, die Hochflächen des Pfälzer Westrich sowie das Bitburger Land. Dabei werden mit maximal 0,3 µg/l jedoch nicht die Konzentrationen wie im Uferfiltrat des Rheins gemessen.

Von den im Zeitraum 1995 bis 1999 auf Bentazon untersuchten 799 Grundwassermessstellen ist nur bei 90 Messstellen (11 %) Bentazon nachzuweisen. Werte größer 0,1  $\mu$ g/l sind bei 38 (5 %) der untersuchten Messstellen festzustellen. Differenziert man nach eindeutig anwendungsbezogenen Nachweisen, so sind lediglich 23 Messstellen (3 %) betroffen, davon 4 (0,5 %) mit Werten größer 0,1  $\mu$ g/l.

Weitere Pflanzenschutzmittelwirkstoffe (PSM), die lediglich vereinzelt im Grundwasser nachzuweisen sind, werden kartografisch nicht dargestellt, da sie keinen regionalen Bezug erkennen lassen. Von den etwa 100 verschiedenen Wirkstoffen, die in Rheinland-Pfalz im Grundwasser bislang analysiert wurden, lassen sich nur 18 Wirkstoffe in unterschiedlicher Häufigkeit auch tatsächlich nachweisen (Tab. 4). Neben Atrazin, Desethylatrazin und Bentazon, welche kartografisch dargestellt wurden, besitzen lediglich folgende Wirkstoffe eine gewisse Bedeutung:

Tab. 4: Nachgewiesene PSM-Wirkstoffe an Grundwassermessstellen; (Zeitraum 1995 bis 1999, jeweils letzter Messwert)

Wirkstoff- name	Anzahl der betroffenen Messstellen				
	insgesamt untersucht	< BSG	> BSG - >= 0,05 µg/l	> 0,05 µg/l <b>-</b> >= 0,1 µg/l	> 0,1 µg/l
Atrazin	538	454	53	25	6
-desethyl	538	466	38	21	13
-desisopropyl	508	499	8	0	1
Bentazon	420	371	12	14	23
Bromacil	310	300	0	2	8
2,4 <b>-</b> D	367	365	1	1	0
Dichlorprop	442	437	2	2	1
Dikegulac	173	157	2	5	9
Diuron	402	390	10	1	1
Hexazinon	333	326	1	3	3
Isoproturon	384	368	11	4	1
MCPA	396	393	2	1	0
Mecoprop	449	430	10	3	6
Metolachlor	510	508	0	1	1
Picloram	146	145	0	0	1
Simazin	540	497	32	7	4
Terbuthylazin	500	495	4	1	0
-desethyl	388	386	1	0	1

**Simazin** tritt häufig vergesellschaftet mit Atrazin, jedoch in wesentlich geringerer Häufigkeit auf. Die meisten Nachweise finden sich im Raum Mainz – Bingen sowie im Neuwieder Becken. Neben Uferfiltrateinflüssen sind auch anwendungsbezogene Nachweise anzunehmen.

**Bromacil** und **Hexazinon** konnten bei Schwerpunktuntersuchungen vermehrt im Grundwasser von Messstellen nachgewiesen werden, welche sich im Abstrombereich von Gleisanlagen befinden.

**Dikegulac** findet sich ausschließlich im Uferfiltrat des Rheins als Folge der Einleitung industrieller Produktionsabwässer. Anwendungsbezogene Befunde liegen nicht vor.

**Mecoprop**, **Dichlorprop** sowie **Metolachlor** finden sich ebenfalls im Uferfiltrat des Rheins unterhalb Ludwigshafen. Auch diese Befunde sind als produktionsbedingte Altlasten anzusprechen.

**Diuron** und **Isoproturon** finden sich lediglich in flachgründigen Quellen unterhalb landwirtschaftlich genutzter Gebiete sowie in einigen Grundwasserbeobachtungsrohren an Rhein und Mosel.