



GRUNDWASSER- MONITORING 2011/12

**auf Pflanzenschutzmittel-
wirkstoffe, relevante und
„nicht relevante“ Metaboliten,
Arzneimittelrückstände sowie
perfluorierte Tenside**

GRUNDWASSER- MONITORING 2011/12

**auf Pflanzenschutzmittelwirkstoffe,
relevante und „nicht relevante“ Metaboliten,
Arzneimittelrückstände sowie perfluorierte Tenside**

Bearbeitung:

Wolfgang Plaul
(Telefon 06131 6033-1726,
Wolfgang.Plaul@luwg.rlp.de)

Mainz, August 2013

IMPRESSUM

Herausgeber: Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft
und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz
Kaiser-Friedrich-Straße 7
55116 Mainz

© 2013

Nachdruck und Wiedergabe nur mit Genehmigung des Herausgebers

INHALTSVERZEICHNIS

| | |
|--|-----------|
| Zusammenfassung | 7 |
| Hintergrundinformationen | 8 |
| Das Messnetz und die Analytik | 10 |
| Untersuchungsergebnisse – Pflanzenschutzmittel | 12 |
| Untersuchungsergebnisse – „nicht relevante Metaboliten“ | 19 |
| Gesamtschau der PSM– und nrM-Befunde | 23 |
| Untersuchungsergebnisse Arzneimittelwirkstoffe | 25 |
| Untersuchungsergebnisse perfluorierte Tenside | 27 |
| Literatur: | 28 |
| Anhang 1: Nicht nachweisbare Substanzen | 30 |
| Auflistung der untersuchten PSM, für die im „Grundwassermonitoring 2011/12“ keine Messwerte oberhalb der Bestimmungsgrenze (0,02 µg/L) festzustellen waren: | 30 |
| Auflistung der untersuchten „nrM“, für die im „Grundwassermonitoring 2011/12“ keine Messwerte oberhalb der Bestimmungsgrenze (0,05 µg/L) festzustellen waren: | 31 |
| Auflistung der untersuchten Arzneimittel, für die im „Grundwassermonitoring 2011/12“ keine Messwerte oberhalb der Bestimmungsgrenze (0,05 µg/L) festzustellen waren: | 31 |
| Anhang 2: Messstellenübersicht des Grundwassermonitoring 2011/12 | 32 |



ZUSAMMENFASSUNG

In Umsetzung der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) [1] wurden für die chemische Zustandsbewertung des Grundwassers in Rheinland-Pfalz (RP) in den Jahren 2011 und 2012 insgesamt 120 ausgewählte WRRL-Messstellen, die das oberflächennahe Grundwasser unter landwirtschaftlicher Nutzfläche erfassen, beprobt und auf 187 verschiedene Pflanzenschutzmittelwirkstoffe sowie deren Hauptabbauprodukte (PSM) untersucht. Insgesamt neun PSM überstiegen an 16 der untersuchten Messstellen (13 %) die EU-Qualitätsnorm (QN) für Grundwasser von 0,1 µg/L [2]. Betroffen war insbesondere die Flächennutzungsart „Ackerland“. Auffallendster Wirkstoff war Bentazon, bei dem die QN-Überschreitungen an insgesamt sieben Messstellen auftraten.

Bei 18 untersuchten „nicht relevanten Metaboliten“ (nrM) waren an jeder vierten Messstelle Konzentrationen über dem stoffspezifisch festgelegten gesundheitlichen Orientierungswert für Trinkwasser (GOW) nachzuweisen. Betroffen war insbesondere die Flächennutzungsart „Sonder-/Dauerkultur“. Nationale nrM-Schwellenwerte liegen für das Grundwasser nicht vor. Auffallendste Substanzen waren Dimethylsulfamid (DMS) und Desphenyl-Chloridazon, bei denen der GOW in 14 bzw. 8 % der Fälle überschritten wurde. Für DMS waren in der Spitze 24,4 µg/L zu messen, für das Chloridazonderivat 16,8 µg/L.

Von insgesamt 13 untersuchten Human- und Tierarzneimittelwirkstoffen waren lediglich drei Substanzen an sechs Messstellen (5 %) nachweisbar, auffallend dabei allein das Antiepileptikum Carbamazepin, das an drei Messstellen in Konzentrationen über 0,1 µg/L festzustellen war. Diclofenac und Clofibrinsäure überschritten nur bei jeweils einer Messstelle 0,1 µg/L.

Perfluorierte Tenside (PFOA, PFOS) konnten nur an drei von 120 Messstellen (2,5 %) in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden. In zwei Fällen wurde der GOW von 0,1 µg/L überschritten.

Vor dem Hintergrund bestehender Regelwerke [1, 2, 3, 4] besitzen die untersuchten organischen Spurenstoffe in RP damit keine Relevanz für die Chemische Zustandsbeschreibung der Grundwasserkörper nach der WRRL, auch wenn aus Sicht des LUWG ein nationaler Schwellenwert für die nrM im Sinne eines vorsorgenden Grundwasserschutzes geboten wäre.

HINTERGRUND- INFORMATIONEN

Für „Wirkstoffe in Pestiziden, einschließlich relevanter Stoffwechselprodukte, Abbau- und Reaktionsprodukte“ gilt im Grundwasser eine europaweite Qualitätsnorm von 0,1 µg/L für den Einzelstoff und 0,5 µg/L für deren Summe [2]. Diese QN entspricht dem Trinkwassergrenzwert [5]. „Relevant“ ist ein Metabolit dann, wenn er hinsichtlich seiner PSM-Wirkung vergleichbare Eigenschaften aufweist wie der Wirkstoff selbst, und/oder ein öko-/toxisches Potenzial besitzt.

Wenn auch in Umsetzung der EU-Wasserrahmenrichtlinie sowohl die Bestandsaufnahme des Chemischen Zustands im Jahr 2004 wie auch deren Revision in 2009 in RP keine flächenhaften Belastungen des Grundwassers mit diesen Stoffen erkennen ließ, so ist dieser Befund dennoch fortlaufend zu kontrollieren. Seit Ende der 80er Jahre des vorigen Jahrhunderts erfolgen in RP systematische PSM-Monitorings [6], wobei die Analytik meist durch Fremdlabore durchgeführt wird. Als belastet erkannte Messstellen werden zwischen diesen „Stichtagsmessungen“ auf die relevanten Wirkstoffe durch das Labor des Landesamtes für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht RP (LUWG) häufiger untersucht um ggf. Trends aufzeigen zu können.

Für so genannte „nicht relevante Metaboliten“ ist die PSM-Qualitätsnorm nicht in Anwendung zu bringen. Auch sind in Umsetzung der WRRL bzw. der Grundwasserrichtlinie auf nationaler Ebene keine Schwellenwerte (SW) für nrM festgelegt worden. „Nicht relevant“ sind diese Metaboliten im Sinne des Pflanzenschutzmittelrechts. Gleichwohl können sie eine bedeutende, wasserwirtschaftliche Relevanz besitzen. So kann Dimethylsulfamid (Abbauprodukt von Tolyfluanid) bei der oxidischen Wasseraufbereitung (Ozonierung) gentoxische/kanzerogene Reaktionsprodukte bilden [7]. Aus diesem Grund wurden für die nrM auf nationaler Ebene vom Umweltbundesamt (UBA) GOW für das Trinkwasser festgelegt, die stoffspezifisch 1 oder 3 µg/L betragen, je nachdem ob entsprechende Ergebnisse aus Studien zur chronischen Toxizität vorliegen oder nicht. Dauerhafte Konzentrationen an nrM über 10 µg/L (Vorsorgemaßnahmenwert) sind bei der Trinkwassergewinnung aber in keinem Fall tolerabel [8].

Für Arzneimittelwirkstoffe liegen weder QN noch SW für das Grundwasser vor. Hier befindet man sich bundesweit im Stadium einer Bestandsaufnahme bzw. der Zustandsbeschreibung des Grundwassers. Vereinzelt lassen sich Wirkstoffkonzentrationen an Arzneimittel- und Röntgenkontrastmitteln größer 0,1 µg/L nachgewiesen, insbesondere im Uferfiltrat [9, 10]. Für RP ist die vorliegende Untersuchung eine erste Bestandsaufnahme.

Perfluorierte Tenside (PFT) finden ihren Anwendungsbereich in älteren Feuerlöschmitteln aber z.B. auch in der Textilindustrie. Sie sind in jüngerer Vergangenheit in den Fokus der Fachwelt und interessierten Öffentlichkeit geraten [11]. Im Rahmen des vorliegenden Monitorings wurden alle Messstellen auf PFOA (Perfluorooctansäure) und PFOS (Perfluorooctansulfonsäure) untersucht. Auch für diese Substanzgruppe stellt das „Monitoring 2011/12“ eine erste Bestandsaufnahme für das Grundwasser in RP dar. Eine europäische QN oder ein nationaler SW für das Grundwasser liegen nicht vor.

DAS MESSNETZ UND DIE ANALYTIK

Von Januar bis Mai 2011 wurden insgesamt 120 ausgewählte, oberflächennahe Grundwassermessstellen mit überwiegend landwirtschaftlich genutzten Einzugsgebieten beprobt. Alle Grundwasser-Probenahmen erfolgten durch das LUWG. Die Analytik der organischen Spurenstoffe wurde von der Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt Speyer (LUFA) mittels LC/MS-MS nach Direkt-Injektion durchgeführt, während die Bestimmung der allgemeinen Wasserinhaltsstoffe sowie bei einigen Messstellen auch Vergleichsbestimmungen auf ausgewählten PSM durch das LUWG-Wasserlabor erfolgten.

Die Monitoring-Messstellen stellen eine Teilmenge der regelmäßig zu untersuchenden, knapp 300 WRRL-Messstellen in RP dar. Die Grundwasser-Qualitätsnorm für Nitrat von 50 mg/L [2] wird dabei an 75 % dieser ausgewählten Messstellen überschritten. Bei etwa 2/3 der Monitoring-Messstellen handelt es sich um Beobachtungsrohre und Brunnen, bei 1/3 um Quellwasserfassungen. Die Mächtigkeit der Grundwasserüberdeckung im Bereich der untersuchten Messstellen schwankt regional sehr stark. Während sie bei Messstellen in der Rheinniederung nur wenige Meter beträgt, steht das Grundwasser z. B. im Bereich der Riedelflächen in der südlichen Vorderpfalz und des rheinhessischen Plateaus erst bei mehr als 20 m unter Gelände an (sechs Beobachtungsrohre). Der überwiegende Teil der untersuchten Messstellen (82 von 120) ist jedoch der Grundwasser-Flurabstandsklasse ≤ 5 m zuzuordnen. Insgesamt acht der untersuchten Messstellen liegen im Nahbereich von Rhein oder Mosel und werden in ihrer Wasserbeschaffenheit auch durch Uferfiltrateinfluss geprägt.

Die Bestimmung der Flächennutzung im Einzugsgebiet (EZG) der Messstellen erfolgte mit einem vereinfachten radialsymmetrischen Ansatz ($r = 2$ km). Da die ausgewählten Messstellen sich nicht im Übergangsbereich der differenzierten Flächennutzungsarten befinden, kann so auf sehr einfache Weise eine zuverlässige Information gewonnen werden.

Bei gut der Hälfte der Messstellen ($n = 67$) überwiegen Ackerland/Gartenbau im EZG, während 30 Messstellen stark durch Sonder-/Dauerkulturen geprägt sind. Der mittlere Nitratwert aller untersuchten Messstellen unter Sonder-/Dauerkultur beträgt 145 mg/L bei einer Messwertspanne von 30 bis über 400 mg/L. Die absolut höchsten Nitratwerte im oberflächennahen Grundwasser lassen sich im Bereich der Gemüseanbaugebiete um Ludwigshafen messen. Bei ackerbaulicher Bodennutzung beträgt der mittlere Nitratwert dagegen „nur“ 78 mg/L, wobei die Messwertspanne von 30 bis 280 mg/L reicht. Auch hier werden die absolut höchsten Werte in der Vorderpfalz und Rheinhessen angetroffen.

In der Westeifel überwiegt als Flächennutzung Grün-/Weideland (sechs Messstellen). Hier beträgt der mittlere Nitratwert aller untersuchten Messstellen lediglich 36 mg/L. Bei 14 Messstellen, deren ermitteltes EZG überwiegend waldbaulich genutzt wird, liegen dennoch erhöhte Nitratwerte von im Mittel 40 mg/L vor, womit belegt ist, dass im erweiterten Zustrombereich befindliche landwirtschaftliche Bodennutzung relevant wird (Abb. 1).

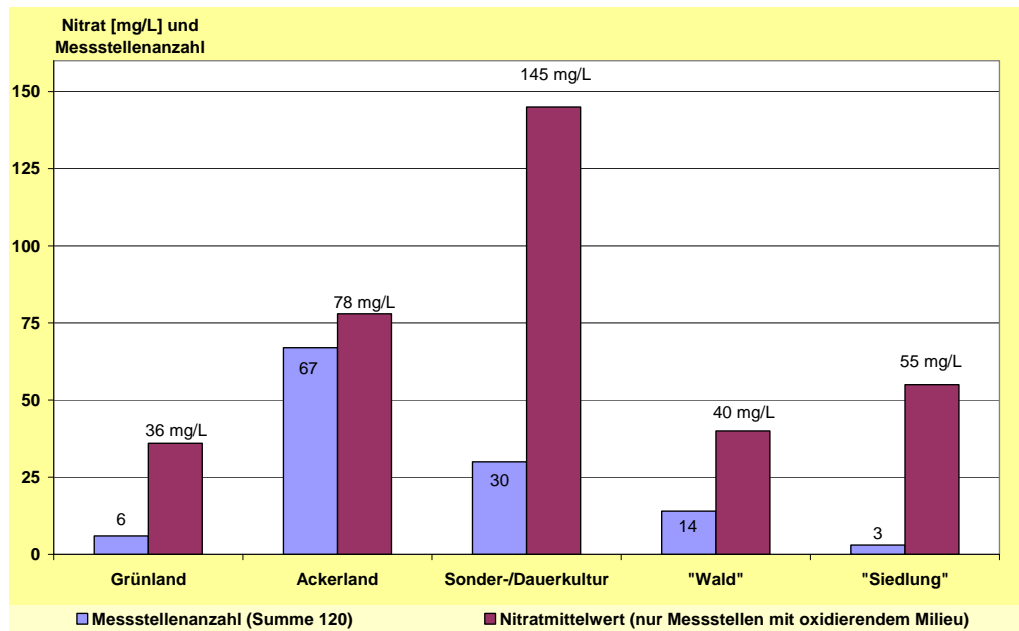


Abb. 1: Flächennutzung und mittlere Nitratwerte der Messstellen des „Grundwassermonitoring 2011/12“

Die Ergebnisse des „Monitoring 2011/12“ sind damit nicht flächenrepräsentativ für die gesamte Landesfläche von RP; Vielmehr wurde ein speziell generiertes „potentielles PSM-Belastungsmessnetz“ für die Untersuchungen herangezogen.

Untersuchungsergebnisse – Pflanzenschutzmittel

Bereits seit Mitte der 60er Jahre des letzten Jahrhunderts haben Pflanzenschutzmittel ein behördliches Zulassungsverfahren zu durchlaufen. Das in Deutschland zuständige Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) hat aktuell 268 verschiedenen Wirkstoffen in Pflanzenschutzmitteln die Zulassung erteilt [12]. Im durchgeführten „Grundwassermonitoring 2011/12“ konnten von den insgesamt 187 analysierten PSM/Metaboliten 28 Substanzen quantifiziert werden, neun davon in Konzentrationen oberhalb der Qualitätsnorm für Grundwasser in Höhe von 0,1 µg/L (Tab. 1). Nicht quantifizierbare PSM des Monitorings sind im Anhang 1 zu diesem Bericht aufgeführt.

Insgesamt ließen sich an fast 60 % der Messstellen des „Monitorings 2011/12“ PSM/Metaboliten nachweisen, an 44 % mit Werten oberhalb der Bestimmungsgrenzen. Bei 16 Messstellen (13 %) lagen PSM/Metaboliten in Konzentrationen über der Grundwasser-Qualitätsnorm von 0,1 µg/L vor. Dabei gilt wie auch für die PSM-Monitorings früherer Jahre, dass der Summengrenzwert von 0,5 µg/L bei keiner Messstelle relevant wird, ohne dass zugleich auch der Grenzwert für eine Einzelsubstanz überschritten wäre.

Von den Wirkstoffen, welche beim anstehenden Monitoring oberhalb der QN von 0,1 µg/L detektiert werden konnten, besitzen vier derzeit noch eine Zulassung: Während Bentazon an sieben Messstellen auffiel, traten Dimethomorph, Triadimenol und MCPA lediglich bei jeweils einer Messstelle in erhöhter Konzentration auf.

Obwohl bereits seit 1991 ein Anwendungsverbot für **Atrazin** in Deutschland besteht, ist dieser Wirkstoff sowie sein Metabolit **Desethylatrazin** im Grundwasser nach wie vor unter den am häufigsten nachzuweisenden PSM vertreten. An mehr als jeder vierten Messstelle des Monitorings waren für den Wirkstoff bzw. sein Hauptabbauprodukt Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze anzutreffen (Rangstatistik-Platz 3 und 4; siehe Tab. 1). Die Bedeutung der Triazine für das Grundwasser geht auch aus einer bundesweiten Betrachtung hervor, dargelegt im „Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel“ der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) [13].

Tab. 1: Rangstatistik der im „Grundwassermonitoring 2011/12“ quantifizierten PSM

(Fettdruck: zugelassener Wirkstoff; Normaldruck: nicht mehr zugelassener Wirkstoff;

Kursivdruck: Metabolit)

| Wirkstoff / Metabolit | Gruppe | Bestimmungsgrenze (BG) [µg/L] | Anzahl der Messstellen | | | | |
|-------------------------------|------------|-------------------------------|-----------------------------------|-----|-----------------|-----------|---------------|
| | | | Messstellen, insgesamt untersucht | <BG | >BG - <0,1 µg/L | >0,1 µg/L | >0,1 µg/L [%] |
| Bentazon | Herbizid | 0,02 | 120 | 103 | 10 | 7 | 5,8 |
| Bromacil | Herbizid | 0,02 | 120 | 117 | 0 | 3 | 2,5 |
| <i>Atrazin-Desethyl</i> | Herbizid | 0,02 | 120 | 89 | 29 | 2 | 1,7 |
| Atrazin | Herbizid | 0,02 | 120 | 111 | 8 | 1 | 0,8 |
| Simazin | Herbizid | 0,02 | 120 | 111 | 8 | 1 | 0,8 |
| Dimethomorph | Fungizid | 0,02 | 120 | 118 | 1 | 1 | 0,8 |
| Dikegulac | Herbizid | 0,05 | 120 | 119 | 0 | 1 | 0,8 |
| Triadimenol | Fungizid | 0,02 | 120 | 119 | 0 | 1 | 0,8 |
| MCPA | Herbizid | 0,02 | 120 | 119 | 0 | 1 | 0,8 |
| <i>Atrazin-desisopropyl</i> | Herbizid | 0,02 | 120 | 114 | 6 | 0 | - |
| Boscalid | Fungizid | 0,02 | 120 | 116 | 4 | 0 | - |
| Diuron | Herbizid | 0,02 | 120 | 116 | 4 | 0 | - |
| Clothianidin | Insektizid | 0,02 | 120 | 117 | 3 | 0 | - |
| Metalaxyl | Fungizid | 0,02 | 120 | 117 | 3 | 0 | - |
| Mecoprop | Herbizid | 0,02 | 120 | 117 | 3 | 0 | - |
| Hexazinon | Herbizid | 0,02 | 120 | 118 | 2 | 0 | - |
| Imidaclopid | Insektizid | 0,02 | 120 | 118 | 2 | 0 | - |
| Isoproturon | Herbizid | 0,02 | 120 | 118 | 2 | 0 | - |
| Azoxystrobin | Fungizid | 0,02 | 120 | 119 | 1 | 0 | - |
| Carbendazim | Fungizid | 0,02 | 120 | 119 | 1 | 0 | - |
| Chloridazon | Herbizid | 0,02 | 120 | 119 | 1 | 0 | - |
| Dichlorprop | Herbizid | 0,02 | 120 | 119 | 1 | 0 | - |
| Metamitron | Herbizid | 0,02 | 120 | 119 | 1 | 0 | - |
| Metolachlor | Herbizid | 0,02 | 120 | 119 | 1 | 0 | - |
| Propazin | Herbizid | 0,02 | 120 | 119 | 1 | 0 | - |
| Tebuconazol | Fungizid | 0,02 | 120 | 119 | 1 | 0 | - |
| Terbuthylazin | Herbizid | 0,02 | 120 | 119 | 1 | 0 | - |
| Terbuthylazin-desethyl | Herbizid | 0,02 | 120 | 119 | 1 | 0 | - |

Bei fast 50 % der untersuchten 120 Messstellen des Monitorings ließ sich Desethylatrazin nachweisen, während die Belastungen mit dem Ausgangsstoff selbst, dem Atrazin, inzwischen deutlich zurückgegangen sind. Atrazin war aktuell nur an neun Messstellen zu quantifizieren, sein Hauptmetabolit Desethylatrazin hingegen an 31 Messstellen. Desisopropylatrazin trat sowohl mit Atrazin wie auch mit Simazin vergesellschaftet auf, da es ein Metabolit beider Substanzen sein kann (Desisopropylatrazin = Desethylsimazin). Auch Simazin, für das seit 1993 ein Anwendungsverbot besteht, ließ sich aktuell deutlich seltener nachweisen als noch in früheren Monitoringprogrammen [6]. Der Grenzwert wurde lediglich bei einer Messstelle überschritten (Abb. 2). Zum einen zeigt diese Beobachtung positiverweise den Rückgang der Grundwasserbelastungen mit dem Ausgangsstoff, zum anderen aber geht aus diesen Ergebnissen auch die hohe Persistenz der PSM und ihrer Metabolite hervor, sind sie erst einmal in das Grundwasser gelangt.

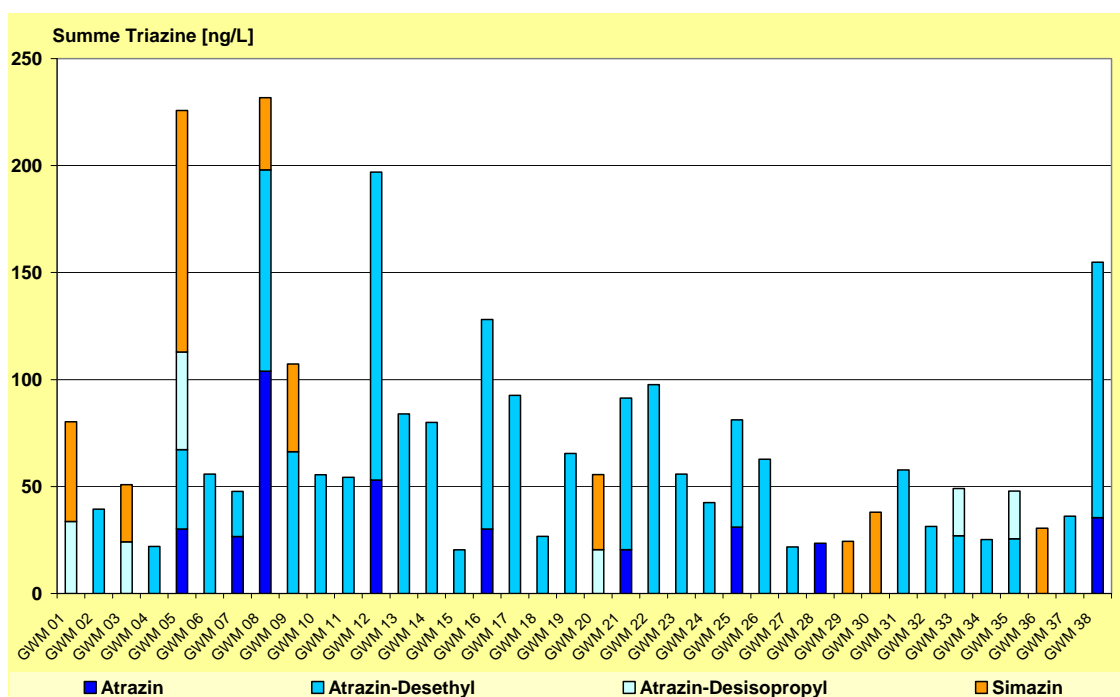


Abb. 2: Triazine/Metaboliten an Messstellen des „Grundwassermonitoring 2011/12“

Von den 20 am häufigsten nachgewiesenen Wirkstoffen der LAWA-Studie [13] konnten fast alle auch beim „Grundwassermonitoring 2011/12“ mit der eingesetzten LC-MS/MS-Methode detektiert werden. Soweit die im LAWA-Bericht gemachten Angaben nicht auf Besonderheiten in den östlichen Bundesländern zurückzuführen sind (HCH, DDT), stimmt die LAWA-Rangstatistik mit dem Ergebnis des „Monitoring 2011/12“ aus RP gut überein.

Auffallendster zugelassener Wirkstoff in RP ist das Herbizid **Bentazon**. Es war an insgesamt 14,2 % der untersuchten Messstellen nachweisbar (demgegenüber LAWA-Statistik 2006–08: 3,2 %), an sieben Messstellen in Konzentrationen über der QN (RP: 5,8 %; LAWA: 0,9%). Auch in der bundesweiten Rangstatistik des UBA ist dieser Wirkstoff in den letzten Jahren sukzessive nach oben gewandert. Bentazon wird ein relativ schneller mikro-

bieller Abbau im Boden zugesprochen. Dennoch ist eine erhöhte Verlagerungsneigung, und einmal in das Grundwasser gelangt, eine hohe Persistenz zu beobachten. Bereits aus den rheinland-pfälzischen Monitoringprogrammen der 80er und 90er Jahre des vergangenen Jahrhunderts ist die hohe Relevanz dieses Wirkstoffs für RP bekannt. Auch eine entsprechende Umfrage unter den Wasserversorgern belegt, dass dieser zugelassene Wirkstoff für die Trinkwässer in Deutschland von besonderer Bedeutung ist [14].

Zwar wurde schon zu Beginn der PSM-Untersuchungen für RP festgestellt, dass PSM-Nachweise im Grundwasser keine flächenhafte Ausdehnung einnehmen und damit für die Zustandsbeschreibung des Grundwassers nach der WRRL nicht relevant sind. Dennoch kommt dem Rhein-Uferfiltrateinfluss unterhalb Ludwigshafen eine besondere Bedeutung zu. Noch bis in die 90er Jahre des letzten Jahrhunderts fanden erhöhte PSM-Einleitungen in den Rhein statt (Produktionsabwässer), die jedoch infolge verschärfter Einleiterbestimmungen danach stark zurückgegangen sind. Während noch bis Ende der 80er Jahre Bentazonkonzentrationen bis zu 20 µg/L im Uferfiltrat unterhalb der Einleitungsstelle nachzuweisen waren, sind diese Werte aktuell bis in den Bereich der QN zurückgegangen (Abb. 3).

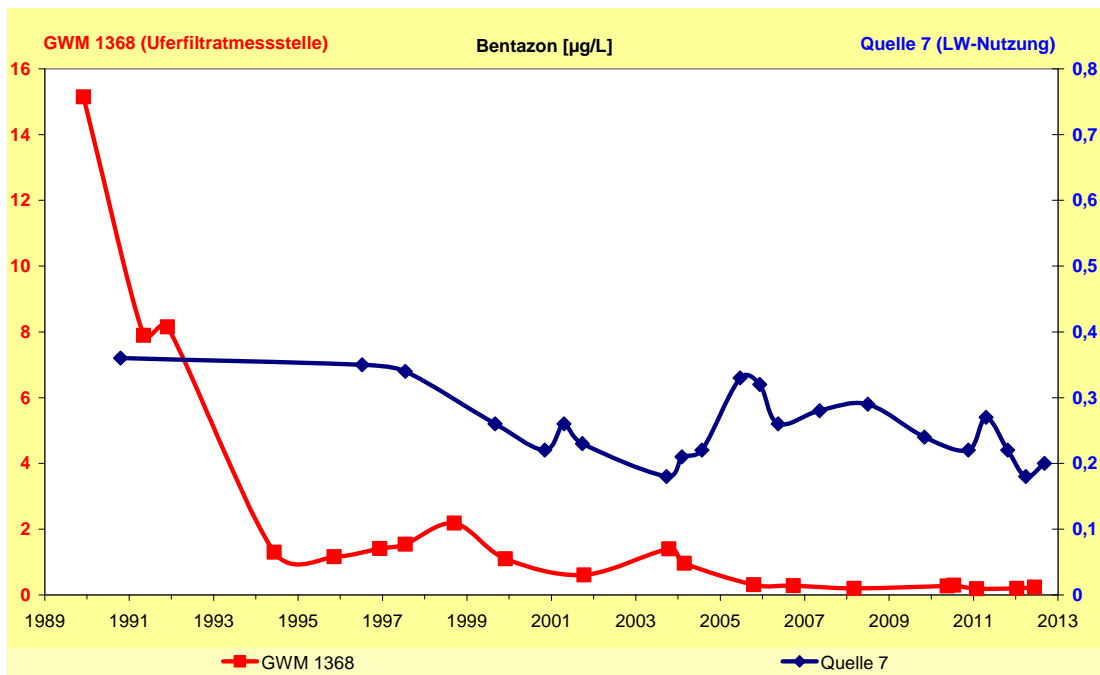


Abb. 3: Bentazonentwicklung an Messstellen mit und ohne Uferfiltrateinfluss

Beim vorliegenden „Monitoring 2011/12“ war allerdings nur eine der sieben QN-Überschreitungen für Bentazon auf Uferfiltrateinfluss zurückzuführen. Alle anderen betroffenen Messstellen liegen weit ab der ehemaligen Einleitungsstelle (vgl. Abb. 4). Dennoch führen die vom Zulassungsinhaber auf Veranlassung des BVL durchgeführten Fundaufklärungen regelmäßig auch hier zum Ergebnis, dass diese Nachweise nicht der bestimmungsgemäßen Anwendung des Wirkstoffs bei der landwirtschaftlichen Bodennutzung zuzuschreiben sind, sondern punktuelle Einträge darstellen.

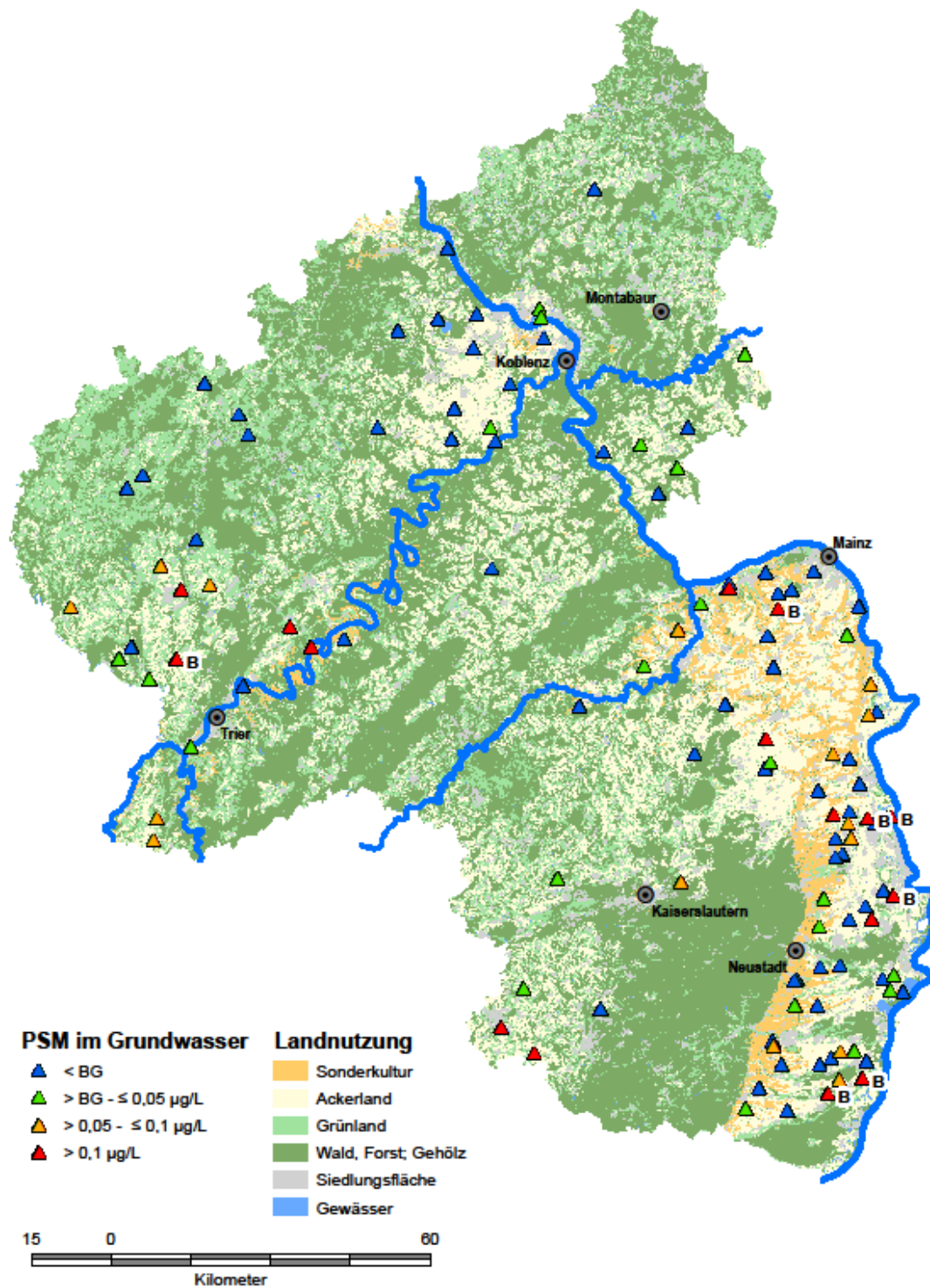


Abb. 4: Pflanzenschutzmittel an Messstellen des „Grundwassermonitoring 2011/12“
(ein „B“ neben dem Messstellensymbol markiert Bentazonfunde über 0,1 µg/L)

Mit **Bromacil** und **Simazin** fanden sich zwei weitere schon länger nicht mehr zugelassene Wirkstoffe auf den vorderen Rängen des „Monitoring 2011/12“ (Rang 2 bzw. 5), was auch für die bundesweite Betrachtung der LAWA gilt. Bromacil trat bei drei Messstellen im Nahbereich von Gleisanlagen auf, bei deren „Entkrautung“ es in der Vergangenheit Anwendung fand. Die zugelassenen Wirkstoffe **Dimethomorph**, **Triadimenol** und **MCPA** wurden beim aktuellen Monitoring jeweils nur an einer Messstelle oberhalb der QN detektiert. Diese Wirkstoffe finden sich im bundesweiten Ranking nicht auf den vorderen Plätzen, sind mit jeweils nur einem Nachweis aber auch für RP nicht flächenrelevant.

In einem Fall war an einer Uferfiltratmessstelle des Rheins das nicht mehr als PSM zugelassene **Dikegulac** mit sehr hohen 1,1 µg/L zu detektieren. Dieser Nachweis ist als Industriechemikalie anzusprechen und der Einleitung von Produktionsabwässern in den Rhein zuzuschreiben. Dikegulac tritt als Nebenprodukt bei der Vitamin C-Herstellung auf.

Während die Triazine schon viele Jahre einem uneingeschränkten Anwendungsverbot unterliegen, zählt der Wirkstoff Bentazon vom mengenmäßigen Einsatz her zu den weniger bedeutenden Substanzen (Inlandabsatzklasse 100 bis 250 Tonnen). Demgegenüber ist **Glyphosat** im Laufe der letzten Jahre zu einem der absatzstärksten Wirkstoffe herangewachsen (Inlandabsatzklasse > 1000 Tonnen). Da Glyphosat aber nicht mit der beim „Monitoring 2011/12“ eingesetzten LC/MS-MS-Methode detektierbar war, konnten lediglich 38 Messstellen auf diesen Wirkstoff untersucht werden (HPLC). Ein Nachweis war dabei wie bei allen in RP bisher vorliegenden über 110 Untersuchungen in keinem Fall zu erbringen. Auch aus anderen Bundesländern wird berichtet, dass Glyphosat für das Grundwasser aktuell keine größere Relevanz besitzt [15]. Aufgrund der hohen Aufwandsmengen ist Glyphosat jedoch bei zukünftigen PSM-Untersuchungen weiterhin Aufmerksamkeit zu schenken.

Der Nachweis von PSM konzentriert sich räumlich – wie nicht anders zu erwarten – in den Bereichen mit intensiverer landwirtschaftlicher Bodennutzung in Rheinhessen und der Vorderpfalz. Aber auch im Bitburger Land kommt es vermehrt zu höheren PSM-Konzentrationen im Grundwasser (Abb. 4).

Differenziert nach den Hauptflächennutzungsarten im EZG wurde unter Ackerbau bei 18 % der Messstellen die PSM-Qualitätsnorm für das Grundwasser überschritten, gefolgt von „Sonder-/Dauerkultur“ mit 13 %. Messstellen bei denen auch waldbauliche Nutzung im EZG (> 30 %) maßgeblich ist und die dennoch erhöhte Nitratwerte zeigen (landwirtschaftliche Bodennutzung im erweiterten EZG), waren von Überschreitungen der QN für PSM nicht betroffen. Ursächlich ist hier möglicherweise die unterschiedliche Mobilität der beiden Stoffgruppen im Aquifer.

Insgesamt ließen sich beim „Monitoring 2011/12“ an 53 Messstellen (44 %) 28 PSM/Metaboliten in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenzen quantifizieren. Während bei fast der Hälfte dieser Messstellen nur eine Substanz zu detektieren war, traten an jeder dritten Messstelle zugleich zwei Wirkstoffe/Metaboliten auf. Am häufigsten miteinander vergesellschaftet waren – wie zu erwarten – Atrazin und Desethylatrazin. An vier Messstellen waren gleich fünf oder mehr PSM/Metaboliten anzutreffen. Spitzenreiter war die Messstelle „GWM 49“, an der ein „PSM-Cocktail“ von gleich einem Dutzend verschiedener Wirkstoffe/Metabolite festzustellen war, von denen aber nur einer (MCPA) die Qualitätsnorm überschritt. Diese Vielzahl zugleich auftretender Wirkstoffe/Metaboliten lässt sich keinesfalls mit einer ordnungsgemäßen Anwendung bei der landwirtschaftlichen Bodennutzung erklären. Gegebenenfalls kommt hier die Verwendung von belastetem Klärschlamm in Frage.

Von allen untersuchten PSM/Metaboliten war Desethylatrazin am häufigsten zu quantifizieren (31 Messstellen) mit einem Höchstwert von 0,144 µg/L, wogegen für den Wirkstoff selbst (Atrazin) die QN in einem Fall mit 0,104 µg/L nur knapp überschritten wurde.

Auch für Simazin wurde in nur einem Fall die QN mit 0,113 µg/L leicht überschritten. Die absolut höchsten Messwerte lagen für Bentazon vor: In der Spitze wurden 3,97 µg/L im Uferfiltrat unterhalb Ludwigshafen erreicht. Auch der sehr hohe Einzelfund für das Fungizid Triadimenol von 0,599 µg/L dürfte auf Uferfiltrateinfluss zurückzuführen sein. Betroffen war eine Messstelle an der Mosel. In der Nähe einer Gleisanlage liegt eine Messstelle, bei der mit 0,187 µg/L der Spitzenwert für Bromacil erreicht wurde. Bei Dimethomorph wurde an einer weiteren „Cocktail-Messstelle“ die QN mit 0,241 µg/L überschritten (Abb. 5).

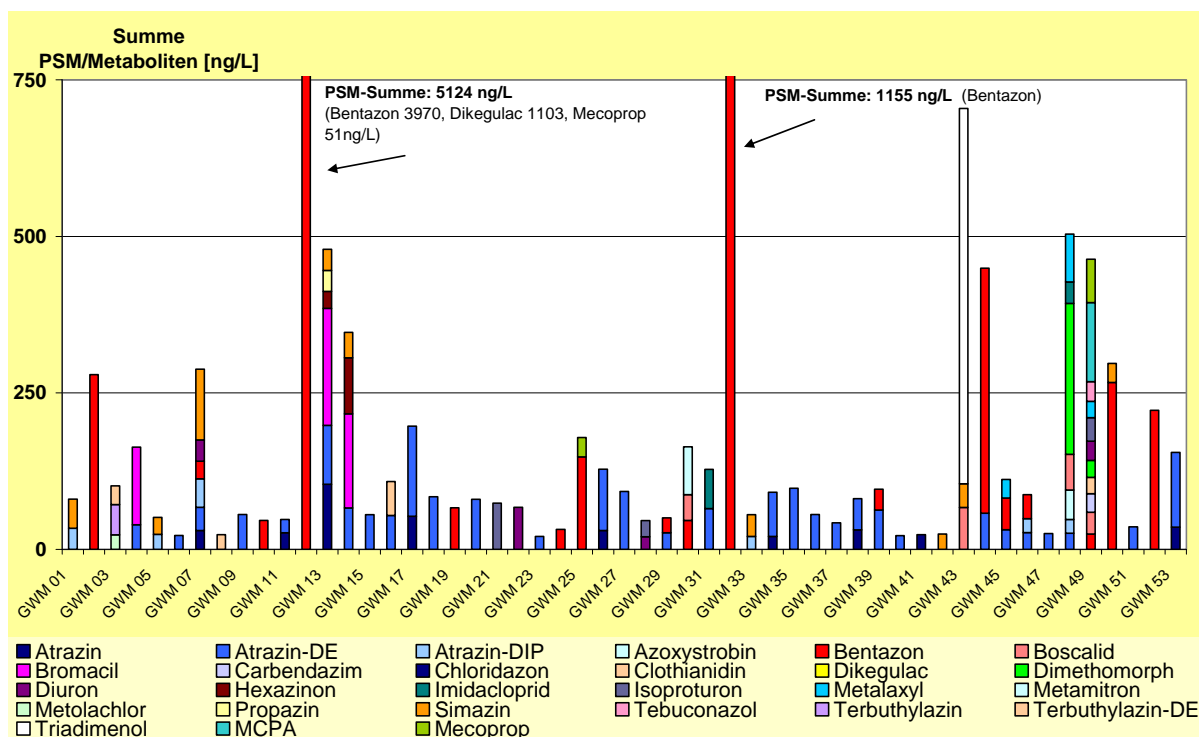


Abb. 5: PSM/Metaboliten an Messstellen des „Grundwassermonitoring 2011/12“
(*n*, ges. = 120)

Untersuchungsergebnisse – „nicht relevante Metaboliten“

Bereits im Jahr 2006 wurde durch erste Grund- und Trinkwasseruntersuchungen in Baden-Württemberg und Bayern [16, 17] auf bis dahin nicht bekannte Reaktionsprodukte von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen aufmerksam gemacht. Neben Desphenyl-Chloridazon, ein Abbauprodukt des Herbizids Chloridazon, wurde Dimethylsulfamid (DMS), ein Abbauprodukt des Fungizids Tolyfluanid, in Konzentrationen bis zu mehreren µg/L im Grundwasser nachgewiesen. Für DMS konnte belegt werden, dass es bei der oxidischen Trinkwasseraufbereitung als Reaktionsprodukt das kanzerogene N-Nitrosodimethylamin bilden kann [18]. Vom UBA wurde diesen nrM ein GOW von 1 µg/L (DMS) bzw. 3 µg/L (Desphenyl-Chloridazon) zugeordnet. Beide Substanzen wurden in RP in die offizielle Liste der im Trink- und Rohwasser „Vorrangig zu untersuchende Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte“ aufgenommen. Ein nationaler SW der nrM für die Zustandsbewertung des Grundwassers hingegen existiert nicht.

Nachdem in RP 2009 die analytischen Voraussetzungen Grundwasser auf nrM zu untersuchen gegeben waren, wurden auch hier die beiden vorgenannten Substanzen in nicht unerheblichem Maße im Grundwasser nachgewiesen. Mit dem „Monitoring 2011/12“ konnte nunmehr ein deutlich erweitertes Stoffspektrum analysiert und zudem die Erstbefunde aus 2009 überprüft werden.

Insgesamt wurde auf 18 verschiedene nrM geprüft, von denen 13 in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenzen (BG) auftraten (Tab. 2). Spitzenreiter der Rangstatistik war wie auch in anderen Bundesländern [z. B. 19, 20] das wasserwirtschaftlich relevante **DMS**, das an 17 Monitoring-Messstellen (14 %) eine Überschreitung des GOW von 1 µg/L zeigte. Für die Ausgangssubstanz selbst, den seit 2008 nicht mehr zugelassenen Wirkstoff Tolyfluanid, liegen in RP leider keine Untersuchungsergebnisse des Grundwassers vor, da die entsprechende Analytik noch nicht etabliert ist. Der nrM dieses Fungizids ließ sich in Konzentrationen größerer GOW in Rheinhessen sowie insbesondere an der Haardt sowie in der südlichen Vorderpfalz nachweisen (Abb. 6). In der Spitze waren dabei 24,4 µg/L zu messen.

Platz 2 der nrM-Rangstatistik des Monitorings belegt **Desphenyl-Chloridazon** (zehn Messstellen entspr. 8 % > GOW). Während die Analysenergebnisse für den Wirkstoff Chloridazon mit nur einer Quantifizierung bei 120 untersuchten Messstellen völlig unauffällig waren (vgl. Tab. 1), konnte auch sein zweiter nrM, das **Desphenyl-Methyl-Chloridazon** an zwei Messstellen mit jeweils einer GOW-Überschreitung detektiert werden. Bei Desphenyl-Chloridazon betrug der höchste gemessene Wert 16,8 µg/L.

Auch bei zwei Metazachlorderivaten (**Metazachlor-carbonsäure und -sulfonsäure**) waren Überschreitungen des GOW festzustellen. Als fünfter nrM mit GOW-Überschreitung trat **Chlorthalonil-sulfonsäure** auf (Spitzenwert 12,4 µg/L).

Tab. 2: Rangstatistik der im „Grundwassermonitoring 2011/12“ untersuchten nrM (GOW: Gesundheitlicher Orientierungswert)

| „nicht relevanter Metabolit“ (nrM) | GOW [µg/L] | Bestimmungs-grenze (BG) [µg/L] | Anzahl der Messstellen | | | | | |
|---|------------|--------------------------------|------------------------|-----|-----------------|-----------------|---------------|-----------|
| | | | insgesamt untersucht | <BG | >BG - <= 1 µg/L | > 1 - <= 3 µg/L | > 3 - 10 µg/L | > 10 µg/L |
| Dimethylsulfamid (DMS) | 1 | 1 | 120 | 103 | - | 7 | 9 | 1 |
| Chloridazon-desphenyl (B) | 3 | 0,5 | 120 | 84 | 9 | 17 | 9 | 1 |
| Metazachlor-carbonsäure (BH479-4) | 1 | 0,05 | 120 | 100 | 17 | 2 | 1 | 0 |
| Chloridazon-desphenyl-methyl (B1) | 3 | 0,1 | 120 | 89 | 26 | 3 | 2 | 0 |
| Chlorthalonil-sulfonsäure (R417888/Na) | 3 | 0,05 | 120 | 112 | 6 | 0 | 1 | 1 |
| Metazachlor-sulfonsäure (BH479-8) | 3 | 0,05 | 120 | 81 | 28 | 9 | 2 | 0 |
| Metalaxyl-carbonsäure (CGA62826) | 1 | 0,05 | 120 | 109 | 11 | 0 | 0 | 0 |
| Metalaxyl-dicarbonsäure (CGA108906) | 1 | 0,05 | 120 | 112 | 8 | 0 | 0 | 0 |
| Metazachlor-dicarbonsäure (BH479-12) | 1 | 0,05 | 120 | 112 | 8 | 0 | 0 | 0 |
| Metolachlor-sulfonsäure (CGA354743) | 3 | 0,05 | 120 | 112 | 8 | 0 | 0 | 0 |
| Dimethachlor-sulfonsäure (CGA354742) | 3 | 0,05 | 120 | 116 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| Metolachlor-carbonsäure (CGA51202) | 3 | 0,05 | 120 | 119 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| Thiacloprid-sulfonsäure (M30) | 1 | 0,05 | 120 | 119 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| Azoxystrobin-carbonsäure (R234886) | 1 | 0,05 | 120 | 120 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Dimethachlor-carbonsäure (CGA50266) | 3 | 0,05 | 120 | 120 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Dimethenamid-carbonsäure (M23) | 1 | 0,05 | 120 | 120 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Dimethenamid-sulfonsäure (M27) | 1 | 0,05 | 120 | 120 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Trifloxystrobin-dicarbonsäure (NOA413161) | 1 | 0,05 | 120 | 120 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Insgesamt ließen sich trotz der zum Teil relativ hohen Bestimmungsgrenzen mit der LC-MS/MS an 65 % der Messstellen des „Grundwassermonitoring 2011/12“ nrM quantifizieren (Abb. 6). Bezogen auf die vorherrschende Flächennutzung im EZG waren 57 % der Messstellen unter „Sonder-/Dauerkultur“ von Überschreitungen des GOW betroffen, gefolgt von der Flächennutzungsart „Acker“ (18 %).

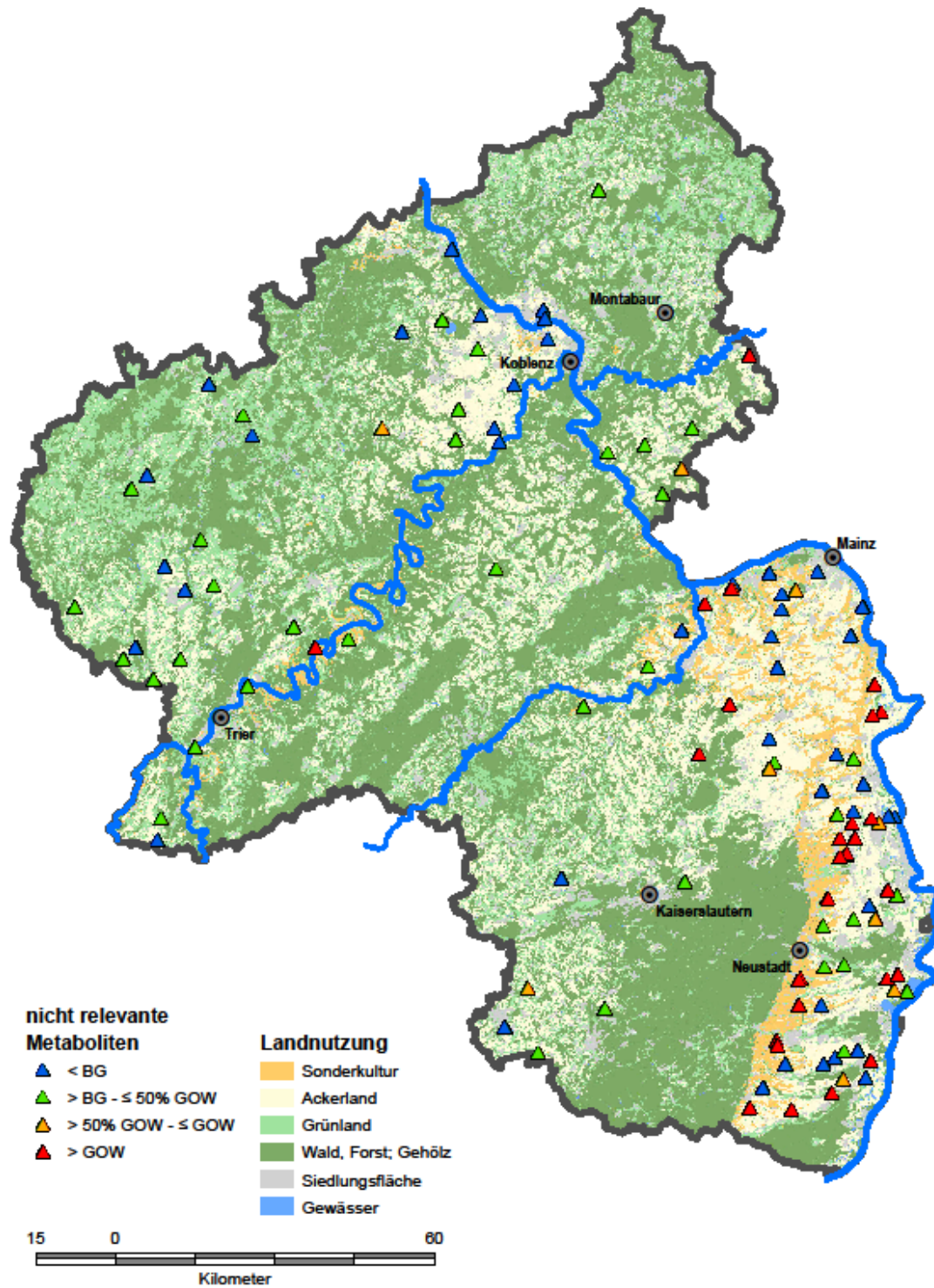


Abb. 6: „Nicht relevante Metaboliten“ an Messstellen des „Grundwassermonitoring 2011/12“
($n_{ges.} = 120$; untersucht 18 Substanzen)

Bis auf Tolyfluanid und Chlorthalonil wurden im vorliegenden Monitoring zugleich auch alle „Muttersubstanzen“ der nrM bestimmt. Es fällt auf, dass bei den sehr häufigen nrM-Nachweisen bis auf extrem wenige Ausnahmen die Ausgangssubstanz, der Wirkstoff selbst, nicht nachzuweisen war. Dies belegt die sehr hohe Persistenz der nrM sind sie erst einmal in den Aquifer gelangt.

Insgesamt ließen sich an 2/3 aller 120 untersuchten Monitoring-Messstellen nrM quantifizieren. Bei aller Dominanz der vorgenannten fünf Substanzen traten bei 63 % der positiv getesteten Messstellen zugleich mehrere nrM auf. In der Spitze waren neun verschiedene nrM an einer einzigen Messstelle nachzuweisen. Von sehr wenigen Ausnahmen abgesehen, traten – wie nicht anders zu erwarten – jeweils die Chloridazon– und Metazachlorderivate miteinander vergesellschaftet auf (Abb. 7).

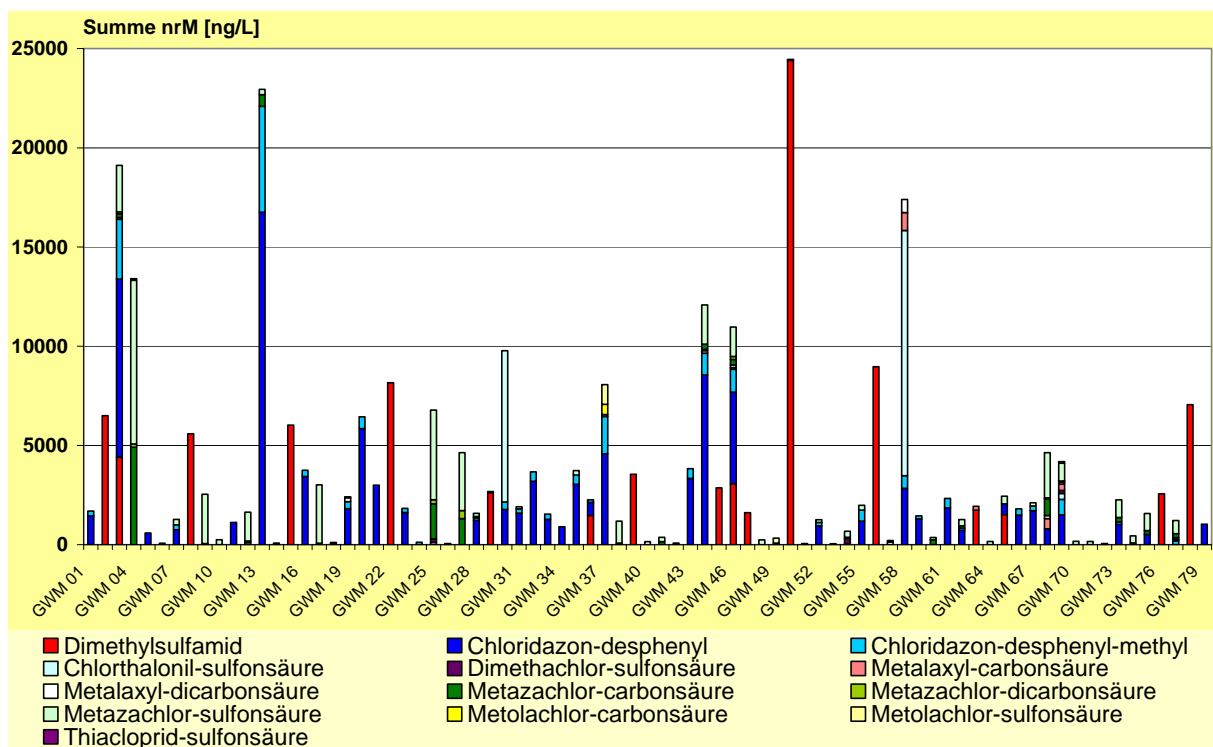


Abb. 7: Nicht relevante Metaboliten an Messstellen des „Grundwassermonitoring 2011/12“

GESAMTSCHAU DER PSM- UND NRM-BEFUNDE

Bei rund 4/5 aller im Rahmen des „Grundwassermonitorings 2011/12“ untersuchten Messstellen ließen sich PSM und / oder nrM quantifizieren. Dies ist zum einen auf das für die Fragestellung speziell generierte „potentielle Belastungsmessnetz“, zum anderen aber auch auf die gegenüber früheren Monitorings inzwischen sehr niedrigen Bestimmungsgrenzen von bis zu 0,02 µg/L zurückzuführen. Bei den nrM zeigten 25 % aller untersuchten 120 Messstellen Konzentrationen oberhalb des GOW, bei den PSM 13 % oberhalb der QN für Grundwasser. Betrachtet man beide Stoffgruppen – PSM und nrM – zusammen, so waren bei 36 % aller Monitoring-Messstellen Überschreitungen der QN und / oder des GOW festzustellen, da PSM und nrM nur im Ausnahmefall (drei Messstellen) in erhöhter Konzentration miteinander vergesellschaftet auftraten (Abb. 8 und Anhang 2).

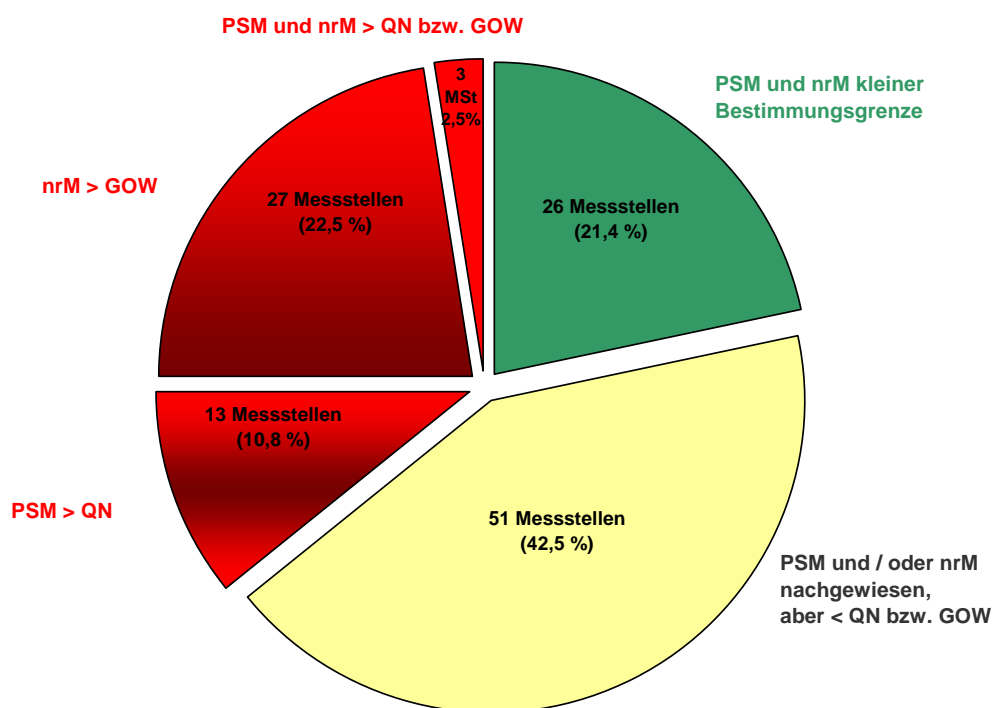


Abb. 8: Gesamtergebnis des „Grundwassermonitoring 2011/12“ für PSM und nrM (QN = Qualitätsnorm; GOW = Gesundheitlicher Orientierungswert)

Von den insgesamt 120 untersuchten Messstellen des Monitorings waren fast ein Drittel Quellwasseraustritte, die das oberflächennächste Grundwasser erfassen, lokalisiert insbesondere im Bereich der Festgesteine der rheinland-pfälzischen Mittelgebirge. Im Bereich der Lockergesteinssedimente des Oberrheingrabens variieren die Grundwasserflurabstände des oberflächennächsten Aquifers z. T recht deutlich. Als ein Ergebnis des „Grundwassermonitorings 2011/12“ ist auch festzuhalten, dass Messstellen in der höchsten Grundwasser-Flurabstandsklasse von über 20m nicht von PSM-Qualitätsnorm-überschreitungen betroffen waren, gleichwohl aber von GOW-Überschreitungen bei den nicht relevanten Metaboliten (Tab. 4). Dies kann auf eine höhere Mobilität wie auch auf die hohe Persistenz der Vertreter dieser Stoffgruppe zurückgeführt werden.

Tab. 4: PSM und nrM in Abhängigkeit vom Grundwasserflurabstand

| GW-Flurabstandsklasse | Messstellenanzahl | PSM >QN | nrM >GOW |
|-----------------------|-------------------|---------------|---------------|
| I (Quellen) | 39 | 37,5 % | 13,3 % |
| II (<= 5 m) | 43 | 50,0 % | 53,3 % |
| III (5 bis <= 20m) | 32 | 12,5 % | 30,0 % |
| IV (> 20m) | 6 | 0,0 % | 3,3 % |
| Gesamt | 120 | 16 (13,3 %) | 30 (25 %) |

Für 2014 wird eine Wiederholung des Monitorings geplant, wobei auch die Analytik für 2,6-Dichlorbenzamid, dessen hohe Relevanz für das Grundwasser aus anderen Länderberichten belegt ist, und für Tolyfluamid, den inzwischen nicht mehr zugelassenen Ausgangsstoff des Metaboliten Dimethylsulfamid (DMS), anzustreben ist.

Untersuchungsergebnisse Arzneimittelwirkstoffe

Auf die Bedeutung des Vorkommens von Arzneimittelrückständen in der aquatischen Umwelt wurde bereits Ende des vergangenen Jahrhunderts aufmerksam gemacht [21]. Die verbreitet nicht etablierte Analytik hierzu machte es viele Jahre leider nicht möglich, Substanzspektrum und Verbreitungsmuster in RP intensiver nachzugehen.

Erstmals wurden mit dem „Grundwassermonitoring 2011/12“ in RP 13 ausgewählte Arzneimittelwirkstoffe analysiert, soweit sie mittels der LC/MS-MS detektierbar waren. Die Wirkstoffauswahl orientierte sich an bereits vorliegenden Befunden aus anderen Bundesländern [22, 23, 24, 25]. Potentielle Eintragspfade in das Grundwasser sind neben der Wechselwirkung zu entsprechend abwasserbelasteten Oberflächengewässern auch die Ausbringung von Wirtschaftsdünger, Stallmist und Jauche bei der landwirtschaftlichen Bodennutzung [26].

Tab. 5: Rangliste der im „Grundwassermonitoring 2011/12“ untersuchten Arzneimittel

| Arzneimittelwirkstoff | Bestimmungsgrenze (BG) [µg/L] | Anzahl der Messstellen | | | | |
|-----------------------|-------------------------------|------------------------|-----|----------------------|----------------------|------------|
| | | insgesamt untersucht | <BG | >= BG - <= 0,05 µg/L | > 0,05 - <= 0,1 µg/L | > 0,1 µg/L |
| Carbamazepin | 0,05 | 120 | 116 | 0 | 1 | 3 |
| Diclofenac | 0,05 | 120 | 117 | 0 | 2 | 1 |
| Clofibrinsäure | 0,05 | 120 | 118 | 1 | 0 | 1 |
| Bezafibrate | 0,05 | 120 | 120 | 0 | 0 | 0 |
| Enrofloxacin | 0,05 | 120 | 120 | 0 | 0 | 0 |
| Flubendazol | 0,05 | 120 | 120 | 0 | 0 | 0 |
| Metoprolol | 0,05 | 120 | 120 | 0 | 0 | 0 |
| Phenazon | 0,05 | 120 | 120 | 0 | 0 | 0 |
| Propyphenazon | 0,05 | 120 | 120 | 0 | 0 | 0 |
| Sotalol | 0,05 | 120 | 120 | 0 | 0 | 0 |
| Sulfadimidin | 0,05 | 120 | 120 | 0 | 0 | 0 |
| Sulfamethoxazol | 0,05 | 120 | 120 | 0 | 0 | 0 |
| Tylosin | 0,05 | 120 | 120 | 0 | 0 | 0 |

Bei 120 untersuchten Messstellen konnte bis auf Carbamazepin (Antiepileptikum), Diclofenac (Analgetika) und Clofibrinsäure (Lipidsenker) keine der untersuchten Substanzen quantifiziert werden (Tab. 4). Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Messnetzkonzeption des Monitorings Uferfiltrateinfluss und landwirtschaftliche Bodennutzung durch Viehhaltung nicht zum Schwerpunkt hatte. Nur acht Messstellen des Monitorings unterliegen dem Uferfiltrateinfluss von Rhein und Mosel. Bei fünf der sechs von positiven Befunden betroffenen Messstellen sind die o. g. potentiellen Belastungspfade jedoch gegeben. Für 2014 wird geplant, ein speziell auf diese Thematik zugeschnittenes Messnetz zu untersuchen.

Für einzelne Arzneimittelwirkstoffe bestehen in aquatischen Systemen durchaus Umweltrisiken. Dennoch wird nach einer Einschätzung des UBA nach derzeitigem Kenntnisstand keine Gefährdung der menschlichen Gesundheit gesehen [27]. Weder national noch international sind für Arzneimittelwirkstoffe Grenzwerte, Qualitätsnormen oder Schwellenwerte für das Grund- oder Trinkwasser festgelegt.

Untersuchungsergebnisse perfluorierte Tenside

Auch bei den perfluorierten Tensiden (PFT) handelt es sich um Xenobiotika, Stoffe, die keinen natürlichen Ursprung haben. Sie entstammen der chemischen Synthese und haben ihre industrielle Anwendung z. B. in Feuerlöschschäumen, bei der Textil- und Papierherstellung aber auch in der galvanischen Industrie. PFT reichern sich als persistente Verbindungen insbesondere in der aquatischen Umwelt an. Da sie als humantoxisch eingestuft werden, hat die Trinkwasserkommission des Umweltbundesamtes für die Summe der PFT einen Gesundheitlichen Orientierungswert von 0,1 µg/L festgelegt. Weder national noch international sind jedoch derzeit Grenzwerte, Qualitätsnormen oder Schwellenwerte für das Grund- oder Trinkwasser festgelegt.

Erste Untersuchungen auf PFT wurden 2006 in NRW veranlasst. Dem folgend wurden seither auch in anderen Bundesländern Umweltmonitorings durchgeführt [z.B. 28]. In Rheinland-Pfalz wurde erstmals 2008 ein Grundwassermonitoring an 180 Messstellen auf ausgewählte PFT durchgeführt. Nur vier Messstellen waren damals von positiven Befunden betroffen, wobei für PFOS ein Maximalwert von 0,05 µg/L zu verzeichnen war [29].

Mit dem aktuellen Monitoring 2011/2012 wurde diese Datenbasis verdichtet. Da die Messnetzkonzeption dieses Monitorings an 120 Messstellen jedoch eine möglichst repräsentative Abdeckung der landwirtschaftlichen Nutzflächen zum Ziel hatte, der potentielle PFT-Eintrag in das Grundwasser aber eher als abwassergebunden anzusprechen ist, stellen die vorliegenden Daten PFT-bezogen keinen „worst-case-Ansatz“ dar. Hierzu müsste ein speziell auf den Uferfiltrateinfluss abgestelltes Messnetz konzipiert werden. Dies ist für 2014 vorgesehen.

Von den 120 mittels LC-MS/MS auf ausgewählte PFT analysierten Grundwasserproben zeigten lediglich vier Messstellen bei einer Bestimmungsgrenze von 0,02 µg/L positive Nachweise, wobei in je einem Fall der GOW für PFOS (Perfluorooctansulfonat) und PFOA (Perfluorooctansäure) überschritten wurde (Tab. 6). In beiden Fällen traten PFOS und PFOA miteinander vergesellschaftet auf. Die wenigen von positiven Befunden betroffenen Messstellen zeigten jedoch keinen räumlichen Zusammenhang. Auch können diese Befunde durch das in 2008 durchgeführte Monitoring nicht bestätigt werden.

Tab. 6: Perfluorierte Tenside im „Grundwassermonitoring 2011/12“

| Perfluorierte Verbindung | Bestimmungsgrenze (BG) [µg/L] | Anzahl der Messstellen | | | |
|--------------------------|-------------------------------|------------------------|------|-----------------|------------|
| | | insgesamt untersucht | < BG | > BG - 0,1 µg/L | > 0,1 µg/L |
| PFOA | 0,02 | 120 | 118 | 2 | 1 |
| PFOS | 0,02 | 120 | 118 | 2 | 1 |

LITERATUR:

- [1] Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik
- [2] Richtlinie 2006/118/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. Dezember 2006 zum Schutz des Grundwassers vor Verschmutzung und Verschlechterung
- [3] Verordnung zum Schutz des Grundwassers (Grundwasserverordnung – GrwV) des Bundes vom 09.11.2010
- [4] Landesgewässerbestandsaufnahme – und zustandsüberwachungs-Verordnung des Landes Rheinland-Pfalz vom 6. Oktober 2004
- [5] Erste Verordnung zur Änderung der Trinkwasserverordnung des Bundes vom 3. Mai 2011
- [6] LfW-RP: Pflanzenschutzmittel im Grundwasser – Bewertung von Monitoringprogrammen aus den Jahren 1989 bis 1996; Landesamt für Wasserwirtschaft Rheinland-Pfalz; November 1997
- [7] Schmidt, Dr. C.K.: N,N-Dimethylsulfamid (DMS) – Ein Problemstoff mit zwei Gesichtern; TZW aktuell, Mai 2007
- [8] UBA: Trinkwasserhygienische Bewertung stoffrechtlich „nicht relevanter“ Metaboliten von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln im Trinkwasser; Empfehlungen des Umweltbundesamtes 2008
- [9] Arzneimittelwirkstoffe und ausgewählte Metaboliten – Untersuchungen in bayerischen Gewässern 2004–2008; Bayerisches Landesamt für Umwelt, November 2009
- [10] UBA: Zusammenstellung von Monitoringdaten zu Umweltkonzentrationen von Arzneimitteln; Umweltbundesamt; Texte 66/2011, Februar 2011
- [11] LAWA: PFT-Belastung in Grundwasser und Oberflächengewässern Deutschlands – Datenzusammenstellung aus den Bundesländern; Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA); Februar 2007
- [12] BVL: Liste der in zugelassenen Pflanzenschutzmittel in Deutschland; Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit; Juli 2013
- [13] LAWA: 3. Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel; Bund/Länderarbeitsgemeinschaft Wasser; Mai 2010
- [14] TZW: Befunde von Pflanzenschutzmitteln in Grund- und Oberflächenwässern und deren Eintragspfade; DVGW Forschungsvorhaben W 1/02/05; Technologiezentrum Wasser Karlsruhe; Dezember 2006

- [15] LANUV: Fachbericht 46 – Belastungsentwicklung von Oberflächengewässern und Grundwasser in NRW mit Glyphosat und AMPA; Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen; Recklinghausen 2013
- [16] LfU BY: Grundwasser für die öffentliche Wasserversorgung: Nitrat und Pflanzenschutzmittel – Berichtsjahr 2005 bis 2007; Bayerisches Landesamt für Umwelt; August 2010
- [17] LUBW: Grundwasserüberwachungsprogramm – Ergebnisse der Beprobung 2006; Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg; Juli 2007
- [18] Sturm, S. et al.: Aktuelle Befunde der Metaboliten von Tolyfluanid und Chloridazon in den zur Trinkwasserversorgung genutzten Grundwasservorkommen Baden-Württembergs; gwf-Wasser/Abwasser Oktober 2010
- [19] Kolychalow, O. et al.: Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und deren Metaboliten in privaten Trinkwasserbrunnen in Schleswig-Holsten; HW 56. 2012, H.4
- [20] Hamer, K., Freudenberger, U.; Pflanzenschutzrechtlich nicht relevante Metaboliten im Grundwasser; Wasser und Abfall September 2011
- [21] Scheytt, T. et al.: Vorkommen und Verhalten eines Arzneimittels (Clofibrinsäure) im Grundwasser; Grundwasser Februar 1998
- [22] UBA: Zusammenstellung von Monitoringdaten zu Umweltkonzentrationen von Arzneimitteln; UBA-Texte 66/2011; Umweltbundesamt; Dessau-Roßlau Oktober 2011
- [23] LfU: Arzneimittelwirkstoffe und ausgewählte Metaboliten – Untersuchungen in bayerischen Gewässern 2004–2008; Bayerisches Landesamt für Umwelt; November 2009
- [24] LUBW: Grundwasserüberwachungsprogramm – Ergebnisse der Beprobung 2006; Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg; Juli 2007
- [25] HLOG: Arzneimittelbericht Südhessen; Hessische Landesanstalt für Umwelt und Geologie; April 2005
- [26] Hannappel, S. et al.: Simulation des Arzneimiteleintrages aus oberirdischen Gewässern in des Grundwasser; Wasser und Abfall Oktober 2010
- [27] Rönnefahrt, I. et al.: Arzneimittel in der Umwelt – Ein Risiko ?; Sonderdruck des Umweltbundesamtes 01/2012
- [28] LUBW: Grundwasserüberwachungsprogramm – Ergebnisse der Beprobung 2010; Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg; Juli 2011
- [29] LAWA: PFT-Belastung in Grundwasser und Oberflächengewässern sowie in Abwasser und Klärschlamm Deutschlands – Datenzusammenstellung aus den Bundesländern; April 2010

ANHANG 1: NICHT NACHWEISBARE SUBSTANZEN

Auflistung der untersuchten PSM, für die im „Grundwassermonitoring 2011/12“ keine Messwerte oberhalb der Bestimmungsgrenze (0,02 µg/L) festzustellen waren:

Acetamiprid, Acifluorfen, Alachlor, Aldicarb, Ametoctradin, Amidosulfuron, Beflubutamid, Benazolin, Benthiavalicarb-isopropyl, Bromoxynil, Bupirimat, Carboxin, Carfentrazone-ethyl, Chlorantraniliprole, Chlorfenvinphos, Chloroxuron, Chlorpyrifos, Chlortoluron, Clodinafop, Clodinafop-propargyl, Cyanazin, Cyazofamid, Cyclanilide, Cycloate, Cyflufenamid, Cyproconazol, Cyprodinil, Diazinon, Dichlorvos, Diclofop, Difenconazol, Diflubenzuron, Diflufenican, Dimethachlor, Dimethenamid, Dimethoat, Dimoxystrobin, Diniconazol, Dinoseb, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethidimuron, Ethofenprox, Ethofumesat, Fenamidon, Fenarimol, Fenazaquin, Fenhexamid, Fenoxaprop, Fenoxycarb, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fenpyroximat, Flamprop, Flazasulfuron, Fluazifop, Fluazinam, Fludioxonil, Flufenacet, Flufenoxuron, Fluopicolide, Fluopyram, Fluoxastrobin, Flupyrsulfuron, Fluquinconazol, Flurochloridon, Flurtamone, Flusilazol, Flutolanil, Flutriafol (BG 0,05 µg/L), Foramsulfuron, Fosthiazat, Fuberidazol, Glyphosat (38 untersuchte Messstellen; BG 0,05 µg/L), Haloxyfop, Hexaflumuron, Hexythiazox, Imazosulfuron, Indoxacarb, Iodosulfuron, Ioxynil, Iprodion (BG 0,05 µg/L), Iprovalicarb, Irgarol, Isoxaben, Kresoxim, Kresoxim-Methyl, Lenacil, Linuron, Mandipropamid, Mepronil, Mesosulfuron, Metabenzthiazuron, Metazachlor, Metconazol, Methomyl, Methoxyfenozid, Metobromuron, Metosulam, Metoxuron, Metrafenon, Metribuzin, Metsulfuron-methyl, Myclobutanil, Nicosulfuron, Omethoat, Oxadiazon, Oxamyl, Penconazol, Pencycuron, Pendimethalin, Pethoxamid, Picolinafen, Picoxystrobin, Pirimicarb, Pirimicarb-desmethyl, Prochloraz, Profoxydim, Prometryn, Propamocarb, Propanil, Propiconazol, Propoxur, Propoxycarbazone, Propyzamid, Proquinazid, Prosulfocarb, Prothioconazoledesthio, Pyraclostrobin, Pyraflufen-ethyl, Pyrimethanil, Quinoxifen, Quizalofop, Rimsulfuron, Spirodiclofen, Spiromesifen, Spiroxamin, Sulfosulfuron, Tebufenozid, Tebufenpyrad, Teflubenzuron, Terbutryn, Tetraconazol, Thiabendazol, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thien-carbazon-methyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron, Triazoxid, Tribenuron-methyl, Triclopyr, Trifloxystrobin, Triflumizol, Triflumuron, Triflusulfuron-methyl, Triforin, Triticonazol, Zoxamid

Auflistung der untersuchten „nrM“, für die im „Grundwassermonitoring 2011/12“ keine Messwerte oberhalb der Bestimmungsgrenze (0,05 µg/L) festzustellen waren:

Azoxystrobin-carbonsäure (R234886), Dimethachlor-carbonsäure (CGA50266), Dimethenamid-carbonsäure (M23), Dimethenamid-sulfonsäure (M27), Trifloxystrobin-dicarbonsäure (NOA413161)

Auflistung der untersuchten Arzneimittel, für die im „Grundwassermonitoring 2011/12“ keine Messwerte oberhalb der Bestimmungsgrenze (0,05 µg/L) festzustellen waren:

Bezafibrate, Enrofloxacin, Flubendazol, Metoprolol, Phenazon, Propyphenazon, Sotalol, Sulfadimidin, Sulfamethoxazol, Tylosin

ANHANG 2: MESSSTELLENÜBER- SICHT DES GRUNDWAS- SERMONITORING 2011/12

| Region | Gemeinde | Messstelle | PSM > QN | nrM > GOW | Arznei- mittel >0,1 µg/L | PFOA / PFOS >0,1 µg/L |
|--------|----------------------------|------------|-------------|--------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| Eifel | Bitburg | 2665231500 | Bromacil | | | PFOS |
| Eifel | Welschbillig | 2668260600 | Bentazon | | | |
| Eifel | Sehlem | 2674141500 | MCPA | | Diklofenac, Clofi- brinsre. | PFOA |
| Eifel | Geichlingen | 2627223500 | | | | |
| Eifel | Ferschweiler | 2627260800 | | | | |
| Eifel | Dingdorf | 2628211800 | | | | |
| Eifel | Nattenheim | 2628240800 | | | | |
| Eifel | Minden | 2629210100 | | | | |
| Eifel | Birgel | 2663243500 | | | | |
| Eifel | St. Thomas | 2665212000 | | | | |
| Eifel | Dudeldorf | 2666210100 | | | | |
| Eifel | Brohl | 2695210400 | | | | |
| Eifel | Eppenberg | 2696211800 | | | | |
| Eifel | Mertloch | 2699200600 | | | | |
| Eifel | Münstermaifeld, Metternich | 2699270900 | | | | |
| Eifel | Walsdorf | 2718231500 | | | | |
| Eifel | Kirschweiler | 2663180200 | | | | |

| Region | Gemeinde | Messstelle | PSM > QN | nrM > GOW | Arznei- mittel >0,1 µg/L | PFOA / PFOS >0,1 µg/L |
|------------------|-----------------------------------|------------|-------------|---------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| Eifel | Schönecken | 2628174400 | | | | |
| Eifel | Holsthum | 2628116500 | | | | |
| Eifel | Kobern-Gondorf | 2699119300 | | | | |
| Goldene Meile | Sinzig | 2718160000 | | | | |
| Hunsrück | Kappel | 2542250100 | | | | |
| Maifeld-Pellenz | Weibern | 2714215300 | | | | |
| Maifeld-Pellenz | Glees | 2717210000 | | | | |
| Maifeld-Pellenz | Andernach | 2717100500 | | | | |
| Maifeld-Pellenz | Kruft | 2714128500 | | | Carbamaze- pin | |
| Mosel | Piesport, Niederemmel | 2677135700 | Triadimenol | DMS | | |
| Mosel | Brauneberg | 2677210000 | | | | |
| Mosel | Trier | 2671132200 | | | | |
| Mosel | Konz | 2651191300 | | | Carbamaze- pin | |
| Mosel | Burgen | 2699101400 | | | | |
| Nahetal | Meddersheim | 2545110200 | | | | |
| Nahetal | Weinsheim | 2549101000 | | | | |
| Nahetal | Guldenthal | 2549102700 | | | | |
| Nahetal | Bingen am Rhein, Dieters- heim | 2549161700 | | Metaza.-c., Metaza.-s. | | |
| Neuwieder Becken | Mülheim- Kärlich | 2713113500 | | | | |
| Neuwieder Becken | Neuwied, Schleyderweg | 2713179100 | | | | |
| Neuwieder Becken | Neuwied, Block Heimbach | 2713162300 | | | | |
| Vorder-Pfalz | Dirmstein | 2391183000 | Simazin | | Carbamaze- pin | |
| Vorder-Pfalz | Ludwigshafen, Rheingön- heim | 2379133600 | Bentazon | | | |

| Region | Gemeinde | Messstelle | PSM > QN | nrM > GOW | Arznei- mittel >0,1 µg/L | PFOA / PFOS >0,1 µg/L |
|--------------|---------------------------|------------|--------------|--------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| Vorder-Pfalz | Frankenthal/Pf., Petersau | 2391197000 | Bentazon | | | |
| Vorder-Pfalz | Schifferstadt | 2379185100 | Dimethomorph | | | |
| Vorder-Pfalz | Römerberg-Berghausen | 2378195500 | | DMS | | |
| Vorder-Pfalz | Beindersheim | 2391177700 | Bentazon | DMS, C-D, C-D-M | | |
| Vorder-Pfalz | Kandel | 2375297900 | Bentazon | C-D | | |
| Vorder-Pfalz | Herxheim bei Landau | 2375263000 | | | | |
| Vorder-Pfalz | Herxheim bei Landau | 2375264000 | | | | |
| Vorder-Pfalz | Großniedesheim | 2391184500 | | | | |
| Vorder-Pfalz | Römerberg-Mechtersheim | 2378116100 | | | | |
| Vorder-Pfalz | Rülzheim | 2375240300 | | | | |
| Vorder-Pfalz | Billigheim-Ingenheim | 2375143500 | | | | |
| Vorder-Pfalz | Niederhorbach | 2375144000 | | | | |
| Vorder-Pfalz | Rheinzabern | 2375198700 | Bentazon | | | |
| Vorder-Pfalz | Hochstadt (Pfalz), | 2378172500 | | | | |
| Vorder-Pfalz | Frankenthal/ Pf. Mörsch | 2391151800 | | | | |
| Vorder-Pfalz | Neustadt a. d. Weinstraße | 2378173500 | | | | |
| Vorder-Pfalz | Knittelsheim | 2375175000 | | | | |
| Vorder-Pfalz | Meckenheim | 2391263400 | | | | |
| Vorder-Pfalz | Frankenthal/Pf. | 2391226000 | | | | |
| Vorder-Pfalz | Neustadt a.d.W., Geinsh. | 2378117200 | | | | |
| Vorder-Pfalz | Dannstadt- Schauernheim | 2391100800 | | | | |
| Vorder-Pfalz | Herxheim bei Landau/Pf. | 2375193200 | | | | |
| Vorder-Pfalz | Römerberg-Mechtersheim | 2377191800 | | | | |
| Vorder-Pfalz | Böhl-Iggelheim, Böhl | 2391264500 | | | | |
| Vorder-Pfalz | Landau/Pfalz | 2377110500 | | DMS | | |
| Vorder-Pfalz | Landau/Pfalz | 2377128000 | | DMS | | |

| Region | Gemeinde | Messstelle | PSM > QN | nrM > GOW | Arznei- mittel >0,1 µg/L | PFOA / PFOS >0,1 µg/L |
|--------------|----------------------------------|------------|------------------------|----------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| Vorder-Pfalz | Maikammer | 2378104000 | | DMS | | |
| Vorder-Pfalz | Edesheim | 2378127000 | | DMS | | |
| Vorder-Pfalz | Deidesheim | 2391165000 | | DMS | | |
| Vorder-Pfalz | Lambsheim | 2391164000 | | DMS | | |
| Vorder-Pfalz | Freckenfeld | 2375147000 | | C-D, C-D- M | | |
| Vorder-Pfalz | Kirrweiler (Pfalz) | 2378171700 | | DMS | | |
| Vorder-Pfalz | Hördt | 2375249100 | | DMS | | |
| Vorder-Pfalz | Weisenheim am Sand | 2391158000 | | DMS | | |
| Vorder-Pfalz | Dörrenbach | 2375145000 | | C-D, C-D- M | | |
| Vorder-Pfalz | Mutterstadt | 2391223700 | | Chlorth.-s. | | |
| Vorder-Pfalz | Lambsheim | 2391157000 | | C-D | | |
| Vorder-Pfalz | Lambsheim | 2391244100 | | C-D | | |
| Vorder-Pfalz | Heuchelheim bei Franken- thal | 2391228100 | | C-D | | |
| Vorder-Pfalz | Harthausen | 2378111700 | | Chlorth.-s. | | |
| Vorder-Pfalz | Lambsheim | 2391252100 | | DMS, C-D | | |
| Rheinhessen | Freimersheim | 2522200300 | Atrazin, Bro- macil | | | |
| Rheinhessen | Stadecken- Elsheim | 2529210000 | Bentazon | | | |
| Rheinhessen | Gau- Algesheim | 2536150900 | Bromacil | | | |
| Rheinhessen | Albisheim (Primm) | 2392111500 | | | | |
| Rheinhessen | Gauersheim | 2392120000 | | | | |
| Rheinhessen | Ingelheim/Rhein | 2517250600 | | | | |
| Rheinhessen | Wörrstadt | 2549250700 | | | | |
| Rheinhessen | Partenheim | 2528213000 | | | | |
| Rheinhessen | Schwabenheim a.d.Selz | 2529151600 | | | | |

| Region | Gemeinde | Messstelle | PSM > QN | nrM > GOW | Arznei- mittel >0,1 µg/L | PFOA / PFOS >0,1 µg/L |
|-------------|--------------------------------------|------------|-------------|--------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| Rheinhessen | Mainz- Bretzenheim | 2511110400 | | | | |
| Rheinhessen | Worms/ Pfiffligheim | 2392150000 | | | | |
| Rheinhessen | Ober-Olm | 2511160300 | | | | |
| Rheinhessen | Gundheim | 2393152000 | | | | |
| Rheinhessen | Hohen-Sülzen | 2391142000 | | | | |
| Rheinhessen | Worms/ Herrnsheim | 2393113000 | | | | |
| Rheinhessen | Ingelheim am Rhein, Spor- kenheim | 2536133800 | | | | |
| Rheinhessen | Nierstein, Schwabsburg | 2397134900 | | | | |
| Rheinhessen | Nackenheim | 2397195000 | | | | |
| Rheinhessen | Wendelsheim | 2549282500 | | DMS | | |
| Rheinhessen | Gau-Algesheim | 2536106500 | | DMS | | |
| Rheinhessen | Mettenheim | 2395164700 | | DMS | | |
| Rheinhessen | Guntersblum | 2397146200 | | DMS | | |
| Rheinhessen | Eich | 2395111500 | | C-D | | |
| Saargau | Merzkirchen Kahren | 2649210500 | | | | |
| Saargau | Kirf | 2649205000 | | | | |
| Saar-Nahe | Gerbach | 2549220100 | | Metaza-c., Metaza.-s. | | |
| Taunus | Weisel | 2573231500 | | | | |
| Taunus | Prath | 2577231500 | | | | |
| Taunus | Obertiefenbach | 2589238000 | | | | |
| Taunus | Diethardt | 2589124000 | | | | |
| Taunus | Himmighofen- Kasdorf | 2589124500 | | | | |
| Taunus | Holzheim | 2588232500 | | C-D | | |
| Westerwald | Lautzert | 2716230000 | | | | |

| Region | Gemeinde | Messstelle | PSM > QN | nrM > GOW | Arznei- mittel >0,1 µg/L | PFOA / PFOS >0,1 µg/L |
|------------|---------------------------------|------------|----------------------|--------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| West-Pfalz | Zweibrücken | 2642214500 | Atrazin- Desethyl | | | |
| West-Pfalz | Großsteinhausen | 2642220100 | Atrazin- Desethyl | | | |
| West-Pfalz | Donsieder | 2642218000 | | | | |
| West-Pfalz | Kottweiler-Schwanden | 2546155800 | | | | |
| West-Pfalz | Mehlingen, Daubenbor- nerhof | 2546110600 | | | | |
| West-Pfalz | Großbundenbach | 2642250100 | | Metaza-c. | | |

Metaza.-c.: Metazachlor-carbonsäure

Metaza.-s.: Metazachlor-sulfonsäure

C-D: Chloridazon-desphenyl

C-D-M: Chloridazon-desphenyl-methyl

Chlorth.-s.: Chlorthalonil-sulfonsäure