

# Grundwasserdatenbank Wasserversorgung



## Ergebnisse der Grundwasserdatenbank Wasserversorgung – Pflanzenschutzmittel und deren Abbauprodukte in den Grundwasservorkommen Baden- Württembergs

Dr. Dieter Kollotzek  
Grundwasserinstitut, Leinzell



# Inhaltsverzeichnis

1. Die Grundwasserdatenbank Wasserversorgung und die SchALVO-Kooperationsvereinbarung
2. Datenmanagement und Datenbestand
3. Pflanzenschutzmittel und deren Abbauprodukte
  - Untersuchungsprogramme
  - Belastungssituation
  - nicht-relevante Metaboliten
4. weitere Ergebnisse
5. Zusammenfassung



# Durchführung von Rohwasser- untersuchungsprogrammen in Baden-Württemberg

- Kooperationsmodell zwischen den Wasserversorgungsunternehmen und dem Land Baden-Württemberg
- 1. Kooperationsvereinbarung  
Bereitstellung von Rohwasserbeschaffenheitsdaten zum Betrieb des Grundwasserbeschaffenheitsmessnetzes des Landes Baden-Württemberg



# Gründung der GWD-WV

- Im Rahmen des Grundwasserüberwachungsprogrammes haben die baden-württembergischen Wasserversorgungsunternehmen, vertreten durch die kommunalen Landesverbände und Wasserfachverbände (Gemeindetag, Städtetag, VKU, VGW, DVGW und vedewa r.V.) im Jahre 1992 die Grundwasserdatenbank Wasserversorgung (GWD-WV) gegründet.

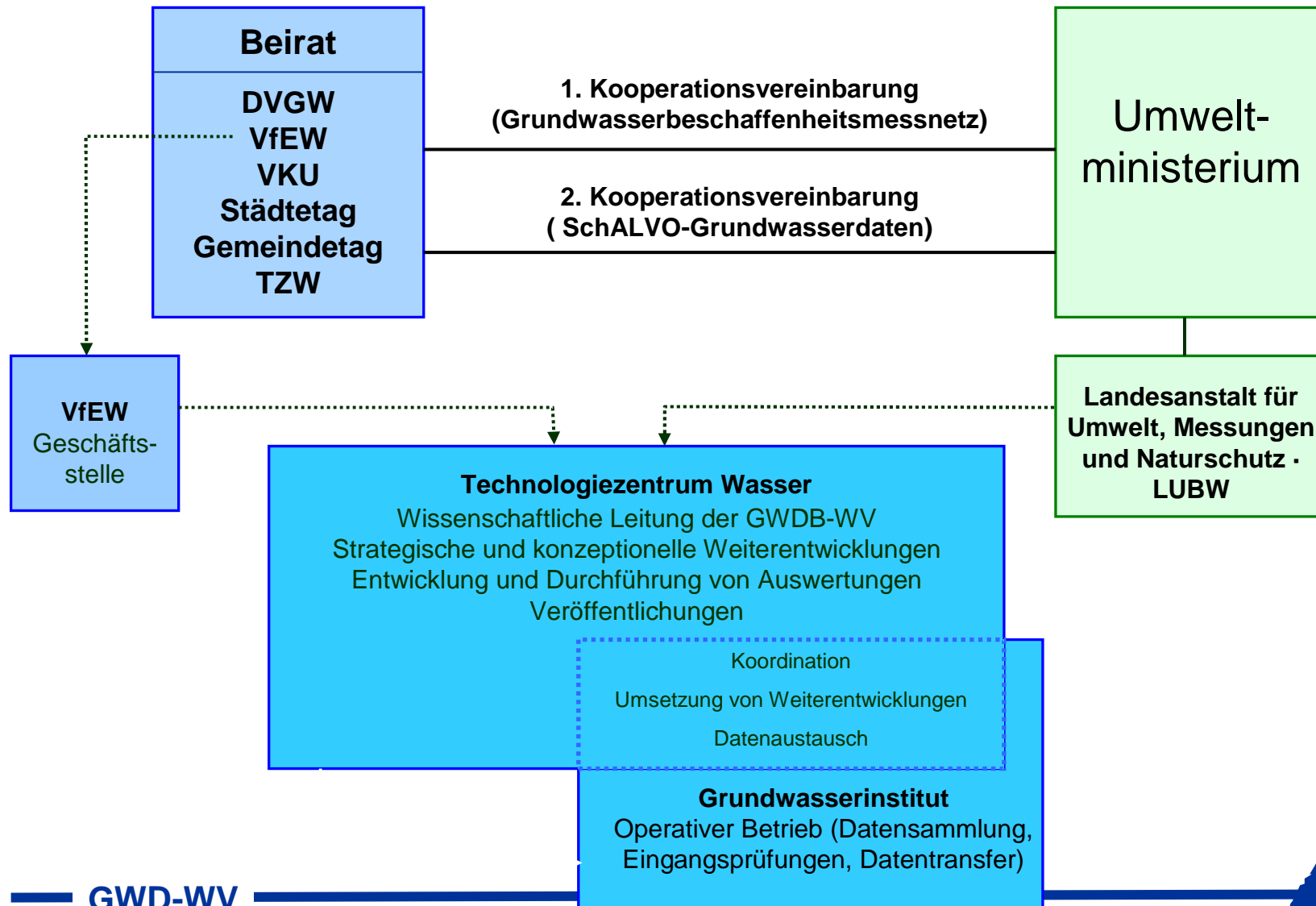


# Aufgabe der GWD-WV

- Über die GWD-WV stellen die Wasserversorgungsunternehmen dem Land für das Grundwasserüberwachungsprogramm Baden-Württemberg jährlich Grundwasserbeschaffenheitsdaten zur Verfügung und erbringen damit als einziger Kooperationspartner des Landes die bei der Konzeption des Grundwasserüberwachungsprogrammes zugesagten Kooperationsleistungen.



# Struktur der Grundwasserdatenbank Wasserversorgung Baden-Württemberg



# SchALVO- Kooperationsvereinbarung

... Die Träger der Grundwasserdatenbank Wasserversorgung verpflichten sich, im Rahmen ihrer rechtlichen und politischen Einwirkungsmöglichkeiten, dem Land die zum Vollzug der SchALVO erforderlichen Rohwasserbeschaffenheitsdaten für die Parameter Nitrat und Pflanzenschutzmittel gemäß den in der Anlage enthaltenen Messzyklen vollständig zur Verfügung zu stellen.



## § 1 Inhalt der Vereinbarung

... Das Land Baden-Württemberg wird keine Rechtsverordnung nach § 43 Abs. 4 WG erlassen, solange die in Abs. 1 zugesicherte Leistung erbracht wird und damit die für den Vollzug der SchALVO notwendige Datengrundlage sichergestellt wird.



# Einstufung der Wasserschutzgebiete in Baden- Württemberg

- Seit dem 01.04.2003 werden durch die Grundwasserdatenbank Wasserversorgung die zur SchALVO- Einstufung der Wasserschutzgebiete notwendigen Daten erhoben und den Unteren Wasserbehörden als Kooperationsbeitrag zur Verfügung gestellt.

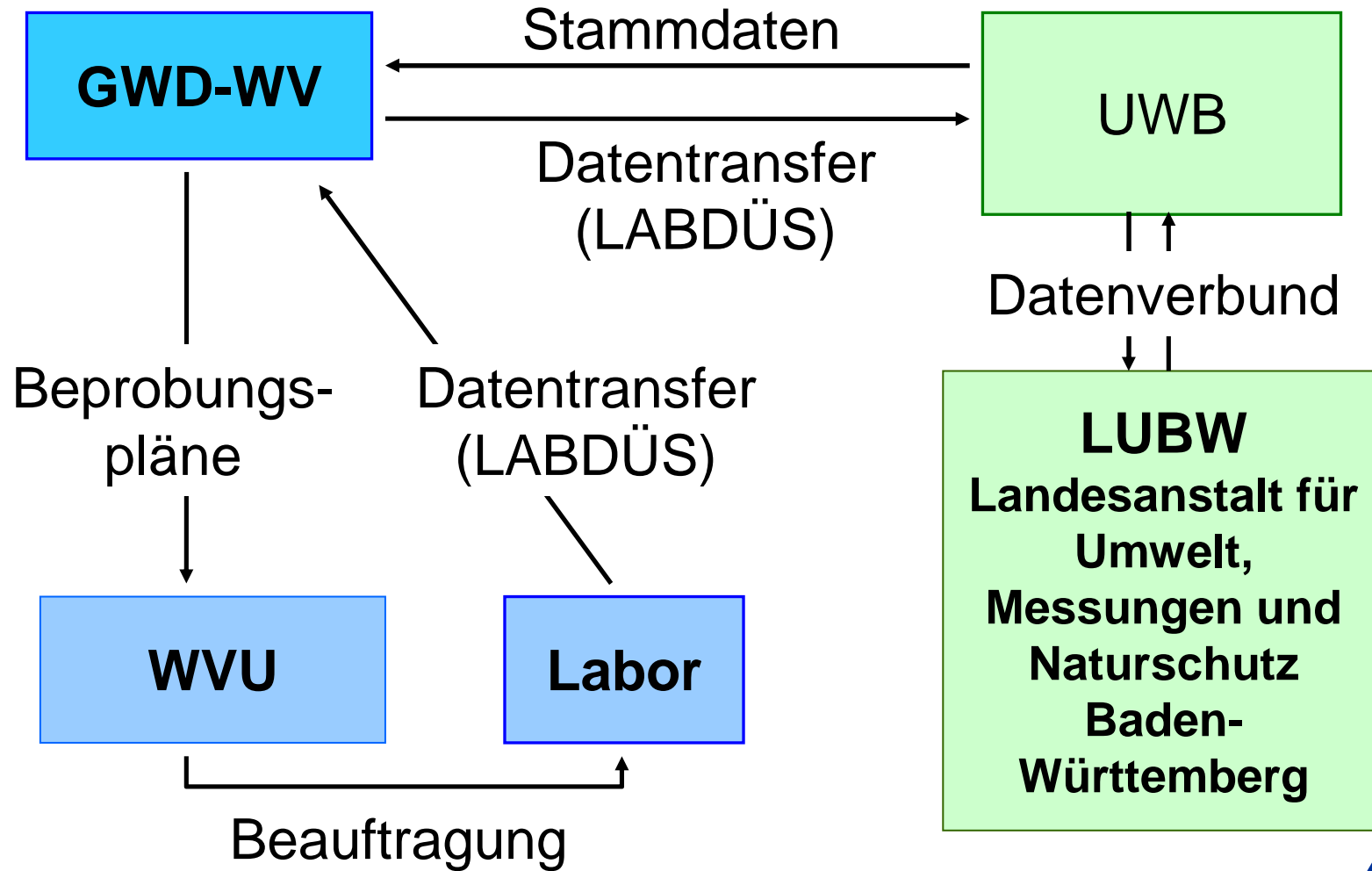


# Inhaltsverzeichnis

1. Die Grundwasserdatenbank Wasserversorgung und die SchALVO-Kooperationsvereinbarung
2. Datenmanagement und Datenbestand
3. Pflanzenschutzmittel und deren Abbauprodukte
  - Untersuchungsprogramme
  - Belastungssituation
  - nicht-relevante Metaboliten
4. Weitere Ergebnisse
5. Zusammenfassung



# Informations- und Datenfluss

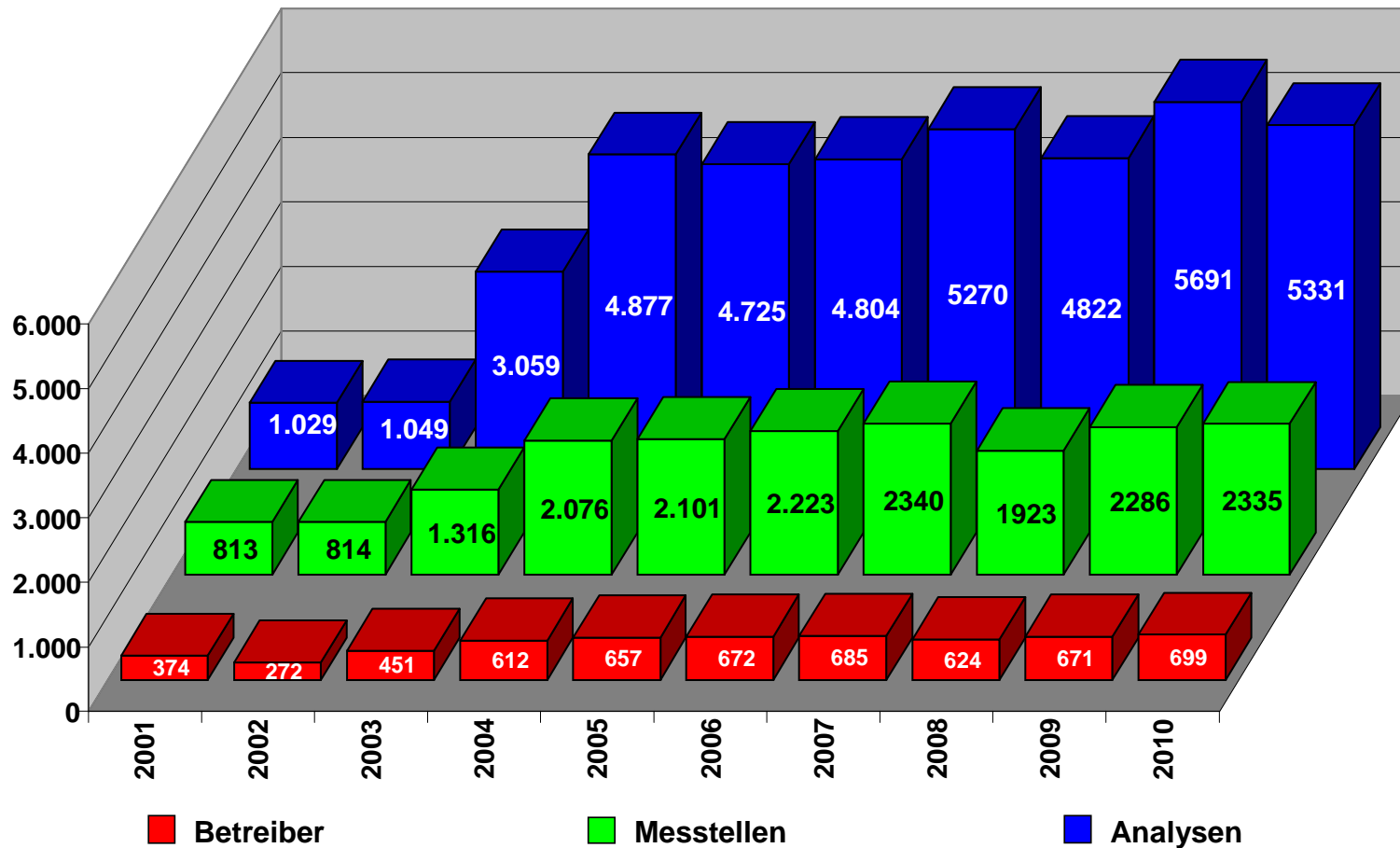


# **Kooperationsbeitrag der Wasserversorgungsunternehmen seit 1992**

- **Grundwasserbeschaffenhheitsdaten aus 20 Beprobungsjahren (1990 bis 2010)**
- **61.000 Grundwasseranalysen**
- **mit über einer Million Einzelwerten**
- **zu über 2.500 Messstellen**

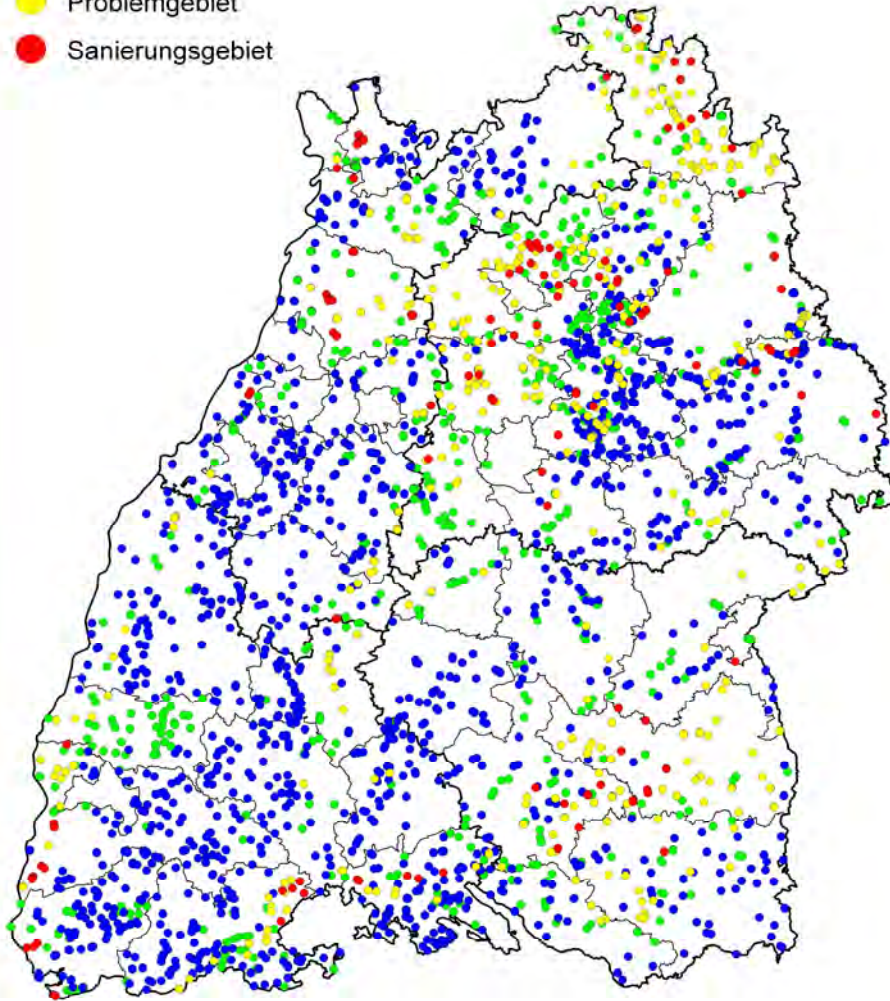


# Betreiber, Messstellen und Analysen



## Legende:

- Normalgebiet II
- Normalgebiet I
- Problemgebiet
- Sanierungsgebiet



# Regionale Verteilung der SchALVO- relevanten Messstellen

Stand: 03/2010



## Beteiligung der Wasserversorgungsunternehmen an der Grundwasserdatenbank Wasserversorgung nach Regierungsbezirken

	Anteil der beprobten Wasserschutzgebiete		
	2008	2009	2010
Regierungsbezirk Stuttgart	92 %	94 %	93 %
Regierungsbezirk Karlsruhe	93 %	95 %	94 %
Regierungsbezirk Freiburg	86 %	91 %	84 %
Regierungsbezirk Tübingen	92 %	97 %	95 %
Summe	90 %	93 %	91 %



# Inhaltsverzeichnis

1. Die Grundwasserdatenbank Wasserversorgung und die SchALVO-Kooperationsvereinbarung
2. Datenmanagement und Datenbestand
3. Pflanzenschutzmittel und deren Abbauprodukte
  - Untersuchungsprogramme
  - Belastungssituation
  - nicht-relevante Metaboliten
4. Weitere Ergebnisse
5. Zusammenfassung



# Untersuchung von Pflanzenschutzmitteln nach Kooperationsvereinbarung

- **Erstes Monitoringprogramm in den Jahren 2004 bis 2006**
- Beprobung von 3 Messprogrammen im Zeitraum von 3 Jahren jeweils vorzugsweise in den Monaten Mai/Juni bzw. August/September



Wirkstoffgruppe A	Wirkstoffgruppe B	Wirkstoffgruppe C
<b>Ausgewählte Phenoxyalkancarbonsäuren einschließlich Bentazon</b>	<b>Triazine und weitere ausgewählte Stickstoffverbindungen</b>	<b>Harnstoffderivate</b>
Bentazon Mecoprop Dichlorprop 2,4-D MCPA Dicamba	Atrazin Desethylatrazin Desethylterbutylazin Desisopropylatrazin Simazin Terbutylazin Bromacil Propazin Hexazinon Metolachlor Metazachlor Metalaxyl 2,6-Dichlorbenzamid	Diuron Isoproturon Linuron Chlortoluron Methabenzthiazuron



# Festlegungen zur weiteren Vorgehensweise bei den PSM Beprobungen

## Messstellen ohne Positivbefunde:

Nächste Beprobung jeweils nach Ablauf von 5 Jahren auf alle drei Wirkstoffgruppen (Stoffgruppe A, B, C je einmal in 3 Jahren)

## Messstellen mit Positivbefunden $> 0,05 \mu\text{g/L}$ :

Jährliche Untersuchung auf die relevanten Wirkstoffgruppen, zusätzlich alle übrigen Wirkstoffgruppen wie bei Messstellen ohne Positivbefunden.



# Vereinbarung zum PSM-Monitoring 2009-2013

**Neue Wirkstoffgruppe D: Metaboliten  
als Ersatz für die Wirkstoffgruppe C (Harnstoffderivate)**

## **Messstellen ohne Positivbefunde:**

Beprobung auf drei Wirkstoffgruppen (Stoffgruppe D, A, B je einmal in 3 Jahren) in den Jahren 2009 bis 2011

## **Messstellen mit Positivbefunden > 0,05 µg/L:**

Jährliche Untersuchung auf die relevanten Wirkstoffgruppen, zusätzlich alle übrigen Wirkstoffgruppen wie bei Messstellen ohne Positivbefunden.



Wirkstoffgruppe D (2009)	Wirkstoffgruppe A (2010)	Wirkstoffgruppe B (2011)
<b>Metaboliten</b>	<b>Ausgewählte Phenoxyalkancarbonsäuren einschließlich Bentazon</b>	<b>Triazine und weitere ausgewählte Stickstoffverbindungen</b>
DMS Chloridazon Desphenylchloridazon Methyldesphenylchloridazon	Bentazon Mecoprop Dichlorprop 2,4-D MCPA Dicamba	Atrazin Desethylatrazin Desethylterbutylazin Desisopropylatrazin Simazin Terbutylazin Bromacil Propazin Hexazinon Metolachlor Metazachlor Metalaxyl 2,6-Dichlorbenzamid



# Monitoring von Messstellen mit Positivbefunden (2010)

	Wirkstoffgruppe D	Wirkstoffgruppe A	Wirkstoffgruppe B
Nach ursprünglicher Vereinbarung	790 MST	13 MST	95 MST
auf Grundlage 50% GOW Werte	190 MST	16 MST	65 MST



# Geänderte Vereinbarung zum PSM-Monitoring vom Juli 2010

## Messstellen ohne Positivbefunde:

Beprobung auf drei Wirkstoffgruppen (Stoffgruppe D, A, B je einmal in 3 Jahren) in den Jahren 2009 bis 2011

## Messstellen mit Positivbefunden:

Im Fall von Wirkstoffen und relevanten Metaboliten

**Messstellen > 0,05 µg/L für 2 Jahre**

Im Fall von nicht-relevanten Metaboliten

**Messstellen > 50 % des GOW für 2 Jahre**



# Inhaltsverzeichnis

1. Die Grundwasserdatenbank Wasserversorgung und die SchALVO-Kooperationsvereinbarung
2. Datenmanagement und Datenbestand
3. Pflanzenschutzmittel und deren Abbauprodukte
  - Untersuchungsprogramme
  - Belastungssituation
  - nicht-relevante Metaboliten
4. Weitere Ergebnisse
5. Zusammenfassung



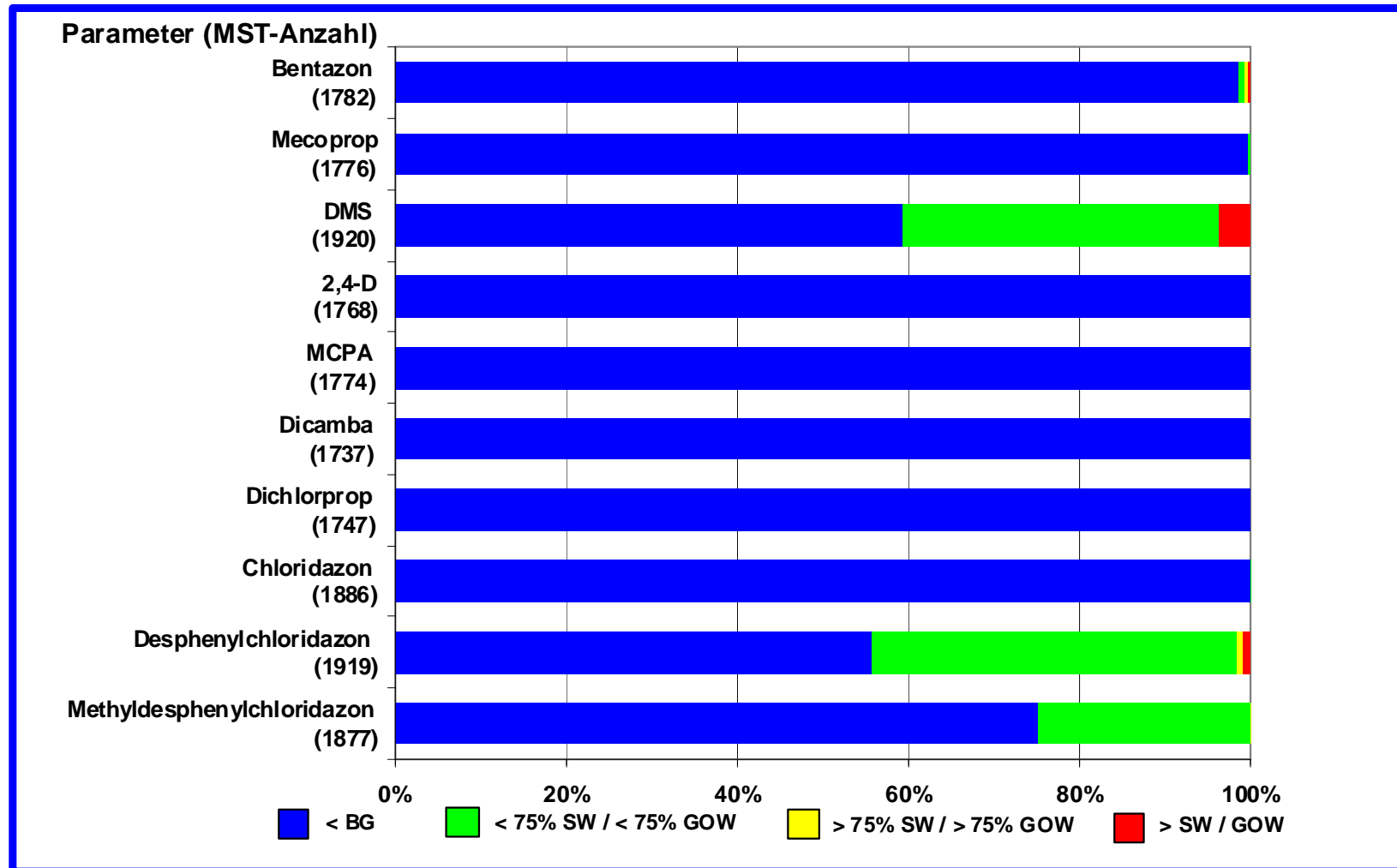
# Pflanzenschutzmittel 2006-2011

## Überschreitungen von Bestimmungsgrenze und Grenzwerten bzw. gesundheitlichen Orientierungswerten

Parameter	Beprobte Messstellen	Anzahl größer Bestimmungsgrenze	Anzahl größer Grenzwert bzw. GOW	Maximalbelastung [ $\mu\text{g/L}$ ]
Desphenylchloridazon	2.009	891	20	8,2
DMS	2.007	806	69	12,0
Methyldesphenylchloridazon	1.960	478	0	2,5
Desethylatrazin	1.902	222	12	0,26
Atrazin	1.902	101	0	0,09
2,6-Dichlorbenzamid	1.823	74	0	0,59
Bentazon	2.104	31	8	0,26
Simazin	1.902	13	0	0,06
Hexazinon	1.857	8	0	0,06



# Ergebnisse der PSM-Gruppen D und A der letzten drei Beprobungsjahre (2008-2010)



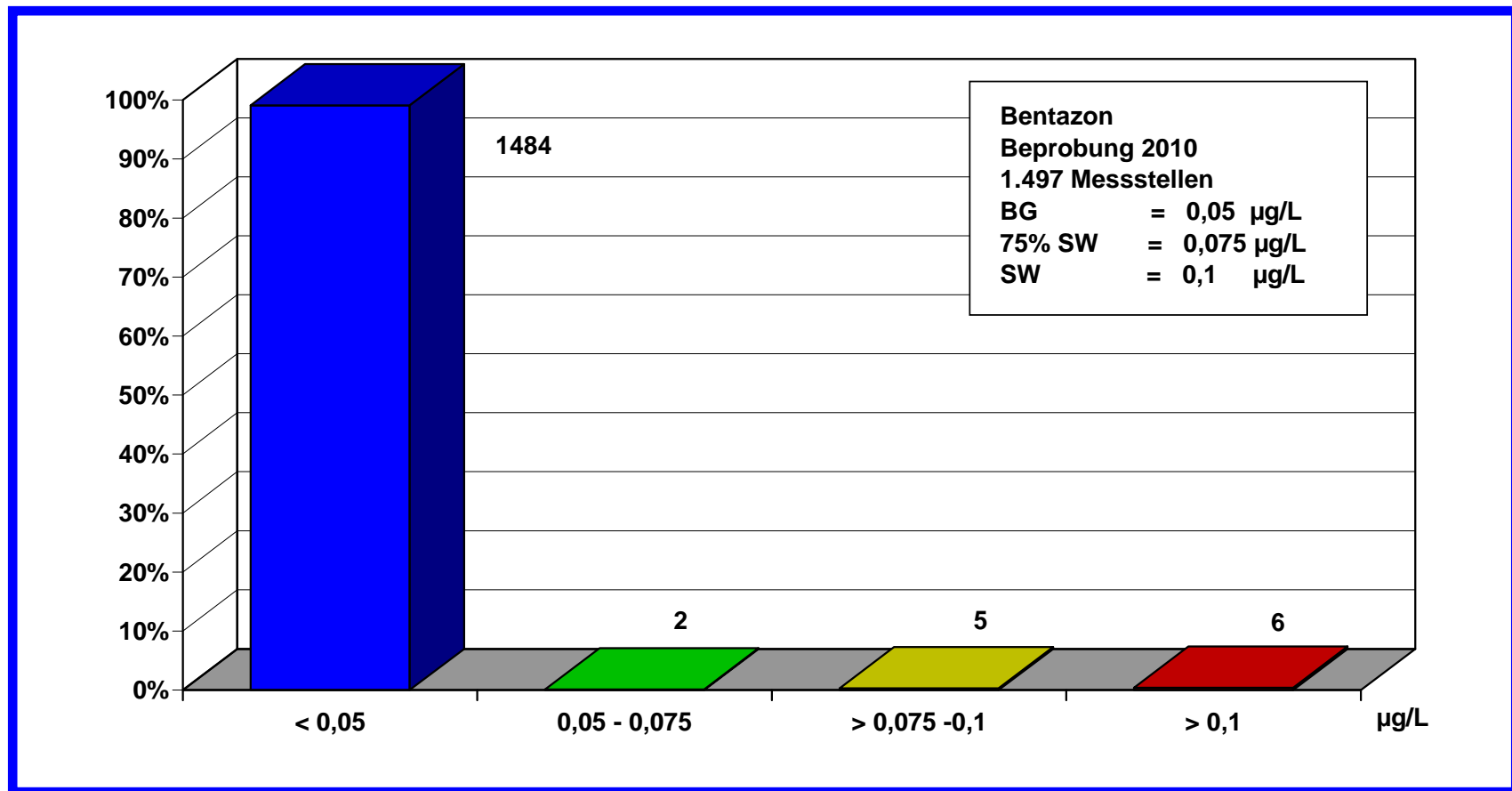
# Pflanzenschutzmittel 2006-2011

## Überschreitungen von Bestimmungsgrenze und Grenzwerten bzw. gesundheitlichen Orientierungswerten

Parameter	Beprobte Messstellen	Anzahl größer Bestimmungsgrenze	Anzahl größer Grenzwert bzw. GOW	Maximalbelastung [ $\mu\text{g/L}$ ]
Desphenylchloridazon	2.009	891	20	8,2
DMS	2.007	806	69	12,0
Methyldesphenylchloridazon	1.960	478	0	2,5
Desethylatrazin	1.902	222	12	0,26
Atrazin	1.902	101	0	0,09
2,6-Dichlorbenzamid	1.823	74	0	0,59
Bentazon	2.104	31	8	0,26
Simazin	1.902	13	0	0,06
Hexazinon	1.857	8	0	0,06

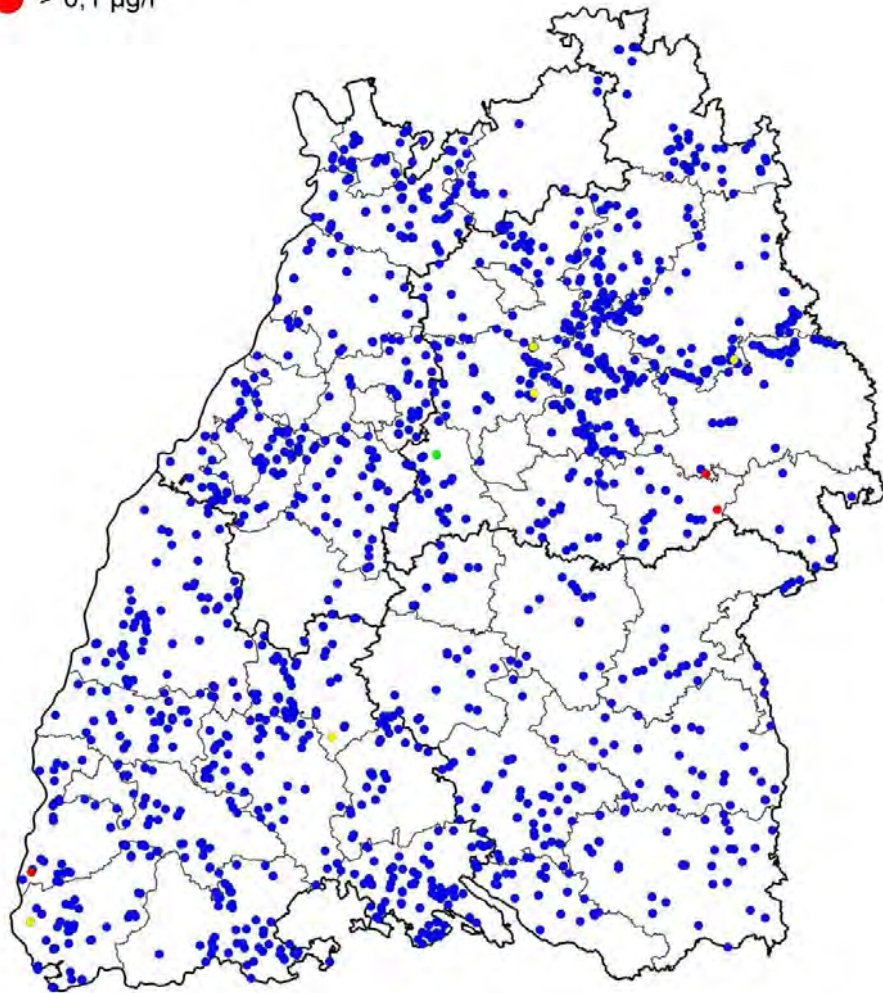


# Konzentrationsverteilung der Bentazon-Werte (2010)



### Legende:

- < 0,05 µg/l
- 0,05 - 0,075 µg/l
- > 0,075 - 0,1 µg/l
- > 0,1 µg/l



## Bentazon

### Regionale Verteilung der Messtellen

1.497 MST

2010



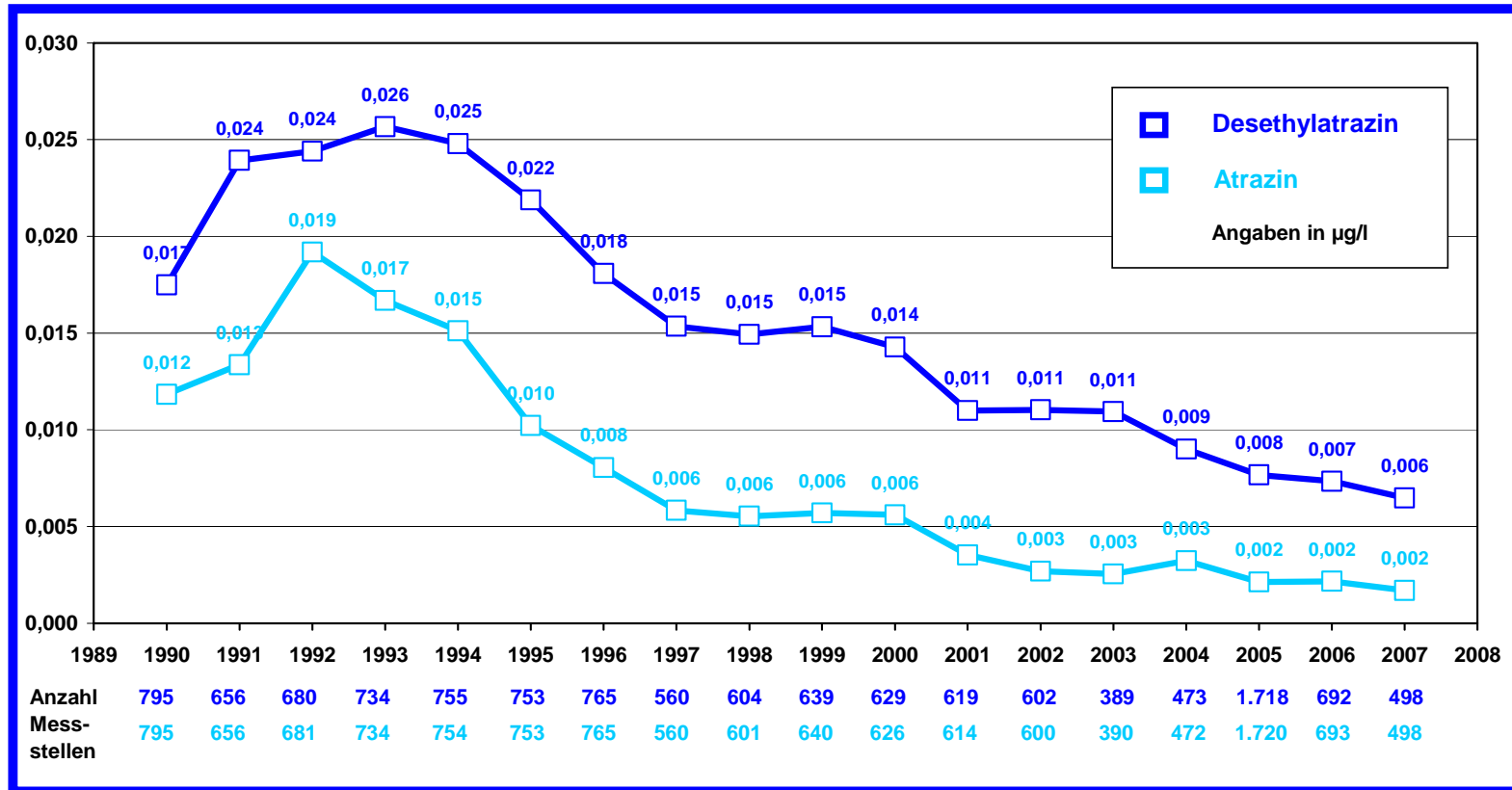
# Pflanzenschutzmittel 2006-2011

## Überschreitungen von Bestimmungsgrenze und Grenzwerten bzw. gesundheitlichen Orientierungswerten

Parameter	Beprobte Messstellen	Anzahl größer Bestimmungsgrenze	Anzahl größer Grenzwert bzw. GOW	Maximalbelastung [ $\mu\text{g/L}$ ]
Desphenylchloridazon	2.009	891	20	8,2
DMS	2.007	806	69	12,0
Methyldesphenylchloridazon	1.960	478	0	2,5
Desethylatrazin	1.902	222	12	0,26
Atrazin	1.902	101	0	0,09
2,6-Dichlorbenzamid	1.823	74	0	0,59
Bentazon	2.104	31	8	0,26
Simazin	1.902	13	0	0,06
Hexazinon	1.857	8	0	0,06



# Jahresmittelwerte Atrazin / Desethylatrazin



# Inhaltsverzeichnis

1. Die Grundwasserdatenbank Wasserversorgung und die SchALVO-Kooperationsvereinbarung
2. Datenmanagement und Datenbestand
3. Pflanzenschutzmittel und deren Abbauprodukte
  - Untersuchungsprogramme
  - Belastungssituation
  - nicht-relevante Metaboliten
4. Weitere Ergebnisse
5. Zusammenfassung



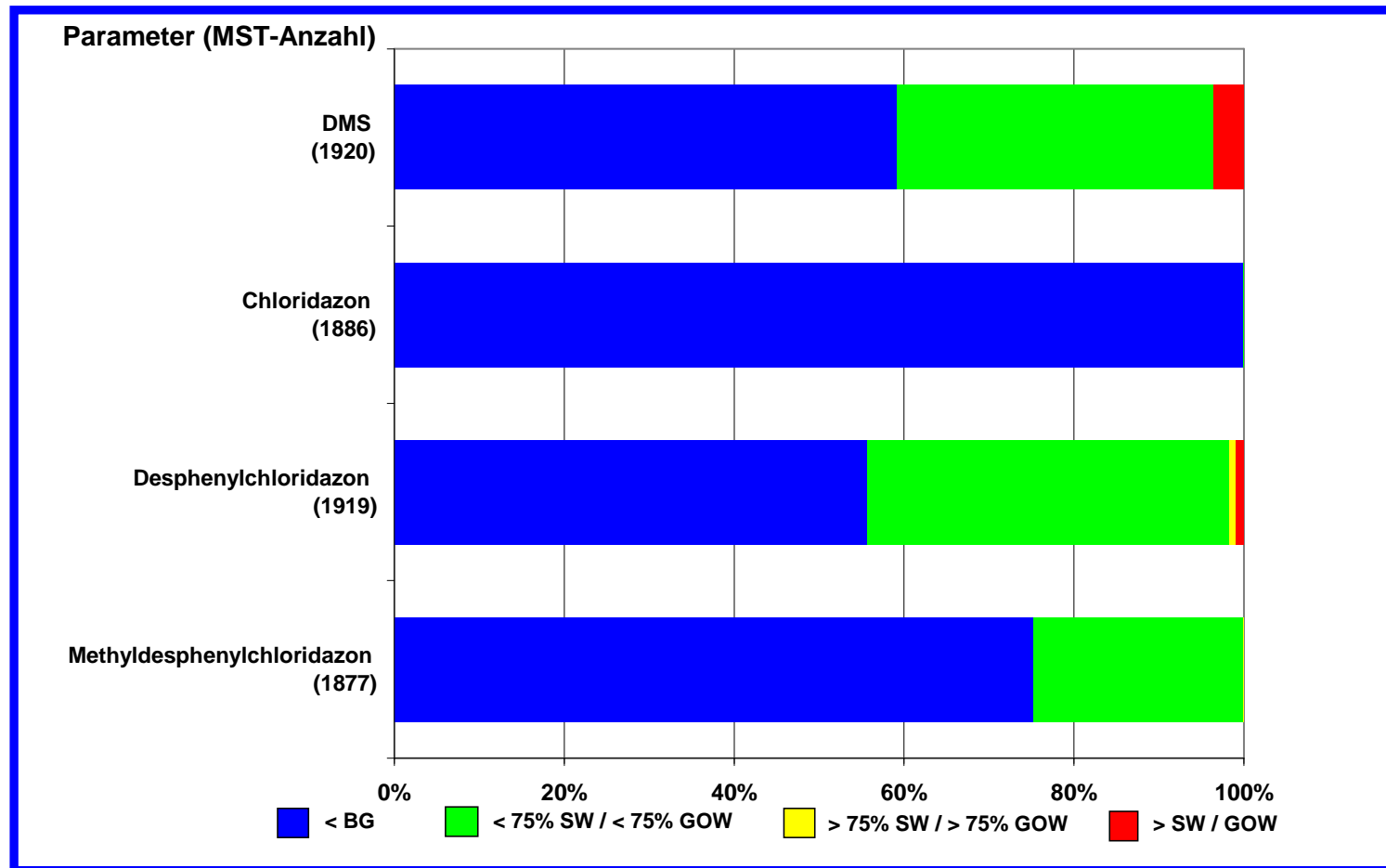
# Pflanzenschutzmittel 2006-2011

## Überschreitungen von Bestimmungsgrenze und Grenzwerten bzw. gesundheitlichen Orientierungswerten

Parameter	Beprobte Messstellen	Anzahl größer Bestimmungsgrenze	Anzahl größer Grenzwert bzw. GOW	Maximalbelastung [ $\mu\text{g/L}$ ]
Desphenylchloridazon	2.009	891	20	8,2
DMS	2.007	806	69	12,0
Methyldesphenylchloridazon	1.960	478	0	2,5
Desethylatrazin	1.902	222	12	0,26
Atrazin	1.902	101	0	0,09
2,6-Dichlorbenzamid	1.823	74	0	0,59
Bentazon	2.104	31	8	0,26
Simazin	1.902	13	0	0,06
Hexazinon	1.857	8	0	0,06



# Ergebnisse der PSM-Gruppe D der letzten drei Beprobungsjahre (2008-2010)



# Historie der nicht relevanten Metaboliten

- **2006:**  
Im Labor der Landeswasserversorgung (LW) werden zwei neue, bisher unbekannte Metaboliten des Rübenerbizids Chloridazon identifiziert.
- **2006:**  
Nach Untersuchungen des Technologiezentrums Wasser (TZW) wird aus Tolyfluanid das Abbauprodukt DMS gebildet, aus dem wiederum bei der Ozonung N-Nitrosodimethylamin entsteht.



# Historie der nicht relevanten Metaboliten

- **Mai 2007:**  
Das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) gibt eine Liste von 10 Metaboliten bekannt, die im Lysimeterversuch in Konzentrationen über 10 µg/l im Sickerwasser aufgetreten sind.
- **Juni 2008:**  
Das BVL ergänzt diese Liste um diejenigen 35 Metaboliten, die im Lysimeterversuch in Konzentrationen zwischen 1 und 10 µg/l im Sickerwasser aufgetreten sind.



# Historie der nicht relevanten Metaboliten

- **November 2010:** Das BVL ergänzt die Liste nochmals um weitere 6 Metaboliten, bei denen aufgrund von Simulationsrechnungen mit erhöhten Konzentrationen im Sickerwasser gerechnet werden kann.



## **Tolyfluanid, Dimethylsulfamid (DMS) und N,N-Nitrosodimethylamin**

- **Das Fungizid Tolyfluanid war seit 1972 auf dem Markt**
- **Einsatzgebiete: Weinbau, Kernobst, Beerenobst, Gemüse und Hopfen**



# **Tolyfluanid, Dimethylsulfamid (DMS) und N,N-Nitrosodimethylamin**

- **Das TZW identifiziert im November 2006 N,N-Dimethylsulfamid als einen bis dahin noch völlig unbekanntem Hauptmetaboliten von Tolyfluanid**
- **hohe Mobilität von DMS im Boden, persistent**
- **DMS ist toxikologisch und ökotoxikologisch unkritisch und besitzt keine fungizide Wirkung, d.h. es ist pflanzenschutzrechtlich „nicht-relevant“**
- **DMS bildet bei der Aufbereitung mit Ozon das kanzerogene Nitrosamin NDMA (UBA: GOW: 10 ng/L)**

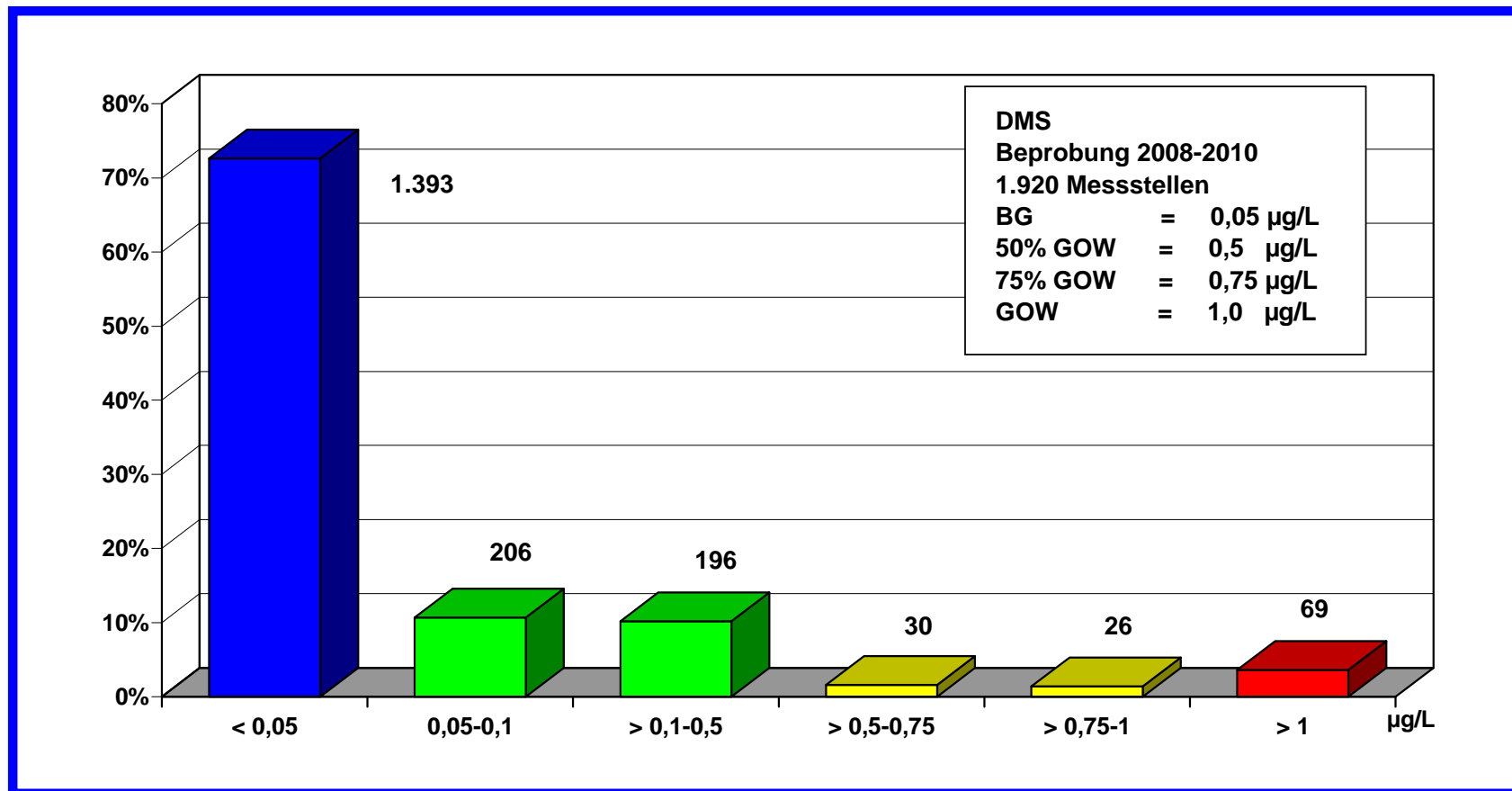


# **Tolyfluanid, Dimethylsulfamid (DMS) und N,N-Nitrosodimethylamin**

- **Seit 21.02.2007: Zulassung für PSM mit Wirkstoff Tolyfluanid in Deutschland ruht**
- **Seit 2007: Einsatz in WSG nach SchALVO zum 1. April 2007 verboten**
- **Seit 30.11.2010: Widerruf der Zulassung durch das BVL**

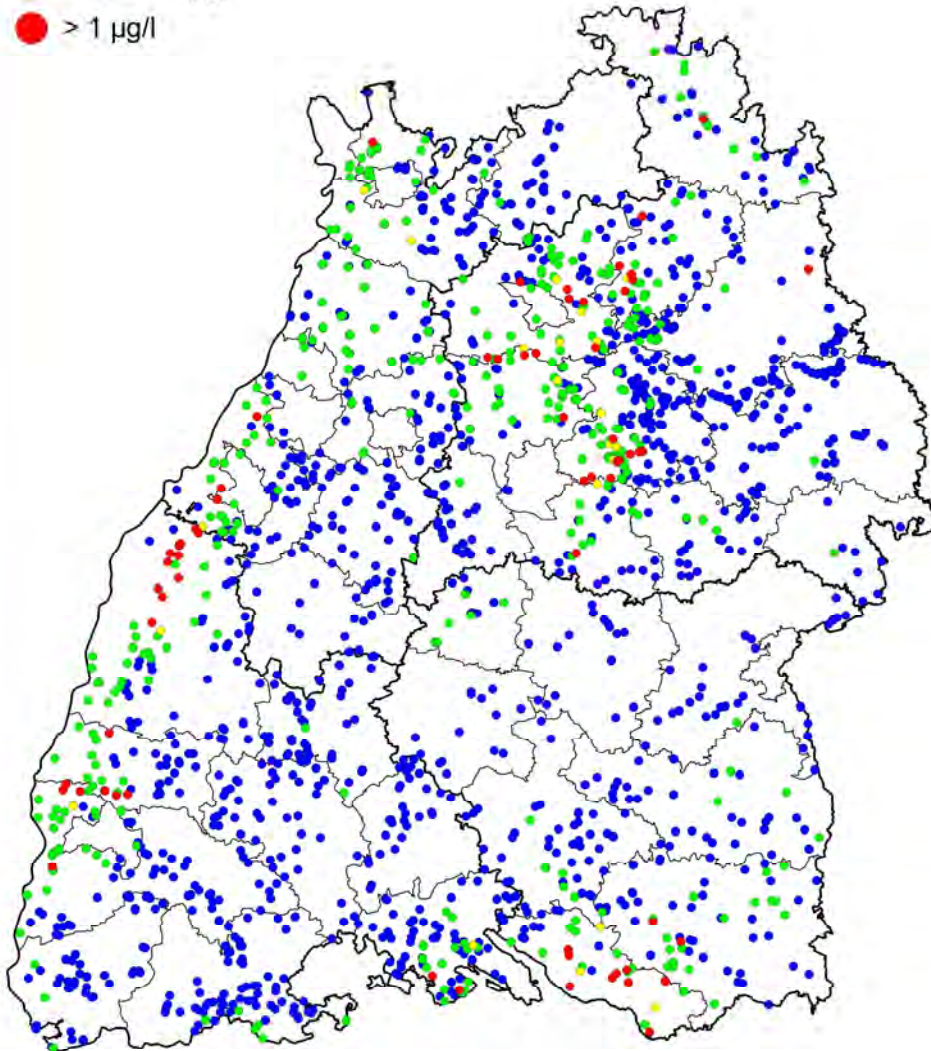


# Konzentrationsverteilung der DMS-Werte (2008-2010)



### Legende:

- < 0,05 µg/l
- 0,05 - 0,75 µg/l
- > 0,75 - 1 µg/l
- > 1 µg/l



# DMS

## Regionale Verteilung der Messstellen

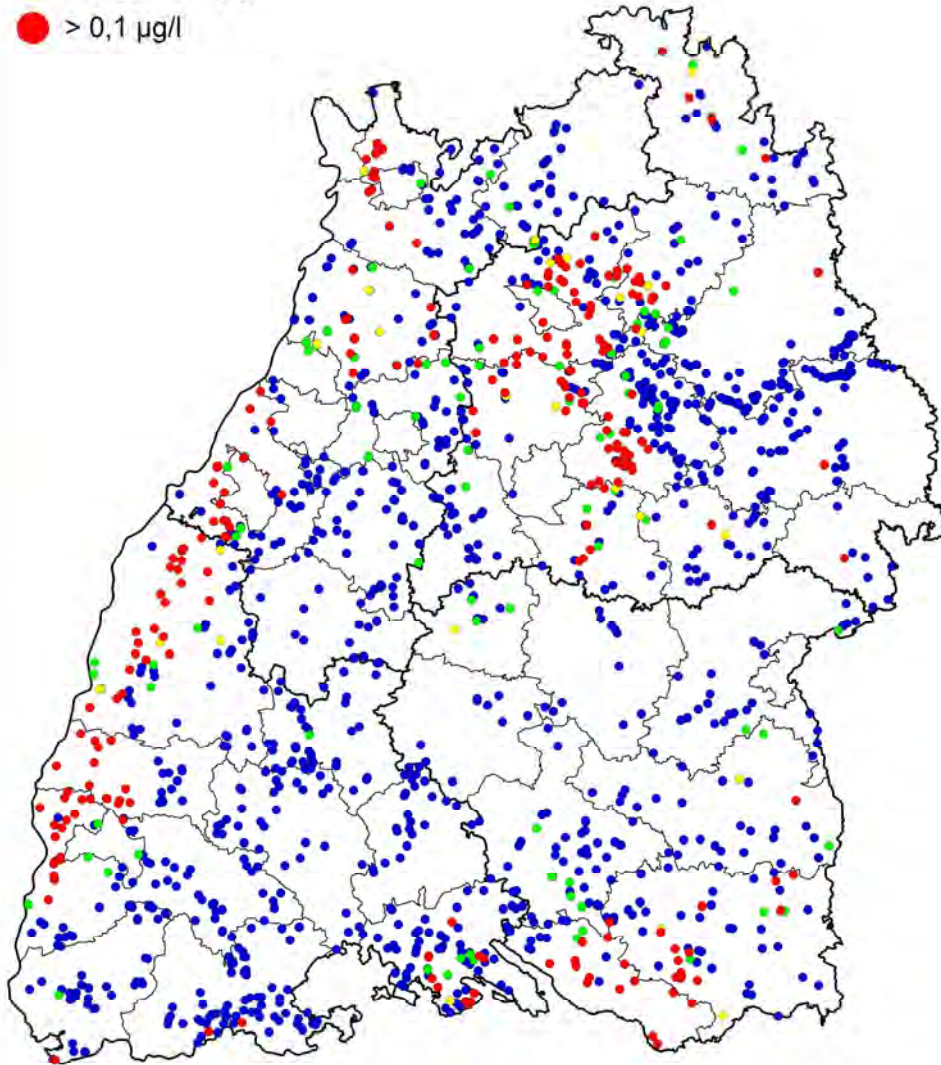
### 1.920 MST

### 2008-2010



### Legende:

- < 0,05 µg/l
- 0,05 - 0,08 µg/l
- > 0,08 - 0,1 µg/l
- > 0,1 µg/l



## DMS

### Regionale Verteilung der Messstellen

1.920 MST

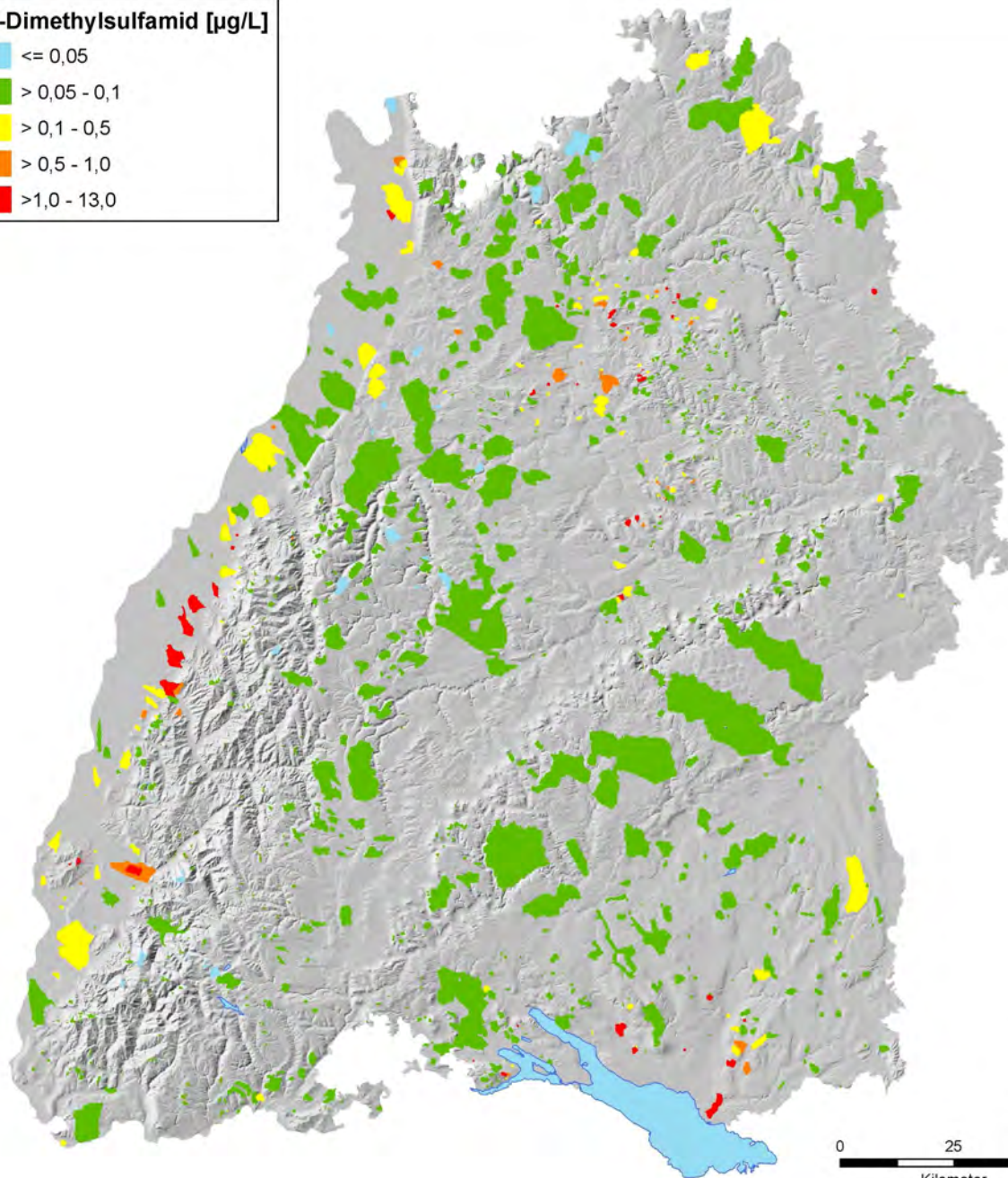
2008-2010

**Klasseneinteilung  
nach Warnwert  
und Grenzwert der  
TrinkwV**



**N,N-Dimethylsulfamid [ $\mu\text{g/L}$ ]**

- $\leq 0,05$
- $> 0,05 - 0,1$
- $> 0,1 - 0,5$
- $> 0,5 - 1,0$
- $> 1,0 - 13,0$



**DMS**

**Regionale  
Verteilung der  
Belastungen nach  
Wasserschutz-  
gebieten**

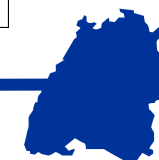
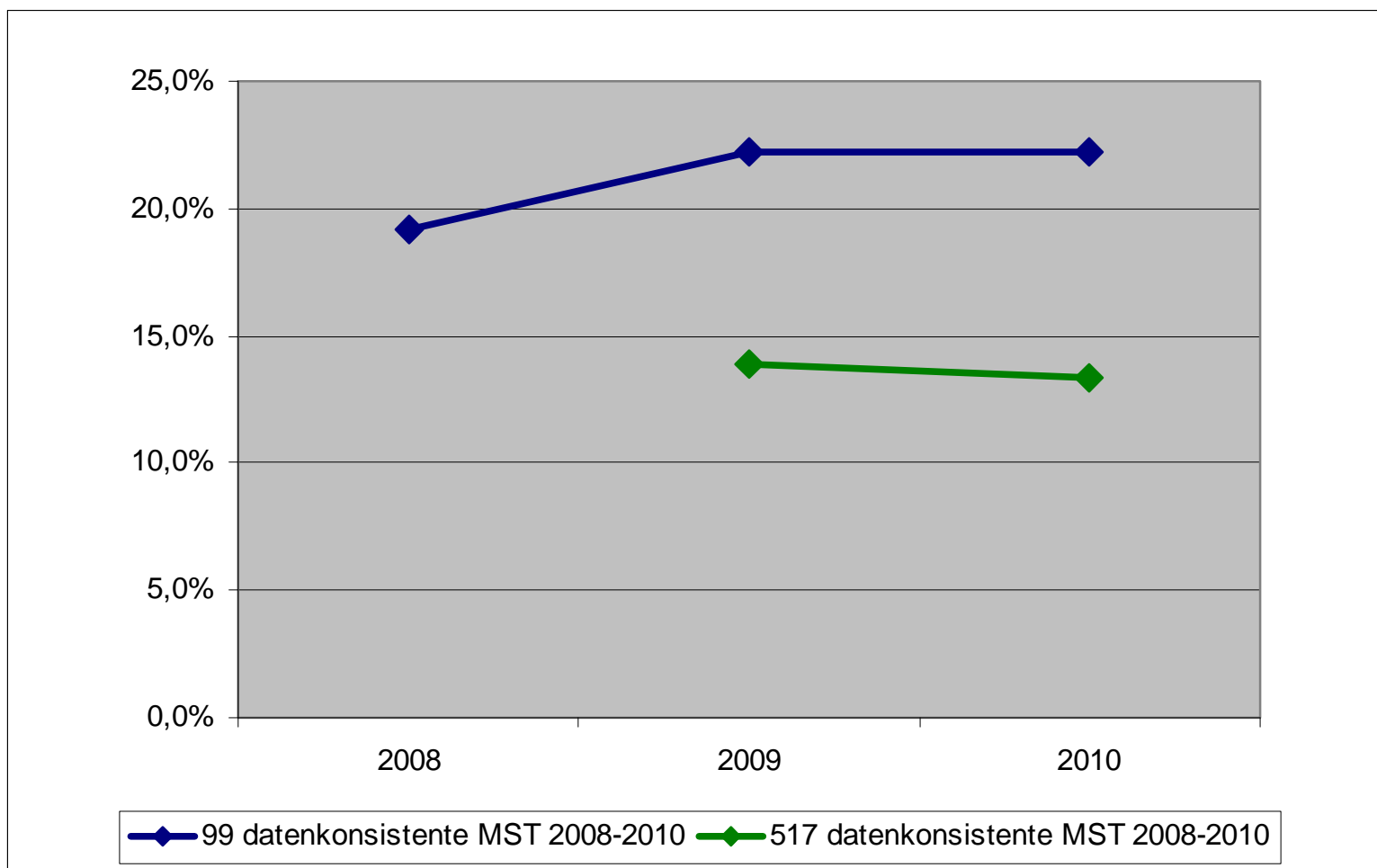
**1.203 WSG**

**2009**



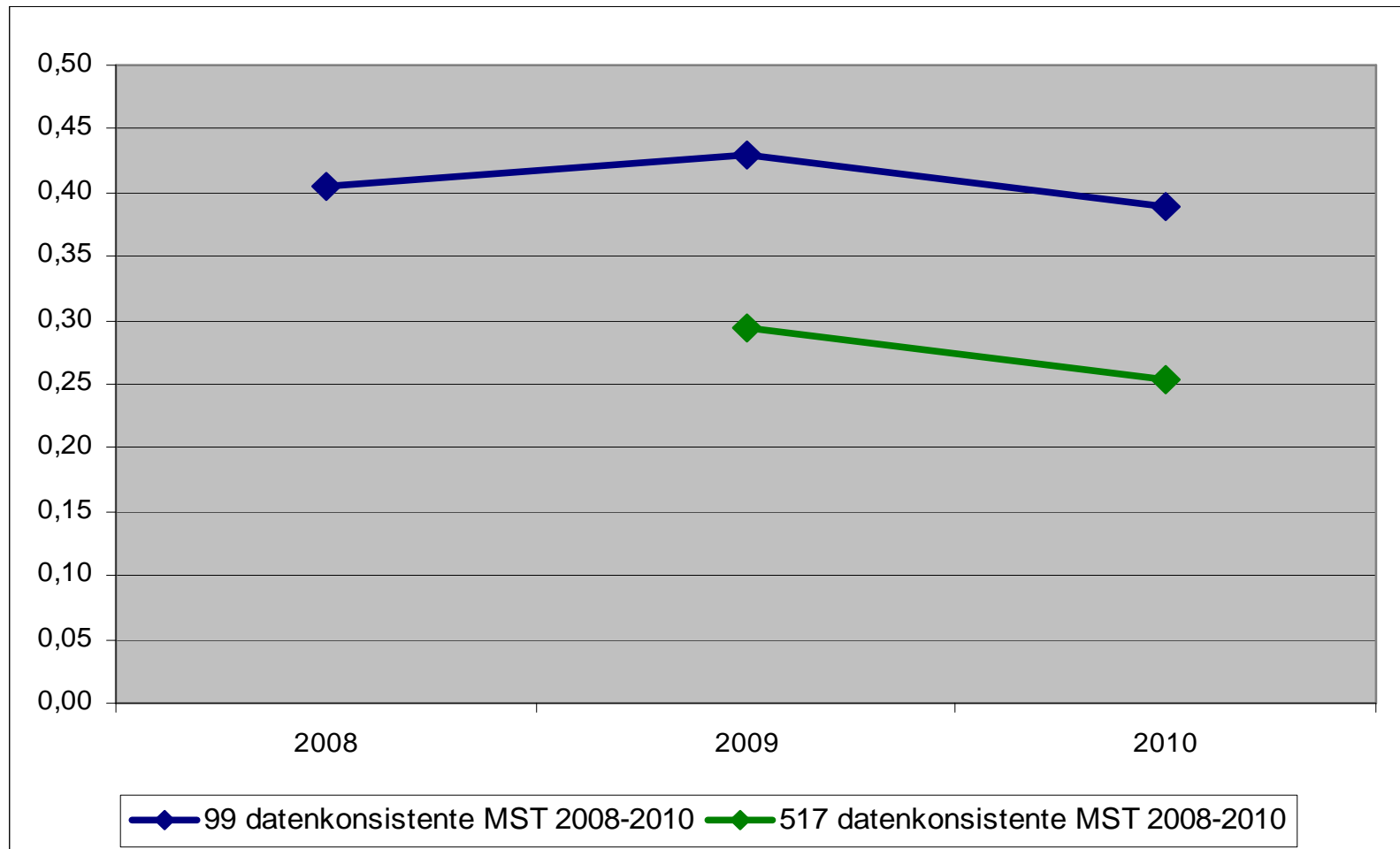
# Entwicklung der DMS Belastungen

prozentuale Anteile der MST mit Belastungen > 50% GOW



# Entwicklung der DMS Belastungen

## Jahresmittelwerte ( $\mu\text{g/L}$ )



# **Chloridazon, Desphenyl-Chloridazon und Methyldesphenyl-Chloridazon**

- **Das Herbizid Chloridazon ist seit 1964 auf dem Markt**
- **Einsatzgebiete: Zuckerrüben, Futterrüben, Rote Beete, Mangold**
- **Halbwertszeit von Chloridazon im Boden liegt bei etwa 6-8 Wochen**

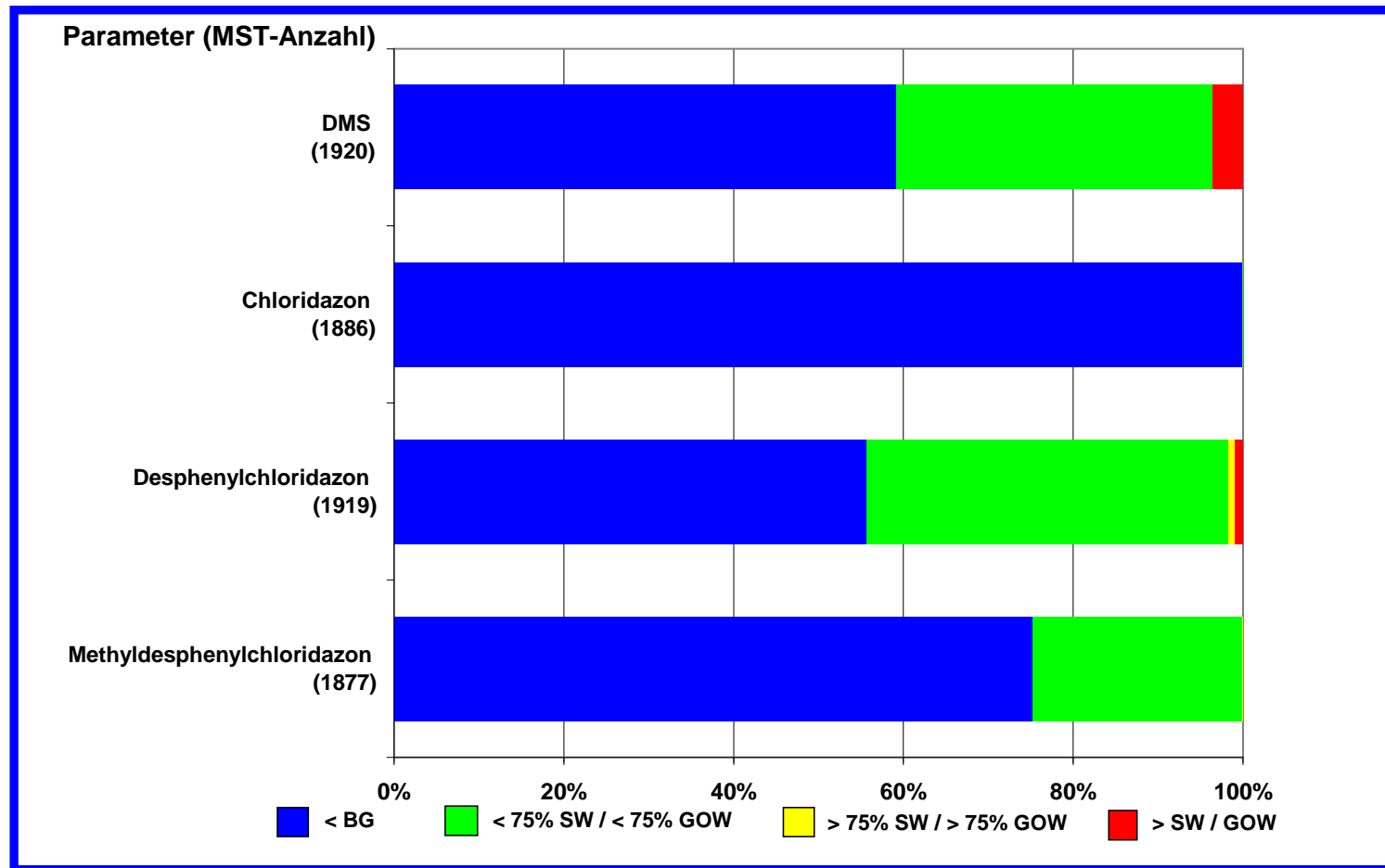


# **Chloridazon, Desphenyl-Chloridazon und Methyldesphenyl-Chloridazon**

- **Aus Chloridazon entstehen im Boden die Metaboliten Desphenyl-Chloridazon und Methyldesphenyl-Chloridazon**
- **Die Metaboliten sind toxikologisch und ökotoxikologisch nicht relevant und besitzen keine herbizide Wirkung, d.h. sie sind pflanzenschutzrechtlich „nicht-relevant“**
- **Seit März 2007: freiwillige Vereinbarung mit dem Hersteller bezüglich Verzicht bzw. Reduzierung der Aufwandsmengen in Wasserschutzgebieten**

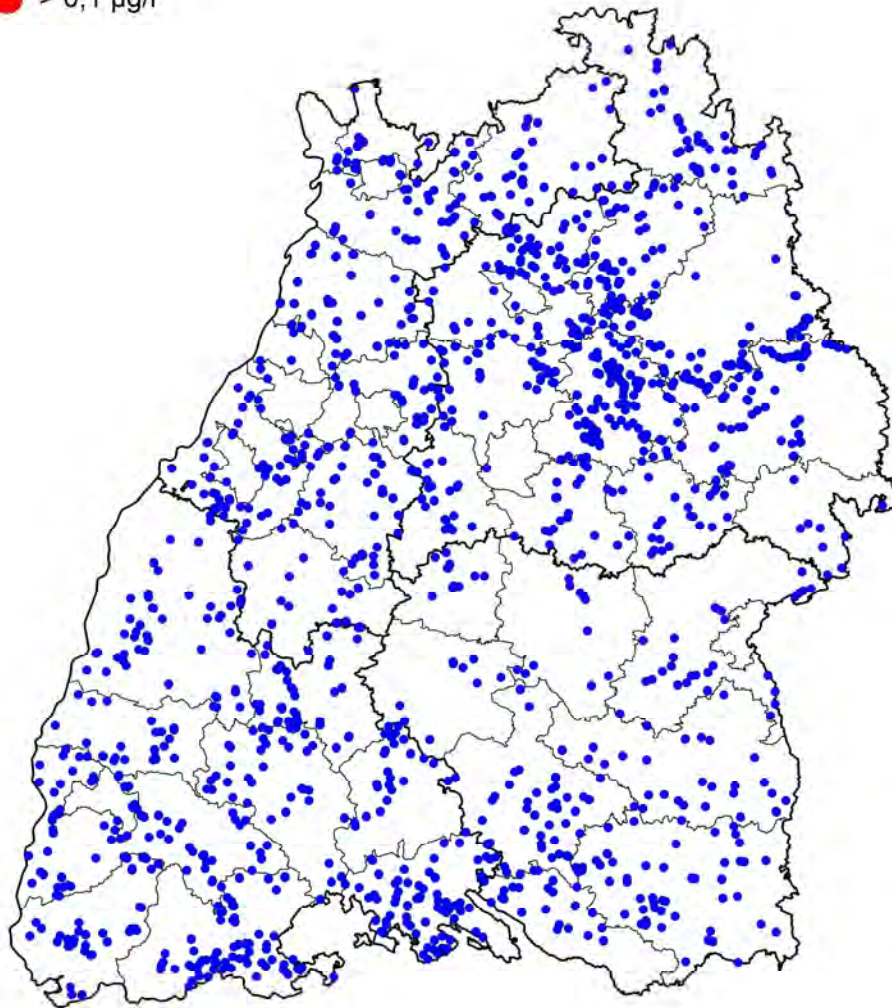


# Ergebnisse der PSM-Gruppe D der letzten drei Beprobungsjahre (2008-2010)



### Legende:

- < 0,05 µg/l
- 0,05 - 0,08 µg/l
- > 0,08 - 0,1 µg/l
- > 0,1 µg/l



## Chloridazon

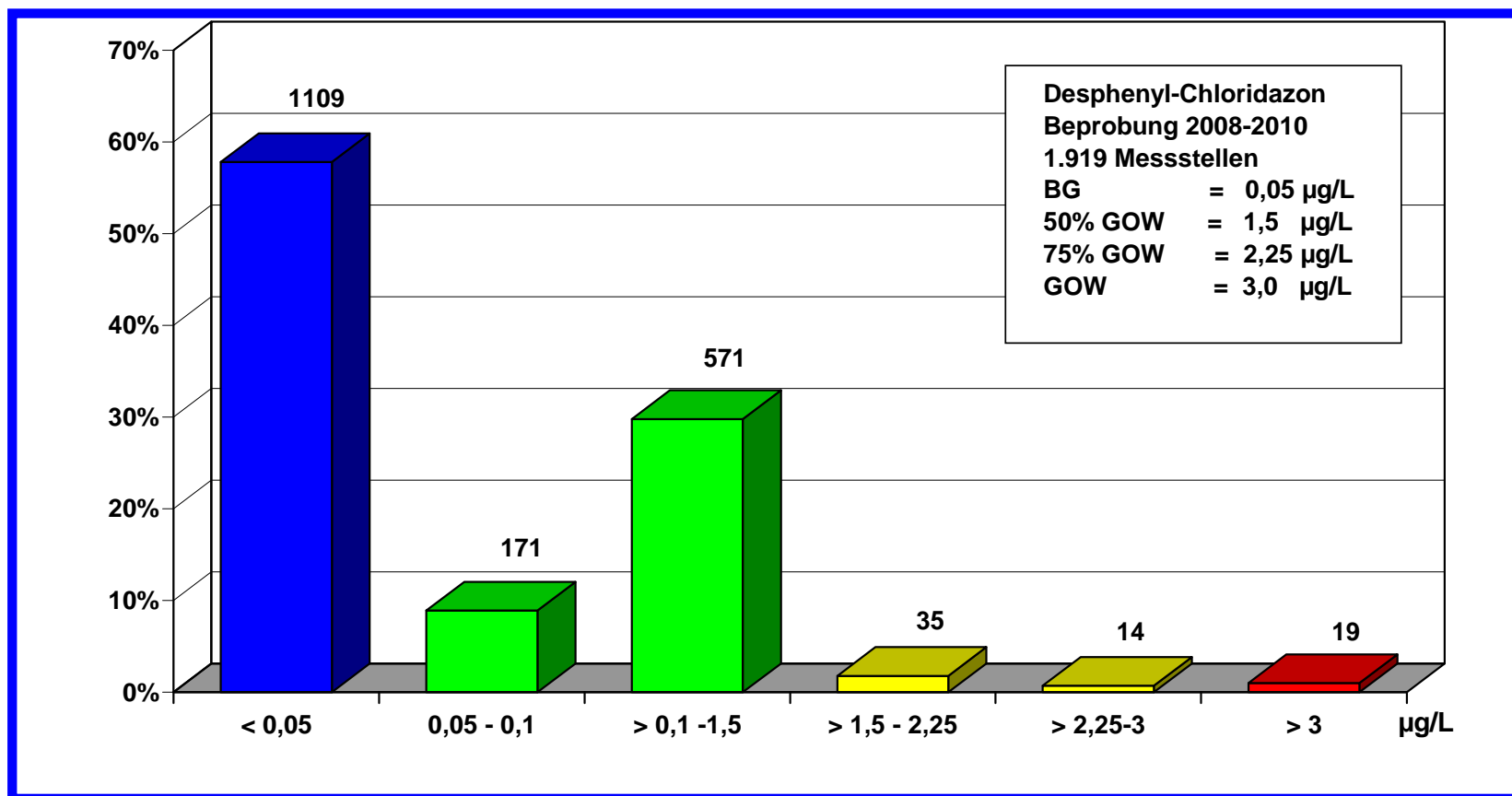
### Regionale Verteilung der Messtellen

1.637 MST

2009

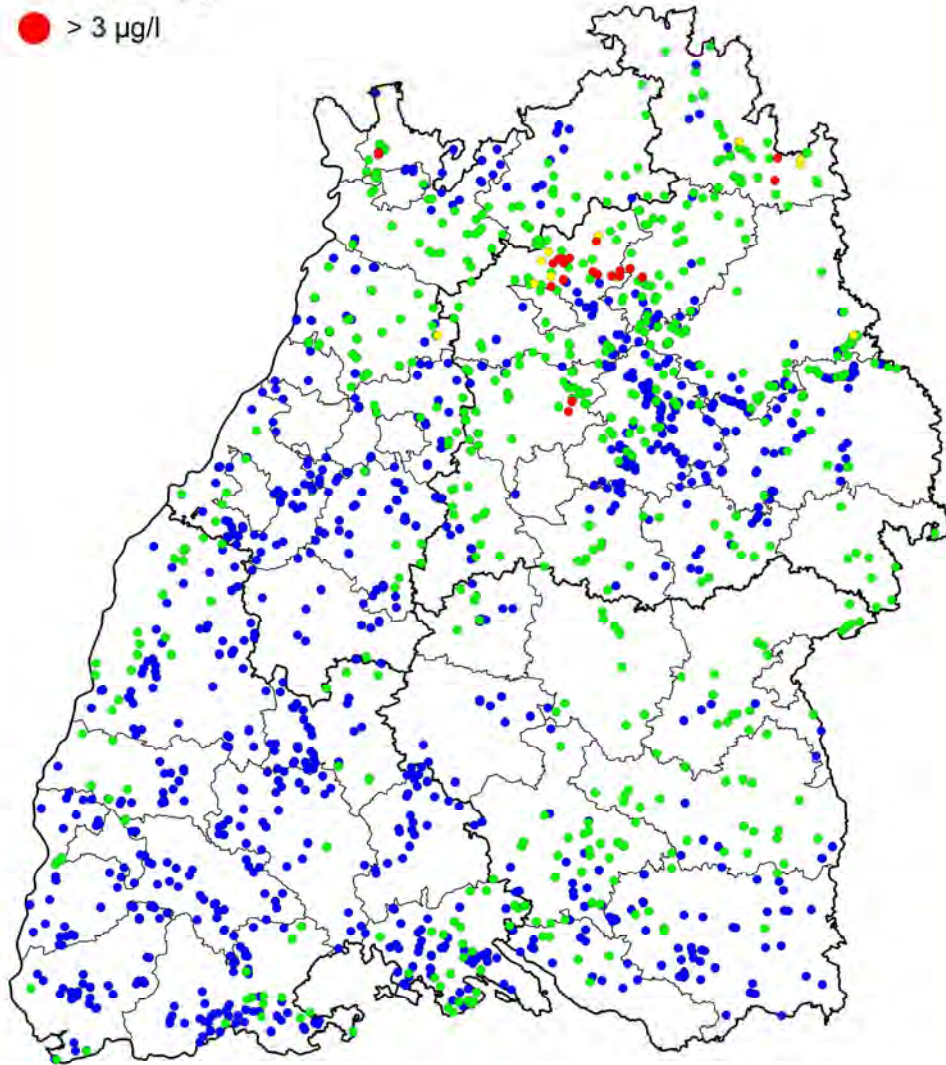


# Konzentrationsverteilung der Desphenylchloridazon-Werte (2008-2010)



### Legende:

- < 0,05 µg/l
- 0,05 - 2,4 µg/l
- > 2,4 - 3 µg/l
- > 3 µg/l



## Desphenyl- chloridazon

### Regionale Verteilung der Messstellen

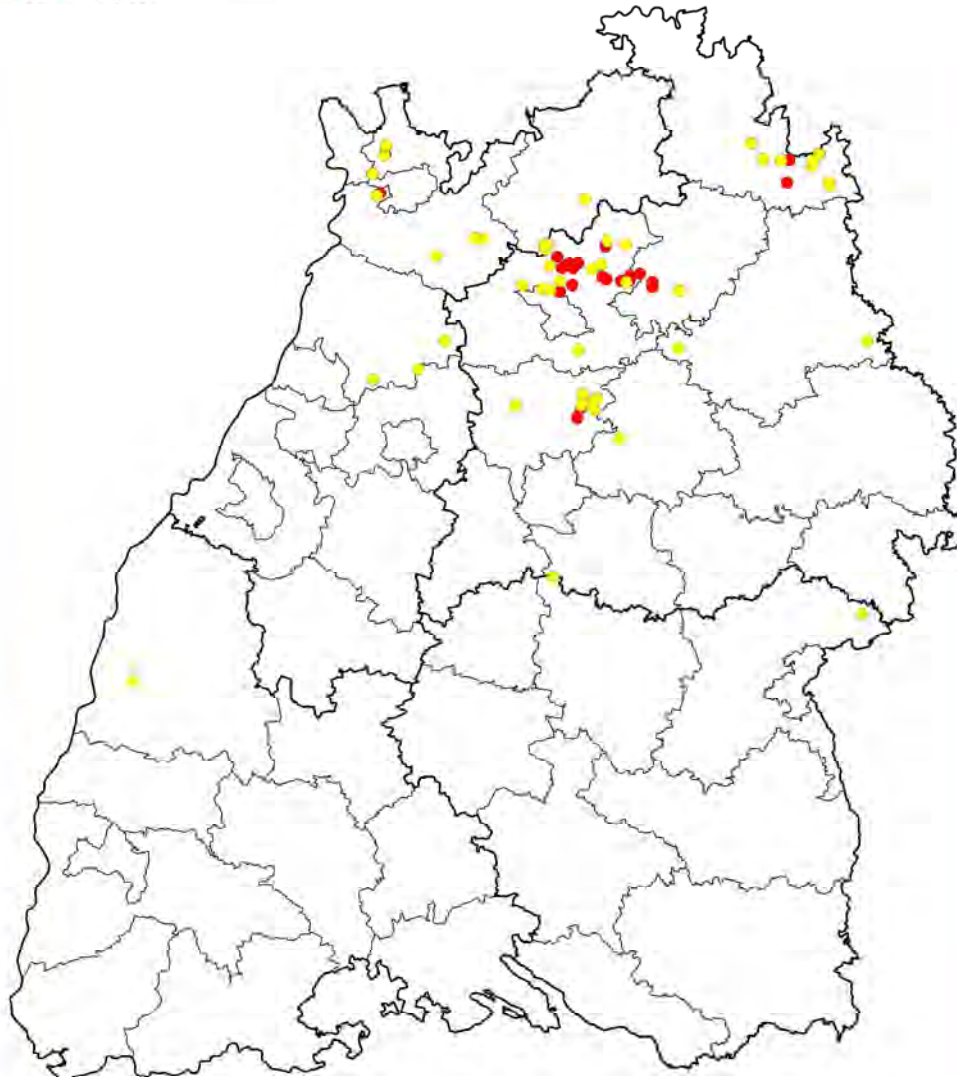
1.919 MST

2008-2010



**Legende:**

- > 1,5 - 3 µg/l
- > 3 µg/l



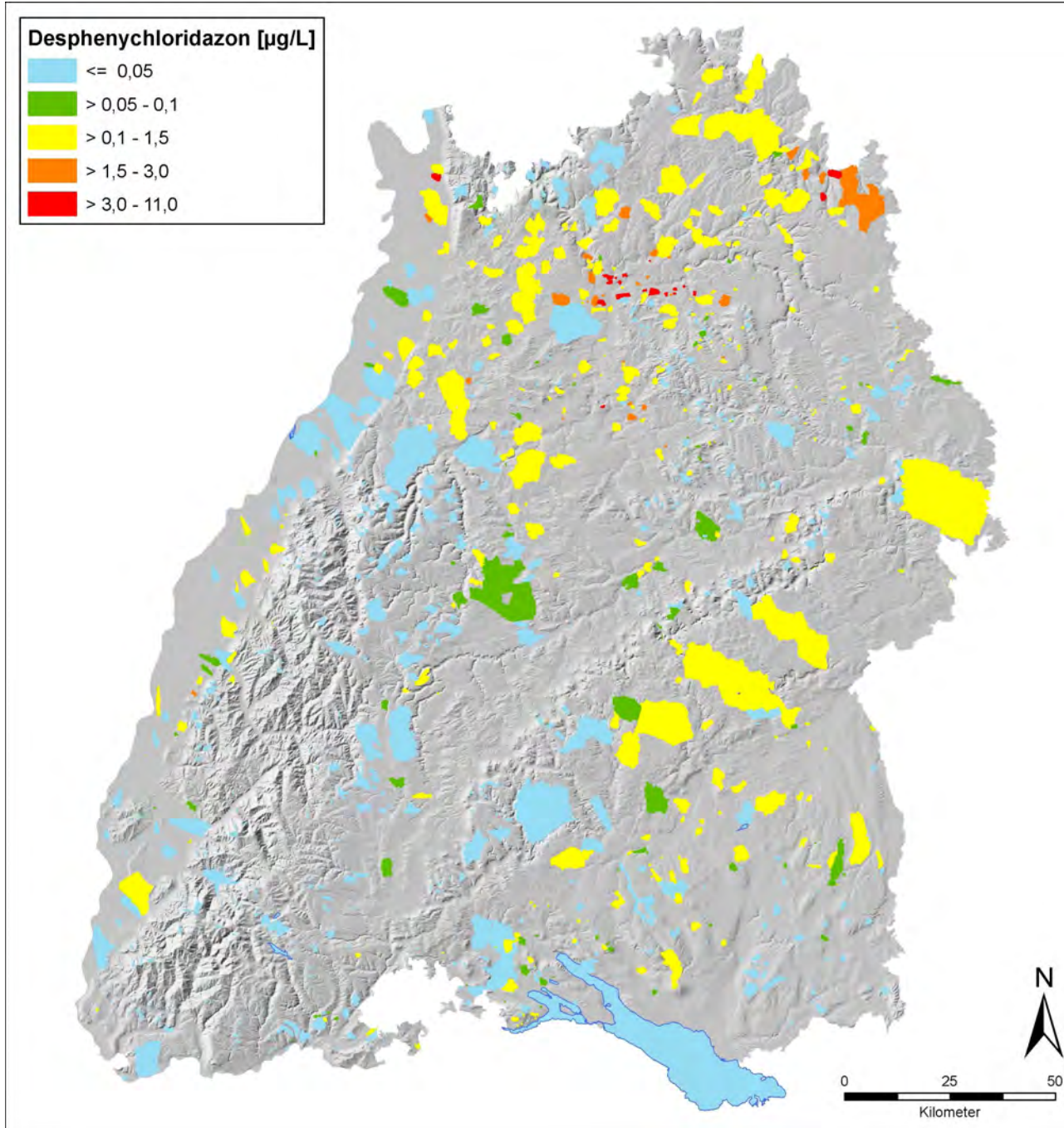
**Desphenyl-  
chloridazon**

**Regionale Verteilung  
der Messstellen mit  
Maximalwerten über  
1,5 µg/L**

**78 MST**

**2006-2010**





**Desphenylchloridazon [µg/L]**

≤ 0,05
> 0,05 - 0,1
> 0,1 - 1,5
> 1,5 - 3,0
> 3,0 - 11,0

**Desphenylchloridazon**

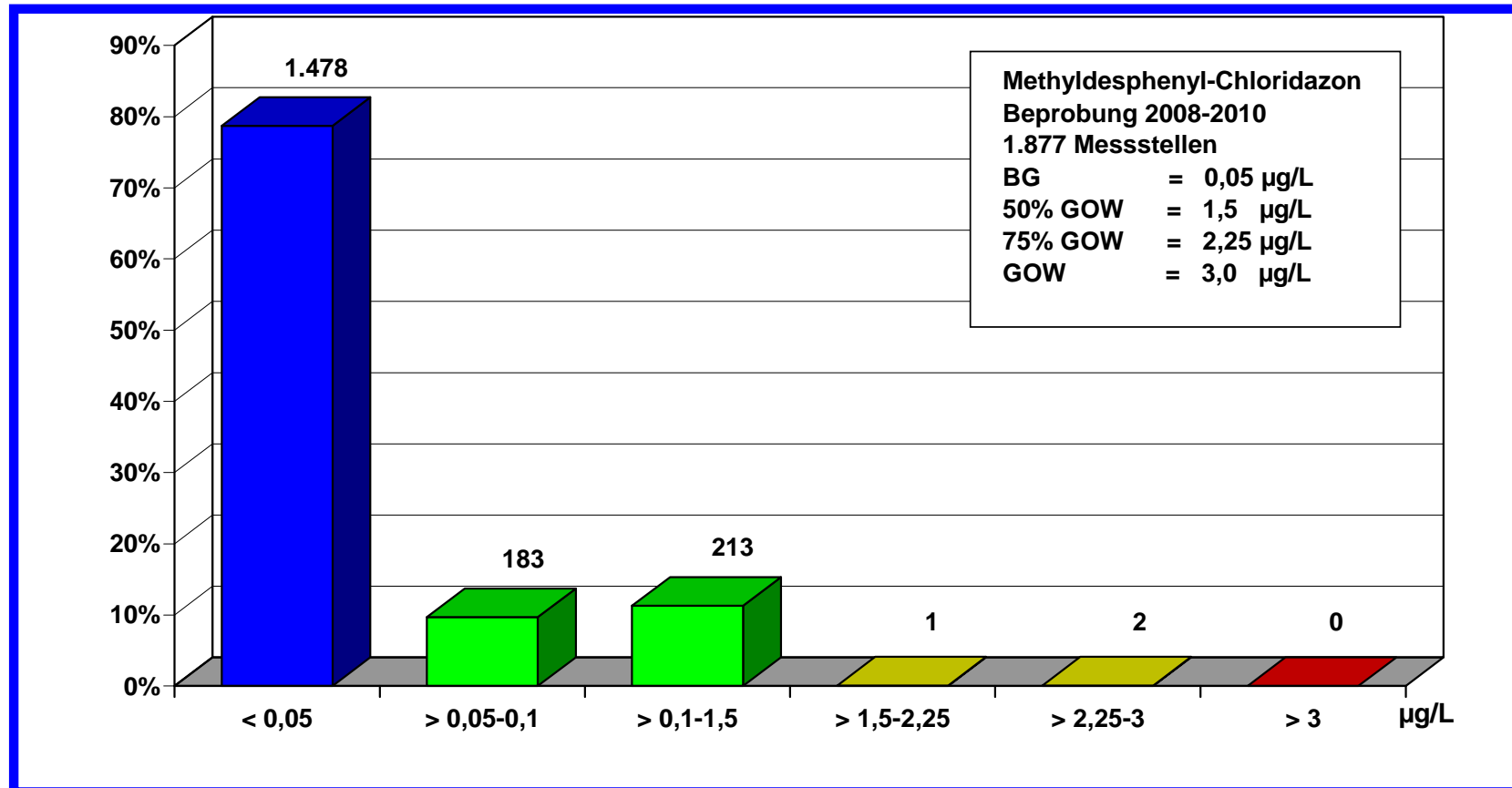
**Regionale  
Verteilung der  
Belastungen nach  
Wasserschutz-  
gebieten**

**1.214 WSG**

**2009**

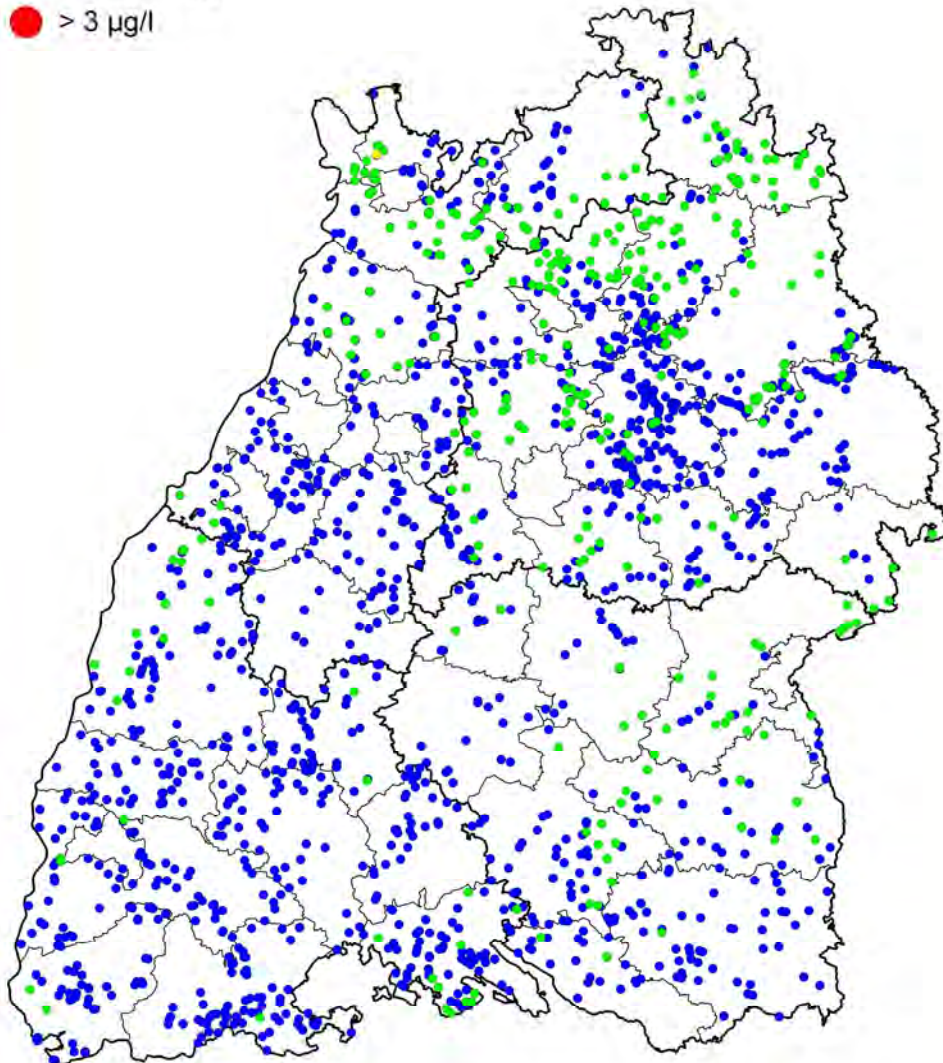


# Konzentrationsverteilung der Methyl- desphenylchloridazon-Werte (2008-2010)



## Legende:

- < 0,05 µg/l
- 0,05 - 2,25 µg/l
- > 2,25 - 3 µg/l
- > 3 µg/l



## Methylphenylchloridazon

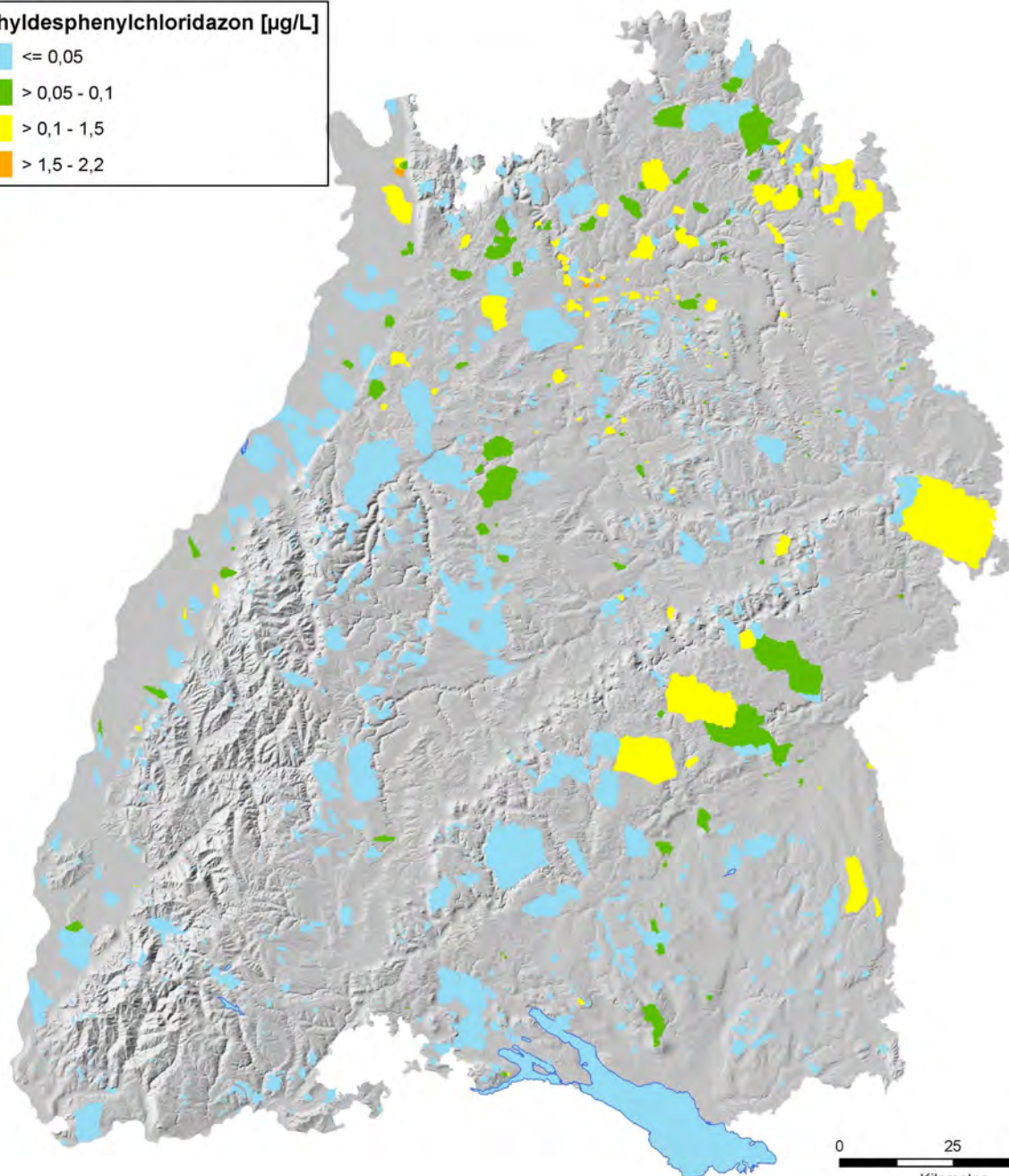
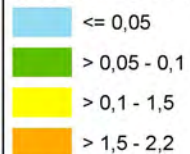
### Regionale Verteilung der Messstellen

**1.877 MST**

**2008-2010**



Methyldesphenylchloridazon [ $\mu\text{g/L}$ ]

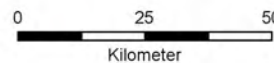


# Methyldesphenylchloridazon

Regionale  
Verteilung der  
Belastungen nach  
Wasserschutz-  
gebieten

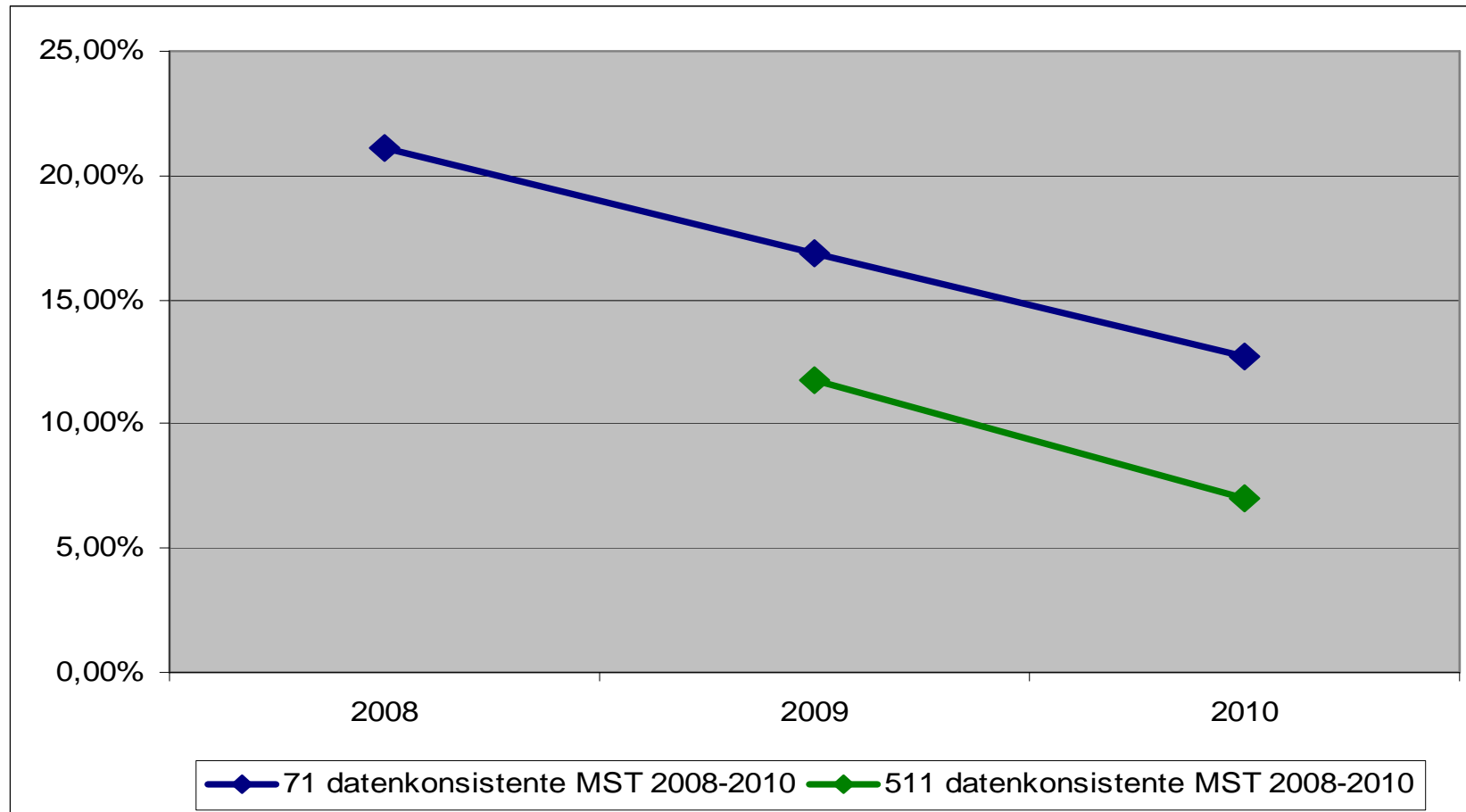
1.200 WSG

2009



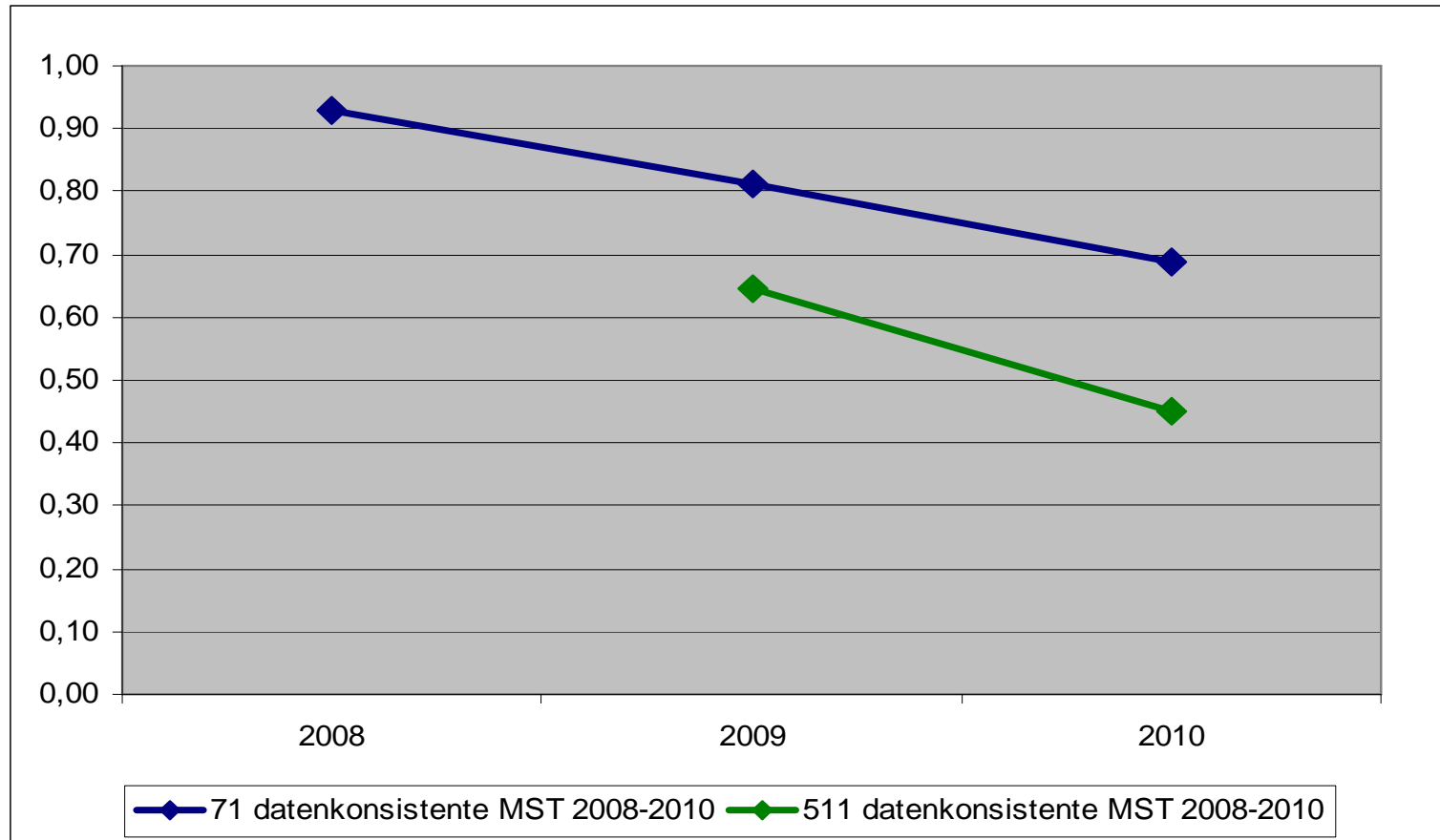
# Entwicklung der Desphenyl-Chloridazon Belastungen

## prozentuale Anteile der MST mit Belastungen > 50% GOW



# Entwicklung der Desphenyl-Chloridazon Belastungen

## Jahresmittelwerte



# Inhaltsverzeichnis

1. Die Grundwasserdatenbank Wasserversorgung und die SchALVO-Kooperationsvereinbarung
2. Datenmanagement und Datenbestand
3. Pflanzenschutzmitteln und deren Abbauprodukte
  - Untersuchungsprogramme
  - Belastungssituation
  - nicht-relevante Metaboliten
4. weitere Ergebnisse
5. Zusammenfassung

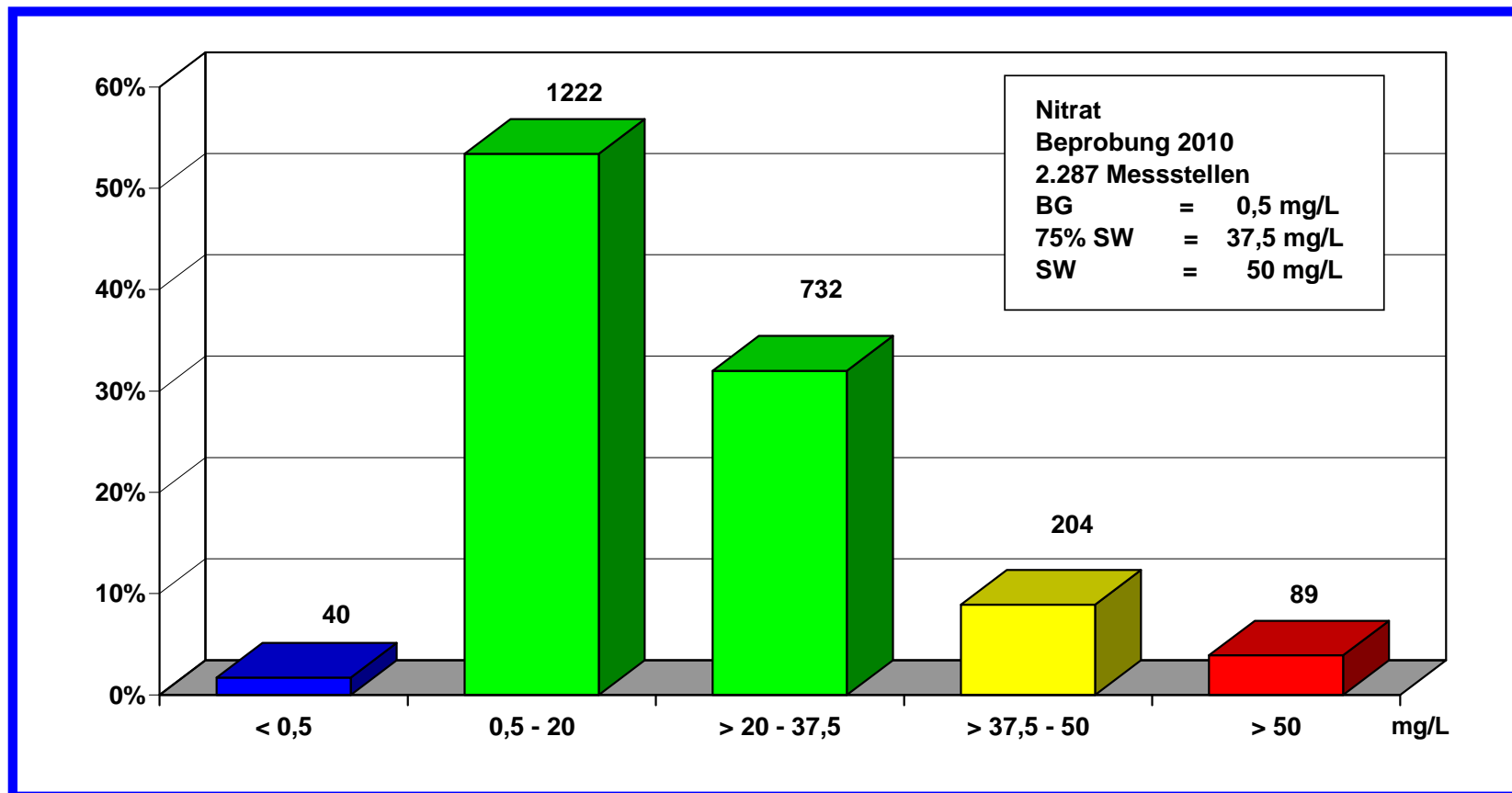


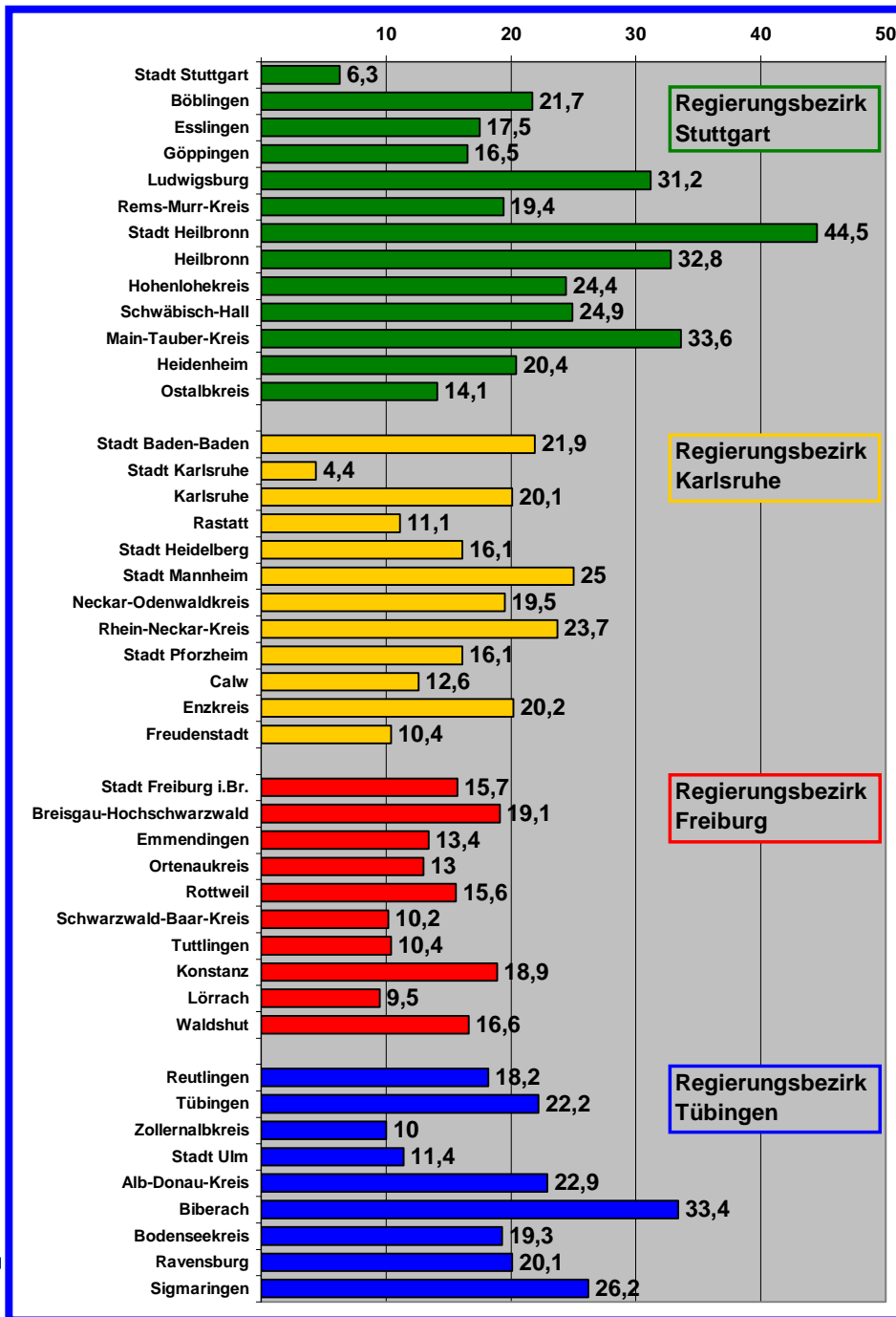
# Nitratuntersuchungen an SchALVO-Messstellen

	Nitratuntersuchungen
Sanierungsgebiete	4x jährlich: Mrz/Apr, Mai/Jun, Aug/Sep, Nov/Dez
Problemgebiete	4x jährlich: Mrz/Apr, Mai/Jun, Aug/Sep, Nov/Dez
Normalgebiete -Niveau I (über 20 mg/L) -Niveau II (bis 20 mg/L)	2x jährlich: Mrz/Apr, Aug/Sep alle 3 Jahre



# Konzentrationsverteilung der Nitrat-Werte (2010)

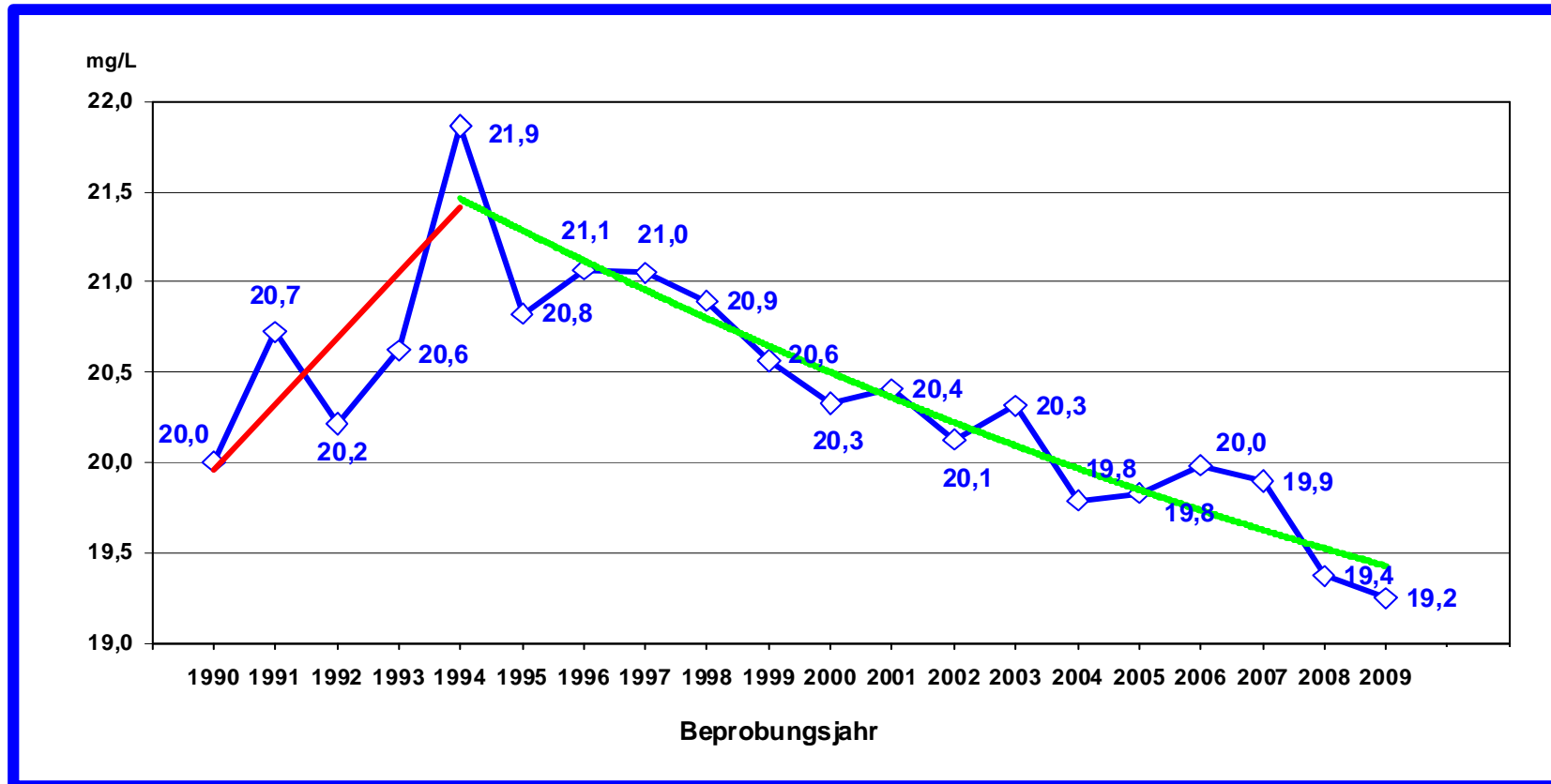




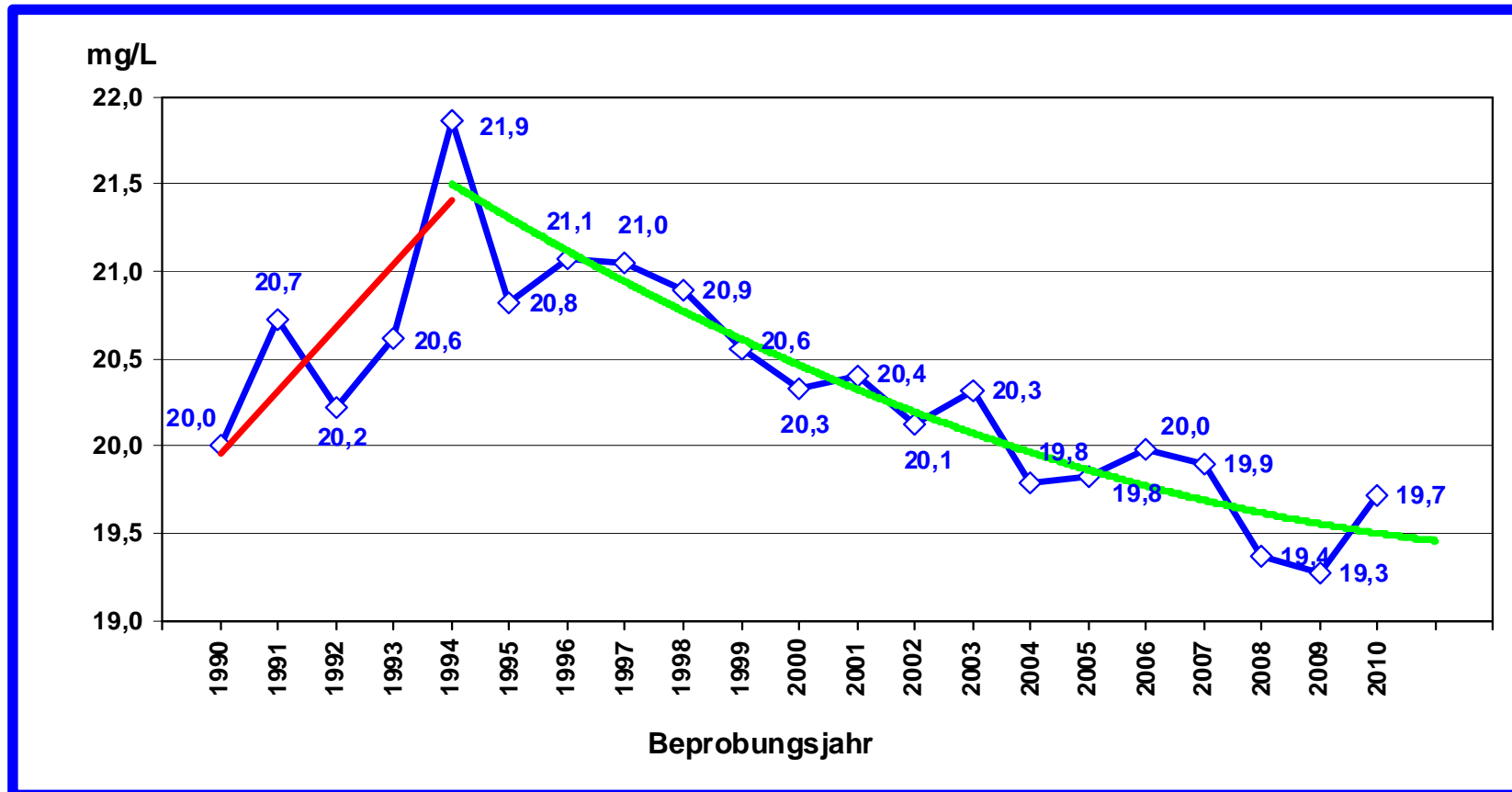
## Nitratmittelwerte nach Stadt- und Landkreisen (Sortierung nach Regierungsbezirken)



# Jahresmittelwerte Nitrat 2009



# Jahresmittelwerte Nitrat 2010



VfEW  
DVGW  
VKU  
Städtetag  
Gemeindetag  
T ZW

---

# Grundwasserdatenbank Wasserversorgung

19. Jahresbericht

- Ergebnisse der Beprobung 2010 -

---



# Zusammenfassung

- Das Kooperationsmodell zur Überwachung der Grundwasserqualität und dessen Umsetzung im Rahmen der Grundwasserdatenbank Wasserversorgung hat sich in Baden-Württemberg bewährt.
- PSM-Belastungen werden hauptsächlich für nicht mehr zugelassene PSM bzw. deren Metaboliten sowie durch nicht-relevante Metaboliten verursacht.
- Zeitliche Entwicklungen beim Rückgang der Belastungen sind äußerst langwierig bzw. noch nicht abzusehen.





— GWD-WV —

