




Grundwasserschutz 42

# Grundwasser- überwachungsprogramm

 Ergebnisse der Beprobung 2010



Baden-Württemberg



# Grundwasser- überwachungsprogramm

 Ergebnisse der Beprobung 2010



Baden-Württemberg

<b>HERAUSGEBER</b>	LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg Postfach 10 01 63, 76231 Karlsruhe <a href="http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de">www.lubw.baden-wuerttemberg.de</a>
<b>BEARBEITUNG</b>	LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg Referat 42 - Grundwasser
<b>REDAKTION</b>	LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg Referat 42 - Grundwasser
<b>BEZUG</b>	Diese Broschüre ist gedruckt für 15,- Euro oder kostenlos als Download im pdf-Format erhältlich bei der LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg Postfach 10 01 63, 76231 Karlsruhe unter: <a href="http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/6638/">http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/6638/</a>
<b>ISSN</b>	1437-0131 (Reihe Grundwasserschutz Bd. 42, 2011)
<b>STAND</b>	Juli 2011, 1. Auflage
<b>DRUCK</b>	SchwaGeDruck, 76237 Rheinstetten Gedruckt auf Recyclingpapier



Nachdruck - auch auszugsweise - ist nur mit Zustimmung des Herausgebers unter Quellenangabe und Überlassung von Belegexemplaren gestattet.

<b>DIE WICHTIGSTEN ERGEBNISSE IM ÜBERBLICK</b>		<b>9</b>
Die quantitative Grundwassersituation 2010		9
Die qualitative Grundwassersituation 2010		10
Fazit		14
<b>1</b>	<b>GRUNDWASSERMESSNETZ BADEN-WÜRTTEMBERG</b>	<b>17</b>
1.1	Zielsetzung	17
1.2	Organisation des Landesmessnetzes	17
1.3	Organisation des Kooperationsmessnetzes	19
1.4	Qualitätssicherungen im Rahmen des Messnetzbetriebes	19
1.4.1	Qualitätssicherung Stammdaten	19
1.4.2	Qualitätssicherung Probennahme	19
1.4.3	Qualitätssicherung Analytik	20
1.5	Datenverarbeitung mit der Grundwasserdatenbank	20
1.5.1	Berechnung der Ionenbilanz und Plausibilisierung von Summenparametern	21
1.5.2	Erweiterung der Boxplotdarstellung	21
1.5.3	GWDB-Handbuch und Jahresdatenkatalog Grundwasser	22
<b>2</b>	<b>DAS GRUNDWASSER 2010 IN BADEN-WÜRTTEMBERG</b>	<b>23</b>
2.1.	Hydrologische Situation	23
2.2.	Grundwasserneubildung aus Niederschlag	25
2.3	Die Grundwasservorräte 2010	28
2.3.1	Datengrundlage und allgemeine Zustandsbeschreibung	28
2.3.2	Überregionale Grundwasserverhältnisse	28
2.4	Nitrat	32
2.4.1	Nitrat im Grundwasserbeschaffenheitsmessnetz der LUBW (Landesmessnetz)	32
2.4.1.1	Statistische Kennzahlen für die verschiedenen Emittentengruppen	32
2.4.1.2	Räumliche Verteilung und Regionalisierung	33
2.4.1.3	Kurzfristige Veränderungen (Vergleich zu den Vorjahren)	35
2.4.1.4	Mittelfristige Veränderungen (Entwicklung seit 1994)	38
2.4.2	Nitrat in Wasserschutzgebieten (SchALVO-Auswertungen)	39
2.4.2.1	Nitratklassengebiete: Kurzfristige Veränderungen (Vergleich zum Vorjahr und zu den neun Vorjahren)	41
2.4.2.2	Mittelfristige Veränderungen innerhalb und außerhalb von Wasserschutzgebieten (Entwicklung seit 1994)	43

## INHALTSVERZEICHNIS

2.5	Pflanzenschutzmittel (PSM)	43
2.5.1	Zulassung, Verwendung, Klassifizierung	43
2.5.2	Umweltrelevanz, Berichtspflichten, Fundaufklärung	44
2.5.3	Probennahme und Analytik	44
2.5.4	Bisher untersuchte Wirkstoffe	45
2.5.5	PSM-Untersuchungen in den Jahren 2007-2010	45
2.5.5.1	Messumfang	45
2.5.5.2	Ergebnisse der Messkampagne 2007-2010	45
2.5.6	Zeitliche Entwicklung der PSM-Belastung	51
2.5.6.1	Tendenzen für die Gesamtbelastung anhand nichtkonsistenter Messstellen	51
2.5.6.2	Tendenzen für die Belastung mit ausgewählten Substanzen anhand konsistenter Messstellen	53
2.5.7	Nichtrelevante Metaboliten: Untersuchungen der LUBW im Rahmen der Herbstbeprobung 2010 und Messungen im Kooperationsmessnetz Wasserversorgung	53
2.5.7.1	Ergebnisübersicht der Beprobung 2010	55
2.5.7.2	Bewertung der nichtrelevanten Metaboliten	56
2.5.7.3	Tendenzen 2008 bis 2010	59
2.5.7.4	Weiteres Vorgehen	59
2.5.8	Bewertung der Gesamtsituation der Pflanzenschutzmittel	60
2.5.9	Pflanzenschutzmittelanwendung in Wasserschutzgebieten	63
2.6	Komplexbildner	63
2.6.1	Stoffeigenschaften, Verwendung, Eintragspfade	63
2.6.2	Probennahme und Analytik	65
2.6.3	Ergebnisse früherer Beprobungen 1998 und 2004	65
2.6.4	Ergebnisse der Beprobungen 2008-2010	65
2.6.5	Tendenzen	66
2.6.6	Bewertung	67
2.7	Perfluorierte Tenside - PFT	68
2.7.1	Verwendung, Stoffeigenschaften, Eintragspfade	68
2.7.2	Probennahme und Analytik	68
2.7.3	Untersuchungen auf PFT	68
2.7.3.1	Ergebnisse früherer Beprobungen	68
2.7.3.2	Ergebnisse der Beprobung 2010	69
2.7.3.3	Vergleich der Beprobungskampagnen	69
2.7.4	Bewertung	70
2.8	Metallische Spurenstoffe	71
2.8.1	Aluminium	72
2.8.2	Antimon	72
2.8.3	Arsen	72
2.8.4	Barium	72
2.8.5	Blei	72
2.8.6	Bor	73
2.8.7	Cadmium	73

## INHALTSVERZEICHNIS

2.8.8	Chrom	73
2.8.9	Cobalt	74
2.8.10	Eisen	74
2.8.11	Kupfer	74
2.8.12	Lithium	74
2.8.13	Mangan	75
2.8.14	Molybdän	75
2.8.15	Nickel	75
2.8.16	Quecksilber	75
2.8.17	Silikat	76
2.8.18	Strontium	76
2.8.19	Thallium	76
2.8.20	Uran	76
2.8.21	Vanadium	77
2.8.22	Zink	77
2.8.23	Bewertung	77
<b>3</b>	<b>STATISTISCHE ÜBERSICHTEN</b>	<b>79</b>
3.1	Trendmessnetz (TMN) – Menge - Grundwasser und Quellen (GuQ)	79
3.2	Gesamtmessnetz - Beschaffenheit	81
<b>4</b>	<b>AUSBLICK UND BERICHTSWESEN</b>	<b>85</b>
4.1	Messnetzbetrieb	85
4.2	Qualitätsverbesserung	85
4.3	Datenverarbeitung	85
4.4	Berichtswesen – Internet - Projekte	85
4.5	Hydrogeologische Karte Baden-Württemberg (HGK)	86
4.6	Hydrogeologische Erkundung Baden-Württemberg (HGE)	86
<b>5</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>87</b>
5.1	Grundwasserüberwachungsprogramm Baden-Württemberg	87
5.2	Fachspezifische EDV-Anwendungen	89
<b>6</b>	<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</b>	<b>92</b>
	<b>ANHANG</b>	<b>93</b>
A 1	Messstellenarten	93
A 2	Messprogramme (ohne Sonderprogramme)	93
A 3	Statistische Verfahren	93
A 3.1	Rangstatistik	93
A 3.2	Rangstatistik und Boxplot	94
A 3.3	Zeitreihenstatistik: Trends an konsistenten und periodisch konsistenten Messstellengruppen	94
A 4	Bestimmungsgrenzen, Rechenvorschriften, Grenzwerte, Warnwerte, Schwellenwerte	95
A 5	Hinweise zu den Statistiktabelle	98





# Die wichtigsten Ergebnisse im Überblick

Dieser Bericht stützt sich bei den Aussagen zur **Grundwassermenge** des Landes auf die Daten von rund 360 Trendmessstellen.

Die Daten von weiteren rund 2.550 Landesmessstellen werden für regionale Fragen der Grundwasserbewirtschaftung und für die Bilanzierung mittels großräumiger Grundwassermodelle benötigt.

Die **Grundwasserbeschaffenheit** wurde im Herbst 2010 an insgesamt 1.856 Messstellen des von der LUBW betriebenen Landesmessnetzes untersucht. Diese Landesmessstellen, aufgliedert in verschiedene Teilmessnetze, dienen der Überwachung und Dokumentation der landesweiten Grundwasserbeschaffenheit und dem flächendeckenden Grundwasser- und Umweltschutz auch außerhalb von Trinkwasserschutzgebieten. Die Untersuchungskosten der Landesmessstellen trägt das Land.

Die Wasserversorgungswirtschaft Baden-Württembergs stellte im Rahmen einer Kooperationsvereinbarung aus dem Jahre 2003 die Nitrat-Daten von 3.749 Analysen zu 1.864 Kooperationsmessstellen in Wasserschutzgebieten bis zum Stichtag 21.03.2011 zur Verfügung. Zu 1.192 Messstellen wurden auch Analysen für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe (PSM) und deren Metaboliten (Abbauprodukte) übermittelt, welche - wie die Nitratwerte - für die jährliche Beurteilung der Situation in den Wasserschutzgebieten benötigt werden. Insgesamt wurden Daten zu 1.917 Messstellen übermittelt.

Die Kooperationsmessstellen liegen alle in Trinkwasserschutzgebieten und umfassen zum größten Teil Förderbrunnen. Lässt man diejenigen Messstellen außer Betracht, die sich schon im Landesmessnetz befinden, übermittelten die Wasserversorgungsunternehmen (WVU) letztendlich die Analysen von 1.684 zusätzlichen Messstellen für die Auswertung der Nitrat- und PSM-Situation in den Wasserschutzgebieten. Zu weiteren 85 Messstellen gibt es einen weiteren Kooperationsbeitrag für andere Stoffe und Parameter. Der Kooperationsbeitrag wird seit 2003 gesondert ausgewertet, um eine getrennte Beurteilung zwischen dem für Trinkwasserzwecke genutzten Grundwasser in Wasserschutzgebieten und dem gesamten nicht nur Nutzungsaspekten unterliegendem Grundwasser zu ermöglichen.

Das qualitative Messnetz wurde 2007 umgestellt. Nitrat wird weiterhin an allen Messstellen jährlich untersucht, alle anderen Parameter werden pro Jahr nur an einem Drittel oder Viertel des von der LUBW betriebenen Messnetzes gemessen. Nach drei bzw. vier Jahren sind somit alle Messstellen auf alle Parameter untersucht.

## **Die quantitative Grundwassersituation 2010**

Wegen der geringen Niederschläge bis April waren die Grundwasservorräte vielerorts rückläufig und im Sommer auf ein unterdurchschnittliches Niveau gesunken. Ein steiler Wiederanstieg setzte zu Beginn des hydrologischen Winterhalbjahres ab November ein.

Zum Jahresende befanden sich die quantitativen Grundwasserverhältnisse in den meisten Landesteilen im oberen Normalbereich. Die Jahressummen der Niederschläge sind mit 102 % leicht überdurchschnittlich.

Die Lysimeterbeobachtungen dokumentieren die erwartete Grundwasserneubildung aus Niederschlag im Winterhalbjahr 2009/2010 im Singener Becken, im Illertal sowie im Oberrheingraben. Bis einschließlich April 2010 wurden trotz defizitärer Niederschläge überdurchschnittliche Sickerwassermengen beobachtet. Auch der nasse Sommer im späteren Jahresverlauf konnte eine außergewöhnliche Neubildung im Iller-Riß-Gebiet bewirken und war letztendlich ausschlaggebend für die im Jahr 2010 insgesamt steigenden Grundwasserstände im Südosten. In den übrigen Landesteilen hatten die Sommerniederschläge keine nennenswerten Auswirkungen auf die quantitative Grundwassersituation. Das wiederum sehr niederschlagsreiche Jahresende zeichnete sich durch kurzzeitige Versickerungen aus, die für einen wirkungsvollen Aufbau der Grundwasservorräte im gesamten Land sorgten.

Insgesamt bewegen sich die **Grundwasserstände** und **Quellschüttungen** im Jahr 2010 auf geringfügig höherem Niveau als im Vorjahr und entsprechen etwa durchschnittlichen Verhältnissen:

- Die kurzfristige Entwicklung (10 Jahre) der Grundwasserstände ist stark rückläufig.
- Die mittelfristige Entwicklung (20 Jahre) ist überwiegend steigend.
- Die langfristige Entwicklung (50 Jahre) ist ausgeglichen.

### **Die qualitative Grundwassersituation 2010**

Die **Nitrat-Belastung in der Fläche** ist nach wie vor hoch. Der Nitrat-Warnwert des Grundwasserüberwachungsprogramms von 40 mg/l wird an jeder fünften Landesmessstelle überschritten, der Schwellenwert der Grundwasserverordnung (GrwV) von 50 mg/l an jeder neunten Landesmessstelle. Das im Herbst 2010 gemessene Maximum beträgt 180 mg/l Nitrat.

Die regionalen Belastungsschwerpunkte liegen nach wie vor in den Räumen Markgräfler Land, Bruchsal-Mannheim-Heidelberg, Kraichgau, Stuttgart-Heilbronn, Main-Tauber-Kreis und Oberschwaben. Daneben liegen einzelne kleinräumigere Belastungsschwerpunkte vor.

Nachdem von 2004 auf 2005/2007 die Nitratbelastung im Gesamtmessnetz und in allen Teilmessnetzen gestiegen und 2008 und 2009 dort auch wieder gesunken war, zeigt sich 2010 eine Stagnation bzw. eine leichte Zunahme. Bei der **kurzfristigen** Nitrat-Entwicklung (1 Jahr) ist das landesweite Mittel um 0,4 mg/l gestiegen. An 46 % der Landesmessstellen sind Zunahmen, an 45 % Abnahmen zu beobachten, 9 % zeigen keine Veränderung.

Dies unterstreicht die Wichtigkeit der ergriffenen landesumweltpolitischen Lenkungsmaßnahmen wie der Schutzgebiets- und Ausgleichsverordnung (SchALVO) - besonders in den Problem- und Sanierungsgebieten.

Die **mittelfristige** Nitrat-Entwicklung seit 1994 zeigt an jährlich im Herbst beprobten, d.h. konsistenten Messstellen, dass sich der bisher seit 17 Jahren statistisch festgestellte fallende Trend - nach den Unterbrechungen in den Jahren 2005/2007 - deutlich weiter fortgesetzt hat, jedoch gegenüber 2009 eine Stagnation eingetreten ist. Nach dem beachtlichen Anstieg der mittleren Konzentrationen von 2004 auf 2005/2007 - aufgrund der Nachwirkungen des Trockenjahres 2003 - liegt das Belastungsniveau 2009/2010 unter dem der 1990er Jahre und unter dem der Jahre 2003/2004, dem bis dahin beobachteten Minimum.

Auch 2010 liegen die Mittelwerte der Nitratkonzentrationen im Herbst für alle Teilmessnetze deutlich unter den entsprechenden mittleren Gehalten des Jahres 1994 und zwar mit mittleren Abnahmen von 0,7 - 8,9 mg/l. Im Teilmessnetz Landwirtschaft wird mit 5,7 mg/l die viertgrößte Konzentrationsabnahme festgestellt, hier wird aber noch immer an rund jeder fünften Messstelle der Schwellenwert der Grundwasserverordnung (GrwV) überschritten. Die prozentuale Abnahme seit 1994 beträgt im Teilmessnetz Landwirtschaft 15,5 %. Im gesamten Landesmessnetz hat die mittlere Nitratkonzentration von 1994 bis 2010 um 4,6 mg/l (16,6 %) abgenommen.

Bei der Differenzierung zwischen der Lage der von der LUBW beprobten Landesmessstellen innerhalb und außerhalb von Wasserschutzgebieten ergeben sich gegenüber 1994 Abnahmen von etwa 16 bzw. 20 %. Die Auswertung von Messergebnissen der Jahre 2001 bis 2010 zur Entwicklung der Nitratbelastung in Wasserschutzgebieten anhand von durchgehend mindestens einmal jährlich beprobten Messstellen zeigt folgendes Ergebnis:

- Wasserschutzgebiete in Nitratklasse 1 - Normalgebiete: Unveränderte mittlere Konzentrationen von 14,5 mg/l in den Jahren 2001 und 2010. Im Vergleich zum Vorjahr ergibt sich eine sehr leichte Zunahme von 0,2 mg/l.
- Wasserschutzgebiete in Nitratklasse 2 - Problemgebiete: Die mittlere Konzentration nimmt von 2001 auf 2010 um 2,2 mg/l auf 31,8 mg/l, d.h. um 7 % ab. Im Vergleich zum Vorjahr ergibt sich keine Veränderung.
- Wasserschutzgebiete in Nitratklasse 3 - Sanierungsgebiete: Die mittlere Konzentration nimmt deutlich von 2001 auf 2010 um 5,6 mg/l auf 46,5 mg/l, d.h. um 11 % ab. Im Vergleich zum Vorjahr ergibt sich eine starke Abnahme von 0,8 mg/l.

Die Maßnahmen zur Reduzierung der Nitratbelastung im Umweltbereich, in der Landwirtschaft und von Seiten der Wasserversorgungswirtschaft haben in den letzten 17 Jahren erfreulicherweise zu einer Abnahme der Nitratbelastung geführt. Dies trifft insbesondere auf die höherbelasteten Gebiete zu.

Das Messprogramm **Pflanzenschutzmittel** wurde ab 2007 auf einen Vierjahresturnus umgestellt. Im Jahr 2010 wurde diese Messkampagne abgeschlossen, so dass nunmehr sämtliche Untersuchungsergebnisse der persistenten Triazine und deren Metaboliten sowie der wichtigsten Phenylharnstoffe und Phenoxyalkancarbonsäuren für das gesamte LUBW -Messnetz vorliegen.

Von 26 untersuchten Wirkstoffen und Metaboliten wurden zehn Wirkstoffe entweder an keiner einzigen Messstelle oder nur in geringen Konzentrationen im Bereich von 0,05 bis 0,06 µg/l gefunden. An 1.749 Messstellen (81,5 %) lagen alle Konzentrationen unter 0,05 µg/l. An weiteren 118 Messstellen (5,5 %) lagen Positivbefunde im unteren Konzentrationsbereich unter 0,05 µg/l vor. Mit einem bis maximal sechs Wirkstoffen bzw. Metaboliten in Konzentrationen von  $\geq 0,05$  µg/l waren 280 Messstellen (13 %) belastet, davon war an 96 Messstellen der Schwellenwert der Grundwasserverordnung von 0,1 µg/l überschritten. Die meisten Überschreitungen betrafen den Metaboliten Desethylatrazin und die Herbizide Bromacil, Atrazin, Bentazon und Hexazinon.

Auswertungen zur Trendentwicklung zeigen, dass die in den letzten Jahren beobachtete Abnahme der PSM-Belastung überwiegend durch Wirkstoffe / Metaboliten verursacht wird, die schon seit den 1990er Jahren nicht mehr zugelassen sind. Zwar war im Zeitraum 2007 bis 2010 die Häufigkeit der Grenzwertüberschreitungen von nicht mehr zugelassenen Wirkstoffen / Metaboliten, insbesondere von Atrazin und Desethylatrazin nur noch ein Viertel so hoch wie im Zeitraum 1995 bis 1997. Trotzdem sind diese „Altlasten“ auch heute noch für rund dreimal so viele Grenzwertüberschreitungen verantwortlich wie die zugelassenen Wirkstoffe.

Im Herbst 2010 wurden die Untersuchungen auf „nicht relevante“ Metaboliten von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen fortgesetzt. Darunter versteht man Abbauprodukte, die keine pestizide Wirkung mehr haben und hinsichtlich ihrer Human- und Ökotoxizität nicht bedenklich sind. Insgesamt wurden zwischen drei und 22 Metaboliten an bis zu 1.077 Messstellen gemessen. Zahlreiche Daten der Metaboliten von Chloridazon und Tolyfluanid stellten die Wasserversorgungsunternehmen zusätzlich zur Verfügung. Hinsichtlich der Abstufung der Belastung wurden die Ergebnisse der Vorjahre bestätigt. Die mit Abstand höchsten Konzentrationen findet man bei den Metaboliten des Wirkstoffs Chloridazon und von DMS, dem Metaboliten des nicht mehr zugelassenen Wirkstoffs Tolyfluanid. Danach folgen die Metaboliten von Metolachlor, Metazachlor und Dimethachlor.

Das Umweltbundesamt hat zusammen mit dem Bundesinstitut für Risikobewertung für zahlreiche „nicht relevante“ Metaboliten gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) für Trinkwasser veröffentlicht. Zieht man die genannten GOW von 3 bzw. 1 µg/l als Vergleichsmaßstab für das Grundwasser heran, so ist die Überschreitungshäufigkeit im Falle von DMS an 4,8 % der Messstellen am höchsten. Danach folgen mit Abstand die Metaboliten von Chloridazon und die Sulfonsäuren von Metolachlor und Metazachlor. Bei weiteren 15 Metaboliten werden die GOW bei weitem nicht erreicht. Die vorhandenen Belastungen, insbesondere durch DMS und Desphenylchloridazon, werden in den nächsten Jahren weiter verfolgt.

Zur Beschreibung der Gesamtsituation wurden die Daten von 92 häufig gemessenen Wirkstoffen und 5 Metaboliten im Zeitraum 2001 bis 2010 an bis 4.464 Messstellen ausgewertet:

- 43 Substanzen waren an keiner einzigen Messstelle nachweisbar, darunter 12 zugelassene, 30 nicht mehr zugelassene Wirkstoffe und 1 Metabolit.

- Positive Befunde in Konzentrationen unter dem Wert 0,1 µg/l lagen von 28 Stoffen vor (12 zugelassene und 15 nicht mehr zugelassene Wirkstoffe sowie 1 Metabolit).
- Überschreitungen des Werts 0,1 µg/l an bis zu 1 % der Messstellen werden durch 25 Stoffe verursacht (14 zugelassene und 9 nicht mehr zugelassene Wirkstoffe sowie 2 Metaboliten).
- Die meisten Überschreitungen des Werts 0,1 µg/l werden durch den Metaboliten Desethylatrazin an 2,5 % der Messstellen hervorgerufen.

Aufgrund ihrer Eigenschaften werden **Komplexbildner** in zahlreichen Branchen und Produkten verwendet. Die wichtigsten Vertreter sind EDTA (Ethyldiamintetraessigsäure) und NTA (Nitrilotriessigsäure) sowie für Spezialanwendungen auch DTPA (Diethyltriaminpentaessigsäure). Im Zeitraum 2008 bis 2010 wurden rund 2.000 Messstellen des von der LUBW betriebenen Messnetzes auf Komplexbildner untersucht.

Komplexbildner gelangen in erster Linie über den Abwasserpfad in das Grundwasser. Derzeit sind an etwa 10 % der Messstellen des von der LUBW betriebenen Messnetzes EDTA und an weniger als 1 % der Messstellen NTA in Konzentrationen über 1 µg/l zu finden. Die Belastung im gesamten von der LUBW betriebenen Messnetz ist in den letzten 10 Jahren in Falle von EDTA auf rund die Hälfte, im Falle von NTA auf rund ein Drittel zurückgegangen. Ein deutlicher Rückgang der Frachten und Konzentrationen ist auch in den baden-württembergischen Flüssen und im Bodensee zu beobachten.

Die Komplexbildner sind ein gutes Beispiel dafür, dass es durch die gemeinsamen Anstrengungen von Industrie, Behörden und Anwendern gelingen kann, die Einträge deutlich zu vermindern. Dennoch ist es auch weiterhin erforderlich, alle Maßnahmen zur Verminderung von EDTA-Emissionen umzusetzen, insbesondere den Einsatz von EDTA durch besser abbaubare Ersatzstoffe weiter zu verringern sowie die Sanierung defekter Kanalnetze weiter voran zu treiben.

**Perfluorierte Tenside (PFT)** sind synthetische, organische Verbindungen, bei denen die Wasserstoffatome im Kohlenstoffgerüst vollständig durch Fluoratome ersetzt sind. Nach Untersuchungen im Jahr 2006 und 2007 wurden die PFT im Juli 2010 erneut an 26 der damals risikobasiert ausgewählten Messstellen gemessen. Die beiden Verbindungen PFOA und PFOS wurden an allen untersuchten Messstellen gefunden. Neben den Maximalkonzentrationen von 249 ng/l PFOA bzw. 412 ng/l PFOS waren die Konzentrationen an den anderen Messstellen jedoch eher niedrig. Von allen 338 gemessenen PFT-Werten liegen 334 unter dem GOW von 100 ng/l, d.h. auch bei lebenslanger Exposition im Trinkwasser wäre nicht mit einer gesundheitlichen Beeinträchtigung zu rechnen. Neben dem GOW von 100 ng/l für PFT-Einzelwerte hat die Trinkwasserkommission (TWK) beim Umweltbundesamt noch einen Summenwert PFOA + PFOS von 300 ng/l als lebenslang gesundheitlich duldbaren Höchstwert im Trinkwasser vorgeschlagen.

Insgesamt gesehen ist die Belastung des Grundwassers mit PFT niedrig. PFT im Grundwasser sind in Baden-Württemberg ein punktuell Problem in Einzelfällen, nicht jedoch ein flächendeckendes.

In allen Grundwässern sind **metallische Spurenstoffe** in mehr oder weniger hohen Konzentrationen zu finden. Diese Stoffgehalte sind in den meisten Fällen natürlichen Ursprungs und je nach umgebender geologischer Formation in ihrer Zusammensetzung unterschiedlich. Darüber hinaus können weitere Belastungen auch durch anthropogene Einträge entstehen, sei es durch Abwässer, die aus undichter Kanalisation ins Grundwasser infiltrieren, oder auch durch Schadensfälle. Von solchen Kontaminationen sind in erster Linie Messstellen betroffen, in deren Einzugsbereichen sich Siedlungen oder Gewerbegebiete mit Firmen befinden, die im weitesten Sinne mit Metallver- und bearbeitung oder mit der Farbpigmentherstellung zu tun haben.

Von den insgesamt 22 untersuchten metallischen Spurenstoffen sind für 13 aufgrund ihrer Toxizität Schwellen- oder Grenzwerte festgelegt. Bei Antimon, Kupfer und Quecksilber traten keine Überschreitungen auf. Bei Aluminium, Blei, Bor, Cadmium, Chrom, Nickel und Uran wurden die Schwellenwerte/Grenzwerte in Einzelfällen überschritten, teilweise geogen bedingt, aber auch teilweise durch Schadensfälle verursacht. Überschreitungen bei Arsen, Eisen und Mangan treten fast immer in Gebieten mit reduzierenden Grundwässern auf und haben eine natürliche Ursache.

Als Ergebnis lässt sich feststellen, dass die Belastung des Grundwassers mit metallischen Spurenstoffen überwiegend geogen bedingt ist und auf die Fläche bezogen für das Grundwasser kein Problem darstellt.

## **Fazit**

Im Mittel bewegten sich die Grundwasserstände und Quellschüttungen im Jahr 2010 auf geringfügig höherem Niveau als im Vorjahr und entsprechen etwa durchschnittlichen Verhältnissen. Die geringen Niederschlagssummen bis April haben rückläufige Grundwasservorräte auf ein unterdurchschnittliches Niveau im Sommer verursacht. Ein steiler Wiederanstieg hat im weiteren Jahresverlauf ab November eingesetzt. Zum Jahresende befinden sich die quantitativen Grundwasserverhältnisse in den meisten Landesteilen im oberen Normalbereich.

Nitrat stellt die Hauptbelastung des Grundwassers in der Fläche dar. An jeder neunten Messstelle wird eine Überschreitung des Schwellenwertes der Grundwasserverordnung (GrwV) festgestellt. Die mittelfristige Nitrat-Entwicklung seit 1994 zeigt, dass sich der seit 17 Jahren festgestellte fallende Trend nach den Unterbrechungen in den Jahren 2005 bis 2007 weiter bis 2009 fortgesetzt hat, es jedoch 2010 zu einer Stagnation bzw. einer leichten Zunahme gekommen ist. Der Grund dafür liegt in leichten Belastungszunahmen in den Teilmessnetzen Landwirtschaft, Rohwasser und Quellen.

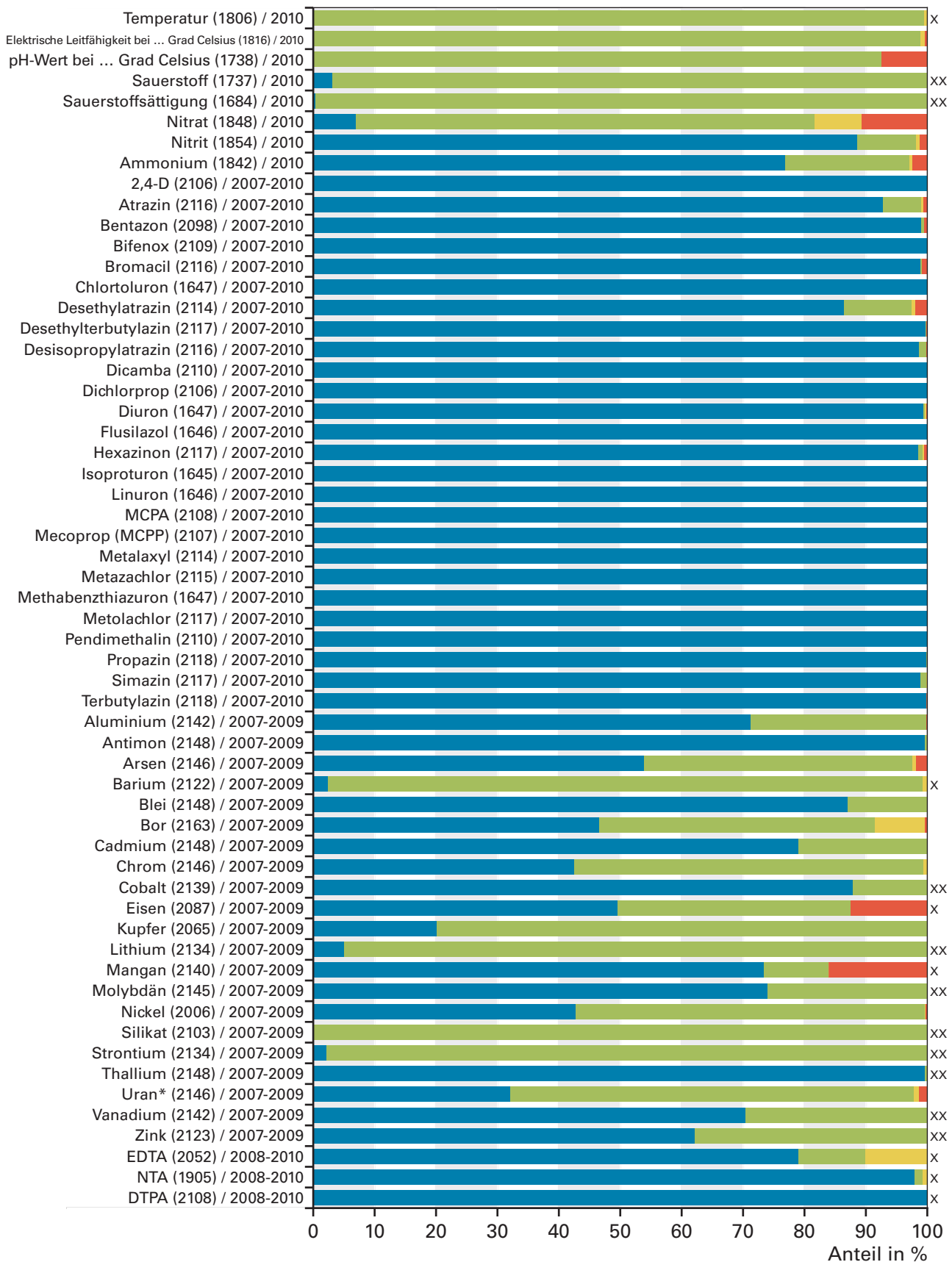
Die verschiedenen Auswertungen der LUBW zur Grundwasserbeprobung 2010 zeigen gegenüber dem Vorjahr einerseits eine Zunahme der mittleren Nitratkonzentration um 0,4 mg/l auf 23,9 mg/l bei Berücksichtigung aller Messstellen, andererseits ein stagnierendes Verhalten bei 23,0 mg/l bei Berücksichtigung der Ergebnisse der konsistenten Messstellen. Jedoch liegt die Nitratbelastung 2010, wie schon 2009, unter dem Belastungs-

niveau der Jahre 2003/2004, als die Belastung innerhalb des Beobachtungszeitraums 1994 bis 2010 am geringsten war. Ferner liegen die Werte auch unterhalb der Mittelwerte der 1990er Jahre. Seit 1994 hat die landesweite Belastung um etwa 17 % abgenommen.

Bei den hoch belasteten Sanierungsgebieten hat sich der seit 2001 abnehmende Trend auch in 2010 weiter fortgesetzt. Gegenüber dem Vorjahr beträgt die Abnahme der mittleren Nitratkonzentration 0,8 mg/l und gegenüber 2001 nahezu 11 %. Auch in den Problemgebieten sind seit 2001 mit einer Abnahme von nahezu 7 % Verbesserungen erkennbar, jedoch ist auch hier gegenüber dem Vorjahr eine Stagnation eingetreten.

Das Monitoring der Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und deren Abbauprodukte ist im Landesmessnetz seit über 20 Jahren etabliert. Dadurch konnten diejenigen Stoffe identifiziert werden, die für das Grundwasser und die Trinkwasserversorgung ein Problem darstellen können. Die Belastung mit Pflanzenschutzmitteln und deren Abbauprodukten hat sich insgesamt gesehen in Baden-Württemberg in den letzten Jahren ständig verringert. Nach wie vor stehen die in den letzten Jahren nachgewiesenen Metaboliten von bereits länger auf dem Markt befindlichen Wirkstoffen im Blickpunkt des Interesses. Die Untersuchungen werden fortgesetzt und ausgeweitet.

Die insbesondere landwirtschaftlich, industriell und siedlungsbedingt verursachten Belastungen des Grundwassers konnten in den letzten Jahren deutlich reduziert werden. Im Hinblick auf das Ziel einer nachhaltigen Grundwasserqualität erlaubt aber das erreichte Niveau noch nicht, die bisherigen Anstrengungen zu verringern. Daher sind die bereits eingeleiteten Schutzmaßnahmen, die Sanierung der Abwasseranlagen sowie die Einführung von umweltfreundlicheren Ersatzstoffen weiter zu verfolgen bzw. zu verbessern.



<span style="color: blue;">■</span> < BG	<span style="color: green;">■</span> ≥ BG und ≤ WW	<span style="color: yellow;">■</span> >WW und ≤ SW bzw. GW	<span style="color: red;">■</span> > SW bzw. GW	<b>LUBW</b>
BG = Bestimmungsgrenze	WW = Warnwert des Grundwasserüberwachungsprogrammes	SW = Schwellenwert der Grundwasserverordnung		
GW = Grenzwert der Trinkwasserverordnung	X = kein Warn- <u>oder</u> kein Schwellenwert bzw. Grenzwert festgelegt			
XX = kein Warn- <u>und</u> kein Schwellenwert bzw. Grenzwert festgelegt		Klammerwerte: Anzahl der Messwerte		
* gültig ab 01.11.2011				

Abbildung 0-1: Übersicht über die Ergebnisse der Beprobung 2010: Prozentuale Verteilung der Messwerte



# 1 Grundwassermessnetz Baden-Württemberg

## 1.1 Zielsetzung

Im Rahmen des Grundwasserüberwachungsprogramms Baden-Württemberg werden von der LUBW flächenhaft repräsentative Daten erhoben, erfasst, aufbereitet, ausgewertet und bereitgestellt.

Die Ergebnisse aus dem Grundwasserbeprobungen und -messungen sollen:

- die qualitative (Grundwasserbeschaffenheit) und quantitative (Grundwasserstand und Quellschüttung) Situation und Entwicklung dokumentieren und
- die Einflussfaktoren, d. h. Auswirkungen von Nutzungen auf das Grundwasser aufzeigen.

Aufgrund der gewonnenen Daten aus dem Messnetz können Verbesserungs-, Eingriffs- und Lenkungsmöglichkeiten abgeleitet werden.

Im Dezember 2006 wurden mit der EU-Grundwasserrichtlinie<sup>1</sup> („Tochterrichtlinie Grundwasser“) der EU-Wasserrahmenrichtlinie<sup>2</sup> (WRRL) erstmals auch für das Grundwasser Qualitätsnormen für Nitrat und die Pflanzenschutzmittel festgelegt. Mit der Grundwasserverordnung (GrwV) vom 9. November 2010<sup>3</sup> wurde die EU-Grundwasserrichtlinie in nationales Recht umgesetzt und u.a. für zehn Stoffe und Parameter „Schwellenwerte“ festgelegt. Im vorliegenden Bericht werden zur Ergebnisbewertung zunächst die in der GrwV festgesetzten Schwellenwerte herangezogen. Gibt es keine Schwellenwerte, werden hilfsweise die in der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) von 2001<sup>4</sup> genannten Grenzwerte als Vergleichsmaßstab verwendet.

1 Richtlinie 2006/118/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. Dezember 2006 zum Schutz des Grundwassers vor Verschmutzung und Verschlechterung, ABl. L 372 vom 27.12.2006, S.17

2 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, ABl. L 327 vom 22.12.2000, S.1

3 Verordnung zum Schutz des Grundwassers (Grundwasserverordnung – GrwV) vom 9. November 2010, BGBl. I 2010 S.1513

4 Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV) vom 21.05.2001, BGBl. I 2001 S. 959

Ein repräsentatives Grundwassermessnetz mit den zugehörigen Untersuchungsprogrammen, aktuellen Datendiensten und Bewertungen ist zugleich ein Frühwarnsystem für großräumige natürlich und anthropogen verursachte Veränderungen des Grundwassers, wie beispielsweise Versauerung, Klimafolgen, Veränderungen von Belastungen und Übernutzungen.

Die Bestandteile des Grundwasserüberwachungsprogramms sind in der unveränderten Neuauflage „Rahmenkonzept Grundwassermessnetz“ [LfU 2000] beschrieben.

## 1.2 Organisation des Landesmessnetzes

Das von der LUBW betriebene Landesmessnetz Grundwasser besteht aus:

- dem Grundwasserbeschaffenheitsmessnetz
  - mit rund 2.150 Messstellen, davon ca. 530 Quellen, 650 Beobachtungsrohren und 970 Brunnen, gegliedert in Teilmessnetze nach Beeinflussungen im Einzugsgebiet und der Nutzung der Messstellen. Die Beauftragung zu Probennahme und Analytik bei diesen Messstellen erfolgt zentral durch die LUBW,
  - mit mindestens einer Voll-Untersuchung aller Messstellen alle vier Jahre auf natürliche und anthropogene Parameter und Stoffe,
  - mit jährlicher Untersuchung im Herbst von derzeit etwa 1.450 Messstellen in und außerhalb von Wasserschutzgebieten zur langfristigen Kontrolle der landesweiten Entwicklung der Nitratbelastung,
  - mit Untersuchung von etwa 70 Messstellen in Wasserschutzgebieten, in denen die besonderen Schutzbestimmungen nach § 5 SchALVO gelten (Problem- und Sanierungsgebiete), alle drei Monate auf die Stickstoffparameter, bei weiteren 230 Messstellen in Wasserschutzgebieten Untersuchung zweimal im Jahr,
  - mit Untersuchung von rund 200 repräsentativen Messstellen zweimal im Jahr für die Berichterstattung an die EU für das europaweite qualitative Überblicksmessnetz WRRL,

- mit Untersuchung von rund 600 Messstellen in den gefährdeten Grundwasserkörpern zweimal im Jahr,
- mit Untersuchung von 50 Messstellen an Quellen alle drei Monate auf versauerungs- und schüttungsabhängige Parameter.

Anmerkung: die o. g. Messstellengruppen überschneiden sich teilweise.

- dem Grundwasserstandsmessnetz mit 223 Trend-Messstellen mit wöchentlicher Wasserstandsmessung, wobei der größere Teil der rund 2.500 Grundwasserstands-Landesmessstellen nicht Gegenstand dieses Berichts ist, da diese von den Regierungspräsidien und Landratsämtern hinsichtlich regionaler Fragestellungen verwaltet und ausgewertet werden.
- dem Quellmessnetz mit rund 200 Messstellen, wobei z. Z. an rund 130 Messstellen wöchentlich die Quellschüttung gemessen wird.

Ferner werden hydrochemische Untersuchungen mit mindestens einer Voll-Untersuchung alle vier Jahre auf natürliche und anthropogene Parameter und Stoffe und z.T. mit jährlicher Untersuchung im Herbst zur langfristigen Kontrolle der landesweiten Entwicklung der Nitratbelastung durchgeführt,

- dem Lysimetermessnetz mit 30 Messstellen und täglicher bis wöchentlicher Messung der Sickerwassermenge.

Die Teilmessnetze und die zugehörige Messstellenanzahl sind im Kapitel „Statistische Übersicht“ zusammengestellt. Die Organisation der Beprobung der Grundwasserbeschafftheitsmessstellen und der Messung von Grundwasserstands- bzw. Quellschüttungsmessstellen ist unterschiedlich (Tabelle 1.2-1).

Tabelle 1.2-1: Organisation der vom Land betriebenen Teilmessnetze.

Organisation	Grundwasserbeschaffenheit	Grundwasserstand/Quellschüttung
Messturnus	Alle drei bis vier Jahre einmal Vollanalyse, zusätzlich z.T. jährlich im Herbst (Herbstbeprobung). Für besondere Fragestellungen wie z. B. SchALVO oder Versauerung teilweise in dreimonatlichem Rhythmus. Für EU-Berichterstattung und Kontrolle der gefährdeten Grundwasserkörper z.T. zweimal im Jahr. Zusätzlich gezielte Nachuntersuchungen im Rahmen der Fundaufklärung bei hohen Pflanzenschutzmittelbefunden.	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Grundwasserstand: an jedem Montag (Regelfall)</li> <li>■ Quellschüttung: wöchentlich</li> <li>■ Lysimeter: täglich bis mehrmals wöchentlich</li> </ul>
Organisation	LUBW und Regieunternehmen (Vergabe)	LUBW, Regierungspräsidien und Regieunternehmen
Datenbeschaffung durch Auftragnehmer (Messung, Probennahme, Analytik), Auftragsvoraussetzungen, Qualitätssicherung	Probennahme und Analytik: Vergabe an Probennahmebüros und chemische Labors. Nachweis der Qualifikation u. a. durch: <ul style="list-style-type: none"> <li>■ Akkreditierung nach DIN EN ISO 17025</li> <li>■ Regelmäßige erfolgreiche Teilnahme an der Analytischen Qualitätssicherung (AQS) mit Ringversuchen, Laborvergleichsuntersuchungen und Laborauditierungen</li> <li>■ auftragsspezifische Qualitätssicherungsmaßnahmen</li> <li>■ Teilnahme an Probennahmer-Lehrgängen I und II von VEGAS/LUBW</li> <li>■ unangekündigte Probennahmekontrollen</li> </ul>	Mengenmessung durch freiwillige oder vom Land verpflichtete Beobachter. Unterschiedlicher Datenfluss bei den „Trendmessstellen“ für die landesweite Zustandsbeschreibung und den „Regionalmessstellen“ für den übergebietlichen Grundwasserschutz.
Messstelleneigentümer	Größtenteils wird auf Messstellen zurückgegriffen, die nicht in Landesbesitz sind. Private, gewerbliche und kommunale Betreiber stellen sie für die Probennahme bzw. Beobachtung zur Verfügung.	
Kosten	Die Kosten für Probennahme und Analytik bzw. Beobachtung trägt das Land.	
Datenerfassung und Übermittlung	Die mittels LABDÜS (LABorDatenÜbertragungsSystem) von den chemischen Labors erfassten Analysen werden dem Regieunternehmen per E-Mail übermittelt.	Die Beobachter übersenden Belege mit den eingetragenen Messdaten. Die Erfassung erfolgt durch die LUBW/per Vergabe an Büros.
Datenhaltung	WIBAS - Grundwasserdatenbank (GWDB)	
Datenplausibilisierung und Qualitätssicherung	Statistische und visuelle Plausibilisierungen beim Einlesen der Messwerte, ggf. Gegenmessung von Rückstellproben oder Nachbeprobungen. Weiterhin: Mehrfachbestimmungen, vergleichende Untersuchungen, Analyse von Rückstellproben und Probennahmekontrollen vor Ort, Zeitreihentestverfahren der GWDB.	Visuelle Belegprüfungen, Plausibilitätsprüfung beim Einlesen, Kontrolle der Ganglinien, Zeitreihenanalysen

### 1.3 Organisation des Kooperationsmessnetzes

Das Anfang der achtziger Jahre entwickelte Kooperationsmodell zur Überwachung der Grundwasserbeschaffenheit in Baden-Württemberg konnte bisher vor allem mit den Wasserversorgungsunternehmen (WVU) realisiert werden.

Grundlage für den Betrieb des Kooperationsmessnetzes war damals eine Vereinbarung zwischen VGW, DVGW-Landesgruppe, VKU, Städtetag und Gemeindetag. Die genannten Trägerorganisationen gründeten damals eine eigene „Grundwasserdatenbank Wasserversorgung (GWD-WV)“, in der die von den Wasserversorgungsunternehmen beauftragten Analysen gesammelt und ausgewertet werden. Die Ergebnisse der Wasserversorgungsunternehmen werden in jedem Jahr parallel in einem eigenständigen Bericht dargestellt.

Im Jahr 2003 wurde ein weiterer Kooperationsvertrag zwischen dem Land und der Wasserversorgungswirtschaft abgeschlossen, der beinhaltet, dass die Wasserversorgungswirtschaft für jedes Wasserschutzgebiet Konzentrationswerte zu Nitrat und Pflanzenschutzmitteln (PSM) für die im Rahmen der SchALVO notwendigen Wasserschutzgebiets-Einstufungen untersuchen lässt und diese den Landratsämtern übermittelt. Die Landratsämter ihrerseits stufen die Wasserschutzgebiete ein und übermitteln die Nitrat- und PSM-Werte der LUBW.

Über diesen Weg stellte die Wasserversorgungswirtschaft Baden-Württembergs zum Stichtag 21.03.2011 Nitrat-Daten von 3.749 Nitratanalysen zu 1.864 Messstellen in Trinkwasserschutzgebieten als Kooperationsbeitrag zur Verfügung. Davon sind 228 Messstellen „Überschneidermessstellen“, d.h. für diese Messstellen liegen schon Nitratdaten aus dem Landesmessnetz vor. Die Nitrat-Daten der 1.864 Messstellen gehen im vorliegenden Bericht ausschließlich in die Auswertungen des Teilkapitels Nitrat über die SchALVO ein.

Als weiteren Kooperationsbeitrag der WVU erhielt die LUBW Analysen von einzelnen Pflanzenschutzmitteln und deren Metaboliten zu 1.192 Messstellen in Trinkwasserschutzgebieten. Diese PSM-Daten gehen im vorliegenden Bericht in einige Auswertungen über die PSM-

Gesamtsituation im Lande ein. Wie die Nitratdaten dienen sie vorrangig zur Beurteilung der Situation in den Wasserschutzgebieten. Für die Messstellen mit PSM-Analysen liegt nicht immer auch eine Nitratanalyse vor und umgekehrt. Mit Überschneidern erreichten die LUBW die Nitrat- und PSM-Daten zu insgesamt 1.917 Messstellen in Trinkwasserschutzgebieten.

Letztlich konnte die Grundwasserdatenbank der LUBW für das Jahr 2010 zusätzlich zu den von der LUBW betriebenen Landesmessstellen, d.h. ohne Überschneidermessstellen, die PSM- und Nitratanalysen von 1.684 WVU-Messstellen übernehmen. Zu weiteren 85 Messstellen gibt es einen weiteren Kooperationsbeitrag für andere Stoffe und Parameter.

### 1.4 Qualitätssicherungen im Rahmen des Messnetzbetriebes

#### 1.4.1 Qualitätssicherung Stammdaten

Die Stammdaten der rund 2.150 von der LUBW beprobten Grundwasserbeschaffenheitsmessstellen werden im Rahmen des laufenden Messbetriebes fortgeschrieben. Gepflegt werden Angaben zu Bauformen, Ausbau, Koordinaten, Probennahmestellen, Betreiberadressen, Ansprechpartnern und den Nutzungen der Aufschlüsse. Nach jeder Beprobungskampagne werden die von den Probennehmern zu den einzelnen Messstellen zurückgesandten Beprobungsunterlagen zur Überprüfung und Aktualisierung der Stammdaten aufgearbeitet. Diese Aktualisierung muss zeitnah erfolgen, damit bei der folgenden Kampagne verlässliche Angaben für die Probenahme in Form von automatisch auf der Grundwasserdatenbank erzeugten Messstellen-Informationen vorliegen.

#### 1.4.2 Qualitätssicherung Probennahme

Die sachgerechte Probennahme an der richtigen Messstelle wird sichergestellt, indem den Probennehmern detaillierte Unterlagen und Informationen zu Probennahme und Messstelle als „Messstellen-Info“ bereitgestellt werden. Mittlerweile gibt es in der Grundwasserdatenbank der LUBW Fotodokumentationen zu sämtlichen Landesmessstellen. Messstellenverwechslungen bei der Probennahme werden durch den systematischen Vergleich der Messstellenfotos der aktuellen Probennahme mit älteren Fotos na-

hezu ausgeschlossen. Informationen von Probennehmern zur Messstelle oder zur Probennahme werden gesichtet und gegebenenfalls auftretende Unstimmigkeiten mit den Probennehmern, den Messstellenbetreibern oder über die zuständigen Vor-Ort-Behörden geklärt. Im Zweifelsfall erfolgen Vor-Ort-Überprüfungen.

Für einen Auftrag zur Probennahme ist als Mindest-Qualifikation die erfolgreiche Teilnahme an den Lehrgängen I und II für Probennehmer beim Grundwassermessnetz, durchgeführt bei VEGAS an der Universität Stuttgart, erforderlich.

Die Qualität der Probennahme an Grundwassermessstellen wird zusätzlich durch folgende Maßnahmen sichergestellt:

- Der „Leitfaden für Probennahme und Analytik“ der LUBW [LfU 2001], der u. a. die „Anleitung zur Probennahme von Grund-, Roh- und Trinkwasser“ enthält, ist Vertragsbestandteil und bei jeder Probennahme einzuhalten.
- Die Einhaltung der allgemeinen und messstellenspezifischen Vorgaben zur Probennahme wird stichprobenartig durch unangekündigte Probennahmekontrollen vor Ort überprüft.

#### 1.4.3 Qualitätssicherung Analytik

Für einen Auftrag zur Analytik muss das Untersuchungslaboratorium seit dem Jahr 2004 als Mindestqualifikation eine gültige, vollständige und für die Grundwasseruntersuchung anwendbare Akkreditierung nach DIN EN ISO 17025 einer evaluierten Akkreditierungsstelle vorlegen.

Die Qualität der Analysenwerte wurde im Rahmen der Beprobungen 2010 durch folgende Maßnahmen sichergestellt:

- verdeckte vergleichende Untersuchungen ausgewählter Parameter mit Original-Grundwasser
- parallel beauftragte Analysen bei drei Beprobungskampagnen
- Absicherung von Positiv-Befunden und Grenzwert-Überschreitungen bei PSM durch Nachbeprobungen.

## 1.5 Datenverarbeitung mit der Grundwasserdatenbank

Die Grundwasserdatenbank (GWDB) ist Teil des Umweltinformationssystems Baden-Württemberg und wird als WIBAS-Fachinformationssystem (WIBAS = Informationssystem Wasser, Immissionsschutz, Boden, Abfall, Arbeitsschutz) routinemäßig bei den Landratsämtern und Stadtkreisen, den Regierungspräsidien und der LUBW in Baden-Württemberg eingesetzt. Die Anwendung umfasst alle Messstellendaten und alle Arten von Messwerten aus dem Grundwasserbereich. Der Schwerpunkt der Systementwicklung liegt jedoch auf der Seite der Auswertungen: Zahlreiche Diagrammarten, Listen und Reports, Karten und automatisiert erzeugte Lagepläne und Ausbauprofile können leicht und problemlos erstellt werden.

Verknüpfungen zu anderen Fachverfahren, wie dem „Wasserrechtsdienst“, den Anwendungen „Wasserentnahmeentgelt“, „Wasserwirtschaftliche Gebiete“ und „Boden- und Altlastenkataster“ ergänzen die Möglichkeiten integrierter Betrachtungen für den Umweltbereich Grundwasser.

Für den Abfallbereich wurde im Jahr 2010 die Grundwasserdatenbank bei Deponiebetreibern und Abfallwirtschaftsbetrieben (GWDB+D) eingeführt. Alle relevanten Daten zum Deponiekörper selbst, sowie Messwerte zu Deponiegas, Sickerwassermenge, Setzungen können erfasst und mit den bestehenden Diagramm- und Kartierungsmöglichkeiten ausgegeben werden.

Die Auslieferung des JAVA Programms an die beteiligten Dienststellen erfolgt einmal jährlich.

Folgende Funktionalitäten wurden 2010 als Schwerpunktthemen umgesetzt:

- Austausch von Auswerteschablonen zur Erstellung gleichartiger Berichte über Dienststellengrenzen hinweg,
- Berechnung der Ionenbilanz und Plausibilisierung von Summenparametern,
- Erweiterung der Boxplotdarstellung,
- Erzeugung schematischer Ausbaupläne.

Die Themen „Berechnung der Ionenbilanz“ sowie die „Erweiterung der Boxplotdarstellung“ werden nachfolgend näher erläutert.

### 1.5.1 Berechnung der Ionenbilanz und Plausibilisierung von Summenparametern

Zur Plausibilisierung der Messwerte der anorganischen Hauptinhaltsstoffe und zur Kontrolle der übermittelten Laborwerte wurde mit der neuen Version der Grundwasserdatenbank die Berechnung der Ionenbilanz zur Verfügung gestellt. Weiterhin ist es möglich, Summenparameter aus den Einzelkomponenten zu berechnen und sie mit den vom Laboratorium gelieferten Werten zu vergleichen.

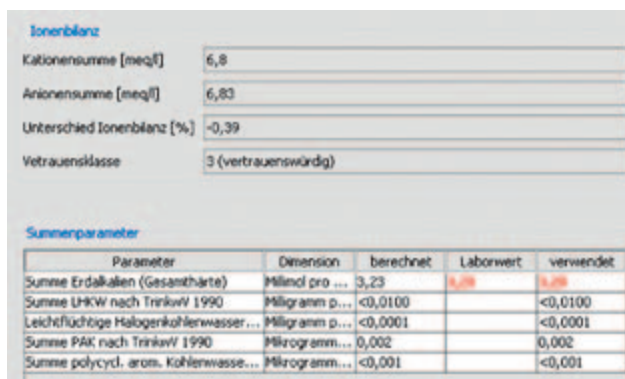


Abbildung 1.5-1: Maske zur Berechnung der Ionenbilanz und von Summenparametern

Die Ionenbilanz  $\Delta IB$  berechnet sich nach folgender Formel:

$$\Delta IB = \frac{(\text{Summe Kationen} - \text{Summe Anionen}) \cdot 100}{(\text{Summe Kationen} + \text{Summe Anionen}) \cdot 0,5} [\%]$$

Je nach Ionensumme, d.h. je nach Mineralisierungsgrad, erfolgt eine Einstufung der Analyse in Vertrauensklassen gemäß Tabelle 1.5-1.

Die Berechnung erfolgt analysenscharf in der Grundwasserdatenbank. In der Maske werden auch die vom Labor

übermittelten und die aus den Einzelkomponenten berechneten Summenparameter gegenüber gestellt. Differenzen werden rot markiert. Der für die Plausibilisierung zuständige Sachbearbeiter kann entscheiden und festlegen, welcher der beiden Werte für die Auswertungen verwendet werden soll. Im Beispiel kann der Laborwert beibehalten werden.

### 1.5.2 Erweiterung der Boxplotdarstellung

Boxplotdiagramme dienen der einfachen grafischen Charakterisierung einer Verteilung. Es handelt sich dabei um eine Darstellung der „Häufigkeitsverteilung“ von Gütemesswerten, die Zentrum, Streuung und Spannweite inkl. möglicher Ausreißer zusammenfasst (Abbildung A1 im Anhang).

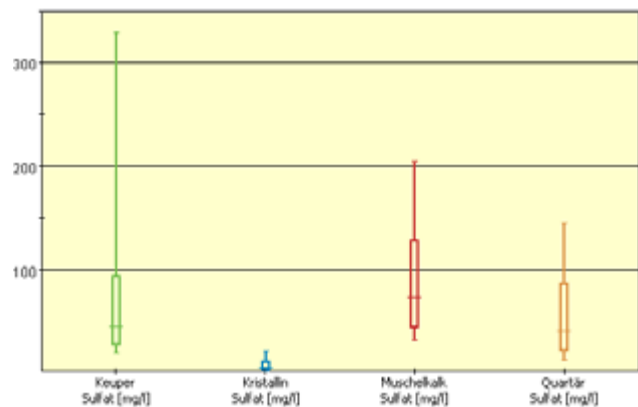


Abbildung 1.5-2: Boxplotdiagramm ohne Ausreißerdarstellung für Messstellengruppen

Der waagrechte Querstrich in der Box gibt den Median an, die Box selbst wird durch das 75. und 25. Perzentil begrenzt (Abbildung 1.5-2). Durch zwei Linien ober- und unterhalb der Box wird die „Spannweite“ der Verteilung und mögliche Ausreißer veranschaulicht. Die Streuungslinie geht oben bis zum 95. Perzentil, unten bis zum 5. Perzentil. Die unteren und oberen 5% aller Datenwerte werden als

Tabelle 1.5-1: Bewertung der Ionenbilanz

Vertrauensklasse	Ionensumme* < 4 meq/l	Ionensumme* > 4 meq/l
3 = vertrauenswürdig	$\Delta IB = + 10 \% \dots - 10 \%$	$\Delta IB = + 5 \% \dots - 5 \%$
2 = auffällig	$\Delta IB = + 10 \% \dots + 20 \%$	$\Delta IB = + 5 \% \dots + 10 \%$
2 = auffällig	$\Delta IB = - 10 \% \dots - 20 \%$	$\Delta IB = - 5 \% \dots - 10 \%$
1 = fragwürdig	$\Delta IB > + 20 \%$	$\Delta IB > + 10 \%$
1 = fragwürdig	$\Delta IB < - 20 \%$	$\Delta IB < - 10 \%$

\* Ionensumme:  $\mu = 0,5 \cdot \sum c_i \cdot z_i^2$  mit  $c_i$  = Konzentration und  $z_i$  = Ladung

Ausreißer eingestuft und durch Punkte in der Darstellung kenntlich gemacht.

Mit der Grundwasserdatenbank kann die Häufigkeitsverteilung an Messstellen, neu auch für Messstellengruppen miteinander verglichen werden. Beispielsweise lässt sich die Spannweite der Verteilung von Sulfat für Messstellen verschiedener hydrogeologischer Einheiten darstellen.

### 1.5.3 GWDB-Handbuch und Jahresdatenkatalog Grundwasser

Zu Beginn des Jahres 2011 ist eine Neuauflage des Handbuchs Grundwasserdatenbank Version 3.5.0 erschienen, in dem alle Funktionalitäten des WIBAS-Informationssystems detailliert erklärt werden. Damit liegt nicht nur eine aktuelle Fachdokumentation, sondern auch eine umfassende Benutzeranleitung vor.

Das Handbuch kann im Landesintranet über das WIBAS-Portal oder das Document Retrieval System DRS heruntergeladen werden. Externe Interessenten können es über das Referat 42 der LUBW anfordern.

Daten zu Grundwasserqualität und -menge aus dem Landesmessnetz der LUBW werden in diesem Jahr erstmals im Internet bereitgestellt. Dies ersetzt die bisherige Veröffentlichung auf CD-ROM. Der „Jahresdatenkatalog Grundwasser“



Abbildung 1.5-3: Handbuch Grundwasserdatenbank

liefert Daten seit dem Jahr 2000 zu chemisch-physikalischen Kenngrößen des Grundwassers, zum Grundwasserstand und zu Quellschüttungen aus dem Grundwasserüberwachungsprogramm Baden-Württemberg. Die Daten lassen sich als Tabelle und/oder Diagramm darstellen und exportieren.

Der „Jahresdatenkatalog Grundwasser“ ist unter folgender Internetadresse aufrufbar: <http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/68854/>.

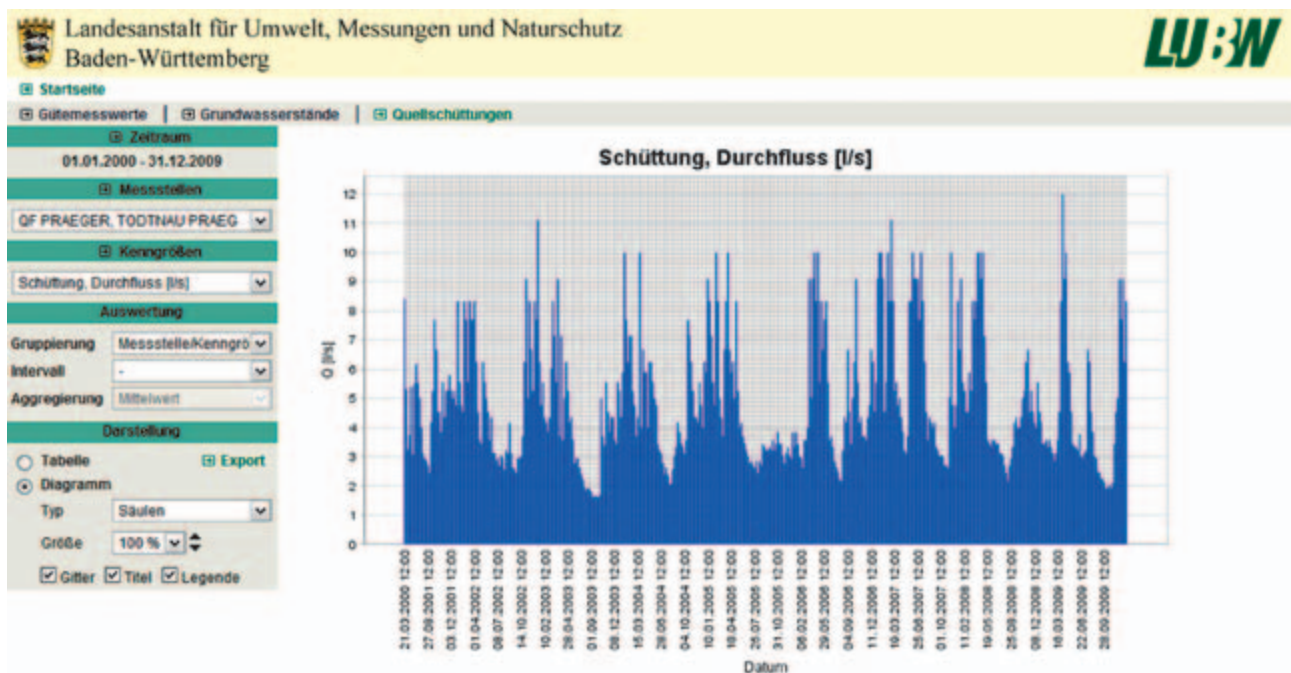


Abbildung 1.5-4: Der Jahresdatenkatalog Grundwasser im Internet

# 2 Das Grundwasser 2010 in Baden-Württemberg

## 2.1. Hydrologische Situation

Das Jahr 2010 entsprach im langjährigen Vergleich mittleren Verhältnissen. Das Flächenmittel der Niederschlagshöhe betrug 2010 in Baden-Württemberg 982 mm, das sind 102 % des Niederschlagsmittelwertes der Normalperiode 1961-1990 (Abbildung 2.1-1).

Innerhalb des Jahres 2010 sind wenige nasse Monate aufgetreten (Abbildung 2.1-2). Die niederschlagsreichen Monate Mai, August und Dezember reichten aus, um die ansonsten meist unterdurchschnittlichen monatlichen Niederschlagsmengen auszugleichen.

Das Jahr 2010 ist durch unterdurchschnittlich regenreiche Abschnitte zu Jahresbeginn und im Herbst gekennzeichnet. Auf den mit 24 mm Niederschlag – das sind 31 % des Landesmonatsmittelwertes – besonders trockenen April folgte der nasse Monat Mai.

Nach etwa durchschnittlichen Sommermonaten herrschte im Herbst wiederum eine ausgeprägte Trockenheit. Das Jahresende zeichnete sich durch überdurchschnittliche Niederschläge aus.

Die Höhe des Jahresniederschlags 2010 wies im Schwarzwald im Verhältnis zum Mittel der Periode 1961-1990 ein deutliches Defizit auf. In den anderen Landesteilen entsprach der Jahresniederschlag langjährig mittleren Verhältnissen (Abbildung 2.1-2).

Niederschläge beeinflussen wegen ihrer Aufenthaltszeit in Boden, ungesättigter Zone und im Grundwasserleiter (Tage bis mehrere Jahre) meist nicht unmittelbar die gemessenen Stoffkonzentrationen im Grundwasser. Sie wirken sich in Form von Auswaschungs- bzw. Verdünnungseffekten mit zeitlichem Verzug aus.

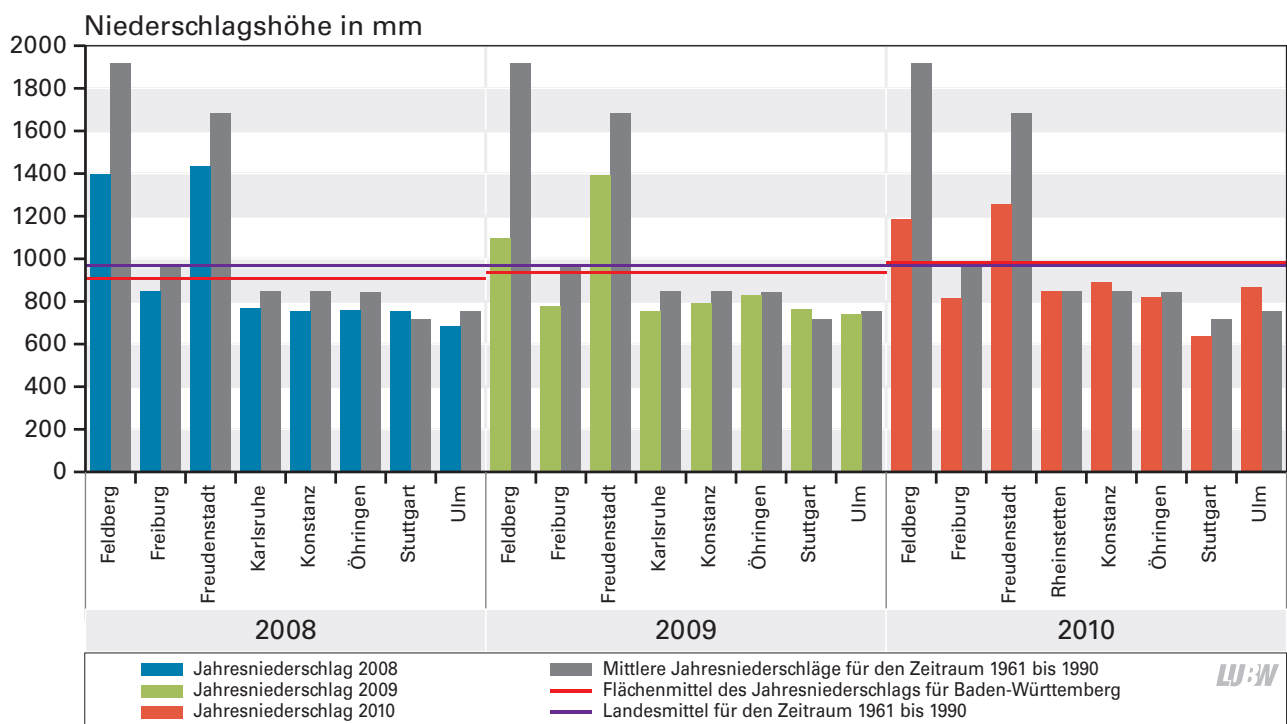


Abbildung 2.1-1: Jahresniederschläge an ausgewählten DWD-Stationen in Baden-Württemberg in den Jahren 2008, 2009 und 2010 im Vergleich zu den langjährigen Mitteln (Quelle: DWD)

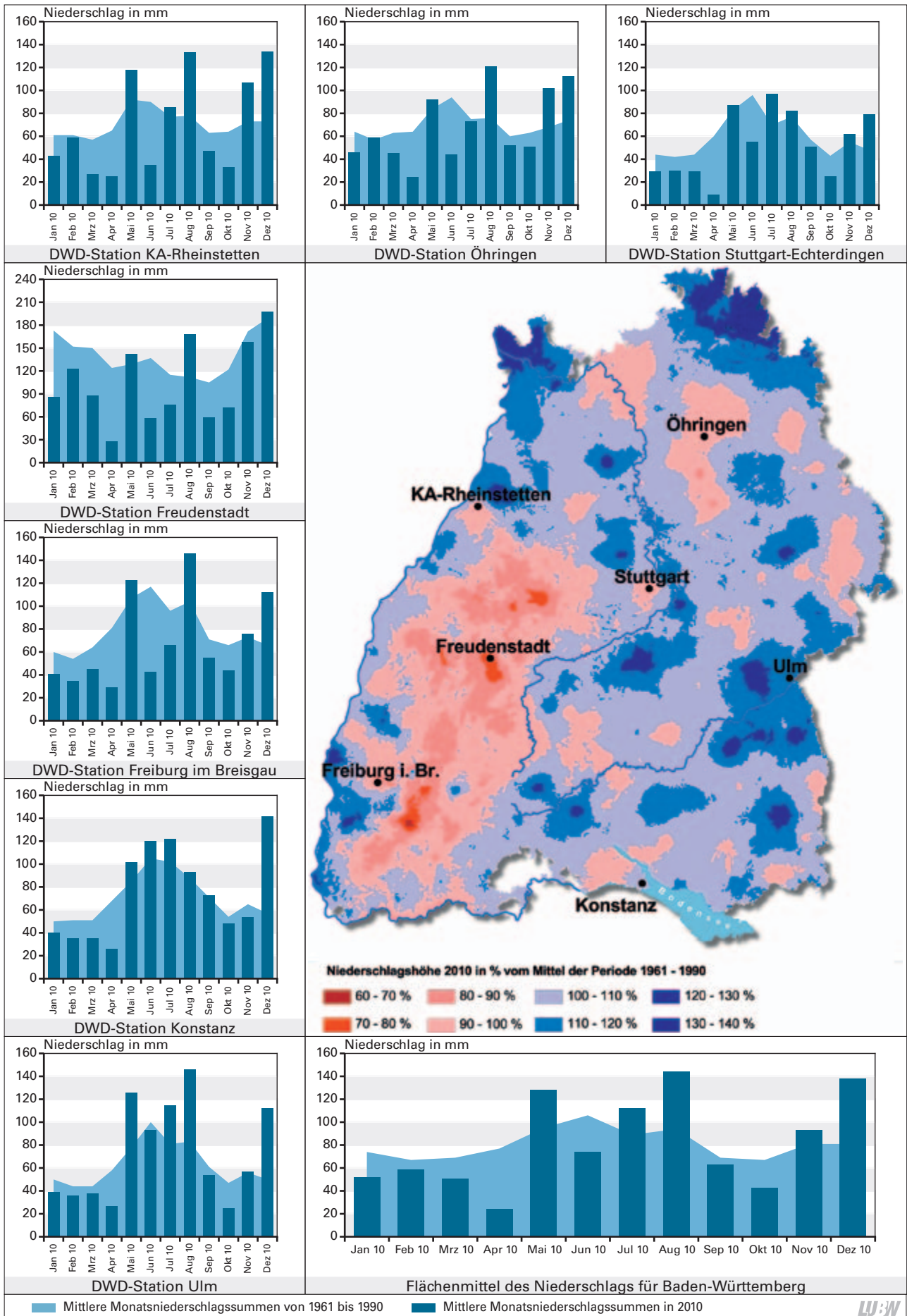


Abbildung 2.1-2: Monatliche Niederschlagshöhe an ausgewählten DWD-Stationen im Jahr 2010 (Quelle: DWD) und Jahresniederschlagshöhe 2010 in % vom Mittel der Periode 1961-1990



## 2.2. Grundwasserneubildung aus Niederschlag

Die Grundwasserneubildung aus Niederschlag ist von entscheidender Bedeutung für die Wiederauffüllung der Grundwasservorräte nach Trockenzeiten. Im zeitlichen Verlauf der Grundwasserstände prägen sich die Abfolgen von Perioden über- und unterdurchschnittlicher Niederschläge und der von ihnen beeinflussten, jahreszeitlich unterschiedlichen Versickerungsraten aus. Niederschläge unterliegen sowohl jahreszeitlichen als auch längerfristigen und räumlichen Schwankungen. Die landesweit höchsten Niederschlagsmengen sind in den Höhenlagen des Schwarzwalds zu beobachten.

Die Grundwasserneubildung aus Niederschlag unterliegt einem ausgeprägten Jahresgang, wobei der versickernde Anteil des Winterniederschlags erheblich höher ist als der des Sommerniederschlags. Dies liegt unter anderem an der im Winter durch die niedrigere Lufttemperatur bedingten geringeren Verdunstung. Die Niederschlagsmenge im Sommerhalbjahr ist mengenmäßig mit der im Winter zwar vergleichbar, der Niederschlag im Sommer verdunstet jedoch zum größten Teil. Der Vergleich der Niederschlags- und Sickerwassermengen der Lysimeter Neuburgweier, Steisslingen und Egelsee mit dem Grundwasserstand an benachbarten Messstellen zeigt, dass ein Zufluss zum Grundwasser und ein Anstieg des Grundwasserstands in erster Linie vom Winterniederschlag abhängt (Abbildung 2.2-1).

Daher erkennt man an zahlreichen Grundwasserstandsganglinien den synchronen Verlauf mit dem für das Grundwasser ausschlaggebenden Niederschlag im Winterhalbjahr. Der im Wesentlichen vom Niederschlag bestimmte oberflächennahe Grundwasserstand steigt i. a. von November bis Februar an und fällt dann bis zum Ende des hydrologischen Jahres in den Monaten September / Oktober wieder ab. Die Analyse langer Beobachtungsreihen von Niederschlag und Grundwasserstand deutet darauf hin, dass besonders die niederschlagsarmen Winterhalbjahre 1963, 1971, 1972, 1977, 1989 bis 1991 sowie 2004 einen deutlich spürbaren Einfluss auf die Grundwasserstände (Niedrigwasserperioden im Grundwasser) hatten.

Die Lysimeterbeobachtungen dokumentieren die erwartete Grundwasserneubildung aus Niederschlag im Winter-

halbjahr 2009/2010 im Singener Becken, im Illertal sowie im Oberrheingraben. Bis einschließlich April 2010 wurden trotz defizitärer Niederschläge überdurchschnittliche Sickerwassermengen beobachtet. Auch der nasse Sommer im späteren Jahresverlauf konnte eine außergewöhnliche Neubildung im Iller-Riß-Gebiet bewirken und war letztendlich ausschlaggebend für die im Jahr 2010 insgesamt steigenden Grundwasserstände im Südosten. In den übrigen Landesteilen hatten die Sommerniederschläge keine nennenswerten Auswirkungen auf die quantitative Grundwassersituation. Das wiederum sehr niederschlagsreiche Jahresende zeichnete sich durch kurzzeitige Versickerungen aus, die für einen wirkungsvollen Aufbau der Grundwasservorräte im gesamten Landesgebiet sorgten. Im Beprobungszeitraum 2010 sind Auswaschungseffekte bedingt möglich.

Zur Charakterisierung der Sickerungsverhältnisse sind Monatssummen der Niederschläge und Versickerungsmengen der Jahre 2009 und 2010 an ausgewählten amtlichen Lysimeterstationen und die zugehörigen Grundwasserstände an Referenzmessstellen im Vergleich zu 20-jährigen Monatsmittelwerten dargestellt (Abbildung 2.2-1).

Der jahreszeitliche Verlauf der Sickerwasserbildung im Jahr 2010 im Vergleich zum mittleren Jahresgang der Periode 1961-1990 ist in Abbildung 2.2-2 dargestellt. Die Monate August und Dezember waren im Landesmittel durch eine weit überdurchschnittliche und der April durch eine weit

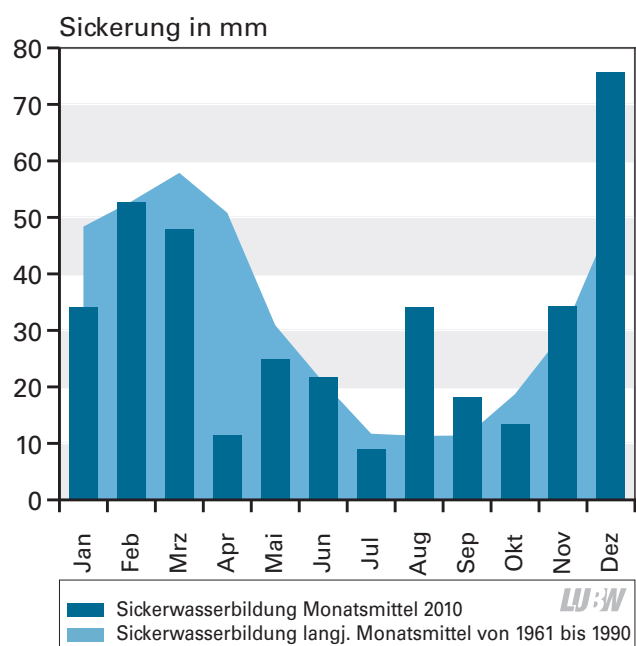


Abbildung 2.2-2: Jahresgang 2010 der Sickerwasserbildung (Säulen) im Vergleich zum Mittel der Periode 1961-1990

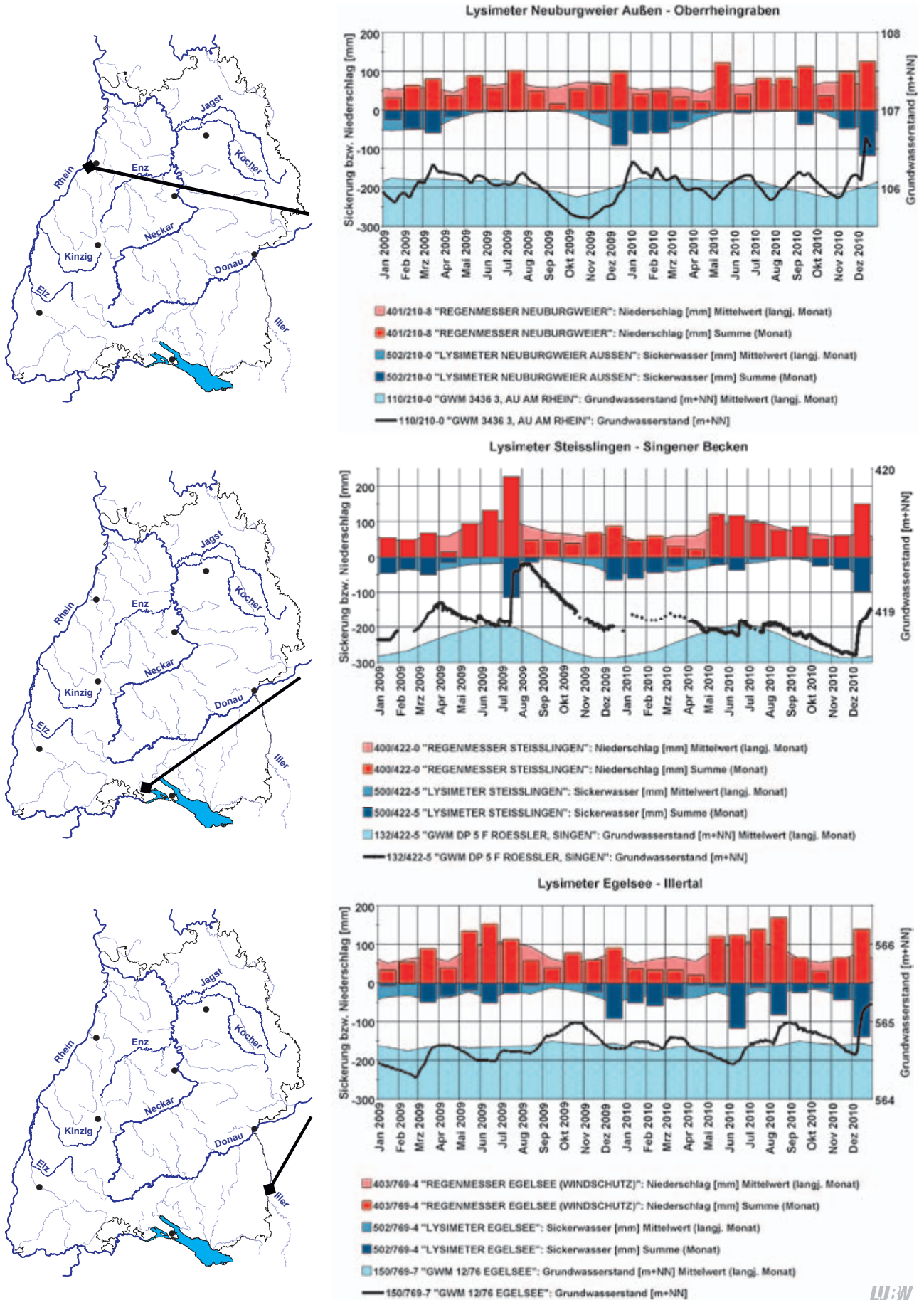


Abbildung 2.2-1: Niederschlag, Sickerung und Grundwasserstand an ausgewählten Lysimeteranlagen in den Jahren 2009 und 2010

unterdurchschnittliche Sickerwasserbildung gekennzeichnet. Die übrigen Monate des Jahres 2010 wiesen überwiegend eine durchschnittliche Sickerwasserbildung auf.

Die räumliche Verteilung der jährlichen Grundwasserneubildung

aus Niederschlag in Baden-Württemberg (LUBW u. a., 2007) zeigt Abbildung 2.2-3. Das Landesmittel des Jahresniederschlags lag im Jahr 2010 bei knapp 1000 mm, die Sickerwasserbildung bei etwa 380 mm und die hieraus resultierende Grundwasserneubildung bei etwa 200 mm.

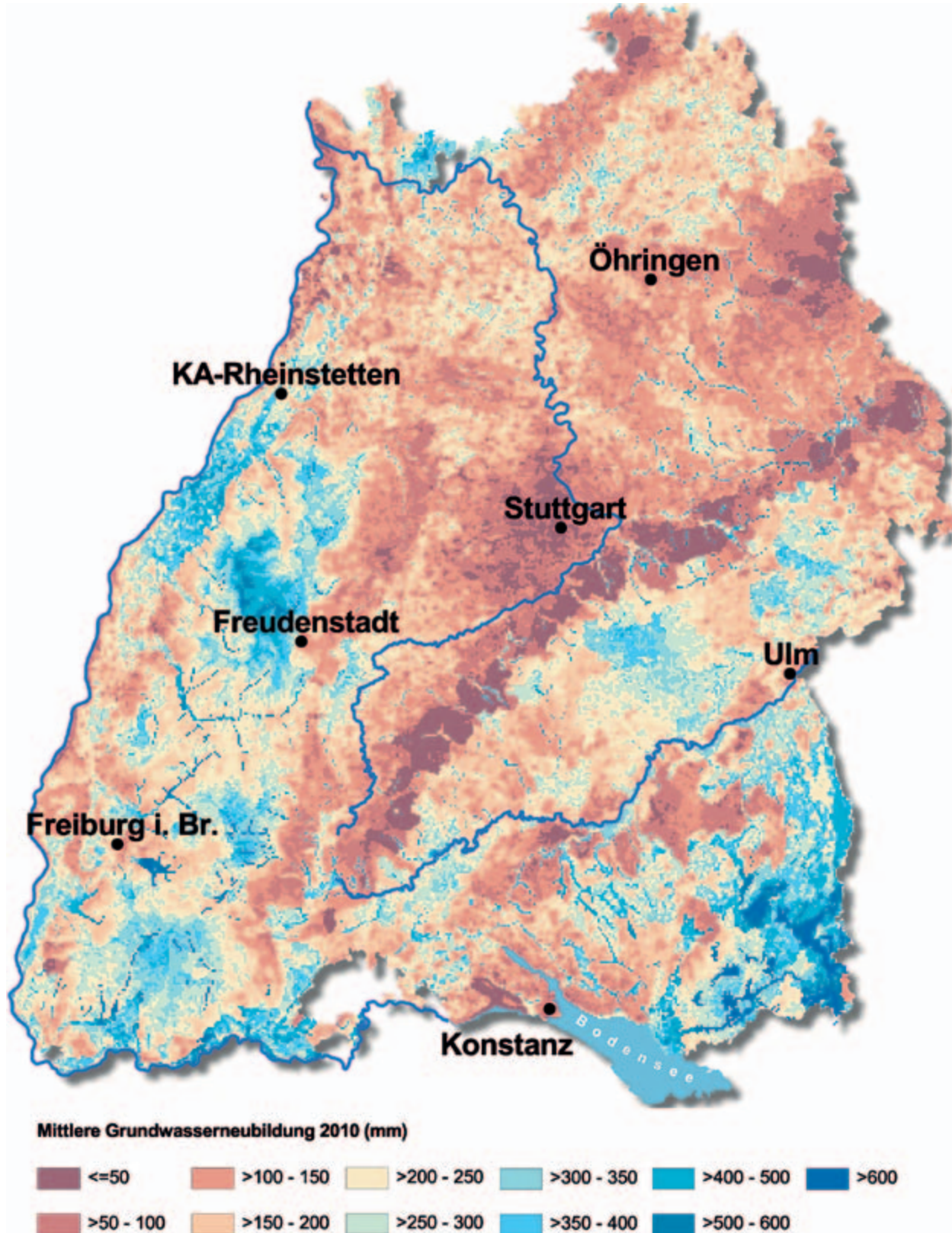


Abbildung 2.2-3: Verteilung der Grundwasserneubildung [mm/Jahr] im Jahr 2010

Im Vergleich zu den Mittelwerten der Periode 1961-1990 lagen die Werte für 2010 damit auf durchschnittlichem Niveau.

## 2.3 Die Grundwasservorräte 2010

### 2.3.1 Datengrundlage und allgemeine Zustandsbeschreibung

In Baden-Württemberg werden rund drei Viertel des Trinkwassers aus Grund- und Quellwasser gewonnen. Wesentliche Aufgabe der Wasserwirtschaftsverwaltung ist es, eine nachhaltige Grundwasserbewirtschaftung sicherzustellen und Grundwasserressourcen in qualitativer wie quantitativer Hinsicht für künftige Generationen zu erhalten. Hierzu werden ein Überblick über die aktuelle Zustandsentwicklung der landesweiten Grundwasservorräte gegeben und die im Jahr 2010 beobachteten Tendenzen dargestellt.

Das quantitative Grundwassermessnetz von Baden-Württemberg wird seit 1913 betrieben. Es ist für die regionale Beobachtung der Grundwasserverhältnisse ausgelegt. Die landesweite Charakterisierung sowie Aussagen über den aktuellen Zustand und kurzfristige Entwicklungstendenzen der quantitativen Grundwasserverhältnisse im Land Baden-Württemberg werden anhand ausgewählter, für die Gesamtheit möglichst repräsentativer „Trend“-Messstellen durchgeführt.

In Abbildung 2.3-1 sind Ganglinien ausgewählter Trendmessstellen dargestellt. Der Normalbereich repräsentiert den statistisch zu erwartenden Schwankungsbereich von Grundwasserstand oder Quellschüttung in einem bestimmten Monat. Dieser Bereich wird durch das 90. Perzentil als Obergrenze und das 10. Perzentil als Untergrenze der Monatswerte aus 20 Beobachtungsjahren festgelegt. Der langjährige Monatsmedian (20 Jahre) der Einzelmesswerte ist als grüne gestrichelte Linie, die Monatsextrema (20 Jahre) sind als schwarz gestrichelte Linien dargestellt.

Zu Jahresbeginn 2010 entsprachen die Grundwasserstände und Quellschüttungen den vieljährigen Mittelwerten und wiesen eine steigende Tendenz auf. Die Grundwasservorräte waren anschließend witterungsbedingt rückläufig und pendelten sich im weiteren Jahresverlauf von

2010 erneut auf ein leicht unterdurchschnittliches Niveau ein. Die hohe Niederschlagsmenge ab November hat in sämtlichen Landesteilen für sowohl kurzzeitige als auch markante Anstiege gesorgt. Zum Jahresende entsprachen die Grundwasserstände und Quellschüttungen dadurch überdurchschnittlichen Verhältnissen und bewegten sich bereichsweise sogar auf sehr hohem Niveau.

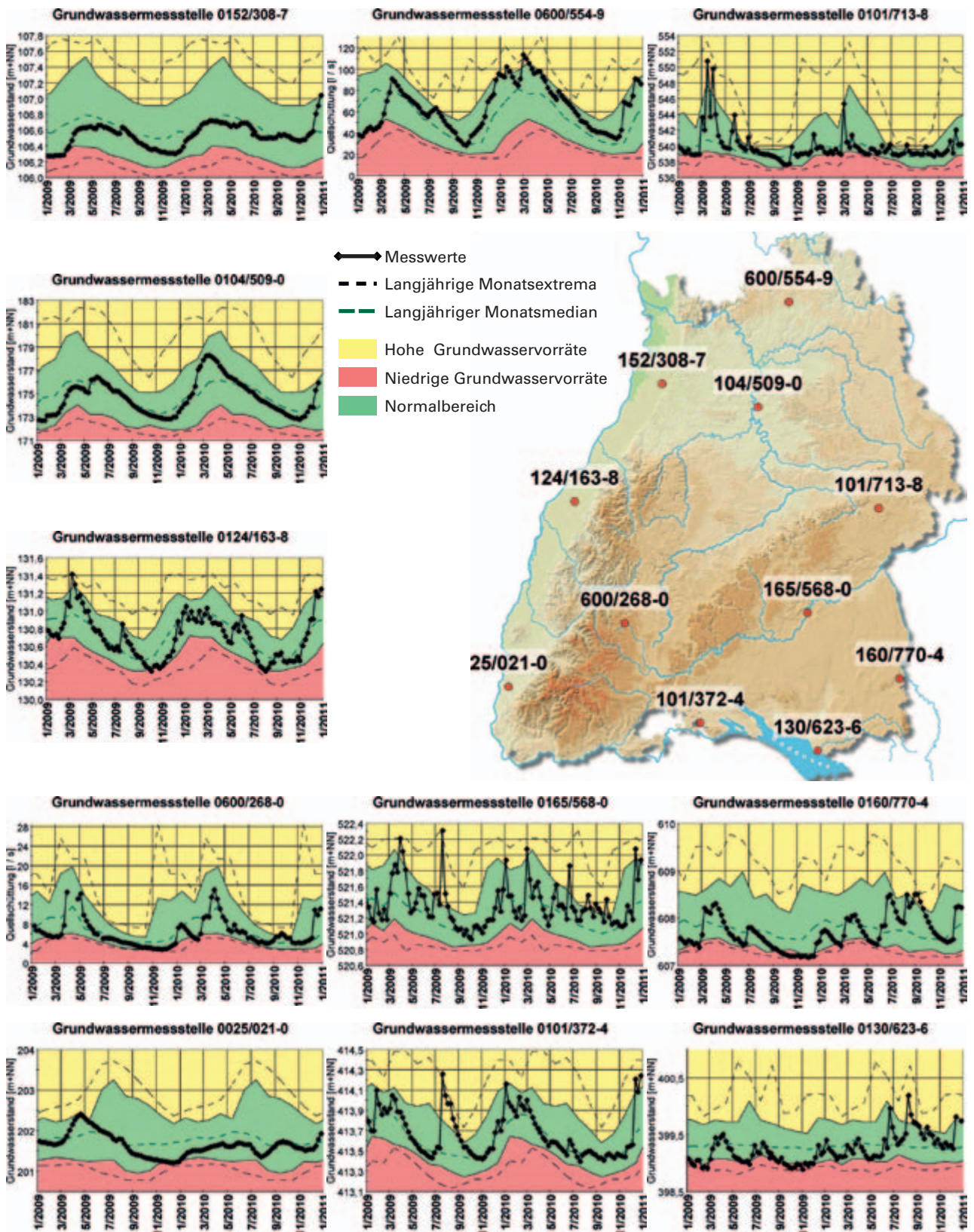
### 2.3.2 Überregionale Grundwasserverhältnisse

Die messstellenbezogene Beurteilung der aktuellen quantitativen Grundwasserverhältnisse wurde auf der Grundlage der Mittelwerte im Jahr 2010 im mehrjährigen Vergleich (20 Jahre) durchgeführt. Darüber hinaus wurden die jeweiligen Entwicklungstendenzen (lineare Trends aus 20 Beobachtungsjahren) ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.3-3 zusammenfassend dargestellt. Die aufgeführten Standorte sind für die zugehörigen Grundwasserlandschaften repräsentativ. Die verwendeten Farben veranschaulichen den standortspezifischen Zustand des Grundwasserdargebots im Vergleich zu den langjährigen Grundwasserverhältnissen. Die Symbole stehen für den zunehmenden, gleich bleibenden bzw. abnehmenden Trend.

Die Grundwasserstände in **Hochrhein**, **Wiesental** und **Klettgau** bewegen sich im Jahr 2010 im Normalbereich, im Sommer zeitweise auch oberhalb (Messstelle 0110/073-8 in Abbildung 2.3-2). Zum Jahresende sind steil ansteigende Verhältnisse zu verzeichnen. Die Quellschüttungen sind im vieljährigen Vergleich unterdurchschnittlich. Die 20-jährigen Trends sind ausgeglichen.

Nach den unterdurchschnittlichen Verhältnissen zu Jahresbeginn im Bereich der Untergrenze des Normalbereichs hat sich der Grundwasserstand im **südlichen Oberrhein** und in der **Freiburger Bucht** auch im weiteren Jahresverlauf 2010 im unteren Normalbereich bewegt. Starke Niederschläge haben zum Jahresende steigende Grundwasserstände bewirkt. Die 20-jährige Entwicklungstendenz ist ausgeglichen (Messstelle 0025/021-0 in Abbildung 2.3-1).

Der Grundwasserstand im Bereich des **mittleren Oberrheins** verlief im Jahr 2010 innerhalb des Normalbereichs.



LU:W

Abbildung 2.3-1: Grundwasserstand/Quellschüttung und zugehöriger Normalbereich aus 20 Beobachtungsjahren an ausgewählten Grundwassermessstellen in den Jahren 2009 und 2010

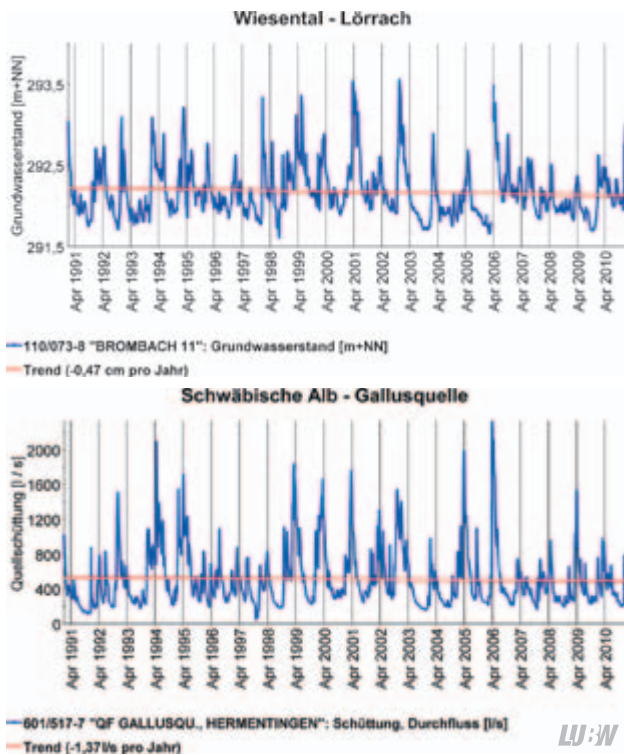


Abbildung 2.3-2: Ganglinien ausgewählter Grundwasserstandsmessstellen mit Trendbetrachtung (1991-2010)

Im 2. Halbjahr sind stark steigende Verhältnisse von der Untergrenze im Juli bis oberhalb der Obergrenze des Normalbereichs zum Jahresende. Die 20-jährige Entwicklungstendenz ist ausgeglichen (Messstelle 0124/163-8 in Abbildung 2.3-1).

Der Grundwasserstand im Bereich des nördlichen Oberrheins verlief im Jahr 2010 unauffällig innerhalb des Normalbereichs mit mäßigen Schwankungen. Im Dezember sind deutliche Anstiege erkennbar (Messstelle 0152/308-7 in Abbildung 2.3-1). Die 20-jährige Entwicklungstendenz ist ausgeglichen bis leicht ansteigend – vorwiegend im Rhein-Neckar-Raum.

Die Grundwasservorräte bewegten sich im Singener Becken im Jahr 2010 im Rahmen der langjährigen Erfahrungswerte innerhalb des Normalbereichs. Zum Jahresende wurden kurzfristige Anstiege auf ein sehr hohes Niveau beobachtet (Messstelle 0101/372-4 in Abbildung 2.3-1). Die 20-jährige Entwicklungstendenz ist ausgewogen.

Die ausgeprägten Grundwasserstandsschwankungen in den quartären Talfüllungen des Donautals spiegeln die Entwicklung des Niederschlagsgeschehens wider. Die Grundwasserstände verliefen im Jahr 2010 überwiegend im oberen Normalbereich. Starke Niederschläge haben zu wiederholten

raschen Anstiegen in den Monaten Januar, März, Juli und Dezember 2010 geführt (Messstelle 0165/568-0 in Abbildung 2.3-1). Die 20-jährige Entwicklungstendenz ist ausgeglichen.

Nachdem sich der Grundwasserstand im Illertal und im Bereich der Leutkircher Heide seit Mitte 2008 permanent im unteren Normalbereich bewegte, haben die Frühjahrs- und Sommerniederschläge Anstiege auf langjährige Mittelwerte bewirkt. Im weiteren Jahresverlauf waren überdurchschnittliche, zeitweise sogar hohe Verhältnisse zu verzeichnen (Messstelle 0160/770-4 in Abbildung 2.3-1). Der 20-jährige Trend ist nun wieder ausgeglichen.

Zum Jahresbeginn von 2010 bewegten sich die Grundwasserstände im Rißtal und im Argendelta im unteren Normalbereich und darunter. Die quantitative Situation hat sich im Laufe des Jahres allmählich entspannt und entsprach zum Jahresende überdurchschnittlichen Verhältnissen (Messstelle 0130/623-6 in Abbildung 2.3-1). Die 20-jährige Entwicklungstendenz ist ausgeglichen.

Die Grundwasserstände und Quellschüttungen im Karstquifer der Schwäbischen Alb verliefen im gesamten Jahresverlauf von 2010 unauffällig innerhalb des Normalbereichs. Die zahlreichen Niederschlagsereignisse hatten vergleichsweise mäßige Auswirkungen sowohl hinsichtlich des Ausmaßes als auch der Dauer (Messstelle 0601/517-7 in Abbildung 2.3-2). Im Bereich der Ostalb werden vergleichbare Verhältnisse beobachtet (Messstelle 0101/713-8 in Abbildung 2.3-1). Die 20-jährigen Trends sind überwiegend ausgeglichen.

Der Grundwasserstand im Festgestein des mittleren Neckarraumes bewegte sich – wie es 2009 bereits der Fall gewesen war – im Jahr 2010 dauerhaft innerhalb des Normalbereichs (Messstelle 0104/509-0 in Abbildung 2.3-1). Die 20-jährige Entwicklungstendenz ist unauffällig.

Die Quellschüttungen in den Festgesteinen von Nordwürttemberg verliefen im Jahr 2010 fortwährend im oberen Normalbereich und zeitweise darüber (Messstelle 0600/554-9 in Abbildung 2.3-1). Die langjährige Entwicklungstendenz ist ausgeglichen.

Die Schwarzwaldquellen verfügen über kleinräumige Einzugsgebiete und weisen ausgeprägte, niederschlagsbedingte

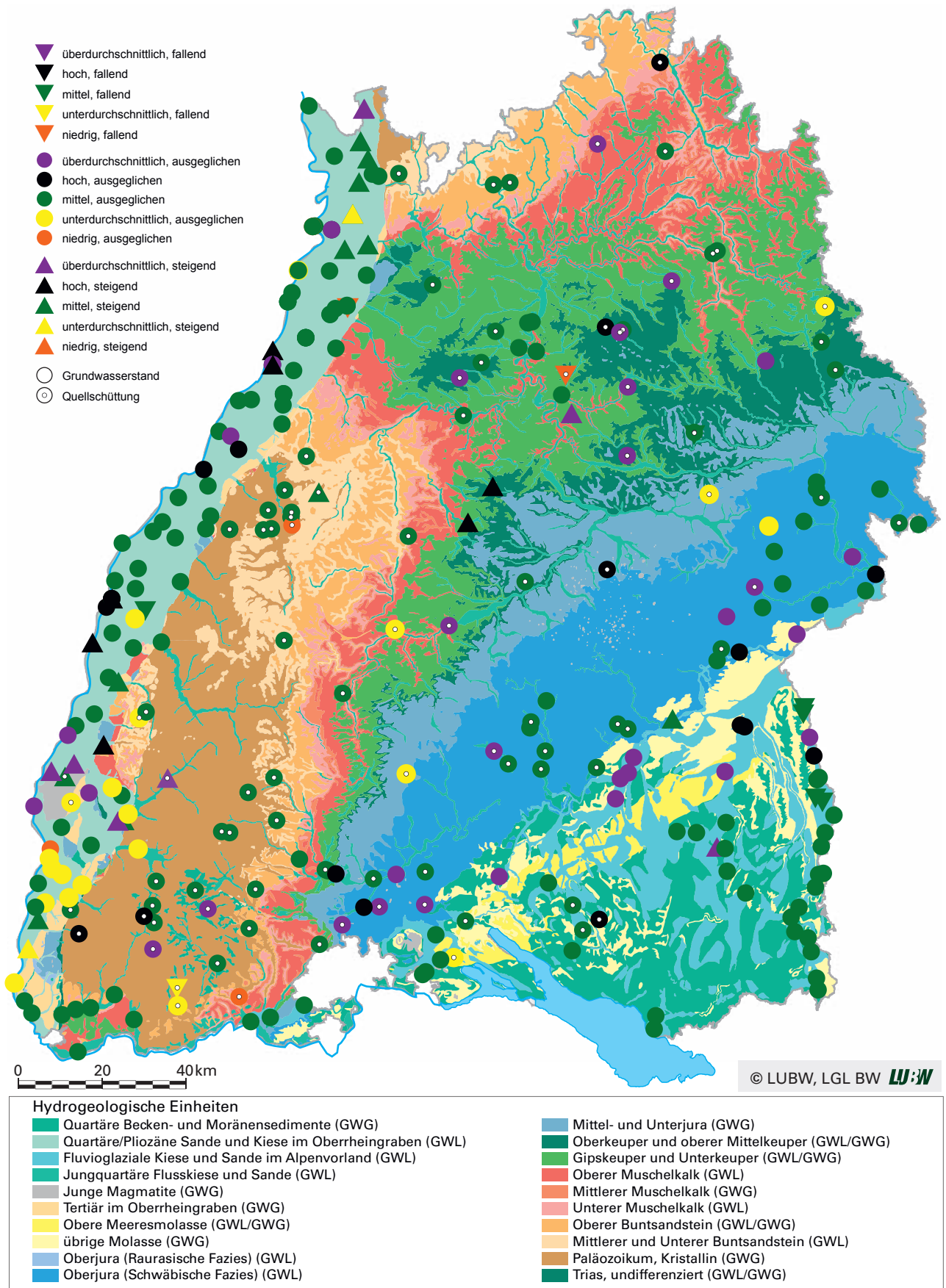


Abbildung 2.3-3: Charakterisierung der mittleren Grundwasserverhältnisse im Jahr 2010 und des Trendverhaltens im Zeitraum 1991-2010 (Kartenhintergrund: Hydrogeologische Einheiten)

Schüttungsschwankungen auf. Abgesehen von den Zunahmen im Frühjahr und insbesondere zum Jahresende war die Schüttungsdynamik im Jahresverlauf 2010 unauffällig. Die 20 Jahres-Trends sind ausgewogen (Messstelle 0600/268-0 in Abbildung 2.3-1).

Insgesamt lagen bei den Grundwasserständen und Quellschüttungen im Jahr 2010 überwiegend durchschnittliche Verhältnisse vor. Die geringen Niederschlagssummen bis April haben vielerorts rückläufige Grundwasservorräte auf ein unterdurchschnittliches Niveau im Sommer verursacht. Ein steiler Wiederanstieg hat zu Beginn des hydrologischen Winterhalbjahres ab November eingesetzt. Zum Jahresende befanden sich die quantitativen Grundwasserverhältnisse in den meisten Landesteilen im oberen Normalbereich. Der 20-jährige Trend ist bei den Grundwasserstandsmessstellen und den Quellen ausgeglichen (siehe Abbildung 2.3-3).

## 2.4 Nitrat

### 2.4.1 Nitrat im Grundwasserbeschaffenheitsmessnetz der LUBW (Landesmessnetz)

Die LUBW unterhält ein landesweites Messnetz, das durch die flächendeckende Messstellenverteilung repräsentative Aussagen zur Gesamtsituation der Grundwasserbeschaffenheit des Landes erlaubt. Dieses Messnetz setzt sich zusammen aus Grundwassermessstellen für reine Beobachtungszwecke (Beobachtungsrohre, Quellen) und aus Messstellen mit Nutzungen (Beregnungsbrunnen, Brauchwasserbrunnen, Rohwasser für Trinkwassergewinnung von Wasserversorgungsunternehmen und privaten Nutzern).

Im Herbst 2010 wurde das Grundwasser von 1.848 Messstellen im Auftrag der LUBW auf Nitrat untersucht.

Tabelle 2.4-1: Statistische Kennzahlen Nitrat 2010

	Landes-Messnetz	EL	ES	RW	BMN
Anzahl der Messstellen	1.848	624	326	155	106
Mittelwert in mg/l	23,9	33,6	21,6	21,4	8,0
Medianwert in mg/l	19,0	29,7	17,8	17,8	7,8
Überschreitungen des Warnwertes (40 mg/l) in % der Messstellen	18,5	35,7	13,4	12,3	0,0
Überschreitungen des Schwellenwertes der Grundwasserverordnung bzw. des Grenzwertes der TrinkwV (50 mg/l) in % der Messstellen	10,8	22,1	7,4	3,9	0,0

EL = Emittentenmessstelle Landwirtschaft ES = Emittentenmessstelle Siedlung RW = Rohwassermessnetz BMN = Basismessnetz

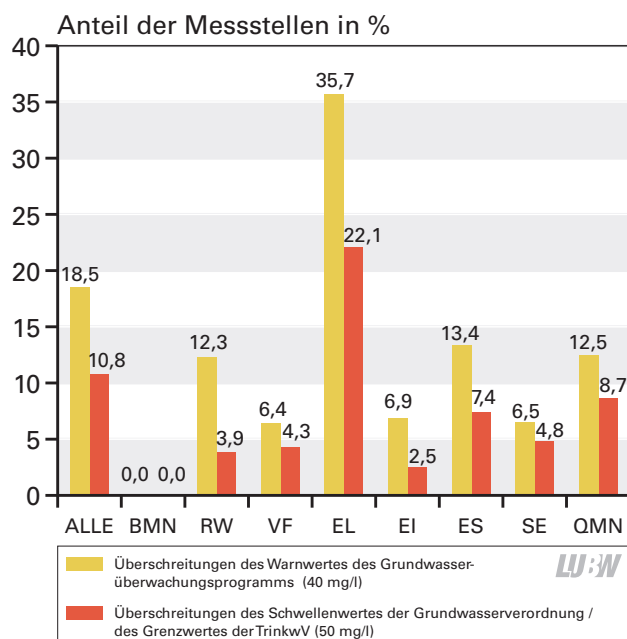


Abbildung 2.4-1: Prozentualer Anteil der Messstellen mit Überschreitungen des Warnwertes des Grundwasserüberwachungsprogramms und des Schwellenwertes der Grundwasserverordnung bzw. des Grenzwertes der TrinkwV im Gesamtmessnetz und in den Teilmessnetzen 2010 (Datenbasis: nur Landesmessstellen, Abk. siehe Anhang A1)

#### 2.4.1.1 Statistische Kennzahlen für die verschiedenen Emittentengruppen

Die statistischen Auswertungen der Daten des gesamten Landesmessnetzes sowie der einzelnen Teilmessnetze zeigen Abbildung 2.4-1 und Tabelle 2.4-1. Im Jahr 2010 lag die Überschreitungshäufigkeit des Warnwertes des Grundwasserüberwachungsprogramms von 40 mg/l bei 18,5 % und des Schwellenwertes der Grundwasserverordnung / des Grenzwertes der TrinkwV von 50 mg/l bei 10,8 % der Messstellen des Landesmessnetzes (Abbildung 2.4-1). Das Maximum betrug 180 mg/l.

Die Beiträge der verschiedenen Messstellengruppen zur Gesamtbelastung sind wie in den Vorjahren sehr unterschiedlich (Abbildung 2.4-1), wobei die Rangfolge der Teilmessnetze nach ihrer Überschreitungshäufigkeit unverändert



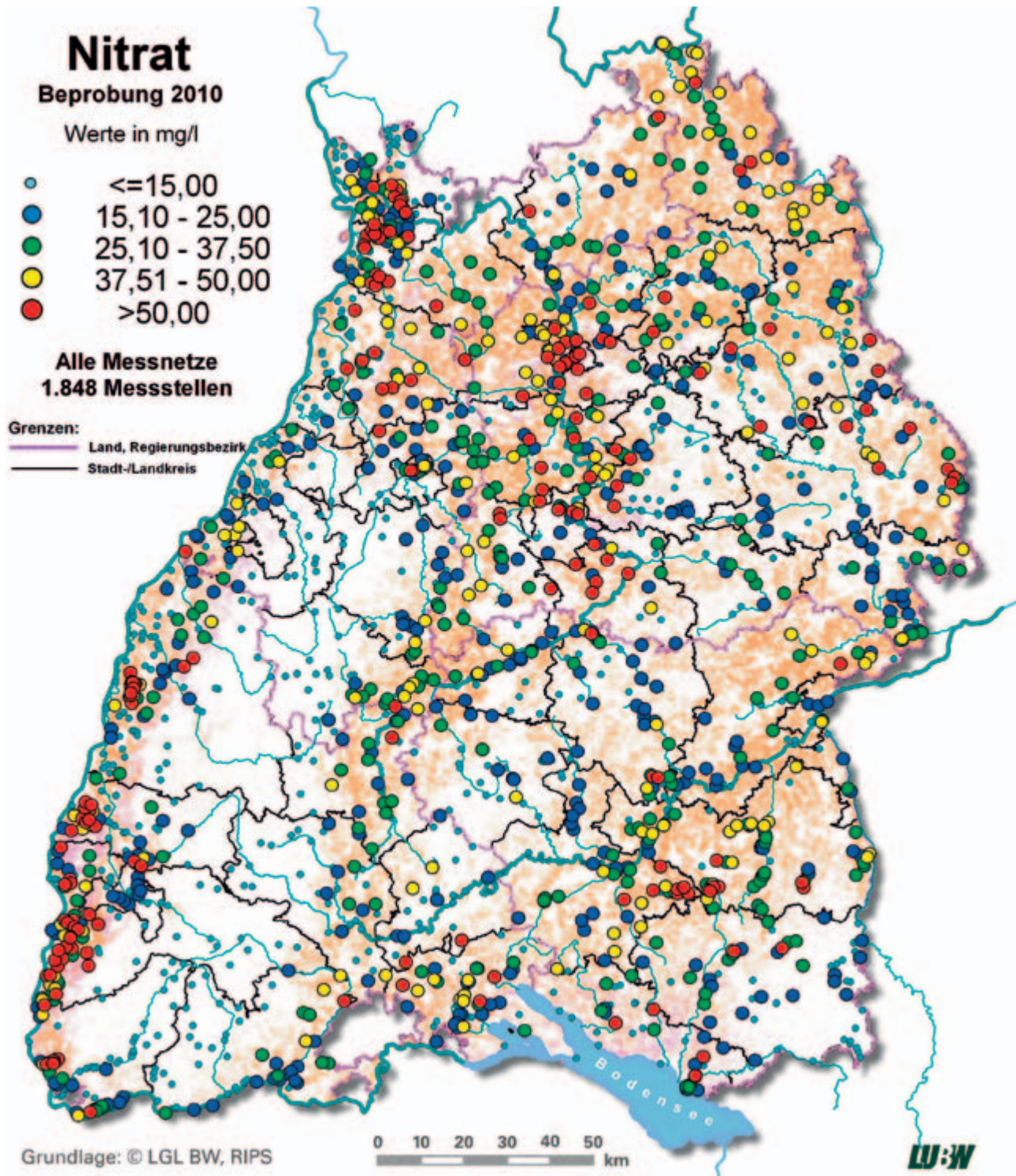


Abbildung 2.4-2: Nitratgehalte 2010 an den Landesmessstellen  
 Kartenhintergrund: braune Flächen: Ackerbau; violette Flächen: Weinbau, Obstbau

dert ist. So ergibt sich beispielsweise für das Basismessnetz (BMN) ein unterdurchschnittliches Belastungsniveau, während die Emittentenmessstellen Landwirtschaft (EL) mit einem im Vergleich großen Anteil an Messstellen mit hohen Nitratbelastungen ein überdurchschnittliches Belastungsniveau aufweisen. Die statistischen Kennzahlen des Gesamtmessnetzes sowie der Teilmessnetze Landwirtschaft

(EL), Siedlungen (ES), Rohwasser (RW) und des Basismessnetzes (BMN) zeigt Tabelle 2.4-1.

#### 2.4.1.2 Räumliche Verteilung und Regionalisierung

Die großräumige regionale Verteilung der Nitratbelastung stellt sich im Vergleich zum Vorjahr hinsichtlich der Belastungsschwerpunkte unverändert dar (Abbildung 2.4-2

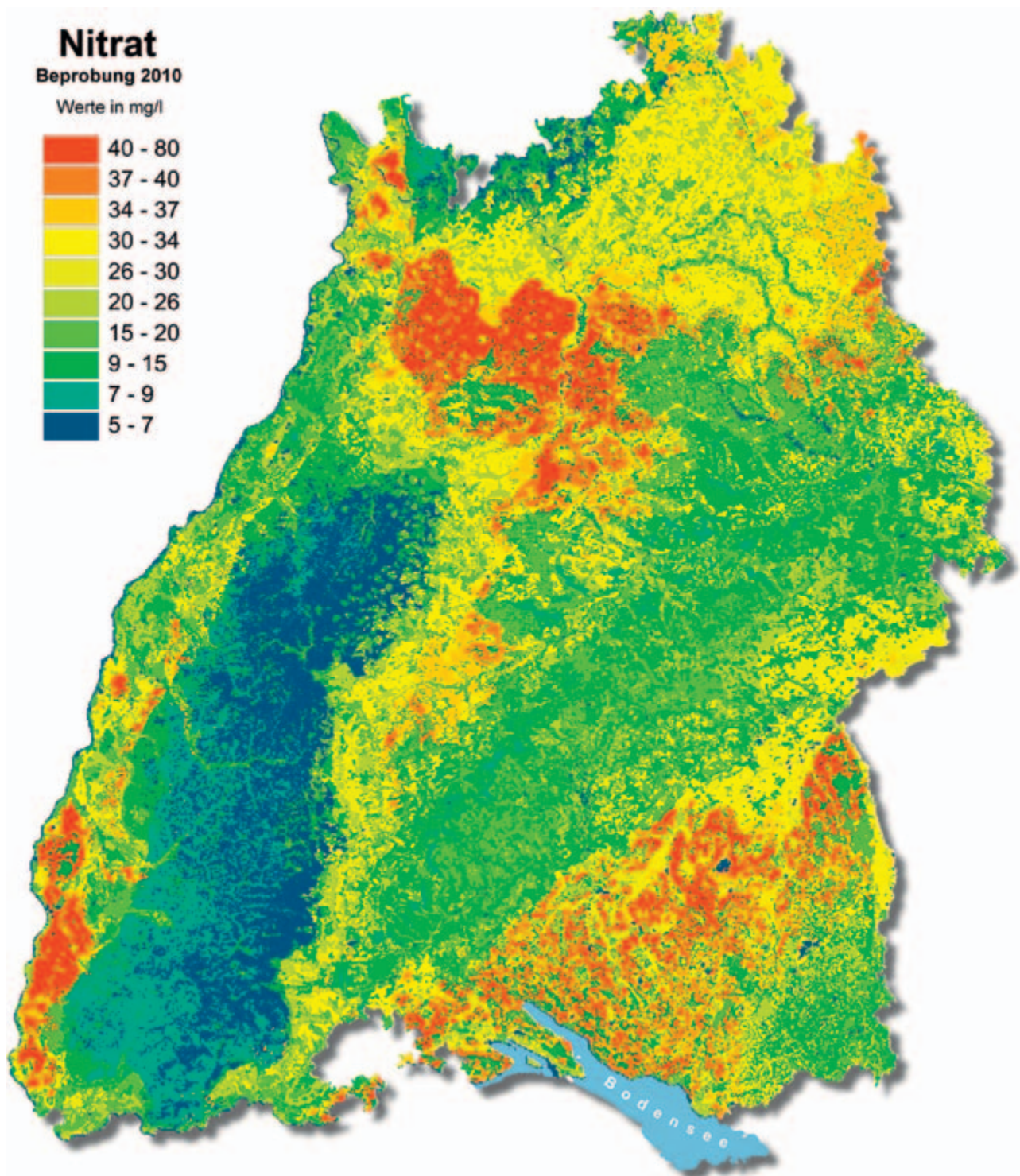


Abbildung 2.4-3: Verteilung der Nitratgehalte 2010 im oberflächennahen Grundwasser, regionalisierte Darstellung nur oberflächennaher Messstellen mit Messungen von September bis Oktober 2010 (Datengrundlage: 1.475 von insgesamt 1.774 Landesmessstellen, da ein Teil der Messstellen in tiefen Aquiferen verfiltert ist oder für Messstellen keine Aquifer- oder Landnutzungszuordnung vorliegt)

und Abbildung 2.4-3). Wiederum sind das Gebiet zwischen Mannheim, Heidelberg und Bruchsal, der Kraichgau, der Neckarraum zwischen Stuttgart und Heilbronn, der Main-Tauber-Kreis, das Markgräfler Land sowie die Region Oberschwaben besonders stark belastet. In diesen Gebieten liegen auch die nach der Wasserrahmenrichtlinie

hinsichtlich Nitrat als „gefährdet“ eingestuftes Grundwasserkörper.

Neben diesen Hauptbelastungsregionen gibt es noch einige kleinere Gebiete mit teilweise deutlich erhöhten Nitratkonzentrationen wie das Singener Becken, das obere Wutach-

gebiet zwischen den Orten Blumberg und Stühlingen, die Region um Forchheim und Weisweil nördlich des Kaiserstuhls, das Gebiet um Neuried im Ortenaukreis sowie Teile des Landkreises Schwäbisch Hall, des Landkreises Esslingen und des östlichen Ostalbkreises (Abbildung 2.4-2).

Die Beschaffenheit des Grundwassers kann kleinräumig sehr unterschiedlich sein. So können bei den Nitratbelastungen schon in wenigen 100 m Abstand deutliche Konzentrationsunterschiede beobachtet werden. Trotzdem ist es gerechtfertigt, für einen Überblick über das gesamte Land die punktuellen Messungen zu regionalisieren und eine flächendeckende Belastungskarte (Abbildung 2.4-3) zu erstellen, um das großräumige Belastungsniveau zu beschreiben. Keinesfalls darf dies jedoch dazu verleiten, aus dieser Darstellung lokale Einzelmesswerte ablesen zu wollen. Dies ist DV-technisch möglich, kann aber die tatsächlichen kleinräumigen Belastungszustände nicht richtig wiedergeben. Ein in der Regel noch akzeptabler Darstellungsmaßstab ist etwa 1:100.000.

Für die Regionalisierung wurde das vom Institut für Wasserbau der Universität Stuttgart und der LUBW speziell

entwickelte Kriging-Verfahren SIMIK+ verwendet, in dem die beiden Haupteinflussfaktoren Landnutzung in 16 Klassen und Hydrogeologie („Oberflächennahe Aquifere“) in 21 Klassen berücksichtigt werden. Tiefe Messstellen wurden ausgeschlossen. Abbildung 2.4-3 zeigt die Hauptbelastungsgebiete. Angegeben sind die Konzentrationen der Rasterelemente (300 m x 300 m). Durch die räumliche Integrationswirkung werden dabei die punktuellen Extremwerte an den Messstellen nicht erreicht.

#### 2.4.1.3 Kurzfristige Veränderungen (Vergleich zu den Vorjahren)

Tabelle 2.4-2 zeigt die Entwicklung der statistischen Kennwerte von 2003 bis 2010 im gesamten Landesmessnetz mit der Anzahl der im jeweiligen Jahr beprobten Messstellen. Die Kennwerte des Jahres 2010 liegen - mit Ausnahme des Medianwertes - auf ähnlichem Niveau wie im Trockenjahr 2003, jedoch sind sie gegenüber dem Vorjahr 2009 etwas gestiegen.

Die Überschreitungshäufigkeit des Wertes von 50 mg/l im gesamten Landesmessnetz ist gegenüber dem Vorjahr 2009 mit einer leichten Zunahme von 0,2 Prozentpunkte von

Tabelle 2.4-2: Statistische Kennzahlen der Nitratdaten vom Herbst 2010 im Vergleich zu den Vorjahren (jeweilige Messstellenanzahl pro Jahr, nicht konsistente Messstellen, Nitratwert aus September/Oktober)

Landesmessnetz	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Anzahl der Messstellen	2.047	2.076	2.081	2.032	1.843	1.874	1.905	1.848
Mittelwert in mg/l	23,9	23,4	24,3	24,7	25,1	24,0	23,5	23,9
Medianwert in mg/l	18,0	18,2	19,5	19,6	19,7	19,0	18,6	19,0
Überschreitungen des Warnwertes (40 mg/l) in % der Messstellen	18,6	17,2	17,3	18,4	18,9	18,0	16,9	18,5
Überschreitungen des Schwellenwertes der Grundwasserverordnung bzw. des Grenzwertes der TrinkwV (50 mg/l) in % der Messstellen	11,0	10,3	10,9	11,3	12,2	11,5	10,6	10,8

LUBW

Tabelle 2.4-3: Statistische Kennzahlen der Nitratdaten vom Herbst 2010 im Vergleich zu den Vorjahren (1.573 konsistente Messstellen mit einem jährlichen Wert im September/Oktober)

Landesmessnetz	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Anzahl der Messstellen	1.573	1.573	1.573	1.573	1.573	1.573	1.573	1.573
Mittelwert in mg/l	23,9	23,3	24,0	24,1	24,4	23,6	23,0	23,1
Medianwert in mg/l	18,1	18,0	19,0	19,3	19,2	18,5	18,3	18,2
Überschreitungen des Warnwertes (40 mg/l) in % der Messstellen	18,4	16,8	16,8	17,6	17,8	17,3	16,0	16,8
Überschreitungen des Schwellenwertes der Grundwasserverordnung bzw. des Grenzwertes der TrinkwV (50 mg/l) in % der Messstellen	11,0	10,2	10,9	10,7	11,3	11,1	9,7	9,6

LUBW

10,6 % auf 10,8 % nahezu unverändert. Allerdings hat die Überschreitungshäufigkeit des Warnwertes von 40 mg/l mit 1,6 Prozentpunkten deutlich zugenommen und zwar von 16,9 auf 18,5 %.

Im Teilmessnetz „Landwirtschaft“ (EL), dem mit 624 untersuchten Messstellen größten Teilmessnetz, ergibt sich eine von 2009 auf 2010 gleichbleibende Messstellenzahl mit Nitratkonzentrationen über 50 mg/l von 22,1 %. Jedoch steigt hier die Überschreitungshäufigkeit des Warnwertes von 40 mg/l von 2009 auf 2010 um erhebliche 2,4 Prozentpunkte von 33,3 auf 35,7 %.

#### Konsistente Messstellen 2003 bis 2010

Ab Herbst 2007 wurden etwa 200 Messstellen weniger als in den Jahren davor beprobt. Zur Erreichung einer einheitlichen Beurteilungsgrundlage wurden daher die konsistenten Messstellen (siehe Kap. 2.4.1.4) - vom Trockenjahr 2003 bis 2010 - ermittelt und hierfür die statistischen Kennwerte der Vorjahre neu berechnet. Ausgangsbasis waren die im Herbst 2010 auf Nitrat untersuchten 1.848 Messstellen (Tabelle 2.4-2). Für den Zeitraum 2003 bis 2010 ergeben sich somit 1.573 konsistente Messstellen (Tabelle 2.4-3).

Bei den wichtigsten summarischen Kennwerten sind im gesamten Landesmessnetz 2010 im Vergleich zum Vorjahr nur sehr leichte Veränderungen festzustellen. So hat sich im Mittel die Nitratbelastung des Grundwassers von durchschnittlich 23,0 mg/l im Jahr 2009 um 0,1 mg/l auf 23,1 mg/l im Jahr 2010 erhöht. Im Jahr 2007 lag die mittlere Konzentration noch bei 24,4 mg/l. Der Medianwert wie auch die Überschreigungsquote des Werts von 50 mg/l sind minimal um 0,1 mg/l bzw. um 0,1 Prozentpunkte gesunken. Während 2009 der Anteil an konsistenten Landesmessstellen mit Nitratgehalten über 50 mg/l bei 9,7 % lag, zeigen die Auswertungen für 2010 nahezu unveränderte 9,6 %. Insgesamt zeigen die bisher genannten statistischen Kennwerte, dass das Belastungsniveau 2010 - wie auch schon im Vorjahr 2009 - etwas unter dem des Jahres 2004 liegt, dem Jahr mit der bis dahin niedrigsten Belastung aufgrund der Trockenheit 2003.

Auffällig ist in 2010 jedoch der Anstieg der Überschreigungsquote des Warnwertes von 40 mg/l um 0,8 Prozentpunkte auf 16,8 %, d.h., dass es im Konzentrationsbereich

um 40 mg/l zu größeren Anstiegen gekommen ist. Hier ist zukünftig Aufmerksamkeit geboten, insbesondere weil im Teilmessnetz Landwirtschaft dieser Anstieg größer ist und gegenüber dem Vorjahr 2,4 Prozentpunkte beträgt.

#### Konsistente Messstellen 2009 bis 2010

An 1.745 Messstellen des Landesmessnetzes liegen Nitrat-Messwerte sowohl für Herbst 2009 als auch für Herbst 2010 vor. Der direkte Vergleich der einzelnen Messstellen zeigt, dass 794 Messstellen mit Zunahmen des Nitratwertes 783 Messstellen mit Abnahmen gegenüberstehen. Damit überwiegen die Zunahmen mit 46 % nur ein wenig gegenüber 45 % Abnahmen. Bei den restlichen 168 Messstellen sind die Nitratwerte im Vergleich zum Vorjahr unverändert.

Teilt man die 1.745 Messwerte aus dem Jahr 2010 in sieben Konzentrationsklassen ein und bildet für jede Klasse den Mittelwert der sich aus den Veränderungen von 2010 im Vergleich zu 2009 ergebenden Differenzen, so erhält man die in Abbildung 2.4-4 dargestellte Grafik. Nachdem von 2004 auf 2005/2006/2007 die Belastung in vielen Belastungsklassen aufgrund der Nachwirkungen des Trockenjahres 2003 gestiegen war und 2008 und 2009 in allen Belastungsklassen durchweg nur Abnahmen zu beobachten waren, nehmen 2010 die Belastungen wieder zu. Die Auswertung ergibt für die drei oberen Klassen mit Nitratkonzentrationen über 35, über 50 und über 80 mg/l mit insgesamt 416 belasteten Messstellen eine mittlere Zunahme des Nitratgehaltes um 0,9 bis 1,0 mg/l. In den vier anderen unteren Klassen ist das Bild indifferent. Hier nehmen die Belastungen mit Werten von 0,1 mg/l bis 0,5 mg/l zu oder

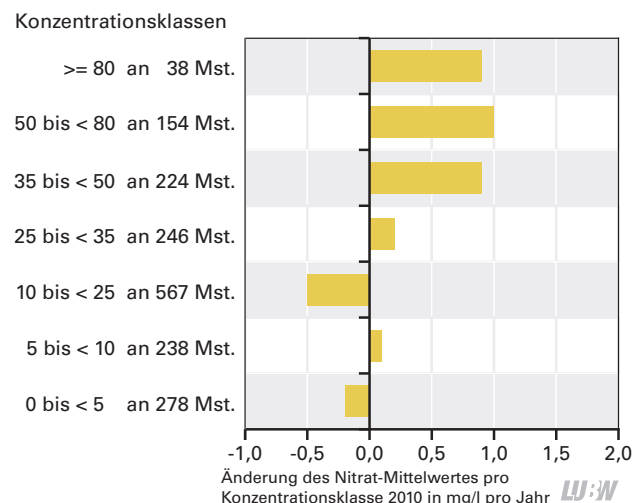


Abbildung 2.4-4: Mittlere Änderung des Nitratmittelwertes 2010 gegenüber 2009 in verschiedenen Konzentrationsklassen

ab. Diese kurzfristigen Veränderungen der Nitratgehalte dürfen generell jedoch nicht überbewertet werden, da sie von den Landnutzungs- und Witterungsbedingungen in den jeweiligen Jahren beeinflusst sind.

Die regionale Verteilung der Messstellen mit zu- bzw. abnehmenden Nitratgehalten zwischen 2009 und 2010 zeigt

Abbildung 2.4-5. Dabei sind die Messstellen mit größeren Zu- bzw. Abnahmen, d.h. mit Änderungen von mehr als + 8 bzw. - 8 mg/l farblich hervorgehoben. Gebiete mit einer Häufung starker Abnahmen liegen beispielsweise nördlich von Heidelberg-Mannheim und im Hegau bei der Stadt Singen. Gebiete mit Häufung starker Zunahmen sind das Gebiet südlich von Heidelberg-Mannheim, das Markgräfler

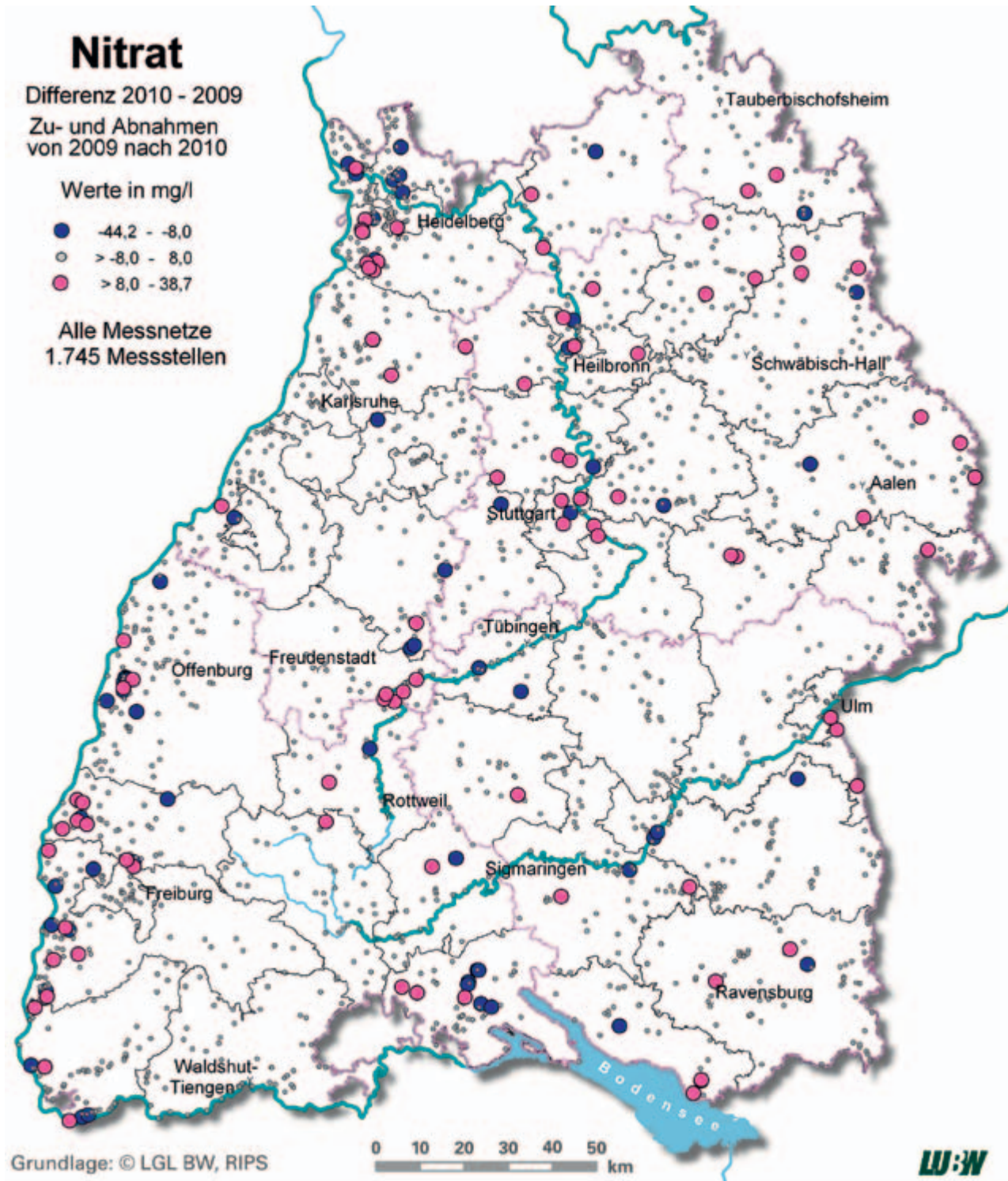


Abbildung 2.4-5: Räumliche Verteilung der kurzfristigen Änderungen der Nitratgehalte 2010-2009

Land, das Gebiet nördlich des Kaiserstuhls um die Gemeinde Forchheim, der Raum Stuttgart und im Landkreis Freudenstadt das Gebiet bei der Stadt Horb.

An einigen Stellen findet sich auch ein relativ dichtes Nebeneinander von Zu- und Abnahmen (z. B. Neckartal bei Heilbronn, Ortenau), was - im Vergleich zu großräumigen Einflussgrößen, wie geologische Einheiten oder klimatischen Faktoren - durch lokale Einflüsse hervorgerufen wird (Abbildung 2.4-5).

#### 2.4.1.4 Mittelfristige Veränderungen (Entwicklung seit 1994)

Eine Mindestanforderung für eine zeitliche Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist die Konsistenz der Messreihen. Messstellenkonsistenz bedeutet, dass für jede Messstelle aus jedem Jahr des betrachteten Zeitabschnitts ein Messwert vorliegen muss. Zur Begrenzung jahreszeitlicher Einflüsse werden nur solche Messwerte verwendet, die aus der jährlich von der LUBW beauftragten „Herbstbeprobungskampagne“, d. h. aus dem Zeitraum zwischen Anfang September und Ende Oktober stammen. Durch dieses Vorgehen wird neben dem Ausschluss jahreszeitlicher Einflussgrößen auch sichergestellt, dass für jede zur Auswertung herangezogene Messstelle nur jeweils ein geprüfter Nitratmesswert vorliegt.

Unter Einhaltung dieser Bedingungen lassen sich im Landesmessnetz, das einen repräsentativen Überblick für das gesamte Land ermöglicht, fundierte Aussagen in Bezug auf längerfristige zeitliche Entwicklungen treffen. Durch unvermeidbare Ausfälle einzelner Messstellen und die Herausnahme von eng nebeneinander liegenden und ähnlich belasteten Messstellen aus dem Messnetz werden die „konsistenten“ Datenkollektive mit zunehmendem Betrachtungszeitraum immer kleiner. Für den Zeitraum 1994 bis 2010 liegen für insgesamt 1.414 Messstellen konsistente Nitratdatenreihen vor. Das entspricht 77 % aller im Herbst 2010 auf Nitrat untersuchten Messstellen.

In Abbildung 2.4-6 sind die Zeitreihe für das gesamte Landesmessnetz (ALLE) und die Zeitreihe der konsistenten Messstellen des Basismessnetzes (BMN) dargestellt. Im Gegensatz zum Messnetz ALLE gibt das BMN als Teilmessnetz den Zustand des durch anthropogene Einflüsse möglichst wenig beeinflussten Grundwassers wieder.

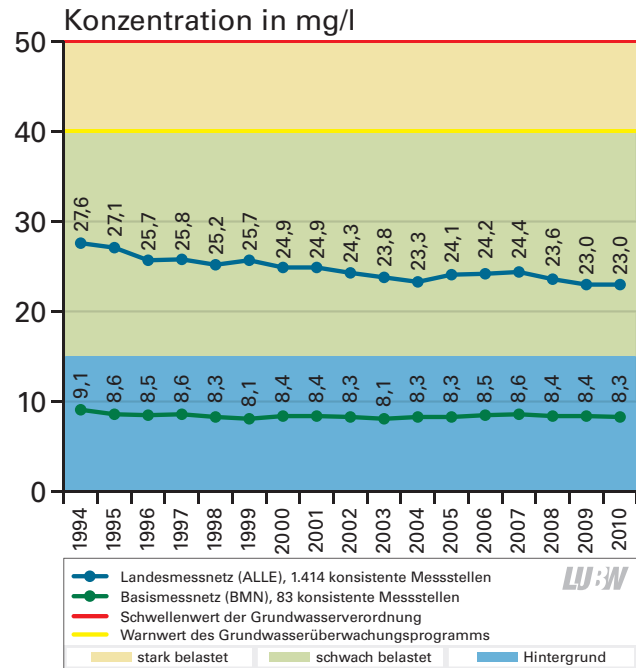


Abbildung 2.4-6: Entwicklung der Nitratmittelwerte zwischen 1994 bis 2010 bei konsistenten Messstellengruppen im Beprobungszeitraum jeweils zwischen Anfang September und Ende Oktober

Die unterschiedlichen Belastungsniveaus werden auch durch die Hintergrundfarben veranschaulicht. Hellblau ist die Konzentrationsklasse dargestellt, die vor allem durch die geogene Hintergrundbeschaffenheit bzw. geringfügige anthropogene Beeinflussungen gekennzeichnet ist. Der grüne bzw. der gelbe Bereich entsprechen Nitratkonzentrationen mit geringen bzw. starken Belastungen. Die Grenze zwischen dem grünen und gelben Bereich ist der Warnwert des Grundwasserüberwachungsprogramms von 40 mg/l.

Betrachtet man in Abbildung 2.4-6 die Zeitreihe ALLE mit 1.414 konsistenten Messstellen, so lässt sich feststellen, dass der Mittelwert des Jahres 2009 von 23,0 mg/l in 2010 unverändert ist. Die von 2004 auf 2005/2006/2007 - aufgrund des Trockenjahres 2003 - erfolgte beachtliche Niveauerhöhung um 1,1 mg/l hat sich 2009/2010 mit der Reduzierung um 1,4 mg/l mehr als ausgeglichen. Das Belastungsniveau 2009/2010 liegt unter dem der Jahre 2003/2004, dem bisher niedrigsten Belastungsniveau.

Wie zu erwarten, ergeben sich im Basismessnetz kaum oder nur geringfügige Schwankungen. Der mittlere Nitratgehalt der 83 landesweit verteilten Messstellen ist mit 8,3 mg/l im Jahr 2010 gegenüber dem Vorjahr mit 8,4 mg/l nahezu gleichgeblieben.

In Abbildung 2.4-7 sind die entsprechenden Zeitreihen der konsistenten Messstellengruppen für die Teilmessnetze Landwirtschaft (EL), Industrie (EI) und Rohwasser (RW) dargestellt. Demnach waren - als Folge des Trockenjahres 2003 - von 2004 bis 2007 die mittleren Nitratgehalte in allen drei Teilmessnetzen um jeweils beachtliche 1,4 mg/l gestiegen. Danach sind 2008 und 2009 im Teilmessnetz Landwirtschaft (EL) die mittleren Nitratkonzentrationen um jeweils 0,9 mg/l gesunken.

2010 liegt der Nitrat-Mittelwert der 486 konsistenten Messstellen bei 31,5 mg/l, was einen Anstieg um 0,3 mg/l gegenüber 2009 bedeutet. Jedoch liegt die Belastung 2010 wie schon 2009 unter den bisher niedrigsten Werten aus den Jahren 2003/2004.

Im Rohwassermessnetz (RW) ist der mittlere Nitratgehalt der 112 konsistenten Messstellen gegenüber 2009 um 0,4 mg/l gestiegen und liegt jetzt bei 20,4 mg/l, etwa entsprechend dem Niveau von 2003/2004 mit 20,0 bis 20,6 mg/l. Bei den Emitentenmessstellen Industrie (EI) hat sich im Vergleich zu 2009 der mittlere Nitratgehalt von 17,4 mg/l nicht verändert und liegt ebenfalls in etwa auf dem Niveau von 2004 von 17,3 mg/l. Bei den anderen - hier nicht dargestellten - Teilmessnetzen kommt es nur im Quellmessnetz (QMN) gegenüber dem Vorjahr zu einem Belastungsanstieg von 0,3 mg/l.

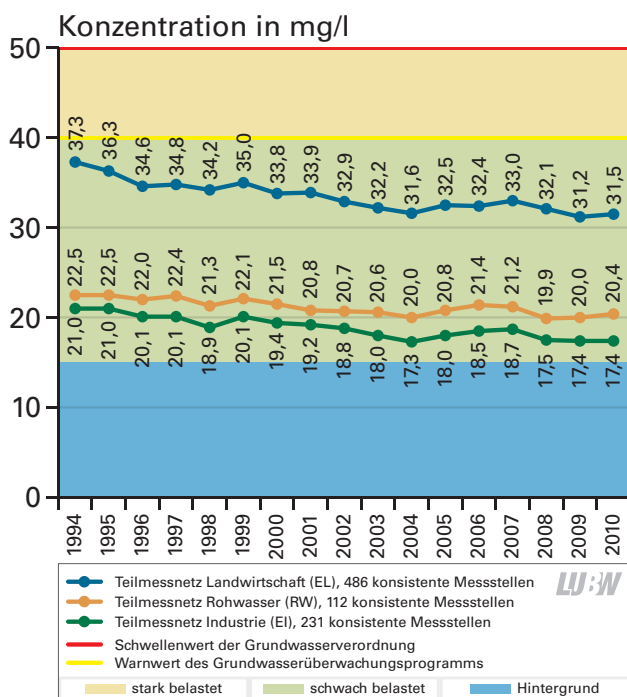


Abbildung 2.4-7: Entwicklung der Nitratmittelwerte zwischen 1994 bis 2010 bei konsistenten Messstellengruppen im Beprobungszeitraum jeweils zwischen Anfang September und Ende Oktober

Insgesamt lässt sich festhalten, dass sich der aufgrund des Hitzesommers 2003 in den Jahren 2005 bis 2007 unterbrochene Trend sinkender Nitratbelastungen seit 1994 sich bis in die Jahre 2008 und 2009 fortgesetzt hat, so dass 2009 und 2010 die bisherigen Belastungsminima seit Beginn der Untersuchungen erreicht wurden.

Jedoch stagniert die durchschnittliche Gesamtbelastung 2010 gegenüber 2009. Diese Entwicklung ist nur auf Belastungszunahmen an den konsistenten Messstellen der Teilmessnetze Landwirtschaft, Rohwasser und Quellwasser zurückzuführen. In den anderen Teilmessnetzen ist eine solche Entwicklung nicht zu beobachten. Hier sinken die Nitratbelastungen weiterhin bzw. stagnieren wie z. B. bei Messstellen im Einflussbereich der Industrie.

Auch im Jahr 2010 liegen die Mittelwerte der Nitratkonzentrationen für alle Teilmessnetze mit konsistenten Datenreihen weiterhin deutlich unter den entsprechenden mittleren Gehalten aus dem Jahr 1994 (Abbildung 2.4-6 und Abbildung 2.4-7). Die Belastung ist sogar unter das Niveau von 2003/2004 gesunken, den Jahren mit den bis dahin niedrigsten Werten.

Im gesamten Landesmessnetz hat die mittlere Nitratkonzentration von 1994 bis 2010 um 4,6 mg/l (16,6 %) abgenommen. Im Landwirtschaftsmessnetz ist sie um 5,8 mg/l gesunken. Die prozentuale Abnahme im Teilmessnetz Landwirtschaft beträgt 15,5 %.

#### 2.4.2 Nitrat in Wasserschutzgebieten (SchALVO-Auswertungen)

Im Abschnitt 2.4.2 wird über die Nitratsituation in den nach SchALVO in drei Nitratklassen eingestufteten Wasserschutzgebieten berichtet. In diesen Teil fließen - neben den Landesmessnetzdaten der LUBW - auch die Nitratdaten der Messstellen in Wasserschutzgebieten (WSG) aus der Kooperation mit den Wasserversorgungsunternehmen (WVU) ein.

Im Rahmen einer Kooperationsvereinbarung aus dem Jahre 2003 zwischen dem Land und den baden-württembergischen WVU erhält die LUBW die im Auftrag der WVU untersuchten Nitrat- und Pflanzenschutzmittel-Daten über die „Grundwasserdatenbank Wasserversorgung“. Die Land-

ratsämter verwenden die Daten zur Einstufung von Wasserschutzgebieten in Pflanzenschutzmittelanierungsgebiete und in die drei Nitratklassen gemäß SchALVO: Normal-, Problem- und Sanierungsgebiet.

Der LUBW wurden durch die WVU bis zum Stichtag 21.03.2011 insgesamt 3.749 Nitratwerte von 1.864 Messstellen in Wasserschutzgebieten übermittelt, davon befinden sich 228 Messstellen auch im Landesmessnetz (Überschneidermessstellen). Somit wird die Gesamtdatenbasis des Landesmessnetzes zu Nitrat durch den Kooperationsbeitrag durch zusätzlich 1.636 Messstellen ergänzt. Dies sind in etwa genau soviel wie 2007, jedoch 300 Messstellen mehr als 2008 und 2009. Die größere Zahl der Messstellen erklärt sich daraus, dass bei gering nitratbelasteten Messstellen in Wasserschutzgebieten der Nitratklasse 1 nur alle drei Jahre die Nitratkonzentrationen zu ermitteln sind und dies in den Jahren 2007 und 2010 der Fall war.

In Baden-Württemberg teilen die unteren Verwaltungsbehörden gemäß der im Februar 2001 novellierten Schutzgebiets- und Ausgleichsverordnung (SchALVO) die Wasserschutzgebiete (WSG) in drei Nitratklassen (NK 1 - 3) ein:

- Wasserschutzgebiete mit Nitratklasse 1  
- Normalgebiete - NK 1
- Wasserschutzgebiete mit Nitratklasse 2  
- Problemgebiete - NK 2
- Wasserschutzgebiete mit Nitratklasse 3  
- Sanierungsgebiete - NK 3

Die Ersteinstufung erfolgte im Jahr 2001 und wurde mit der so genannten „Deklaratorischen Liste“ im Gesetzblatt Baden-Württemberg am 28.02.2001 veröffentlicht. Seitdem wird jeweils zum 1. Januar eines Jahres die Einstufung der WSG durch die Unteren Wasserbehörden fortgeschrieben. Beurteilungskriterien sind das mittlere Nitratkonzentrationsniveau im jeweiligen Jahr und das Trendverhalten. Die neuen Einstufungen werden jedes Jahr im Gesetzblatt als Anlage 7 der SchALVO veröffentlicht. Durch Aufhebung, Zusammenlegung und Erweiterung von Wasserschutzgebieten ändern sich die Gesamtanzahlen von Jahr zu Jahr (Tabelle 2.4-4).

Landesweit hat die Wasserschutzgebietsgesamtfläche von 2001 bis Januar 2011 um etwa 120.000 ha zugenommen (Tabelle 2.4-5). In der Tabelle sind auch die PSM-Sanierungsgebiete aufgenommen. Die Lage der Wasserschutzgebiete zeigt Abbildung 2.4-8.

Tabelle 2.4-4: Anzahl und Verteilung der Wasserschutzgebiete nach der SchALVO - Ersteinstufung 2001 und in den Folgejahren bis 2011

Jahr	2001	2002	2004	2005	2007	2008	2009	2010	2011
Normalgebiete *	2.156	2.091	2.051	2.049	2.027	2.018	1.981	1.983	1.971
Problemgebiete *	319	344	323	297	295	292	303	294	291
Sanierungsgebiete *	182	177	155	140	111	112	106	105	98
Gesamt **	2.657	2.612	2.529	2.498	2.433	2.422	2.362	2.356	2.338
PSM-Sanierungsgebiete	0	0	2	4	4	5	5	4	5

\* = einschließlich Teileinzugsgebiete      \*\* = ohne Teileinzugsgebiete



Tabelle 2.4-5: Gesamtfläche der baden-württembergischen Wasserschutzgebiete zwischen 2001 und 2011 und Flächenanteile der PSM-Sanierungsgebiete und der Nitrat-Normal-, -Problem- und -Sanierungsgebiete nach SchALVO

	Stichtag 15.02.01		Stichtag 31.01.04		Stichtag 31.01.07		Stichtag 31.01.11	
	Fläche [ha]	Anteil [%]	Fläche [ha]	Anteil [%]	Fläche [ha]	Anteil [%]	Fläche [ha]	Anteil [%]
Normalgebiete *	601.080	73,3	633.494	73,6	712.291	78,0	733.999	78,1
Problemgebiete *	163.555	19,9	170.419	19,8	164.976	18,1	174.886	18,6
Sanierungsgebiete *	55.505	6,8	57.304	6,7	36.256	4,0	31.339	3,3
Gesamtfläche *	820.140	100,0	861.217	100,0	913.523	100,0	940.224	100,0
<b>PSM-Sanierungsgebiete</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>856</b>	<b>0,1</b>	<b>1.702</b>	<b>0,2</b>	<b>2.380</b>	<b>0,3</b>

\* = einschließlich Teileinzugsgebiete





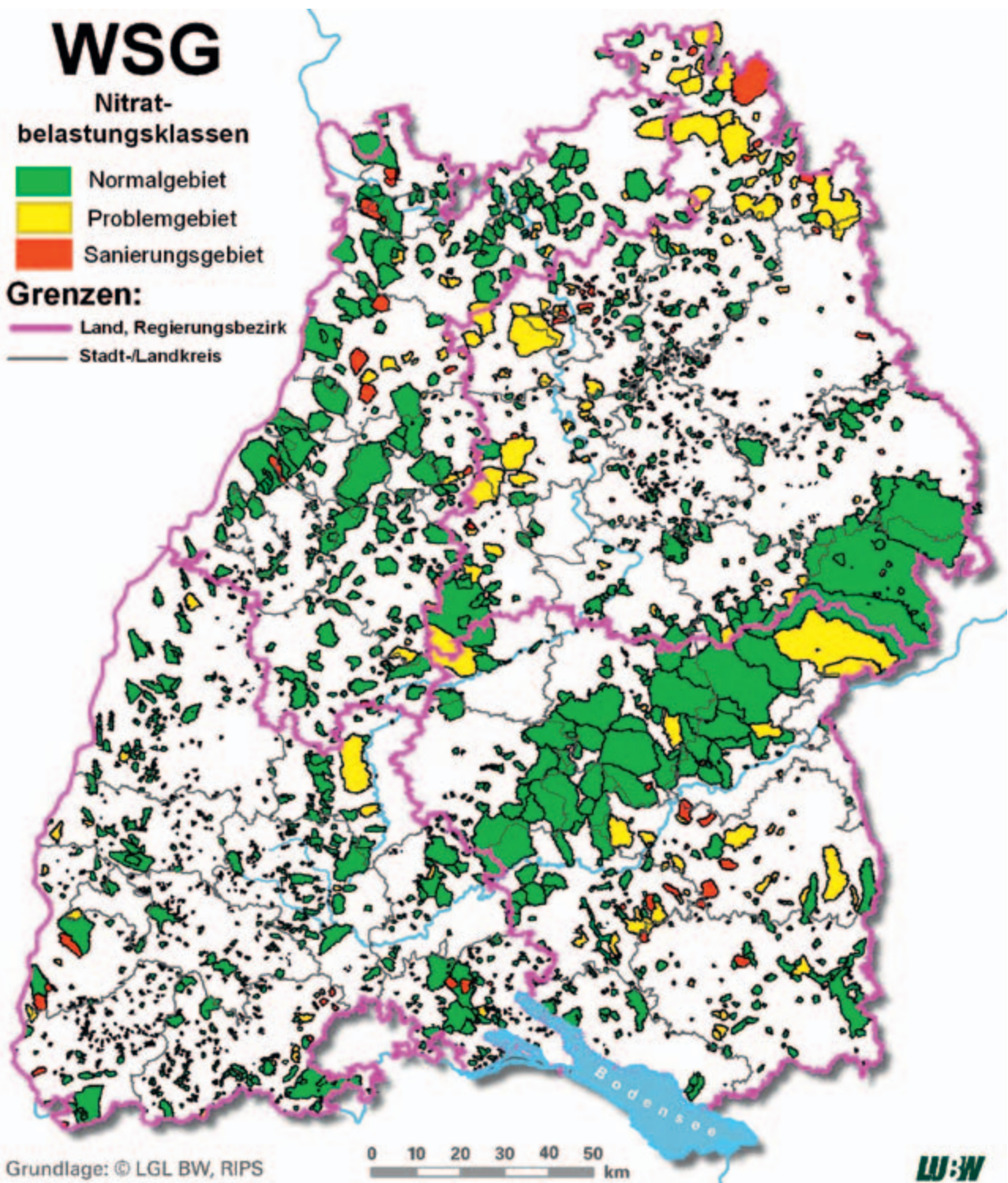
# WSG

## Nitratbelastungsklassen

- Normalgebiet
- Problemgebiet
- Sanierungsgebiet

## Grenzen:

- Land, Regierungsbezirk
- Stadt-/Landkreis



Grundlage: © LGL BW, RIPS

0 10 20 30 40 50 km

LW:W

Abbildung 2.4-8: Lage der nach SchALVO in drei Nitratklassen eingeteilten Wasserschutzgebiete in Baden-Württemberg - einschließlich Teileinzugsgebiete (Stand: Januar 2011)

### 2.4.2.1 Nitratklassengebiete: Kurzfristige Veränderungen (Vergleich zum Vorjahr und zu den neun Vorjahren)

Die Auswertung über die konsistenten Nitratklassen - Messstellengruppen auf Grundlage der SchALVO-Ersteinstufung 2001 zeigt für die Problem- und Sanierungsgebiete für 2010 gegenüber 2001 signifikante Abnahmen von 7 - 11 %. In den Normalgebieten ist die Situation gegenüber 2001 unverändert (Abbildung 2.4-9). Gegenüber dem Vorjahr ist 2010 in

Normalgebieten eine leichte Zunahme um 0,2 mg/l, in Problemgebieten keine Veränderung und in Sanierungsgebieten eine starke Abnahme um 0,8 mg/l festzustellen.

Im Vergleich zum Jahr 2001 ist in Normalgebieten eine unveränderte Konzentration von 14,5 mg/l gegeben, bei den Problemgebieten eine Abnahme von 2,2 mg/l (- 6,5 %), in den Sanierungsgebieten eine Abnahme von 5,6 mg/l (- 10,8 %).

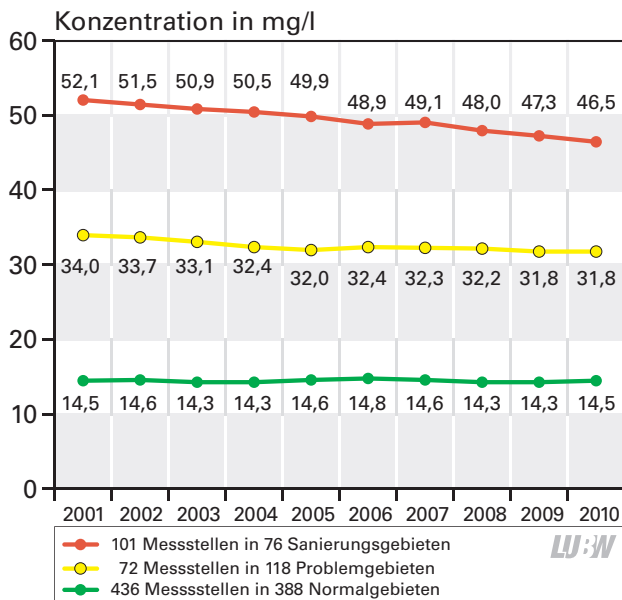


Abbildung 2.4-9: Entwicklung der jährlichen Mittelwerte für Nitrat von 2001 bis 2010 für konsistente Messstellen und konsistente Wasserschutzgebiete nach SchALVO-Einstufung über alle zur Verfügung stehenden Nitratwerte (SchALVO-Einstufungsbasis: 2001), Abk. siehe Text. Datenquelle: alle Landesmessstellen und alle Kooperationsmessstellen der Wasserversorgungsunternehmen in WSG, die für die WSG-Einstufung maßgebend sind

Fazit: Der bisher über die Vorjahre in den Sanierungsgebieten festgestellte nahezu durchgehend abnehmende Trend seit 2001 hat sich - nach der Unterbrechung 2007 mit einer sehr leichten Zunahme - in den Jahren 2008 bis 2010 wieder fortgesetzt, wobei der mittlere Nitratwert 2010 mittlerweile sehr deutlich unter der Belastung aus 2001 liegt.

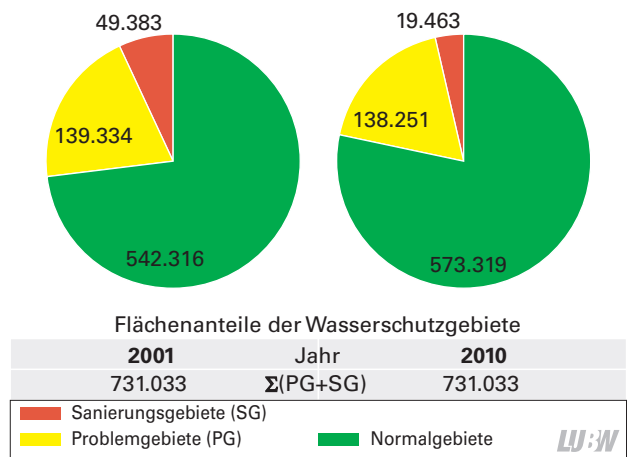


Abbildung 2.4-10: Veränderung der Flächenanteile von Problem- und Sanierungsgebieten (PG + SG) an der gesamten Wasserschutzgebietsfläche von 2001 bis 2011, Einstufung gemäß SchALVO (Stand: 01/2011)

Auch in den Problemgebieten ist eine ähnliche Entwicklung und ein nahezu durchgehend abnehmender Trend zu beobachten. Jedoch ist hier in 2010 gegenüber dem Vorjahr 2009 eine Stagnation eingetreten.

Der Rückgang der Belastung zeigt sich auch bei Betrachtung identischer Flächen der Wasserschutzgebietseinstufungen, die sowohl 2001 als auch 2011 als Wasserschutzgebiete ausgewiesen waren (konsistente WSG-Flächen). So ging durch Herabstufungen die Fläche der Sanierungsgebiete um 61 % zurück, die Fläche der Problemgebiete um etwa 1 % (Abbildung 2.4-10). Die Fläche der Normalgebiete nahm um 6 % zu.

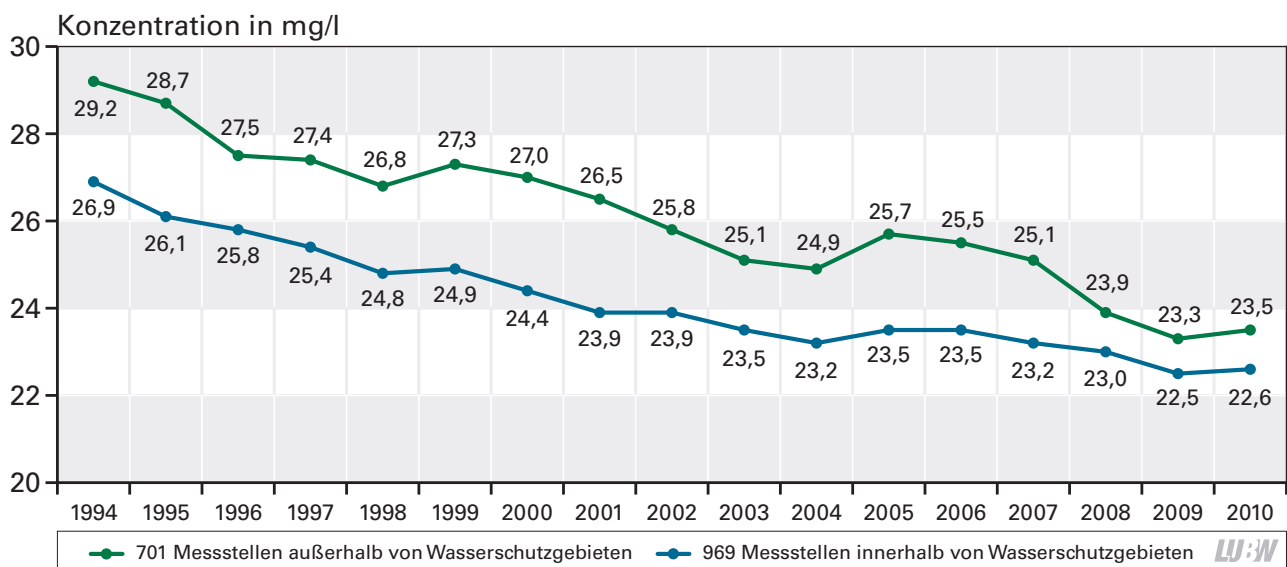


Abbildung 2.4-11: Entwicklung der jährlichen Nitratmittelwerte von 1994 bis 2010 für 969 konsistente Messstellen innerhalb Wasserschutzgebieten (WSG) und für 701 konsistente Messstellen außerhalb von Wasserschutzgebieten über alle zur Verfügung stehenden Nitratwerte, (Stichtag 21.03.2011), Datenquelle: alle Landesmessstellen und alle Kooperationsmessstellen der Wasserversorgungsunternehmen

#### 2.4.2.2 Mittelfristige Veränderungen innerhalb und außerhalb von Wasserschutzgebieten (Entwicklung seit 1994)

Abbildung 2.4-11 zeigt die mittelfristige Entwicklung seit 1994 für konsistente Messstellengruppen innerhalb und außerhalb von Wasserschutzgebieten.

Die Auswertung von allen in der Datenbank vorhandenen 1.670 jährlich mindestens einmal beprobten, d.h. konsistenten Landesmessstellen und Kooperationsmessstellen der WVU (Stichtag 21.03.2011) mit der Differenzierung auf die Messstellengruppe innerhalb und außerhalb von Wasserschutzgebieten lässt - wie schon in den letzten Jahren - beim Gesamttrend seit 1994 keine großen Unterschiede erkennen. Bei beiden konsistenten Messstellengruppen beobachtet man seit 1994 einen allgemein abnehmenden Trend der Nitratbelastung von jeweils etwa 0,25 bis 0,32 mg/l pro Jahr.

2010 sind sehr leichte Zunahmen gegenüber dem Vorjahr festzustellen: 0,2 mg/l außerhalb der Wasserschutzgebiete und 0,1 mg/l innerhalb der Wasserschutzgebiete.

Die Abnahmen gegenüber 1994 betragen 2010 für Messstellen außerhalb von Wasserschutzgebieten 5,7 mg/l (- 19,5 %), für Messstellen innerhalb von Wasserschutzgebieten 4,3 mg/l (- 16,0 %).

## 2.5 Pflanzenschutzmittel (PSM)

### 2.5.1 Zulassung, Verwendung, Klassifizierung

Die Zulassung von Pflanzenschutzmitteln erfolgt in Deutschland durch das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL). Einzelheiten zum Verfahren sind im Bericht „Ergebnisse der Beprobung 2008“ [LUBW 2009] zusammengefasst. Die Richtlinie 91/414/

EWG, die das Prüfungs- und Zulassungsverfahren bisher EU-weit regelt, wird künftig durch die „Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 21. Oktober 2009 über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln und zur Aufhebung der Richtlinien 79/117/EWG und 91/414/EWG des Rates“ abgelöst. Diese Verordnung gilt ab dem 14. Juni 2011. Sie hat unmittelbare Gesetzeskraft in den Mitgliedsstaaten und muss somit nicht in nationales Recht umgesetzt werden. Trotzdem muss auch das deutsche Pflanzenschutzgesetz novelliert werden, um die Konsistenz zwischen EU-Recht und nationalem Recht herzustellen.

Derzeit (Stand April 2011) sind in der Bundesrepublik Deutschland 252 Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe in 1.228 Handelsprodukten auf dem Markt. Im Jahr 2009 entfiel mit 48,5 % der mengenmäßig größte Anteil auf die Herbizide, gefolgt von den Fungiziden mit 36,2 % und den Insektiziden mit rund 3 % (Tabelle 2.5-1). Gegenüber 2008 ging der Gesamtinlandsabsatz an Wirkstoffen um rund 13 % zurück. Die meisten PSM werden überwiegend in der Landwirtschaft eingesetzt, während nur etwa 1 % der abgesetzten Wirkstoffmenge auf den Bereich Haus und Garten entfällt. Pflanzenschutzmittel dürfen gemäß Pflanzenschutzmittelgesetz nur auf Freilandflächen angewendet werden, die landwirtschaftlich, gärtnerisch oder forstwirtschaftlich genutzt werden. Dennoch werden insbesondere Herbizide auf Nichtkulturland, wie auf und an Böschungen, gepflasterten oder nicht versiegelten Brach- und Betriebsflächen, Flugplätzen, Gleisanlagen, Straßen sowie auf Parkplätzen angewendet, um diese Flächen z. B. zur Wahrung der Verkehrs- und Betriebssicherheit oder aus optischen Gründen von Pflanzenbewuchs freizuhalten. Diese Anwendungen bedürfen nach Pflanzenschutzgesetz jeweils einer Ausnahmegenehmigung durch das zuständige Landratsamt oder das Regierungspräsidium.

Tabelle 2.5-1: Inlandsabsatz an Wirkstoffen 2000-2009 in Tonnen; Quelle: „Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland 2009“ – Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, [www.bvl.bund.de](http://www.bvl.bund.de)

Wirkstoffklasse	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2009 Anteil in %
Herbizide	16.610	14.942	14.328	15.350	15.923	14.698	17.015	17.147	18.626	14.619	48,5
Fungizide	9.641	8.246	10.129	10.033	8.176	10.184	10.251	10.942	11.505	10.922	36,2
Insektizide	845	740	742	779	1.082	827	813	1.092	909	1.030	3,4
Sonstige	3.232	3.957	4.332	4.002	3.704	3.803	3.740	3.502	3.624	3.591	11,9
Summe	30.328	27.885	29.531	30.164	28.885	29.512	31.819	32.683	34.664	30.162	100,0

Tabelle 2.5-2: PSM und deren Metaboliten in den verschiedenen Rechtsvorschriften

Rechtsvorschrift	Parameterbezeichnung	Begriff	Einzelwert insgesamt
EU-Grundwasserrichtlinie 2006/118/EG vom 12. Dezember 2006	Wirkstoffe in Pestiziden, einschließlich relevanter Stoffwechselprodukte, Abbau- und Reaktionsprodukte	Qualitätsnorm	0,1 µg/l 0,5 µg/l
Grundwasserverordnung vom 9. November 2010	Wirkstoffe in Pflanzenschutzmitteln und Biozidprodukten einschließlich relevanter Stoffwechsel- Abbau- und Reaktionsprodukte	Schwellenwert	0,1 µg/l 0,5 µg/l
Trinkwasserverordnung vom 21.05.2001 bzw. Novelle vom 03.05.2011	Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte und die relevanten Metaboliten, Abbau- und Reaktionsprodukte Für Aldrin, Dieldrin, Heptachlor und Heptachlorepoxid gilt ein Grenzwert von 0,03 µg/l	Grenzwert	0,1 µg/l 0,5 µg/l

LUBW

Neben der Klassifizierung der PSM nach ihrer Wirkung ist es auch gebräuchlich, sie nach Stoffklassen einzuteilen, zu denen sie aufgrund ihrer chemischen Struktur gehören. Damit eng verbunden ist auch die analytische Bestimmungsmethode. Die Stoffklassen, zu denen die wichtigsten synthetisch-organischen Pflanzenschutzmittelwirkstoffe gehören, sind in [LUBW 2009] mit beispielhaften Vertretern angegeben.

### 2.5.2 Umweltrelevanz, Berichtspflichten, Fundaufklärung

In der EU-Grundwasserrichtlinie, in deren Umsetzung in nationales Recht durch die Grundwasserverordnung sowie in der Trinkwasserverordnung sind einheitliche Höchstkonzentrationen für PSM-Wirkstoffe und deren relevante Metaboliten sowohl für die Einzelstoffe als auch deren Summe festgelegt (Tabelle 2.5-2). Darüber hinaus wird in der TrinkwV für die vier Organochlorverbindungen Aldrin, Dieldrin, Heptachlor und Heptachlorepoxid ein niedrigerer Grenzwert von je 0,03 µg/l genannt. Die genannten Höchstwerte sind nicht toxikologisch abgeleitet, sondern sind Vorsorgewerte aus Gründen des Gesundheitsschutzes, um anthropogene Stoffe vom Trinkwasser fernzuhalten. In der Grundwasserverordnung wird ferner 75 % des Schwellenwertes als Ausgangskonzentration für Maßnahmen zur Trendumkehr genannt. Dies entspräche 0,075 µg/l. Da PSM-Daten in der Grundwasserdatenbank in der Regel mit zwei Nachkommastellen abgespeichert werden, wird gerundet und ein Wert von 0,08 µg/l zugrunde gelegt. Dies wiederum entspricht dem Warnwert des Grundwasserüberwachungsprogramms, der ebenfalls zur Bewertung herangezogen wird.

Die Ergebnisse der PSM-Untersuchungen aus den Landesmessnetzen (Grundwassermessnetz der LUBW, Kooperationsmessnetz Grundwasser der WVU sowie die Daten der

Trinkwasserdatenbank) werden regelmäßig an das Umweltbundesamt übermittelt, das diese Daten veröffentlicht. Werte über 0,1 µg/l werden zudem an das BVL weitergeleitet, das auf dieser Grundlage als Zulassungsbehörde den Zulassungsinhaber mit der Fundaufklärung beauftragt und ggf. die Zulassung anpassen kann.

### 2.5.3 Probennahme und Analytik

Die Konzentrationen der PSM-Wirkstoffe im Grundwasser liegen üblicherweise im sehr niedrigen Bereich von ng/l bis µg/l. Daher muss bereits die Probennahme mit entsprechender Sorgfalt durchgeführt werden. Die Vorgehensweise sowie die zu verwendenden Probennahmegeräte, Aufbewahrungsbedingungen und Analysenmethoden sind im „Leitfaden für Probennahme und Analytik von Grundwasser“ [LfU, 2001] beschrieben. In den meisten Fällen werden die Wirkstoffe nach einem Anreicherungsschritt (Festphasen- oder Flüssig/Flüssig-Extraktion) mittels der Gaschromatographie (GC) oder der Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC) getrennt und mit einem geeigneten Detektor quantitativ bestimmt. In den letzten Jahren ist noch die Methode der Flüssigchromatographie mit Tandem-Massenspektrometrie (LC/MS-MS) hinzugekommen. Bei diesem Verfahren ist auch eine Direktinjektion möglich, d.h. der Anreicherungsschritt kann entfallen.

Ergebnisse aus Ringversuchen zeigen, dass man bei diesen spurenanalytischen Verfahren je nach Substanz mit einer sogenannten „erweiterten Messunsicherheit“ von 30-60 % rechnen muss. Erweiterte Messunsicherheit bedeutet, man multipliziert die Vergleichsstandardabweichung des Ringversuchs mit einem Erweiterungsfaktor, der in der Regel 2 beträgt, und gelangt so zu einem Vertrauensniveau von ungefähr 95 % [LUBW 2009].

Die am häufigsten angegebene Bestimmungsgrenze bei den 27 im Jahr 2009 im LUBW-Grundwassermessnetz untersuchten Wirkstoffen und Metaboliten war  $0,05 \mu\text{g/l}$ . Bei den bereits seit vielen Jahren in der Routineanalytik gemessenen Stoffen wie den Triazinen und deren Metaboliten wurden auch Bestimmungsgrenzen von  $0,02$  oder auch  $0,01 \mu\text{g/l}$  erreicht.

Alle PSM-Befunde mit Überschreitungen des Schwellenwertes der Grundwasserverordnung an den Landesmessstellen wurden durch Paralleluntersuchungen, Analysen von Rückstellproben oder durch Nachbeprobungen mit mindestens dreifacher Parallelbestimmung in verschiedenen Laboratorien abgesichert. Dieser hohe finanzielle und logistische Aufwand für die Qualitätssicherung ist erforderlich, um für die Berichtspflichten gegenüber Bund und Land sowie für die Fundaufklärung durch die Zulassungsinhaber über belastbare Daten zu verfügen.

#### **2.5.4 Bisher untersuchte Wirkstoffe**

Tabelle 2.5-3 gibt einen Überblick über die Zahl der Messstellen, die seit 1995 im LUBW-Grundwassermessnetz auf die aufgelisteten 117 PSM-Wirkstoffe und Metaboliten untersucht wurden. Aus Kostengründen und aufgrund der sehr breiten Palette überwachungsrelevanter PSM-Parameter war es nicht möglich, jeden Wirkstoff in jedem Jahr zu analysieren. Häufig wurden daher bestimmte Stoffe zunächst pilotmäßig an ausgewählten Messstellen und dann je nach Bedeutung auch im gesamten Messnetz untersucht. Die Aufstellung beinhaltet sowohl die vom Land beauftragten Analysen (in Fettdruck dargestellt) als auch die von den Wasserversorgungsunternehmen im Rahmen der Kooperationsvereinbarungen an die Grundwasserdatenbank übermittelten Analysen. Im Jahr 2005 steigt bei zahlreichen Wirkstoffen die Zahl der Messstellen gegenüber den Vorjahren auf weit über 3.000 Messstellen an. Dies ist insbesondere auf die Kooperationsvereinbarung aus dem Jahre 2003 zurückzuführen, die die Übermittlung von PSM-Analysen für die im Rahmen der SchALVO notwendigen Wasserschutzgebiets-Einstufungen vorsieht. Damit steht in Baden-Württemberg für sehr viele Wirkstoffe und Metaboliten eine große und statistisch verlässliche Datenbasis zur Verfügung. Der Wiederholungsturnus landesweiter Messungen macht dabei auch Aussagen zu Trendentwicklungen möglich.

### **2.5.5 PSM-Untersuchungen in den Jahren 2007-2010**

#### **2.5.5.1 Messumfang**

Für die Untersuchungskampagne von Herbst 2007 bis Herbst 2010 wurden 23 PSM-Wirkstoffe und vier Metaboliten ausgewählt (Tabelle 2.5-4). Auswahlkriterien waren positive Befunde bei früheren Messungen, ein hoher Inlandsabsatz und nach Möglichkeit das Vorliegen von Ringversuchsergebnissen. Die Messungen umfassten neben den persistenten Triazinen wie Atrazin, Simazin und deren Metaboliten zahlreiche Phenoxyalkancarbonsäuren und Phenyharnstoffe. Überwiegend handelt es sich um Herbizide, nur Flusilazol und Metalaxyl sind Fungizide. Von den 23 Wirkstoffen haben derzeit 15 eine Zulassung. Die nicht mehr zugelassenen Wirkstoffe werden aufgrund ihrer Persistenz weiterhin im Landesgrundwassermessnetz untersucht. Einige Wirkstoffe sind in der Tabelle zweifach genannt, einmal mit abgelaufener Zulassung, einmal mit gültiger Zulassung. Dies liegt daran, dass diese Wirkstoffe in verschiedenen Verbindungsformen (Stereoisomere) existieren, wobei nur eine Form die pestiziden Eigenschaften hat. So gibt es beispielsweise von Metolachlor eine S-Form und eine R-Form, wobei nur die S-Form als Herbizid wirksam ist. Ab der ersten Zulassung 1976 gab es herstellungsbedingt nur eine 1:1-Mischung (in Tabelle 2.5-4 „Metolachlor“). Ab 2001 wurde ein Gemisch mit einem gegenüber vorher wesentlich höheren Anteil an S-Metolachlor auf den Markt gebracht (in Tabelle 2.5-4 „S-Metolachlor“). Dadurch konnte die empfohlene Aufwandsmenge bei gleicher Wirkung deutlich reduziert werden. Analytisch werden diese zwei isomeren Formen in der Routineanalytik nicht unterschieden, daher wird im vorliegenden Bericht oft auch nur die Bezeichnung „Metolachlor“ verwendet.

#### **2.5.5.2 Ergebnisse der Messkampagne 2007-2010**

Seit 2007 werden die Pflanzenschutzmittel in einem vierjährigen Turnus untersucht, d.h. in jedem Jahr wird etwa ein Viertel des Messnetzes beprobt, so dass nun nach vier Jahren von allen Messstellen, für die die LUBW zuständig ist, Ergebnisse vorliegen und eine Auswertung über den gesamten Zeitraum möglich ist. Dabei wird immer der neueste Messwert herangezogen. Der Metabolit 2,6-Dichlorbenzamid aus Tabelle 2.5-4 wird seit einigen Jahren als „nichtrelevant“ eingestuft und daher im dortigen Abschnitt behandelt. Nachfolgend werden somit

Tabelle 2.5-3 : Gesamtzahl der auf PSM untersuchten Messstellen im Grundwassermessnetz 1995-2010. Es sind nur Wirkstoffe und Metaboliten genannt, die an mindestens 100 Messstellen untersucht wurden; Fettdruck: Wirkstoffe und Metaboliten, die vorwiegend im Auftrag der LUBW untersucht wurden. Datengrundlage: Grundwasserdatenbank, Abfrage 04/2011, Landesmessstellen und Kooperationsmessstellen der Wasserversorgungsunternehmen.

Wirkstoff / Metabolit	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
<b>2,4-Dichlorphenoxy-essigsäure (2,4D)</b>	598				158		<b>2156</b>		<b>2741</b>	909	488	<b>790</b>	<b>727</b>	<b>875</b>	<b>1779</b>
2,4-DB	120														
<b>2,6-Dichlorbenzamid</b>		<b>2121</b>	213	651	<b>2313</b>	<b>2304</b>	919	800	421	<b>3662</b>	623	<b>963</b>	<b>913</b>	<b>987</b>	<b>1010</b>
<b>Alachlor</b>	157					314					<b>1636</b>				
Aldicarb						310									
<b>Aldrin</b>	135							<b>2223</b>	105						
Ametryn	148														
Aminomethylphosphonsäure (AMPA)		152					195								
<b>Atrazin</b>	<b>2666</b>	769	1203	1180	<b>2702</b>	<b>2687</b>	1266	962	576	<b>3703</b>	707	<b>1040</b>	<b>1020</b>	<b>1033</b>	<b>1036</b>
Azinphos-ethyl	100														
<b>Bentazon</b>	562				<b>2148</b>		<b>2133</b>		<b>2736</b>	950	499	<b>806</b>	<b>737</b>	<b>876</b>	<b>1777</b>
<b>Bifenox</b>												<b>554</b>	<b>583</b>	<b>566</b>	<b>720</b>
<b>Bromacil</b>	<b>2374</b>	328	917	843	<b>2387</b>	<b>2370</b>	938	801	412	<b>3647</b>	635	<b>973</b>	<b>951</b>	<b>1001</b>	<b>1011</b>
Carbofuran	306	148	126	144	130										
Chlorfenvinphos	160														
<b>Chloridazon</b>					159						<b>1622</b>		<b>297</b>	<b>1752</b>	<b>566</b>
<b>Chlorpyrifos</b>		348					<b>2133</b>								
<b>Chlorthalonil</b>													<b>238</b>	<b>233</b>	
<b>Chlortoluron</b>	103	272			<b>2216</b>		<b>2193</b>		107	246	<b>3190</b>	<b>268</b>	<b>722</b>	<b>673</b>	<b>758</b>
<b>Cyanazin</b>	536	211	250	292	480	675	260			206	<b>1740</b>				
<b>Desethylatrazin</b>	<b>2668</b>	777	1201	1181	<b>2700</b>	<b>2680</b>	1269	962	577	<b>3698</b>	706	<b>1040</b>	<b>1022</b>	<b>1037</b>	<b>1036</b>
<b>Desethylterbuthylazin</b>	<b>2522</b>	562	1094	1071	<b>2637</b>	<b>2609</b>	1193	925	542	<b>3689</b>	697	<b>1032</b>	<b>1016</b>	<b>1027</b>	<b>1032</b>
<b>Desisopropylatrazin</b>	<b>2552</b>	544	1121	1078	<b>2631</b>	<b>2609</b>	1197	931	544	<b>3691</b>	691	<b>1024</b>	<b>1015</b>	<b>1027</b>	<b>1030</b>
Desmetryn	197	116	133	126	138										
<b>Diazinon</b>	173	<b>2235</b>	229	112		106	<b>2219</b>								
<b>Dicamba</b>							<b>2131</b>		<b>2716</b>	909	481	<b>783</b>	<b>728</b>	<b>851</b>	<b>1764</b>
<b>Dichlobenil</b>	273	<b>2207</b>	243	133	284	306	204		169	219	170		101	103	
<b>Dichlordiphenyldichlorethan (p,p') / p,p'-DDE</b>	114							<b>2181</b>							
<b>Dichlordiphenyltrichlorethan (o,p') / o,p'-DDT</b>	114							<b>2176</b>							
<b>Dichlordiphenyltrichlorethan (p,p') / p,p'-DDT</b>	114							<b>2181</b>							
<b>Dichlorprop (2,4-DP)</b>	<b>595</b>										493		<b>723</b>	<b>871</b>	<b>1750</b>
<b>Dieldrin</b>								<b>2220</b>							
<b>Diflufenican</b>											<b>1612</b>				
<b>Dimethachlor</b>													<b>238</b>	<b>233</b>	
<b>Dimethenamid</b>											<b>1615</b>		<b>238</b>	<b>233</b>	
Dimefuron							197								
<b>Dimethoat</b>	146	<b>2208</b>	202		110	106	<b>2219</b>								
<b>Dimoxystrobin</b>													<b>238</b>	<b>233</b>	
<b>Disulfoton</b>		308					<b>2133</b>								
<b>Diuron</b>	112	613			<b>2219</b>		<b>2194</b>		108	245	<b>3202</b>	268	<b>722</b>	<b>676</b>	<b>760</b>
<b>Endosulfan, -a</b>	112							<b>2187</b>							
<b>Endosulfan, -b</b>	112							<b>2187</b>							
<b>Endrin</b>								<b>2181</b>							
<b>Epoxiconazol</b>											<b>1615</b>				
<b>Ethofumesat</b>											<b>1615</b>				
Etrimfos	131														
<b>Fenitrothion</b>	114	<b>2180</b>	167				<b>2185</b>								
Fluazifop-butyl	101														
<b>Flufenacet</b>											<b>1615</b>		<b>238</b>	<b>233</b>	
Flufenoxuron		307				311									
<b>Flurtamone</b>													<b>238</b>	<b>233</b>	
<b>Flusilazol</b>													<b>575</b>	<b>560</b>	<b>723</b>
Formothion		351													

Tabelle 2.5-3 : Fortsetzung

Wirkstoff / Metabolit	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	
Glyphosat		304					195									
<b>Heptachlor</b>								<b>2223</b>								
<b>Heptachlorepoxyd, cis-</b>								<b>2182</b>								
<b>Heptachlorepoxyd, trans-</b>								<b>2180</b>								
<b>Hexachlorbenzol</b>	112							<b>2181</b>								
<b>Hexachlorcyclohexan, -a</b>	114					313		<b>2181</b>								
<b>Hexachlorcyclohexan, -b</b>	114					312		<b>2185</b>								
<b>Hexachlorcyclohexan, -d</b>						313		<b>2184</b>								
<b>Hexachlorcyclohexan, -g (Lindan)</b>	174					316		<b>2186</b>								
<b>Hexazinon</b>	<b>2387</b>	363	949	876	<b>2421</b>	<b>2397</b>	981	779	427	<b>3649</b>	658	<b>1008</b>	<b>961</b>	<b>1014</b>	<b>1019</b>	
<b>Isodrin</b>								<b>2180</b>								
<b>Isoproturon</b>	127	<b>2210</b>	142		<b>2239</b>		<b>2198</b>		110	247	<b>3199</b>	267	<b>721</b>	<b>680</b>	<b>758</b>	
<b>Linuron</b>		142			120		<b>2164</b>			235	<b>3181</b>	263	<b>714</b>	<b>669</b>	<b>750</b>	
Lenacil					119											
<b>Malathion</b>		<b>2188</b>	169				<b>2190</b>									
<b>MCPA</b>	190				157		<b>2159</b>		<b>2747</b>	937	489	<b>796</b>	<b>730</b>	<b>874</b>	<b>1779</b>	
MCPB	120															
<b>Mecoprop (MCP)</b>	<b>595</b>				164		<b>2165</b>		<b>2749</b>	934	495	<b>792</b>	<b>726</b>	<b>871</b>	<b>1776</b>	
Mercaptodimethur						311										
<b>Metalaxyl</b>	<b>2288</b>	275	893	774	<b>2340</b>	<b>2312</b>	885	731	336	<b>3627</b>	579	<b>935</b>	<b>1068</b>	<b>1177</b>	<b>1015</b>	
<b>Metamitron</b>	100				152						<b>1616</b>					
<b>Metazachlor</b>	<b>2603</b>	599	1162	1134	<b>2670</b>	<b>2636</b>	1229	938	558	<b>3693</b>	697	<b>1095</b>	<b>1175</b>	<b>1225</b>	<b>1029</b>	
<b>Methabenzthiazuron</b>		244			166		<b>2164</b>			238	<b>3176</b>	265	<b>716</b>	<b>671</b>	<b>752</b>	
Metobromuron		134														
<b>Metolachlor</b>	<b>2602</b>	618	1161	1133	<b>2646</b>	<b>2620</b>	1203	938	559	<b>3696</b>	688	<b>1080</b>	<b>1177</b>	<b>1224</b>	<b>1027</b>	
<b>Metribuzin</b>	280	113	146	122	197	192					<b>1636</b>					
Monuron		107														
Neburon		307														
Oxadixyl	100															
<b>Parathion-ethyl (E 605)</b>	352	<b>2220</b>	273	142	222	184	<b>2226</b>									
Parathion-methyl	306	147	163	143	126											
<b>Penconazol</b>											<b>1615</b>					
<b>Pendimethalin</b>	310	<b>2245</b>	246	181	293	275	<b>2204</b>						<b>592</b>	<b>630</b>	<b>628</b>	<b>742</b>
<b>Pentachlornitrobenzol (Quintocen)</b>								<b>2181</b>								
<b>Pethoxamid</b>														<b>238</b>	<b>233</b>	
Phenmedipham	100															
Prometryn	151															
<b>Propazin</b>	<b>2498</b>	542	1068	1020	<b>2585</b>	<b>2557</b>	1151	905	524	<b>3685</b>	687	<b>1024</b>	<b>1010</b>	<b>1022</b>	<b>1028</b>	
Propoxur	114															
<b>Propiconazol</b>											<b>1615</b>					
<b>Quinmerac</b>														<b>238</b>	<b>233</b>	
<b>Sebutylazin</b>	259	<b>2242</b>	266	205	262	250	<b>2285</b>	119	131	190	184		111	157		
<b>Simazin</b>	<b>2622</b>	676	1163	1154	<b>2687</b>	<b>2659</b>	1245	937	558	<b>3692</b>	700	<b>1033</b>	<b>1017</b>	<b>1029</b>	<b>1033</b>	
Terbazil	291		109	141	236	226	114			136						
Terbutryn	156															
<b>Terbutylazin</b>	<b>2622</b>	698	1160	1154	<b>2687</b>	<b>2662</b>	1243	941	564	<b>3696</b>	700	<b>1033</b>	<b>1010</b>	<b>1023</b>	<b>1028</b>	
<b>Tetrachlordiphenylethan (p,p') / p,p'-TDE</b>	114							<b>2181</b>								
<b>Thiacloprid</b>														<b>238</b>	<b>233</b>	
<b>Tolyfluanid</b>														<b>252</b>	<b>238</b>	
<b>Topramezone</b>														<b>238</b>	<b>233</b>	
<b>Triallat</b>	497	205	187	252	360	302	184		117	186	<b>1698</b>					
<b>Trifloxystrobin</b>														<b>238</b>	<b>233</b>	
<b>Triadimenol</b>	141															
<b>Trifluralin</b>	128	<b>2172</b>	174		144	129	<b>2176</b>									
<b>Tritosulfuron</b>														<b>238</b>	<b>233</b>	
Vinclozolin	214		122		123	123										

Tabelle 2.5-4: In den Jahren 2007-2010 bei der Herbstbeprobung untersuchte 23 Wirkstoffe und 4 Metaboliten

Wirkstoff/Metabolit	Zulassung*	Inlandsabsatz in t 2009**	hauptsächlichliches Einsatzgebiet
<b>2,4-D</b>	seit 1971	25 - 100	Herbizid in Getreide
<i>2,6-Dichlorbenzamid</i>	-	-	nichtrelevanter Metabolit des nicht mehr zugelassenen Herbizids Dichlobenil
Atrazin	1971-1990 Verbot seit 1991, in BW in WSG seit 1988	-	Herbizid in Mais
<b>Bentazon</b>	seit 1972	100 - 250	Herbizid im Ackerbau, Gemüsebau, in Kombination mit Terbutylazin in Mais, in Kombination mit Dichlorprop in Getreide
<b>Bifenox</b>	seit 1984	25 - 100	Herbizid in Wintergetreide, Winterraps
Bromacil	1971-1990, Verbot seit 1993	-	Herbizid, häufig auf Gleisanlagen
<b>Chlortoluron</b>	seit 1971	100 - 250	Herbizid in Getreide
<i>Desethylatrazin</i>	-	-	Metabolit des nicht mehr zugelassenen Herbizids Atrazin
<i>Desethylterbutylazin</i>	-	-	Metabolit des Herbizids Terbutylazin
<i>Desisopropylatrazin (Desethylsimazin)</i>	-	-	Metabolit der nicht mehr zugelassenen Herbizide Atrazin bzw. Simazin
<b>Dicamba</b>	seit 1971	25-100	Herbizid, meist in Kombination mit MCPA und 2,4-D im Rasen
Dichlorprop	1971-1992	-	Herbizid in Getreide
<b>Dichlorprop-P</b>	seit 1986	100 - 250	
Diuron	1971-2007	-	Herbizid, häufig auf Gleisanlagen eingesetzt
<b>Flusilazol</b>	seit 1988	25 - 100	Fungizid in Getreide und Rüben
Hexazinon	1976-1991	-	Herbizid, häufig auf Gleisanlagen eingesetzt
<b>Isoproturon</b>	seit 1975	> 1000	Herbizid in Getreide
Linuron	1971-1997	-	Herbizid
<b>MCPA</b>	seit 1971	250 - 1000	Herbizid in Getreide, in Komb. mit Dicamba im Rasen
Mecoprop (MCP) <b>Mecoprop-P (MCPP)</b>	1971-1992 seit 1978	- 100 - 250	Herbizid in Getreide
Metalaxyl <b>Metalaxyl-M</b>	1979-2005 seit 1998	- 10 - 25	Fungizid in Hopfen, Zierpflanzen, Kräutern
<b>Metazachlor</b>	seit 1981	250 - 1000	Herbizid in Raps, Kohl
Methabenzthiazuron	1971-1996	-	Herbizid
Metolachlor <b>S-Metolachlor</b>	1976-2003 seit 2001	- 250 - 1000	Herbizid in Mais
<b>Pendimethalin</b>	seit 1975	250 - 1000	Herbizid in Getreide, Mais
Propazin	1971-1985		Herbizid
Simazin	1971-1990 1997-1998		Herbizid
<b>Terbutylazin</b>	seit 1971	250 - 1000	Herbizid in Mais

fett = zugelassen, normal = nicht mehr zugelassen, kursiv = Metabolit

LUBW

Quellen: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, www.bvl.bund.de:

\* „Berichte zu Pflanzenschutzmitteln 2009“

\*\* „Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland 2009“

die Ergebnisse von 26 Substanzen ausgewertet. Einige Messwerte waren unplausibel und wurden nicht für die Auswertung herangezogen. Insgesamt lagen rund 52.100 Einzelbefunde vor. Die am häufigsten auftretende Be-

stimmungsgrenze war 0,05 µg/l. Dieser Wert wird daher als Schwelle für die Bewertung unbelastet/belastet bei den nachfolgenden Auswertungen zugrunde gelegt.



Von den 26 untersuchten Substanzen wurden folgende 10 Wirkstoffe entweder an keiner einzigen oder nur an wenigen Messstellen in Konzentrationen zwischen 0,05 und 0,06 µg/l gefunden (Messstellenzahlen mit Positivbefunden in Klammer):

- 2,4-D (2)
- Bifenox (1)
- Chlortoluron (0)
- Dicamba (0)
- Dichlorprop (0)
- Isoproturon (2)
- Linuron (0)
- MCPA (0)
- Methabenzthiazuron (0)
- Pendimethalin (0)

An insgesamt 1.749 Messstellen (= 81,5%) lagen alle Konzentrationen im Grundwasser unter der Bestimmungsgrenze. An weiteren 118 Messstellen (5,5 %) lagen Positivbefunde im unteren Konzentrationsbereich unter 0,05 µg/l vor. Mit einem bis maximal sechs Wirkstoffen bzw. Metaboliten in Konzentrationen  $\geq 0,05 \mu\text{g/l}$  waren 280 Messstellen (13 %) belastet. Davon waren an 96 Messstellen Schwellenwerte der GrwV überschritten: An 74 Messstellen lag eine Substanz über 0,1 µg/l, an 17 Messstellen lagen zwei

Substanzen, an drei Messstellen drei Substanzen und an je 1 Messstelle fünf Substanzen bzw. sechs Substanzen über 0,1 µg/l.

Die Überschreitungshäufigkeiten der PSM-Befunde  $\geq 0,05 \mu\text{g/l}$  und  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  der anderen 16 Substanzen zeigt Abbildung 2.5-1. Die meisten auffälligen Befunde werden wie schon seit vielen Jahren durch Desethylatrazin, Atrazin, Hexazinon, Bentazon und Bromacil verursacht. Von diesen fünf Substanzen hat nur Bentazon noch eine Zulassung. Atrazin, Hexazinon und Bromacil sind schon seit Anfang der 1990er Jahre verboten. Bei der hinsichtlich Häufigkeit und Konzentration am stärksten vertretenen Verbindung handelt es sich um das Abbauprodukt Desethylatrazin. Die anderen elf Substanzen traten in wesentlich geringerer Konzentration und Häufigkeit auf, aber auch davon sind die meisten verboten oder Abbauprodukte, so dass die PSM-Belastung insgesamt überwiegend durch „Altfälle“ verursacht wird.

Die regionale Verteilung der Messergebnisse für Atrazin und Desethylatrazin ist in Abbildung 2.5-2 dargestellt. Die höchsten Belastungen sind in Südbaden, am Südrand der Schwäbischen Alb und in der Gegend um Ellwangen festzustellen. In den meisten Fällen ist die Konzentration des

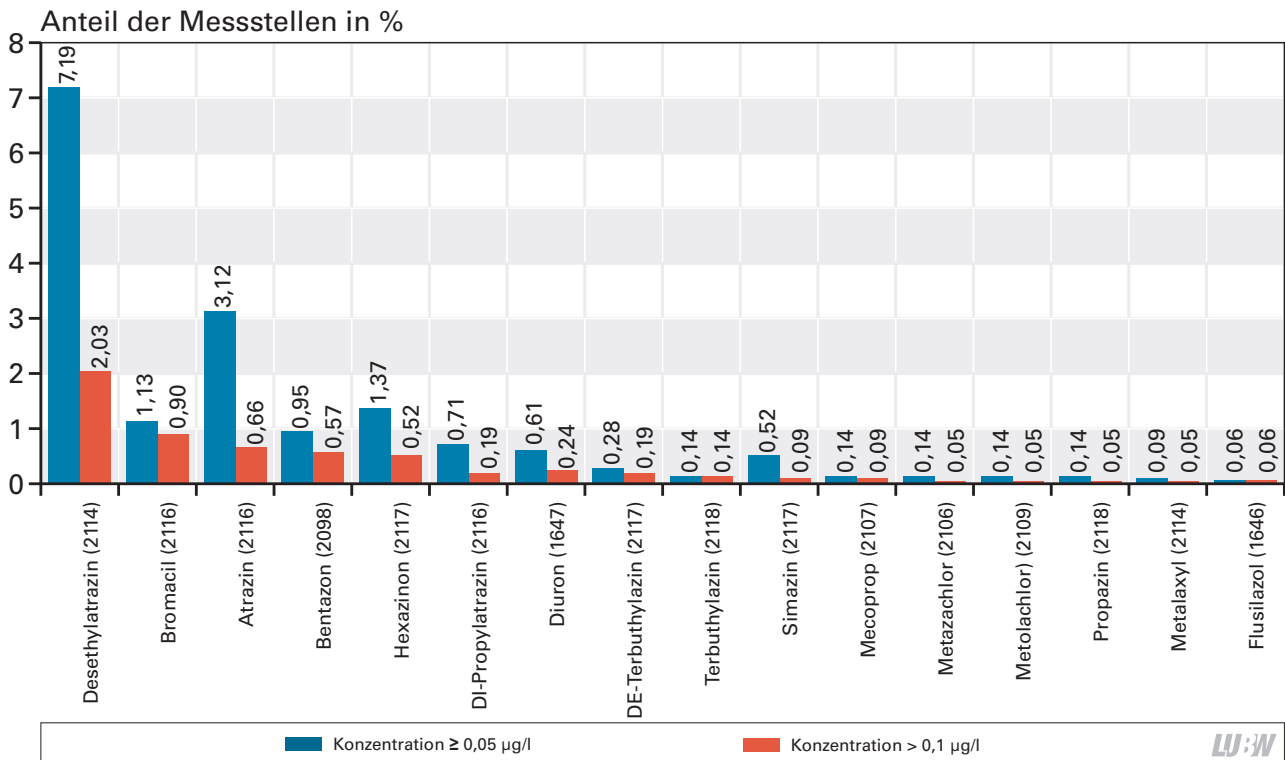


Abbildung 2.5-1: Überschreitungshäufigkeiten bei den PSM-Untersuchungen 2007-2010, in Klammern: Anzahl der jeweils untersuchten Messstellen

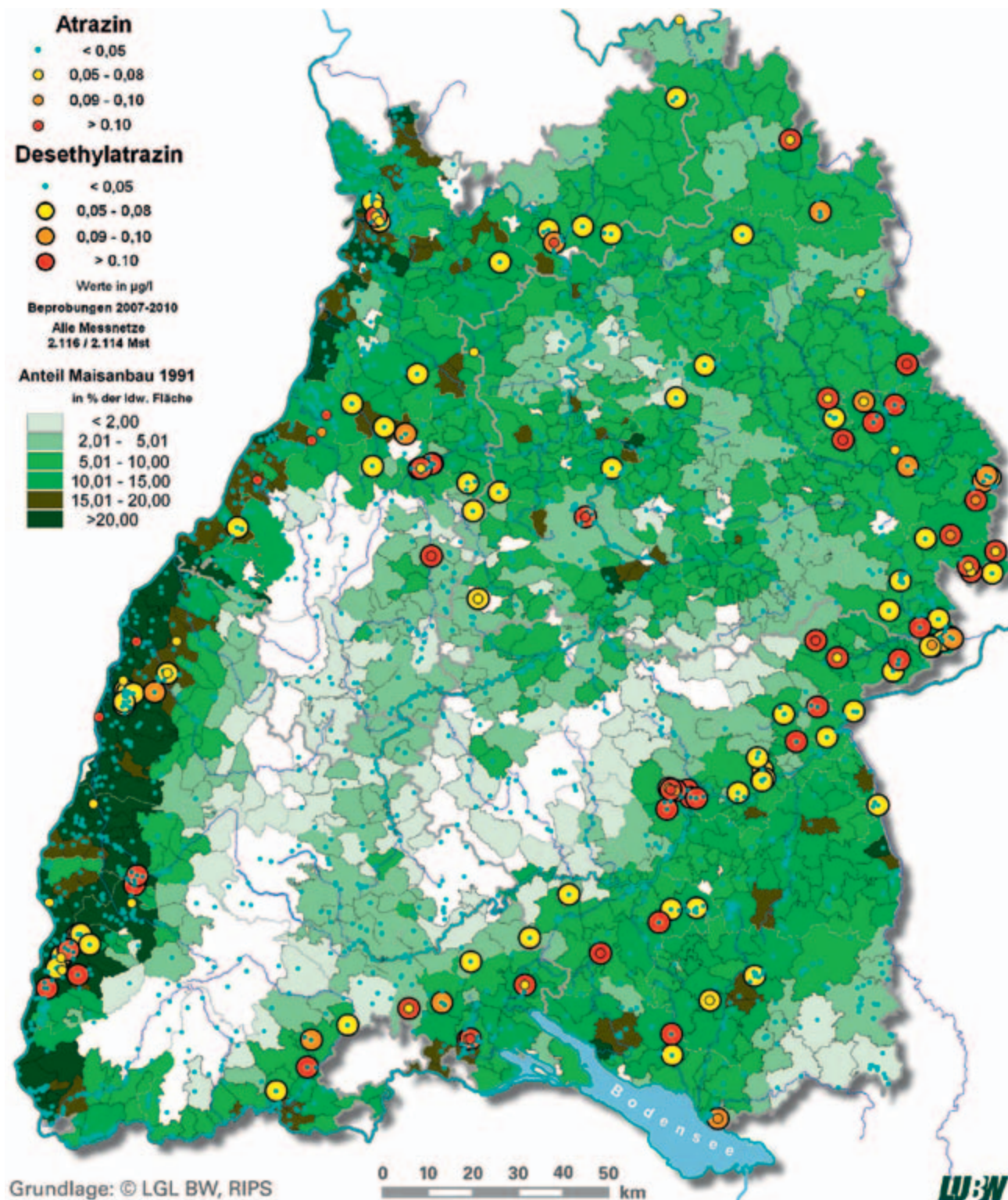


Abbildung 2.5-2: Konzentrationsverteilung Atrazin / Desethylatrazin bei den Untersuchungen 2007-2010; Datenquelle für Anteil Maisanbau: Bodennutzungshaupterhebung des Statistischen Landesamtes Baden-Württemberg

Atrazins durch Abbau bereits auf unter  $0,05 \mu\text{g/l}$  zurück gegangen, während die Konzentration von Desethylatrazin über  $0,05 \mu\text{g/l}$  und vielfach sogar über  $0,1 \mu\text{g/l}$  liegt. Atrazin wurde 1991 verboten. Die Intensität des Maisanbaus in diesem Jahr basierend auf den Daten der Bodennutzungshaupterhebung des Statistischen Landesamtes korreliert gut mit der heutigen Belastung durch Atrazin / Desethylatra-

zin. Es darf jedoch nicht übersehen werden, dass Atrazin vor Widerruf der Zulassung als Totalherbizid in großem Umfang auch auf Nichtkulturflächen, Bahnstrecken, etc. ausgebracht wurde.

## 2.5.6 Zeitliche Entwicklung der PSM-Belastung

### 2.5.6.1 Tendenzen für die Gesamtbelastung anhand nichtkonsistenter Messstellen

Grundlage für die nachfolgende Tendenzbetrachtung sind die Messungen an rund 2.100 Messstellen des von der LUBW betriebenen Landesmessnetzes. Bis zum Jahr 2007 wurde bei den Beprobungskampagnen immer das gesamte Messnetz auf einzelne Parametergruppen untersucht, im Zeitraum 2007-2010 wurde, wie bereits erwähnt, diese Vorgehensweise geändert und jährlich ein Viertel der Messstellen auf die in Tabelle 2.5-4 genannten Parameter aus mehreren Parametergruppen gemessen. Bei der nachfolgenden Auswertung wurden daher in einem ersten Schritt diejenigen Zeiträume festgelegt, innerhalb derer ebenfalls möglichst viele der in Tabelle 2.5-4 genannten Parameter untersucht wurden. Unter Verwendung der Messstellenzahlen aus Tabelle 2.5-3 wurden die Dreijahreszeiträume 2004–2006, 2000-2002 und 1995-1997 identifiziert. Im zweiten Schritt wurden die Substanzen in Wirkstoffe mit Zulassung und Wirkstoffe ohne Zulassung, jeweils zuzüglich ihrer Metaboliten, aufgeteilt (Tabelle 2.5-5).

Im dritten Schritt wurde für jeden Zeitraum die Rangfolge der Überschreitungen von Schwellenwert / Grenzwert von 0,1 µg/l bzw. der Auswertungsbestimmungsgrenze von 0,05 µg/l ermittelt. Da die Zahl der Wirkstoffe ohne Zulassung

und deren Metaboliten neun betrug, wurde auch die Rangfolge der Wirkstoffe mit Zulassung und deren Metaboliten auf neun begrenzt. Flusilazol wurde nicht berücksichtigt, da es nur im Zeitraum 2007-2010 untersucht wurde. Diuron verlor Ende 2007 die Zulassung und hätte demzufolge im Zeitraum 2007-2010 den nicht mehr zugelassenen Wirkstoffen zugeordnet werden müssen. Da aber die mittleren Verweilzeiten im Grundwasser meist mehrere Jahre betragen, ist es fachlich zu verantworten, Diuron auch in diesem Zeitraum den zugelassenen Wirkstoffen zuzuordnen. Innerhalb eines Zeitraums wurde immer der jeweils neueste Messwert herangezogen.

Tabelle 2.5-6 zeigt die Rangfolgen der nicht mehr zugelassenen Wirkstoffe und ihrer relevanten Metaboliten. Als Spitzenreiter bestätigt sich wieder in allen Zeiträumen Desethylatrazin. In größerem Abstand folgen auf den Rängen 2 bis 4 Atrazin, Bromacil und Hexazinon, die sich untereinander abwechseln. Desisopropylatrazin und Simazin besetzen abwechselnd die Ränge 5 bis 7. Propazin, Linuron und Methabenzthiazuron auf den letzten Rängen wechseln sich ebenfalls ab, wobei Linuron- und Methabenzthiazuron-Befunde über 0,1 µg/l nur im Zeitraum 1995-1997 auftraten, später nicht mehr.

Die Rangfolgen der zugelassenen Wirkstoffe und ihrer relevanten Metaboliten sind in Tabelle 2.5-7 zusammenge-

Tabelle 2.5-5 Aufteilung der untersuchten Wirkstoffe und relevanten Metaboliten

zugelassene Wirkstoffe + relevante Metabolite	nicht mehr zugelassene Wirkstoffe + relevante Metabolite
<b>2,4-D</b>	Atrazin
<b>Bentazon</b>	Bromacil
<b>Bifenox</b>	Hexazinon
<b>Chlortoluron</b>	Linuron
<b>Dicamba</b>	Methabenzthiazuron
<b>Dichlorprop</b>	Propazin
<b>Diuron*</b>	Simazin
<b>Flusilazol</b>	<i>Desethylatrazin</i>
<b>Isoproturon</b>	<i>Desisopropylatrazin</i>
<b>MCPA</b>	
<b>Mecoprop</b>	
<b>Metalaxyl</b>	
<b>Metazachlor</b>	
<b>Metolachlor</b>	
<b>Pendimethalin</b>	
<b>Terbutylazin</b>	
<i>Desethylterbutylazin</i>	

\* Diuron: Zulassung 1971-2007

Tabelle 2.5-6: Rangfolge der nicht mehr zugelassenen Wirkstoffe und ihrer relevanten Metaboliten in vier Zeitabschnitten

Rang	1995-1997	2000-2002	2004-2006	2007-2010
1	<i>Desethylatrazin</i> (164)	<i>Desethylatrazin</i> (85)	<i>Desethylatrazin</i> (48)	<i>Desethylatrazin</i> (43)
2	Atrazin (83)	Atrazin (41)	Atrazin (24)	Bromacil (19)
3	Hexazinon (53)	Bromacil (40)	Bromacil (21)	Atrazin (14)
4	Bromacil (52)	Hexazinon (27)	Hexazinon (17)	Hexazinon (11)
5	<i>Desisopropylatrazin</i> (19)	Simazin (8)	Simazin (4)	<i>Desisopropylatrazin</i> (4)
6	Simazin (17)	<i>Desisopropylatrazin</i> (7)	<i>Desisopropylatrazin</i> (4)	Simazin (2)
7	Propazin (5)	Propazin (4)	Propazin (1)	Propazin (1)
8	Linuron (2)	Methabenzthiazuron (0)	Linuron (0)	Linuron (0)
9	Methabenzthiazuron (2)	Linuron (0)	Methabenzthiazuron (0)	Methabenzthiazuron (0)

normal = nicht mehr zugelassen, *kursiv* = Metabolit

Klammerwerte: Zahl der Messstellen über 0,1 µg/l.

LUBW

Tabelle 2.5-7: Rangfolge der zugelassenen Wirkstoffe und ihrer relevanten Metaboliten in vier Zeitabschnitten

Rang	1995-1997	2000-2002	2004-2006	2007-2010
1	<b>Diuron*</b> (17)	<b>Bentazon</b> (40)	<b>Bentazon</b> (11)	<b>Bentazon</b> (12)
2	<b><i>Desethylterbuthylazin</i></b> (6)	<b>Diuron*</b> (12)	<b><i>Desethylterbuthylazin</i></b> (3)	<b>Diuron*</b> (4)*
3	<b>Bentazon</b> (5)	<b><i>Desethylterbuthylazin</i></b> (5)	<b>Terbuthylazin</b> (3)	<b><i>Desethylterbuthylazin</i></b> (4)
4	<b>Terbuthylazin</b> (4)	<b>Terbuthylazin</b> (4)	<b>Metolachlor</b> (2)	<b>Terbuthylazin</b> (3)
5	<b>Metalaxyl</b> (3)	<b>Metolachlor</b> (3)	<b>Mecoprop</b> (2)	<b>Mecoprop</b> (2)
6	<b>Isoproturon</b> (2)	<b>Mecoprop</b> (2)	<b>Dicamba</b> (1)	<b>Metalaxyl</b> (1)
7	<b>Metolachlor</b> (2)	<b>Isoproturon</b> (2)	<b>Dichlorprop</b> (1)	<b>Metolachlor</b> (1)
8	<b>Chlortoluron</b> (2)	<b>Metalaxyl</b> (2)	<b>Metalaxyl</b> (1)	<b>Metalaxyl</b> (1)
9	<b>Mecoprop</b> (1)	<b>Dichlorprop</b> (1)	<b>Diuron*</b> (0)	<b>2,4-D</b> (0)

fett = zugelassen, *kursiv* = Metabolit

Klammerwerte: Zahl der Messstellen über 0,1 µg/l.

\* Diuron hat seit 2008 keine Zulassung mehr, wurde aber wegen der langen Aufenthaltszeiten im Grundwasser im Zeitraum 2007-2010 noch der Gruppe der zugelassenen Wirkstoffe zugeordnet.

LUBW

stellt. Insgesamt ist die Zahl der Werte über 0,1 µg/l bei dieser Gruppe deutlich niedriger. Spitzenreiter mit deutlichem Abstand zu den anderen Substanzen ist ab dem zweiten Zeitabschnitt das Herbizid Bentazon. Während die Zahl der Messstellen mit Positivbefunden über 0,1 µg/l bei Bentazon und Diuron zwischen fünf und 17 liegt, sind die Fundzahlen bei den anderen Wirkstoffen und dem Metabolit Terbuthylazin nur einstellig.

Aus diesen Rangfolgen wurden in einem weiteren Auswertungsschritt die prozentuale Überschreitungshäufigkeiten des Schwellenwertes 0,1 µg/l berechnet und zwar bezogen auf die Zahl der Messungen, nicht auf die Zahl der Messstellen:

$$\ddot{U} = \frac{\sum N > 0,1 \mu\text{g/l der Substanzen Rang 1-9}}{\sum N \text{ der Substanzen Rang 1-9}} \times 100 [\%]$$

Ü = Überschreitungshäufigkeit

N = Anzahl Messwerte

Auch wenn die Messstellen nicht in jedem Jahr die gleichen sind (nichtkonsistente Messstellen) und nicht an allen Messstellen immer die gleichen Substanzen untersucht wurden, so ist doch aufgrund der hohen Messstellenzahlen bei dieser Auswertung eine belastbare Aussage zur Entwicklung der Belastung mit PSM und deren relevanter Metaboliten möglich, und es lässt sich eine Gesamttendenz über die verschiedenen Zeitabschnitte für beide Substanzgruppen – zugelassene und nicht zugelassene – ermitteln (Abbildung 2.5-3). Beide Kurven unterscheiden sich deutlich. Bei den nicht mehr zugelassenen Substanzen zeigt sich ausgehend von einem hohen Belastungsniveau eine starke Abnahme auf nunmehr rund ein Viertel des ursprünglichen Werts. Da diese Wirkstoffe alle im gleichen Zeitraum Anfang der 1990er Jahre verboten wurden, tragen auch alle Stoffe gleichzeitig zum Rückgang bei. Dabei wird die Kurve hauptsächlich durch die hohen Überschrei-

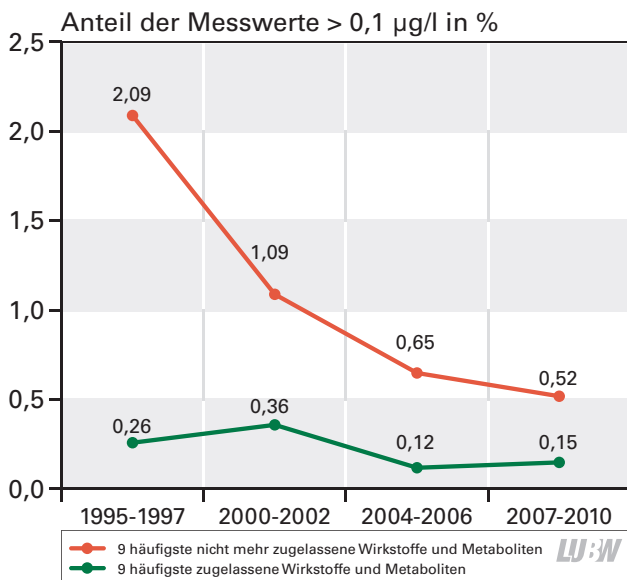


Abbildung 2.5-3: Tendenz der Überschreitungshäufigkeiten bei den PSM-Untersuchungen 1995-2010, Datengrundlage: jeweils 16.000 bis 19.500 Einzelmessungen

tungsquoten von Desethylatrazin und Atrazin dominiert. Die Kurve der zugelassenen Substanzen hingegen verläuft auf deutlich niedrigerem Niveau und auch wesentlich flacher, wenngleich auch hier die Überschreitungquote von 0,1 µg/l auf rund die Hälfte zurückgeht. Die Belastung mit nicht mehr zugelassenen Wirkstoffen ist im Zeitraum 2007 bis 2010 rund drei- bis viermal höher als mit zugelassenen Wirkstoffen.

### 2.5.6.2 Tendenzen für die Belastung mit ausgewählten Substanzen anhand konsistenter Messstellen

Für die Substanzen, die die beiden oben genannten Rangfolgen anführten, wurde die zeitliche Entwicklung für die Messstellengruppe ALLE und die Emittentenmessstellen der Landwirtschaft EL anhand konsistenter Messstellen ausgewertet. Dies sind Atrazin und Desethylatrazin sowie Bentazon (Abbildung 2.5-4). Im Zeitraum 1994 bis 2005 liegen hierbei für zahlreiche Jahre jährliche Messungen des Gesamtmessnetzes vor, 2007 bis 2010 wurde die Untersuchung des Gesamtmessnetzes auf vier Jahre verteilt. Bentazon wurde erst ab 2000 in größerem Umfang untersucht. Als Konsistenzkriterium wurden nur diejenigen Messstellen berücksichtigt, für die aus jedem Zeitraum mindestens ein Messwert vorlag. Bei mehreren Messwerten in einem Jahr / Zeitraum war in Anlehnung an die PSM-Auswertungen der LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser) der höchste maßgebend. Durch die hohe Zahl der konsistenten Messstellen von über 1.700 bei Atrazin / Desethylatrazin und über 1.900 bei Bentazon ist eine hohe Repräsentativität gegeben.

Das Konzentrationsniveau lag bei den Emittentenmessstellen Landwirtschaft EL naturgemäß bei allen ausgewerteten Überschreitungsquoten um einige Prozentpunkte höher als bei ALLE, das Konzentrationsniveau von Desethylatrazin war wiederum höher als bei der Ausgangsverbindung Atrazin. Die Bentazon-Belastung lag hingegen um ein Vielfaches niedriger. Die generell abnehmende Tendenz ist jedoch in allen Fällen zu beobachten. So nimmt der Anteil Messstellen mit Atrazinkonzentrationen über 0,05 µg/l bei der Messstellengruppe ALLE von 15,0 % im Jahr 1994 recht gleichmäßig auf rund ein Viertel, nämlich 3,5 %, im Zeitraum 2007/10 ab. Bei Desethylatrazin lag die entsprechende Überschreitungquote 1994 bei 23,2 %, sie fiel dann innerhalb des Beobachtungszeitraums auf 8,9 %.

Bei den Grenzwertüberschreitungen ist der relative Rückgang im gleichen Zeitraum erheblich stärker: Bei Atrazin von 5,8 % auf 0,7 % bei ALLE bzw. noch ausgeprägter von 9,5 % auf 0,3 % bei den EL. Hingegen scheint Desethylatrazin im Grundwasser stabiler zu sein. Dort nimmt der Anteil der Grenzwertüberschreitungen auf jeweils rund ein Viertel ab, von 10,8 % auf 2,5 % (ALLE) bzw. von 17 % auf 3,9 % (EL).

Weitere Auswertungen mit weiter zurückreichenden konsistenten Datenreihen, jedoch mit einer entsprechen geringeren Messstellenzahl, deuten darauf hin, dass das Maximum der Atrazin-Belastung etwa im Jahr 1991 und das Maximum der Desethylatrazin-Belastung etwa im Jahr 1994 lag.

### 2.5.7 Nichtrelevante Metaboliten: Untersuchungen der LUBW im Rahmen der Herbstbeprobung 2010 und Messungen im Kooperationsmessnetz Wasserversorgung

Bereits im Oktober 2008 untersuchte die LUBW an 238 Messstellen eine Vielzahl von PSM-Metaboliten, die in Ly-simeterstudien im Rahmen des Zulassungsverfahrens in Konzentrationen von mehr als 10 µg/l bzw. in Konzentrationen von 1 bis 10 µg/l im Sickerwasser aufgetreten waren. Diese Metaboliten werden als nichtrelevante Metaboliten (nrM) bezeichnet, da sie keine pestizide Wirkung und kein human- und ökotoxikologisches Potential mehr haben. Im Oktober 2009 folgte eine Wiederholung dieser Messkampagne an 233 der 238 Messstellen. Das Messprogramm wurde

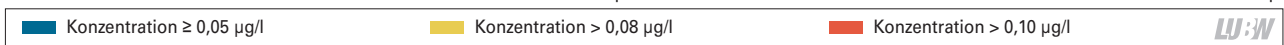
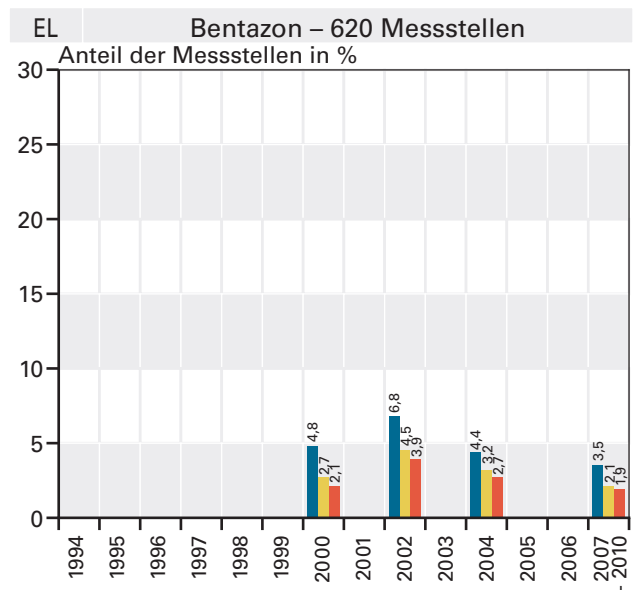
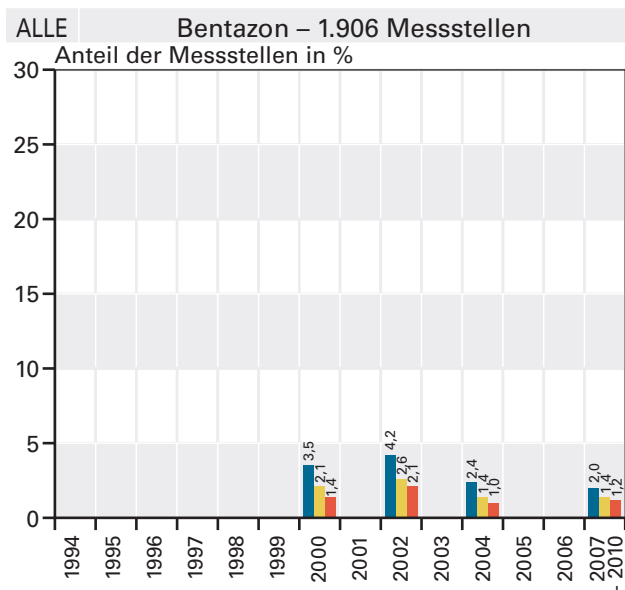
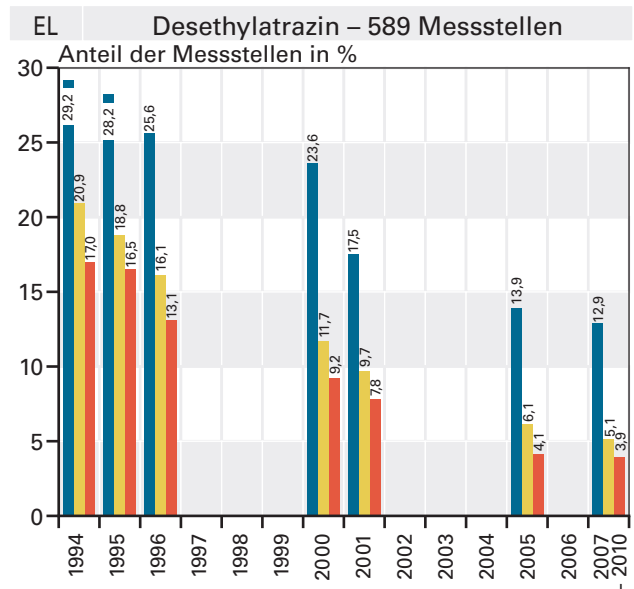
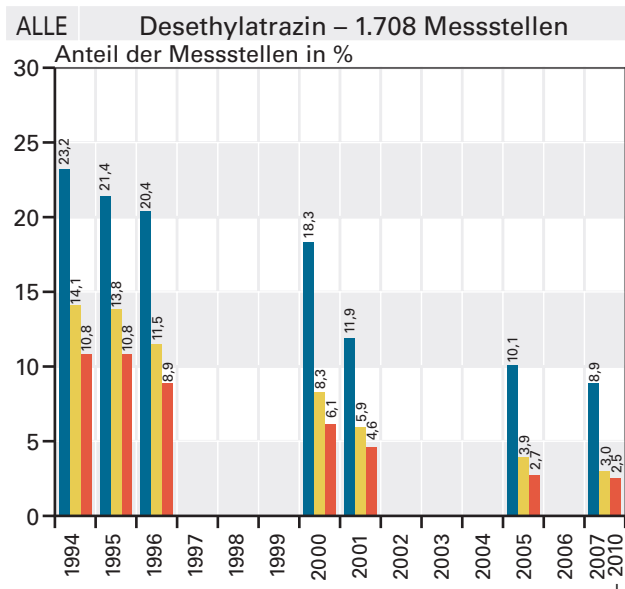
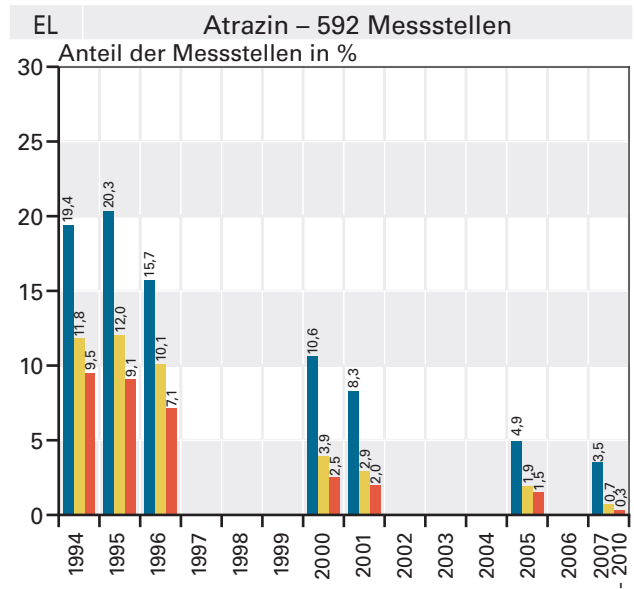
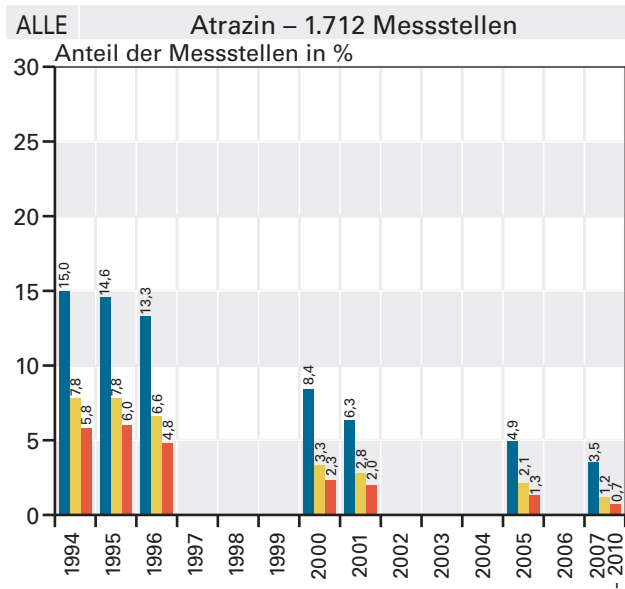


Abbildung 2.5-4: Zeitlicher Verlauf der PSM-Belastung von Atrazin, Desethylatrazin und Bentazon an konsistenten Messstellen: Prozentuale Überschreitungshäufigkeiten der Konzentrationen in verschiedenen Jahren bzw. Zeiträumen

dabei um weitere nrM, für die in der Zwischenzeit Referenzsubstanzen für die Analytik synthetisiert wurden, ergänzt. Damit konnten rund 89 % der vom Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) im Jahr 2008 genannten Metaboliten untersucht werden. Diese Ergebnisse sind in den Beprobungsberichten 2008 und 2009 [LUBW 2009 bzw. LUBW 2010] ausführlich dargestellt.

Im Herbst 2010 wurden alle Messstellen, die die LUBW im Rahmen der SchALVO-Kontrolle beobachtet, auf ein reduziertes Metaboliten-Messprogramm untersucht (Tabelle 2.5-8). Insbesondere nrM, die in den Vorjahren nicht auffällig waren, wurden nicht mehr untersucht. Diese Auswertungen wurden wiederum um folgende Messergebnisse ergänzt:

- Ergebnisse von Nachbeprobungen bei den Messstellen, die in den Vorjahren auffällig waren,
- Ergebnisse von 2,6-Dichlorbenzamid, das bei der routinemäßigen Herbstbeprobung 2010 der LUBW mitgemessen wurde,
- Daten aus dem Kooperationsmessnetz Wasserversorgung mit Messungen auf die Metaboliten B und B1 von

Chloridazon (Desphenylchloridazon und Methyl-desphenylchloridazon) an 715 bzw. 701 Rohwassermessstellen sowie auf DMS, den Metaboliten von Tolyfluamid, an 720 Rohwassermessstellen.

Insgesamt gesehen wurden dadurch die Messstellen auf unterschiedliche Parameterumfänge untersucht, d.h. es ergaben sich unterschiedliche Messstellenzahlen für die einzelnen Parameter. Der maximale Parameterumfang von 22 nrM ist in Tabelle 2.5-8 zusammengestellt. Zur Konzentrationsbestimmung der meisten genannten Metaboliten kam die Flüssigchromatografie mit Tandemmassenspektrometrie zum Einsatz.

#### 2.5.7.1 Ergebnisübersicht der Beprobung 2010

Von den maximal 22 untersuchten nrM waren sieben an allen untersuchten Messstellen ohne Positivbefund:

- CGA 50266 von Dimethachlor
- CGA 373464 von Dimethachlor
- SYN 530561 von Dimethachlor
- CGA 357704 von Metolachlor
- CGA 50720 von Metolachlor

Tabelle 2.5-8: Übersicht über die zugelassenen Wirkstoffe und deren Metaboliten, die bei der Herbstbeprobung 2010 untersucht wurden

Wirkstoff	Wirkbereich	(Haupt-) Kulturen	Metabolit Fettschrift: in Lysimeterstudien > 10 µg/l Normalschrift: : in Lysimeterstudien 1...10 µg/l
<b>Chloridazon</b>	Herbizid	Rüben	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Desphenylchloridazon „Metabolit B“</li> <li>■ Methyl-Desphenylchloridazon „Metabolit B1“</li> </ul>
<b>Chlorthalonil</b>	Fungizid	Weizen, Kartoffeln, Gerste, Spargel	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ R 417888 /Vis-01 /M12 „Chlorthalonil-Sulfonsäure“</li> </ul>
<b>Dimethachlor</b>	Herbizid	Raps	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ CGA 50266 „Dimethachlorsäure“</li> <li>■ CGA 354742 „Dimethachlor-Sulfonsäure“</li> <li>■ CGA 373464</li> <li>■ CGA 369873</li> <li>■ SYN 530561</li> </ul>
<b>Metazachlor</b>	Herbizid	Raps, Gemüse, Zierpflanzen	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ BH 479-4 „Metazachlorsäure“</li> <li>■ BH 479-8 „Metazachlor-Sulfonsäure“</li> <li>■ BH 479-12</li> </ul>
<b>S-Metolachlor</b>	Herbizid	Mais	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ CGA 51202 /CGA 351916 „S-Metolachlorsäure“</li> <li>■ CGA 380168/CGA 354743 „S-Metolachlor-Sulfonsäure“</li> <li>■ CGA 368208</li> <li>■ CGA 357704</li> <li>■ CGA 50720</li> <li>■ CGA 50267</li> <li>■ CGA 37735</li> <li>■ NOA 413173</li> </ul>
Dimethenamid-P	Herbizid	Mais, Rüben, Gemüse, Zierpflanzen	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ M27</li> </ul>
<b>Tolyfluamid</b>	Fungizid	Reben, Obst, Hopfen	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ N,N-Dimethylsulfamid (DMS)</li> </ul>
<b>Dichlobenil</b>	Herbizid	Reben, Obst, Zierpflanzen	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 2,6-Dichlorbenzamid*</li> </ul>

\* wurde im Rahmen der PSM-Untersuchungen (siehe Tabelle 2.5-4) gemessen

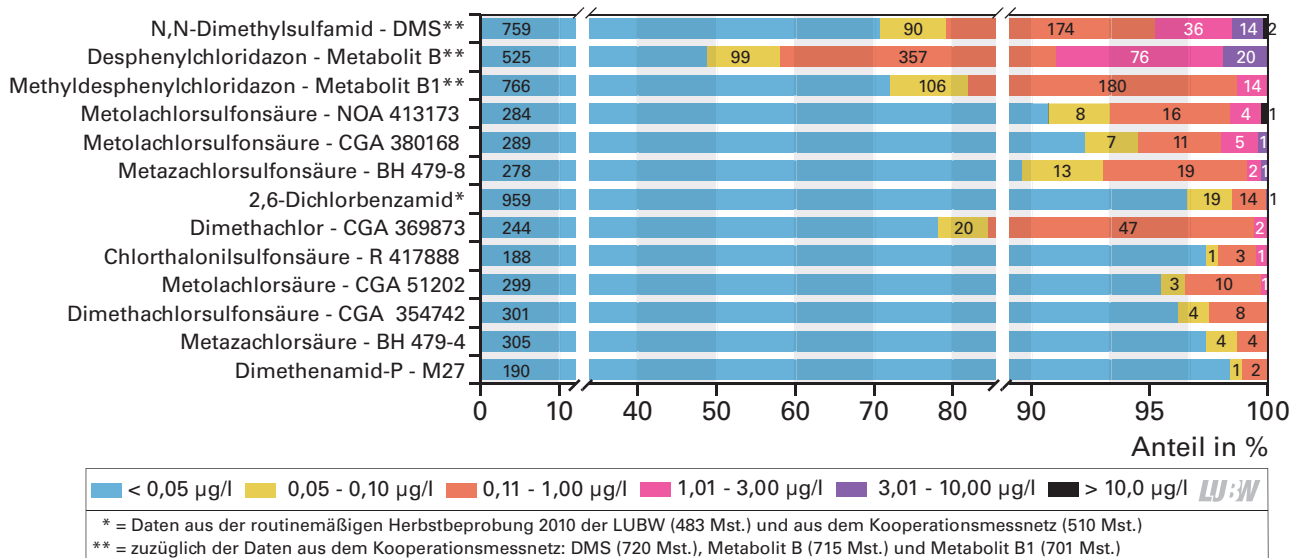


Abbildung 2.5-5 Konzentrationsverteilung der Positivbefunde PSM-Metaboliten, jeweils 193 oder 313 Messstellen bei der LUBW-Herbstbeprobung 2010 sowie weiterer Daten

CGA 50267 von Metolachlor  
CGA 37735 von Metolachlor

Weitere zwei nrM traten mit Positivbefunden, jedoch unterhalb von 0,1 µg/l, auf:

BH 479-12 von Metazachlor (an 3 Mst.)  
CGA 368208 von Metolachlor (an 1 Mst.)

Die Messwertverteilung der anderen 13 nrM ist in Abbildung 2.5-5 zusammengestellt. Zur einheitlichen und vereinfachten Darstellung wurde als niedrigste Konzentrationsklasse der Bereich unterhalb von 0,05 µg/l gewählt, ausgerichtet an der höchsten vorkommenden Bestimmungsgrenze aller Substanzen.

Die Abstufung der Belastung ist ähnlich den Ergebnissen der bisherigen Beprobungen der letzten Jahre. Es lassen sich drei Gruppen von nrM identifizieren:

- Die mit Abstand höchste Belastung stammte von den Metaboliten Desphenylchloridazon und Methyl-desphenylchloridazon des Wirkstoffs Chloridazon und von DMS.
- Eine mittlere Belastung wurde von den Sulfonsäure-Metaboliten von Metolachlor, Metazachlor und Dime-thachlor verursacht: NOA 413173, CGA 380168, CGA 369873 und BH 479-8.
- Bei den anderen sechs nrM lagen bis auf wenige Ausnahmen alle Befunde unter 1 µg/l.

### 2.5.7.2 Bewertung der nichtrelevanten Metaboliten

Bei den untersuchten Metaboliten handelt es sich ausnahmslos um Substanzen, die im Sinne des Pflanzenschutzrechts als „nichtrelevante Metaboliten“ eingestuft sind, d.h. sie haben keine pestizide Wirkung mehr und sind nicht bedenklich hinsichtlich ihrer Human- und Ökotoxizität. Inzwischen gibt es eine Übereinkunft zwischen dem Bund und den Ländern, dass nach Pflanzenschutzrecht als nicht-relevant eingestufte Metaboliten auch trinkwasserschutzrechtlich als nichtrelevant einzustufen sind und umgekehrt. Nichtrelevant bedeutet jedoch nicht, dass diese Stoffe für das Grundwasser ohne Bedeutung sind. Es handelt sich dabei um grundwasserfremde Stoffe, deren Eintrag ins Grundwasser aus Gründen eines nachhaltigen Ressourcenschutzes so weit wie möglich zu vermeiden ist.

Im Februar 2009 veröffentlichte das Umweltbundesamt (UBA) zusammen mit dem Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) erstmals die Liste „Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) für nicht relevante Metaboliten (nrM) von Wirkstoffen aus Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmitteln“<sup>5</sup>. Diese GOW gelten als Empfehlung für das Trinkwasser. Die Liste wird ständig aktualisiert. Grundlage war die Veröffentlichung des UBA vom 04.04.2008 „Trinkwasserhygienische Empfehlung stoffrechtlich „nicht relevanter“ Metaboliten von Wirkstoffen aus Pflanzenschutz-

<sup>5</sup> [http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/trinkwassertoxikologie/tabelle\\_gow\\_nrm.pdf](http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/trinkwassertoxikologie/tabelle_gow_nrm.pdf)



Tabelle 2.5-9: Überschreitungen der Gesundheitlichen Orientierungswerte (GOW) Beprobung Herbst 2010 der LUBW sowie der Daten des Kooperationsmessnetzes (Bewertungsstand der GOW: 18.02.2011 unter [www.umweltdaten.de/wasser/themen/trinkwasserto-xikologie/tabelle\\_gow\\_nrm.pdf](http://www.umweltdaten.de/wasser/themen/trinkwasserto-xikologie/tabelle_gow_nrm.pdf))

Metabolit	GOW in µg/l	Anzahl Mst.	Anzahl Mst. > GOW	% Mst. > GOW	Maximalwert in µg/l
DMS	1,0	1.075	52	4,8	16,02
Desphenylchloridazon (Metabolit B)	3,0	1.077	20	1,9	6,40
Metolachlor-Metabolit NOA 413173	1,0	313	5	1,6	13,00
Dimethachlormetabolit CGA 369873	1,0	313	2	0,6	2,00
Metolachlor-Sulfonsäure CGA 380168	3,0	313	1	0,3	4,20
Metazachlor-Sulfonsäure BH 479-8	3,0	313	1	0,3	3,80
2,6-Dichlorbenzamid	3,0	993	1	0,1	3,90
Methyl-desphenylchloridazon (Metabolit B1)	3,0	1.066	0	0,0	2,50
Chlorthalonil-Sulfonsäure R 417888	3,0	193	0	0,0	1,73
Metazachlorsäure BH 479-4	1,0	313	0	0,0	0,74
Dimethachlorsäure CGA 50266	3,0	193	0	0,0	-
Dimethachlorsulfonsäure CGA 354742	3,0	313	0	0,0	0,38
Dimethachlormetabolit CGA 373464	1,0	193	0	0,0	-
Dimethachlormetabolit SYN 530561	1,0	193	0	0,0	-
Metazachlor-Metabolit BH 479-12	1,0	313	0	0,0	0,04
Metolachlorsäure CGA 51202	3,0	310	0	0,0	0,45
Metolachlor-Metabolit CGA 368208	1,0	193	0	0,0	0,06
Metolachlor-Metabolit CGA 357704	1,0	193	0	0,0	-
Metolachlor-Metabolit CGA 50720	1,0	193	0	0,0	-
Metolachlor-Metabolit CGA 50267	1,0	193	0	0,0	-
Metolachlor-Metabolit CGA 37735	n.b.	193	0	0,0	-
Dimethenamid-Metabolit M27	1,0	193	0	0,0	0,54

LUBW

mitteln im Trinkwasser“. Darin wird bei Vorliegen aussagekräftiger toxikologischer Studien für „nicht relevante Metaboliten“ ein trinkwasserhygienisch bis auf weiteres (vorerst dauerhaft) hinnehmbarer gesundheitlicher Orientierungswert von 3,0 µg/l genannt, bei schlechterer Datenlage ein GOW von 1,0 µg/l. Damit wird dem Vorsorgeprinzip Rechnung getragen. Darüber hinaus legte das UBA noch einen trinkwasserhygienisch vorübergehend hinnehmbaren Vorsorge-Maßnahmenwert von 10 µg/l fest.

Tabelle 2.5-9 zeigt den Vergleich der im Jahr 2010 gemessenen Metaboliten mit den bisher veröffentlichten GOW (Bewertungsstand 18.02.2011). Die GOW werden nur hilfswise für die Bewertung herangezogen, denn bei den Proben handelt es sich um Grundwasser, nicht um Trinkwasser. Der Metabolit 2,6-Dichlorbenzamid, der im Rah-

men des Routineuntersuchungsprogramms 2010 gemessen wurde, ist ebenfalls bei dieser Betrachtung berücksichtigt. Am häufigsten überschritten (4,8 % der Messstellen) wird der GOW demnach von DMS, das auch den höchsten Maximalwert von 16,02 µg/l aufweist. Danach folgt ein starker Abfall der Überschreitungsquote auf 1,9 % bei Desphenylchloridazon und auf 1,6 % beim Sulfonsäuremetaboliten NOA 413173 von Metolachlor. GOW-Überschreitungen der Sulfonsäuren der Dimethachlor-, Metolachlor- und Metazachlor-Metaboliten CGA 369873, CGA 380168, BH 479-8 sowie von 2,6-Dichlorbenzamid treten nur vereinzelt auf.

DMS und Desphenylchloridazon bleiben weiterhin Spitzenreiter der Belastung. Bei 15 der 22 betrachteten nichtrelevanten Metaboliten wurden die GOW bei weitem nicht

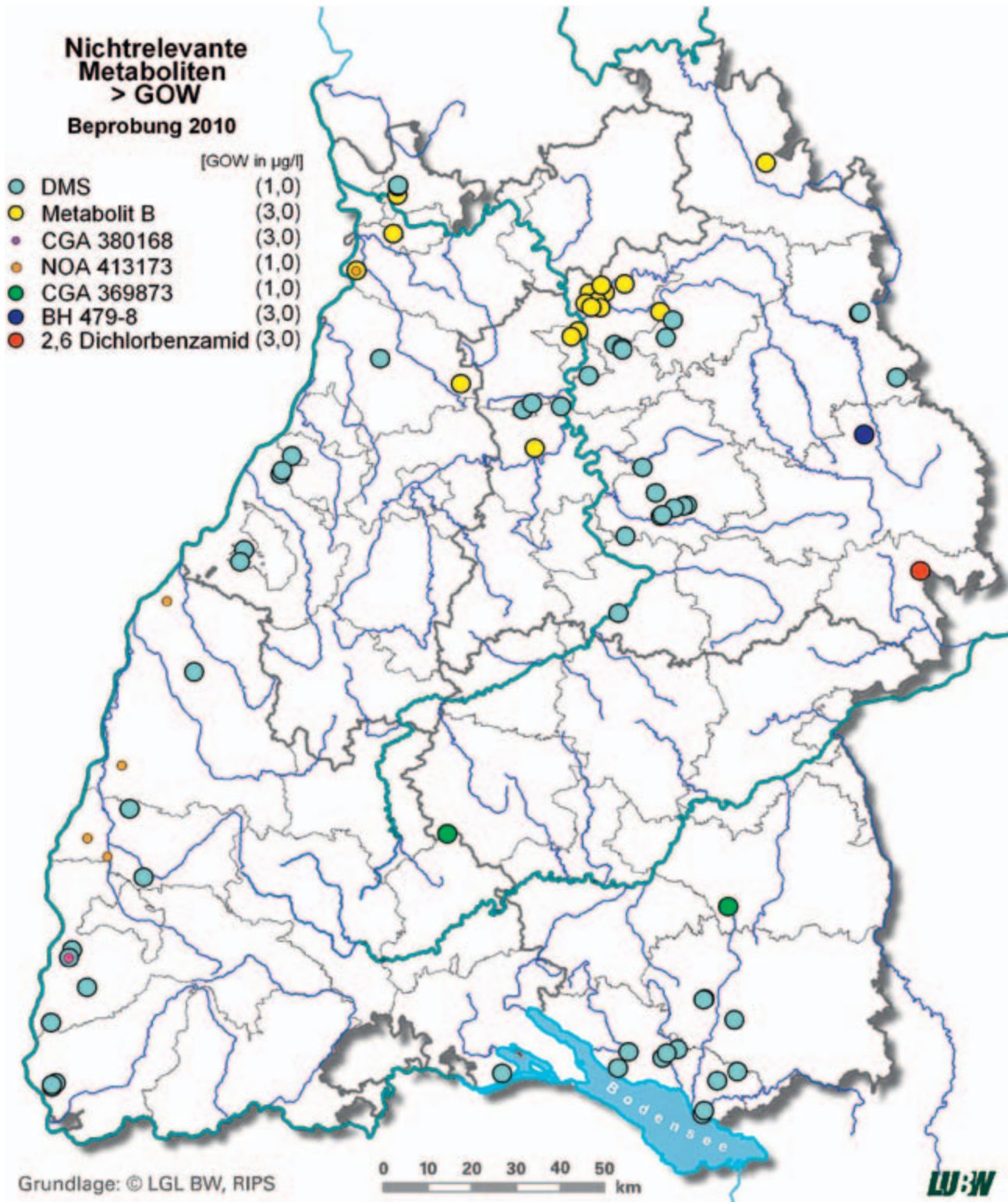


Abbildung 2.5-6: Konzentrationsverteilung der nichtrelevanten Metaboliten mit Überschreitungen des Gesundheitlichen Orientierungswertes (GOW), Ergebnisse 2010 der LUBW-Untersuchungen und im Kooperationsmessnetz Wasserversorgung

erreicht, d. h. die Maximalwerte lagen deutlich unter den GOW. Dennoch ist auch bei diesen Substanzen aus dem Vorsorgeprinzip heraus eine weitere Verringerung der Konzentrationen im Grundwasser anzustreben.

Die regionale Verteilung der GOW-Überschreitungen zeigt Abbildung 2.5-6. Die auffälligen DMS-Werte sind in der

Vorbergzone der Oberrheinebene, dem mittleren Neckarraum und im Bodenseegebiet zu finden, überall dort, wo Weinbau und Obstbau in größerem Umfang betrieben werden. Erhöhte Befunde an Desphenylchloridazon (Metabolit B) sind insbesondere im Raum Heilbronn konzentriert, wo das Zentrum des baden-württembergischen Rübenanbaus liegt. Weitere einzelne GOW-Überschreitungen

sind bei den Metolachlor-Metaboliten NOA 413173 und CGA 380168 in bekannten Maisanbaugebieten zu beobachten. Ebenso vereinzelt treten GOW-Überschreitungen des Dimethachlor-Metaboliten CGA 369873 bzw. des Metazachlor-Metaboliten BH 479-8 in Rapsanbaugebieten auf.

### 2.5.7.3 Tendenzen 2008 bis 2010

Die ersten Untersuchungen auf die Metaboliten fanden Ende 2006 und im Sommer 2007 in geringerem Umfang an risikobasiert ausgewählten Messstellen in den jeweiligen Kulturen statt. In den Jahren 2008 bis 2010 stieg dann die Zahl der untersuchten Messstellen, u.a. auch weil in größerem Umfang Messstellen aus dem Kooperationsmessnetz Wasserversorgung hinzukamen. Diese Messungen fanden dann mehr in der Fläche statt und nicht mehr jeweils zielgerichtet in den betreffenden Kulturen. Bei der nachfolgenden Tendenzbetrachtung wurden die Messstellen wieder risikobasiert zugeordnet, d.h. im Falle von Metabolit B nur Messstellen in Rübenanbaugebieten und bei DMS nur Messstellen im Einflussbereich von Reben, Obstbau und Hopfen betrachtet. Für eine erste Einschätzung der Tendenz hinsichtlich der Belastung mit Metabolit B und DMS werden die konsistenten Messstellen 2008 bis 2010 herangezogen, als Maß für die Belastung die Überschreitungshäufigkeiten der Mindestbestimmungsgrenzen (MBG) und des GOW.

Bei beiden nrM hat man mit über 80 % ähnlich viele und hohe Anteile an Positivbefunden, die Überschreitungsquo-

te des GOW ist bei DMS aufgrund des niedrigeren Werts wesentlich höher. Bei Metabolit B ist bezogen auf die Positivbefunde ein Rückgang der Belastung zu beobachten, der bei Betrachtung der GOW-Überschreitungen noch deutlicher wird. Im Falle von DMS bleiben die Positivbefunde zunächst konstant und nehmen erst von 2009 auf 2010 ab, hinsichtlich der GOW-Überschreitungen ist im Jahr 2009 ein Maximum zu beobachten.

Die Zeitreihe ist relativ kurz, belastbare Aussagen wird man erst machen können, wenn eine längere Beobachtungsreihe vorliegt (Abbildungen 2.5-7 und 2.5-8).

### 2.5.7.4 Weiteres Vorgehen

Die vorhandenen Belastungen insbesondere durch DMS und den Metaboliten von Chloridazon werden in den nächsten Jahren weiter verfolgt. Die Zulassung für Tolyfluanid-haltige Mittel war spätestens zum 31.12.2008 widerrufen, und somit war die Eintragsquelle gestoppt. Bei Chloridazon wurde als Maßnahme zur Verringerung der Einträge bereits im Frühjahr 2007 eine freiwillige Vereinbarung mit der Herstellern abgeschlossen. In beiden Fällen wird aber der Rückgang der Konzentrationen wegen der teilweise langen Fließzeiten im Untergrund möglicherweise erst in einigen Jahren festzustellen sein. Zu den Wirkstoffen Dimethachlor, Metazachlor und Metolachlor finden neben weiteren Messungen auch Fundaufklärungen und Gespräche mit den Herstellern mit dem Ziel statt, auf lokaler

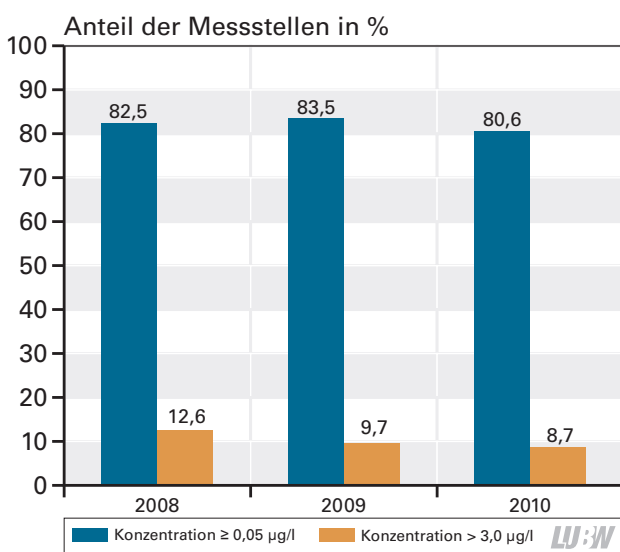


Abbildung 2.5-7: Tendenzen der Belastung mit Metabolit B von 2008-2010; 103 konsistente Messstellen in Rübenanbaugebieten; Überschreitung der MBG von  $0,05 \mu\text{g/l}$  und des GOW von  $3,0 \mu\text{g/l}$

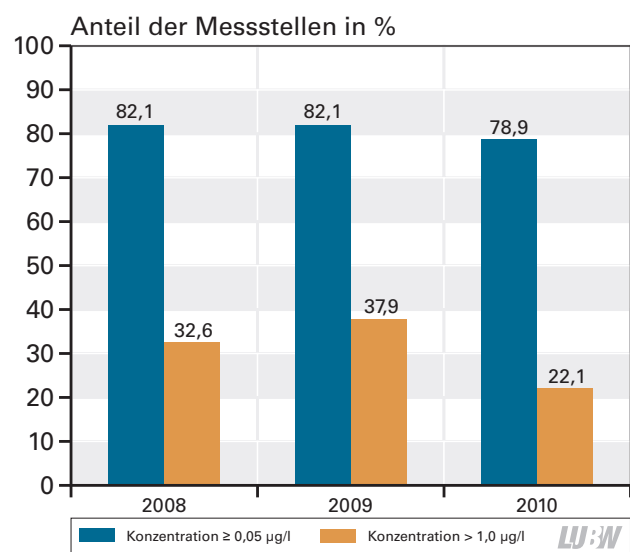


Abbildung 2.5-8: Tendenzen der Belastung mit DMS von 2008-2010; 95 konsistente Messstellen in Gebieten mit Obst-/Weinbau; Überschreitung der MBG von  $0,05 \mu\text{g/l}$  und des GOW von  $1,0 \mu\text{g/l}$

Ebene entsprechende Maßnahmen zur Verringerung der Eintragungsmengen zu ergreifen.

### 2.5.8 Bewertung der Gesamtsituation der Pflanzenschutzmittel

Seit 1995 wurde in dem von der LUBW betriebenen Grundwassermessnetz bei den Routinebeprobungen im Herbst auf insgesamt 79 PSM-Wirkstoffe und Metaboliten einmalig oder mehrfach untersucht (Tabelle 2.5-2). Darüber hinaus stehen in der Datenbank für diesen Zeitraum PSM-Messwerte von weiteren Wirkstoffen und Metaboliten zur Verfügung, die von den WVU im Rahmen der Kooperation zur Verfügung gestellt wurden.

Um einen Überblick über die Belastung mit Pflanzenschutzmitteln und deren Metaboliten zu erhalten, wurden die Daten der letzten 10 Jahre von 2001 bis 2010 ausgewertet. Die Zahl der untersuchten Messstellen schwankte dabei erheblich zwischen 1 und 4.464. Am seltensten gemessen wurden beispielsweise Chlormephos, Dinosebacetat, Fluazinam, Napropamid und Pirimicarb, am häufigsten Desethylatrazin. Damit die Liste nicht zu umfangreich wird, wurden nur Stoffe berücksichtigt, die in diesem Zeitraum an mehr als 100 Messstellen untersucht wurden. Diese Einschränkung betrifft 48 Stoffe, wobei sämtliche Befunde unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen. Bei Vorliegen mehrerer Messwerte an einer Messstelle wurde der Medianwert berechnet. Damit kamen zusammen mit den Untersuchungen des Kooperationsmessnetzes Wasserversorgung insgesamt 92 Wirkstoffe und 5 Metaboliten in die Auswertung, 55 Wirkstoffe, d.h. rund 60 %, sind inzwischen verboten bzw. nicht mehr zugelassen, 37 Wirkstoffe haben derzeit eine Zulassung. Die Wirkstoffe und ihre Metaboliten wurden je nach Häufigkeit der Nachweise bzw. Überschreitungen des Werts von 0,1 µg/l klassifiziert (Tabelle 2.5-10). Für die Wirkstoffe und die relevanten Metaboliten handelt es sich hierbei um Überschreitungen des Schwellenwertes der Grundwasserverordnung. Die nicht relevanten Metaboliten wurden inzwischen teilweise bewertet, sind jedoch nicht Gegenstand dieser Überblicksdarstellung. Der Metabolit 2,6-Dichlorbenzamid wurde in der Tabelle nicht mehr berücksichtigt, da er inzwischen als „nicht relevanter“ Metabolit eingestuft wurde.

Die Ergebnisse zur Gesamtsituation zeigen:

- 43 Substanzen wurden an keiner einzigen Messstelle gefunden, darunter 12 zugelassene, 30 nicht mehr zugelassene Wirkstoffe und 1 Metabolit.
- Positive Befunde in Konzentrationen unter dem Wert 0,1 µg/l lagen von 28 Stoffen vor (12 zugelassene und 15 nicht mehr zugelassene Wirkstoffe sowie 1 Metabolit).
- Überschreitungen des Werts 0,1 µg/l an bis zu 1 % der Messstellen werden durch 25 Stoffe verursacht (14 zugelassene und 9 nicht mehr zugelassene Wirkstoffe sowie 2 Metaboliten).
- Die meisten Überschreitungen des Werts 0,1 µg/l werden immer noch durch den Metaboliten Desethylatrazin an 112 von 4.464 Messstellen, d.h. an 2,5 % der Messstellen hervorgerufen.

Wie schon in den letzten Jahren, treten bei dieser Auswertung für den Zehnjahreszeitraum 2001 bis 2010 erfreulicherweise keine Wirkstoffe oder relevante Metaboliten mehr in der Klasse „Positivbefunde an über 3 % der Messstellen mit Konzentrationen über 0,1 µg/l“ auf. Ansonsten haben sich in der Tabelle gegenüber der Auswertung 2009 nur geringfügige Verschiebungen ergeben.

Die regionale Verteilung der Messstellen mit den Hauptbelastungsstoffen Desethylatrazin, Atrazin, Bentazon, Bromacil und Hexazinon zeigt Abbildung 2.5-9. Datengrundlage sind die Überschreitungen des Wertes von 0,1 µg/l in den letzten fünf Jahren an Messstellen des Landesmessnetzes und des Kooperationsmessnetzes Wasserversorgung.

Desethylatrazin stellt noch immer die Hauptbelastung dar, obwohl der Ausgangsstoff Atrazin bereits seit 1991 in der Bundesrepublik verboten ist. In Baden-Württemberg war die Anwendung in Wasserschutzgebieten schon ab 1988 nicht mehr erlaubt. Die Nachweishäufigkeit ist in den letzten Jahren deutlich rückläufig. Atrazin wurde vor seinem Verbot hauptsächlich als Maisherbizid verwendet, aber auch auf Nichtkulturland und auf Bahngleisen eingesetzt. Aufgrund seiner Persistenz ist der Wirkstoff immer noch häufig nachzuweisen, jedoch mit deutlich rückläufiger Tendenz.

Bromacil und Hexazinon wurden in der Vergangenheit als Totalherbizide insbesondere auf Nichtkulturland eingesetzt. Beide Wirkstoffe sind seit Anfang der 1990er Jahre

Tabelle 2.5-10: Belastung der Messstellen mit PSM-Wirkstoffen und ihren Metaboliten in den letzten zehn Jahren. Es sind nur Wirkstoffe und Metaboliten aufgeführt, die im Zeitraum 2001-2010 an mindestens 100 Messstellen untersucht wurden. Bei Vorliegen mehrerer Messwerte an einer Messstelle wurde der Medianwert berechnet

negative Befunde an allen Messstellen	positive Befunde			
	in Konzentrationen ≤ 0,1 µg/l	an bis zu 1 % der Messstellen mit Konzentrationen über 0,1 µg/l	an 1 bis 3 % der Messstellen mit Konzentrationen über 0,1 µg/l	an über 3 % er Messstellen mit Konzentrationen über 0,1 µg/l
2,4-DB	<b>2,4-D</b>	Atrazin	Desethylatrazin	
Aldicarb	Alachlor	<b>Bentazon</b>		
Aldrin	<b>Bifenox</b>	Bromacil		
Ametryn	<b>Chlorpyrifos</b>	<b>Chloridazon</b>		
Carbofuran	<b>Chlortoluron</b>	Cyanazin		
<b>Chlorthalonil</b>	Diazinon	Desethylterbuthylazin		
Desmetryn	<b>Dicamba</b>	Desisopropylatrazin		
Dichlobenil	Dieldrin	<b>Dichlorprop (2,4-DP)</b>		
<b>Diflufenican</b>	<b>Dimethenamid</b>	Dimefuron		
<b>Dimethachlor</b>	Disulfoton	Diuron		
<b>Dimethoat</b>	Fenitrothion	<b>Epoxiconazol</b>		
<b>Dimoxystrobin</b>	HCH, α -	<b>Ethofumesat</b>		
Endosulfan, α -	HCH, γ - (Lindan)	<b>Flusilasol</b>		
Endosulfan, β -	Heptachlor	<b>Glyphosat</b>		
Endrin	Isodrin	Hexachlorbenzol (HCB)		
<b>Flufenacet</b>	Linuron	Hexazinon		
Flufenoxuron	Malathion	<b>Isoproturon</b>		
<b>Flurtamone</b>	<b>MCPA</b>	<b>Mecoprop (MCP)</b>		
HCH, β -	<b>Metamitron</b>	<b>Metalaxyl</b>		
HCH, δ -	<b>Metazachlor</b>	<b>Metolachlor</b>		
Heptachlorepoxyd	Methabenzthiazuron	Propazin		
Heptachlorepoxyd, cis-	p,p'-DDT	<b>Propiconazol</b>		
Heptachlorepoxyd, trans-	p,p'-TDE	<b>Quinmerac</b>		
MCPB	<b>Pendimethalin</b>	Simazin		
Mercaptodimethur	Sebutylazin	<b>Terbuthylazin</b>		
Metobromuron	<b>Topramezone</b>			
Metoxuron	Trifluralin			
<b>Metribuzin</b>	<b>Tritosulfuron</b>			
o,p'-DDT				
p,p'-DDE				
Parathion-ethyl				
Parathion-methyl				
<b>Penconacol</b>				
Pentachlornitrobenzol				
<b>Pethoxamid</b>				
Prometryn				
Terbazil				
Terbutryn				
<b>Thiacloprid</b>				
Tolyfluanid				
Triallat				
<b>Trifloxystrobin</b>				
Vinclozolin				

Datengrundlage: Grundwasserdatenbank, Abfrage 04/2011, Landesmessstellen und Kooperationsmessstellen der WVU.

Fettdruck: Wirkstoff hat eine Zulassung (Stand: April 2011)

Normalschrift: Wirkstoff ist nicht mehr zugelassen

Kursivschrift: Metabolit (Abbauprodukt)

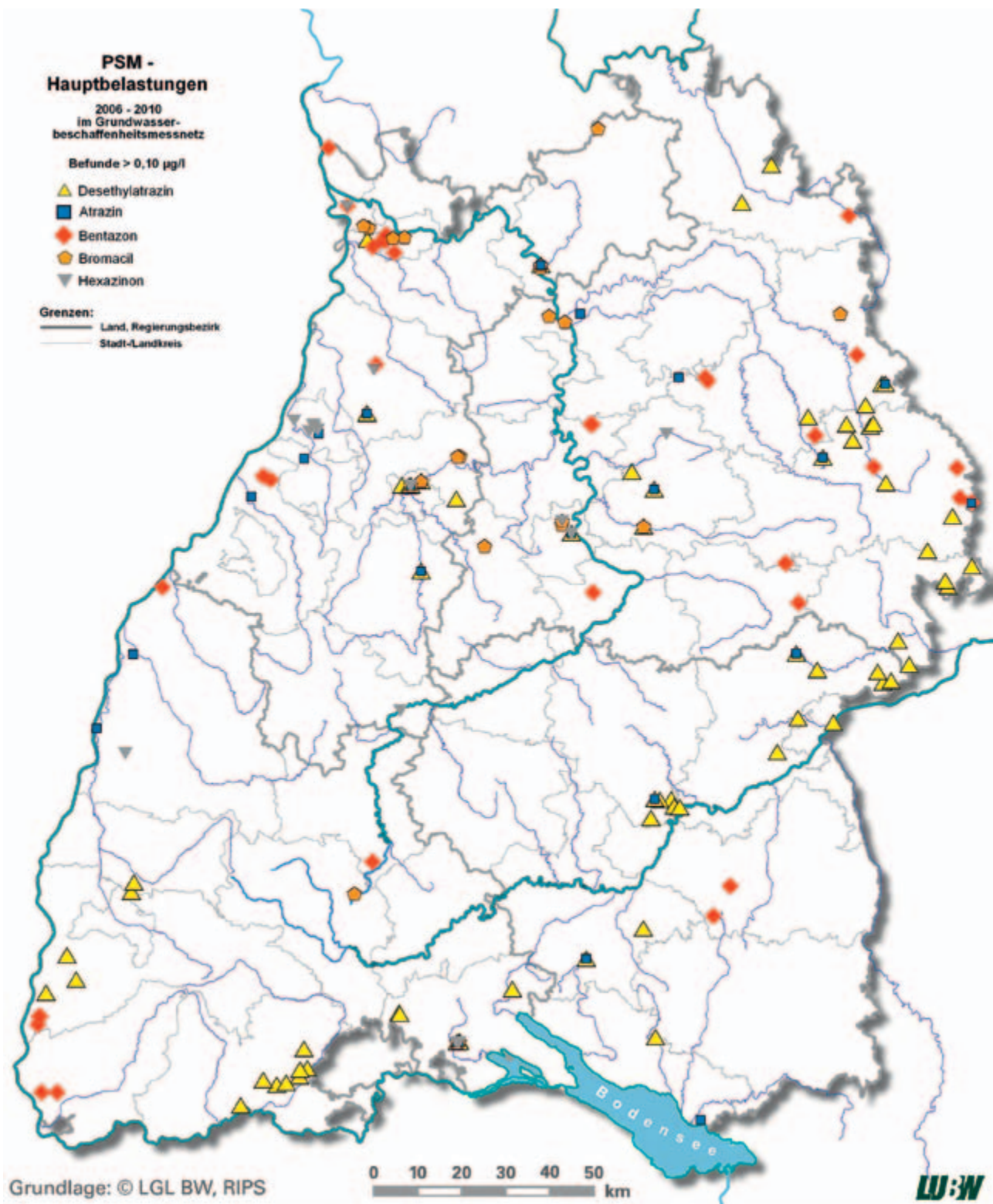


Abbildung 2.5-9: PSM-Hauptbelastungen: 1 Metabolit und 4 PSM-Wirkstoffe an 156 Messstellen mit Befunden über der Qualitätsnorm der Grundwasserrichtlinie von 0,1 µg/l. Datengrundlage: Landesmessstellen und Kooperationsmessstellen der Wasserversorgungsunternehmen; pro Messstelle jeweils der neuste Überschreitungswert aus dem Zeitraum 2006 bis 2010 (Datenabfrage 04/2011)

wegen ihrer Persistenz verboten. Betroffen ist in erster Linie das Umfeld von Gleisanlagen, die Belastung geht deutlich zurück.

Von den zugelassenen Wirkstoffen wird Bentazon am häufigsten gefunden, wenngleich auf einem deutlich nied-

rigeren Belastungsniveau als z.B. Atrazin oder Desethylatrazin. Die zahlreichen Positivbefunde in den letzten Jahren führten zu verschiedenen Anwendungsbeschränkungen. Aufgrund seiner hohen Mobilität im Untergrund wurde beispielsweise der Einsatz auf besonders durchlässigen Böden verboten.

Tabelle 2.5-11: Pflanzenschutzmittel-Sanierungsgebiete (Stand 01.01.2011)

Landkreis	WSG-Nummer	WSG-Bezeichnung	Wirkstoff	Gemeinde	Fläche in ha
Esslingen	116012	Rohrbachquelle	Bentazon	Neuhausen auf den Fildern	225,1
Ostalbkreis	136042	Egental- und Hornbergquellen	Bentazon	Schwäbisch Gmünd	133,3
Rastatt	216201	Stadt Gaggenau, WWK Bietigheim	Metalaxyl	Bietigheim	997,0
Rhein-Neckar-Kreis	226029	Stadt Eppelheim	Bentazon	Eppelheim	147,9
Breisgau-Hochschwarzwald	315106	ZV WW Weilertal TB 1-5	Bentazon	Auggen	876,4

**LU:W**

Das Monitoring auf Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und deren Metaboliten ist im Landesmessnetz seit mehr als 20 Jahren etabliert. Dabei konnten diejenigen Stoffe identifiziert werden, die für das Grundwasser und die Trinkwasserversorgung ein Problem darstellen können. Insbesondere die Triazine erwiesen sich als sehr schlecht im Untergrund abbaubar und damit langlebig. Nur durch ein Totalverbot Anfang der 1990er Jahre, d.h. durch Beseitigen der Eintragsquelle, konnte die Belastung mit diesen Stoffen und deren Metaboliten im Laufe der Jahre reduziert werden. Insgesamt gesehen ist die Belastung mit PSM in Baden-Württemberg in den letzten Jahren deutlich zurückgegangen, was jedoch in erster Linie auf den Rückgang der nicht mehr zugelassenen Wirkstoffe zurückzuführen ist. Dennoch stellen diese noch immer den Hauptanteil der Belastung. Bei den zugelassenen Wirkstoffen ist hauptsächlich Bentazon auffällig.

Jetzt ergriffene Maßnahmen zur Verringerung des PSM-Eintrags werden sich aufgrund der mittleren Verweilzeiten in Boden und Grundwasser sicherlich erst in einigen Jahren auswirken.

### 2.5.9 Pflanzenschutzmittelanwendung in Wasserschutzgebieten

In der Schutzgebiets- und Ausgleichsverordnung (SchALVO) vom 20.02.2001 sind neben Nitrat die Pflanzenschutzmittel genannt, um das Grundwasser vor Beeinträchtigungen durch Stoffeinträge aus der Landwirtschaft zu schützen. So ist in Wasserschutzgebieten die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln, die Terbutylazin oder Tolyfluanid enthalten, verboten. Weiterhin können Wasserschutzgebiete als PSM-Sanierungsgebiete ausgewiesen werden, wenn das zu Zwecken der öffentlichen Wasserversorgung aus diesen Gebieten gewonnene Rohwasser eine Konzentration an Pflanzenschutzmittelwirkstoffen oder an

deren Abbauprodukten von 0,1 µg/l überschreitet. Die Anwendung dieser Mittel, die den betreffenden Wirkstoff enthalten oder aus deren Wirkstoffen Abbauprodukte entstehen, die den Schwellenwert überschreiten, ist verboten. Die Pflanzenschutzmittel-Sanierungsgebiete werden jedes Jahr aufgrund der Analysenergebnisse neu eingestuft und in der sogenannten Deklaratorischen Liste als Anlage 7 der SchALVO veröffentlicht. Derzeit sind die mit Stand Januar 2011 in Tabelle 2.5-11 zusammengestellten fünf Wasserschutzgebiete als Sanierungsgebiete ausgewiesen. In vier Fällen ist Bentazon der Wirkstoff, der diese Einstufung verursachte und in einem Fall Metalaxyl.

## 2.6 Komplexbildner

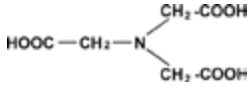
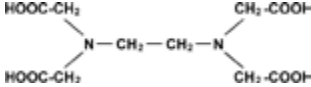
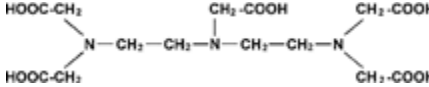
### 2.6.1 Stoffeigenschaften, Verwendung, Eintragspfade<sup>7</sup>

NTA (Nitritotriessigsäure), EDTA (Ethyldiamintetraessigsäure) und DTPA (Diethylentriaminpentaessigsäure) sind die bedeutendsten Vertreter der organischen Komplexbildner aus der Stoffklasse der Aminopolycarbonsäuren. Sie bilden mit mehrwertigen Metall-Ionen sogenannte „Chelatkomplexe“, die sehr stabil und gut wasserlöslich sind. EDTA, DTPA und NTA kommen in der Natur nicht vor, sie werden ausschließlich synthetisch hergestellt. Die Stabilität der Komplexe nimmt in der Reihenfolge NTA – EDTA – DTPA zu (Tabelle 2.6-1).

Aufgrund ihrer Eigenschaften werden Komplexbildner in zahlreichen Branchen und Produkten verwendet. Weltweit werden jährlich schätzungsweise mehr als 200.000 Tonnen eingesetzt. In Deutschland sind NTA,

<sup>7</sup> weitgehend entnommen dem Bericht „Aminopolycarbonsäuren in der aquatischen Umwelt“ – Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser –Band 20, 2003

Tabelle 2.6-1: Kurzinformationen zu den Komplexbildnern

<b>NTA</b> Nitrilotriessigsäure	<b>EDTA</b> Ethylendiamintetraessigsäure	<b>DTPA</b> Diethylentriaminpentaessigsäure
		
<b>Verwendung:</b> Wasch- und Reinigungsmittel, Galvanik, Papierindustrie, Textil- und Lederindustrie, Wasserbehandlung (Wasserenthärtung)	<b>Verwendung:</b> Metallverarbeitung, Galvanik, Wasch- und Reinigungsmittel, Fotochemikalien, Textil- und Lederindustrie, Kosmetika, Pharmazie, Medizin, Labordiagnostik, Lebensmittelverarbeitung, Pflanzenwachstum fördernde und schützende Präparate, Papierherstellung.	<b>Verwendung:</b> Papierindustrie, Wasch- und Reinigungsmittel, Fotochemikalien, Medizin, Labordiagnostik
Koordinationszahl: 4	Koordinationszahl: 6	Koordinationszahl: 8
<b>Löslichkeit bei 20°C</b> freie Säure: ca. 1,3 g/l Na-Salz: ca. 660 g/l	<b>Löslichkeit bei 20°C</b> freie Säure: ca. 0,5 g/l Na-Salz: ca. 1.000 g/l	<b>Löslichkeit bei 20°C</b> freie Säure: 4,8 g/l Na-Salz: in jedem Verhältnis
<b>WGK: 2</b>	<b>WGK: 2</b>	<b>WGK: 2</b>

LUBW

EDTA und DTPA häufig Bestandteil von Wasch- und Reinigungsmitteln für den industriellen Bereich, nicht jedoch von Haushaltswaschmitteln. Dabei „maskieren“ sie die Härtebildner Calcium und Magnesium und sorgen auch durch verschiedene Reaktionen dafür, dass die Schmutzablösung und damit der Reinigungsvorgang effizienter werden. In der Metallverarbeitung dienen Komplexbildner als Zusatz bei der galvanischen Oberflächenveredelung oder auch als Zusatz in Reinigungs- und Entfettungsmitteln. Bei Bleichprozessen in der Textil- und Papierindustrie, aber auch beim Waschvorgang werden die störenden Eisen-, Mangan- und Kupferionen entfernt und so die katalytische Zersetzung der Bleichmittel verhindert. Dabei wird insbesondere in der Papierindustrie DTPA zur Erzielung hoher Weißgrade eingesetzt. Im Lebensmittelbereich ist EDTA als Zusatzstoff E385 seit 1983 für bestimmte Konserven und Halfettmargarinen zur Erhöhung der Haltbarkeit und als Farbstabilisator zugelassen. Auch hier beruht die Wirkungsweise auf dem Abfangen von Metallionen, die ansonsten enzymatische Prozesse beschleunigen würden. Aus dem gleichen Grund wird EDTA auch kosmetischen Erzeugnissen und auch Arzneimitteln zugesetzt. Im landwirtschaftlichen Bereich sorgen EDTA und DTPA dafür, dass die Abgabe von Mikronährstoffen an die Pflanzen nicht auf einmal, sondern verzögert über einen längeren Zeitraum erfolgt. In der Analytik wird EDTA als „Titri-

plex“ zur quantitativen Bestimmung von Metallionen verwendet.

Die Humantoxizität von EDTA ist gering. Bei Aufnahme über den Magen-Darm-Trakt wird EDTA nach einigen Tagen fast vollständig und unverändert wieder ausgeschieden. EDTA, NTA und DTPA sind in Wassergefährdungsklasse 2 („wassergefährdend“) eingestuft. In der Trinkwasserverordnung sind keine Grenzwerte vorgesehen, auch gibt es keinen LAWA-Geringfügigkeitsschwellenwert. Im Grundwasserüberwachungsprogramm wurden zur Beurteilung rechtlich nicht bindende Warnwerte von jeweils 1,0 µg/l festgelegt. Im Bereich der Oberflächengewässer wurde für die Komplexbildner 2008 im Donau-, Maas- und Rhein-Memorandum ein Zielwert von 5 µg/l je Einzelstoff festgelegt<sup>8</sup>.

Seit vielen Jahren laufen Bestrebungen, EDTA durch weniger umweltrelevante Stoffe zu ersetzen. Es gibt inzwischen zahlreiche Alternativprodukte in Reinigungsmitteln und in der Textilindustrie ist NTA der bedeutendste Ersatzstoff für EDTA. Eine Substitution ist aber nicht in allen Bereichen möglich. Im Jahre 1991 wurde zwischen der Industrie und den Wasserbehörden eine freiwillige Vereinbarung

<sup>8</sup> [www.rheinenergie.de/lang/de/umwtechnik/gewaesserschutz/dmr\\_memorandum\\_2008.pdf](http://www.rheinenergie.de/lang/de/umwtechnik/gewaesserschutz/dmr_memorandum_2008.pdf)



abgeschlossen, die EDTA-Frachten in den Fließgewässern bis 1998 zu halbieren. Dieses Ziel wurde bis 1998 noch nicht erreicht, bis zu diesem Zeitpunkt war eine Verminderung um rund 30 - 40 % festzustellen. Auch die Verlängerung der Vereinbarung bis 2001 brachte noch nicht das gewünschte Resultat.

Das Gefährdungspotential von EDTA wurde im Wesentlichen darin gesehen, dass es in Sedimenten fixierte Schwermetalle remobilisieren kann. Allerdings haben zahlreiche Untersuchungen gezeigt, dass diese Prozesse bei den in der Realität auftretenden Konzentrationen und Reaktionsbedingungen in wesentlich geringerem Umfang stattfinden als ursprünglich angenommen. In Chelatkomplexen gebundene Metallionen sind außerdem gegenüber Wasserorganismen wesentlich weniger toxisch als die freien Metallionen selbst.

Komplexbildner gelangen entsprechend ihren Anwendungsbereichen in erster Linie über den Abwasserpfad in die aquatische Umwelt. Die EDTA- und DTPA-Emissionen stammen hauptsächlich aus Abwässern von Industrie- und Gewerbebetrieben, nur untergeordnet aus häuslichen Abwässern. Auf dem Weg zur Kläranlage können diese Stoffe beispielsweise durch Versickerung aus undichter Kanalisation ins Grundwasser gelangen. In einer gut funktionierenden und nitrifizierenden Kläranlage wird NTA zu über 90 % eliminiert. EDTA und DTPA hingegen werden so gut wie gar nicht biologisch abgebaut und auch nicht am Klärschlamm adsorbiert, so dass beide Substanzen über das gereinigte Abwasser praktisch vollständig in die Vorfluter abgegeben werden. Von dort aus können sie wieder über die Uferfiltration ins Grundwasser eindringen. Dabei findet keine Elimination statt, daher werden diese Stoffe auch als wasserwerksgängig bezeichnet. Eine Zerstörung ist praktisch nur durch die Ozonierung im Rahmen einer Wasseraufbereitung möglich.

### 2.6.2 Probennahme und Analytik

Die Komplexbildner treten im Grundwasser im Konzentrationsbereich von  $\mu\text{g/l}$  auf. Aufgrund ihrer Stoffeigenschaften sind bei der Probennahme die gleichen Maßstäbe anzulegen wie bei der Probennahme anderer Spurenstoffe. Die Bestimmung erfolgt meist mit Gaschromatografie / Massenspektrometrie (GC/MS) oder mit der Hochdruckflüssigkeitschromatografie. Als Maßnahme zur Analytischen Qualitätssicherung wurden im Zeitraum von 2008-

2010 an etwa 75 Messstellen zwischen drei und sechs Parallelbestimmungen mit anonymisierten Proben in verschiedenen Laboratorien durchgeführt.

### 2.6.3 Ergebnisse früherer Beprobungen 1998 und 2004

Komplexbildner wurden erstmals 1998 an allen von der LUBW betriebenen Landesmessstellen untersucht, um die flächenhafte landesweite Belastungssituation darzustellen und zu beschreiben. Damals war der Warnwert des Grundwasserüberwachungsprogrammes von  $1,0 \mu\text{g/l}$  im Falle von EDTA an 22,6 % und im Falle von NTA an 3 % der Messstellen überschritten. Hohe Belastungen betrafen hauptsächlich Messstellen im Einflussbereich von Industrie und Siedlung (Tabelle 2.6-2).

Im Jahr 2004 wurde die zweite flächenhafte Bestandsaufnahme durchgeführt. Die Belastung hatte abgenommen: Bei EDTA wurden an 13,6 % und bei NTA an 1,4 % der Messstellen Überschreitungen des Warnwertes festgestellt.

### 2.6.4 Ergebnisse der Beprobungen 2008-2010

Bei der letzten Messkampagne wurde die Gesamtbeprobung auf drei Jahre verteilt, d.h. zwischen 2008 und 2010 wurde in jedem Jahr jeweils etwa ein Drittel der Messstellen des von den LUBW betriebenen Messnetzes untersucht. Für die Auswertungen wurden die von der LUBW geforderten Mindestbestimmungsgrenzen (MBG) von  $0,5 \mu\text{g/l}$  für EDTA / NTA und  $1,0 \mu\text{g/l}$  für DTPA zugrunde gelegt. Positive Befunde unterhalb der MBG, d. h. in sehr niedrigen Konzentrationen, wurden immer der untersten Konzentrationsklasse zugeordnet. Falls von einer Messstelle mehrere Messwerte aus diesem Zeitraum vorlagen, wurden die neuesten Messungen für die Auswertungen herangezogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.6-3 zusammengefasst. Wegen der unterschiedlichen Mindestbestimmungsgrenzen ist die Tabelle zweigeteilt.

Tabelle 2.6-2: Gesamtzahl der auf Komplexbildner untersuchten Messstellen im Grundwassermessnetz 1994-2010

Substanz	1998	2004	2008	2009	2010
EDTA	2131	2140	682	701	728
NTA	2131	2139	660	641	661
DTPA	83	2149	685	720	751

Abfrage der Grundwasserdatenbank April 2011



Tabelle 2.6-3: Ergebnisse der Untersuchungen auf Komplexbildner 2008-2010, Anzahl der Messstellen in den verschiedenen Konzentrationsklassen

Wirkstoff	Anzahl Mst.	< 0,5 µg/l	≥ 0,5 bis 1 µg/l	> 1 bis 5 µg/l	> 5 µg/l	Max. in µg/l	Positiv-Befunde > 0,5 µg/l in %	Positiv-Befunde > 1,0 µg/l in %
<b>EDTA</b>	2.063	1.662	188	175	38	180,0	19,4	10,3
<b>NTA</b>	1.918	1.865	32	17	4	8,5	2,8	1,1

Wirkstoff	Anzahl Mst.		< 1 µg/l	≥ 1 bis 5 µg/l	> 5 µg/l	Max. in µg/l		Positiv-Befunde > 1,0 µg/l in %
<b>DTPA</b>	2108	-	2106	2	0	2,0		0,09

LUBW

Positive EDTA-Befunde  $\geq 0,5 \mu\text{g/l}$  lagen an 401 Messstellen (19,4 %) der 2.063 untersuchten Messstellen vor, an 213 Messstellen (10,3%) war der Warnwert von  $1 \mu\text{g/l}$  überschritten. An 38 Messstellen waren die Konzentrationen über  $5,0 \mu\text{g/l}$ , davon lag in mehr als der Hälfte der Fälle ein deutlicher Abwassereinfluss mit Borwerten über  $0,05 \text{ mg/l}$  vor. Der Spitzenwert betrug  $180 \mu\text{g/l}$  in einem Industriebetrieb.

Das Konzentrationsniveau von NTA lag mit 2,8 % Positivbefunden über  $0,5 \mu\text{g/l}$  um den Faktor sieben niedriger. Es traten 1,1 % Überschreitungen des Warnwertes von  $1 \mu\text{g/l}$  auf, der gemessene Höchstwert war  $8,5 \mu\text{g/l}$  an einer Messstelle auf dem Gelände einer Lackfabrik.

DTPA wurde nur an zwei Messstellen über dem Warnwert gefunden und dort nur im unteren Konzentrationsbereich: Einmal mit  $1,1 \mu\text{g/l}$  in einer Messstelle im Einflussbereich von Rheinuferfiltrat unterstromig einer Papierfabrik und einmal mit  $2,0 \mu\text{g/l}$  in einer Messstelle im Einflussbereich einer Abwasserleitung, wo auch EDTA in einer Konzentration von  $4,0 \mu\text{g/l}$  gefunden wurde.

### 2.6.5 Tendenzen

Die zeitliche Entwicklung der Belastung der Komplexbildner EDTA und NTA anhand konsistenter Messstellen zeigt Abbildung 2.6-1. Als Maß für die Belastung werden die Überschreitungshäufigkeiten der MBG von  $0,5 \mu\text{g/l}$  und der Warnwert des Grundwasserüberwachungsprogramms von  $1 \mu\text{g/l}$  herangezogen. In den Jahren 1998 und 2004 wurde das von der LUBW betriebene Messnetz jeweils komplett untersucht, im Zeitraum 2008-2010 waren die Messungen über drei Jahre verteilt. Im folgenden wird zum einen das gesamte Messnetz betrachtet, zum anderen die

Messstellen der Teilmessnetze „Emittentenmessstellen Siedlung - ES“, „Emittentenmessstellen Industrie - EI“ sowie „sonstige Emittenten - SE“ zusammen. Im letztgenannten Teilmessnetz befinden sich u.a. Messstellen, die im Einflussbereich von Abwassersammler, Kläranlagen und Uferfiltrat liegen.

Während 1998 noch 32,6 % der Messstellen EDTA-Konzentrationen über  $0,5 \mu\text{g/l}$  aufwiesen, ging die Überschreitungsquote bei der Messstellengruppe ALLE in den sechs Jahren bis 2004 um 11,7 Prozentpunkte, entsprechend rund einem Drittel auf 20,9 % zurück. Bis zum Zeitraum 2008/2010 betrug die weitere Abnahme nur noch einen Prozentpunkt. Eine ähnliche Entwicklung zeigen die Überschreitungen des Warnwertes von  $1 \mu\text{g/l}$ .

In der Messstellengruppe EI+ES+SE liegt das Belastungsniveau naturgemäß höher, da sich in dieser Gruppe die risikobasiert ausgewählten Messstellen befinden. Dort war 1998 fast die Hälfte der Messstellen in Konzentrationen über  $0,5 \mu\text{g/l}$  belastet. Der Rückgang bis zum Jahr 2004 ist vergleichbar mit dem Rückgang in der Messstellengruppe ALLE, danach ist er insbesondere bei den Warnwertüberschreitungen stärker ausgeprägt. Bei beiden Messstellengruppen ist die Belastung von 1998 bis 2008/2010 bezogen auf die Warnwertüberschreitungen insgesamt auf rund die Hälfte zurückgegangen.

Im Gegensatz dazu sind die Befunde bei NTA aufgrund dessen guter Abbaubarkeit deutlich niedriger und liegen größenordnungsmäßig nur bei etwa 10 % der Belastung durch EDTA. Auch sind die Unterschiede der Warnwertüberschreitungen zwischen ALLE und EI+ES+SE im Falle von NTA wesentlich geringer. Insgesamt hat die Belastung

bei ALLE in den letzten zehn Jahren auf rund ein Drittel, bei EI+ES+SE auf weniger als die Hälfte abgenommen.

### 2.6.6 Bewertung

Komplexbildner gelangen in erster Linie über den Abwasserpfad in das Grundwasser. Derzeit sind an etwa 10 % der Messstellen des von der LUBW betriebenen Messnetzes EDTA und an weniger als 1 % der Messstellen NTA in Konzentrationen über 1 µg/l zu finden. Die Belastung im gesamten von der LUBW betriebenen Messnetz ist in den letzten 10 Jahren in Falle von EDTA auf rund die Hälfte, im Falle von NTA auf rund ein Drittel zurückgegangen. Ein deutlicher Rückgang der Frachten und Konzentrationen ist auch

in den baden-württembergischen Flüssen zu beobachten. Ebenso sind die Komplexbildner im Bodensee rückläufig: NTA und DTPA liegen schon seit mehreren Jahren unter der Bestimmungsgrenze. Der Jahresmittelwert EDTA betrug 0,6 µg/l im Jahr 2010, während Ende der 1980er / Anfang der 1990er Jahre noch 2,5-3 µg/l gefunden wurden.

Die Komplexbildner sind ein gutes Beispiel dafür, dass es durch die gemeinsamen Anstrengungen von Industrie, Behörden und Anwendern gelingen kann, die Einträge deutlich zu vermindern. Dennoch ist es auch weiterhin erforderlich, alle Maßnahmen zur Verminderung von EDTA-Emissionen umzusetzen, insbesondere den Einsatz von

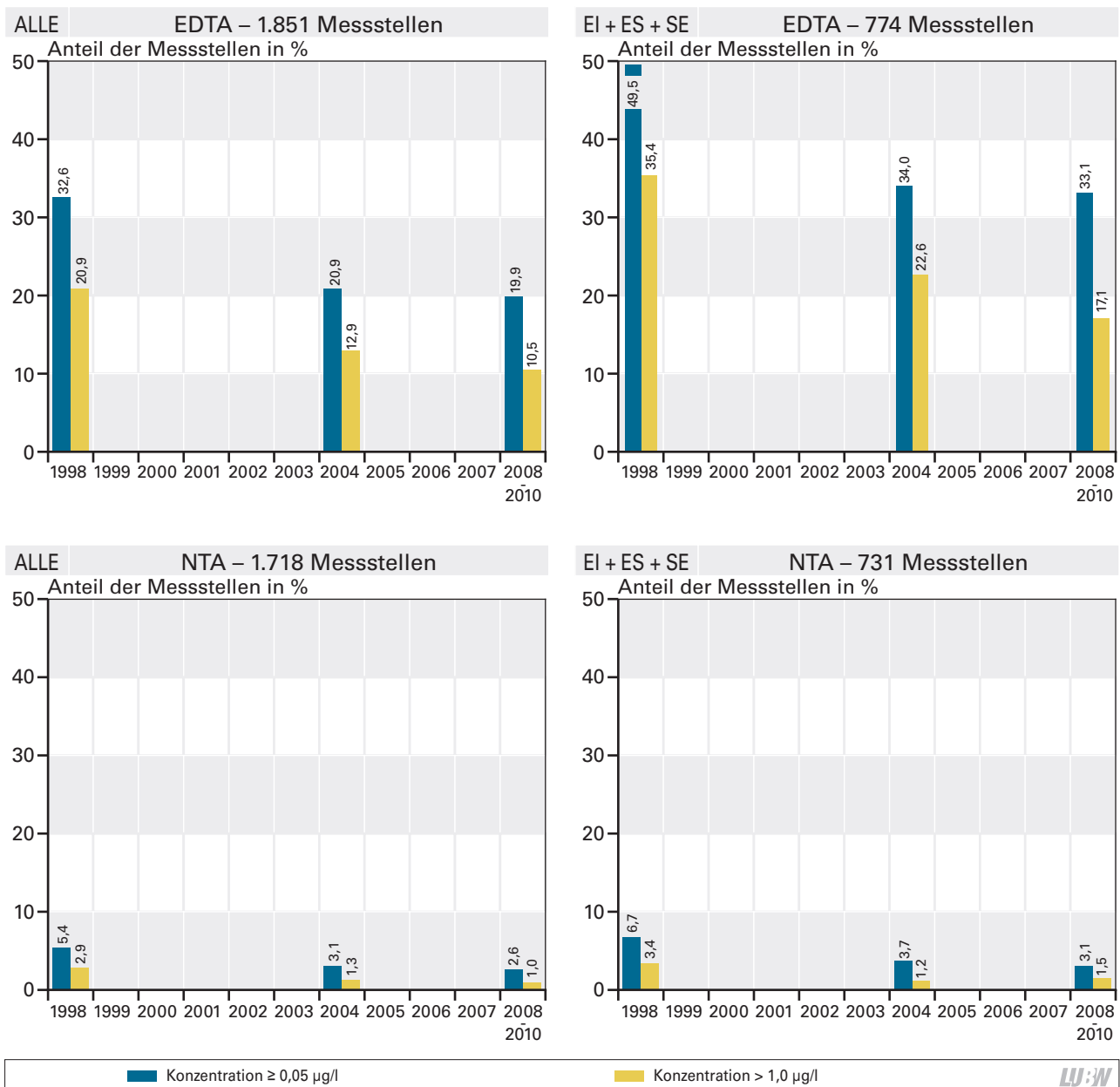


Abbildung 2.6-1: Zeitlicher Verlauf der Belastung mit den Komplexbildnern EDTA und NTA anhand konsistenter Messstellen zu verschiedenen Zeiten bzw. Zeiträumen

EDTA durch besser abbaubare Ersatzstoffe weiter zu verringern sowie die Sanierung defekter Kanalnetze weiter voran zu treiben.

## 2.7 Perfluorierte Tenside - PFT

### 2.7.1 Verwendung, Stoffeigenschaften, Eintragspfade

Perfluorierte Tenside (PFT) sind synthetische, organische Verbindungen, bei denen die Wasserstoffatome im Kohlenstoffgerüst vollständig durch Fluoratome ersetzt sind. Üblicherweise enthält die Kohlenstoffkette zwischen vier und 14 C-Atome. PFT werden etwa seit 50 Jahren hergestellt und sind als Xenobiotika sehr beständig in der Umwelt. Sie sind hitze- und chemikalienbeständig und werden in der Oberflächenveredelung, als Imprägniermittel für Papier, Leder und Textilien, als Hochleistungstenside in der Galvanik und in Feuerlöschschäumen verwendet. Wegen ihrer guten Gleiteigenschaften werden sie auch vielfach für Beschichtungen, Kabelummantelungen, Dichtungen und Lager eingesetzt. Weiterhin sind PFT auch Endprodukte des biologischen Abbaus zahlreicher Vorläufersubstanzen, wie sie in technischen Produkten enthalten sind. Perfluorierte Tenside werden als PBT-Chemikalien bezeichnet, da sie persistent, bioakkumulierbar und toxisch sind. Sie stehen im Verdacht krebserregend zu sein. Die bekanntesten Vertreter sind PFOA (Perfluoroktanoat) und PFOS (Perfluoroktansulfonat).

PFOA und PFOS gelangten im Sommer 2006 in die Schlagzeilen, als in Gewässern ländlich geprägter Gebiete Nordrhein-Westfalens erhöhte Konzentrationen an PFT festgestellt wurden. Die Ursachenforschung ergab, dass es sich dabei um die illegale Entsorgung von PFT-haltigen Abfällen handelte. Diese wurden als angeblicher „Bioabfall aus der Nahrungsmittelindustrie“ mit Gesteinsmehl vermischt an die dortigen Landwirte als Dünger abgegeben. Über die Oberflächengewässer des Hochsauerlandkreises gelangte PFOA in das Trinkwasser, wo Konzentrationen bis zu 0,56 µg/l gemessen wurden.

Meist erfolgt der Eintrag über den Abwasserpfad: Einerseits direkt ins Grundwasser über Lecks in der Kanalisation und andererseits über den Weg Kläranlage – Vorfluter – Uferfiltrat, da PFT im Standardklärprozess praktisch nicht entfernt werden. Direkte Einträge ins Grundwasser können auch durch versickerte Abwässer im Rahmen von

Brandbekämpfungsmaßnahmen mit PFT-haltigen Feuerlöschschäumen erfolgen.

### 2.7.2 Probennahme und Analytik

PFT treten im Grundwasser im Spurenbereich von ng/l auf. Dementsprechend sorgsam muss die Probennahme durchgeführt werden, d.h. es gelten die gleichen Vorgaben wie bei anderen Spurenstoffen wie z.B. bei den Pflanzenschutzmitteln. PFT sind relativ stark polare Substanzen, deren Analytik im Spurenbereich erst in den letzten Jahren entwickelt und etabliert werden konnte. Die Bestimmung erfolgt mit der Flüssigkeitschromatografie, gekoppelt mit einem Tandem-Massenspektrometer als Detektor (LC-MSMS). Dazu liegt inzwischen der Norm-Entwurf DIN 38407-42 vor.

### 2.7.3 Untersuchungen auf PFT

#### 2.7.3.1 Ergebnisse früherer Beprobungen

Erste Untersuchungen auf PFT erfolgten im Grundwassermessnetz Baden-Württemberg im November 2006 an 46 risikobasiert ausgewählten Messstellen aufgrund der geschilderten Vorkommnisse in Hochsauerland. Nach Anzahl der Positivbefunde und der Konzentration waren PFOA und PFOS am stärksten vertreten; sie wurden an rund 70 % der Messstellen gefunden. Die kürzerkettigen Carboxylate und Sulfonate mit vier bis sieben Kohlenstoffatomen wurden in 35-56 % der Fälle nachgewiesen, allerdings in Konzentrationen unter 5 ng/l. Eine Auffälligkeit war eine Belastung mit 2.500 ng/l Perfluorbutansulfonat (PFBS) im Uferfiltrat einer Messstelle bei Karlsruhe, was sich im Nachhinein als punktueller PFBS-Eintrag in die Aare (Schweiz) herausstellte, der als Schadstoffwelle den Rhein durchlief (Tabelle 2.7-1).

An acht Messstellen, deren Grundwasser bei dieser Sonderuntersuchung mehr als 100 ng/l PFT als Summenwert enthielten, wurde im Herbst 2007 eine Nachbeprobung durchgeführt. In allen Fällen konnte eine Abnahme der PFT-Belastung festgestellt werden.

Tabelle 2.7-1: Gesamtzahl der auf PFT untersuchten Messstellen im Grundwassermessnetz. Alle Messstellen wurden im Auftrag des Landes untersucht

Substanz	2006	2007	2010
Anzahl Messstellen	46	8	26
Anzahl PFT-Einzelsubstanzen	18	18	13

Tabelle 2.7-2: Untersuchungsumfang Perfluorierte Tenside (PFT) und Ergebnisse der Untersuchungen an den 26 im Juli 2010 beprobten Verdachtsmessstellen (BG = Bestimmungsgrenze)

Substanz	BG in ng/l	Anzahl Messstellen	Anzahl Positiv-Befunde	Anzahl Befunde > 5 ng/l*	Anzahl Befunde > 100 ng/l**	Maximalwert ng/l
Perfluorhexanoat (PFHxA)	1,0	26	19	3	0	70
Perfluorheptanoat (PFHpA)	1,0	26	16	3	0	13
Perfluoroctanoat (PFOA)	1,0	26	26	5	1	249
Perfluorononanoat (PFNA)	1,0	26	8	0	0	3
Perfluordecanoat (PFDA)	1,0	26	3	0	0	1
Perfluorundecanoat (PFUnA)	1,0	26	0	0	0	-
Perfluordodecanoat (PFDoA)	1,0	26	0	0	0	-
Perfluoroctansulfonat (PFOS)	1,0	26	26	16	2	412
Perfluorbutansulfonat (PFBS)	1,0	26	23	3	0	23
Perfluorhexansulfonat (PFHxS)	1,0	26	21	4	1	201
Perfluordecansulfonat (PFDS)	1,0	26	0	0	0	-
Perfluorbutanoat (PFBA)	1,0	26	22	2	0	18
Perfluorpentanoat (PFPA)	1,0	26	20	4	0	76

\* Dem Schwellenwert von 5 ng/l liegt keine rechtliche oder fachliche Vorgabe zugrunde, er dient nur zur Abgrenzung zwischen niedriger und hoher Konzentration.

\*\*100 ng/l ist der Gesundheitliche Orientierungswert (GOW) aus „Vorläufige Bewertung von perfluorierten Tensiden (PFT) im Trinkwasser am Beispiel der Leitsubstanzen Perfluoroktansäure (PFOA) und Perfluoroktansulfonsäure (PFOS)“, der im Prinzip auch für andere PFT gilt. Link: [www.umweltbundesamt.de/uba-info-presse/hintergrund/pft-im-trinkwasser.pdf](http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-presse/hintergrund/pft-im-trinkwasser.pdf)

**LU:W**

### 2.7.3.2 Ergebnisse der Beprobung 2010

Im Juli 2010 wurden die PFT erneut untersucht und zwar an den 26 Messstellen, bei denen bei der ersten Beprobung im November 2006 mindestens ein perfluoriertes Tensid > 10 µg/l nachgewiesen worden war. Eine Messstelle konnte nicht beprobt werden und wurde ersetzt. Das Spektrum der untersuchten Substanzen unterschied sich gegenüber den Vorjahren dadurch, dass die kürzerkettigen Verbindungen PFBA und PFPA neu aufgenommen und einige in den Vorjahren nicht gefundene, längerkettige Verbindungen mit sieben bis elf Kohlenstoffatomen nicht mehr untersucht wurden (Tabelle 2.7-2).

Die beiden Verbindungen PFOA und PFOS wurden an allen 26 untersuchten Messstellen gefunden. Die Maximalkonzentrationen 249 ng/l PFOA bzw. 412 ng/l PFOS stellen Ausreißer nach oben dar, denn die anderen Messwerte lagen im Falle von PFOA zwischen 1 und 21 ng/l und im Falle von PFOS zwischen 1 und 107 ng/l. PFBS war an 23 von 26 der untersuchten Messstellen nachweisbar (88 %), davon an 20 Messstellen in Konzentrationen unter 5 ng/l. Ebenfalls häufig zu finden war PFHxS. Auch bei dieser Substanz lagen 17 von 21 Positivbefunden im unteren Konzentrationsbereich von 1 bis 5 ng/l. Die Maximalkonzentra-

tion betrug 201 ng/l. Die beiden erstmals untersuchten kurzkettigen Substanzen PFBA und PFPA wurden an 85 bzw. 77 % der Messstellen, d.h. relativ häufig nachgewiesen. In Tabelle 2.7-3 sind die Messstellen mit hoher PFT-Belastung mit den wichtigsten Charakteristika hinsichtlich ihrer Lage zusammengestellt.

### 2.7.3.3 Vergleich der Beprobungskampagnen

Für 25 der 26 untersuchten Messstellen konnten die Messungen 2010 mit den früheren Messungen verglichen werden. Dazu wurden jeweils die positiven Befunde addiert und für verschiedene Konzentrationsbereiche gegenübergestellt. Die beiden Leitsubstanzen PFOA und PFOS sind hierbei gesondert ausgewiesen. Der Untersuchungsumfang unterscheidet sich zwar etwas, betrifft jedoch in erster Linie nur Substanzen, die bei den verschiedenen Messkampagnen nicht oder nur in geringen Konzentrationen aufgetreten waren, so dass die Summenbildung fachlich vertretbar erscheint.

Im hohen Konzentrationsbereich mit Summenwerten über 2.000 ng/l im Jahre 2006 sind zwei Messstellen vertreten (Abbildung 2.7-1). Bei der bereits erwähnten Messstelle 120/209-4 in Rheinnähe bei Karlsruhe lag damals eine Konzentration

Tabelle 2.7-3: Messstellen mit hoher PFT-Belastung

Messstellen	Lage der Messstelle	PFOA	PFOS	PFBS	PFHxS	PFPA	Summe 13 PFT*	Einheit
00025/074-7	Einfluss von Rhein, Abwassersammler, Kläranlage und Industrie	21	412	23	201	76	835	ng/l
0129/306-1	zwischen Abwassersammler und Kraichbach	249	11	3	3	3	292	ng/l
0030/306-0	zwischen Abwassersammler und Leimbach	14	63	2	8	25	152	ng/l
0003/316-0	Betriebsgelände eines metallverarbeitenden Betriebs (mit Galvanik)	1	107	13	1	< 1	123	ng/l
2074/512-5	Einzugsgebiet von Güterbahnhof	21	69	2	3	3	111	ng/l

\* Es sind nur die PFT mit den höchsten Konzentrationen gelistet, daher ist die Summe PFT höher als die Summe der genannten PFT



von rund 2.500 ng/l PFBS vor. Bereits 2007 und nun auch 2010 lagen die PFBS-Konzentrationen mit 4 bzw. 2 ng/l nur knapp über der Bestimmungsgrenze, was die damalige Vermutung des Durchgangs einer PFBS-Welle durch den Rhein bestätigt.

Im mittleren Konzentrationsbereich (Abbildung 2.7-2) sind sechs Messstellen vertreten. An drei Messstellen sind eindeutige Abnahmen zu beobachten. Dabei handelt es sich in allen Fällen um Messstellen, die direkt durch Industrie beeinflusst sind. Hingegen bleiben die Konzentrationen bei den drei durch Abwasser beeinflussten Messstellen eher auf gleichem Niveau oder nehmen sogar noch zu.

Im niedrigen Konzentrationsbereich (Abbildung 2.7-3) handelt es sich um 17 Messstellen, davon sind acht durch Industrie und neun vorwiegend durch Abwasser beeinflusst.

Die Daten liegen jeweils aus den Jahren 2006 und 2010 vor. Es ergibt sich kein einheitliches Bild: Bei den industriebeeinflussten Messstellen überwiegen die Zunahmen, bei den durch Abwasser beeinflussten Messstellen überwiegen die Abnahmen. Die meisten Differenzen dürften im Bereich der „normalen“ Schwankungen liegen.

#### 2.7.4 Bewertung

Die EU hat 2006 das Inverkehrbringen und die Verwendung von PFOS auf der Grundlage von Risikoabschätzungen und Kosten-Nutzen-Abwägungen eingeschränkt (Richtlinie 2006/122/EG vom 12.12.2006). In der Chemikalien-Verbotsverordnung und der Gefahrstoffverordnung vom 12.10.2007 wurde dies in nationales Recht umgesetzt und die Verwendung und das Inverkehrbringen von PFOS und dessen Derivaten seit dem 27.06.2008 verboten. Vor

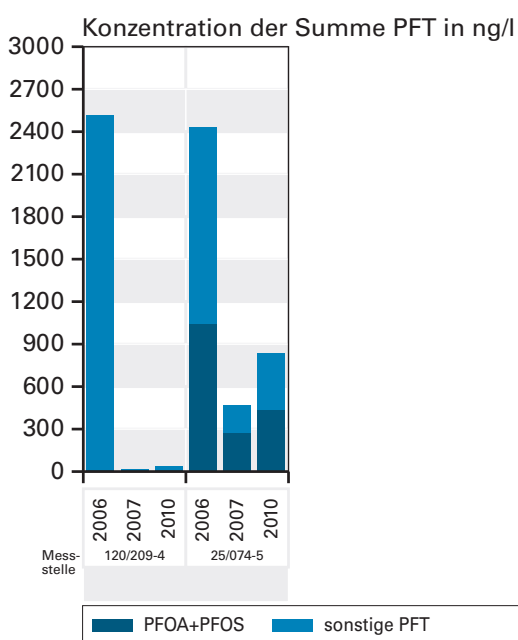


Abbildung 2.7-1: Belastung mit PFT: hohes Konzentrationsniveau

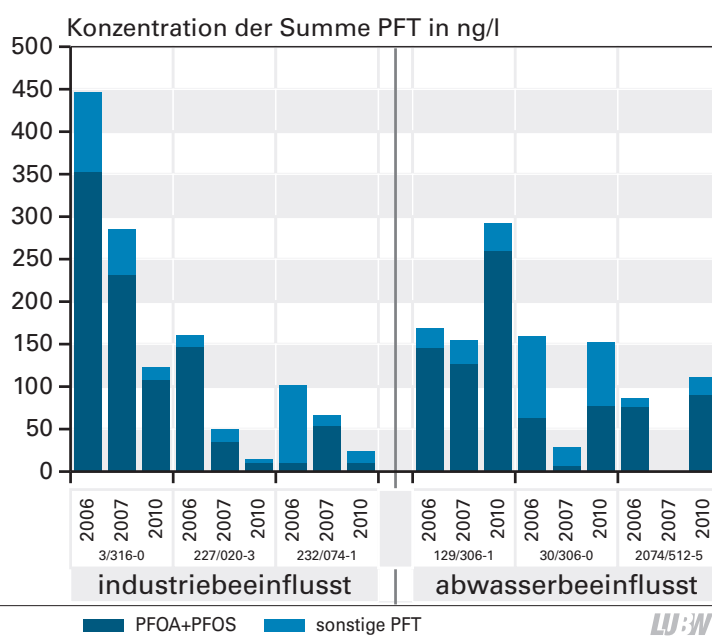


Abbildung 2.7-2: Belastung mit PFT: mittleres Konzentrationsniveau

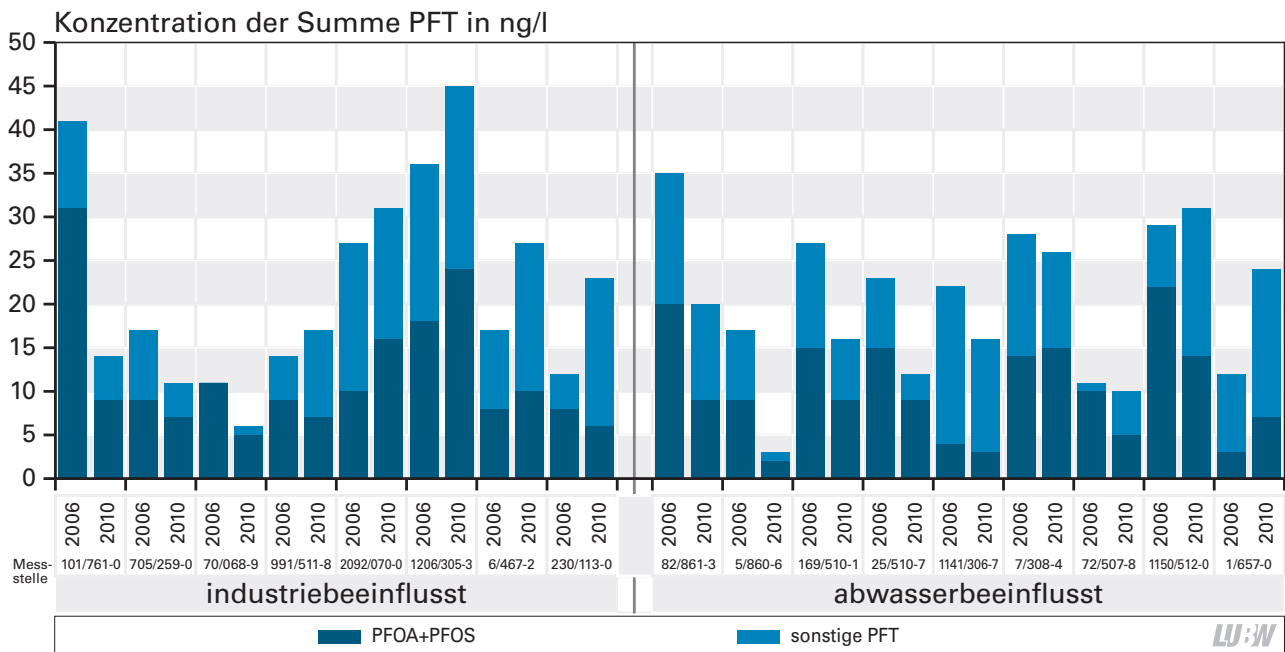


Abbildung 2.7-3: Belastung mit PFT: niedriges Konzentrationsniveau

dem 27.12.2006 erworbene Feuerlöschschäume dürfen noch bis zum 27.06.2011 verwendet werden. Für bestimmte Anwendungen gibt es Ausnahmeregelungen, falls keine Alternativen zur Verfügung stehen. Andere PFT sind bisher noch nicht gesetzlich geregelt.

Die Trinkwasserkommission (TWK) beim Umweltbundesamt kommt in ihrer Stellungnahme vom 7. August 2007 zu dem Schluss, dass die bisherigen PFT-Befunde im Trinkwasser nach aktuellem Kenntnisstand keinen Anlass zu einer gesundheitlichen Besorgnis geben. Die TWK bestätigt ausdrücklich den lebenslang gesundheitlich duldbaren Höchstwert für die Summe aus PFOA und PFOS von  $0,3 \mu\text{g/l}$  im Trinkwasser. Die TWK bestätigt ferner den Vorsorgewert (Gesundheitlicher Orientierungswert - GOW) von  $0,1 \mu\text{g/l}$  und rät den Behörden, ihre regulatorischen Entscheidungen im Einzugsgebiet mindestens an dieser Zielvorgabe auszurichten.

Insgesamt gesehen ist die Belastung des Grundwassers mit PFT niedrig. Von 338 vorliegenden Messwerten an 26 risikobasiert ausgewählten Messstellen liegen 334 Messwerte unter dem GOW von  $100 \text{ ng/l}$ , d.h. auch bei lebenslanger Exposition im Trinkwasser wäre nicht mit einer gesundheitlichen Beeinträchtigung zu rechnen. Von den untersuchten 26 Messstellen dienen nur zwei der öffentlichen Wasserversorgung, alle anderen sind ausschließlich reine

Beobachtungsstellen bzw. Brunnen für Betriebswasser ohne Trinkwasserqualität. Der lebenslang gesundheitlich duldbare Höchstwert für die Summe aus PFOA und PFOS von  $0,3 \mu\text{g/l} = 300 \text{ ng/l}$  wurde bei den Messungen im Juli 2010 nur an einem Beobachtungsrohr überschritten.

PFT im Grundwasser sind in Baden-Württemberg ein punktuell Problem in Einzelfällen, nicht jedoch ein flächendeckendes.

## 2.8 Metallische Spurenstoffe

In den Jahren 2007 bis 2009 wurden alle Messstellen des von der LUBW betriebenen Messnetzes auf metallische Spurenstoffe untersucht. In der nachfolgenden Zusammenstellung wird jeder Parameter kurz charakterisiert und anschließend die wichtigsten Ergebnisse vorgestellt. Zur Bewertung werden für die betreffenden Parameter zunächst die Schwellenwerte der Grundwasserverordnung vom 09.11.2010 herangezogen. Sind dort keine Schwellenwerte festgelegt, wird ersatzweise mit den Grenzwerten der Trinkwasserverordnung vom 21.05.2001 verglichen. Gibt es auch in der TrinkwV keine Grenzwerte, werden die geringfügigkeitsschwellen (GFS) der LAWA (Stand 12/2004) als Maßstab berücksichtigt. Positive Befunde werden als Überschreitung der Mindestbestimmungsgrenze (MBG) charakterisiert.

### 2.8.1 Aluminium

Aluminium (Al) zählt zu den Leichtmetallen und ist das dritthäufigste Element in der Erdkruste. Es tritt meist dreiwertig auf und bildet zusammen mit den Oxiden anderer Elemente Silikate. In das Grundwasser gelangt Aluminium über die Einschwemmung von Tonmineralen und über die Freisetzung aus Gesteinen. Im Boden adsorbiertes sowie in Feldspäten vorhandenes Aluminium kann durch zunehmend saure Verhältnisse („saurer Regen“) wieder in Lösung gehen, insbesondere in gering mineralisierten, schlecht gepufferten Wässern. Aluminium ist in hohen Konzentrationen phytotoxisch.

Im Zeitraum 2007-2009 wurden an vier Messstellen Überschreitungen des Grenzwertes der TrinkwV von 0,2 mg/l festgestellt. Alle vier Messstellen liegen im Bundsandstein, für den erhöhte Al-Werte geogen bedingt typisch sind, möglicherweise aber auch durch „saurer Regen“ in den 1980er Jahren verstärkt wurden.

### 2.8.2 Antimon

Antimon (Sb) ist in der Erdkruste nur in geringen Anteilen anzutreffen. Im Grundwasser treten erhöhte Antimonkonzentrationen meist in bergbaulich beeinflussten Gebieten oder in Gebieten mit reduzierendem Grundwasser auf.

Im Zeitraum 2007-2009 lag die Konzentration an 99,4 % der Messstellen unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,001 mg/l. Es traten lediglich 11 Positivbefunde im Bereich von 0,001 bis 0,003 mg/l und keine Überschreitungen des Trinkwassergrenzwertes von 0,005 mg/l auf.

### 2.8.3 Arsen

Das Halbmetall Arsen (As) ist in Spuren fast überall in der Umwelt vorhanden. In eisenhaltigen Tonen, Mergeln und Sandsteinen sowie in Mineral- oder Ölfeldwässern ist Arsen natürlicherweise, meist sulfidisch gebunden, enthalten. Bis Anfang der 1980er Jahre fand Arsentrioxid als Pflanzen- und Holzschutzmittel Verwendung. In Weinbaugebieten findet man teils noch erhöhte Gehalte im Boden. Arsenverbindungen gelangen bei der Verhüttung von Metallen, durch Kohlekraftwerke und die glasverarbeitende Industrie in die Atmosphäre und über trockene und nasse Deposition in den Boden. In das Grundwasser gelangt Arsen auch über industrielle Abwässer oder

durch die Auslaugung von Abraumhalden aus dem Bergbau oder von Deponien.

Im Zeitraum 2007-2009 war an rund der Hälfte der Messstellen Arsen in Konzentrationen oberhalb der MBG von 0,0005 mg/l nachzuweisen. An 39 der 2.146 untersuchten Messstellen (=1,8 %) wurde der Schwellenwert der Grundwasserverordnung von 0,01 mg/l überschritten. Rund 80 % dieser Messstellen befinden sich in Grundwässern mit reduzierenden Verhältnissen, teilweise in tieferen Grundwasserstockwerken und geografisch gesehen insbesondere in der Oberrheinebene. In den meisten Fällen sind die erhöhten Konzentrationen somit geogen verursacht, teilweise auch erhöht durch Altablagerungen oder Ablagerungen aus dem historischen Bergbau. Die Spitzenwerte gehen bis 0,614 mg/l.

### 2.8.4 Barium

Das Erdalkalimetall Barium (Ba) kommt in der Natur u. a. als Schwerspat (Baryt,  $\text{BaSO}_4$ ) oder Witherit ( $\text{BaCO}_3$ ) vor und ist Bestandteil der Gesamthärte. In vielen Mineralen (Feldspäte, Glimmer) kann Barium Stellvertreter für Kalium sein. Im Schwarzwald vorhandene Barytgänge und deren bergmännischer Abbau erklären die Bariumgehalte der Bachsedimente im Schwarzwald. Erzvorkommen enthalten oft als Gangart Schwerspat. Ton- und Sandgesteine enthalten auch höhere Bariummengen.

Im Zeitraum 2007-2009 wurden 2.122 Messstellen auf Barium untersucht. Bei einer Bestimmungsgrenze von 0,01 mg/l war bei 97,7% der Messstellen Barium nachweisbar. Diese Befunde sind überwiegend geogen bedingt. Anthropogen verursachte Bariumbelastungen findet man eher selten. Zieht man den GFS-Wert von 0,34 mg/l zur Bewertung heran, so ist dieser an 148 Messstellen, d.h. rund 7 % der Messstellen überschritten. Erhöhte Bariumwerte treten meist in den Gebieten des höheren Keupers und des Gipskeupers sowie im Buntsandstein von Schwarzwald und Odenwald auf.

### 2.8.5 Blei

Blei (Pb) ist ein verbreitetes Spurenelement. In Silikaten, Feldspäten und phosphathaltigen Mineralen kann es Stellvertreter für Kalium sein. Der Atmosphäre wird Blei über Stäube, Vulkanausbrüche und Brände zugeführt. Bleiverbindungen sind nur wenig löslich. Blei besitzt eine nur ge-



ringe Beweglichkeit und ist deshalb im Grundwasser meist nicht nachweisbar. Hohe Konzentrationen im Wasser sind i.d.R. nicht geologischen Ursprungs. Höhere Gehalte treten im Bereich von Erz- und Öllagerstätten auf.

Im Zeitraum 2007-2009 lag die Bleikonzentration an 60 Messstellen (2,8 %) über der MBG von 0,001 mg/l. Der Schwellenwert der GrwV bzw. Grenzwert der TrinkwV von 0,01 mg/l wurde an zwei Messstellen überschritten. In einem Fall handelt es sich um den Werksbrunnen einer Galvanik mit 0,021 mg/l Pb; dieser Befund ist auf einen Betriebsunfall zurückzuführen. Im anderen Fall betrifft es eine Quelle im Remstal mit 0,0286 mg/l Pb, wo das Blei geogen in einem schwach mineralisierten Keupersandsteinwasser vorkommt. Dort wurden in der Vergangenheit schon Spitzenwerte bis 0,05 mg/l gemessen.

#### **2.8.6 Bor**

Das Halbmetall Bor (B) kommt nur in einzelnen Mineralen in subvulkanischen Gesteinen, Tongesteinen (Keuper), kalk- oder dolomithaltigen Gesteinen vor. Bor ist auch in Ölfeldwässern und vulkanischen Thermalwässern anzutreffen. Nach Schätzungen stammen etwa zwei Drittel des in der Umwelt vorhandenen Bors aus anthropogenen Quellen. In der Industrie wird Bor z.B. in der Glas- und Porzellanproduktion eingesetzt. In Wasch- und Reinigungsmitteln wird es in Form von Perboraten für Desinfektion und Bleichung verwendet. Außerdem ist es Bestandteil von Düngemitteln für Mais, Wein und Gemüse. Aufgrund der vielseitigen Verwendung ist Bor häufig in Abwässern zu finden und eignet sich daher gut als Indikator für anthropogene Verunreinigungen. Im Grundwasser ist es sehr mobil. Die Toxizität von Bor ist eher gering.

Im Zeitraum 2007-2009 lagen die Borkonzentrationen an fast der Hälfte der 2.163 untersuchten Messstellen unter der Bestimmungsgrenze von 0,02 mg/l. Nach einem Vorschlag des Bundesgesundheitsministeriums ist eine Borkonzentration über 0,05 mg/l ein Hinweis auf eine anthropogene Beeinflussung. Dies war bei 486 Messstellen (22,5 %) der Fall. Diese Messstellen liegen meist entweder im innerstädtischen Bereich, wo Abwasser aus undichter Kanalisation direkt in das Grundwasser einsickern kann oder in Talauen, wo durch Kläranlagenabläufe belastetes Oberflächenwasser ins Grundwasser infiltriert. Bei der Abwasser-

reinigung in den Kläranlagen wird Bor kaum zurückgehalten. An neun Messstellen wurde der Grenzwert der TrinkwV von 1 mg/l überschritten. Der Spitzenwert von 16,5 mg/l wurde im Werksbrunnen eines Metallveredlungsbetriebs gemessen. Bei den anderen Befunden im Bereich von 1,16 bis 2,763 mg/l handelt es sich um weitere Firmenbrunnen (3 Fälle), Messstellen im Einflussbereich von Altablagerungen (2 Fälle) oder geogen belastete Grundwässer (3 Fälle).

#### **2.8.7 Cadmium**

Cadmium (Cd) kommt in der Erdkruste selten vor. Höhere Gehalte finden sich in Kalksteinen und Posidonienschiefer des Jura. Es ist ein Nebenprodukt bei der Zinkgewinnung und daher Bestandteil des Abraums. Manche Bachsedimente sind durch den früheren Bergbau im Südschwarzwald mit Cadmium belastet. Anthropogene Einträge erfolgen außerdem durch die Auto-, Metall-, und Kunststoffindustrie. Cadmium ist in Batterien enthalten und wird durch die Verbrennung von fossilen Brennstoffen und Müll in die Atmosphäre eingetragen. In Ballungsräumen ist die Belastung der Umwelt mit Cadmium in der Regel höher. Durch Abwässer oder atmosphärische Depositionen in Verbindung mit einer Auswaschung aus dem Boden kann Cadmium ins Grundwasser gelangen.

Im Zeitraum 2007-2009 war Cadmium an 59 von 2.147 Messstellen (2,7 %) in Konzentrationen über der MBG von 0,0001 mg/l nachweisbar. Der Schwellenwert der GrwV von 0,0005 mg/l war an 15 Messstellen (0,7 %) überschritten. An 14 dieser Messstellen lagen die Konzentrationen zwischen 0,00052 und 0,0039 mg/l, davon in sechs Fällen im Einflussbereich industriellen Nutzung. Der Spitzenwert von 0,616 mg/l ist auf einen bekannten Schadensfall in einer Galvanik zurückzuführen.

#### **2.8.8 Chrom**

Chrom (Cr) ist natürlicherweise in Magmatiten, Kalk- und Tonablagerungen vorhanden. Vor allem aus Erzgängen kann Chrom ins Grundwasser eingetragen werden. Es wird hauptsächlich in der Metallindustrie zur Verchromung oder als Legierungsbestandteil in Edelstählen verwendet. Daneben ist Chrom in Farbpigmenten, Gerbstoffen und Holzimprägniermitteln enthalten. Es kann über industrielle Abwässer der chromverarbeitenden Industrie, über

chromhaltige Stäube oder aus Deponien in die Umwelt gelangen. In Spuren ist Chrom relativ weit verbreitet. Chrom ist in der sechswertigen Form besonders toxisch und wird als krebserregend eingestuft.

Im Zeitraum 2007-2009 lag die Chrom-Konzentration an 513 Messstellen (23,9 %) im Konzentrationsbereich zwischen der MBG von 0,001 mg/l und dem Warnwert des Grundwasserüberwachungsprogramms von 0,01 mg/l. An 14 Messstellen wurde der Warnwert, an drei Messstellen der Trinkwassergrenzwert von 0,05 mg/l überschritten. Dort und auch an den anderen Messstellen mit erhöhten Chrom-Konzentrationen handelt es sich in allen Fällen um anthropogene Einflüsse, d.h. Schadensfälle in Galvanikbetrieben, Versickerungen auf Betriebsgelände oder aus undichter Kanalisation im Bereich von metallverarbeitenden Firmen.

#### **2.8.9 Cobalt**

Cobalt (Co) tritt in der Erdkruste eher selten und häufig in Verbindung mit Nickel auf. Cobalt ist ein für Lebewesen essentielles Metall, das erst ab einer ca. 100-fachen Überhöhung der üblichen Tagesdosis toxisch wirkt. Es wird in hochwarmfesten Legierungen und in Farbpigmenten verwendet. Bei pH-Werten über 6 wird Cobalt im Boden stark sorbiert, so dass es im Sicker- und Grundwasser nur in Grundwässern mit pH-Werten unter 5 eine gewisse Mobilität aufweist.

Im Zeitraum 2007-2009 traten an 261 Messstellen (12,2 %) Positivbefunde über der MBG von 0,001 mg/l auf, davon lagen 90 % der Werte unter 0,0018 mg/l. Da es für Cobalt keinen Schwellenwert in der GrwV bzw. keinen Trinkwassergrenzwert gibt, wird der GFS-Wert von 0,008 mg/l als Vergleich herangezogen. Konzentrationen über diesem Wert wurden an drei Messstellen beobachtet, alles Schadensfälle in galvanischen Betrieben.

#### **2.8.10 Eisen**

Eisen (Fe) ist in vielen Mineralen enthalten und ist neben Aluminium das häufigste Element in der Umwelt. Im Grundwasser liegt es meist als wenig lösliches Eisenoxid oder Eisenoxidhydrat vor. Die Löslichkeit von Eisen hängt vom Redoxpotenzial und vom pH-Wert ab. In sauerstoffarmen Grundwässern liegt Eisen in zweiwertiger,

sonst in dreiwertiger Form vor. Anthropogene Verunreinigungen können insbesondere durch Industrieabwässer oder Altlasten bedingt sein. Erhöhte Eisengehalte sind ein Indikator für reduzierende Verhältnisse und weisen auch auf eventuelle anthropogen bedingte organische Verunreinigungen hin.

Von den im Zeitraum von 2007-2009 untersuchten 2.087 Messstellen werden in rund 50 % der Fälle Werte über der Bestimmungsgrenze gemessen. Der Grenzwert der TrinkwV von 0,2 mg/l wird an 262 Messstellen (12,5 %) überschritten. Die meisten Grundwässer mit hohen Eisengehalten liegen im Oberrheingraben zwischen der nördlichen Landesgrenze und der Gegend um Lahr. In diesem Gebietsstreifen herrschen häufig reduzierende Verhältnisse, und dementsprechend liegt das Eisen in zweiwertiger Form vor.

#### **2.8.11 Kupfer**

Kupfer (Cu) kommt relativ häufig z.B. als Kupferglanz oder Kupferkies in Erzen vor. Es ist das am häufigsten verwendete Nichteisenmetall und ist in zahlreichen Legierungen enthalten (Messing, Bronze). Es findet in der Elektroindustrie, bei der Galvanisierung, bei der Herstellung von Rohren und Leitungen und als Beizmittel Verwendung. Außerdem wird Kupfer zur Algenbekämpfung in Seen und als Fungizid im Weinbau verwendet.

Von den 1.650 Positivbefunden im Zeitraum 2007-2009 liegen 90 % im unteren Konzentrationsbereich von 0,001 mg/l (MBG) und 0,004 mg/l. Der höchste gemessene Wert beträgt 0,961 mg/l und ist verursacht durch einen bekannten Schadensfall in einer Galvanik. Weitere hohe Konzentrationen sind meist auf dem Gelände von Industriebetrieben oder auch im Bereich von Erwerbsgemüsebau zu finden.

#### **2.8.12 Lithium**

Lithium (Li) zählt zu den Alkalimetallen und zeigt ähnliche chemische Eigenschaften wie die anderen Alkalimetalle Natrium und Kalium. In der Natur ist Lithium nur in geringen Konzentrationen zu finden. Die höchsten Werte lassen sich in glimmerreichen Gesteinen oder auch in Verbindung mit Thermalwasservorkommen finden. Lithium wird u.a. in der Kerntechnik als Reaktorkühlmittel und für die Herstellung von Tritium eingesetzt. Es findet

Verwendung als Legierungszusatz und zunehmend auch für die Herstellung von Batterien und Akkumulatoren.

Im Zeitraum 2007-2009 wurden 2.134 Messstellen auf Lithium untersucht. Für Lithium sind keine gesetzlichen Schwellen- bzw. Grenzwerte festgesetzt. 80 % der Messwerte liegen im Bereich von 0,001 und 0,023 mg/l. Höhere Befunde werden insbesondere bei Messstellen gefunden, die hoch mineralisierte Tiefengrundwässer erschließen. Der Maximalwert beträgt 4,68 mg/l in einem aus etwa 300 m Tiefe geförderten Wasser aus dem Muschelkalk. Die gefundenen Lithium-Gehalte sind überwiegend geogenen Ursprungs.

#### 2.8.13 Mangan

Mangan (Mn) ist ein ubiquitäres und essentielles Metall, meist als Begleiter von Eisenerzen. Manganhaltige Minerale sind z.B. Braunstein ( $\text{MnO}_2$ ), Braunmanganerz ( $\text{MnO}(\text{OH})$ ), Braunit ( $3 \text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$ ), Hausmannit ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), Manganspat ( $\text{MnCO}_3$ ). Die Verwitterung und die redoxchemischen Reaktionen des Mangans verlaufen ähnlich wie beim Eisen. Gewöhnlich ist der Mangangehalt in Grundwässern geringer als der Eisengehalt. Mangan wird aber in sauerstoffarmen Gewässern bereits bei weit höheren Sauerstoffgehalten bzw. höheren Redoxpotenzialen gelöst als Eisen.

Von den im Zeitraum von 2007-2009 untersuchten 2.140 Messstellen werden in rund 27 % der Fälle Werte über der Bestimmungsgrenze gemessen. Der Grenzwert der TrinkwV von 0,05 mg/l wird an 344 Messstellen (16,1 %) überschritten. Die meisten Grundwässer mit hohen Mangangehalten liegen im Oberrheingraben in einem Gebietsstreifen zwischen der nördlichen Landesgrenze und der Gegend um Lahr. Dort herrschen häufig reduzierende Verhältnisse, und dementsprechend liegt das Mangan in zweiwertiger Form vor.

#### 2.8.14 Molybdän

Molybdän (Mo) ist in der Erdkruste nur in geringen Anteilen in sulfidischen Lagerstätten zu finden. Es ist ein Bestandteil von Erdöl. In magmatischen Gesteinen tritt es nur selten auf. Molybdän wird für die Herstellung von Stählen und Legierungen sowie als Farbpigment, als Schmiermittel und auch in Düngemitteln verwendet. Im Boden und im

Wasser liegt Molybdän unter reduzierenden Bedingungen vierwertig und unter oxidierenden Bedingungen sechswertig vor. Molybdän hat eine gute Löslichkeit und Mobilität im Wasser, was allerdings durch die häufige Bildung von Metallmolybdaten begrenzt wird.

Im Zeitraum 2007-2009 wurden 2.145 Messstellen auf Molybdän untersucht. Es gibt keine gesetzlichen Grenz- oder Schwellenwerte für Molybdän, von der LAWA wurde ein GFS-Wert von 0,035 mg/l festgelegt. Dieser Wert wurde nur an einer einzigen Messstelle mit 0,38 mg/l am Hochrhein überschritten. An dieser und den beiden weiteren mit 0,02 und 0,013 mg/l Mo am höchsten belasteten Messstellen dürften anthropogene Beeinflussungen vorliegen. An allen anderen Messstellen lagen die Molybdänkonzentrationen unter 0,01 mg/l. Insgesamt ist die Belastung des Grundwassers mit Molybdän gering.

#### 2.8.15 Nickel

Als natürlicher Bestandteil ist das meist zweiwertige Nickel (Ni) vor allem in sulfidischen Erzen enthalten. In Mineralien wie Olivin und Serpentin kann Nickel in seiner zweiwertigen Form das Magnesium ersetzen. Niedrige pH-Werte, das Vorhandensein von organischen Verbindungen und reduzierende Verhältnisse erhöhen die Löslichkeit von Nickelverbindungen, was z.B. zu erhöhten Konzentrationen in moorigen Bachwässern führt. Die anthropogene Nutzung beinhaltet vor allem die Stahlveredelung und die Legierung. Daneben wird es in nahezu allen Technikbereichen verwendet.

Im Zeitraum 2007-2009 wurden 2.006 Messstellen auf Nickel untersucht. An sechs Messstellen wurde der Grenzwert der TrinkwV überschritten. Bei zwei Messstellen mit Nickelkonzentrationen in Höhe von 6,5 bzw. 50,7 mg/l ist die Ursache in Schadensfällen auf dem Gelände von Galvanikbetrieben zu suchen. Bei den anderen vier Messstellen handelt es sich ebenfalls um industriebedingte Beeinflussungen.

#### 2.8.16 Quecksilber

Quecksilber (Hg) und seine Verbindungen kommen in der Natur in zahlreichen verschiedenen Formen vor. Am häufigsten tritt es als Zinnober ( $\text{HgS}$ ) auf. Nur selten findet man es gediegen als elementares Quecksilber, das als einziges Me-

tall unter Normalbedingungen flüssig ist. Verwendet wird Quecksilber beispielsweise für Thermometer, Batterien und zahlreiche andere elektrotechnische Bauteile, als Katalysator für technische Prozesse und früher auch als Fungizid in der Landwirtschaft sowie zum Imprägnieren von Holzpfehlen für Telegrafmasten und Hopfenstangen. Quecksilber ist bei inhalativer Einnahme hochtoxisch.

Im Zeitraum 2007-2009 wurden die Messstellen des WRRL-Überblicksmessnetzes und der Messstellen in der Oberrheinebene für die Bestandsaufnahme 2009 mit den französischen Partnern auf Quecksilber untersucht. An allen 273 Messstellen waren die Befunde unter der Bestimmungsgrenze.

#### 2.8.17 Silikat

Silizium (Si) kommt in Gesteinen in Verbindungen mit den Elementen Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium, Aluminium und Eisen als Oxid und Silikat vor. Diese Verbindungen bilden die mineralogische Hauptmasse der Gesteine und deren Verwitterungsprodukte. Die Erdkruste besteht zu 90% aus Silikaten. Freies Silizium kommt in der Natur nicht vor. Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) kommt in seiner kristallinen Form als Quarz vor, der den Hauptbestandteil des Granits, der Gneise und des Sandsteins bildet. In Organismen kommt  $\text{SiO}_2$  als Stützsubstanz vor, z.B. in Gräsern, Getreide, Röhricht, Kieselschwämmen und Kieselalgen. Silikat im Wasser ist vorwiegend geogen. Natürliche Wässer enthalten meist zwischen 1 und 30 mg/l  $\text{SiO}_2$ . Höhere Silikatgehalte werden in Thermalwässern und in Grundwässern mit hohen pH-Werten gemessen.

Als am häufigsten in der Erdkruste vorkommendes Spurenmittel wird Silikat im Grundwasser in nahezu aller Messstellen gefunden. Die Silikat-Konzentrationen lagen an 80 % der 2.103 untersuchten Messstellen zwischen 5,8 und 14,6 mg/l. Die Spitzenwerte gingen bis 45 und 102 mg/l.

#### 2.8.18 Strontium

Strontium (Sr) gehört zu den Erdalkalimetallen und ist chemisch mit Calcium und Magnesium verwandt. In Sedimenten kommt Strontium häufig als Carbonat und als Sulfat vor. In Magmatiten ersetzt es teilweise Calcium und Kalium in den Silikatmineralen. Allgemein findet man erhöhte Konzentrationen in Feldspäten, Evaporiten und

Carbonaten. Neben drei stabilen Isotopen (Sr-84, Sr-86, Sr-88) gibt es eine Reihe radioaktiver Isotope, wobei die größte Halbwertszeit bei Sr-90 mit 29 Jahren liegt. Strontium-Verbindungen gelten als ungiftig, falls keine radioaktiven Isotope beteiligt sind. Da es für Strontium nur wenige industrielle Nutzungen gibt, sind die Gehalte im Grundwasser meist geogen bedingt.

Im Zeitraum 2007-2009 wurden 2.134 Messstellen auf Strontium untersucht. Bei einer Bestimmungsgrenze von 0,05 mg/l wurde an 97,9 % der Messstellen Strontium gefunden, dabei liegen 80 % der Befunde zwischen 0,07 und 0,95 mg/l. Die Spitzenwerte gehen bis 14 mg/l. Es gibt keine gesetzlichen Grenz- oder Schwellenwerte. Erhöhte Gehalte findet man insbesondere im Keuperbergland und im Muschelkalk.

#### 2.8.19 Thallium

Thallium (Tl) tritt in der Erdkruste nur in geringen Mengen als Begleitelement von kaliumhaltigen Gesteinen auf. Es fällt bei der Verhüttung von Kupfer-, Blei- und Zinkeren an. Die technische und wirtschaftliche Bedeutung ist eher gering. Im Grundwasser kommt es überwiegend in der einwertigen Form vor. Thallium und seine Verbindungen sind hochtoxisch.

Von den 2.148 im Zeitraum 2007-2009 auf Thallium untersuchte Messstellen wurden nur an drei Messstellen Positivbefunde von 0,0007 bis 0,0009 mg/l über der MBG von 0,0005 mg/l gefunden. Es gibt keine gesetzlichen Grenz- oder Schwellenwerte. Der von der LAWA genannte GFS-Wert von 0,0008 mg/l wird an einer Messstelle geringfügig überschritten.

#### 2.8.20 Uran

Uran (U) ist ein ubiquitäres, aber in geringen Konzentrationen auftretendes Metall. Besonders in sauerstoffreichen Oberflächengewässern oder oberflächennahen Grundwässern geht sechswertiges Uran sehr stabile Komplexe (z.B.  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ ) ein. Uran tritt natürlich in drei Isotopen auf, wovon U-238 das häufigste und mit einer Halbwertszeit von 4,5 Mrd Jahren auch das beständigste ist. Neben der energie- und waffentechnischen Nutzung wird abgereichertes Uran (U-238) als Werkstoff in der Flugzeugindustrie sowie als Zuschlagstoff für Katalysatoren und Stähle verwendet. Eine weitere Nutzung ist die Färbung von Gläsern und Porzellanlasuren. Es gibt auch Hinweise darauf,

dass Uran über mineralische Phosphatdünger in die Umwelt gelangen kann. Geologische Formationen mit erhöhten Urangelhalten sind beispielsweise Buntsandstein und Gipskeuper. Das chemisch-toxische Potenzial zur Schädigung der Niere ist etwa fünfmal so hoch wie das radiologische.

Im Zeitraum 2007-2009 wurde an 1.460 von 2.146 Messstellen Uran in Konzentrationen über der MBG von 0,0005 mg/l gefunden. Dabei liegen 80 % der Messwerte zwischen der Bestimmungsgrenze und 0,0029 mg/l. Für Grundwasser gibt es keinen Schwellenwert in der GrvW, für Trinkwasser wurde in der Novelle der TrinkwV (03.05.2011) ein Grenzwert von 0,01 mg/l festgesetzt, der ab 01.11.2011 gilt. Wendet man diesen Wert hilfsweise auf das Grundwasser an, wäre dieser an 31 Messstellen (= 1,4%) überschritten. Der für Mineralwasser mit der besonderen Auslobung „Geeignet für die Zubereitung von Säuglingsnahrung“ angesetzte Wert von 2 µg/l ist nicht toxikologisch begründet, sondern im Vorsorgebereich angesiedelt, d.h. auch bei Urangelhalten zwischen 2 µg/l und 10 µg/l besteht nach Auffassung des Umweltbundesamtes und des Instituts für Risikobewertung auch für Säuglinge kein Gesundheitsrisiko. In diesem Konzentrationsbereich liegen 315 Messstellen. Uranbefunde im Grundwasser sind in erster Linie geogenen Ursprungs und damit regional unterschiedlich.

#### 2.8.21 Vanadium

Vanadium (V) ist nur zu einem geringen Teil am Aufbau der Erdkruste beteiligt und kommt ähnlich häufig wie Chrom vor. In Eisenerzen tritt es zusammen mit Titan und Phosphor auf. Vanadium ist ein für Pflanzen und Tiere essentielles Metall, dessen Funktion noch nicht genau geklärt ist. Das Vorkommen erhöhter Vanadiumgehalte in Gewässern ist meist anthropogen bedingt. Es wird überwiegend in der Metallindustrie als Legierungszusatz verwendet. Vanadiumsalze dienen zur Herstellung von Farbpigmenten.

Im Zeitraum 2007-2009 wurden 2.142 Messstellen auf Vanadium untersucht. Die MBG betrug 0,0005 mg/l. 90 % aller Messwerte lagen unter 0,001 mg/l. Die Maximalwerte gehen bis 0,0266 mg/l. Es gibt keine gesetzlichen Grenz- oder Schwellenwerte. Der von der LAWA genannte GFS-Wert von 0,04 mg/l wird an keiner Messstelle überschritten. Vereinzelt werden erhöhte Vanadiumkonzentrationen im Bereich der metallverarbeitenden Industrie gefunden.

Die meisten Vanadiumkonzentrationen über 0,001 mg/l sind geogenen Ursprungs und in Grundwässern im höheren Keuper zu finden.

#### 2.8.22 Zink

Zink (Zn) kommt in der Natur relativ häufig vor. Hauptsächlich als Zinkblende (ZnS) bildet es Erzlagerstätten. Zink kann Fe und Mg in den Silikatgittern von Mineralen ersetzen. Zinkblende kommt häufig in Erguss- und metamorphen Gesteinen vor und ist häufig mit Blei und Cadmium vergesellschaftet. Kohle, Bitumen und Öl enthalten höhere Mengen an Zink. Der Zinkgehalt des Grundwassers wird überwiegend von der Verfügbarkeit im Untergrund bestimmt und ist z.B. im Bereich von Erzgängen oft erhöht. Zink wird als Werkstoff oder als Korrosionsschutz verwendet und kann daher im Wasser auch anthropogenen Ursprungs sein.

Bei der Beprobungskampagne 2007-2009 wurde an etwa einem Drittel der 2.123 der untersuchten Messstellen Zink in Konzentrationen über der MBG von 0,01 mg/l gefunden. Es gibt keine gesetzlichen Grenz- oder Schwellenwerte für Zink. Der von der LAWA genannte GFS-Wert von 0,058 mg/l wird an rund 10 % der Messstellen überschritten.

#### 2.8.23 Bewertung

In allen Grundwässern sind metallische Spurenstoffe in mehr oder weniger hohen Konzentrationen zu finden. Diese Stoffgehalte sind in den meisten Fällen natürlichen Ursprungs und je nach umgebender geologischer Formation in ihrer Zusammensetzung unterschiedlich. Darüber hinaus können weitere Belastungen auch durch anthropogene Einträge entstehen, sei es durch Abwässer, die aus undichter Kanalisation ins Grundwasser infiltrieren, oder durch Schadensfälle. Von solchen Kontaminationen sind in erster Linie Messstellen betroffen, in deren Einzugsbereichen sich Siedlungen oder Gewerbegebiete mit Firmen befinden, die im weitesten Sinne mit Metallver- und -bearbeitung oder mit der Farbpigmentherstellung zu tun haben.

Von den insgesamt 22 untersuchten metallischen Spurenstoffen sind für 13 aufgrund ihrer Toxizität Schwellen- oder Grenzwerte festgelegt. Zusammenfassend sind von neun Stoffen in Abbildung 2.8-1 die Überschreitungen dargestellt, die jeweiligen Ursachen sind in den Unterkapiteln beschrieben. Bei Antimon, Kupfer und Quecksilber traten

## Metallische Spurenstoffe

2007 - 2009

Überschreitungen  
der Schwellen- und Grenzwerte

- |             | mg/l     |
|-------------|----------|
| ● Aluminium | > 0,2    |
| ● Arsen     | > 0,01   |
| ● Antimon   | > 0,005  |
| ● Blei      | > 0,01   |
| ● Bor       | > 1,0    |
| ■ Cadmium   | > 0,0005 |
| ▲ Chrom     | > 0,05   |
| ▲ Nickel    | > 0,02   |
| ■ Uran*     | > 0,01   |
| ● mehrere   | > GW     |

\* Grenzwert gültig  
ab 01.11.2011

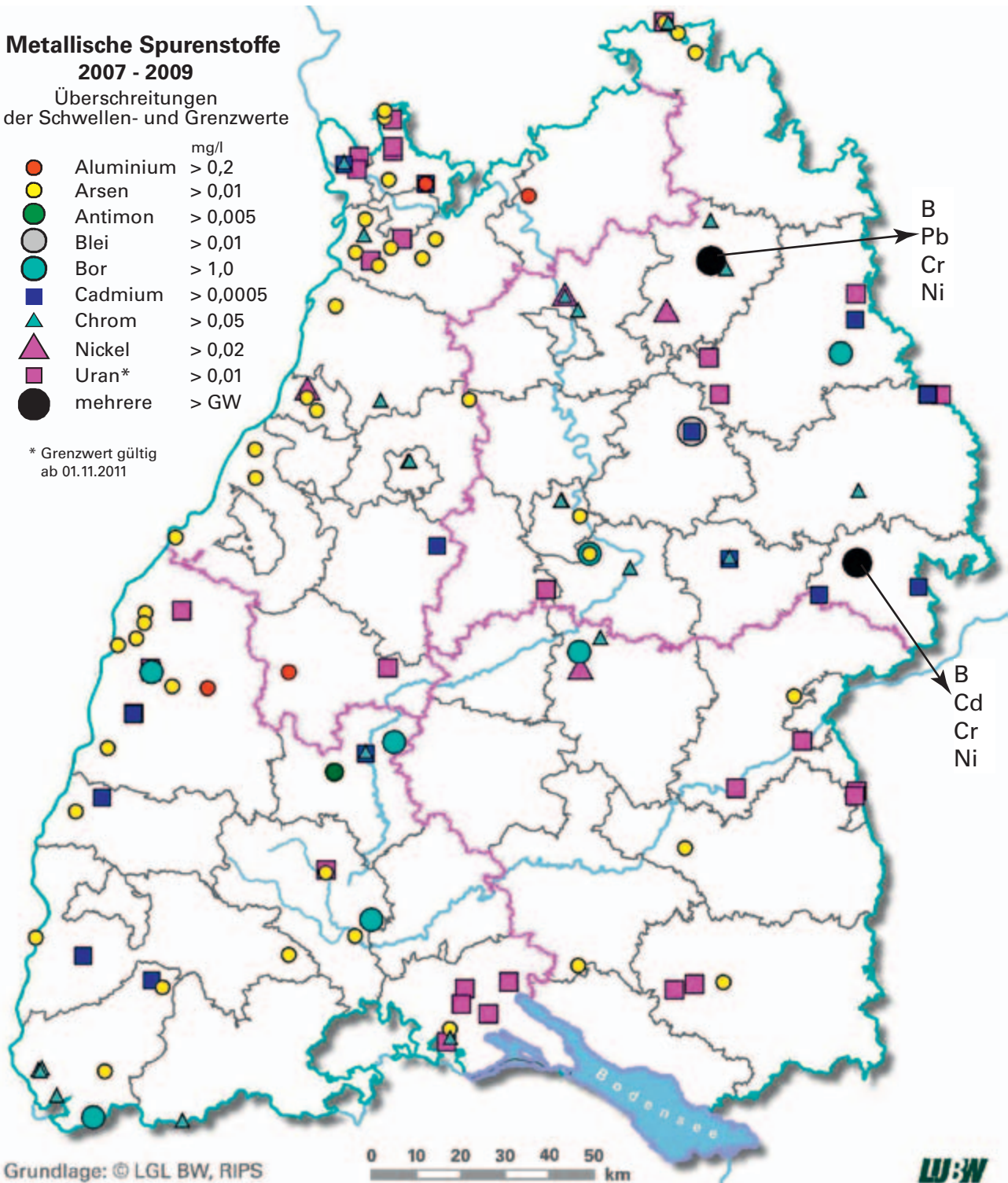


Abbildung 2.8-1: Überschreitungen von Schwellenwerten der GrwV / Grenzwerten der TrinkwV durch ausgewählte metallische Spurenstoffe, Beprobungskampagne 2007-2009

keine Überschreitungen auf. Bei Eisen und Mangan wurden die Grenzwerte aus technischen Gründen festgesetzt, auf eine Darstellung der Überschreitungen wird an dieser Stelle verzichtet. Hinsichtlich der geographischen Verteilung der metallischen Spurenstoffe sei auf den „Atlas des Grundwasserzustands in Baden-Württemberg“ [LfU 2001] verwiesen.

Als Fazit lässt sich feststellen, dass die Belastung des Grundwassers mit metallischen Spurenstoffen überwiegend geogen bedingt ist und auf die Fläche bezogen für das Grundwasser kein Problem darstellt.

# 3 Statistische Übersichten

## 3.1 Trendmessnetz (TMN) – Menge - Grundwasser und Quellen (GuQ)

### Messnetzziel

Landesweiter Überblick über Zustand und Entwicklungstendenzen der Grundwasservorräte an repräsentativen Grundwasserstands-, Quellschüttungs- und Lysimetermessstellen.

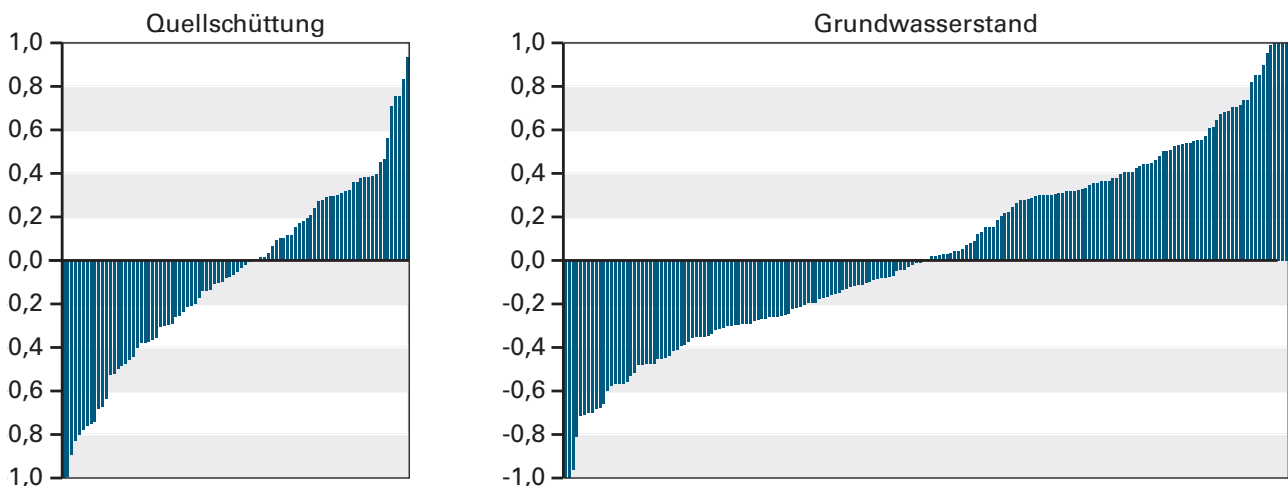
### Datengrundlage

Auswahl von 363 repräsentativen und funktionsfähigen Messstellen mit beschleunigter Datenübermittlung: 223 Grundwasserstandsmessstellen (wöchentliche Beobachtung), 130 Quellen (wöchentliche bis monatliche Messung) und 10 Lysimeter (täglich bis wöchentlicher Turnus).

### Wichtige Ergebnisse/Auffälligkeiten

- Insgesamt bewegen sich die Grundwasserstände und Quellschüttungen im Jahr 2010 auf geringfügig höherem Niveau als im Vorjahr und entsprechen etwa durchschnittlichen Verhältnissen.
- Die Grundwasserstände bewegen sich in den meisten Landesteilen auf höherem Niveau als im Jahr 2009 und entsprechen im langjährigen Vergleich insgesamt durchschnittlichen Verhältnissen. Nach dem trockenen Jahresbeginn, das signifikant rückläufige Verhältnisse zur Folge hatte, konnten überdurchschnittliche Niederschläge zwischen April und August eine Normalisierung des weiteren Jahresverlaufs auf etwa mittlerem Niveau erreichen. Starkniederschläge ab November haben steile Anstiege der Grundwasservorräte auf ein überdurchschnittliches Niveau zum Jahresende bewirkt. In den südöstlichen Landesteilen haben sich die Grundwasservorräte im Jahr 2010 deutlich erholt. Der kurzfristige Trend (10 Jahre) ist stark rückläufig, der mittelfristige Trend (20 Jahre) ist nach wie vor steigend. Die langfristige Tendenz (50 Jahre) ist ausgeglichen.
- Die Quellschüttungen weisen ausgeprägte, niederschlagsbedingte Schüttungsschwankungen auf und entsprechen im vieljährigen Vergleich überwiegend mittleren Verhältnissen. Starke Niederschläge im Frühjahr und zum Jahresende von 2010 haben Schüttungsanstiege bewirkt, teilweise bis oberhalb des Normalbereichs. Die Schüttungsdynamik ist im Jahresverlauf 2010 ansonsten unauffällig. Der kurzfristige (10 Jahre), der mittelfristige (20 Jahre) sowie der langfristige Trend (50 Jahre) sind ausgeglichen.

### Normierte Jahresmittelwerte 2010 im langjährigen Vergleich (seit 1961)



Erläuterung: Dargestellt wird pro Messstelle der - gegen den seit 1961 jeweils kleinsten (-1) bzw. größten (+1) Jahresmittelwert - normierte Jahresdurchschnitt im Jahr 2010.

LU:W

Ergebnisse 2010		Baden-Württemberg Trendmessnetz - Grundwasserstand (Auswahl)								
Messstelle	Naturraum	Grundwasser-Landschaft	Jahresminimum 2010		Jahresmaximum 2010		Mittelwert 2010	Trend [cm/Jahr]		
			[m+NN]	Datum	[m+NN]	Datum		[m+NN]	10 Jahre	20 Jahre
110/018-1	Offenburger Rheinebene	Quart. Talfüllungen	172,01	19.04.	172,44	27.12.	172,2	0,0	1,7	0,0
104/019-6	Markgräfler Rheinebene	Quart. Talfüllungen	190,10	12.07.	190,81	27.12.	190,39	-1,3	0,7	0,9
115/019-6	Markgräfler Rheinebene	Quart. Talfüllungen	182,96	15.03.	183,39	16.08.	183,15	0,3	0,9	-0,3
115/066-9	Offenburger Rheinebene	Quart. Talfüllungen	153,22	11.01.	154,37	27.12.	153,56	-1,5	1,3	0,8
133/068-0	Offenburger Rheinebene	Quart. Talfüllungen	171,23	12.04.	171,88	27.12.	171,46	0,2	1,9	0,4
102/070-7	Freiburger Bucht	Quart. Talfüllungen	217,37	02.08.	218,53	27.12.	217,92	-2,4	0,4	0,2
104/071-8	Markgräfler Hügelland	Quart. Talfüllungen	253,19	04.01.	256,39	27.12.	254,39	-8,6	1,5	-
102/073-1	Hochschwarzwald	nicht bearbeitet	336,94	18.10.	338,38	04.01.	337,37	-2,8	1,9	-0,3
110/073-8	Dinkelberg	nicht bearbeitet	291,94	29.11.	293,01	27.12.	292,24	-2,6	-0,5	-1,2
103/115-2	Offenburger Rheinebene	Quart. Talfüllungen	144,71	19.07.	145,76	13.12.	145,06	2,9	-3,0	-0,9
100/119-1	Freiburger Bucht	Quart. Talfüllungen	206,26	18.10.	207,31	13.12.	206,63	-2,1	-0,3	-1,1
124/123-1	Dinkelberg	Quart. Talfüllungen	329,39	12.07.	330,46	04.01.	329,67	-0,9	-0,2	-0,2
103/161-0	Nördliche Oberrhein-Niederung	Quart. Talfüllungen	110,03	26.04.	111,22	13.12.	110,51	-1,7	0,3	0,1
143/161-2	Nördliche Oberrhein-Niederung	Quart. Talfüllungen	115,04	06.12.	115,38	21.06.	115,25	1,9	0,6	0,7
120/162-0	Offenburger Rheinebene	Quart. Talfüllungen	121,10	26.07.	121,61	20.12.	121,34	-0,3	0,5	0,2
157/162-8	Offenburger Rheinebene	Quart. Talfüllungen	122,02	01.11.	123,22	27.12.	122,43	-1,3	0,1	0,2
105/164-3	Offenburger Rheinebene	Quart. Talfüllungen	156,75	29.11.	157,67	27.12.	157,2	-8,7	-0,9	-0,7
115/211-5	Nördliche Oberrhein-Niederung	Quart. Talfüllungen	110,00	08.11.	110,75	04.01.	110,43	-0,2	0,4	0,1
124/211-6	Hardtebenen	Quart. Talfüllungen	115,96	19.07.	116,37	01.03.	116,14	0,5	0,5	0,2
160/223-0	Hochrheintal	Quart. Talfüllungen	317,03	02.05.	318,18	27.06.	317,58	-2,6	-0,1	-
227/259-1	Hardtebenen	Quart. Talfüllungen	108,90	04.01.	109,28	27.12.	109,1	-3,0	1,2	2,0
150/260-6	Hardtebenen	Quart. Talfüllungen	112,93	18.10.	113,42	20.12.	113,11	-6,6	0,7	2,8
133/304-6	Hessische Rheinebene	Quart. Talfüllungen	94,25	01.04.	94,50	18.10.	94,45	-11,5	4,9	-
733/304-4	Hessische Rheinebene	Quart. Talfüllungen	91,68	19.07.	92,17	04.10.	91,96	-8,8	5,6	-
104/305-6	Neckar-Rheinebene	Quart. Talfüllungen	88,04	03.05.	89,84	13.12.	88,66	-5,9	0,1	0,1
104/307-0	Hardtebenen	Quart. Talfüllungen	100,02	04.01.	100,40	21.06.	100,25	-9,6	2,0	-1,6
108/308-7	Hardtebenen	Quart. Talfüllungen	106,32	01.11.	106,86	27.12.	106,47	-3,1	-0,5	-1,1
101/320-1	Baar	Quart. Talfüllungen	674,71	21.09.	675,29	01.03.	674,9	-1,2	-0,1	-1,0
100/321-9	Hegau-Alb	Muschelkalk	683,59	11.10.	684,82	01.03.	684,25	1,5	0,5	-0,4
100/355-1	Bergstraße	Quart. Talfüllungen	96,44	03.05.	97,18	27.12.	96,68	-11,5	2,4	2,4
105/370-3	Hegau-Alb	Quart. Talfüllungen	652,03	26.04.	655,46	05.07.	652,81	4,3	3,2	3,4
132/422-5	Hegau	Quart. Talfüllungen	418,68	06.12.	419,00	27.12.	418,86	-3,6	1,6	-
105/470-3	Donau-Ablach-Platten	nicht bearbeitet	614,86	16.06.	615,25	28.07.	615,05	-0,6	0,2	-
167/508-9	Neckarbecken	Quart. Talfüllungen	153,97	20.09.	154,60	06.12.	154,13	-1,9	0,5	-
100/516-6	Mittlere Kuppenalb	Malm Weißjura	690,30	04.01.	691,86	05.04.	691,15	-20,9	-0,2	-
100/517-0	Hohe Schwabenalb	Malm Weißjura	682,00	29.11.	686,44	05.04.	684,22	-24,0	-5,0	-
20/520-3	Oberschwäbisches Hügelland	nicht bearbeitet	619,39	11.01.	619,89	20.12.	619,65	-10,3	0,5	-
3/568-8	Donau-Ablach-Platten	nicht bearbeitet	524,69	26.04.	525,58	13.12.	524,92	-1,0	0,2	-
110/623-5	Oberschwäbisches Hügelland	nicht bearbeitet	411,80	04.01.	412,70	30.08.	412,26	-5,4	-0,7	-
130/623-6	Bodenseebecken	Quart. Talfüllungen	399,07	01.02.	400,19	09.08.	399,38	-4,1	-0,5	-
107/666-2	Mittlere Flächenalb	nicht bearbeitet	519,49	22.02.	524,08	05.07.	521,86	-7,7	4,9	-
148/717-0	Flachland der unteren Riss	nicht bearbeitet	492,70	08.11.	493,62	13.12.	492,96	-0,3	0,8	-
125/721-3	Riss-Aitrach-Platten	Quart. Talfüllungen	651,90	22.02.	653,11	06.09.	652,42	-4,1	-1,0	-
102/762-4	Unteres Illertal	Quart. Talfüllungen	502,05	18.01.	504,57	29.03.	502,86	-8,6	2,4	0,3
101/767-0	Albuch und Härtsfeld	Malm Weißjura	488,81	15.02.	490,39	21.06.	489,39	-4,0	-4,8	-2,3
109/768-9	Unteres Illertal	Quart. Talfüllungen	530,34	31.05.	531,00	13.12.	530,47	-2,3	-1,1	0,0
132/768-3	Unteres Illertal	Quart. Talfüllungen	516,98	01.02.	517,67	13.12.	517,18	2,6	1,2	-0,6
111/769-0	Unteres Illertal	Quart. Talfüllungen	552,27	08.11.	552,80	27.12.	552,46	-1,6	-0,7	0,0
104/770-4	Unteres Illertal	Quart. Talfüllungen	572,76	31.05.	573,43	16.08.	573,01	1,7	0,8	-0,4
177/770-1	Riss-Aitrach-Platten	Quart. Talfüllungen	593,63	22.02.	594,44	06.09.	593,99	-3,4	-1,9	-
110/773-2	Westallgäuer Hügelland	Quart. Talfüllungen	712,86	22.02.	715,16	29.03.	714,04	-4,9	-1,4	-
102/814-8	Donauried	Quart. Talfüllungen	443,59	29.11.	445,32	29.03.	444,56	-7,4	0,0	-1,1
100/863-0	Ries-Alb	Malm / tief	448,66	04.01.	450,44	23.08.	449,76	-12,3	2,9	0,5

Ergebnisse 2010		Baden-Württemberg Trendmessnetz - Quellschüttung (Auswahl)								
Messstelle	Naturraum	Grundwasser-Landschaft	Jahresminimum 2010		Jahresmaximum 2010		Mittelwert 2010	Trend [l/s/Jahr]		
			[l/s]	Datum	[l/s]	Datum		[l/s]	10 Jahre	20 Jahre
600/071-1	Markgräfler Hügelland	Quartär Hangschutt	0,34	02.01.	1,08	27.12.	0,57	0,0	0,0	0,0
600/171-5	Hochschwarzwald	Kristallin	0,06	15.08.	0,83	01.03.	0,32	0,0	0,0	0,0
601/212-5	Nördlicher Talschwarzwald	Buntsandstein	1,16	02.08.	6,39	01.03.	3,08	0,0	0,0	0,0
600/263-6	Nördlicher Talschwarzwald	Buntsandstein	5,87	26.07.	17,04	04.01.	9,90	-0,2	-0,2	-0,2
602/320-8	Baar-Alb und Oberes Donautal	Malm Weißjura	1,05	15.11.	7,69	27.12.	3,03	-0,1	0,0	0,0
600/321-0	Hegau-Alb	Tertiär	0,80	25.10.	3,33	21.06.	1,80	0,0	0,0	0,0
600/407-7	Kraichgau	Höherer Keuper	2,40	04.01.	7,05	26.04.	4,57	-0,1	0,0	0,0
600/468-4	Baar-Alb und Oberes Donautal	Malm Weißjura	66,00	08.02.	274,00	01.03.	107,61	-8,4	-0,3	-
600/521-4	Oberschwäbisches Hügelland	Quartär Kies+Sand	1,56	25.01.	4,00	13.12.	2,42	-0,1	0,0	0,0
600/554-9	Bauland	Muschelkalk	35,00	25.10.	113,53	01.03.	71,49	1,0	1,0	0,1
600/607-8	Hohenloher-Haller-Ebenen	Lettenkeuper	2,19	09.08.	6,33	22.02.	3,25	0,0	0,0	0,0
603/657-5	Kocher-Jagst-Ebenen	Muschelkalk	0,40	19.07.	5,00	22.02.	1,82	0,0	0,0	0,0
600/665-7	Mittlere Flächenalb	Malm Weißjura	1102,00	15.02.	10407,00	01.03.	2720,85	-31,4	21,4	2,7
601/759-1	Schwäb.-Fränk. Waldberge	Höherer Keuper	2,03	15.11.	3,67	01.03.	2,71	-0,1	0,0	0,0



### 3.2 Gesamtmessnetz - Beschaffenheit

#### Messnetzziel

Landesweiter Überblick über den Ist-Zustand und die Entwicklung der Grundwasserbeschaffenheit.

#### Datengrundlage

Ausgewertet wurden für das Jahr 2010 die Daten von insgesamt 1.856 Landesmessstellen. Die vom Land betriebenen Messstellen wurden auf folgende landesweiten Messprogramme untersucht (Messprogramm-Parameter: s. Anhang A2):

MESSPROGRAMM	BMN	RW/VF	EL	EI / ES / SE	QMN
Vor-Ort-Parameter	•	•	•	•	•
Messprog. Stickstoff aus LW	•	•	•	•	•
Messprogramm PSM - 4 - teilweise	•	•	•	•	•
Messprogramm PSM - 2 - teilweise	•	•	•	•	•

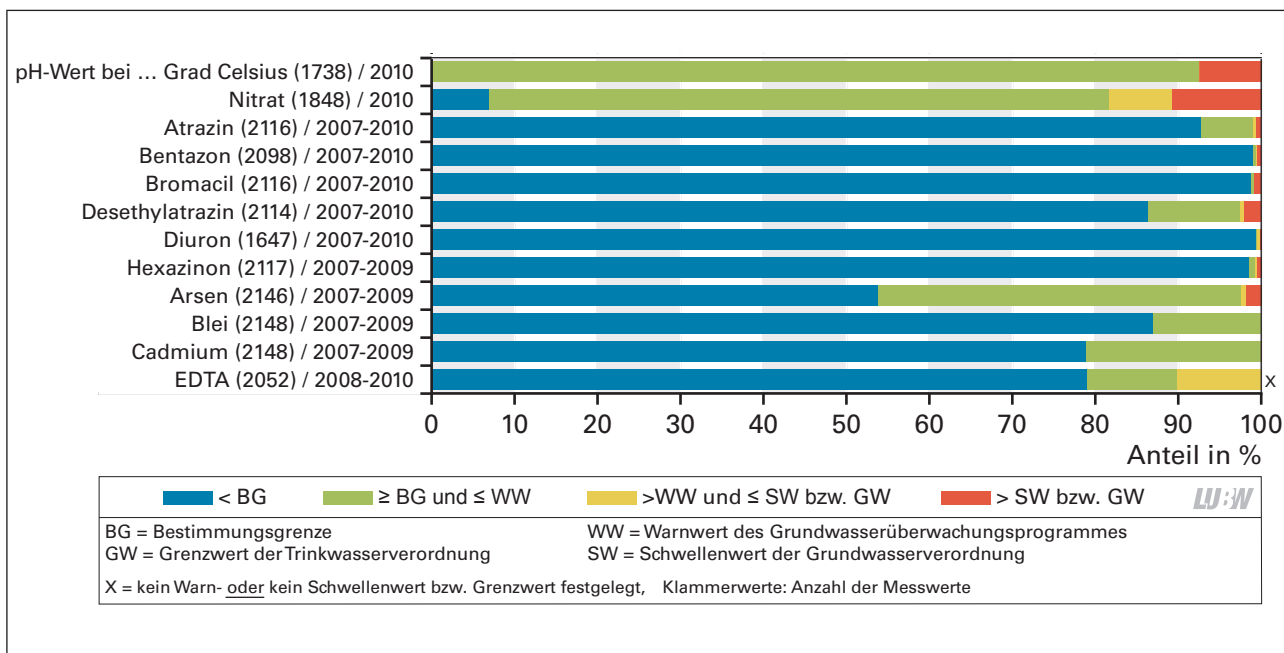
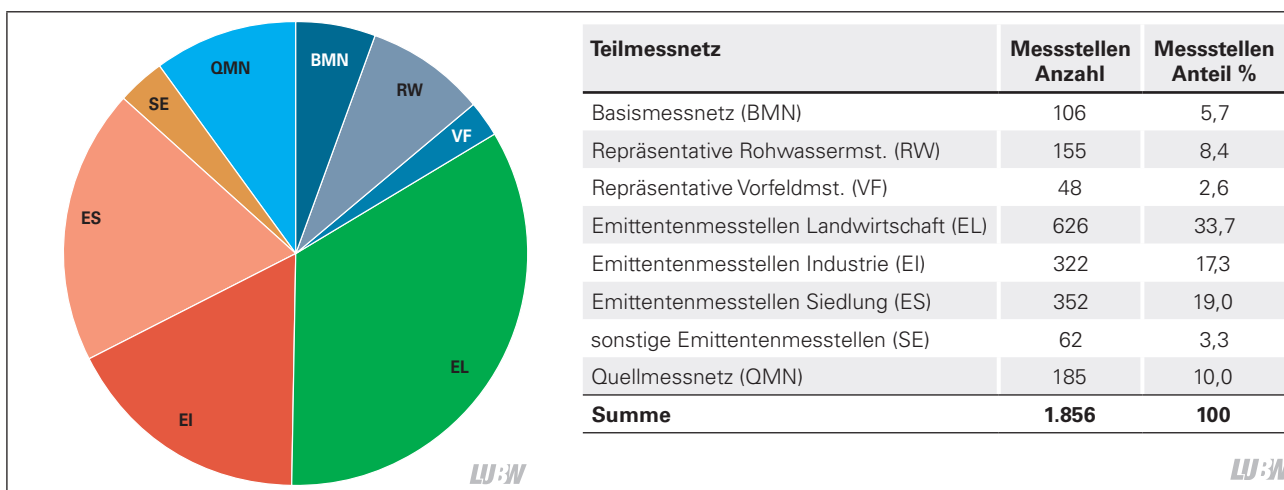


Tabelle 3.2-1: Ergebnisse 2010 – Baden-Württemberg ALLE, Vor-Ort-Parameter und Messprogramm N

Parameter	Dimen- sion	Anzahl Mess- stellen	> BG Anzahl	%	> WW Anzahl	%	> GW Anzahl	%	Mit- tel- wert	Min	P10	P50	P90	Max
Temperatur	°C	1806	1806	100	11	0,6	-	-	12,2	6,0	9,4	12,0	15,0	47,0
El. Leitfähigkeit bei 20 °C	mS/m	1816	1816	100	21	1,2	8	0,4	69,7	2,0	27,8	65,7	99,8	1833,0
pH-Wert bei ...°C	-	1738	1738	100	130	7,5	130	7,5	7,08	4,71	6,67	7,14	7,40	8,99
Sauerstoff	mg/l	1737	1685	97,0	-	-	-	-	5,6	0,1	0,7	6,0	9,6	11,5
Sauerstoffsättigungsindex	%	1684	1678	99,6	-	-	-	-	54,7	1,0	9,0	59,0	91,5	104,0
Nitrat	mg/l	1848	1720	93,1	341	18,5	199	10,8	23,9	0,5	2,4	19,0	52,3	180,0
Nitrit	mg/l	1854	212	11,4	34	1,8	24	1,3	0,02	0,01	<0,01	<0,01	0,01	2,63
Ammonium	mg/l	1842	427	23,2	55	3,0	44	2,4	0,059	0,010	<0,010	<0,010	0,046	6,57

LUBW

Tabelle 3.2-2: Ergebnisse 2007 bis 2009 – Baden-Württemberg ALLE, Hauptinhaltsstoffe und Summenparameter

Parameter	Dimen- sion	Anzahl Mess- stellen	> BG Anzahl	%	> WW Anzahl	%	> GW Anzahl	%	Mit- tel- wert	Min	P10	P50	P90	Max
SAK-436	1/m	2154	1535	71,3	65	3	52	2,4	0,093	0	0	0,04	0,16	11,36
Säurekapazität bis pH 4,3 bei ...°C	mmol/l	2166	2164	99,9	-	-	-	-	5,36	0,03	2,2	5,7	7,3	27,3
Basekapazität bis pH 8,2 bei ...°C	mmol/l	1719	1716	99,8	-	-	-	-	0,88	0,01	0,25	0,72	1,47	55,4
Summe Erdalkalien (GH)	mmol/l	2166	2165	100	-	-	-	-	3,74	0,04	1,31	3,6	5,4	26,5
SAK-254	1/m	2117	2104	99,4	146	6,9	-	-	2	0	0,4	1,1	3,7	79
DOC	mg/l	2138	1981	92,7	66	3,1	-	-	0,91	0,1	0,2	0,6	1,6	27
Calcium	mg/l	2156	2156	100	35	1,6	-	-	116,7	1,2	39,6	115,1	166,6	822
Magnesium	mg/l	2167	2161	99,7	200	9,2	-	-	20,1	0,5	3,8	17,5	39	146
Natrium	mg/l	2165	2165	100	20	0,9	15	0,7	23,4	0,5	3,7	10,7	36,1	4960
Kalium	mg/l	2162	2119	98	95	4,4	-	-	3,42	0,22	0,7	1,9	6	274
Chlorid	mg/l	2168	2167	100	46	2,1	29	1,3	45,5	0,5	6,1	25	72,5	7990
Sulfat	mg/l	2166	2162	99,8	94	4,3	94	4,3	76,1	1	9	35	143	2580
Ortho-Phosphat	mg/l	2163	1367	63,2	-	-	-	-	0,099	0,003	0,02	0,034	0,174	8,89
Phosphor, ges.	mg/l	2150	1727	80,3	-	-	-	-	0,064	0,003	<0,005	0,016	0,08	40
Cyanid, gesamt	mg/l	2147	20	0,9	15	0,7	6	0,3	0,01	0,009	<0,005	<0,010	<0,010	0,634
Fluorid	mg/l	2011	1719	85,5	8	0,4	6	0,3	0,152	0,03	<0,050	0,11	0,27	4,76

LUBW

Tabelle 3.2-3: Ergebnisse 2007- 2010 – Baden-Württemberg ALLE, PSM

Parameter	Dimen- sion	Anzahl Mess- stellen	> BG Anzahl	%	> WW Anzahl	%	> GW Anzahl	%	Mit- tel- wert	Min	P10	P50	P90	Max
2,4-D	µg/l	2106	2	0,1	0	0	0	0	0,05	0,05	<0,03	<0,05	<0,05	0,05
Atrazin	µg/l	2116	154	7,3	21	1	14	0,7	0,04	0,01	<0,02	0,04	<0,05	0,38
Bentazon	µg/l	2098	21	1	13	0,6	12	0,6	0,05	0,03	<0,02	<0,05	<0,05	1,1
Bifenox	µg/l	2109	1	0	0	0	0	0	0,05	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,05
Bromacil	µg/l	2116	26	1,2	19	0,9	19	0,9	0,04	0,02	<0,02	<0,05	<0,05	0,63
Chlortoluron	µg/l	1647	0	0	0	0	0	0	0,05	-	<0,02	<0,05	<0,05	-
Desethylatrazin	µg/l	2114	289	13,7	55	2,6	43	2	0,04	0,01	<0,02	<0,05	<0,05	0,68
Desethylterbuthylazin	µg/l	2117	6	0,3	5	0,2	4	0,2	0,04	0,06	<0,02	<0,05	<0,05	0,24
Desisopropylatrazin	µg/l	2116	29	1,4	5	0,2	4	0,2	0,04	0,02	<0,02	<0,05	<0,05	0,22
Dicamba	µg/l	2110	0	0	0	0	0	0	0,04	-	<0,02	<0,05	<0,05	-
Dichlorprop (2,4-DP)	µg/l	2106	0	0	0	0	0	0	0,05	-	<0,02	<0,05	<0,05	-
Diuron	µg/l	1647	11	0,7	8	0,5	4	0,2	0,05	0,03	<0,02	<0,05	<0,05	0,14
Flusilazol	µg/l	1646	1	0,1	1	0,1	1	0,1	0,05	1,3	<0,05	<0,05	<0,05	1,3
Hexazinon	µg/l	2117	32	1,5	17	0,8	11	0,5	0,04	0,03	<0,02	<0,05	<0,05	0,94
Isoproturon	µg/l	1645	2	0,1	0	0	0	0	0,05	0,04	<0,02	<0,05	<0,05	0,06
Linuron	µg/l	1646	0	0	0	0	0	0	0,05	-	<0,02	<0,05	<0,05	-
MCPA	µg/l	2108	0	0	0	0	0	0	0,05	-	<0,03	<0,05	<0,05	-
Mecoprop (MCP)	µg/l	2107	3	0,1	2	0,1	2	0,1	0,05	0,05	<0,02	<0,05	<0,05	0,59
Metalaxyl	µg/l	2114	2	0,1	2	0,1	1	0	0,04	0,1	<0,02	<0,05	<0,05	0,19
Metazachlor	µg/l	2115	3	0,1	2	0,1	1	0	0,04	0,05	<0,02	<0,05	<0,05	0,27
Methabenzthiazuron	µg/l	1647	0	0	0	0	0	0	0,05	-	<0,02	<0,05	<0,05	-
Metolachlor	µg/l	2117	3	0,1	2	0,1	1	0	0,04	0,07	<0,02	<0,05	<0,05	0,11
Pendimethalin	µg/l	2110	0	0	0	0	0	0	0,05	-	<0,02	<0,05	<0,05	-
Propazin	µg/l	2118	5	0,2	2	0,1	1	0	0,04	0,02	<0,02	<0,05	<0,05	0,19
Simazin	µg/l	2117	25	1,2	4	0,2	2	0,1	0,03	0,01	<0,02	<0,03	<0,05	0,15
Terbuthylazin	µg/l	2118	5	0,2	3	0,1	3	0,1	0,03	0,02	<0,02	<0,02	<0,05	0,39

LUBW

Tabelle 3.2-4: Ergebnisse 2007 bis 2009 – Baden-Württemberg ALLE, Metallische Spurenstoffe

Parameter	Dimen- sion	Anzahl Mess- stellen	> BG Anzahl	%	> WW Anzahl	%	> GW Anzahl	%	Mittel- wert	Min	P10	P50	P90	Max
Aluminium	mg/l	2142	618	28,9	5	0,2	4	0,2	0,007	0,001	<0,002	0,003	0,008	1,87
Antimon	mg/l	2148	11	0,5	1	0	1	0	0,003	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,003
Arsen	mg/l	2146	991	46,2	53	2,5	39	1,8	0,0015	0,0005	<0,0005	<0,0005	0,0024	0,162
Barium	mg/l	2122	2073	97,7	16	0,8	-	-	0,127	0,006	0,02	0,08	0,28	1,396
Blei	mg/l	2148	281	13,1	2	0,1	2	0,1	0,0006	0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0010	0,028
Bor	mg/l	2163	1156	53,5	186	8,6	9	0,4	0,061	0,005	<0,020	0,02	0,09	16,5
Cadmium	mg/l	2148	453	21,1	2	0,1	1	0	0,00035	0,00002	<0,00002	0,00002	<0,00010	0,615
Chrom	mg/l	2146	1235	57,5	14	0,7	3	0,1	0,0016	0,0002	<0,0002	<0,0010	0,0016	0,837
Cobalt	mg/l	2139	261	12,2	-	-	-	-	0,0007	0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0010	0,102
Eisen	mg/l	2087	1055	50,6	-	-	262	12,5	0,344	0,001	<0,010	<0,010	0,38	19,4
Kupfer	mg/l	2065	1650	79,9	0	0	0	0	0,0025	0,0002	0,0002	<0,0010	0,0036	0,961
Lithium	mg/l	2134	2029	95,1	-	-	-	-	0,0158	0,0005	0,001	0,0055	0,0227	4,682
Mangan	mg/l	2140	571	26,7	-	-	344	16,1	0,078	0,001	<0,005	<0,010	0,177	5,3
Molybdän	mg/l	2145	558	26,0	-	-	-	-	0,0009	0,0002	<0,0005	<0,0005	0,001	0,38
Nickel	mg/l	2006	1149	57,3	8	0,4	6	0,3	0,03	0,0005	<0,0005	<0,0010	0,0029	50,79
Quecksilber	mg/l	273	0	0,0	0	0,0	0	0,0	-	-	-	-	-	-
Silikat	mg/l	2103	2101	99,9	-	-	-	-	10,2	1,6	5,7	10	14,6	102
Strontium	mg/l	2134	2089	97,9	-	-	-	-	0,569	0,006	0,07	0,352	0,95	14
Thallium	mg/l	2148	11	0,5	-	-	-	-	0,0004	0,0003	<0,0002	<0,0002	<0,0005	0,0009
Uran*	mg/l	2146	1460	68,0	49	2,3	31	1,4	0,0017	0,0001	<0,0005	0,0008	0,0029	0,394
Vanadium	mg/l	2142	635	29,6	-	-	-	-	0,0007	0,0005	<0,0005	<0,0005	0,001	0,0266
Zink	mg/l	2123	804	37,9	-	-	-	-	0,052	0,002	<0,010	<0,010	0,058	13,8

\* Grenzwert für Uran in der TrinkwV gültig ab 01.11.2011

LUBW

Tabelle 3.2-5: Ergebnisse 2008 bis 2010 – Baden-Württemberg ALLE, Komplexbildner

Parameter	Dimen- sion	Anzahl Mess- stellen	> BG Anzahl	%	> WW Anzahl	%	> GW Anzahl	%	Mittel- wert	Min	P10	P50	P90	Max
EDTA	µg/l	2052	431	21	209	10,2	-	-	1	0,1	<0,5	<0,5	1,1	180
NTA	µg/l	1905	40	2,1	15	0,8	-	-	0,5	0,5	<0,5	<0,5	<0,5	8,5
DTPA	µg/l	2108	3	0,1	2	0,1	-	-	0,9	0,7	<0,5	<1,0	<1,0	2

LUBW

weitere Hinweise siehe Anhang A5

## 4 Ausblick und Berichtswesen

### 4.1 Messnetzbetrieb

Im Jahr 2011 stehen bei der landesweiten Zustandserhebung des Grundwassers wieder landwirtschaftstypische Stoffe und Parameter auf dem Programm. Daneben werden die bisher durchgeführten Controllingprogramme sowie die Untersuchungen im Rahmen verschiedener Berichtspflichten gegenüber dem Bund und der EU weitergeführt (u.a. Nitrit, Nitrat, Ammonium, PSM).

An einigen Grundwassermessstellen werden die Langzeituntersuchungen im Hinblick auf die Versauerung weitergeführt.

### 4.2 Qualitätsverbesserung

Routinemäßige Qualitätsverbesserungen finden im Bereich der Messstellen-Dokumentation, der Vorgaben zur Probennahme und der Plausibilisierung der Messwerte statt. Dies ist Voraussetzung für eine sachgerechte Bewertung der Daten und damit eine Daueraufgabe.

### 4.3 Datenverarbeitung

2010 konnte die Grundwasserdatenbank durch zahlreiche Optimierungen und neue Plausibilitätstests für Analysen erweitert werden. Neue Funktionalitäten wurden besonders für die Nutzung durch die Abfallwirtschaftsbetriebe zur Deponieüberwachung implementiert.

Die nächste Version, die voraussichtlich im November 2011 erscheint, wird Optimierungen zur Messwerterfassung mit dem GWDB-Editor und die automatisierte Ermittlung der Geländehöhe an Messstellen über das Digitale Höhenmodell enthalten.

Konzeptionell wird die Umsetzung der Berechnung von Temperaturfeldern für geothermische Anlagen geprüft.

### 4.4 Berichtswesen – Internet - Projekte

Auf den Internetseiten der LUBW <http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de> sind u. a. unter „Service - Publikationen - Wasser - Grundwasser“ die jährlichen Berichte „Ergebnisse der Beprobungen“ von 1991 bis 2010 eingestellt. In Papierform sind die Berichte bei der LUBW erhältlich (Adresse siehe Impressum).

Daten zu Grundwasserqualität und -menge der LUBW werden nicht mehr wie bisher auf CD, sondern unter dem bekannten Titel „Jahresdatenkatalog Grundwasser“ im Internet bereitgestellt (<http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/68854/>). Die Daten lassen sich als Tabelle und/oder Diagramm darstellen und exportieren.

Im Internet wird seit Mai 2001 unter dem Stichwort **GuQ - Grundwasserstände und Quellschüttungen** über die aktuellen Grundwassermengenverhältnisse in Baden-Württemberg berichtet. Die Seite wird monatlich aktualisiert. Eine landesweite Übersichtskarte zeigt die regionalen Verhältnisse an ausgewählten Messstellen. Ganglinien belegen die kurzfristige Entwicklung, Trendlinien die langfristige Tendenz über die letzten 30 Jahre. Seit August 2006 werden mögliche Entwicklungen der Grundwasserstände und der Quellschüttungen im bevorstehenden Monat prognostiziert und als zusätzliche Ganglinie dargestellt. Texte bewerten die Situation, technische Stammdaten und Fotos liefern weitere Informationen: <http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de>.

Seit Herbst 2004 sind die Messergebnisse des wägbaren **Lysimeters Büchig-Blankenloch** bei Karlsruhe abrufbar. Dargestellt sind hier die Ganglinien der Parameter Niederschlag, Bodenwassergehalt, Versickerung, Lufttemperatur, Globalstrahlung und Verdunstung.

Das Projekt **Dauermonitoring der Grundwasserfauna** wird an 40 Messstellen weiter geführt.

Die grenzüberschreitende Bestandsaufnahme 2009 der Grundwasserqualität im Oberrheingraben wurde abgeschlossen, der Abschlussbericht unter Federführung der Région Alsace erscheint voraussichtlich 2011.

#### **4.5 Hydrogeologische Karte Baden-Württemberg (HGK)**

##### **HGK Argen-Ach-Rinne und Isnyer Becken**

Margareta Barth, Präsidentin der Landesanstalt für LUBW Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg und Ministerialdirigent Peter Fuhrmann vom damaligen Ministerium für Umwelt, Naturschutz und Verkehr stellten am 25.02.2011 im Rathaus der Stadt Isny im Allgäu die HGK Argen-Ach-Rinne und Isnyer Becken der Öffentlichkeit vor. Die LUBW und das Regierungspräsidium Freiburg, Abteilung 9 (Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau) haben hierzu in den vergangenen 15 Jahren alle verfügbaren Informationen und Daten aus dieser Region zusammengetragen. Tatkräftig unterstützt wurden sie hierbei vor allem durch die Stadt Isny sowie das Regierungspräsidium Tübingen (vormals Gewässerdirektion Donau-Bodensee – Bereich Ravensburg). Das Kartenwerk mit Erläuterungen enthält Informationen zum hydrogeologischen Bau, zum Boden, zur Schutzfunktion der Grundwasserüberdeckung, zur Grundwasseroberfläche sowie zum Flurabstand und der Mächtigkeit des Grundwassers.

#### **4.6 Hydrogeologische Erkundung Baden-Württemberg (HGE)**

##### **- HGE Mittlere Alb**

Ministerialdirektor Bauer vom damaligen Ministerium für Umwelt, Naturschutz und Verkehr stellte am 23.03.2011 in Münsingen die HGE Mittlere Alb der Öffentlichkeit vor. Mit Erscheinen der Mappe 4 Anfang 2011 ist dieses Projekt vorläufig abgeschlossen. Diese HGE wurde unter Federführung des Regierungspräsidiums Tübingen zusammen mit dem Regierungspräsidium Freiburg, Abteilung 9 (Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau) und der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg erarbeitet. Ferner haben die Landratsämter Alb-Donau-Kreis, Biberach, Esslingen, Göppingen, Reutlingen, Sigmaringen, Tübingen, Tuttlingen und Zollernalbkreis sowie der Stadtkreis Ulm mitgewirkt.

##### **- HGE Südlicher Kraichgau 2**

Mappe 2 mit Grundwassergleichenplänen, hydrogeologischen Schnitten, abgedeckter hydrogeologischer Karte und Karten zum Grundwasserhaushalt erscheint 2011. Beteiligt sind das Regierungspräsidium Karlsruhe, Regierungspräsidium Freiburg, Abteilung 9 (Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau), Stadt Karlsruhe und die Landkreise Karlsruhe, Heilbronn und Enzkreis sowie die Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg.

##### **- HGE Böblingen (Würm-Schwippe) 1**

Die Grundkarte erscheint voraussichtlich 2011. Beteiligt sind das Regierungspräsidium Stuttgart, das Landratsamt Böblingen und die Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg.

# 5 Literaturverzeichnis

Die in den letzten fünf Jahren erschienenen Veröffentlichungen unter Beteiligung der LUBW bzw. LfU sind nachfolgend zusammengestellt. Weitere Veröffentlichungen - LUBW/LfU-Reihe Grundwasserschutz sind im Internet unter <http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de> unter den Rubriken „Service - Publikationen - Wasser - Grundwasser“ oder unter „Themen - Wasser - Grundwasser - Grundwasserüberwachungsprogramm“ zu finden.

## 5.1 Grundwasserüberwachungsprogramm Baden-Württemberg

LUBW u.a. (2010)

LUBW - Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, Regierungspräsidium Freiburg, Abt. 9 - Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau (LGRB): „Hydrogeologische Karte Baden-Württemberg, Argen-Ach-Rinne und Isnyer Becken“ - Mappe mit Beiheft (142 S.), 17 Karten, 1 CD-ROM, Bezug über LUBW und LGRB, LUBW 2010.

LUBW (2010)

LUBW - Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg: „Bericht zur Versauerung der Umwelt“, Karlsruhe 2010.

LUBW u.a. (2010)

LUBW - Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, Regierungspräsidium Tübingen, Regierungspräsidium Freiburg, Abt. 9 - Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau (LGRB): „Hydrogeologische Erkundung Baden-Württemberg, Mittlere Alb Mappe 4 – Markierungsversuche, Abwassereinleitungen“ - Mappe mit Beiheft, Tabellen, 4 Karten, 1 CD-ROM, Bezug über LUBW, LUBW 2010.

Feuerstein, W. (2010)

Feuerstein, W.: „Metaboliten im Grundwasser“, BWagrar, Nr.4/2010, S.16-17

Gudera u. a. (2010)

Gudera, T.: „Bodenwasserhaushalt und Sickerwasserbildung – Ergebnisse von Szenarienrechnungen“. – KLIWA-Berichte Heft 15 – 4. KLIWA-Symposium, S. 187 – 201.

LUBW (2009)

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg: „Grundwasserüberwachungsprogramm-Ergebnisse der Beprobung 2008 – Fachbericht“ - Reihe Grundwasserschutz: Nr. 38, Karlsruhe, 2009.

LUBW (2009)

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg: „Grundwasserüberwachungsprogramm-Ergebnisse der Beprobung 2008 – Kurzbericht und Jahresdatenkatalog 1999-2008“ - Reihe Grundwasserschutz: Nr. 39, Karlsruhe, 2009.

LUBW u.a. (2009)

LUBW - Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, Regierungspräsidium Tübingen, Regierungspräsidium Freiburg, Abt. 9 - Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau (LGRB): „Hydrogeologische Erkundung Baden-Württemberg Mittlere Alb Mappe 3 – Hydrogeologischer Bau, Grundwasserhaushalt“ - Mappe mit Beiheft, Tabellen, 4 Karten, 1 CD-ROM, Bezug über LUBW, LUBW 2009.

LUBW u.a. (2008)

LUBW - Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, Regierungspräsidium Karlsruhe, Regierungspräsidium Freiburg, Abt. 9 - Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau (LGRB), Landratsamt Enzkreis und Stadt Pforzheim: „Hydrogeologische Erkundung Baden-Württemberg Enztal-Pforzheim Mappe 4 – Boden, Geogene Grundwasserbeschaffenheit, Grundwassermächtigkeit“ - Mappe mit Beiheft und Tabellen, 19 Karten (u.a. Bodenkarte, Feldkapazität, Nutzbare Feldkapazität, Filter und Puffer für anorganische und organische Schadstoffe, Grundwassermächtigkeit und Grundwasser-gleichen), nur als CD-ROM (Hinweis: auf der CD sind auch die Mappen 2 und 3 enthalten), Bezug über LUBW oder RP Freiburg, Abt.9-LGRB, 2008.

LUBW u.a. (2008)

LUBW - Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, Regierungspräsidium Karlsruhe

he, Regierungspräsidium Freiburg, Abt. 9 - Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau (LGRB), Landratsamt Enzkreis: „Hydrogeologische Erkundung Baden-Württemberg Enzkreis Mappe 2 - Grundwasserdynamik, Grundwasserhaushalt, Grundwasserschutz, Boden“ - Mappe mit Beiheft, Tabellen, 7 Karten (u. a. aktualisierte Hydrologische Grundkarte, Grundwassergleichenpläne, Schutzfunktion der Grundwasserüberdeckung, Markierungsversuche, Niederschlag, Verdunstung, Basisabfluss/Gesamtabfluss, Grundwasserneubildung, Bodenkarte, Landnutzung), 1 CD-ROM, Bezug über LUBW oder RP Freiburg, Abt.9-LGRB, 2008.

#### LUBW u.a. (2008)

LUBW - Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, Regierungspräsidium Karlsruhe, Regierungspräsidium Freiburg, Abt. 9 - Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau (LGRB), Landratsämter Karlsruhe und Heilbronn sowie Stadt Karlsruhe: „Hydrogeologische Erkundung Baden-Württemberg Südlicher Kraichgau Mappe 1 - Hydrogeologische Grundkarte“ - Mappe mit Beiheft, Tabellen, 1 Karte, 1 CD-ROM, Bezug über LUBW oder RP Freiburg, Abt.9-LGRB, 2008.

#### LUBW (2008)

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg: „Grundwasserüberwachungsprogramm-Ergebnisse der Beprobung 2007 - Fachbericht“ - Reihe Grundwasserschutz: Nr. 36, Karlsruhe, 2008.

#### LUBW (2008)

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg: „Grundwasserüberwachungsprogramm-Ergebnisse der Beprobung 2007 - Kurzbericht“ - Reihe Grundwasserschutz: Nr. 37, Karlsruhe, 2008.

#### Gudera u. a. (2008)

Regierungspräsidium Freiburg (RPF): INTERREG III A-Projekt „Werkzeug zur grenzüberschreitenden Bewertung und Prognose der Grundwasserbelastung mit Chlorid zwischen Fessenheim und Burkheim“. - Endbericht, 138 S., 1 CD-ROM, Bezug über RP Freiburg, Abt.9-LGRB, 2008

#### LUBW (2007)

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg: „Grundwasserüberwachungsprogramm-

Ergebnisse der Beprobung 2006 - Fachbericht“ - Reihe Grundwasserschutz: Nr. 34, Karlsruhe, 2007.

#### LUBW (2007)

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg: „Grundwasserüberwachungsprogramm-Ergebnisse der Beprobung 2006 - Kurzbericht“ - Reihe Grundwasserschutz: Nr. 35, Karlsruhe, 2007.

#### LUBW u.a. (2007)

LUBW - Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz und UM - Ministerium für Umwelt (Hrsg.), Universität Freiburg - Institut für Hydrologie: „Wasser- und Boden-Atlas Baden-Württemberg (WaBoA)“. - Thematische Karten zu Oberirdischen Gewässern, Boden und Bodenwasserhaushalt, Grundwasser, Gewässerökologie und Gewässerschutz (Dritte Kartenlieferung, weitere Themen folgen in Ergänzungslieferungen), Karlsruhe, 2007.

#### Gudera u. a. (2007)

Neumann, J. & Gudera, T.: „Auswirkung der Klimaveränderung auf die Grundwasserneubildung in Süddeutschland“. - KLIWA-Berichte Heft 10 - 3. KLIWA-Symposium, S. 163 - 173.

#### Gudera u.a. (2007)

Umweltministerium Baden-Württemberg (UM) und Ministerium für Umwelt, Forsten und Verbraucherschutz Rheinland-Pfalz (MUFV). „Hydrogeologische Kartierung und Grundwasserbewirtschaftung im Raum Karlsruhe-Speyer - Fortschreibung 1986 - 2005: Beschreibung der geologischen, hydrogeologischen und hydrologischen Situation. Mappe mit Beiheft, 13 Karten, 1 CD-ROM, Bezug über LUBW, RP-LGRB-Freiburg oder MUFV, Stuttgart, Mainz, 2007.

#### Wingering (2007)

Wingering, M.: „Ein empirisches Verfahren zur Vorhersage von Grundwasserständen und Quellschüttungen“. - HW - Hydrologie und Wasserbewirtschaftung 51, H. 1: 8 -16.

#### LUBW (2006)

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg: „Grundwasser-Überwachungsprogramm - Erhebung und Beschreibung der Grundwasserfauna in Baden-Württemberg - Fachbericht“. - Reihe Grundwasserschutz 32, Karlsruhe, 2006.



#### LUBW (2006)

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg: „Grundwasser- Überwachungsprogramm - Erhebung und Beschreibung der Grundwasserfauna in Baden-Württemberg - Kurzbericht“. - Reihe Grundwasserschutz 33, Karlsruhe, 2006.

#### LUBW (2006)

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg: „Hydrogeologischer Bau und hydraulische Eigenschaften“. -INTERREG III A-Projekt MoNit „Modellierung der Grundwasserbelastung durch Nitrat im Oberrheingraben“. - Abschlussbericht, Karlsruhe, 2006.

#### LUBW (2006)

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg: „Fluss-Grundwasser-Interaktion“. - INTERREG III A-Projekt MoNit „Modellierung der Grundwasserbelastung durch Nitrat im Oberrheingraben“. - Abschlussbericht, Karlsruhe, 2006.

#### LUBW (2006)

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg: „Nitratherkunft im Bodenwasser und Grundwasser“. - INTERREG III A-Projekt MoNit „Modellierung der Grundwasserbelastung durch Nitrat im Oberrheingraben“. - Abschlussbericht, Karlsruhe, 2006.

#### LUBW (2006)

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg: „Grundwasserströmung und Nitrattransport“. - INTERREG III A-Projekt MoNit „Modellierung der Grundwasserbelastung durch Nitrat im Oberrheingraben“. - Abschlussbericht, Karlsruhe, 2006.

#### LUBW (2006)

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg: „Prognosen zur Entwicklung der Nitratbelastung“. - INTERREG III A-Projekt MoNit „Modellierung der Grundwasserbelastung durch Nitrat im Oberrheingraben“. - Abschlussbericht, Karlsruhe, 2006.

#### LUBW (2006)

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg: „Grundwasserüberwachungsprogramm-

Ergebnisse der Beprobung 2005 – Fachbericht“. - Reihe Grundwasserschutz: Nr. 30, Karlsruhe, 2006.

#### LUBW (2006)

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg: „Grundwasserüberwachungsprogramm- Ergebnisse der Beprobung 2005 – Kurzbericht“. - Reihe Grundwasserschutz: Nr. 31, Karlsruhe, 2006.

#### LfU (2001)

Landesanstalt für Umweltschutz Baden - Württemberg (Hrsg.): „Grundwasserüberwachungsprogramm – Leitfaden für Probennahme und Analytik von Grundwasser“ - Reihe Grundwasserschutz: Nr. 15, 2. unveränderte Auflage, Karlsruhe, 2001.

#### LfU (2001)

Landesanstalt für Umweltschutz Baden - Württemberg: „Atlas der Grundwasserbeschaffenheit in Baden-Württemberg“ - Reihe Grundwasserschutz: Nr. 19, Karlsruhe, 2001.

#### LfU (2000)

Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg: „Grundwasserüberwachungsprogramm - Rahmenkonzept Grundwassermessnetz“. - Reihe Grundwasserschutz: Nr. 10, 2. unveränderte Auflage, Karlsruhe, 2000.

## 5.2 Fachspezifische EDV-Anwendungen

#### LUBW (2010)

Schumann, D.: „Handbuch Grundwasserdatenbank Version 3.5.0“, Ergänzte Neuauflage November 2010, LUBW-Fachdokumentation, Karlsruhe, 2010.

#### IOSB (2010)

Schmieder, M. (ed.): GWDB - Erweiterung der Fachanwendung Grundwasser Baden-Württemberg für Umweltbehörden und Deponiebetreiber. In: Abschlussbericht R. Mayer-Föll, R. Ebel, W. Geiger (Hrsg.): UIS Baden-Württemberg. F+E Vorhaben KEWA, Phase V 2009/10, KIT Scientific Publishing, ISBN 978-3-86644-540-6, Seiten 59-66, 2010.

Usländer, T.: Service-oriented Design of Environmental Information Systems. Dissertation am Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Fakultät für Informatik, KIT Scientific

Publishing. ISBN 978-3-86644-499-7, 2010. <http://digbib.ub-ka.uni-karlsruhe.de/volltexte/1000016721>

#### IITB (2009)

Eisenla, M., Schmid, H., Schmieder, M., Stumpp, J., Usländer, T.: GWDB - Erweiterung der Fachanwendung Grundwasser Baden-Württemberg für Umweltbehörden und Deponiebetreiber.

In: Mayer-Föll, R., Keitel, A., Geiger, W., [Hrsg.]: UIS Baden-Württemberg. F+E Vorhaben KEWA: „Kooperative Entwicklung wirtschaftlicher Anwendungen für Umwelt, Verkehr und benachbarte Bereiche in neuen Verwaltungsstrukturen“. Phase IV 2008/09. Wissenschaftliche Berichte, FZKA-7500 (Juli 2009)

#### IITB (2009)

Usländer, T. (ed.). “Specification of the Sensor Service Architecture, Version 3.0 (Rev. 3.1)”. OGC Discussion Paper 09-132r1. Deliverable D2.3.4 of the European Integrated Project SANY, FP6-IST-033564, 2009. [http://portal.opengeospatial.org/files/?artifact\\_id=35888](http://portal.opengeospatial.org/files/?artifact_id=35888)

#### LUBW (2009)

Schuhmann, D.: „WIBAS-Fachanwendung Grundwasserdatenbank - Ein flexibles Werkzeug zur Auswertung von Grundwasserdaten“, LUBW-Produktflyer, Karlsruhe, 2009

#### IITB (2009)

Usländer, T. „Architectural Viewpoints and Trends for the Implementation of the Environmental Information Space”. In: (Jiří Hřebíček, J. et al (eds.), 2009): Proceedings of the European conference TOWARDS eENVIRONMENT, ISBN 978-80-210-4824-9, pp. 130-137, 2009.

#### IITB (2008)

Usländer, T. “The Growing Importance of Open Service Platforms for the Design of Environmental Information Systems”. Proceedings of the International Congress on Environmental Modelling and Software (iEMSs 2008) Volume 3, (eds. Sánchez-Marrè et al). pp. 1628-1635, ISBN: 978-84-7653-074-0, <http://www.iemss.org/iemss2008/index.php?~n=Main>. Proceedings, 2008

#### IITB (2008)

Ballin, W., Saenger, R., Schmid, H., Schmieder, M., Stumpp, J., Rudolf, M., Usländer, T. et al.: WaterFrame - Fortschrittliche Gewässerinformationssysteme durch Kooperation von Baden-Württemberg, Thüringen und Bayern auf fachlicher und technischer Ebene.

In: Mayer-Föll, R et al. (Hrsg.), F+E-Vorhaben KEWA - Kooperative Entwicklung wirtschaftlicher Anwendungen für Umwelt, Verkehr und benachbarte Bereiche in neuen Verwaltungsstrukturen. Phase II 2007/08 : UIS BW, Wissenschaftliche Berichte FZKA 7420, S. 113 – 122, 2008.

#### IITB (2007)

Usländer, T. et al (Fraunhofer IITB): „WaterFrame® - Weiterentwicklung der Gewässerinformationssysteme durch fachliche und technische Kooperation von Baden-Württemberg, Thüringen und Bayern.“

In: Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte FZKA 7350, UIS Baden-Württemberg, F + E-Vorhaben KEWA Phase II 2006/2007, R. Mayer-Föll, A. Keitel, W. Geiger (Hrsg.), Juli 2007, S. 109 – 120

#### IITB (2007)

Stumpp, J. (Fraunhofer IITB): „Integration von Fachanwendungen und GIS über SOA.“ dbb Akademie Kongress „Erfolg durch Vernetzung“, Leipzig, 13. – 14.06.2007.

#### IPF & LUBW (2006)

D. Hilbring, G. Staub, J. Wiesel (IPF-Institut für Photogrammetrie, Universität Karlsruhe), B. Schneider (LUBW): „GISterm3D - Integration von 3D-Visualisierungen in das Umweltinformationssystem Baden-Württemberg“. - In: Mayer-Föll, R. (Hrsg.): F+E Vorhaben KEWA – Kooperative Entwicklung wirtschaftlicher Anwendungen für Umwelt und Verkehr in neuen Verwaltungsstrukturen - Phase I 2005/06. - Wissenschaftliche Berichte des Forschungszentrums Karlsruhe (FZKA) Nr. 7250, 2006.

#### IITB, LUBW u.a. (2006)

Usländer, T. u.a. (Fraunhofer-Gesellschaft IITB): „WaterFrame – Kooperative Entwicklung von Gewässerinformationssystemen in Baden-Württemberg, Thüringen und Bayern“. - In: Mayer-Föll, R. (Hrsg.): F+E Vorhaben KEWA – Kooperative Entwicklung wirtschaftlicher Anwendungen für Umwelt und Verkehr in neuen Verwaltungsstrukturen -

Phase I 2005/06. - Wissenschaftliche Berichte des Forschungszentrums Karlsruhe (FZKA) Nr. 7250, 2006.

IITB (2006)

Usländer, T. (Fraunhofer-Gesellschaft IITB): „Reines Wasser mit GIS“. - In: Move: Moderne Verwaltung 2006, Nr.3, 2006

IITB (2006)

Schmid, H. und Usländer, T. (Fraunhofer-Gesellschaft IITB): „WaterFrame® - A software framework for the development of WFD-oriented water information systems“. - In: EnviroInfo 2006: Managing environmental knowledge, 20th International Conference on Informatics for Environmental Protection: September 6 - 8, 2006, Graz, Austria, 2006

## 6 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung
AQS	Analytische Qualitätssicherung
BG	Bestimmungsgrenze
BMN	Basismessnetz
BVL	Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
DVGW	Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V.
DWD	Deutscher Wetterdienst
EI	Emittentenmessstellen Industrie
EL	Emittentenmessstellen Landwirtschaft
ES	Emittentenmessstellen Siedlung
GFS	Geringfügigkeitsschwellenwert der LAWA
GIS	Geografisches Informationssystem
GOW	Gesundheitlicher Orientierungswert für Trinkwasser
GrwV	Grundwasserverordnung
GÜP	Grundwasser-Überwachungs-Programm
GW	Grenzwert
GWDB	Grundwasserdatenbank der Wasserwirtschaftsverwaltung
GWD-WV	Grundwasserdatenbank Wasserversorgung
LABDÜS	Labordatenübertragungssystem
LAWA	Bund-/ Länderarbeitsgemeinschaft Wasser
LfU	Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (1975-2005)
LUBW	Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (ab 2006)
LGRB	Regierungspräsidium Freiburg, Abteilung 9 - Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau
MBG	Mindestbestimmungsgrenze
Mst.	Messstelle
Mw	Messwert
nrM	nichtrelevanter Metabolit
QMN	Quellmessnetz
QN	Qualitätsnorm der EU-Grundwasserrichtlinie
RW	Rohwassermessnetz
RW-öVV	Rohwasser für öffentliche Wasserversorgung
SchALVO	Schutzgebiets- und Ausgleichsverordnung
SE	sonstige Emittentenmessstellen
StaLa	Statistisches Landesamt
SW	Schwellenwert der GrwV
TMN	Trendmessnetz Grundwassermenge, Grundwasserstand, Quellschüttung, Lysimeter
TrinkwV	Trinkwasserverordnung
UVB	Untere Verwaltungsbehörden
VF	Vorfeldmessstellen
VGW	Verband der Gas- und Wasserwerke Baden-Württemberg e.V.
VKU	Verband kommunaler Unternehmen
WIBAS	Informationssystem Wasser, Immissionsschutz, Boden, Abfall, Arbeitsschutz
WRRL	EU-Wasserrahmenrichtlinie
WVU	Wasserversorgungsunternehmen
WW	Warnwert des Grundwasserbeschaffenheitsmessnetzes
<b>Chemische Parameter:</b>	
DEA	Desethylatrazin (Metabolit des Pflanzenschutzmittelwirkstoffs Atrazin)
DMS	N,N-Dimethylsulfamid (Metabolit des Pflanzenschutzmittelwirkstoffs Tolyfluanid)
DTPA	Diethylentriaminpentaessigsäure
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
LHKW	Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe (organische Lösemittel)
NTA	Nitritotriessigsäure
PSM	Pflanzenschutzmittel
PFT	Perfluorierte Tenside
SAK	Spektraler Absorptionskoeffizient

# Anhang

## A 1 Messstellenarten

Für die Auswertung werden die Messstellen nach Nutzung bzw. potentiellen Emittenten im Einzugsgebiet zusammengefasst. Damit ergeben sich folgende Messstellenarten:

- ALLE = Alle Messstellen aus allen Teilmessnetzen
- BMN = Messstellen des Basismessnetzes
- RW = Messstellen des repräsentativen Rohwassermessnetzes
- VF = Messstellen des repräsentativen Vorfeldmessnetzes
- EL = Emittentenmessstellen Landwirtschaft
- EI = Emittentenmessstellen Industrie
- ES = Emittentenmessstellen Siedlung
- SE = Sonstige Emittentenmessstellen
- QMN = Messstellen des Quellmessnetzes

## A 2 Messprogramme (ohne Sonderprogramme)

**Beprobungskampagne Herbst 2010: Messprogramm „Vor-Ort-Parameter“** - landesweit an allen untersuchten Messstellen

Grundwasserstand und Pumpenförderstrom/Quellschüttung, Farbe-qualitativ, Trübung-qualitativ, Bodensatz-qualitativ, Geruch-qualitativ, Temperatur, Elektrische Leitfähigkeit (bei 20°C), pH-Wert (bei ...°C), Sauerstoffkonzentration, Sauerstoffsättigungsindex.

**Beprobungskampagne Herbst 2010: Aus dem Messprogramm „Landwirtschaft“** - landesweit an 1.842 bis 1.854 Messstellen:

Ammonium, Nitrat, Nitrit.

**Beprobungskampagne 2007-2010: „Pflanzenschutzmittel“** - landesweit an 1.645 bis 2.118 Messstellen:

2,4-D, 2,6-Dichlorbenzamid, Atrazin, Bentazon, Bifenox, Bromacil, Chlortoluron, Desethylatrazin, Desethylterbutylazin, Desisopropylatrazin, Dicamba, Dichlorprop, Diuron, Flusilazol, Hexazinon, Isoproturon, MCPA, Mecoprop (MCP), Metalaxyl, Metazachlor, Methabenzthiazuron,

Metolachlor, Linuron, Pendimethalin, Propazin, Simazin, Terbutylazin.

**Beprobungskampagne 2007-2009: „Metallische Spurenstoffe“** - landesweit an 273 bis 2.163 Messstellen:

Aluminium, Antimon, Arsen, Barium, Blei, Bor, Cadmium, Chrom, Cobalt, Eisen, Kupfer, Lithium, Mangan, Molybdän, Nickel, Quecksilber, Silikat, Strontium, Thallium, Uran, Vanadium, Zink.

**Beprobungskampagne 2007-2009: „Hauptinhaltsstoffe und Summenparameter“** - landesweit an 1.719 bis 2.168 Messstellen:

SAK-436 (Spektraler Absorptionskoeffizient bei 436nm), Säurekapazität bis pH 4,3 (bei ... °C), Basekapazität bis pH 8,2 (bei ... °C), Summe Erdalkalien (Gesamthärte), SAK-254 (Spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm), DOC (gelöster organischer Kohlenstoff), AOX (adsorbierbare organisch gebundene Halogene), Calcium, Magnesium, Natrium, Kalium, Chlorid, Sulfat, Ortho-Phosphat, Phosphor-gesamt, Cyanid-gesamt, Fluorid.

**Beprobungskampagne 2008-2010: „Komplexbildner“** an 1.905 bis 2.108 Messstellen:

EDTA, NTA, DTPA

## A 3 Statistische Verfahren

### A 3.1 Rangstatistik

Wie in den Vorjahren werden im vorliegenden Bericht neben dem Mittelwert rangstatistische Maßzahlen verwendet. Die Gründe hierfür sind:

- Bei Datenkollektiven mit einem hohen Anteil an Messwerten „<BG“ - wobei diese auch unterschiedlich sein können - sind die Perzentile im Gegensatz zum arithmetischen Mittelwert exakte Maßzahlen. Der Mittelwert ist z.T. willkürlich, da der Wert, mit dem die Angabe „<BG“ in die Mittelwertberechnung eingehen soll (mit vollem Wert, mit halbem Wert, etc.), nicht definiert ist.

- Bei kleineren Teilkollektiven wirkt sich die hohe Variabilität der Extremwerte besonders stark auf die Mittelwerte aus. Medianwerte sind unempfindlicher.
- Die Vergleichbarkeit mit Angaben „% der Messstellen > WW oder >GW“ ist besser gegeben.
- Bei linksschiefen Verteilungen mit der kleinsten vorkommenden Bestimmungsgrenze als feste Grenze gibt es nur rangstatistische Tests zur Ermittlung der Signifikanz von Trends.
- Die Rangstatistik ist auch auf Parameter mit logarithmierter Konzentrationsangabe wie den pH-Wert anwendbar, da der Messwert selbst nicht in die Berechnung eingeht, sondern nur seine Position innerhalb der sortierten Reihe interessiert.
- Zur einheitlichen Verarbeitung der Daten wird die Rangstatistik nicht nur auf die Spurenstoffe, sondern auf alle Parameter angewendet.

### A 3.2 Rangstatistik und Boxplot

Für rangstatistische Auswertungen werden die Daten zunächst aufsteigend und ohne Berücksichtigung des „<“-Zeichens sortiert. Das gesamte Datenkollektiv entspricht 100 %, der Messwert an der 50 %-Marke ist der Medianwert (50. Perzentil, P50), d.h. 50 % der Messwerte liegen über, 50 % der Messwerte unter dem Medianwert. Analog liegen unter dem 10. Perzentil 10 % der Messwerte, 90 % darüber (siehe Abbildung A1).

### A 3.3 Zeitreihenstatistik: Trends an konsistenten und periodisch konsistenten Messstellengruppen

Soll der Trend nicht für einzelne Messstellen, sondern für ganze Gruppen von Messstellen beschrieben werden, muss es sich aus Gründen der Vergleichbarkeit hierbei um immer die gleichen Messstellen handeln (konsistente Messstellengruppen) und im betrachteten Zeitraum muss aus jedem Jahr mindestens ein Messwert vorliegen. Hinsichtlich der Namensgebung „konsistent“ und „periodisch konsistent“ werden folgende Vereinbarungen getroffen: Liegt für jedes Jahr im betrachteten Zeitraum für jede Messstelle je mindestens ein Wert vor - d.h. ohne Unterbrechungen in der Datenreihe -, so handelt es sich um eine „konsistente“ Messstellengruppe. Wenn im betrachteten Zeitraum aber nur Werte für mehrere einzelne Jahre vorhanden sind (Perioden) - d.h. mit einzelnen Unterbrechungen, so handelt es sich um eine „periodisch-konsistente“ Messstellengruppe. Sollen bei bestimmten Auswertungen mögliche jahreszeitliche Schwankungen weitgehend vermieden werden, werden nur die Messwerte der Herbstbeprobung oder der Monate September bis Oktober oder bis November herangezogen. Liegen innerhalb dieses Zeitfensters mehrere Analysen vor, wird der Medianwert für die betreffende Messstelle berechnet.

- Bei Parametern, die überwiegend positive Befunde, d.h. Werte „> Bestimmungsgrenze“ aufweisen wie Nitrat, Summe Erdalkalien etc., werden die statistischen Kennzahlen (z.B. Mittelwert, Medianwert, 90. Perzentil) ermittelt.

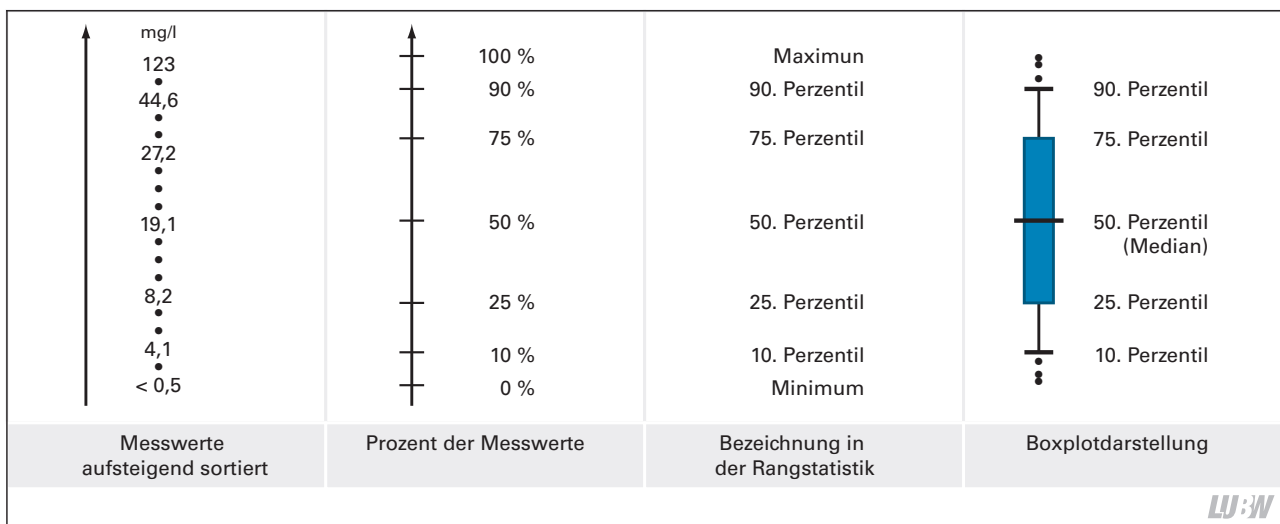


Abbildung A1: Beispiel für die Rangstatistik und die Boxplotdarstellung

- Bei Spurenstoffen führt die Anwendung von Medianwerten häufig nicht zu einer Aussage über das mittlere Verhalten, weil die Zahl der positiven Befunde i.d.R. geringer ist als die Zahl der Messwerte „<BG“. Für diese Stoffe ist es daher sinnvoll, die Belastung anhand der Veränderung, z.B. des 90. Perzentils oder der Überschreitungshäufigkeit von Vergleichswerten (GW, WW, BG) darzustellen.

#### A 4 Bestimmungsgrenzen, Rechenvorschriften, Grenzwerte, Warnwerte, Schwellenwerte

- Bei der Angabe „Anzahl Messstellen mit Messwerten größer Bestimmungsgrenze“ ist zu berücksichtigen, dass die Bestimmungsgrenzen eines Parameters von Labor zu Labor teilweise unterschiedlich sind (Tabelle A2). Bei den Auswertungen führt dies dazu, dass z.B. ein kleinerer Konzentrationswert (z.B. „0,03 µg/l“) als positiver Befund bewertet wird, während der höhere Zahlenwert „< 0,05 µg/l“ als negativer Befund angesehen werden muss.
- Liegt von einer Messstelle mehr als eine Analyse im Berichtszeitraum vor, wird jeweils der Medianwert dieser Daten angesetzt. Bei der Ermittlung des Maximums wird auf die Einzelwerte zurückgegriffen.
- Rechenvorschrift zur Berechnung der Summenparameter: „Summe LHKW nach TrinkwV 2001“ als Beispiel für die Ermittlung von Werten von Summenparametern: Für die Ermittlung der „Summe LHKW nach TrinkwV 2001“ gibt es keine allgemeingültige Rechenvorschrift. Der Parameter „Summe LHKW nach TrinkwV 2001“ wird definitionsgemäß aus der Summe der beiden Stoffe Trichlorethen und Tetrachlorethen gebildet. Entsprechend Trinkwasserverordnung von 2001 beträgt der Grenzwert 0,010 mg/l. Die Bestimmungsgrenze für die beiden Stoffe beträgt 0,0001 bis 0,001 mg/l. Bei den vorliegenden und auch bei allen Auswertungen der vergangenen Jahre werden zunächst alle Summenwerte mit „<“-Zeichen ausgeschieden und dann erst gegen den Grenzwert geprüft. Bei der Verarbeitung der Daten in der Grundwasserdatenbank wird daher folgende Vorgehensweise praktiziert:

Fälle 1 + 2: Beide Befunde sind „< BG“, „< BG“ wird zum Summenwert.

Fälle 3 + 4: Werte „< BG“ und positive Befunde kommen vor, nur die positiven Befunde werden zur Addition verwendet, Werte „< BG“ bleiben außer Betracht.

Tabelle A1: Rechenvorschrift für die LHKW-Summenbildung nach TrinkwV 2001 in der Grundwasserdatenbank

	Fall 1	Fall 2	Fall 3	Fall 4
Trichlorethen (TRI)	< 0,0001	< 0,001	0,0038	0,0670
Tetrachlorethen (PER)	< 0,0001	< 0,001	< 0,0001	0,0055
Summe LHKW nach TrinkwV 2001	< 0,0001	< 0,001	0,0038	0,0725

LUBW

In Tabelle A2 sind einige Kenngrößen für alle untersuchten Parameter zusammengestellt:

- Parameter mit Dimension und Anzahl der Messwerte < Bestimmungsgrenze,
- bei den Messungen der Laboratorien häufig auftretende Bestimmungsgrenzen und die geforderte Mindestbestimmungsgrenze (MBG),
- Warnwerte (WW), die im Rahmen des Grundwasserüberwachungsprogramms festgelegt wurden und keinen rechtlichen Charakter haben. Sie orientieren sich i.a. an gesetzlichen Grenz- und Richtwerten sowie an sonstigen Empfehlungen (z.B. 80 % des Trinkwassergrenzwertes). Sie werden bei Bedarf neueren Erkenntnissen angepasst.
- Grenzwerte (GW) für chemische Stoffe und einzelne Parameter der Trinkwasserverordnung vom 21.05.2001. Die Anwendung der Trinkwassergrenzwerte als Grenzwerte im rechtlichen Sinne auf nicht für Trinkwasserzwecke verwendetes Grundwasser ist nicht zulässig und geschieht hier nur hilfsweise für Vergleichszwecke.
- Schwellenwerte (SW) der Grundwasserverordnung vom 09.11.2010.

Tabelle A2: Bei den Beprobungen 2010 bzw. 2007-2010 bzw. 2007-2009 bzw. 2008-2010 häufig auftretende Bestimmungsgrenzen, Mindestbestimmungsgrenze (MBG), Warnwerte (WW) des Grundwasserüberwachungsprogramms, Grenzwerte (GW) nach Trinkwasserverordnung vom 21.05.2001 und Schwellenwerte (SW) der Grundwasserverordnung vom 09.11.2010

Parameter	Dim	Anzahl Messwerte < BG <sup>1)</sup>	Bestimmungsgrenzen <sup>2)</sup>	MBG	WW	GW	SW
<b>Beprobung Herbst 2010</b>							
Temperatur	° C	0	entfällt	entfällt	20	-	-
Elektrische Leitfähigkeit bei 20 °C	mS/m	0	entfällt	entfällt	200	250	-
pH-Wert bei ...°C	-	0	entfällt	entfällt	6,5/9,5	6,5/9,5	-
Sauerstoff	mg/l	52	<b>0,2</b> / 0,5	0,5	-	-	-
Sauerstoffsättigungsindex	%	entfällt	entfällt	entfällt	-	-	-
Nitrat	mg/l	128	0,2 / 0,4 / <b>0,5</b>	0,5	40	50	50
Nitrit	mg/l	1642	<b>0,01</b>	0,01	0,08	0,1 <sup>3)</sup>	-
Ammonium	mg/l	1415	<b>0,01</b>	0,01	0,4	0,5	0,5
<b>Beprobung 2007-2010</b>							
2,4-D	µg/l	2104	0,02 / <b>0,05</b>	0,05	0,08	0,1	0,1
Atrazin	µg/l	1962	0,01 / 0,02 / <b>0,05</b>	0,05	0,08	0,1	0,1
Bentazon	µg/l	2077	0,02 / <b>0,05</b>	0,05	0,08	0,1	0,1
Bifenox	µg/l	2108	<b>0,05</b>	0,05	0,08	0,1	0,1
Bromacil	µg/l	2090	0,01 / 0,02 / 0,03 / <b>0,05</b>	0,05	0,08	0,1	0,1
Chlortoluron	µg/l	1647	0,02 / <b>0,05</b>	0,05	0,08	0,1	0,1
Desethylatrazin	µg/l	1824	0,01 / <b>0,02</b> / 0,03 / <b>0,05</b>	0,05	0,08	0,1	0,1
Desethylterbuthylazin	µg/l	2111	0,01 / <b>0,02</b> / <b>0,05</b>	0,05	0,08	0,1	0,1
Desisopropylatrazin	µg/l	2087	0,01 / <b>0,02</b> / <b>0,05</b>	0,05	0,08	0,1	0,1
Dicamba	µg/l	2110	0,01 / 0,02 / <b>0,05</b>	0,05	0,08	0,1	0,1
Dichlorprop (2,4-DP)	µg/l	2106	0,01 / 0,02 / <b>0,05</b>	0,05	0,08	0,1	0,1
Diuron	µg/l	1636	0,02 / <b>0,05</b>	0,05	0,08	0,1	0,1
Flusilazol	µg/l	1645	0,02 / <b>0,05</b>	0,05	0,08	0,1	0,1
Hexazinon	µg/l	2085	0,01 / 0,02 / <b>0,05</b>	0,05	0,08	0,1	0,1
Isoproturon	µg/l	1643	0,02 / <b>0,05</b>	0,05	0,08	0,1	0,1
Linuron	µg/l	1646	0,02 / <b>0,05</b>	0,05	0,08	0,1	0,1
MCPA	µg/l	2108	0,01 / 0,02 / <b>0,05</b>	0,05	0,08	0,1	0,1
Mecoprop (MCP)	µg/l	2104	0,01 / 0,02 / <b>0,05</b>	0,05	0,08	0,1	0,1
Metalaxyl	µg/l	2112	0,01 / 0,02 / <b>0,05</b>	0,05	0,08	0,1	0,1
Metazachlor	µg/l	2112	0,01 / 0,02 / 0,03 / <b>0,05</b>	0,05	0,08	0,1	0,1
Methabenzthiazuron	µg/l	1647	0,02 / <b>0,05</b>	0,05	0,08	0,1	0,1
Metolachlor	µg/l	2114	0,01 / 0,02 / <b>0,05</b>	0,05	0,08	0,1	0,1
Pendimethalin	µg/l	2110	0,01 / 0,02 / <b>0,05</b>	0,05	0,08	0,1	0,1
Propazin	µg/l	2113	0,01 / 0,02 / <b>0,05</b>	0,05	0,08	0,1	0,1
Simazin	µg/l	2092	0,01 / <b>0,02</b> / <b>0,05</b>	0,05	0,08	0,1	0,1
Terbuthylazin	µg/l	2113	0,01 / <b>0,02</b> / <b>0,05</b>	0,05	0,08	0,1	0,1

<sup>1)</sup> Die Anzahl der vorkommenden Werte „> BG“ ergibt sich aus der statistischen Übersicht des Gesamtmessnetzes (Kapitel 3.2)

<sup>2)</sup> Bestimmungsgrenzen, die in weniger als 3 % der Fälle auftreten, sind nicht berücksichtigt. Bestimmungsgrenzen, die in mehr als 30% der Fälle auftreten, sind fett gedruckt

<sup>3)</sup> Nach TrinkwV gilt für Nitrit am Ausgang des Wasserwerks ein Grenzwert von 0,1 mg/l. Dieser Wert wurde bei den Auswertungen in diesem Bericht zugrunde gelegt



Tabelle A2: Fortsetzung

Parameter	Dim	Anzahl Messwerte < BG <sup>1)</sup>	Bestimmungsgrenzen <sup>2)</sup>	MBG	WW	GW	SW
<b>Beprobung 2007-2009</b>							
Aluminium	mg/l	1524	<b>0,002</b> / 0,003 / <b>0,005</b>	0,005	0,16	0,2	-
Antimon	mg/l	2137	<b>0,001</b>	0,001	0,004	0,005	-
Arsen	mg/l	1155	<b>0,0005</b>	0,0005	0,008	0,01	0,01
Barium	mg/l	49	<b>0,01</b>	0,01	0,8	-	-
Blei	mg/l	1867	<b>0,0002</b> / <b>0,0010</b>	0,001	0,008	0,01	0,01
Bor	mg/l	1007	0,01 / <b>0,020</b>	0,02	0,1	1,0	-
Cadmium	mg/l	1695	<b>0,00002</b> / <b>0,0001</b>	0,0001	0,002	0,005 <sup>3)</sup>	0,0005
Chrom	mg/l	911	0,0002 / <b>0,001</b>	0,001	0,01	0,05	-
Cobalt	mg/l	1878	<b>0,0005</b> / 0,001	0,001	-	-	-
Eisen	mg/l	1032	0,003 / 0,005 / <b>0,01</b>	0,01	-	0,2	-
Kupfer	mg/l	414	<b>0,0002</b> / <b>0,0005</b> / <b>0,001</b>	0,001	1,6	2	-
Lithium	mg/l	105	<b>0,001</b> / 0,01	entfällt	-	-	-
Mangan	mg/l	1569	0,003 / 0,005 / 0,006 / <b>0,01</b>	0,01	-	0,05	-
Molybdän	mg/l	1587	<b>0,0005</b>	entfällt	-	-	-
Nickel	mg/l	857	<b>0,0005</b> / <b>0,001</b>	0,001	0,016	0,02	-
Quecksilber	mg/l	273	0,00001 / 0,00005 / <b>0,0001</b>	0,0001	0,0008	0,001	0,0002
Silikat	mg/l	2	<b>0,2</b>	1	-	-	-
Strontium	mg/l	45	<b>0,05</b>	0,05	-	-	-
Thallium	mg/l	2137	<b>0,0002</b> / 0,0005 / 0,002	0,002	-	-	-
Uran	mg/l	686	<b>0,0005</b>	0,0005	0,008	0,01 <sup>4)</sup>	-
Vanadium	mg/l	1507	<b>0,0005</b>	entfällt	-	-	-
Zink	mg/l	1319	<b>0,01</b>	0,01	-	-	-
<b>Beprobung 2007-2009</b>							
SAK-436	1/m	619	0,010 / 0,020 / 0,050 / <b>0,100</b>	entfällt	0,4	0,5	-
Säurekapazität bis pH 4,3 bei ...°C	mmol/l	2	<b>0,1</b>	entfällt	-	-	-
Basekapazität bis pH 8,2 bei ...°C	mmol/l	3	<b>0,01</b> / <b>0,05</b> / <b>0,1</b>	entfällt	-	-	-
Summe Erdalkalien (Gesamthärte)	mmol/l	1	<b>0,1</b>	entfällt	-	-	-
SAK-254	1/m	13	<b>0,1</b> / 0,5	entfällt	5	-	-
DOC	mg/l	157	<b>0,2</b>	0,2	3	-	-
Calcium	mg/l	0	entfällt	1	320	-	-
Magnesium	mg/l	6	<b>0,5</b>	0,5	40	-	-
Natrium	mg/l	0	entfällt	0,5	160	200	-
Kalium	mg/l	43	<b>0,5</b>	0,5	10	-	-
Chlorid	mg/l	1	<b>0,5</b>	0,5	200	250	250
Sulfat	mg/l	4	<b>1,0</b>	1	240	240	240
Ortho-Phosphat	mg/l	796	0,010 / 0,015 / <b>0,030</b>	0,03	-	-	-
Phosphor, gesamt	mg/l	423	<b>0,005</b>	0,005	-	-	-
Cyanid, gesamt	mg/l	2127	0,005 / <b>0,01</b>	0,01	0,01	0,05	-
Fluorid	mg/l	292	<b>0,05</b>	0,05	1,2	1,5	-
<b>Beprobung 2008-2010</b>							
EDTA	µg/l	1621	0,1 / <b>0,5</b>	0,5	1,0	-	-
NTA	µg/l	1865	0,1 / <b>0,5</b>	0,5	1,0	-	-
DTPA	µg/l	2105	0,5 / <b>1,0</b>	1,0	1,0	-	-

<sup>1)</sup> Die Anzahl der vorkommenden Werte „> BG“ ergibt sich aus der statistischen Übersicht des Gesamtmessnetzes (Kapitel 3.2)

<sup>2)</sup> Bestimmungsgrenzen, die in weniger als 3 % der Fälle auftreten, sind nicht berücksichtigt. Bestimmungsgrenzen, die in mehr als 30% der Fälle auftreten, sind fett gedruckt

<sup>3)</sup> Nach TrinkwV gilt für Cadmium bis zum 03.05.2011 ein Grenzwert von 0,005 mg/l, danach 0,003 mg/l

<sup>4)</sup> Grenzwert für Uran in der TrinkwV gültig ab 01.11.2011

## A 5 Hinweise zu den Statistiktabelle

- Die regional unterschiedliche, geogen bedingte Hintergrundbeschaffenheit ist nicht berücksichtigt.
- Als Maximum wird der höchste positive Befund angegeben.
- Bei der Angabe „Anzahl Messstellen mit Messwerten größer Bestimmungsgrenze“ ist zu berücksichtigen, dass die Bestimmungsgrenzen von Labor zu Labor z.T. unterschiedlich sind. Dieses Problem führt dazu, dass z.B. ein Wert von „0,03  $\mu\text{g/l}$ “ als positiver Befund, andererseits ein größerer Wert „< 0,05 „  $\mu\text{g/l}$  als negativer Befund betrachtet wird.



