

**VfEW  
DVGW  
VKU  
Städtetag  
Gemeindetag  
TZW**

---

# **Grundwasserdatenbank Wasserversorgung**

**Sonderbeitrag zum  
Jahresbericht 2012**

**Erweiterte Beurteilung der Grundwasserbeschaffenheit  
in Baden-Württemberg 2012**

Joachim Kiefer & Thilo Fischer  
(2013)

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser Karlsruhe  
Internet: [www.tzw.de](http://www.tzw.de)



## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Ergebnisse aus dem erweiterten Grundmessprogramm</b>	<b>3</b>
2.1	Arsen	5
2.2	Uran	7
<b>3</b>	<b>Nitratkonzentrationen in Rohwässern Baden-Württembergs</b>	<b>10</b>
3.1	Entwicklung der Nitratkonzentrationen	10
3.2	Entwicklung der Nitratkonzentrationen in Sanierungsgebieten und Erfolgsaussichten von Sanierungsplänen	12
<b>4</b>	<b>Pflanzenschutzmittel und Metaboliten</b>	<b>14</b>
4.1	<i>N,N-Dimethylsulfamid</i>	14
4.2	<i>Desphenyl-Chloridazon</i>	15
<b>5</b>	<b>Fazit</b>	<b>16</b>
<b>6</b>	<b>Literatur</b>	<b>17</b>

## 1 Einleitung

Neben den Parametern Nitrat sowie Pflanzenschutzmittelwirkstoffe (PSM) und deren Metaboliten werden in der Grundwasserdatenbank Wasserversorgung jährlich weitere physikalisch-chemische Parameter der Wasserbeschaffenheit erfasst. Während Nitrat und PSM im Rahmen mehrerer Kooperationsvereinbarungen mit dem Land Baden-Württemberg zum Vollzug der Schutzgebiets- und Ausgleichs-Verordnung (SchALVO) vom 20. Februar 2001 (GBl. S. 145) erhoben werden, erfolgen die Analysen für das jährliche Grundmessprogramm (GMP) mit dem Ziel einer Beurteilung der Beschaffenheit der als Rohwasser für die Trinkwasserversorgung in Baden-Württemberg genutzten Grundwässer. Im Jahr 2012 wurden rund 800 Messstellen auf die Parameter des Grundmessprogramms untersucht, wobei erstmalig ein erweitertes Grundmessprogramm durchgeführt wurde. Im vorliegenden Sonderbeitrag werden diese Ergebnisse zusammen mit den Entwicklungen bei Nitrat und den PSM-Metaboliten Desphenyl-Chloridazon und N,N-Dimethylsulfamid genutzt, um die Grundwasserbeschaffenheit Baden-Württembergs zu beurteilen.



## 2 Ergebnisse aus dem erweiterten Grundmessprogramm

Das Grundmessprogramm soll eine grundlegende Beurteilung der Grundwasserbeschaffenheit und durch die Regelmäßigkeit der Untersuchung die Erkennung und Beobachtung langfristiger Entwicklungen ermöglichen. Das Grundmessprogramm wurde 20 Jahre lang gemäß den Grundsatzpapieren des Grundwasserüberwachungsprogramms Baden-Württemberg durchgeführt, bis im Jahre 2010 der Parameterumfang in Abstimmung zwischen dem Land Baden-Württemberg und den kommunalen Landesverbänden sowie den Wasserfachverbänden erheblich reduziert wurde. Die bis dahin erzielten Ergebnisse wurden im Sonderbeitrag zum Jahresbericht 2009 [Sturm & Kiefer (2010)] dokumentiert und bewertet.

Im neuen Grundmessprogramm wird eine jährliche Untersuchung mit geringerer Parameteranzahl durchgeführt, die alle 3 Jahre durch zusätzliche Parameter eines erweiterten Grundmessprogramms ergänzt wird. Durch diese Vorgehensweise soll unter Berücksichtigung wirtschaftlicher Gesichtspunkte eine vertiefte, langfristige Beobachtung der Grundwasserbeschaffenheit erreicht werden.

Das erweiterte Grundmessprogramm wurde im Jahr 2012 zum ersten Mal durchgeführt. Eine Übersicht über die Ergebnisse findet sich in Tabelle 1.

Auf die im Grundwasser Baden-Württembergs flächenhaft vorkommenden Parameter Arsen und Uran wird in den folgenden Abschnitten näher eingegangen. Diese weisen von den Parametern des erweiterten Grundmessprogramms mit jeweils 10 Messstellen die höchste Anzahl an Überschreitungen der Grenzwerte der Trinkwasserverordnung bzw. der Schwellenwerte (SW) der Grundwasserverordnung auf (Tabelle 1).

Weitere Überschreitungen der Schwellenwerte sind für die Parameter Blei (7), Cadmium (2), Quecksilber (1) und Bor (1) zu verzeichnen. Bor wies bei fast der Hälfte aller rund 800 untersuchten Messstellen Positivbefunde, d.h. Ergebnisse auf bzw. über der analytischen Bestimmungsgrenze auf. Für Blei wurden noch bei ungefähr 10 % der Messstellen Positivbefunde festgestellt, für Cadmium liegt der Anteil der Positivbefunde bei etwas mehr als 1 % der Messstellen. Quecksilber lag insgesamt nur an 2 Messstellen über der Bestimmungsgrenze.



**Tabelle 1: Ergebnisübersicht des erweiterten Grundmessprogramms 2012**

Parameter	Dimension	Anzahl der Messstellen				W1 <sup>1)</sup>	W2 <sup>2)</sup>	Extremwerte <sup>3)</sup>
		beprobt	≥ BG <sup>4)</sup> , ≤ W1	> W1 ≤ W2	> W2			
Arsen	mg/L	794	194	2	10	0,0075	0,01	0,125
Cadmium	mg/L	780	6	2	2	0,000375	0,0005 <sup>5)</sup>	0,0014
Blei	mg/L	798	69	3	7	0,0075	0,01 <sup>5)</sup>	0,044
Quecksilber	mg/L	735	1	0	1	0,00015	0,0002 <sup>5)</sup>	0,001
Säurekapazität bis pH 4,3	mmol/L	796	796	0	0	-	-	0,04 / 10,5
Calcium	mg/L	813	812	1	0	320	-	576
Magnesium	mg/L	812	751	56	0	40	-	85
Natrium	mg/L	792	788	1	0	160	200	180
Kalium	mg/L	788	778	1	0	10	-	11,5
Uran	mg/L	795	570	9	10	0,008	0,01	0,024
Nitrit	mg/L	801	28	1	0	0,08	0,1	0,085
ortho-Phosphat	mg/L	749	548	0	0	-	-	0,62
Bor	mg/L	808	332	28	1	0,1	1	1,02
TOC	µg/L	786	690	6	0	3	-	4,1

<sup>1)</sup> Warnwert der LUBW, erstmals festgelegt in [LfU Baden-Württemberg (1989)], 75% des SW nach GrwV

<sup>2)</sup> Grenzwert nach TrinkwV 2001, SW nach GrwV

<sup>3)</sup> auf Grundlage der Messstellenmedianwerte des Beprobungsjahres

<sup>4)</sup> laborspezifische Bestimmungsgrenze

<sup>5)</sup> im Fall von Blei, Cadmium und Quecksilber wurde jeweils der gegenüber dem Grenzwert der TrinkwV niedrigere Schwellenwert der Grundwasserverordnung herangezogen



## 2.1 Arsen

Der Gehalt von Arsen in der Erdkruste beträgt ungefähr 1,5 bis 2 mg/kg. Überdurchschnittliche Gehalte finden sich etwa in Tongesteinen, sedimentären Eisenerzen und Kohlen. Anthropogen bedingte Emissionen von Arsen in die Atmosphäre stammen von der Verhüttung von Erzen und der thermischen Nutzung fossiler Brennstoffe. Auf natürliche Weise gelangt Arsen aus Vulkanen in die Atmosphäre [DVWK (1998)]. Durch trockene und nasse Deposition erreichen die Arsenverbindungen den Boden [LfU Baden-Württemberg (2001)]. Im Rahmen einer Studie des Landesamtes für Geologie, Rohstoffe und Bergbau (LGRB) [Plum et al. (2009)] fand eine 15-monatige Messkampagne statt, die eine mediane Konzentration von 0,066 µg/L für Freiland- und 0,127 µg/L für Bestandsniederschlag in Baden-Württemberg ergab. Nicht natürliche Einträge von Arsen ins Grundwasser stammen aus industriellen Abwässern, aus Abraumhalden von Bergbaubetrieben oder von Deponien. Eine weitere anthropogene Quelle von Arsen war bis zum Anfang der 1980er Jahre die Verwendung von Arsenoxid als Pflanzen- und Holzschutzmittel [LfU Baden-Württemberg (2001)].

In der Studie des LGRB wurden Grundwassermessstellen in Baden-Württemberg untersucht, die einen hohen Waldanteil aufweisen und demnach mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht anthropogen beeinflusst sind. Dabei wurden für Arsen Maximalwerte von über 10 µg/L nachgewiesen. Das Maximum der Untersuchungen der Landesanstalt für Umweltschutz [LfU Baden-Württemberg (2001)] liegt für 2804 Grundwassermessstellen in Baden-Württemberg im Zeitraum 1990 bis 1999 bei über 100 µg/L. In der Grundwasserdatenbank liegen im Beprobungsjahr 2012 an 10 Grundwassermessstellen Arsengehalte von über 10 µg/L (Schwellenwert der Grundwasserverordnung) vor (Tabelle 1). Etwa ein Viertel der fast 800 beprobten Messstellen weisen 2012 einen Arsengehalt über der analytischen Bestimmungsgrenze auf, der maximale Gehalt liegt bei 125 µg/L.

Mit Arsen hoch belastete Rohwässer müssen entweder durch weniger belastete ersetzt, mit diesen gemischt oder mit geeigneten Verfahren aufbereitet werden. Für die Entfernung von Arsen aus belasteten Rohwässern gibt es in Abhängigkeit von der Höhe der Belastung und den wasserchemischen Randbedingungen mehrere Aufbereitungsmöglichkeiten. Zur selektiven Entfernung von Arsen wird der Einsatz von Festbettadsorbentien, befüllt mit granulierten Eisenoxiden/-hydroxiden, empfohlen [Jekel et al. (2011)].

Die regionale Verteilung der Arsengehalte (Abbildung 1), die mit Hilfe des in [Sturm & Kiefer (2010)] beschriebenen Interpolationsverfahrens auf Basis der Mediane von 794 Messstellen erstellt wurde, zeigt mehrere Gebiete mit erhöhten Arsenwerten. Diese befinden sich in den südlichen Neckar- und Tauber-Gäuplatten, dem angrenzenden östlichen und dem südwestlichen Schwarzwald, im östlichen Schwäbischen Keuper-Lias-Land, im nördlichen Voralpinen Hügel- und Moorland und im Norden des Nördlichen Oberrhein-Tieflandes. Diese Regionen sind auch im Atlas des Grundwasserzustandes der LfU [LfU Baden-Württemberg (2001)] als Gebiete mit erhöhten Arsengehalten ausgewiesen. Darin zeichnen sich jedoch auch noch weitere Regionen mit hohen Arsengehalten ab. Das sind hauptsächlich das Mittlere Oberrhein-Tiefland und der Norden des Odenwaldes in Baden-Württemberg. Die Ursache, dass diese Regionen mit den Ergebnissen des Grundmessprogramms der Grundwasserdatenbank nicht abgebildet wurden, liegt in der geringeren Messstellendichte in den betreffenden Gebieten.



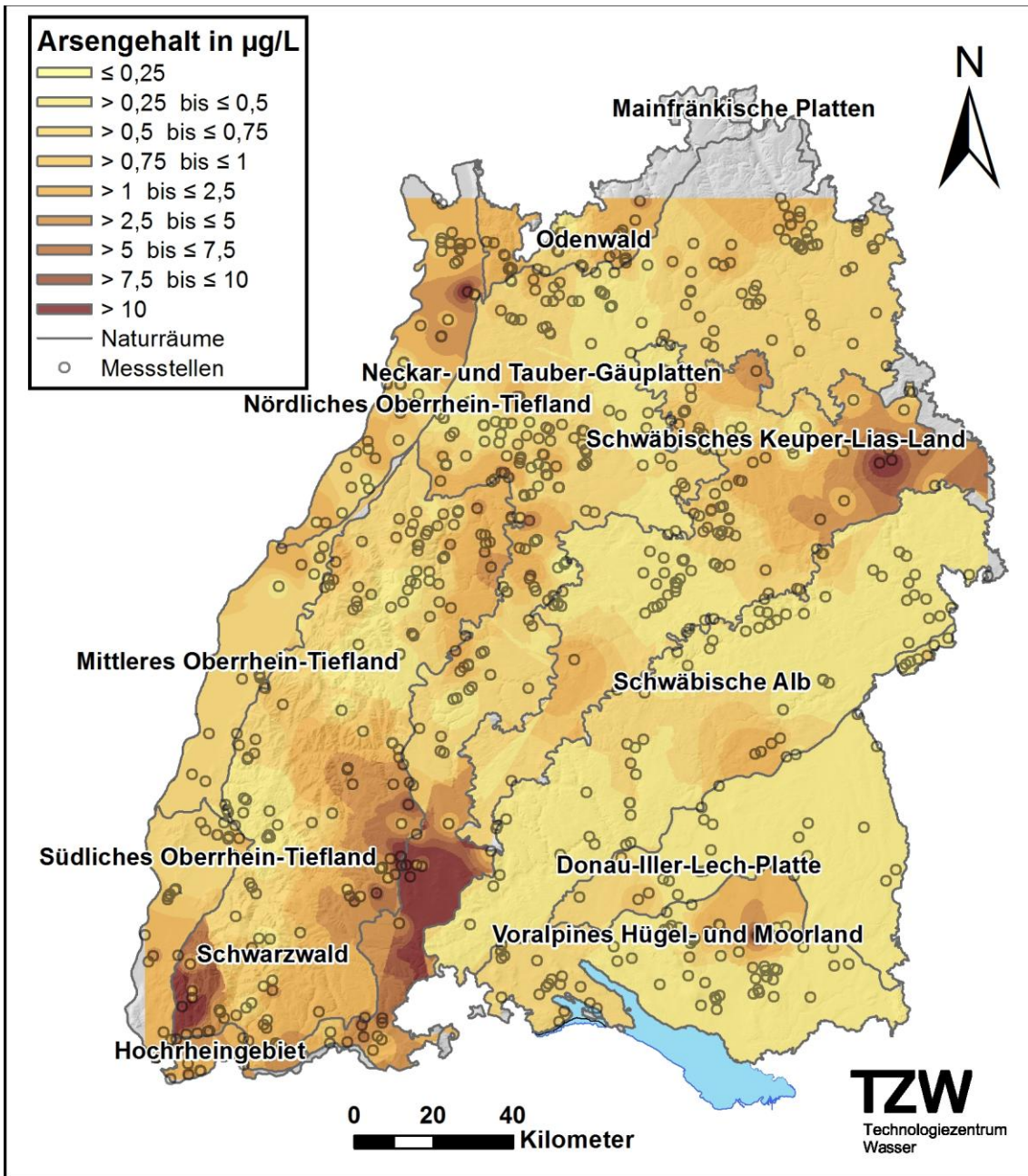


Abbildung 1: Arsen - Mediane Konzentrationsverteilung im Grundwasser Baden-Württembergs

## 2.2 Uran

Die Erdkruste hat einen durchschnittlichen Urangehalt von etwa 4 mg/kg [DVWK (1998)]. Höhere Gehalte finden sich z.B. in sauren Magmatiten. Sandsteine, Kalk- und Dolomitsteine sowie Tonschiefer enthalten ebenfalls Uran.

Die mediane Konzentration von Uran im Niederschlag in Baden-Württemberg liegt nach [Plum et al. (2009)] zwischen 0,001 µg/L für Freiland- und 0,005 µg/L für Bestandsniederschlag.

Die Radiotoxizität von Uran ist gegenüber der chemischen Toxizität eher gering. Eine gesundheitliche Relevanz besitzt die Radiotoxizität abhängig von den natürlichen Isotopenverhältnissen erst ab 60 – 90 µg/L ([Umweltbundesamt (UBA) (2013)]). Das Umweltbundesamt empfahl 2004, zum Schutz vor der chemisch-toxischen Wirkung auf die Nieren, im Trinkwasser einen gesundheitlichen Leitwert für Uran von 10 µg/L nicht zu überschreiten. Seit die Trinkwasserverordnung vom 21. Mai 2001 (BGBl. I S. 959) durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748) geändert worden ist, enthält sie einen Grenzwert für Uran, der dem gesundheitlichen Leitwert entspricht.

An fast drei Viertel der im Rahmen des Grundmessprogramms beprobten Messstellen wurde Uran über der Bestimmungsgrenze nachgewiesen. Davon weisen 9 Messstellen Uranwerte über 75 % des Grenzwertes auf. Der Wert von 10 µg/L wird an 10 der untersuchten Messstellen überschritten (Tabelle 1). Der Maximalwert liegt bei 24 µg/L.

Falls ein Ausweichen auf unbelastete Ressourcen nicht möglich ist, besteht für Wasserversorgungsunternehmen mit erhöhten Urangehalten im Rohwasser die Möglichkeit, Uran durch Aufbereitungsmaßnahmen zu entfernen. In einem vom Bundesministerium für Bildung und Forschung und dem DVGW geförderten Verbundprojekt zur Uranentfernung in der Trinkwasseraufbereitung ([Jekel et al. (2009)]) wird zur selektiven Entfernung von Uran der Einsatz von Anionenaustauschern empfohlen, da dieses Verfahren einfach, robust und preiswert ist. Weitere Verfahren wie Membranfiltration oder Flockung sind nur unter besonderen Randbedingungen sinnvoll.

Abbildung 2 enthält eine flächenhafte Darstellung der Konzentrationsverteilung von Uran im Grundwasser Baden-Württembergs, die auf Basis der Mediane der 795 im Jahr 2012 beprobten Messstellen erstellt wurde. Die Karte zeigt regional erhöhte Urangehalte im mittleren und nördlichen Schwäbischen Keuper-Lias-Land, in den nordwestlichen und südwestlichen Neckar- und Tauber-Gäuplatten, im angrenzenden östlichen und im südwestlichen Schwarzwald, auf der nordöstlichen Donau-Iller-Lech-Platte, im mittleren Voralpinen Hügel- und Moorland sowie im Mittleren und Nördlichen Oberrhein-Tiefland. Diese Regionen mit Uran belastetem Grundwasser finden sich ebenfalls im Atlas des Grundwasserzustandes, der von der Landesanstalt für Umweltschutz für den Zeitraum 1990 bis 1999 erstellt wurde [LfU Baden-Württemberg (2001)].

Das Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau (LGRB) hat ebenfalls Untersuchungen an Messstellen in Baden-Württemberg bezüglich Uran ausgewertet [Plum et al. (2009)]. Dabei wurde jedoch nur die geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers untersucht. Nach den Ergebnissen dieser Studie weisen einige Gebiete mit erhöhten Urangehalten aus Abbildung 2 höchstens eine geringfügige geogene Belastung auf. Dazu zählen zum Beispiel das Mittlere und Nördliche Oberrhein-Tiefland. Das liegt unter anderem daran, dass beim LGRB zum Ausschluss des anthropogenen Einflusses ein Waldanteil im Einzugsgebiet der Probenahmestellen von mindestens 80 % vorausgesetzt wurde, wodurch die Anzahl der Messstellen nur bei 250 liegt und eben in diesen Gebieten die Messstellendichte sehr gering ist. Durch die landwirt-



schaftliche Nutzung in vielen Wasserschutzgebieten dieser Regionen ist eine anthropogene Beeinflussung des Grundwassers demnach nicht auszuschließen.

Eine anthropogen bedingte Uranbelastung des Grundwassers könnte etwa durch die Düngung mit uranhaltigen Phosphat-Düngern entstehen. Der Urangehalt mineralischer Phosphat-Dünger ist abhängig vom Typ und liegt nach Messungen von [Kratz & Schnug (2006)] zwischen 6 und 149 mg/kg Dünger. Bei einer üblichen Phosphat-Düngung von 22 kg Phosphor/ha führt das zu einem mittleren jährlichen Uraneintrag in die Böden von maximal 17 bis 61 g/ha [Kratz & Schnug (2006)].

Landwirtschaftlich genutzte Böden liefern zudem die bodenchemischen Bedingungen, die zu einer höheren Mobilität des Urans führen und somit eine Verlagerung ins Grundwasser prinzipiell ermöglichen [Dienemann & Utermann (2012)]. Ein direkter Nachweis, dass eine vorliegende Uranbelastung des Grundwassers auf uranhaltige Dünger zurückzuführen ist, ist jedoch nur schwer zu erbringen. In Hessen wurde beispielsweise versucht, mit Hilfe von Isotopenuntersuchungen den Ursprung des Urans im Grundwasser zu identifizieren [Ludwig & Berthold (2010)]. Jedoch ist die Identifikation von Uran aus Phosphat-Düngern nur bei sehr niedrigen geogenen Hintergrundwerten möglich [Zielinski et al. (2000)]. In [Ludwig & Berthold (2010)] konnten aus diesem Grund keine anthropogenen Einflüsse nachgewiesen werden.

Da die für eine Ermittlung der Uranherkunft notwendigen Isotopenuntersuchungen im Rahmen der Grundwasserdatenbank nicht durchgeführt werden, ist es nicht möglich, weitere Informationen zur Ursache der Uranbelastung zu erhalten.

Trotz des bisher in Baden-Württemberg nicht nachgewiesenen Einflusses von Phosphat-Düngern auf die Urangehalte im Grundwasser wurde zur Sicherstellung der Versorgung mit schadstoffarmem Phosphor für Baden-Württemberg eine Phosphor-Rückgewinnungsstrategie entwickelt [Landtag von Baden-Württemberg (2012)]. Die dazu veröffentlichte Studie ([Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg (2012)]) gibt an, dass theoretisch etwa die Hälfte des in Baden-Württemberg zur Düngung benötigten Phosphors aus Klärschlamm rückgewonnen werden kann.





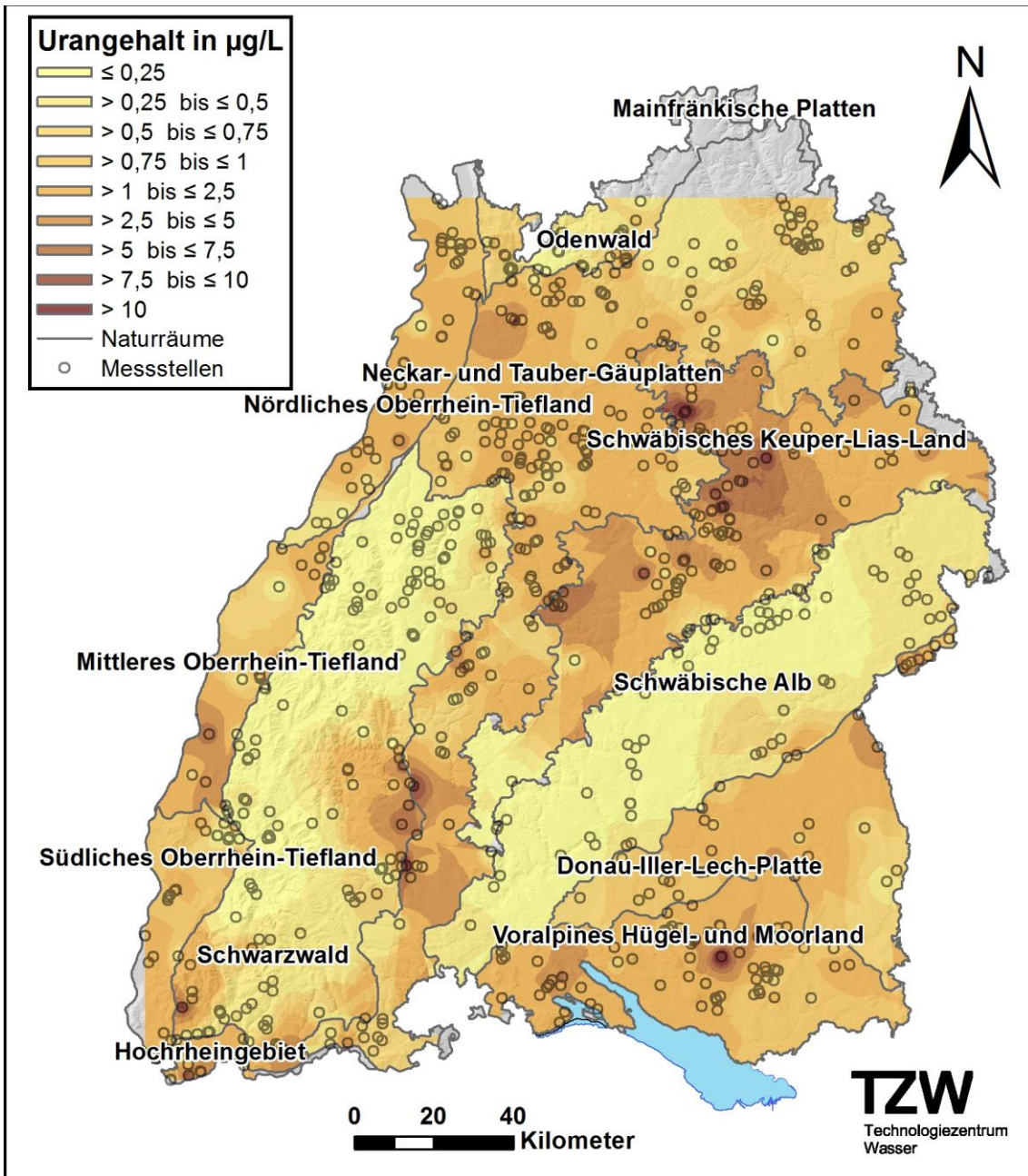


Abbildung 2: Uran - Mediane Konzentrationsverteilung im Grundwasser Baden-Württembergs



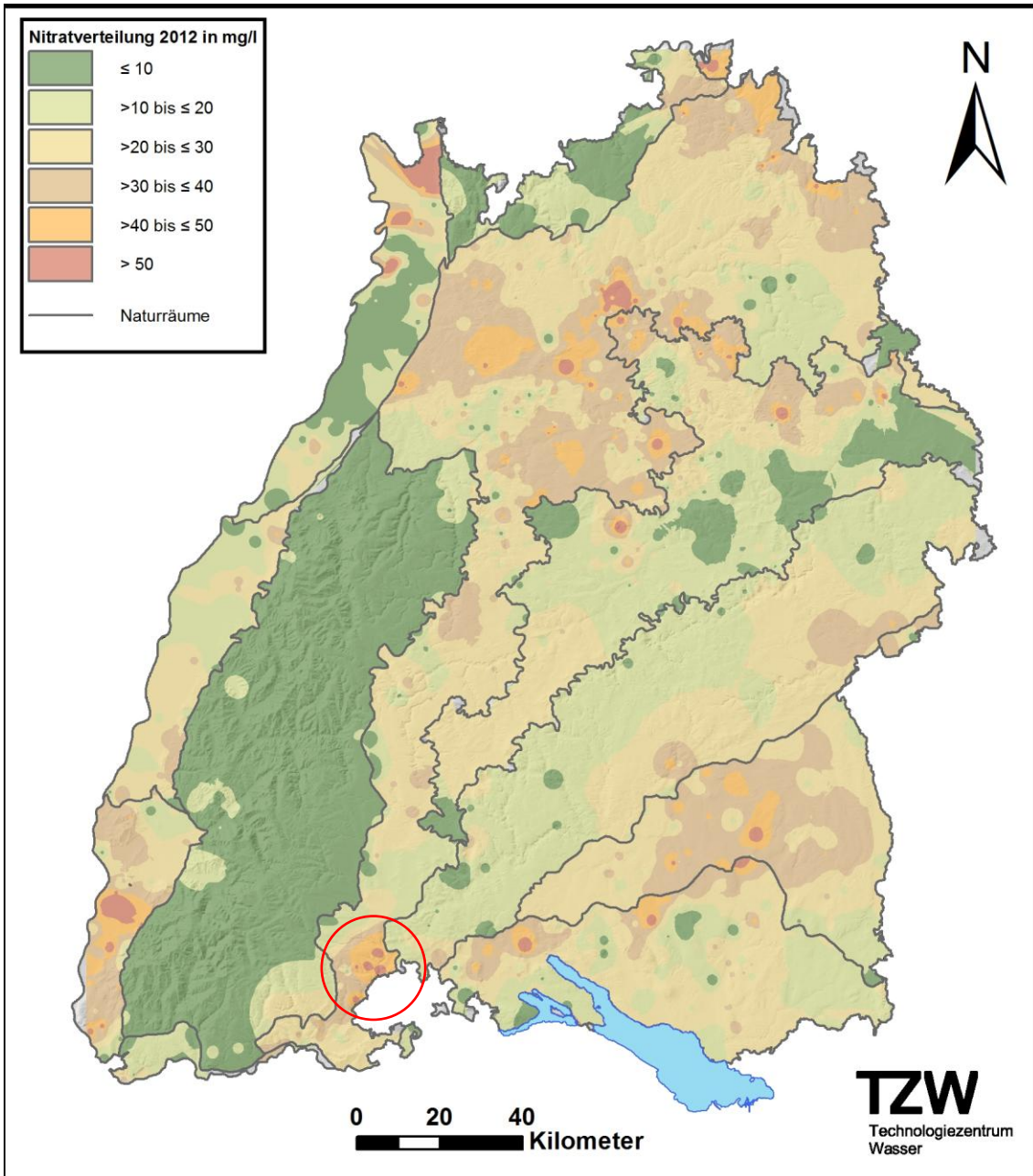
### 3 Nitratkonzentrationen in Rohwässern Baden-Württembergs

Im Mittel über alle Messstellen ist die Nitratkonzentration im für die Trinkwasserversorgung genutzten Grundwasser Baden-Württembergs rückläufig ([Kiefer & Fischer (2012)]). Dennoch waren im Jahr 2012 immer noch etwa 16 % der Wasserschutzgebiete in Baden-Württemberg als Problem- oder Sanierungsgebiet eingestuft (Datenbasis: [LUBW Referat 42 - Grundwasser (2012)]). Somit gibt es nach wie vor zahlreiche Gebiete und Messstellen, bei denen die Maßnahmen der SchALVO noch keine nachhaltige Verbesserung der Nitratbelastung im Grundwasser bewirkt haben. Die SchALVO bietet zwar für Problem- oder Sanierungsgebiete das Instrument des Sanierungsplans, um durch Maßnahmen in der Landwirtschaft eine Verbesserung der Nitratreintragsituation zu erreichen, jedoch wird dieses Instrument bisher nur in wenigen Fällen umgesetzt (vgl. Abschnitt 3.2).

#### 3.1 Entwicklung der Nitratkonzentrationen

An der Nitratverteilung in den zur Trinkwassergewinnung genutzten Grundwässern Baden-Württembergs gab es zwischen den Beprobungsjahren 2011 (Abbildung 5 in [Kiefer & Fischer (2012)]) und 2012 (Abbildung 3) nur geringfügige flächenhafte Änderungen. Dabei ist zu beachten, dass von den jeweils beprobten Messstellen nur 1578 identisch sind. Aufgrund von zusätzlich erfassten Messstellen wird bei der Nitratverteilung 2012 ein weiteres Gebiet in Südbaden aufgezeigt, das Überschreitungen des Grenzwertes aufweist (markiert in Abbildung 3). Die restlichen Gebiete mit Grenzwertüberschreitungen waren bereits in der Darstellung der Nitratverteilung des Beprobungsjahres 2011 zu sehen. Die bedeutendsten liegen im Südlichen und im Norden des Nördlichen Oberrhein-Tieflandes, sowie in den mittleren Neckar- und Tauber-Gäuplatten (Neckarbecken und Kraichgau), in den nördlichsten Mainfränkischen Platten Baden-Württembergs, im nördlichen Schwäbischen Keuper-Lias-Land, in der mittleren Donau-Iller-Lech-Platte und im angrenzenden nördlichen Voralpinen Hügel- und Moorland.



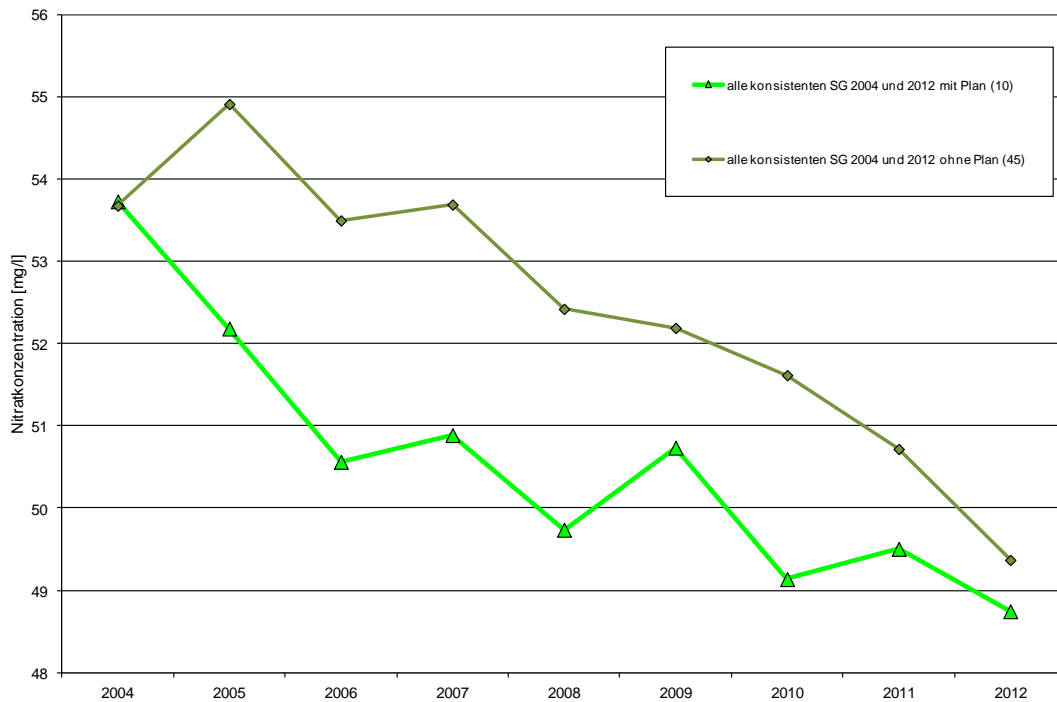


**Abbildung 3: Nitratverteilung 2012 (Basis: Jahresmediane von Nitrat-Messwerten aus dem Jahr 2012 an 1753 Messstellen)**



### 3.2 Entwicklung der Nitratkonzentrationen in Sanierungsgebieten und Erfolgsaussichten von Sanierungsplänen

Um weitere Hinweise auf die Wirksamkeit von Sanierungsplänen zu bekommen, wird der im letzten Sonderbeitrag veröffentlichte Vergleich zwischen Sanierungsgebieten mit und ohne Sanierungsplan (Abbildung 3 in [Kiefer & Fischer (2012)]) in der folgenden Abbildung mit denselben Wasserschutzgebieten fortgesetzt. Somit werden die Nitratkonzentrationen von allen Wasserschutzgebieten betrachtet, die in den Jahren 2004 und 2012 als Sanierungsgebiet eingestuft waren und jedes Jahr auf Nitrat untersucht wurden.



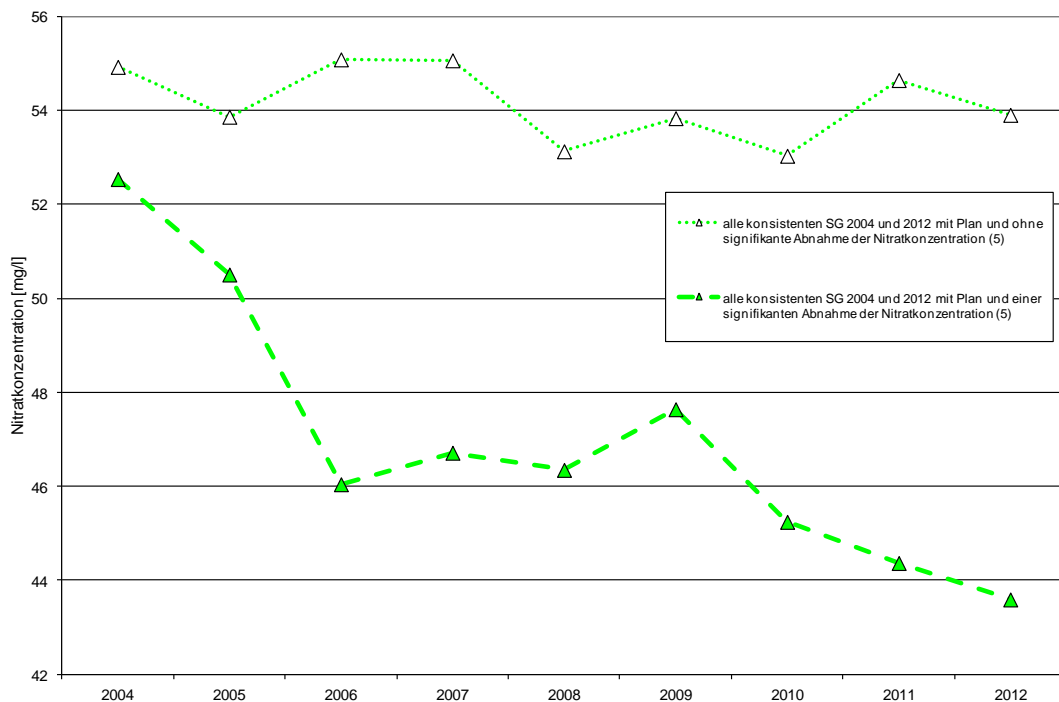
**Abbildung 4:** Entwicklung der Nitratkonzentration der 55 Sanierungsgebiete aus dem Jahr 2004, die im Jahr 2012 noch als Sanierungsgebiet eingestuft waren und konsistent auf Nitrat untersucht wurden

Der Jahresmittelwert der 10 Wasserschutzgebiete mit Sanierungsplan liegt bei einer Abnahme seit 2004 um etwa 5 mg/L mit 48,7 mg/L auf dem niedrigsten Niveau seit 2004. Von diesen Wasserschutzgebieten wurde ein Gebiet im Jahr 2013 zum Nitratproblemgebiet herabgestuft.

Teilt man jedoch die 10 Wasserschutzgebiete anhand der Signifikanz der Abnahme der Nitratkonzentration in zwei Gruppen (Abbildung 5), wird deutlich, dass bei einer Hälfte der Wasserschutzgebiete mit Sanierungsplänen der Erfolg der durchgeführten Maßnahmen um ein Vielfaches größer ist als bei der anderen Hälfte. Die Nitratkonzentration der Gruppe mit erfolgreichen Sanierungsplänen hat von 52,5 mg/L auf 43,6 mg/L um fast 9 mg/L abgenommen, während die andere Gruppe mit einer Veränderung von 54,9 mg/L auf 53,9 mg/L nur eine geringfügige Abnahme aufzuweisen hat.

Deshalb muss insbesondere in den Gebieten ohne nennenswerte Erfolge bei der Sanierung die Effektivität der gebietsspezifischen Maßnahmen geprüft werden. Gegebenenfalls sind weitergehende Einschränkungen der landwirtschaftlichen Nutzung nötig, um eine sichere Unterschreitung einer Nitratkonzentration von 50 mg/L im Rohwasser

dauerhaft zu gewährleisten. Solche Maßnahmen können von der Wasserbehörde nach § 8 der SchALVO angeordnet werden.



**Abbildung 5: Entwicklung der Nitratkonzentration der 10 Sanierungsgebiete aus Abbildung 4 mit Sanierungsplan, aufgeteilt nach der Signifikanz der Abnahme der Nitratkonzentration**

Bei den 45 Sanierungsgebieten ohne Sanierungsplan gab es keine Herabstufungen. Dennoch hat sich bei diesen Sanierungsgebieten der bereits letztes Jahr ersichtliche Abwärtstrend bestätigt und der Jahresmittelwert 2012 liegt ebenfalls unter 50 mg/L. Auch die Differenz zu den Wasserschutzgebieten mit Sanierungsplan hat sich von über 1 mg/L auf etwa 0,6 mg/L verringert.

Wie bereits im Sonderbeitrag des Vorjahres erläutert, kann dieser Vergleich jedoch nur einen ersten Hinweis auf die Wirksamkeit der Sanierungspläne geben, da für konkretere Aussagen detaillierte Einzelfallbetrachtungen im Rahmen einer ausführlichen Studie nötig wären. Dabei könnten etwa die gewählten Maßnahmen und die hydrogeologischen Verhältnisse berücksichtigt werden. Es ist Aufgabe des Landes, hier die wirksamen Maßnahmen herauszufiltern und den Wasserversorgern zugänglich zu machen.

Für den langfristigen Erfolg der Sanierungspläne ist es außerdem erforderlich, dass die vertraglich vereinbarten Maßnahmen auch nach einer Herabstufung zum Nitratproblemgebiet fortgeführt werden.

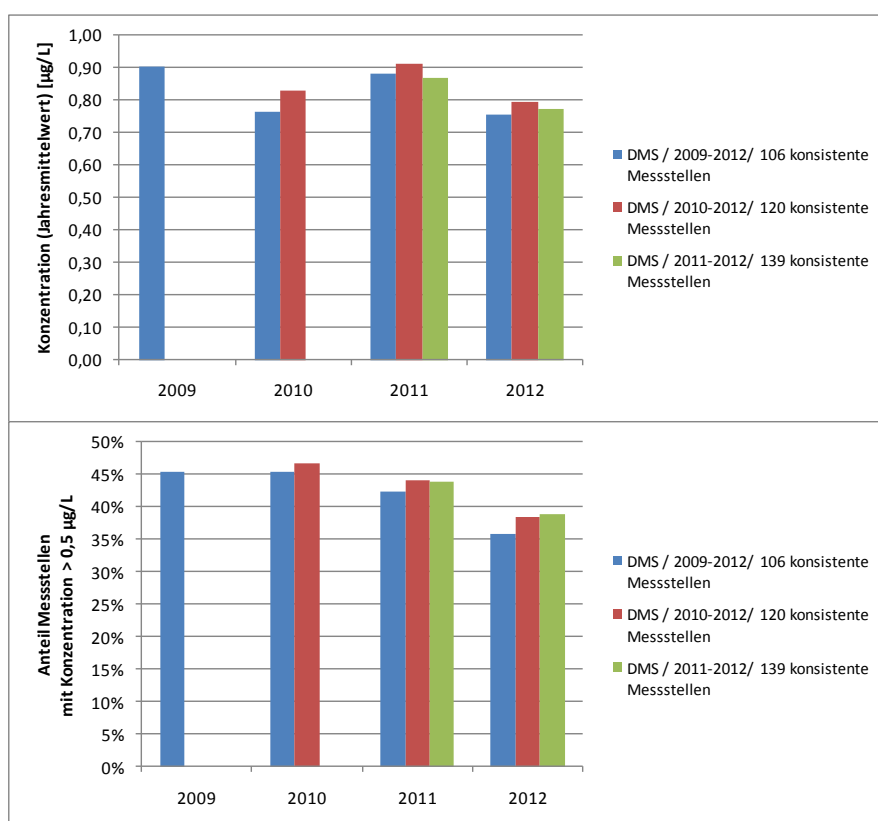


## 4 Pflanzenschutzmittel und Metaboliten

### 4.1 *N,N*-Dimethylsulfamid

*N,N*-Dimethylsulfamid (DMS) ist ein Metabolit des Fungizids Tolyfluanid. Für Pflanzenschutzmittel mit diesem Wirkstoff hat das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) im Jahre 2007 das Ruhen der Zulassung für Freilandanwendungen angeordnet. Diese Mittel durften ab diesem Zeitpunkt nicht vertrieben und angewendet werden ([Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) (2007)]). Außerdem wurde über § 4 der SchALVO ab April 2007 der Einsatz von Tolyfluanid in Wasserschutzgebieten verboten. Mit Ende des Jahres 2008 wurde vom BVL die Zulassung ohne Aufbrauchsfrist widerrufen ([Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) (2013)]).

Die Abbildung 6 zeigt die Entwicklung der DMS-Konzentrationen für konsistente Messstellen zwischen 2009 und 2012. Die Unterscheidung nach verschiedenen Kollektiven erfolgte nach konsistenten Messstellen im gesamten Zeitraum sowie in den Zeiträumen 2010 – 2012 und 2011 – 2012. Die Anzahl der Messstellen nimmt dabei mit der Länge der betrachteten Zeiträume ab.



**Abbildung 6: Entwicklung der DMS-Konzentrationen im Rohwasser an konsistenten Messstellen**

Die Entwicklung der DMS-Konzentrationen ist in allen Kollektiven sehr ähnlich. Der Jahresmittelwert aus dem Jahr 2012 ist in allen Messstellenkollektiven der niedrigste Wert und liegt zwischen 0,75 und 0,8 µg/L. Der Anteil der Messstellen mit Konzentrationen über 0,5 µg/L (50% des GOW) weist bei allen betrachteten Kollektiven von konsistenten Messstellen einen leicht abnehmenden Trend auf. Dies ist ein erster Hinweis auf die Abnahme der DMS-Konzentrationen aufgrund des Anwendungsverbots tolyfluanidhaltiger Pflanzenschutzmittel, der mit den Ergebnissen der nächsten Beprobungsjahre überprüft werden sollte. Eine solche Abnahme ist allerdings, wie bereits im



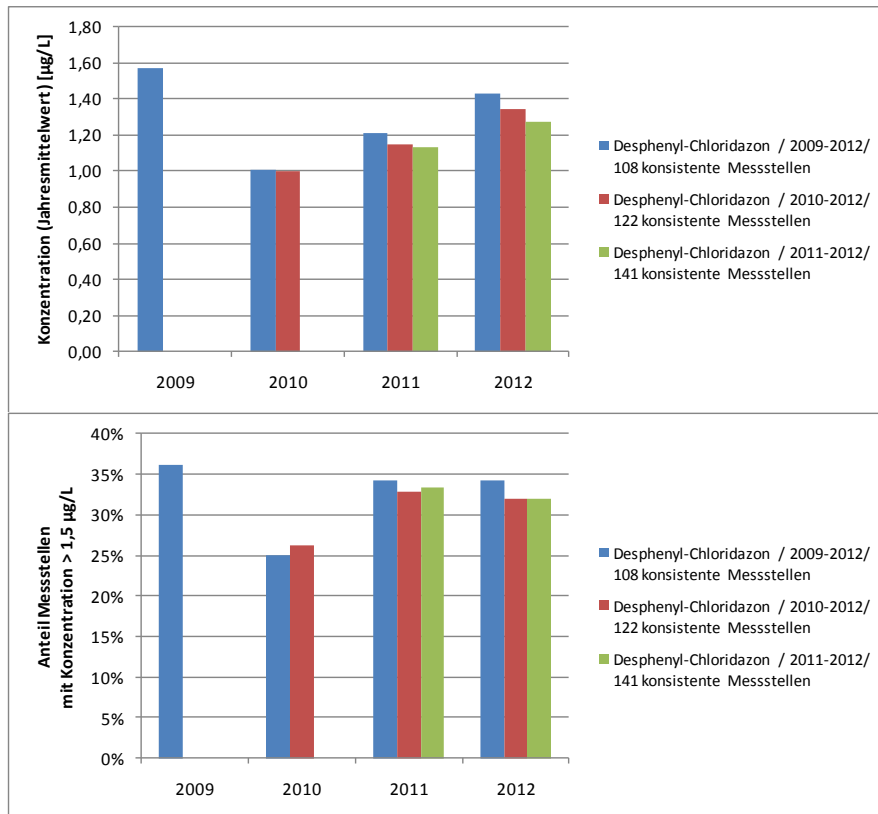
letzten Sonderbeitrag aufgezeigt, aufgrund der hydrogeologischen Randbedingungen vermutlich ein lange andauernder Prozess.

Bisher wenig Beachtung findet der zurzeit zulässige Einsatz von Tolyfluanid als Biozid etwa in Holzschutzmitteln. In einer Studie des TZW [Thoma & Sacher (2013)] wird diese Produktart als gewässerrelevant eingestuft und der Wirkstoff befindet sich in der erarbeiteten Liste von 24 potentiell trinkwasserrelevanten Biozid-Wirkstoffen. Der tatsächliche Einfluss auf das Grundwasser in Baden-Württemberg durch diese Anwendung kann jedoch bisher noch nicht bestimmt werden.

#### 4.2 Desphenyl-Chloridazon

Desphenyl-Chloridazon entsteht beim Abbau des Rübenerbizides Chloridazon. Dieses ist nach wie vor deutschlandweit zugelassen, es wird jedoch von den Herstellern empfohlen, diesen Wirkstoff nicht in Wasserschutzgebieten einzusetzen.

Die Konzentrationsentwicklungen für Desphenyl-Chloridazon seit 2009 wurden in der Abbildung 7 in identischer Vorgehensweise wie für DMS dargestellt.



**Abbildung 7: Entwicklung der Konzentrationen von Desphenyl-Chloridazon im Rohwasser an konsistenten Messstellen**

Die Entwicklung der Desphenyl-Chloridazon-Konzentrationen weist in allen Messstellenkollektiven einen sehr ähnlichen Verlauf auf. Auf den nur beim längsten Kollektiv (2009-2012) erfassten Rückgang zwischen 2009 und 2010 folgt in allen Kollektiven ein Anstieg des Jahresmittelwertes. Die mittlere Konzentration des Jahres 2009 von fast 1,6 µg/L wird jedoch vom aktuellsten Jahresmittelwert in keinem Kollektiv überschritten. Der Anteil der Messstellen mit Konzentrationen über 1,5 µg/L (50% des GOW) weist ebenfalls bei allen betrachteten Kollektiven von konsistenten Messstellen die gleiche



Entwicklung auf. Er bleibt, im Gegensatz zum Jahresmittelwert, zwischen 2011 und 2012 etwa auf dem gleichen Niveau. Dies bestätigt, dass weitere Beobachtungen über längere Zeiträume nötig sind, um die Wirksamkeit der auf freiwilliger Basis umzusetzenden Empfehlungen der Hersteller belegen zu können. Dafür werden die in der Grundwasserdatenbank zukünftig erfassten Daten weiterhin eine gute Basis liefern.

## 5 Fazit

Mit dem modifizierten Grundmessprogramm liegt eine gute Datenbasis für eine erweiterte Beurteilung der Beschaffenheit der zur Trinkwasserversorgung genutzten Grundwässer Baden-Württembergs vor. Die Ergebnisse dieser freiwilligen Untersuchungen wurden im vorliegenden Sonderbeitrag ausgewertet und daraus regionale Konzentrationsverteilungen abgeleitet. Es wird deutlich, dass durch dieses Zusatzprogramm der Grundwasserdatenbank ein Parameterumfang vorliegt, mit dem wissenschaftliche Auswertungen möglich sind. Die Aufnahme des zusätzlichen Parameters Uran hat sich ebenfalls als zukunftsweisend erwiesen. Das neue Grundmessprogramm sollte daher weiterhin durch die beteiligten Wasserversorgungsunternehmen intensiv unterstützt und mit hoher Motivation weitergeführt werden. Dabei besteht durch eine steigende Beteiligung die Möglichkeit, die Aussagekraft der Ergebnisse weiter zu erhöhen.

Auch die Auswertungen der durch die SchALVO geregelten Untersuchungen auf die Parameter Nitrat sowie PSM und deren Metaboliten haben verdeutlicht, dass eine Beobachtung der weiteren Entwicklung der Konzentrationen dieser Stoffe nach wie vor unverzichtbar bleibt.

Insbesondere in Nitrat-Sanierungsgebieten ohne nennenswerte Abnahme der Nitratkonzentrationen im Rohwasser muss die Effektivität der gebietspezifischen Maßnahmen geprüft werden. Gegebenenfalls sind weitergehende Einschränkungen der landwirtschaftlichen Nutzung mit Hilfe von § 8 der SchALVO nötig, um eine sichere Unterschreitung einer Nitratkonzentration von 50 mg/L im Rohwasser dauerhaft zu gewährleisten.

Aus dem PSM-Messprogramm ergeben sich erste Hinweise auf die Abnahme der DMS-Konzentrationen aufgrund des Anwendungsverbots tolylfluoridhaltiger Pflanzenschutzmittel, die mit den Ergebnissen der nächsten Beprobungsjahre überprüft werden sollten. Eine solche Abnahme ist allerdings aufgrund der hydrogeologischen Randbedingungen vermutlich ein langandauernder Prozess.

Die Entwicklung der Konzentrationen des Chloridazon-Metaboliten Desphenyl-Chloridazon bestätigt, dass weitere Beobachtungen über längere Zeiträume nötig sind, um die Wirksamkeit des von den Herstellern empfohlenen freiwilligen Verzichts der Anwendung chloridazonhaltiger Pflanzenschutzmittel in Wasserschutzgebieten belegen zu können.



## 6 Literatur

- Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) (2007): BVL setzt die Anwendung tolylfluoridhaltiger Pflanzenschutzmittel im Freiland aus. Pressemitteilung; 21.02.2007 .  
[http://www.bvl.bund.de/DE/08\\_PresseInfothek/01\\_FuerJournalisten/01\\_Presse\\_und\\_Hintergrundinformationen/01\\_PI\\_und\\_HGI/PSM/2007/2007\\_02\\_21\\_pi\\_tolylfluorid-Feb2007.html](http://www.bvl.bund.de/DE/08_PresseInfothek/01_FuerJournalisten/01_Presse_und_Hintergrundinformationen/01_PI_und_HGI/PSM/2007/2007_02_21_pi_tolylfluorid-Feb2007.html) (Letzter Zugriff: 21.03.2013)
- Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) (2013): Liste der zugelassenen Pflanzenschutzmittel in Deutschland mit Informationen über beendete Zulassungen. [www.bvl.bund.de/infopsm](http://www.bvl.bund.de/infopsm)
- Dienemann C., Utermann J. (2012): Uran in Boden und Wasser. Umweltbundesamt (Hrsg.): Texte; 37. <http://www.uba.de/uba-info-medien/4336.html>
- DVWK (Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V.) (1998): Hydrogeochemische Stoffsysteme, Teil II. Schriften; 117.
- Jekel M., Bahr C., Schlitt V., Stetter D. (2011): Entfernung von Arsen, Nickel und Uran bei der Wasseraufbereitung. gwf-Wasser Abwasser; 11, 1070-1079.
- Jekel M., Bahr C., Höll W., Riegel M., Baldauf G., Schlitt V. (2009): Schlussbericht zum Verbundprojekt "Uranentfernung in der Trinkwasseraufbereitung": Uranprojekt. BMBF-/ DVGW-Verbundprojekt, Förderkennzeichen 02 WT 0593. <http://edok01.tib.uni-hannover.de/edoks/e01fb10/625139569.pdf>
- Kiefer J., Fischer T. (2012): 20 Jahre Grundwasserdatenbank Wasserversorgung; Belastung der Rohwässer Baden-Württembergs mit Nitrat und Pflanzenschutzmitteln. Sonderbeitrag zum 20. Jahresbericht. online. [www.grundwasserdatenbank.de](http://www.grundwasserdatenbank.de)
- Kratz S., Schnug E. (2006): Rock phosphates and P fertilizers as sources of U contamination in agricultural soils. Merkel B. J., Hasche-Berger A. (Hrsg.): Uranium in the Environment. 57-67. Berlin, Springer,
- Landtag von Baden-Württemberg (2012): Kleine Anfrage der Abg. Thomas Marwein und Dr. Bernd Murschel GRÜNE und Antwort des Ministeriums für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft. Uranbelastung des Grund- und Trinkwassers. Drucksache; 15/2797. [http://www9.landtag-bw.de/WP15/Drucksachen/2000/15\\_2797\\_d.pdf](http://www9.landtag-bw.de/WP15/Drucksachen/2000/15_2797_d.pdf)
- Landesanstalt für Umweltschutz (LfU) Baden-Württemberg (1989): Grundwasserüberwachungsprogramm, Konzept und Grundsatzpapiere. Handbuch Hydrologie Baden-Württemberg. Karlsruhe
- Landesanstalt für Umweltschutz (LfU) Baden-Württemberg (2001): Atlas des Grundwasserzustandes in Baden-Württemberg. Grundwasserschutz; 19.



- LUBW Referat 42 - Grundwasser (2012): Grundwasserüberwachungsprogramm. Ergebnisse der Beprobung 2011. LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (Hrsg.): Grundwasserschutz; 44. <http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/219325/>
- Ludwig F., Berthold G. (2010): Uran in hessischen Grund- und Rohwässern. [http://www.hlug.de/fileadmin/dokumente/wasser/sonstige\\_berichte/uran\\_in\\_hess\\_Grundwaessern\\_Abschlussbericht\\_2010.pdf](http://www.hlug.de/fileadmin/dokumente/wasser/sonstige_berichte/uran_in_hess_Grundwaessern_Abschlussbericht_2010.pdf) (Letzter Zugriff: 15.03.2013)
- Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg (2012): Phosphor-Rückgewinnungsstrategie Baden-Württemberg. <http://www.um.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/98879/Phosphor-Rueckgewinnungsstrategie.pdf?command=downloadContent&filename=Phosphor-Rueckgewinnungsstrategie.pdf> (Letzter Zugriff: 19.03.2013)
- Plum H., Dietze G., Armbruster V., Wirsing G. (2009): Natürliche Geogene Grundwasserbeschaffenheit in den hydrogeochemischen Einheiten von Baden-Württemberg. LGRB (Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau (Hrsg.): LGRB-Informationen; 23, 1-192.
- Sturm S., Kiefer J. (2010): Grundwasserdatenbank Wasserversorgung. Sonderbeitrag zum Jahresbericht 2009. online. [www.grundwasserdatenbank.de](http://www.grundwasserdatenbank.de)
- Thoma A., Sacher F. (2013): Studie zur Bedeutung von Bioziden für die Trinkwasserversorgung, Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben W 3/01/09. TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser (Hrsg.): Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser Karlsruhe; 53.
- Umweltbundesamt (UBA) (2013): Uran (U) im Trinkwasser: Kurzbegründung des gesundheitlichen Grenzwertes der Trinkwasserverordnung (10 µg/l U) und des Grenzwertes für „säuglingsgeeignete“ abgepackte Wässer (2 µg/l U). <http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/4193.pdf>
- Zielinski R. A., Simmons K. R., Orem W. H. (2000): Use of <sup>234</sup>U and <sup>238</sup>U isotopes to identify fertilizer-derived uranium in the Florida Everglades. Applied Geochemistry; 15[3], 369-383.

