



Grundwasserschutz 47

# Grundwasser- überwachungsprogramm

 Ergebnisse der Beprobung 2012



Baden-Württemberg



# Grundwasser- überwachungsprogramm

 Ergebnisse der Beprobung 2012



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. 47, 2013)
<b>STAND</b>	Juli 2013, 1. Auflage
<b>DRUCK</b>	E&B engelhardt und bauer Druck und Verlag GmbH, 76131 Karlsruhe Gedruckt auf Recyclingpapier



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

ZUSAMMENFASSUNG

7

<b>1</b>	<b>GRUNDWASSERMESSNETZ BADEN-WÜRTTEMBERG</b>	<b>9</b>
1.1	Zielsetzung	9
1.2	Organisation des Landesmessnetzes	9
1.3	Organisation des Kooperationsmessnetzes	11
1.4	Qualitätssicherungen im Rahmen des Messnetzbetriebes	11
1.4.1	Qualitätssicherung Stammdaten	11
1.4.2	Qualitätssicherung Probennahme	11
1.4.3	Qualitätssicherung Analytik	12
1.5	Datenverarbeitung mit der Grundwasserdatenbank	12
1.5.1	Neue Auswertungen für geothermische Anlagen	13
1.5.2	Trendanalyseverfahren gemäß Vorgaben der Grundwasserverordnung	13
1.5.3	Protokoll zur Messstellenüberprüfung	13
1.5.4	Einführung der Grundwasserdatenbank bei Abfallwirtschaftsbetrieben	14
<b>2</b>	<b>DAS GRUNDWASSER 2011 IN BADEN-WÜRTTEMBERG</b>	<b>15</b>
2.1.	Hydrologische Situation	15
2.2.	Grundwasserneubildung aus Niederschlag	17
2.3	Die Grundwasservorräte 2012	19
2.3.1	Datengrundlage und allgemeine Zustandsbeschreibung	19
2.3.2	Überregionale Grundwasserverhältnisse	21
2.4	Nitrat	24
2.4.1	Nitrat im Grundwasserbeschaffenheitsmessnetz der LUBW (Landesmessnetz)	24
2.4.1.1	Statistische Kennzahlen für die verschiedenen Emittentengruppen	24
2.4.1.2	Räumliche Verteilung und Regionalisierung	25
2.4.1.3	Kurzfristige Veränderungen (Vergleich zu den Vorjahren)	27
2.4.1.4	Mittelfristige Veränderungen (Entwicklung seit 1994)	28
2.4.2	Nitrat in Wasserschutzgebieten (SchALVO-Auswertungen)	31
2.4.2.1	Nitratklassengebiete: Veränderungen im Zeitraum 2001 bis 2012	32
2.5	Pflanzenschutzmittel (PSM)	34
2.5.1	Zulassung, Verwendung, Klassifizierung	34
2.5.2	Umweltrelevanz, Berichtspflichten, Fundaufklärung	35
2.5.3	Probennahme und Analytik	35
2.5.4	Bisher untersuchte Wirkstoffe	36
2.5.5	Untersuchungen 2012 auf PSM-Wirkstoffe sowie auf relevante und „nichtrelevante“ Metabolite	36
2.5.6	Untersuchungen 2012 auf PSM und nrM an „auffälligen“ Messstellen (nrM)	36
2.5.7	Sonderuntersuchung Glyphosat 2012	38
2.5.7.1	Verwendung, Stoffeigenschaften, Eintragspfade	38
2.5.7.2	Ergebnisse früherer Beprobungen	39
2.5.7.3	Ergebnisse der Sonderuntersuchung 2012	39
2.5.8	Sonderuntersuchung 2011/2012 auf bisher noch nicht untersuchte „nichtrelevante“ Metabolite	40
2.5.9	Bewertung der Gesamtsituation der Pflanzenschutzmittel	41
2.5.10	Bewertung der Gesamtsituation der „nichtrelevanten“ Metaboliten	44
2.5.11	PSM-Anwendung in Wasserschutzgebieten	46
2.6	LHKW – Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe	46
2.6.1	Stoffeigenschaften, Verwendung, Eintragspfade	46

2.6.2	Grenz- und Warnwerte	49
2.6.3	Probennahme und Analytik	49
2.6.4	Bisherige Untersuchungen auf LHKW	50
2.6.5	Ergebnisse der Untersuchungen 2010 –2012	50
2.6.6	Tendenzen	54
2.6.7	Bewertung	54
2.7	BTEX-Aromaten	54
2.7.1	Stoffeigenschaften, Verwendung, Eintragspfade	54
2.7.2	Probennahme und Analytik	56
2.7.3	Bisherige Untersuchungen auf BTEX	57
2.7.4	Ergebnisse der Untersuchungen 2010-2012	58
2.7.5	Tendenzen	58
2.7.6	Bewertung	58
2.8	Benzinzusatzstoffe MTBE und ETBE	58
2.8.1	Stoffeigenschaften, Verwendung, Eintragspfade	58
2.8.2	Bisherige Untersuchungen auf MTBE und ETBE	60
2.8.3	Ergebnisse der Beprobungen 2010 – 2012	61
2.8.4	Tendenzen	61
2.8.5	Bewertung	61
<b>3</b>	<b>STATISTISCHE ÜBERSICHTEN</b>	<b>64</b>
3.1	Trendmessnetz (TMN) – Menge - Grundwasser und Quellen (GuQ)	64
3.2	Gesamtmessnetz - Beschaffenheit	66
<b>4</b>	<b>AUSBLICK UND BERICHTSWESEN</b>	<b>68</b>
4.1	Messnetzbetrieb	68
4.2	Qualitätsverbesserung	68
4.3	Datenverarbeitung	68
4.4	Berichtswesen - Internet - weitere Projekte	68
4.5	Hydrogeologische Karte (HGK) und Hydrogeologische Erkundung (HGE) Baden-Württemberg	69
4.5.1	Künftige Konzeption der HGK und HGE	69
4.5.2	HGE Schussen-Riß	69
<b>5</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>71</b>
5.1	Grundwasserüberwachungsprogramm Baden-Württemberg	71
5.2	Fachspezifische EDV-Anwendungen	73
<b>6</b>	<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</b>	<b>75</b>
<b>ANHANG</b>		<b>76</b>
A 1	Messstellenarten	76
A 2	Messprogramme Beprobungskampagne Herbst 2012 (ohne Sonderprogramme)	76
A 3	Statistische Verfahren	76
A 3.1	Rangstatistik	76
A 3.2	Rangstatistik und Boxplot	77
A 3.3	Zeitreihenstatistik: Trends an konsistenten und periodisch konsistenten Messstellengruppen	77
A 4	Bestimmungsgrenzen, Rechenvorschriften, Grenzwerte, Warnwerte, Schwellenwerte	78
A 5	Hinweise zu den Statistiktabelle	79

# Zusammenfassung

Die mithilfe der Daten von 363 Trendmessstellen ermittelten Grundwasserstände und Quellschüttungen bewegen sich im Jahr 2012 im Mittel auf niedrigerem Niveau als im Vorjahr und entsprechen leicht unterdurchschnittlichen Verhältnissen. Die geringen Niederschlagssummen in der 1. Jahreshälfte haben rückläufige Grundwasservorräte auf ein niedriges Niveau im Sommer verursacht. Ein steiler Wiederanstieg hat im weiteren Jahresverlauf erst im Dezember eingesetzt. Zum Jahresende befinden sich die quantitativen Grundwasserverhältnisse in den meisten Landesteilen im oberen Normalbereich. Die Beobachtungen werden durch Auswertungen der Lysimeterdaten bestätigt.

Die Grundwasserbeschaffenheit wurde im Herbst 2012 an insgesamt 1.770 Messstellen des von der LUBW betriebenen Landesmessnetzes untersucht. Die Wasserversorgungswirtschaft Baden-Württembergs stellte im Rahmen einer Kooperationsvereinbarung aus dem Jahre 2003 die Nitrat-Daten von 1.526 Kooperationsmessstellen in Wasserschutzgebieten bis zum Stichtag 18.03.2013 zur Verfügung.

Die mittelfristige Nitrat-Entwicklung seit 1994 zeigt, dass sich der seit 19 Jahren festgestellte fallende Trend nach den trockenheitsbedingten Unterbrechungen in den Jahren 2005 bis 2007 und nach der Stagnation 2009/2010 weiter bis 2012 fortgesetzt hat. Seit 1994 hat die landesweite Belastung um etwa 21 % abgenommen. Trotzdem stellt Nitrat die Hauptbelastung des Grundwassers in der Fläche dar. An jeder zehnten Messstelle wird eine Überschreitung des Schwellenwertes der Grundwasserverordnung (GrwV) von 50 mg/l festgestellt.

Die verschiedenen Auswertungen der LUBW zur Grundwasserbeprobung 2012 zeigen gegenüber dem Vorjahr in allen Fällen eine Abnahme der mittleren Nitratkonzentration um 0,7 mg/l auf 22,5 mg/l bei Berücksichtigung aller Messstellen und um 0,6 mg/l auf 21,6 mg/l bei Berücksichtigung der Ergebnisse der konsistenten Messstellen. Die Nitratbelastung 2009 bis 2012 liegt unter dem Niveau der Jahre 2003/2004, als die Belastung aufgrund der Trockenheit 2003 am geringsten war. In 2012 ist die Nitratbelastung die niedrigste der gesamten Datenreihe seit 1994.

Bei den hoch belasteten Sanierungsgebieten hat sich der seit 2001 abnehmende Trend im Jahr 2012 fortgesetzt. Gegenüber 2001 hat die Belastung in den Sanierungs- und Problemgebieten um 12 bis 13 % abgenommen. Auch in den Normalgebieten sind seit 2001 Verbesserungen mit Abnahmen von 6 % erkennbar. Gegenüber dem Vorjahr haben sich die Konzentrationen ebenfalls verringert.

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. Insgesamt gesehen hat sich die Belastung mit Pflanzenschutzmitteln und deren Abbauprodukten in Baden-Württemberg in den letzten Jahren ständig verringert. Nach wie vor stehen die in den letzten Jahren nachgewiesenen nichtrelevanten Metaboliten

von bereits länger auf dem Markt befindlichen Wirkstoffen im Blickpunkt des Interesses. Im Falle des Desphenylchloridazons zeigen sich erste Erfolge einer freiwilligen Vereinbarung mit den PSM-Herstellern zur Reduzierung des Chloridazon-Einsatzes in Wasserschutzgebieten. Ziel muss trotzdem sein, die Verwendung dieses Wirkstoffes weiter zu verringern. Im vorliegenden Bericht werden die Ergebnisse von Sonderuntersuchungen zu Glyphosat/AMPA sowie zu sechs bisher noch nicht untersuchten nichtrelevanten Metaboliten vorgestellt. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Auch industriell und siedlungsbedingt verursachte Belastungen des Grundwassers konnten in den letzten Jahren teilweise deutlich reduziert werden. Dies zeigen auch die Ergebnisse der in diesem Bericht präsentierten Ergebnisse zu den leichtflüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffen (LHKW), den BTEX-Aromaten und den Benzinzusatzstoffen MTBE und ETBE.

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 in der Industrie weiter zu verfolgen bzw. zu verbessern.

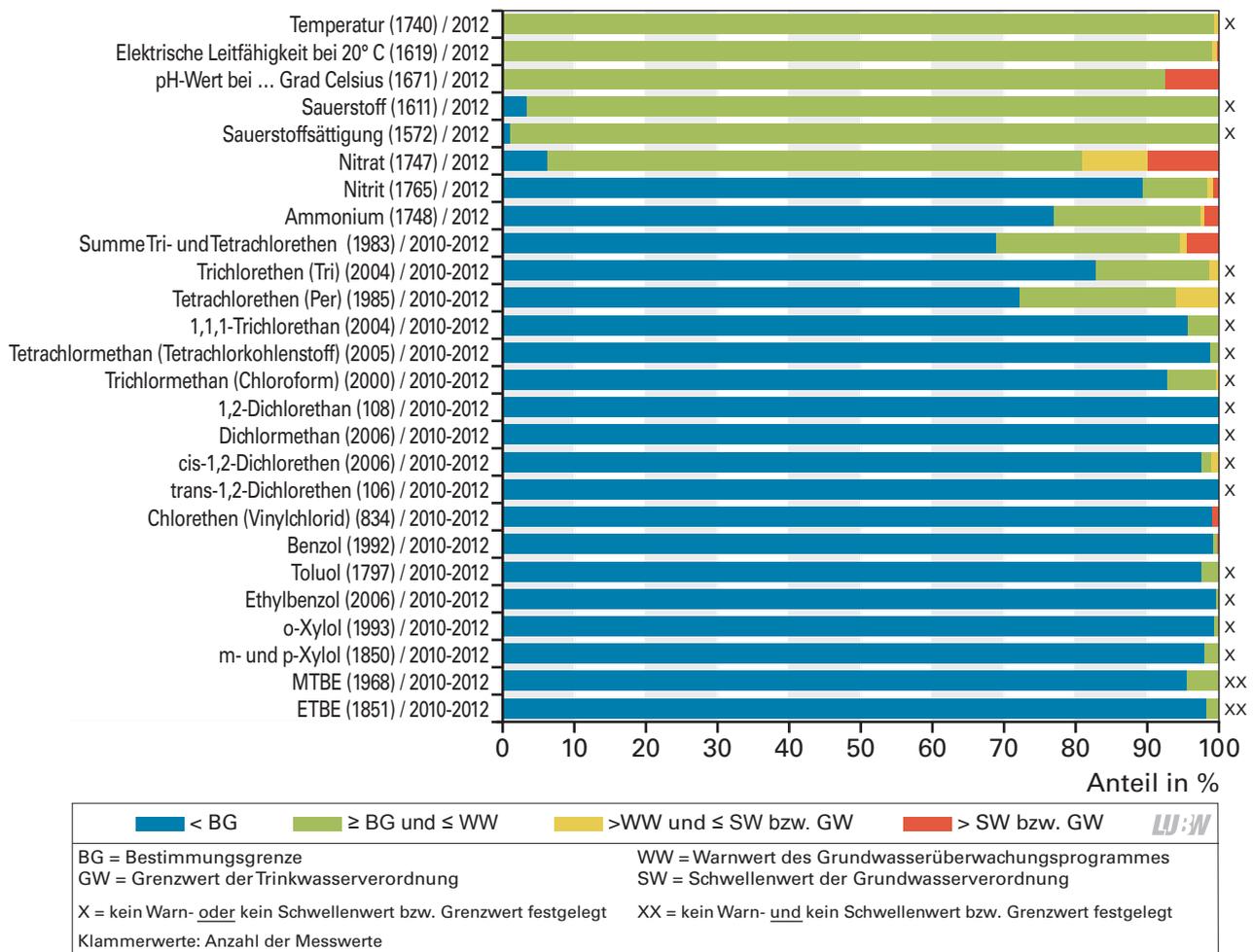


Abbildung 0-1: Übersicht über die Ergebnisse der Beprobung 2012 bzw. den Beprobungen 2010-2012 in der Zuständigkeit der LUBW: Prozentuale Verteilung der Messwerte

# 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 den 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 darüber hinaus für acht weitere Stoffe und Parameter „Schwellenwerte“ festgelegt. Im vorliegenden Bericht werden zur Ergebnisbewertung zunächst die in der GrwV festgesetzten Schwellenwerte herangezogen. Für Parameter, für die es keine Schwellenwerte gibt, werden hilfsweise die in der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) von 2011<sup>4</sup> genannten Grenzwerte als Vergleichsmaßstab verwendet. In einigen Fällen wird

auf die Geringfügigkeitsschwellen der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) zurückgegriffen.

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 2.120 Messstellen, davon ca. 550 Quellen, 620 Beobachtungsröhre und 950 Brunnen, gegliedert in Teilmessnetze nach Beeinflussungen im Eintragsgebiet und der Nutzung der Messstellen. Die Beauftragung zu Probenahme und Analytik bei diesen Messstellen erfolgt zentral durch die LUBW
  - mit mindestens einer Voll-Untersuchung aller Messstellen alle drei oder vier Jahre auf natürliche und anthropogene Parameter und Stoffe
  - mit jährlicher Untersuchung im Herbst von derzeit etwa 1.350 Messstellen in und außerhalb von Wasserschutzgebieten zur langfristigen Kontrolle der landesweiten Entwicklung der Nitratbelastung
  - mit Untersuchung von etwa 60 Messstellen in Wasserschutzgebieten, in denen die besonderen Schutzbestimmungen nach § 5 SchALVO gelten (Problem- und Sanierungsgebiete), alle drei Monate auf die Stickstoffparameter, bei weiteren 160 Messstellen in Wasserschutzgebieten Untersuchung zweimal im Jahr
  - mit Untersuchung von rund 660 Messstellen in den gefährdeten Grundwasserkörpern zweimal im Jahr, darunter befinden sich die 298 Messstellen für das

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, Neufassung vom 28.11.2011, BGBl. I 2011 S.2370, Zweite Verordnung zur Änderung der Trinkwasserverordnung vom 13. Oktober 2012, BGBl. I 2012 S. 2562

qualitative Überblicksmessnetz WRRL und das Operative Messnetz WRRL

- 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 225 Trend-Messstellen mit wöchentlicher Wasserstandsmessung, wobei der größere Teil der rund 2.330 Grundwasserstands-Landesmessstellen nicht Gegenstand der Auswertungen dieses Berichts ist, da diese von den Regierungspräsidien und Landratsämtern hinsichtlich regionaler Fragestellungen verwaltet und ausgewertet werden
- dem Quellmessnetz mit rund 180 Messstellen, wobei derzeit an rund 120 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 26 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 Grundwasserbeschaffenheitsmessstellen und der Messung von Grundwasserstands- bzw. Quellschüttungsmessstellen ist unterschiedlich (Tabelle 1.2-1).

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

	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 Laborauditorien</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, Zeitreihenverfahren 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 ist eine Vereinbarung zwischen VGW, DVGW-Landesgruppe, VKU, Städtetag und Gemeindetag. Die genannten Trägerorganisationen gründeten 1992 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 Ergebnisse 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 18.03.2013 Nitrat-Daten von 3.647 Nitratanalysen zu 1.526 Messstellen in Trinkwasserschutzgebieten als Kooperationsbeitrag zur Verfügung. Davon sind 215 Messstellen „Überschneidermessstellen“, d.h. für diese Messstellen liegen ebenfalls Nitratdaten aus dem Landesmessnetz vor. Die Nitrat-Daten der 1.526 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 Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und deren Metaboliten von 312 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 1.559 Messstellen in Trinkwasserschutzgebieten.

Letztlich konnte die Grundwasserdatenbank der LUBW für das Jahr 2012 zusätzlich zu den von der LUBW betriebenen Landesmessstellen, d.h. ohne Überschneidermessstellen, die PSM- und Nitratanalysen von 1.341 WVU-Messstellen übernehmen. Zu weiteren 96 Messstellen gibt es einen weiteren Kooperationsbeitrag hinsichtlich anderer 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 Bauform, Ausbau, Koordinaten, Probenahmestellen, 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 aus 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“ [Beispiel in LUBW 2013] 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 nahezu ausgeschlossen. Informationen von Probennehmern zur Messstelle oder zur Probennahme werden gesichtet und gegebenenfalls auftretende Unstim-

migkeiten 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 Grundwasserprobennahme“ [LUBW 2013] 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 2012 durch folgende Maßnahmen sichergestellt:

- verdeckte vergleichende Untersuchungen ausgewählter Parameter mit Original-Grundwasser
- parallel beauftragte Analysen
- Absicherung von Positiv-Befunden und Grenzwert-Überschreitungen bei PSM durch Analyse von Rückstellprobe

### 1.5 Datenverarbeitung mit der Grundwasserdatenbank

Die Grundwasserdatenbank (GWDB) wird in Baden-Württemberg routinemäßig bei den Stadt- und Landkreisen, den Regierungspräsidien, der LUBW und als Erweiterung GWDB+D bei den Abfallwirtschaftsbetrieben eingesetzt.

Die Anwendung umfasst:

- alle Stammdaten zu Grundwassermessstellen, geologischen Schichtenprofilen und geothermischen Anlagen (ca. 90.000 Objekte)
- chemisch-physikalische Messwerte, Grundwasserstände und Quellschüttungen (Landesmessnetz: ca. 150.000 Analysen, ca. 19 Millionen Mengemesswerte)
- alle relevanten Daten zum Deponiekörper selbst sowie deponiespezifische Messwerte, wie Deponiegas, Sickerwassermenge, Setzungen, etc. (für ca. 40 Deponien)

Anwendungsschwerpunkt bilden jedoch die flexiblen Auswertemöglichkeiten: Zahlreiche Diagrammarten, Listen und Berichte sowie tiefergehende kartografische Darstellungen können erstellt werden.

Im Jahr 2012 lagen die Entwicklungsschwerpunkte erneut bei den Auswertungen.

Besonders im Bereich „Geothermische Anlagen“ konnte ein Verfahren zur Temperaturfeldermittlung zur Verfügung gestellt werden. Zur Bewertung des Trendverhaltens chemisch-physikalischer Zeitreihen im Bereich Grundwasser wurde ein Trendanalyseverfahren nach den Vorgaben der Grundwasserverordnung entwickelt. Zur Qualitätssicherung dient ein neues Protokoll zur Messstellenüberprüfung vor Ort.



Abbildung 1.5-1: Mit der Grundwasserdatenbank berechnetes Temperaturfeld, Darstellung im integrierten Kartografiesystem (rot: Temperaturabsenkung um 3 Grad Celsius, grün: 2 Grad, blau 1 Grad)

Anzahl berücksichtigt	Ausreißer (99%)	Anzahl verwendet	normalverteilt (95%)	m	r2	Trend signifikant (95%)	Trend
15	0	15	ja	1,4273	0,3426	ja	steigend
18	0	18	ja	0,9612	0,2703	ja	steigend
22	1	21	ja	0,4804	0,1694	nein	-
22	1	21	ja	0,2044	0,0293	nein	-
26	0	26	ja	-0,7876	0,2642	ja	fallend
26	0	26	ja	-1,4521	0,7210	ja	fallend

Abbildung 1.5-2: Bericht der Grundwasserdatenbank - Trendanalyseverfahren

### 1.5.1 Neue Auswertungen für geothermische Anlagen

Die Darstellung von Temperaturfeldern (Abbildung 1.5-1) ermöglicht, Interessenskonflikte vor allen Dingen bei Neuplanungen von geothermischen Anlagen zu erkennen und auszuschließen. Beeinflussen sich die Temperaturfelder verschiedener Betreiber, kann es bei zu starker Temperaturabsenkung zu erheblichen Leistungsminderungen der Anlagen kommen. In der Grundwasserdatenbank können Temperaturfelder mit dem in der Arbeitshilfe zum „Leitfaden zur Nutzung von Erdwärme mit Grundwasserwärmepumpen“<sup>5</sup> des Umweltministeriums Baden-Württemberg vorgestellten Berechnungsprogramm ermittelt und die Isolinien gleicher Temperatur im Kartografiesystem dargestellt werden.

Auch wurde durch eine neue Importschnittstelle das Einlesen von Temperaturfelddaten, die von Ingenieurbüros übermittelt werden, ermöglicht. Die Temperaturfelder werden dabei dauerhaft als Geometrie abgelegt und können ebenfalls kartografisch in Zusammenschau mit eigenen Temperaturfeldern abgerufen werden.

Die automatisierte Erstellung kreisweiser Berichte über den Bestand und die Planung geothermischer Anlagen sowie die Qualitätssicherung der Baumaßnahmen durch Dokumentation der nach „Leitlinien Qualitätssicherung Erdwärmesonden“<sup>6</sup> geforderten Stammdaten runden die Auswertemöglichkeiten in diesem Themenbereich ab.

<sup>5</sup> Nutzung von Erdwärme mit Grundwasserwärmepumpen, Herausgeber: Umweltministerium Baden-Württemberg, Stuttgart 2009

<sup>6</sup> Leitlinien Qualitätssicherung Erdwärmesonden, Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft, neuester Stand: 01.07.2012

### 1.5.2 Trendanalyseverfahren gemäß Vorgaben der Grundwasserverordnung

Die Grundwasserverordnung (GrwV) vom 9.11.2010 fordert unter anderem die Beobachtung von Schadstoff-Trends und die Überprüfung, ob eine Trendumkehr für bestimmte Parameter stattgefunden hat. Einige Anforderungen an die Methodik wurden in der GrwV in § 10 und § 11 sowie Anlage 4 bereits konkret formuliert.

Zu ermitteln sind

- die Signifikanz des Trends, also die Aussage, ob ein Trend mathematisch vorhanden ist
- das Trendverhalten, also ob der Trend steigt oder fällt
- der Zeitpunkt der Trendumkehr

Durch verschiedene, jetzt implementierte Testverfahren lassen sich diese Parameter ermitteln, um das zeitliche Verhalten der chemisch-physikalischen Grundwasserparameter beurteilen zu können (Abbildung 1.5-2).

### 1.5.3 Protokoll zur Messstellenüberprüfung

Eine Qualitätssicherung für Stammdaten und Messwerte sowie die Planung von Messkampagnen kann nur gesichert durchgeführt werden, wenn die Eignung und Existenz der Messstellen vor Ort überprüft und dokumentiert wurde.

Das neue aus der Grundwasserdatenbank erzeugbare Protokoll zur Messstellenüberprüfung zeigt die bisher erfassten Stammdaten in anschaulicher Form als schematische Ausbauskizze und ermöglicht als Formular die Verifikation dieser Angaben. Abweichungen können vor Ort eingetragen und nach der Übernahme in die Datenbank gesichert und qualitätsgeprüft bereitgestellt werden (Abbildung 1.5-3).

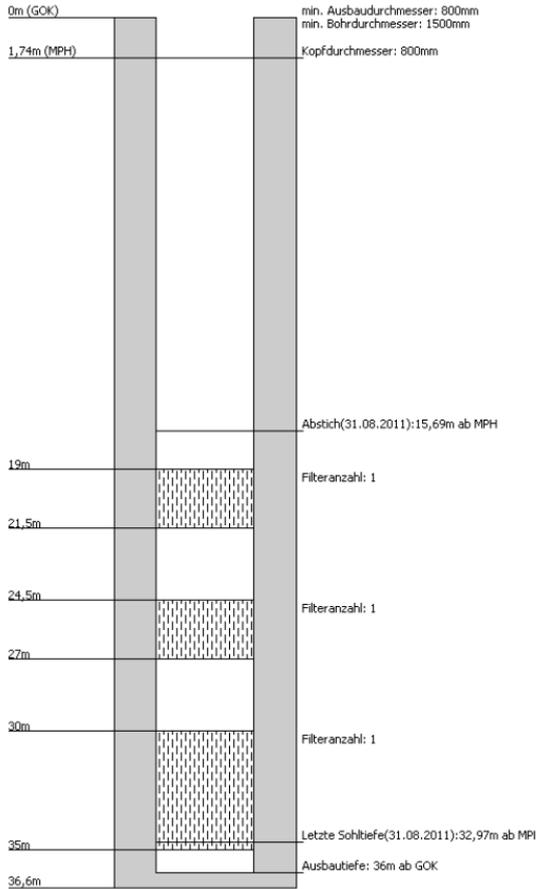
RW: **3394880** HW: **5303580**  
 Länge: **07°35'38,68"** Breite: **47°51'42,65"**  
 Genauigkeit: **Topographische Karte 1:25.000**  
 Gemeinde: **Neuenburg am Rhein**, Teilgemeinde: **Grissheim**  
**Stadt**

Existenzprüfung: **Messstelle vorhanden**

Nutzung: **Beregnung**

Schematisches Ausbauprofil:

Messpunkthöhe: 217,16 [m+NN] (18.08.1967)  
 Neu (HSZ 130) bis 2007 (bundesweite Ausgleichung)  
 Geländehöhe: 218,9 [m+NN] (Messung)



Vor-Ort: Lage überprüft: ja / nein  
 Koordinaten: wie geprüft:  
 Existenzprüfung (SL s.R.): \_\_\_\_\_  
 Nutzung (SL s.R.): \_\_\_\_\_  
 Förderzeiten/-menge: \_\_\_\_\_  
 Messstelle beschildert? ja / nein / angebracht  
 Messstellen Verschluss: Seba / Schachtdeckel / ...  
 Tagwasserdicht: ja / nein  
 Fotos Umgebung erstellt: AU MP PN  
    
Messungen:  
 Abstich: \_\_\_\_\_ m  
 Sohltiefe: \_\_\_\_\_ m  
 Durchmesser: \_\_\_\_\_ cm  
 Messpunkt: \_\_\_\_\_ m über/unter Geländehöhe  
 Quellschüttung: \_\_\_\_\_ l/sec  
 Zustandsbeschreibung/Bemerkungen:

Datum: \_\_\_\_\_ Name: \_\_\_\_\_ Unterschrift: \_\_\_\_\_

Abbildung 1.5-3: Bericht der Grundwasserdatenbank - Messstellenüberprüfung. Links die Übersicht über die wichtigsten Stammdaten, rechts das Formular zur Überprüfung dieser Werte

### 1.5.4 Einführung der Grundwasserdatenbank bei Abfallwirtschaftsbetrieben

Nach der Einführung der GWDB+D „Grundwasserdatenbank für Deponiebetreiber“ im Jahr 2011 konnten die bestehenden ausschließlich für Deponien erstellten Funktionalitäten verfeinert und erweitert werden.

Der Datenübertrag des jährlich einmal zu erstellenden elektronischen Deponiejahresberichts an die Regierungspräsidien erfolgt in einfacher Weise:

Stammdaten, Messwerte und standardisierte Diagramme werden mittels 1-Click-Funktionen über das XML-Format an die zuständige Abfallrechtsbehörde übersandt und dort eingelezen. Die Daten stehen damit sofort für Überprüfungsauswertungen zur Verfügung.

# 2 Das Grundwasser 2012 in Baden-Württemberg

## 2.1. Hydrologische Situation

Das Jahr 2012 entsprach im langjährigen Vergleich etwa mittleren Verhältnissen. Das Flächenmittel der Niederschlagshöhe betrug 2012 in Baden-Württemberg 984 mm, das sind 102 % des Niederschlagsmittelwertes der Normalperiode 1961-1990 (Abbildung 2.1-1).

Innerhalb des Jahres 2012 waren die ersten fünf Monate durch eine ausgeprägte Trockenheit charakterisiert und das Jahresende deutlich überdurchschnittlich regenreich (Abbildung 2.1-2). Sämtliche Wetterstationen haben in Februar und März wenig Niederschlag registriert. Im März wurden z.B. 15 mm Niederschlag an der Station Freudenstadt gemessen, das sind lediglich 10 % des vieljährigen Mittelwerts. Der Zeitraum von Juni bis Oktober 2012 entsprach im Wesentlichen den vieljährigen Verhältnissen. Das Jahresende war im Gegensatz dazu besonders nass mit bis zu 743 mm kumulierte Niederschläge im letzten Quartal auf dem Feldberg. Im Dezember wurden landesweit 132 mm Niederschlag gemessen, das sind 163 % des Landesmonatsmittelwertes. Die nassen Monate reichten aus, um die –

zum Teil deutlich – defizitären monatlichen Niederschlagsmengen auszugleichen.

Die Höhe des Jahresniederschlags 2012 entspricht den mittleren Verhältnissen der Periode 1961-1990, wobei die kontrastreiche innerjährige Situation nicht zum Ausdruck kommt (Abbildung 2.1-2).

Niederschläge beeinflussen wegen ihrer Aufenthaltszeit in Boden, in 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 Verzögerung aus.

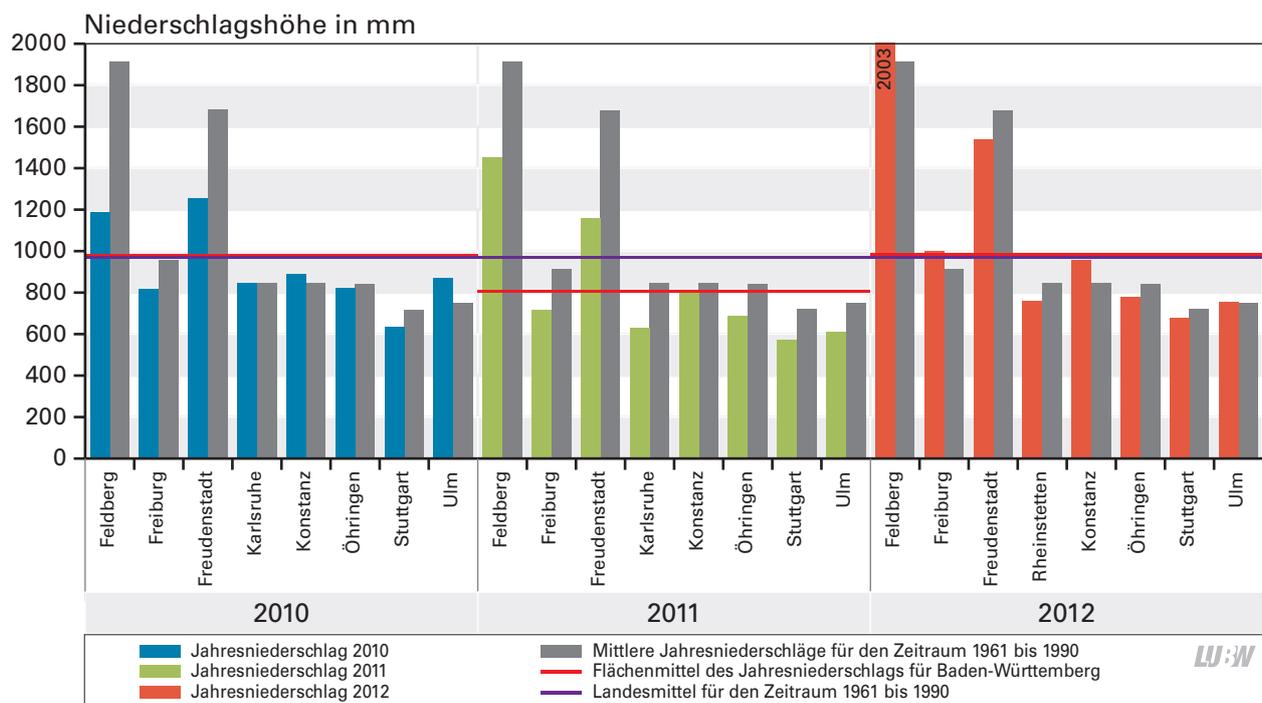


Abbildung 2.1-1: Jahresniederschläge an ausgewählten DWD-Stationen in Baden-Württemberg in den Jahren 2010, 2011 und 2012 im Vergleich zu den langjährigen Mitteln (Quelle: DWD)

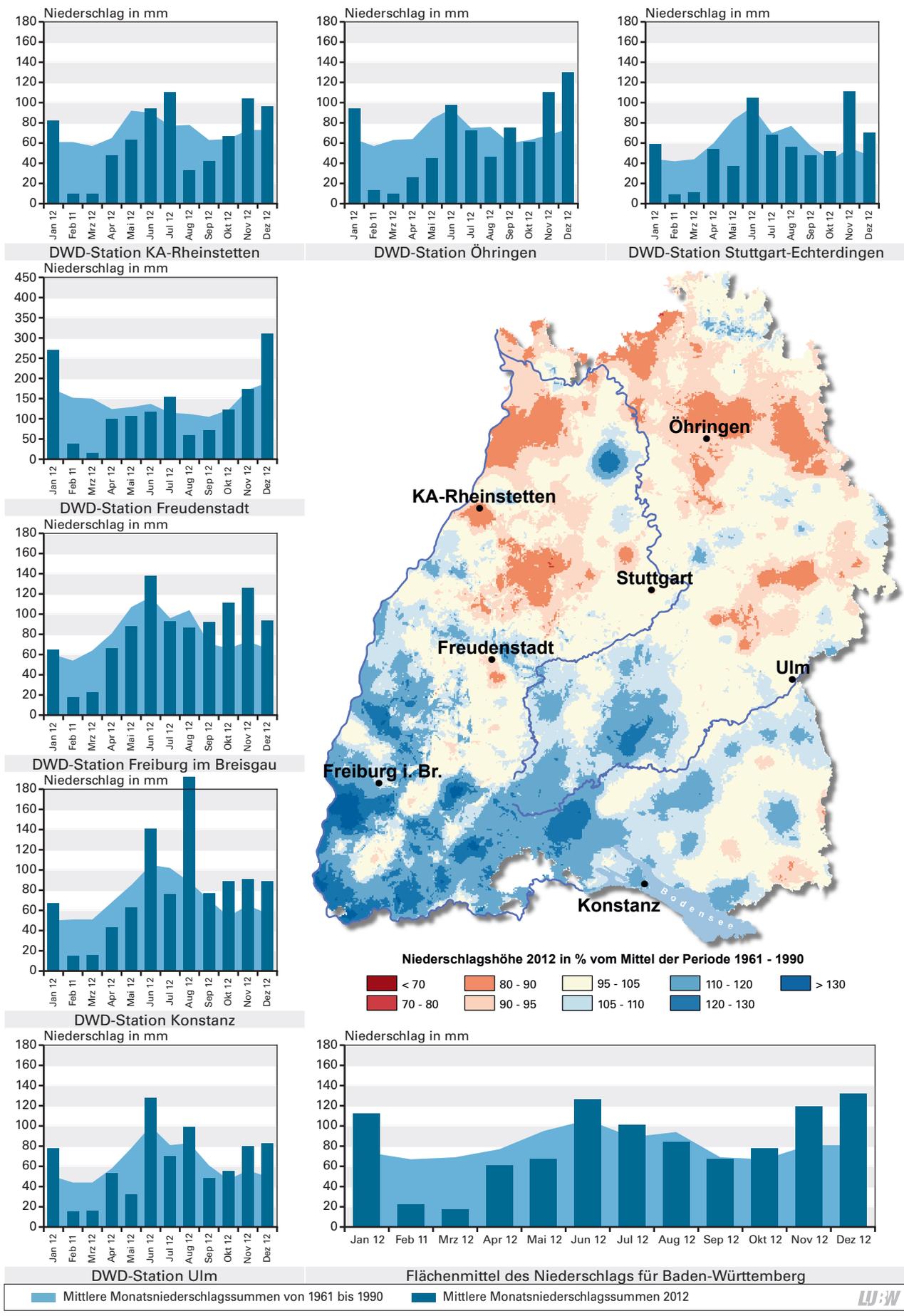


Abbildung 2.1-2: Monatliche Niederschlagshöhe an ausgewählten DWD-Stationen im Jahr 2012 (Quelle: DWD) und Jahresniederschlagshöhe 2012 in % vom Mittel der Periode 1961-1990

## 2.2. Grundwasserneubildung aus Niederschlag

Die Grundwasserneubildung aus Niederschlag ist von entscheidender Bedeutung für die Wiederauffüllung der Grundwasservorräte nach Trockenzeiten. Die Abfolgen von Perioden über- und unterdurchschnittlicher Niederschläge und der von ihnen beeinflussten, jahreszeitlich unterschiedlichen Versickerungsraten prägen den zeitlichen Verlauf der Grundwasserstände. 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 (Abbildung 2.2-1). Dies liegt unter anderem an der im Winter geringeren Verdunstung infolge der niedrigeren Lufttemperatur. 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 Ichenheim, Steißlingen und Aitrach-Oberhausen mit dem Grundwasserstand an benachbarten Messstellen zeigt, dass ein Zufluss zum Grundwasser und ein Anstieg des Grundwasserstands in erster Linie vom Winterniederschlag abhängen (Abbildung 2.2-2).

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 im Allgemeinen von November bis Februar an und fällt dann bis zum Ende des hydrologischen Jahres in den Monaten September/Okttober 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 2003/04 einen deutlich spürbaren Einfluss auf die Grundwasserstände (Niedrigwasserperioden im Grundwasser) hatten.

Die vorliegenden Lysimeterbeobachtungen dokumentieren die hohe Grundwasserneubildung aus Niederschlag

um die Jahreswende 2011/2012 im Singener Becken, im Iller-Riß-Gebiet sowie im Oberrheingraben. Bereits ab Februar 2012 wurden allerdings aufgrund der geringen Niederschläge unterdurchschnittliche Sickerwassermengen beobachtet. Der regenreiche Sommer im späteren Jahresverlauf konnte lediglich gebietsweise Versickerungen bewirken, wobei zahlreiche Lysimeteranlagen im Zeitraum von März bis Oktober 2012 trocken blieben. Diese Situation war letztendlich ausschlaggebend für die von Frühjahr bis Herbst 2012 rückläufigen Grundwasserstände. Das wiederum sehr niederschlagsreiche Jahresende 2012 zeichnete sich durch anhaltende Versickerungen aus, die für einen wirkungsvollen Aufbau der Grundwasservorräte im gesamten Landesgebiet sorgten.

Zur Charakterisierung der Grundwasserneubildungsverhältnisse sind die Monatssummen der Niederschläge und die Versickerungsmengen der Jahre 2011 und 2012 an ausgewählten amtlichen Lysimeterstationen mit den zugehörigen Grundwasserständen an Referenzmessstellen im Vergleich zu 20-jährigen Monatsmittelwerten dargestellt (Abbildung 2.2-2).

Der jahreszeitliche Verlauf der Sickerwasserrate im Jahr 2012 im Vergleich zum mittleren Jahresgang der Periode 1961-1990 ist in Abbildung 2.2-1 dargestellt. Die Monate

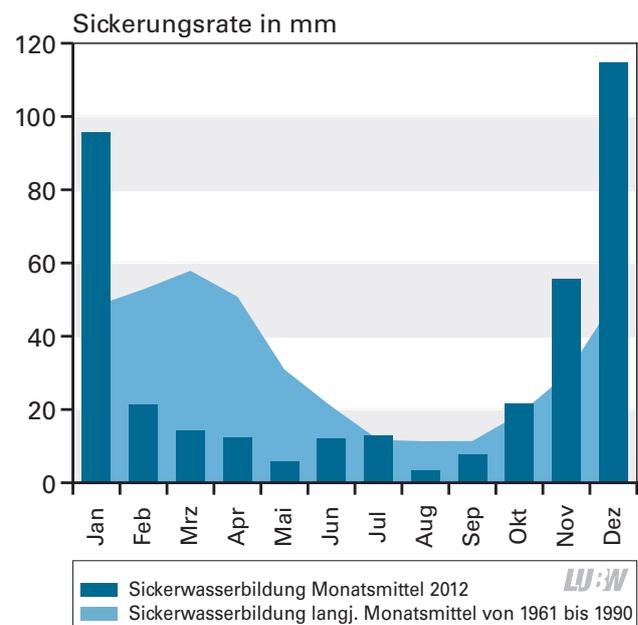
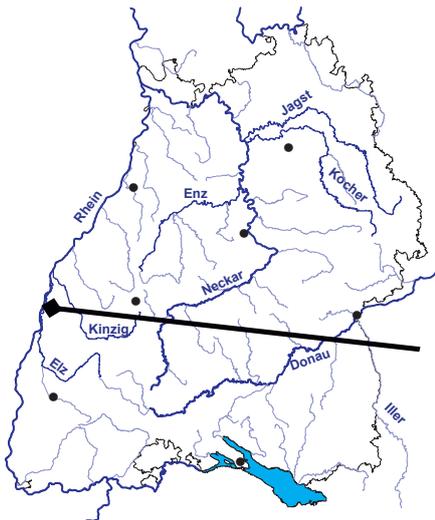
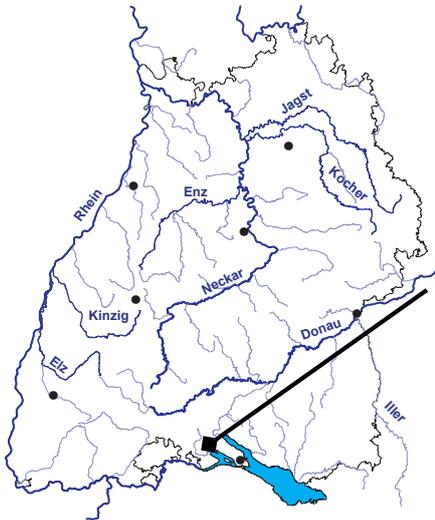
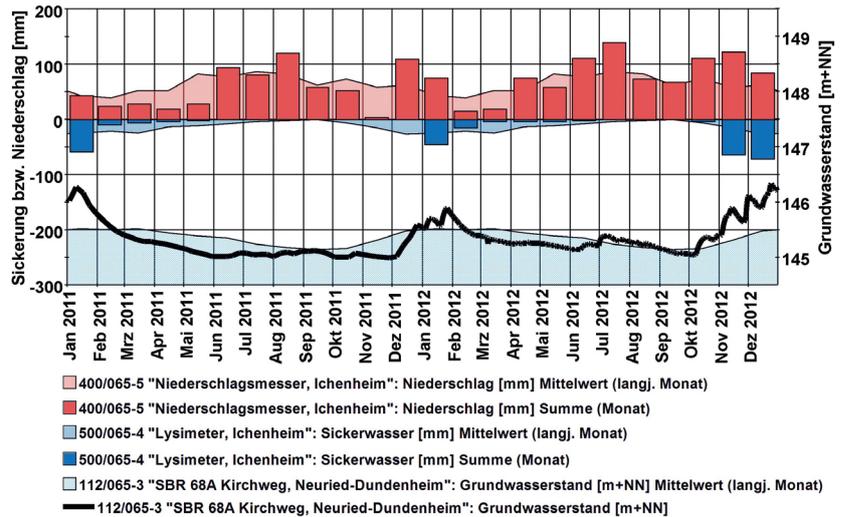


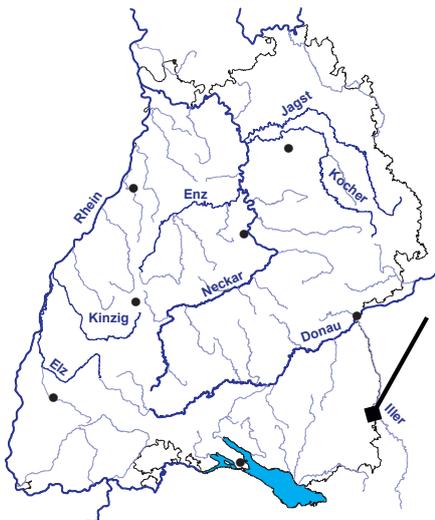
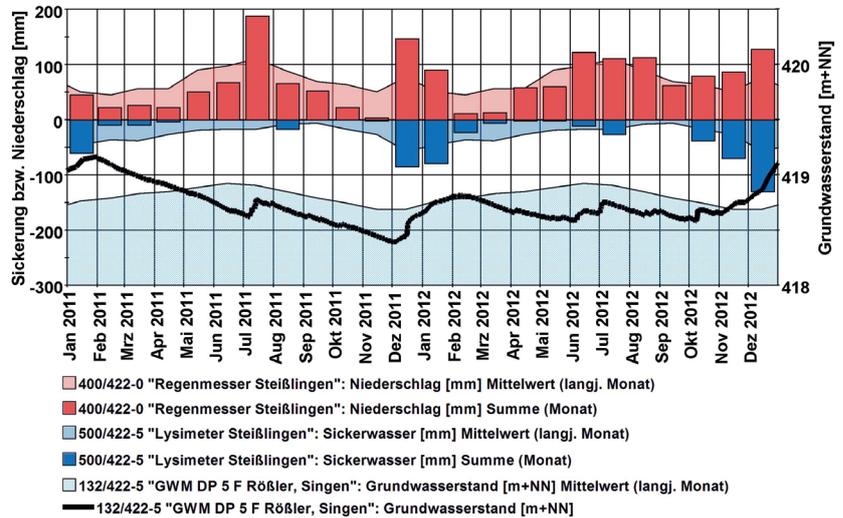
Abbildung 2.2-1: Jahresgang 2012 der Sickerwasserrate im Landesmittel (Säulen) im Vergleich zum mittleren Jahresgang der Periode 1961-1990



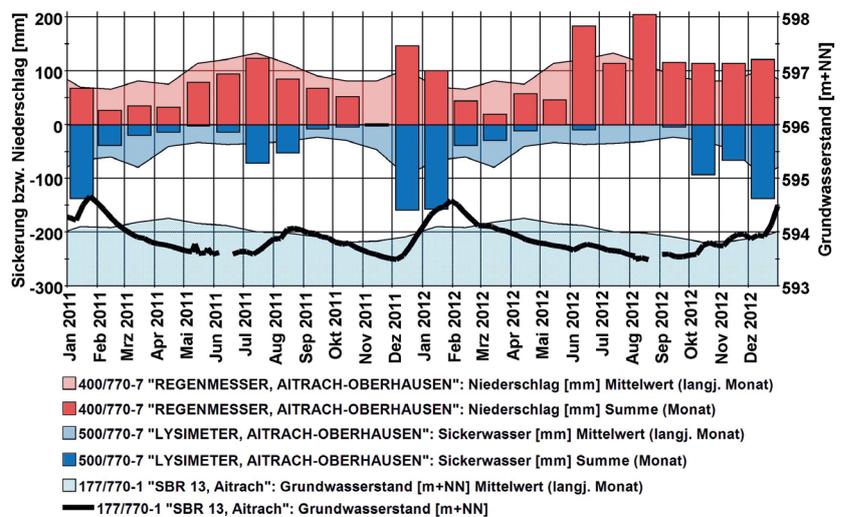
Lysimeter Ichenheim - Oberrheingraben



Lysimeter Steißlingen - Singener Becken



Lysimeter Aitrach-Oberhausen - Illertal



LUBW

Abbildung 2.2-2: Niederschlag, Sickerung und Grundwasserstand an ausgewählten Lysimeteranlagen in den Jahren 2011 und 2012

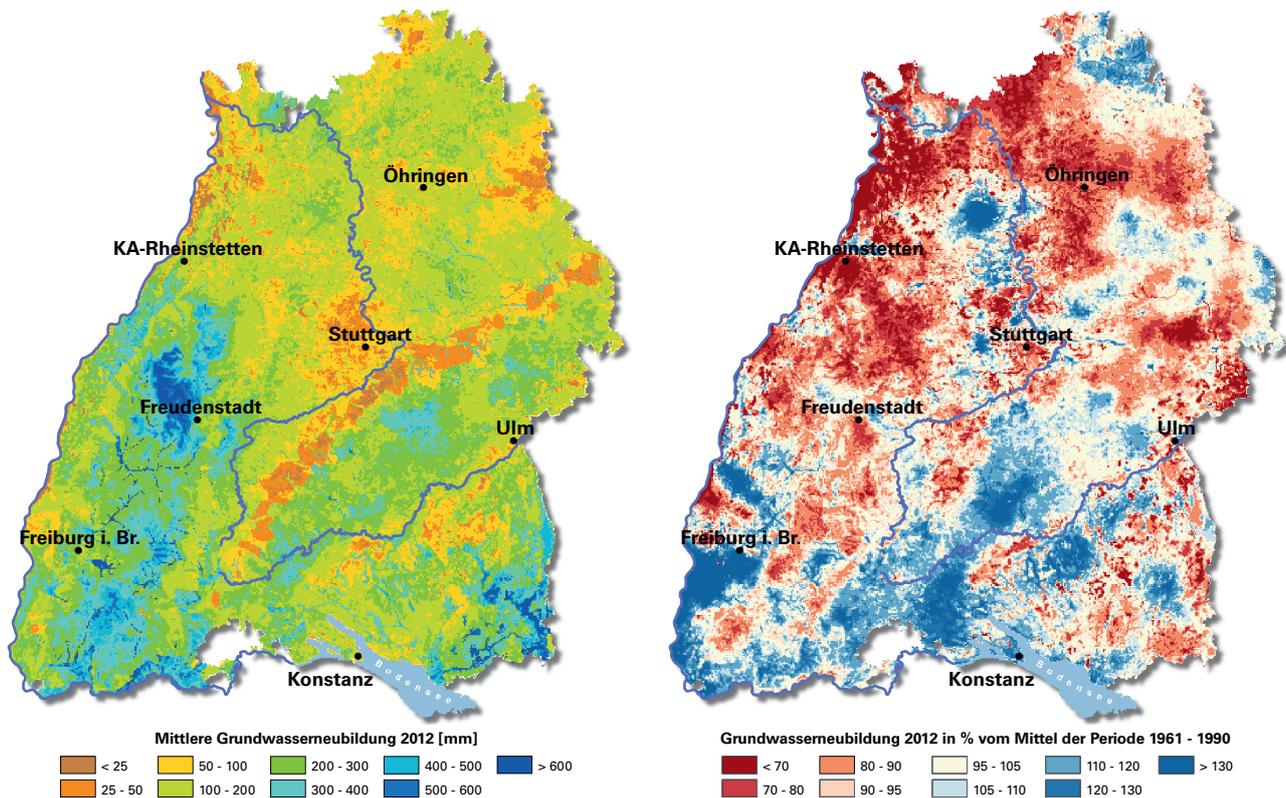


Abbildung 2.2-3: Verteilung der Grundwasserneubildung im Jahr 2012 in mm/Jahr (linke Seite) und in % vom Mittel der Periode 1961-1990 (rechte Seite)

Januar und Dezember zeigten im Landesmittel eine weit überdurchschnittliche, der November eine überdurchschnittliche Sickerwasserrate. Von Februar bis Mai 2012, in einer für die Grundwasserneubildung wichtigen Periode, lag die über das Land gemittelte Sickerwasserrate weit unter dem vieljährigen Durchschnitt.

Die räumliche Verteilung der jährlichen Grundwasserneubildung aus Niederschlag in Baden-Württemberg zeigt Abbildung 2.2-3. Das Landesmittel des Jahresniederschlags lag im Jahr 2012 bei fast 1000 mm, die Sickerwasserrate bei rund 380 mm und die hieraus resultierende Grundwasserneubildung bei knapp 200 mm. Sickerwasserrate und Grundwasserneubildung aus Niederschlag im Jahr 2012 erreichten damit das Niveau der Mittelwerte der Periode 1961-1990.

## 2.3 Die Grundwasservorräte 2012

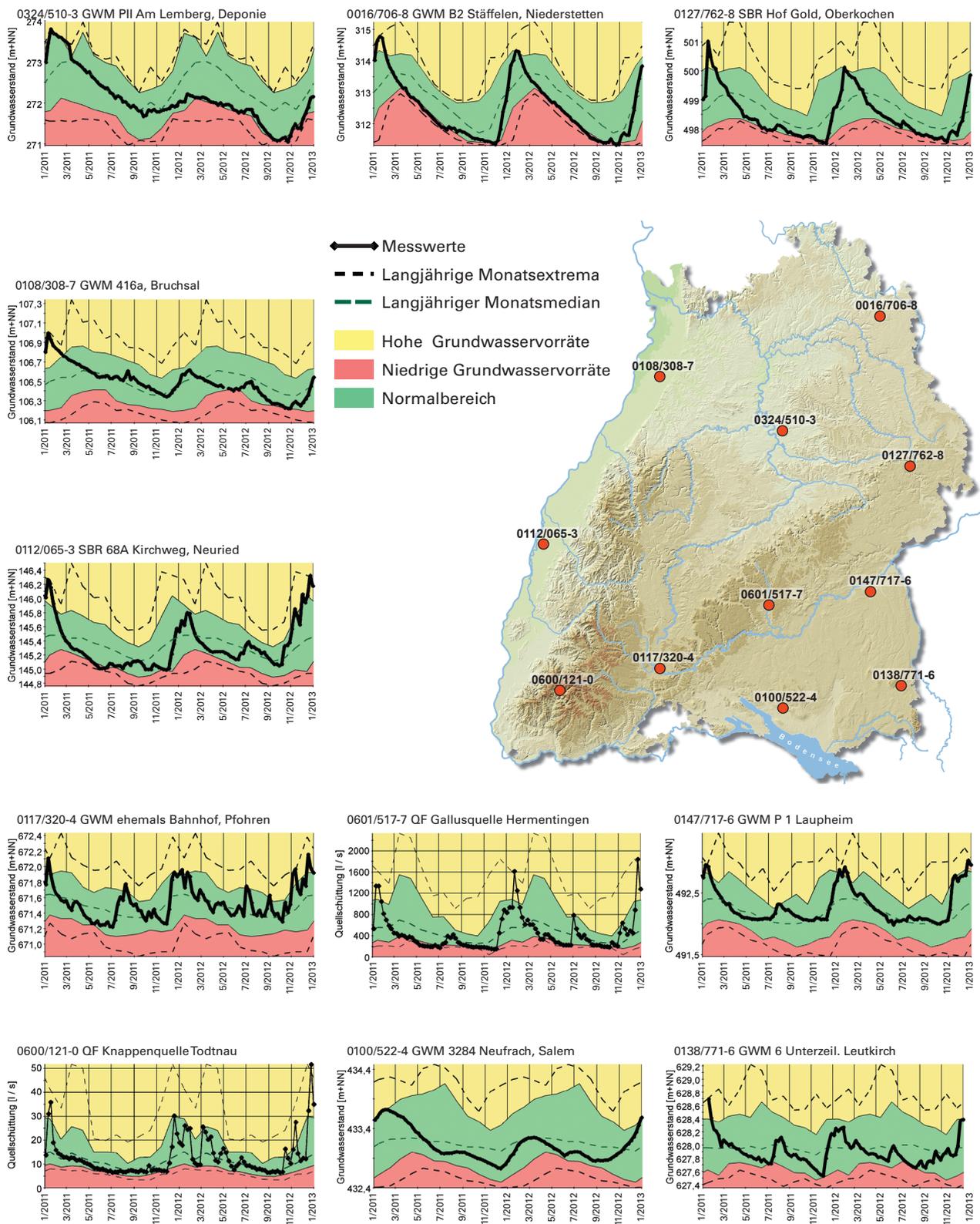
### 2.3.1 Datengrundlage und allgemeine Zustandsbeschreibung

In Baden-Württemberg werden über 70 % des Trinkwassers aus Grund- und Quellwasser gewonnen. Wesentliche Aufgabe der Wasserwirtschaftsverwaltung ist es, eine nach-

haltige 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 2012 beobachteten Tendenzen dargestellt.

Das quantitative Grundwassermessnetz von Baden-Württemberg wird seit 1913 betrieben. Es ist für die regionale Beobachtung der Grundwasserhältnisse ausgelegt. Die landesweite Charakterisierung sowie Aussagen über den aktuellen Zustand und kurzfristige Entwicklungstendenzen der quantitativen Grundwasserhältnisse 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.



LUBW

Abbildung 2.3-1: Grundwasserstand / Quellschüttung und zugehöriger Normalbereich aus 20 Beobachtungsjahren an ausgewählten Grundwassermessstellen im Zeitraum Januar 2011 bis Januar 2012

Der langjährige Monatsmedian (20 Jahre) der Einzelmesswerte ist als grüne gestrichelte Linie, die Monatsextrema (20 Jahre) sind als schwarz gestrichelte Linien dargestellt.

Zu Jahresbeginn 2012 entsprachen die Grundwasserstände und Quellschüttungen überdurchschnittlichen Verhältnissen und bewegten sich bereichsweise sogar auf sehr hohem Niveau. Die Grundwasservorräte waren an-

schließlich witterungsbedingt rückläufig und pendelten sich im weiteren Jahresverlauf von 2012 auf ein unterdurchschnittliches, bereichsweise auf ein sehr niedriges Niveau ein. Die hohe Niederschlagsmenge ab November hat für kurzfristige und steile Anstiege gesorgt. Zum Jahresende entsprachen die Grundwasserstände und Quellschüttungen dadurch hohen Verhältnissen.

### 2.3.2 Überregionale Grundwasserverhältnisse

Die messstellenbezogene Beurteilung der aktuellen quantitativen Grundwasserverhältnisse wurde auf der Grundlage der Mittelwerte im Jahr 2012 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 und Quellschüttungen in **Hochrhein**, **Wiesental** und **Klettgau** schwanken im Jahr 2012 überwiegend innerhalb des Normalbereichs (Messstelle 0102/073-1 in Abbildung 2.3-2). Zum Jahresende sind vielerorts ansteigende Verhältnisse zu beobachten. Die 20-jährigen Trends sind ausgeglichen.

Die Grundwasserstände im **südlichen Oberrhein** und in der **Freiburger Bucht** haben sich im Jahresverlauf 2012 trotz der Anstiege um die Jahreswende 2011/2012 und im August 2012 auf unterdurchschnittlichem Niveau bewegt. Starke Niederschläge haben zum Jahresende steigende Grundwasserstände bewirkt (Messstelle 0025/021-0 in Abbildung 2.3-2). Die 20-jährige Entwicklungstendenz ist trotz des aktuell unterdurchschnittlichen Niveaus ausgeglichen.

Der Grundwasserstand im Bereich des **mittleren Oberrheins** unterlag im Jahr 2012 starken Schwankungen innerhalb des Normalbereichs. Der Jahresverlauf war mit Ausnahme der starken Anstiege zum Jahresende insgesamt unauffällig (Messstelle 0112/065-3 in Abbildung 2.3-1). Die 20-jährige Entwicklungstendenz ist ausgeglichen.

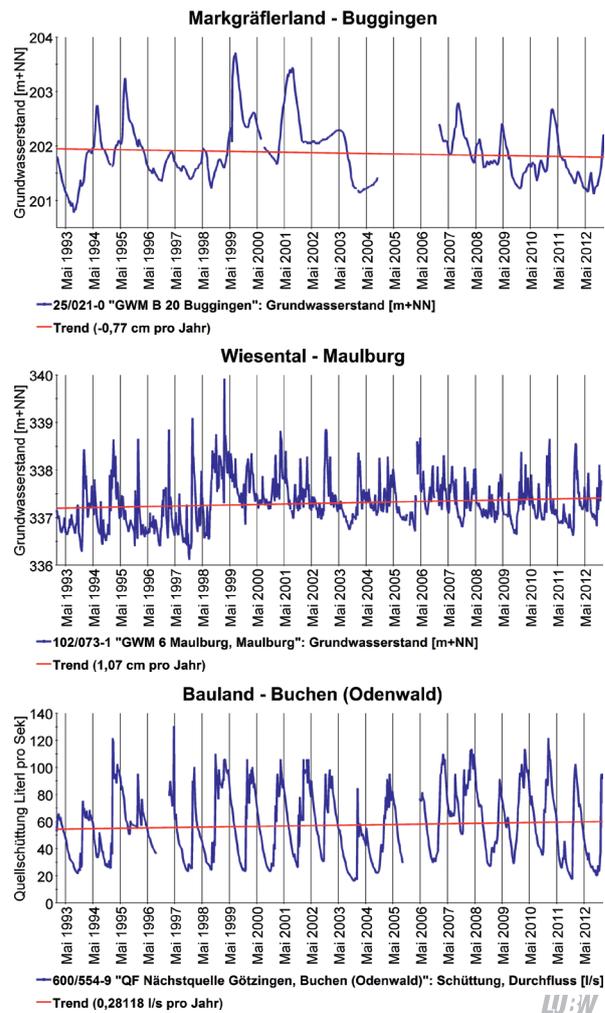


Abbildung 2.3-2: Ganglinien ausgewählter Grundwasserstandsmessstellen mit Trendbetrachtung 1993-2012

Im gesamten Jahresverlauf 2012 war der Grundwasserstand im **nördlichen Oberrhein** rückläufig mit mäßigen Schwankungen im unteren Normalbereich. Ab November ist eine Erholung erkennbar (Messstelle 0108/308-7 in Abbildung 2.3-1). Die 20-jährige Entwicklungstendenz ist ausgeglichen, bereichsweise auch leicht ansteigend.

Die Grundwasservorräte im **Singener- und Bodenseebcken** bewegten sich im Jahr 2012 überwiegend im unteren Normalbereich. Zum Jahresende wurden kurzfristige Anstiege auf ein sehr hohes Niveau beobachtet (Messstelle 0100/522-4 in Abbildung 2.3-1). Die 20-jährige Entwicklungstendenz ist ausgeglichen.

Die Grundwasserstandsentwicklung in den quartären Talfüllungen des **Donautals** spiegelt das Niederschlagsgeschehen wider. Die Grundwasserstände verliefen im Jahr 2012 unauffällig innerhalb des vieljährigen Schwankungs-

bereichs. Starke Niederschläge haben zum Jahresende zu kurzfristigen Anstiegen geführt, wobei bereichsweise 20-jährige Höchstwerte überschritten wurden (Messstelle 0117/320-4 in Abbildung 2.3-1). Die 20-jährige Entwicklungstendenz ist ausgeglichen.

Nach anfänglich überdurchschnittlichem Grundwasserstand im Illertal und im Bereich der Leutkircher Heide entwickelte sich der weitere Jahresverlauf unauffällig innerhalb des Normalbereichs. Starke Niederschläge haben kurzfristige Anstiege zum Jahresende, bereichsweise bis oberhalb des Normalbereichs bewirkt (Messstelle 0138/771-6 in Abbildung 2.3-1). Der 20-jährige Trend ist ausgeglichen.

Zum Jahresbeginn von 2012 bewegten sich die Grundwasserstände im Rißtal und in Oberschwaben oberhalb des Normalbereichs. Trotz des fortwährenden Rückgangs blieben die quantitativen Grundwasserverhältnisse im weiteren Jahresverlauf überdurchschnittlich. Beträchtliche Niederschlagsmengen haben markante Anstiege zum Jahresende bewirkt (Messstelle 0147/717-6 in Abbildung 2.3-1). Die 20-jährige Entwicklungstendenz ist weitgehend unauffällig.

Die Grundwasserstände und Quellschüttungen im Karstaquifer der Schwäbischen Alb waren – mit seltenen Erholungsphasen – im gesamten Jahresverlauf von 2012 auf niedrigem Niveau rückläufig. Der Kurvenverlauf entspricht weitgehend dem Niederschlagsgeschehen, wobei die starken Niederschlagsereignisse ausgeprägte aber nur kurzzeitige Auswirkungen zu Jahresbeginn und ab November 2012 hatten (Messstelle 0601/517-7 in Abbildung 2.3-1). Im Bereich der Ostalb werden vergleichbare Verhältnisse beobachtet (Messstelle 0127/762-8 in Abbildung 2.3-1). Die 20-jährigen Trends sind ausgeglichen.

Der Grundwasserstand im Neckarbecken entwickelte sich seit Januar 2011 rückläufig und bewegte sich im Jahr 2012 dauerhaft auf unterdurchschnittlichem Niveau an der Untergrenze des Normalbereichs. Die Starkniederschläge zum Jahresende 2012 haben eine Entspannung der quantitativen Grundwassersituation bewirkt (Messstelle 0324/510-3 in Abbildung 2.3-1). Die 20-jährige Entwicklungstendenz ist unauffällig.

Die Grundwasserstandsentwicklung im Tauberland war im Jahr 2012 – wie bereits 2011 – permanent rückläufig. Die Grundwasservorräte fielen im Herbst auf 20-jährige Niedrigwerte ab. Die November- und Dezemberrniederschläge haben für eine wirkungsvolle Erholung gesorgt (Messstelle 0016/706-8 in Abbildung 2.3-1). Obwohl eine niedrige Situation derzeit zu verzeichnen ist, sind 20-jährigen Entwicklungstendenzen nach wie vor unauffällig.

Nach den niederschlagsbedingten steilen Anstiegen der Quellschüttungen in den Festgesteinen von Nord-Württemberg zum Jahresbeginn 2012 bis an die Obergrenze der Normalbereiche waren ununterbrochen rückläufige Verhältnisse bis November 2012 zu verzeichnen. Ab dem Frühjahr 2012 verliefen die Ganglinien im unteren Normalbereich und darunter. Starke Niederschläge konnten eine kurzfristige Entspannung zum Jahresende bewirken (Messstelle 0600/554-9 in Abbildung 2.3-2). Die langjährige Entwicklungstendenz ist ausgeglichen.

Die Schwarzwaldquellen verfügen über kleinräumige Einzugsgebiete und weisen ausgeprägte, niederschlagsbedingte Schüttungsschwankungen auf. Die hohen Niederschlagsmengen zu Jahresbeginn und zu Jahresende sowie einzelne Starkniederschläge prägen den Jahresverlauf der Schüttungsdynamik (Messstelle 0600/121-0 in Abbildung 2.3-1). Die 20-Jahrestrends sind ausgewogen.

Insgesamt sind die Grundwasservorräte im Jahr 2012 uneinheitlich, wobei im langjährigen Vergleich mittlere bis leicht unterdurchschnittliche Verhältnisse vorhanden sind. In Nord-Württemberg ist die quantitative Grundwassersituation besonders angespannt. Im Bereich der Schwäbischen Alb – außer der Ostalb – und südlich davon sind demgegenüber mittlere Verhältnisse zu verzeichnen. Die wasserwirtschaftlich bedeutenden Lockergesteinsbereiche weisen – mit der markanten Ausnahme des südlichen Oberrheingrabens – insgesamt mittlere Grundwasservorräte auf (siehe Abbildung 2.3-3). Im Mittel ist keine wesentliche Veränderung zu der Situation in 2011 erkennbar.

Die unterdurchschnittlichen Niederschlagssummen im 1. Halbjahr haben rückläufige Grundwasservorräte auf ein unterdurchschnittliches Niveau im Sommer verursacht. Im Sommer und Herbst konnte sich die quantitative Situation

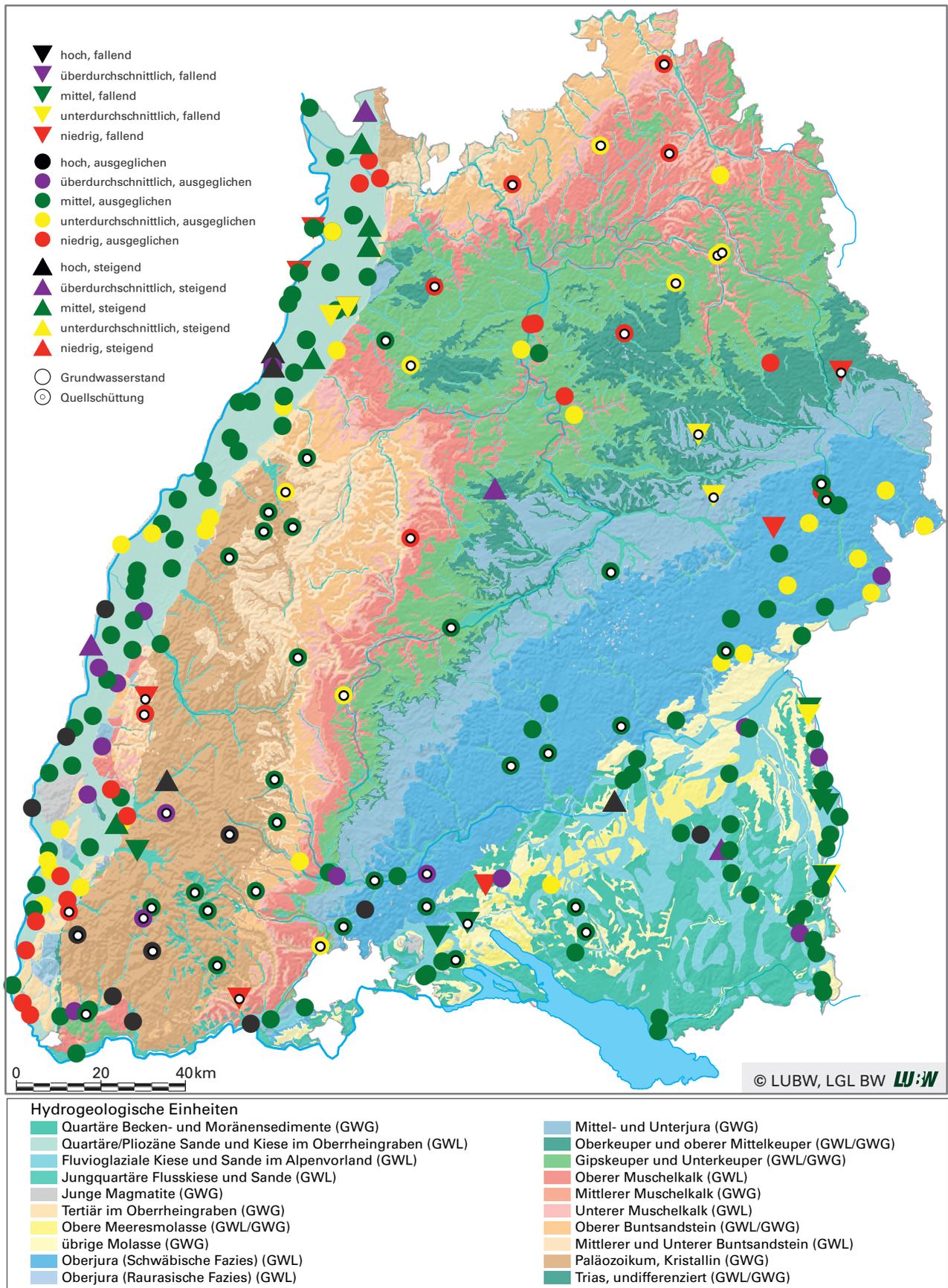


Abbildung 2.3-3: Charakterisierung der mittleren Grundwasserverhältnisse im Jahr 2012 und des Trendverhaltens im Zeitraum 1993-2012

lediglich bereichsweise stabilisieren, wobei vielerorts ein weiterer Rückgang auf extreme Niedrigwasserstände zu beobachten war. Ein markanter Wiederanstieg hat niederschlagsbedingt zu Beginn des hydrologischen Winterhalbjahres ab November eingesetzt. Dieser steile Anstieg ist in allen Landesteilen vorhanden und kennzeichnet das Jahr 2012. Zum Jahresende bewegen sich die Grundwasserstände und Quellschüttungen auf hohem Niveau. Der 20-jährige Trend ist bei den Grundwasserstandsmessstellen und den Quellen nach wie vor ausgeglichen (siehe Abbildung 2.3-3).

## 2.4 Nitrat

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

Das von der LUBW betriebene landesweite Messnetz setzt sich zusammen aus Grundwassermessstellen für reine Beobachtungszwecke wie Beobachtungsrohre oder Quellen sowie aus Messstellen mit unterschiedlichen Nutzungen (Beregnungsbrunnen, Brauchwasserbrunnen, Rohwasser für Trinkwassergewinnung von Wasserversorgungsunternehmen und privaten Nutzern). Im Herbst 2012 wurde das Grundwasser von 1.747 Messstellen im Auftrag der LUBW auf Nitrat untersucht.

#### 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. Hierbei ist darauf hinzuweisen, dass der Warnwert des Grundwasserprogramms zur Anpassung an die GrwV von 40,0 mg/l auf 37,5 mg/l abgesenkt wurde, was in der Folge zu einer höheren Überschreitungsquote als in den Vorjahren führt. Der Wert von 37,5 mg/l entspricht 75 % des Schwellenwertes der GrwV. Im Jahr 2012 lag die Überschreitungshäufigkeit des neuen

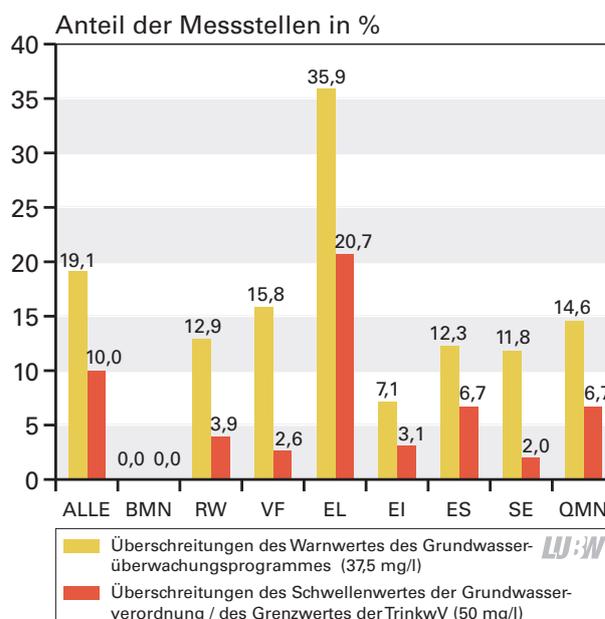


Abbildung 2.4-1: Prozentualer Anteil der Messstellen mit Überschreitungen des Warnwertes des Grundwasserüberwachungsprogramms und des Schwellenwertes der Grundwasserverordnung bzw. des Grenzwertes der TrinkwV im Gesamtmessnetz und in den Teilmessnetzen 2012 (Datenbasis: nur Landesmessstellen, Abkürzungen siehe Anhang A1)

Warnwertes bei 19,1 % und des Schwellenwertes der Grundwasserverordnung / des Grenzwertes der TrinkwV von 50 mg/l bei 10,0 % der Messstellen des Landesmessnetzes (Abbildung 2.4-1). Das Maximum betrug 145 mg/l.

Die Anteile der verschiedenen Messstellengruppen an der Gesamtbelastung sind wie in den Vorjahren sehr unterschiedlich (Abbildung 2.4-1), wobei die Rangfolge der Teilmessnetze nach ihrer Überschreitungshäufigkeit unverändert ist. So ergibt sich beispielsweise für das Basismessnetz (BMN) ein unterdurchschnittliches Belastungsniveau, während das Teilmessnetz Landwirtschaft (EL) mit einem im Vergleich großen Anteil an Messstellen mit hohen Nitratbelastungen ein überdurchschnittliches Belastungsniveau aufweist. Die statistischen Kennzahlen des Gesamtmessnetzes sowie der Teilmessnetze Landwirtschaft (EL), Siedlungen (ES), Rohwasser (RW) und des Basismessnetzes (BMN) zeigt Tabelle 2.4-1.

Tabelle 2.4-1: Statistische Kennzahlen Nitrat 2012

	Landes-Messnetz	EL	ES	RW	BMN
Anzahl der Messstellen	1.747	599	304	155	105
Mittelwert in mg/l	22,5	31,9	20,0	19,6	7,4
Medianwert in mg/l	17,0	27,9	16,2	17,0	6,4
Überschreitungen des Warnwertes (37,5 mg/l) in % der Messstellen	19,1	35,9	12,3	12,9	0,0
Überschreitungen des Schwellenwertes der Grundwasserverordnung bzw. des Grenzwertes der TrinkwV (50 mg/l) in % der Messstellen	10,0	20,7	6,7	3,9	0,0

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

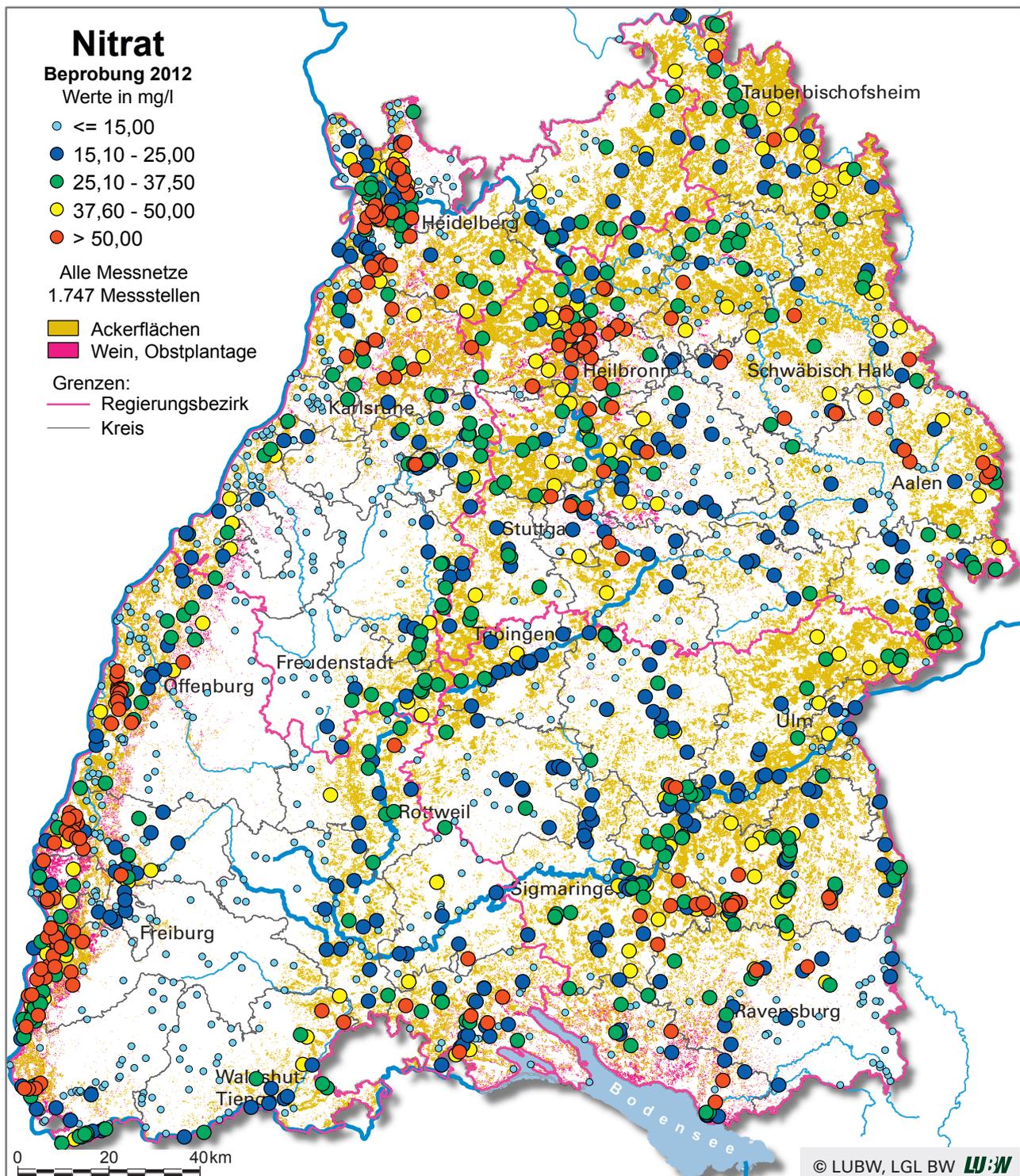


Abbildung 2.4-2: Nitratgehalte 2012 an den Landesmessstellen

#### 2.4.1.2 Räumliche Verteilung und Regionalisierung

Die großräumige regionale Verteilung der Nitratbelastung stellt sich im Vergleich zum Vorjahr hinsichtlich der Belastungsschwerpunkte nahezu unverändert dar (Abbildungen 2.4-2 und 2.4-3). Wiederum sind die Gebiete zwischen Mannheim, Heidelberg und Bruchsal, der Kraichgau, der Neckarraum zwischen Stuttgart und Heilbronn, das Mark-

gräfler Land sowie die Region Oberschwaben stark belastet. In diesen Gebieten liegen in der Regel auch die nach der Wasserrahmenrichtlinie hinsichtlich Nitrat als „gefährdet“ eingestuft Grundwasserkörper.

Neben diesen Hauptbelastungsregionen gibt es noch einige kleinere Gebiete mit teilweise deutlich erhöhten Nitratkon-

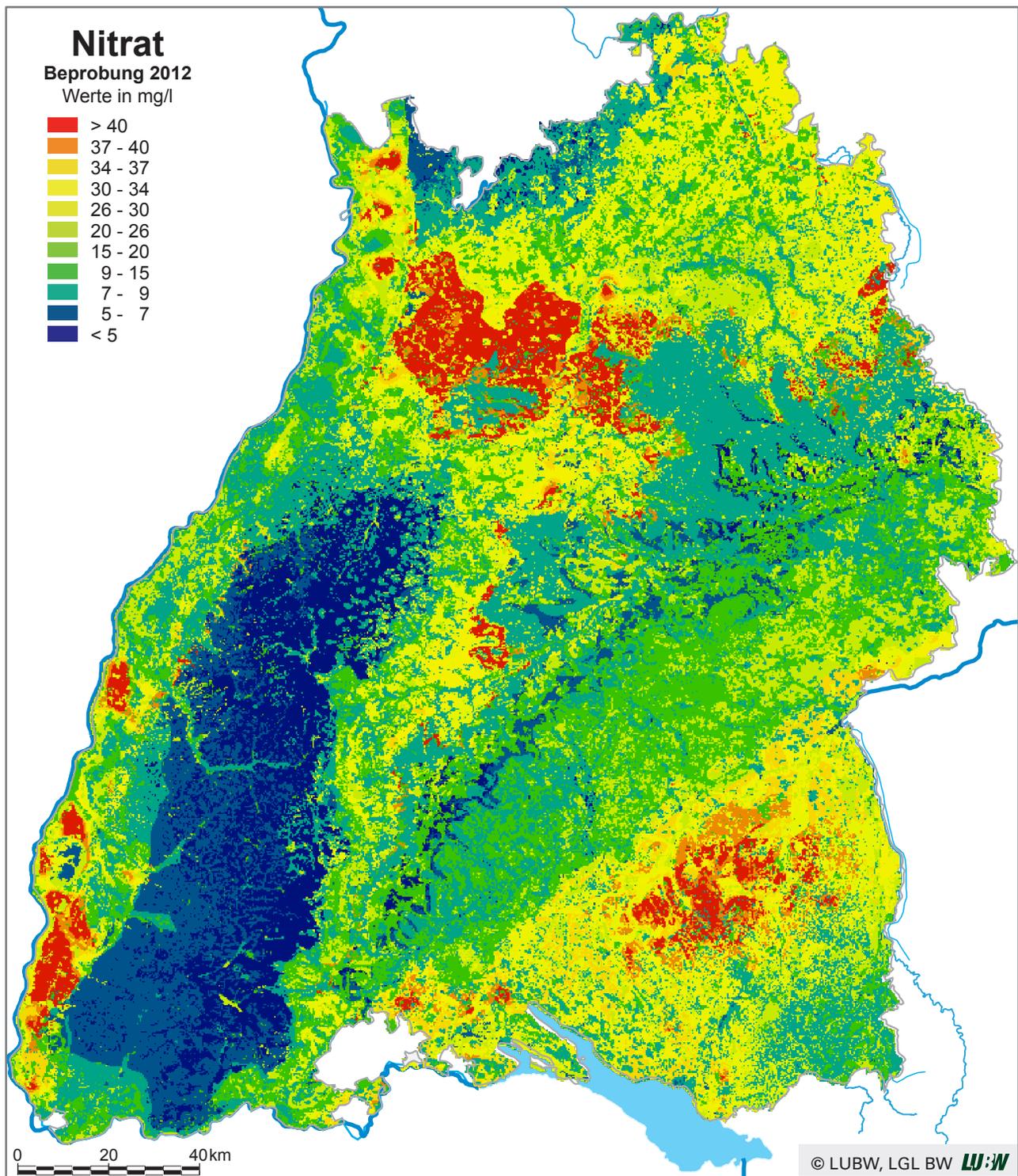


Abbildung 2.4-3: Verteilung der Nitratgehalte 2012 im oberflächennahen Grundwasser, regionalisierte Darstellung nur oberflächennaher Messstellen mit Messungen von September bis Oktober 2012 (Datengrundlage: 1.263 von insgesamt 1.747 Landesmessstellen, da ein Teil der Messstellen in tiefen Aquiferen verfiltert ist oder für Messstellen keine Aquifer- oder Landnutzungsbezeichnung vorliegt)

zentrationen wie das Singener Becken, das obere Wutachgebiet zwischen den Orten Blumberg und Stühlingen, die Region um Forchheim und Weisweil nördlich des Kaiserstuhls, das Gebiet um Neuried im Ortenaukreis sowie Teile des östlichen Ostalbkreises und des Landkreises Schwäbisch Hall (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 zu erstellen (Abbil-

dung 2.4-3), um das großräumige Belastungsniveau zu beschreiben. Keinesfalls darf dies jedoch dazu verleiten, aus dieser Darstellung lokale Einzelmesswerte ablesen zu wollen. Dies ist in der Datenverarbeitung 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, bei 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 2012 im gesamten Landesmessnetz mit der Anzahl der im jeweiligen Jahr beprobten Messstellen. Die Kennwerte des Jahres 2012 liegen – mit Ausnahme der Überschreitungen des Warnwerts aus den o.g. Gründen – unter dem Niveau der Trockenjahre 2003/2004 und dem Jahr 2011, den Jahren mit den bisher geringsten Werten. Inwieweit dies evtl. auch auf die Trockenheit 2011 zurückzuführen ist, wird sich erst in den nächsten Jahren zeigen.

Die Überschreitungshäufigkeit des Wertes von 50 mg/l im gesamten Landesmessnetz ist gegenüber dem Vorjahr um 0,4 Prozentpunkte von 10,4 % auf 10,0 % gesunken. Der Mittelwert beträgt 22,5 mg/l. Im Teilmessnetz „Landwirtschaft“ (EL), dem mit 599 untersuchten Messstellen größten Teilmessnetz, ergibt sich ein von 2011 auf 2012 etwas abnehmender Anteil der Schwellenwertüberschreitungen von 21,4 % im Jahr 2011 auf 20,7 % im Jahr 2012.

Tabelle 2.4-2: Statistische Kennzahlen der Nitratdaten vom Herbst 2012 im Vergleich zu den Vorjahren (Originalwerte aus den Jahresberichten, jeweilige Messstellenanzahl pro Jahr, nicht konsistente Messstellen, Nitratwert aus September/Oktober)

Landesmessnetz	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Anzahl der Messstellen	2.047	2.076	2.081	2.032	1.843	1.874	1.905	1.848	1.776	1.747
Mittelwert in mg/l	23,9	23,4	24,3	24,7	25,1	24,0	23,5	23,9	23,2	22,5
Medianwert in mg/l	18,0	18,2	19,5	19,6	19,7	19,0	18,6	19,0	18,4	17,0
Überschreitungen des Warnwertes in % der Messstellen (bis 2010: 40 mg/l, ab 2011: 37,5 mg/l)	18,6	17,2	17,3	18,4	18,9	18,0	16,9	18,5	19,9*	19,1*
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	10,4	10,0

\* Bei einem Warnwert von 40 mg/l wäre die Überschreitungsquote 17,6 % (2011) und 16,8% (2012).

LUBW

Tabelle 2.4-3: Statistische Kennzahlen der Nitratdaten vom Herbst 2012 im Vergleich zu den Vorjahren (1.432 konsistente Messstellen mit einem jährlichen Wert im September/Oktober)

Landesmessnetz	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Anzahl der Messstellen	1.432	1.432	1.432	1.432	1.432	1.432	1.432	1.432	1.432	1.432
Mittelwert in mg/l	23,6	22,9	23,6	23,8	24,0	23,2	22,7	22,8	22,2	21,6
Medianwert in mg/l	17,8	18,0	18,8	19,0	18,8	18,3	18,1	17,8	18,0	16,8
Überschreitungen des Warnwertes (37,5 mg/l) in % der Messstellen	20,5	18,4	19,0	20,4	19,8	20,0	18,8	19,1	18,2	17,3
Überschreitungen des Schwellenwertes der Grundwasserverordnung bzw. des Grenzwertes der TrinkwV (50 mg/l) in % der Messstellen	10,5	9,8	10,3	10,2	10,7	10,8	9,6	9,4	8,9	8,6

LUBW

### Konsistente Messstellen 2003 bis 2012

Seit Herbst 2007 wurden aus verschiedenen Gründen etwa 200 Messstellen weniger als in den Jahren davor beprobt (Tabelle 2.4-2). Zur Erreichung einer einheitlichen Beurteilungsgrundlage wurden daher die konsistenten Messstellen (Erläuterung siehe Kapitel 2.4.1.4) - vom Trockenjahr 2003 bis 2012 - ermittelt und hierfür die statistischen Kennwerte der Vorjahre neu berechnet. Für den Zeitraum 2003 bis 2012 ergeben sich 1.432 konsistente Messstellen (Tabelle 2.4-3).

Bei den wichtigsten summarischen Kennwerten sind im gesamten Landesmessnetz 2012 im Vergleich zu 2011 und zu den Vorjahren Veränderungen festzustellen. So hat sich im Mittel die Nitratbelastung des Grundwassers von durchschnittlich 22,2 mg/l im Jahr 2011 um 0,6 mg/l auf 21,6 mg/l im Jahr 2012 vermindert. Im Jahr 2007 lag die mittlere Konzentration noch erhöht bei 24,0 mg/l, als Spätfolge der Trockenjahre 2003/2004. Der Medianwert wie auch die Überschreitungquote des Werts von 50 mg/l sind gegenüber 2011 um 1,2 mg/l bzw. um 0,3 Prozentpunkte gesunken. Das niedrigste Belastungsniveau dieser Datenreihe zeigen alle statistischen Kennwerte 2012.

### Konsistente Messstellen 2011 bis 2012

An 1.625 Messstellen des Landesmessnetzes liegen Nitrat-Messwerte sowohl für Herbst 2011 als auch für Herbst 2012 vor. Der direkte Vergleich der einzelnen Messstellen zeigt, dass 558 Messstellen mit Zunahmen des Nitratwertes 904 Messstellen mit Abnahmen gegenüberstehen. Damit überwiegen die Abnahmen mit 56 % erheblich gegenüber nur 36 % Zunahmen. Bei den restlichen 133 Messstellen sind die Nitratwerte im Vergleich zum Vorjahr unverändert.

Teilt man die 1.625 Messwerte aus dem Jahr 2012 in sieben Konzentrationsklassen ein und bildet für jede Klasse den Mittelwert der sich aus den Veränderungen von 2012 im Vergleich zu 2011 ergebenden Differenzen, so erhält man die in Abbildung 2.4-4 dargestellte Grafik. Nachdem von 2004 auf 2005-2007 die Belastung in vielen Belastungsklassen aufgrund der Nachwirkungen des Trockenjahres 2003 gestiegen war, 2008 und 2009 in allen Belastungsklassen durchweg nur Abnahmen zu beobachten waren und 2010 und 2011 die Belastungen in den oberen Klassen wieder zunahmen - sind 2012 außer in der obersten Klasse größer 80 mg/l - überall Abnahmen zu beobachten.

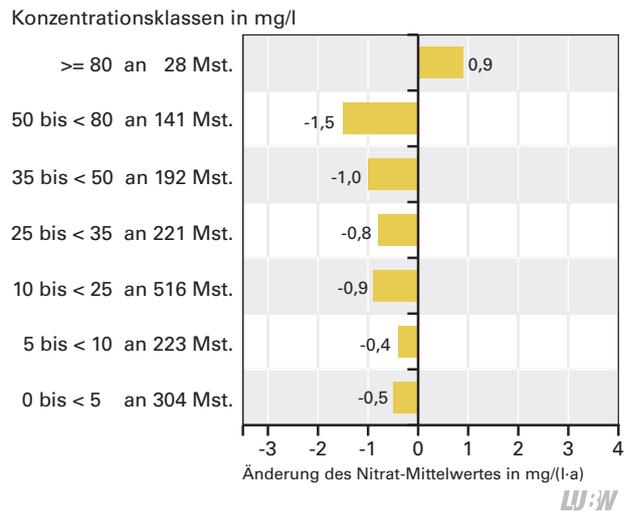


Abbildung 2.4-4: Änderung des Nitratmittelwertes 2012 gegenüber 2011 in verschiedenen Konzentrationsklassen

Die Auswertung ergibt für die oberste Klasse mit Nitratkonzentrationen über 80 mg/l mit insgesamt 28 belasteten Messstellen eine mittlere Zunahme des Nitratgehaltes um 0,9 mg/l. In den sechs anderen Klassen ist das Bild 2012 einheitlich abnehmend. Hier nehmen die Belastungen um 0,4 mg/l bis 1,5 mg/l ab, sogar in der Klasse von 35 bis < 50 mg/l, welche 2011 noch eine ansteigende Tendenz zeigte. Diese kurzfristigen Veränderungen der Nitratgehalte dürfen 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 2011 und 2012 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 im Ortenaukreis, im Markgräflerland und bei der Stadt Singen. An einigen Stellen findet sich auch ein relativ dichtes Nebeneinander von Zu- und Abnahmen wie z. B. im Gebiet um Heidelberg-Mannheim sowie südlich davon bis Hockenheim.

#### 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 „Herbstbeprobung“,

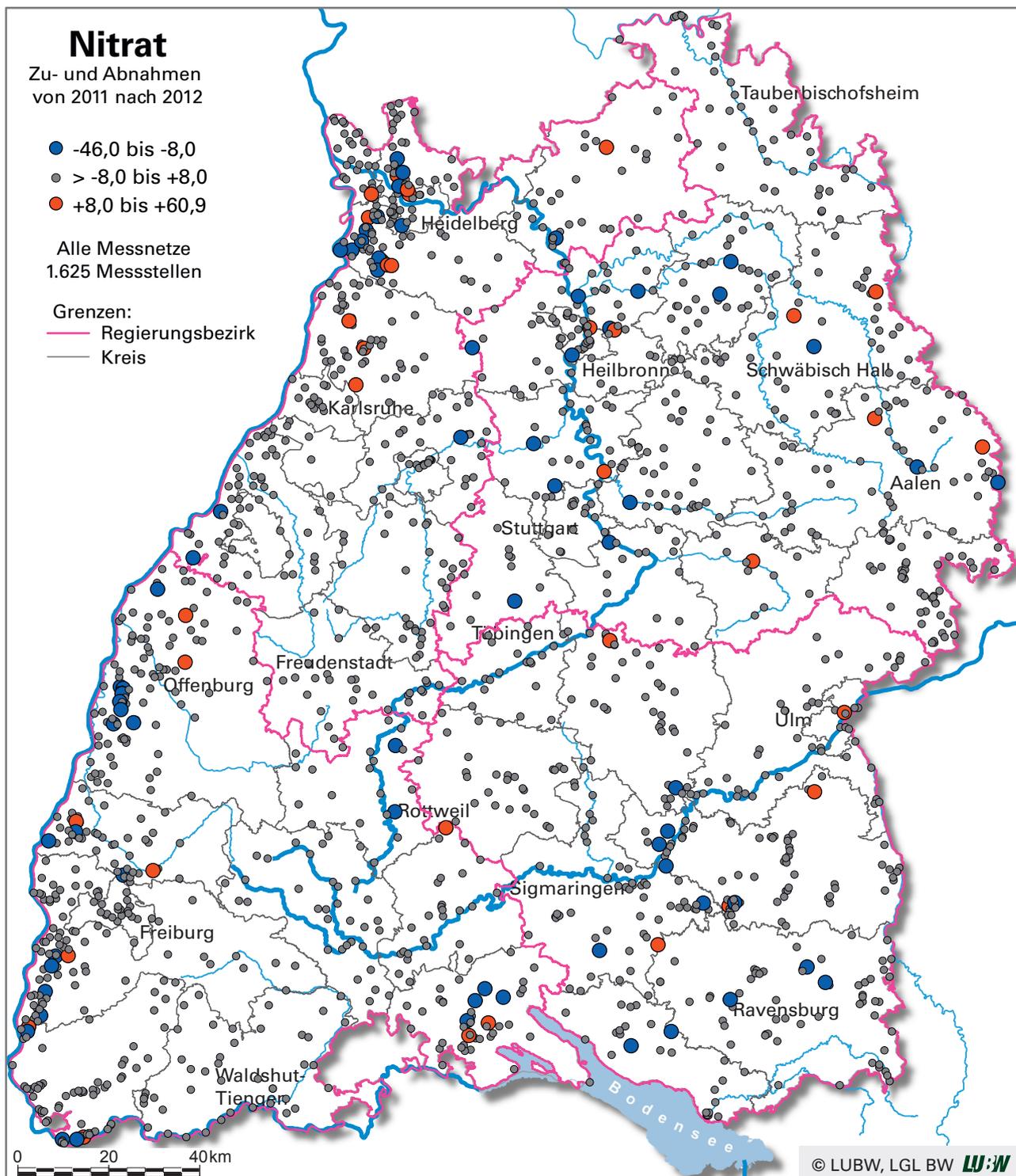


Abbildung 2.4-5: Räumliche Verteilung der kurzfristigen Änderungen der Nitratgehalte 2011-2012

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 Betrachtungs-

tungszeitraum immer kleiner. Für den Zeitraum 1994 bis 2012 liegen für insgesamt 1.288 Messstellen konsistente Nitratdatenreihen vor. Das entspricht 74 % aller im Herbst 2012 auf Nitrat untersuchten Messstellen.

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

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 entspricht Nitratkonzentrationen mit geringen bzw. starken Belastungen. Die Grenze zwischen dem grünen und gelben Bereich ist der Warnwert des Grundwasserüberwachungsprogramms von 37,5 mg/l.

Betrachtet man in Abbildung 2.4-6 die Zeitreihe ALLE mit 1.288 konsistenten Messstellen, so lässt sich feststellen, dass der Mittelwert des Jahres 2012 um 0,6 mg/l niedriger

als im Vorjahr ist. Er ist auch der niedrigste in der gesamten Datenreihe. Die von 2004 auf 2007 - aufgrund des Trockenjahres 2003 - erfolgte beachtliche Niveauerhöhung um 1,0 mg/l hat sich bis 2012 mit der Reduzierung um 2,4 mg/l mehr als ausgeglichen.

Auch im Basismessnetz ist das Niveau das niedrigste seit Beginn der Datenreihe 1994. Der mittlere Nitratgehalt der 81 landesweit verteilten Messstellen ist mit 7,7 mg/l im Jahr 2012 gegenüber dem Vorjahr gleichgeblieben, aber gegenüber 2010 um 0,5 mg/l gesunken. Diese erhebliche Konzentrationsabnahme im Basismessnetz kann aber auch auf die Trockenheit im Jahr 2011 als Ursache hindeuten, da die meisten Basismessstellen waldbedeckte Einzugsgebiete haben und somit dort nicht mit einem Einfluss der Düngung zu rechnen ist.

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 1,1 - 1,6 mg/l gestiegen. Danach sind die mittleren Nitratkonzentrationen auf die jeweiligen Zeitreihenminima 2012 zurückgegangen.

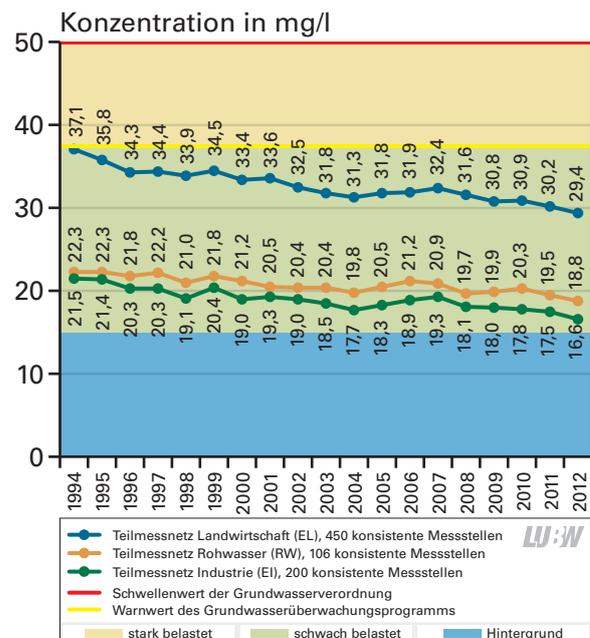
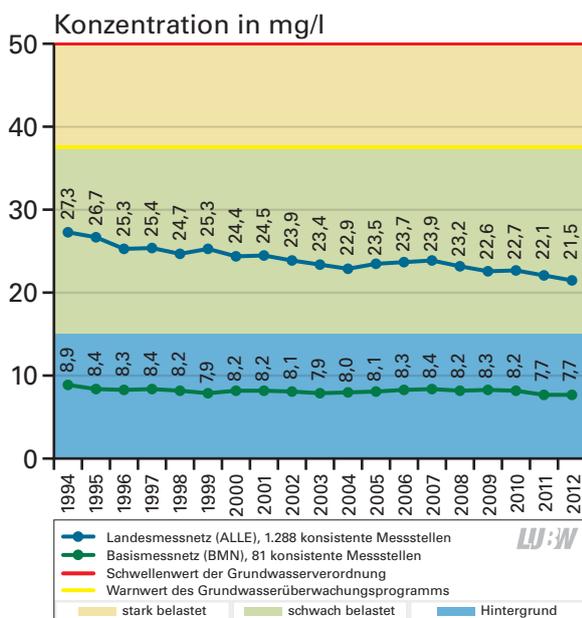


Abbildung 2.4-6: Entwicklung der Nitratmittelwerte von 1994 bis 2012 bei konsistenten Messstellengruppen des Landes- und des Basismessnetzes im Beprobungszeitraum jeweils zwischen Anfang September und Ende Oktober

Abbildung 2.4-7: Entwicklung der Nitratmittelwerte von 1994 bis 2012 bei konsistenten Messstellengruppen der Teilmessnetze Landwirtschaft, Rohwasser und Industrie im Beprobungszeitraum jeweils zwischen Anfang September und Ende Oktober

Im Teilmessnetz Landwirtschaft (EL) ist die mittlere Nitratkonzentration von 2011 auf 2012 um 0,8 mg/l gesunken. 2012 liegt der Nitrat-Mittelwert der 450 konsistenten Messstellen bei 29,4 mg/l. Die Belastung 2012 ist ebenfalls die geringste in der ganzen Datenreihe.

Im Rohwassermessnetz (RW) ist der mittlere Nitratgehalt der 106 konsistenten Messstellen gegenüber 2011 um 0,7 mg/l gesunken und liegt jetzt bei 18,8 mg/l, d.h. unter dem Niveau von 2004 mit 19,8 mg/l. Auch im Teilmessnetz Industrie (EI) ist im Vergleich zu 2011 der mittlere Nitratgehalt um 0,9 mg/l auf 16,6 mg/l gesunken und liegt ebenfalls unter dem Niveau von 2004 mit 17,7 mg/l. Auch bei nahezu allen anderen hier nicht dargestellten Teilmessnetzen kommt es von 2011 auf 2012 zu Belastungsabnahmen – außer in den Teilmessnetzen Vorfeldmessstellen und Sonstige Emittenten.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass sich der aufgrund des Hitzesommers 2003 in den Jahren 2005 bis 2007 unterbrochene Trend sinkender Nitratbelastungen seit 1994 auch 2012 fortgesetzt hat, so dass 2012 in nahezu allen Teilmessnetzen die bisherigen Belastungsminima seit Beginn der Untersuchungen erreicht wurden. Im gesamten Landesmessnetz hat die mittlere Nitratkonzentration von 1994 bis 2012 um 5,8 mg/l (21,2 %) abgenommen. Im Landwirtschaftsmessnetz ist sie um 7,7 mg/l gesunken, was einer Abnahme um 20,8 % entspricht.

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

Im Abschnitt 2.4.2 wird die Nitratsituation in den nach SchALVO in drei Nitratklassen eingestufteten Wasserschutzgebieten näher betrachtet. 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 Landratsämter verwenden die Daten zur Einstufung von Was-

serschutzgebieten in Pflanzenschutzmittelanierungsgebiete und in die Nitratklassen gemäß SchALVO: Normal-, Problem- und Sanierungsgebiet.

Der LUBW wurden durch die WVU bis zum Stichtag 18.03.2013 insgesamt 3.647 Nitratwerte von 1.526 Messstellen in Wasserschutzgebieten übermittelt, davon befinden sich 215 Messstellen auch im Landesmessnetz (Überschneidermessstellen). Somit wird die Gesamtdatenbasis des Landesmessnetzes zu Nitrat durch den Kooperationsbeitrag durch zusätzlich 1.311 Messstellen ergänzt. Dies sind in etwa genau soviel wie 2011, aber etwa 300 Messstellen weniger als 2010. Die geringere Zahl der Messstellen im Jahr 2010 erklärt sich daraus, dass bei gering nitratbelasteten Messstellen in Wasserschutzgebieten der Nitratklasse 1 nur alle drei Jahre die Nitratkonzentrationen zu ermitteln sind und dies zuletzt 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 Ersteinstuflung 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. Durch Aufhebung, Zusammenlegung und Erweiterung von Wasserschutzgebieten ändern sich die Gesamtanzahlen von Jahr zu Jahr (Tabelle 2.4-4). Seit 2012 wird die Deklaratorische Liste jährlich auf der Internetseite der LUBW veröffentlicht: <http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/216710/>

Landesweit hat die Wasserschutzgebietsgesamtfläche von 2001 bis Januar 2012 um etwa 122.000 ha zugenommen

Tabelle 2.4-4: Anzahl und Verteilung der Wasserschutzgebiete nach der SchALVO - Ersteinstufung 2001 und in den Folgejahren bis 2013

Jahr	2001	2002	2004	2005	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Normalgebiete *	2.156	2.091	2.051	2.049	2.027	2.018	1.981	1.983	1.971	1.990	1.986
Problemgebiete *	319	344	323	297	295	292	303	294	291	282	264
Sanierungsgebiete *	182	177	155	140	111	112	106	105	98	93	94
<b>Gesamt **</b>	<b>2.657</b>	<b>2.612</b>	<b>2.529</b>	<b>2.498</b>	<b>2.433</b>	<b>2.422</b>	<b>2.362</b>	<b>2.356</b>	<b>2.338</b>	<b>2.341</b>	<b>2.321</b>
PSM-Sanierungsgebiete	0	0	2	4	4	5	5	4	5	2	2

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



Tabelle 2.4-5: Gesamtfläche der baden-württembergischen Wasserschutzgebiete zwischen 2001 und 2013 und Flächenanteile der Nitrat-Normal-, -Problem- und -Sanierungsgebiete sowie der PSM-Sanierungsgebiete nach SchALVO

	Stichtag 15.02.01		Stichtag 31.01.04		Stichtag 31.01.07		Stichtag 31.01.13	
	Fläche [ha]	Anteil [%]						
Normalgebiete *	601.080	73,3	633.494	73,6	712.291	78,0	732.968	77,8
Problemgebiete *	163.555	19,9	170.419	19,8	164.976	18,1	179.507	19,1
Sanierungsgebiete *	55.505	6,8	57.304	6,7	36.256	4,0	29.746	3,2
<b>Gesamtfläche *</b>	<b>820.140</b>	<b>100,0</b>	<b>861.217</b>	<b>100,0</b>	<b>913.523</b>	<b>100,0</b>	<b>942.221</b>	<b>100,0</b>
PSM-Sanierungsgebiete	0	0	856	0,1	1.702	0,2	1.130	0,1

\* = einschließlich Teileinzugsgebiete



(Tabelle 2.4-5). Zum Stichtag 31.01.2013 sind mehr als drei Viertel der WSG-Flächen als Normalgebiet eingestuft, rund 19 % als Problemgebiet und 3 % als Sanierungsgebiet. In der Tabelle sind auch die PSM-Sanierungsgebiete aufgenommen. Die Lage der Wasserschutzgebiete zeigt Abbildung 2.4-8.

#### 2.4.2.1 Nitratklassengebiete: Veränderungen im Zeitraum 2001 bis 2012

Gegenüber dem Vorjahr ist 2012 in Sanierungsgebieten eine starke Abnahme des mittleren Nitratgehaltes um 0,7 mg/l und in den Problemgebieten eine sehr starke Abnahme um 1,3 mg/l festzustellen. Auch in Normalgebieten nimmt der mittlere Nitratgehalt um 0,7 mg/l ab.

Die Auswertung über die konsistenten Messstellen in den verschiedenen Nitratklassen auf Grundlage der SchALVO-Ersteinstufung 2001 zeigt für die Problem- und Sanierungsgebiete für 2012 gegenüber 2001 signifikante Abnahmen von 12 - 13 %. In den Normalgebieten bleibt die Situation von 2001 bis 2011 weitgehend konstant (Abbildung 2.4-9). Jedoch kommt es 2012 zu einer starken Veränderung gegenüber den Vorwerten. Im Vergleich zu 2001 sinkt in Normalgebieten die Konzentration von 14,4 mg/l auf 13,5 mg/l (- 6,2 %), in den Problemgebieten beobachtet man eine Abnahme um 4,3 mg/l (- 12,7 %), in den Sanierungsgebieten um 6,5 mg/l (- 12,3 %).

Der Rückgang der Belastung zeigt sich auch bei Betrachtung der Flächen, die sowohl 2001 als auch 2012 als Wasserschutzgebiete ausgewiesen waren (konsistente WSG-Flächen). So ging durch Herabstufungen die Fläche der Sanierungsgebiete um 62 % zurück, die Fläche der Problemgebiete um etwa 6 % (Abbildung 2.4-10). Die Fläche der Normalgebiete nahm um 7 % zu.

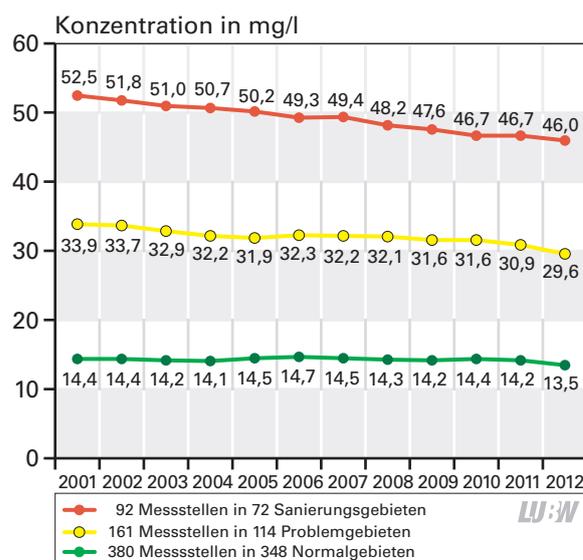


Abbildung 2.4-9: Entwicklung der jährlichen Mittelwerte für Nitrat von 2001 bis 2012 für konsistente Messstellen und konsistente Wasserschutzgebiete nach SchALVO-Einstufung über alle zur Verfügung stehenden Nitratwerte (SchALVO-Einstufungsbasis: 2001), Abkürzungen siehe Text; Datenquelle: alle Landesmessstellen und alle für die WSG-Einstufung maßgeblichen Kooperationsmessstellen der Wasserversorgungsunternehmen

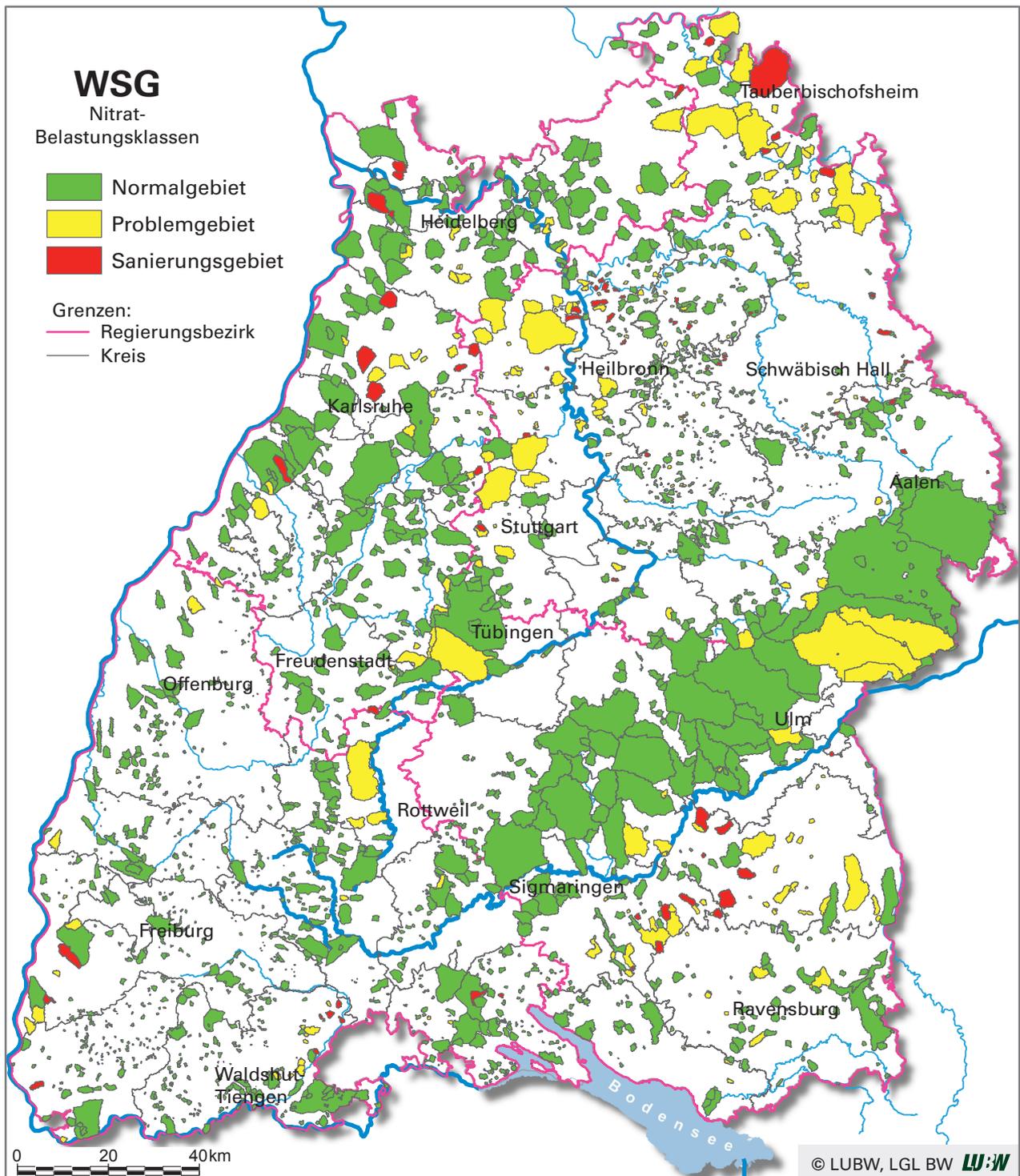


Abbildung 2.4-8: Lage der nach SchALVO in drei Nitratklassen eingeteilten Wasserschutzgebiete in Baden-Württemberg - einschließlich Teileinzugsgebiete (Stand: Januar 2013)

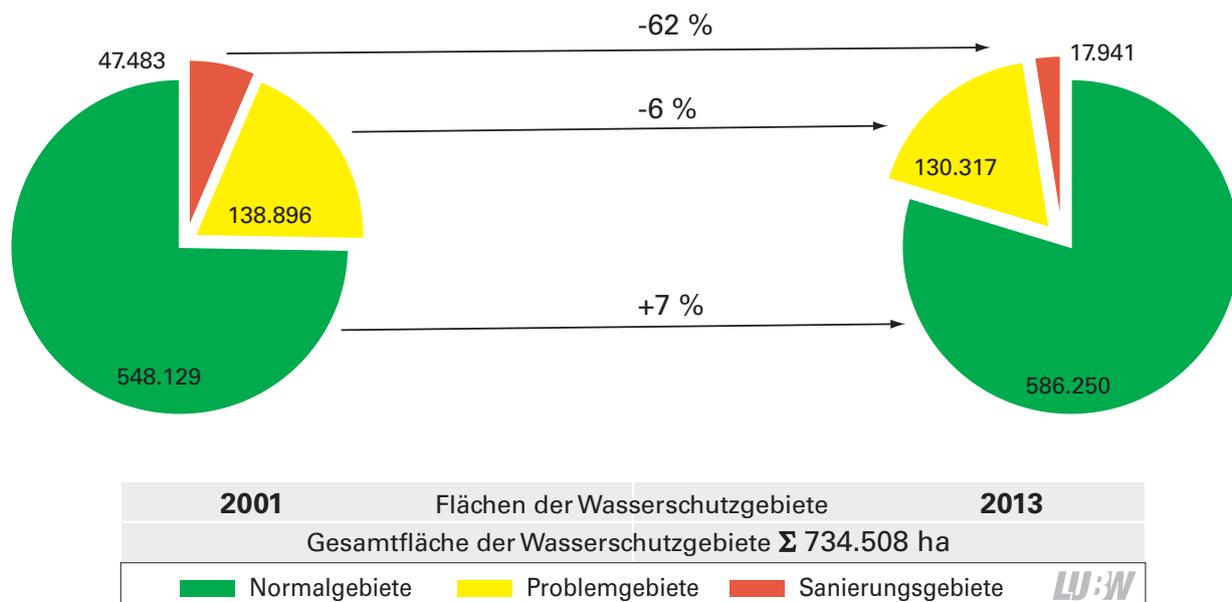


Abbildung 2.4-10: Veränderung der Flächen von konsistenten Normal-, Problem- und Sanierungsgebieten an der gesamten Wasserschutzgebietsfläche von 2001 bis 2013, Einstufung gemäß SchALVO (Stand: 01/2013)

## 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 regelte, wurde ab dem 14. Juni 2011 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 hat unmittelbare Gesetzeskraft in den Mitgliedsstaaten und muss somit nicht in nationales Recht umgesetzt werden.

Derzeit (Stand April 2013) sind in der Bundesrepublik Deutschland 265 Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe in 1.380 Handelsprodukten auf dem Markt. Im Jahr 2012 entfiel mit 57,5 % der mengenmäßig größte Anteil auf die Herbizide, gefolgt von den Fungiziden mit 26,2 % und den Insektiziden mit 3,2 % (Tabelle 2.5-1). Gegenüber 2011 stieg der Gesamtinlandsabsatz an Wirkstoffen um rund 4,5 %. 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 Pflanzenschutzgesetz 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

Tabelle 2.5-1: Inlandsabsatz an Wirkstoffen 2001-2012 in Tonnen; Quelle: „Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland 2012“ – Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, [www.bvl.bund.de](http://www.bvl.bund.de)

Wirkstoffklasse	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2012 Anteil in %
Herbizide	14.942	14.328	15.350	15.923	14.698	17.015	17.147	18.626	14.619	16.675	17.955	19.907	57,5
Fungizide	8.246	10.129	10.033	8.176	10.184	10.251	10.942	11.505	10.922	10.431	10.474	9.066	26,2
Insektizide	740	742	779	1.082	827	813	1.092	909	1.030	941	883	1.117	3,2
Sonstige	3.957	4.332	4.002	3.704	3.803	3.740	3.502	3.624	3.591	3.378	3.755	4.524	13,1
Summe	27.885	29.531	30.164	28.885	29.512	31.819	32.683	34.664	30.162	31.425	33.067	34.613	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
Neufassung der Trinkwasserverordnung vom 28. November 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

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.

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 (GrwV) sowie in der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) 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 und Kooperationsmessnetz der WVU) 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 beauftragen kann. Gegebenenfalls führen diese Ergebnisse zu Anpassungen bei der Zulassung.

### 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 Grundwasserprobennahme“ [LUBW 2013] 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 in den letzten Jahren im LUBW-Grundwassermessnetz untersuchten Wirkstoffen und Metaboliten war 0,05 µg/l. Bei den bereits seit vielen Jahren in der Routineanalytik gemessenen Stoffen wurden auch Bestimmungsgrenzen von 0,02 oder auch 0,01 µg/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 1997 im LUBW-Grundwassermessnetz auf die aufgelisteten 88 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 WVU 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 Wasserschutzgebieten-Einstu-

fun gen 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 Untersuchungen 2012 auf PSM-Wirkstoffe sowie auf relevante und „nichtrelevante“ Metabolite

Die letzte Komplettuntersuchung des von der LUBW betriebenen Grundwassermessnetzes fand über vier Jahre verteilt in den Jahren 2007 bis 2010 statt. Die entsprechenden Auswertungen und insbesondere die zeitliche Entwicklung der PSM-Belastung sind im Ergebnisbericht 2010 [LUBW 2011] umfassend dargestellt. Die nächste Komplettuntersuchung ist für den Zweijahreszeitraum 2013 und 2014 vorgesehen.

Wegen der im Jahr 2013 anstehenden Gefährdungseinstufung für die Wasserrahmenrichtlinie wurden 2012 etwa 800 zusätzliche Messstellen auf Nitrat untersucht. Daher wurden im Bereich der PSM nur folgende Sonderuntersuchungen durchgeführt:

- Weiterverfolgen der Konzentrationen an etwa 200 „auffälligen“ Messstellen
- Sonderuntersuchung auf den Wirkstoff Glyphosat und sein Abbauprodukt AMPA an ausgewählten Messstellen
- Sonderuntersuchung auf bisher noch nicht untersuchte nichtrelevante Metaboliten 2011/2012 (Definition der nrM siehe Kapitel 2.5.10)

#### 2.5.6 Untersuchungen 2012 auf PSM und nrM an „auffälligen“ Messstellen (nrM)

Bei der Weiterverfolgung der etwa 200 Messstellen wurden in Abstimmung mit dem Kooperationsmessnetz Wasserversorgung die nachfolgenden Kriterien zugrunde gelegt:

- zugelassene Wirkstoffe: Die Vorjahreswerte lagen über der Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/l
- nicht mehr zugelassene Wirkstoffe: Die Vorjahreswerte lagen über dem Schwellenwert der GrwV von 0,1 µg/l
- nichtrelevante Metabolite (nrM): Die Vorjahreswerte lagen über dem halben Gesundheitlichen Orientierungswert (GOW).

Tabelle 2.5-3 : Gesamtzahl der auf PSM untersuchten Messstellen im Grundwassermessnetz 1997-2012. Es sind nur Wirkstoffe und Metaboliten genannt, die an mindestens 100 Messstellen untersucht wurden

Wirkstoff / Metabolit	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
<b>2,4-Dichlorphenoxy-es-sigsäure (2,4D)</b>				158		<b>2156</b>		<b>2742</b>	905	482	<b>791</b>	<b>729</b>	<b>887</b>	<b>2023</b>	229	
<b>Alachlor</b>					314					<b>1634</b>						
<b>Aldrin</b>						<b>2222</b>	105									
<b>Atrazin</b>	770	1198	1177	<b>2702</b>	<b>2687</b>	1250	964	577	<b>3701</b>	709	<b>1039</b>	<b>1024</b>	<b>1053</b>	<b>1098</b>	<b>2061</b>	<b>364</b>
<b>Bentazon</b>				<b>2147</b>		<b>2134</b>		<b>2736</b>	946	493	<b>807</b>	<b>739</b>	<b>891</b>	<b>2030</b>	<b>947</b>	<b>270</b>
<b>Bifenox</b>											<b>554</b>	<b>583</b>	<b>562</b>	<b>723</b>		
<b>Bromacil</b>	329	916	842	<b>2386</b>	<b>2369</b>	922	802	413	<b>3645</b>	637	<b>975</b>	<b>955</b>	<b>1021</b>	<b>1071</b>	<b>2034</b>	<b>342</b>
Carbofuran	148	126	144	130												
<b>Chloridazon</b>				159						<b>1620</b>		<b>298</b>	<b>1770</b>	<b>644</b>	<b>282</b>	<b>190</b>
<b>Chlorpyrifos</b>	348					<b>2132</b>										
<b>Chlorthalonil</b>												<b>238</b>	<b>233</b>			
<b>Chlortoluron</b>	272			<b>2215</b>		<b>2192</b>		108	246	<b>3187</b>	<b>268</b>	<b>722</b>	<b>681</b>	<b>781</b>		
<b>Cyanazin</b>	212	250	292	480	675	260			206	<b>1738</b>	105		100		172	
<b>Desethylatrazin</b>	778	1199	1178	<b>2699</b>	<b>2680</b>	1254	964	578	<b>3696</b>	708	<b>1039</b>	<b>1026</b>	<b>1057</b>	<b>1099</b>	<b>2061</b>	<b>365</b>
<b>Desethylterbuthylazin</b>	563	1093	1068	<b>2635</b>	<b>2608</b>	1177	926	543	<b>3687</b>	700	<b>1031</b>	<b>1020</b>	<b>1048</b>	<b>1095</b>	<b>2061</b>	<b>362</b>
<b>Desisopropylatrazin</b>	545	1120	1075	<b>2629</b>	<b>2608</b>	1181	933	545	<b>3689</b>	694	<b>1026</b>	<b>1019</b>	<b>1047</b>	<b>1093</b>	<b>2061</b>	<b>360</b>
Desmetryn	116	133	126	138												
<b>Diazinon</b>	<b>2234</b>	229	112		106	<b>2218</b>										
<b>Dicamba</b>						<b>2131</b>		<b>2716</b>	905	475	<b>784</b>	<b>730</b>	<b>863</b>	<b>2005</b>	211	
<b>Dichlobenil</b>	<b>2206</b>	243	133	284	306	204		170	218	170		101	112		142	
<b>Dichlordiphenyldichlorethen (p,p') / p,p'-DDE</b>																<b>2180</b>
<b>Dichlordiphenyltrichlor-ethan (o,p') / o,p'-DDT</b>																<b>2175</b>
<b>Dichlordiphenyltrichlor-ethan (p,p') / p,p'-DDT</b>																<b>2180</b>
<b>Dichlorprop (2,4-DP)</b>				158		2161		2744	903	487	791	<b>725</b>	<b>883</b>	<b>1987</b>	223	
<b>Dieldrin</b>						<b>2219</b>										
<b>Diflufenican</b>										<b>1610</b>						
<b>Dimethachlor</b>												<b>238</b>	<b>233</b>			
<b>Dimethenamid</b>										<b>1613</b>		<b>238</b>	<b>233</b>			
<b>Dimethoat</b>	<b>2207</b>	202		110	106	<b>2218</b>										
<b>Dimoxystrobin</b>												<b>238</b>	<b>233</b>			
<b>Disulfoton</b>	308					<b>2132</b>										
<b>Diuron</b>	613			<b>2218</b>		<b>2194</b>		109	245	<b>3199</b>	268	<b>722</b>	<b>684</b>	<b>783</b>	<b>771</b>	<b>220</b>
<b>Endosulfan, -α</b>																<b>2186</b>
<b>Endosulfan, -β</b>																<b>2186</b>
<b>Endrin</b>																<b>2180</b>
<b>Epoxiconazol</b>										<b>1613</b>						
<b>Ethofumesat</b>										<b>1613</b>						
<b>Fenitrothion</b>	<b>2179</b>	167				<b>2184</b>										
<b>Flufenacet</b>										<b>1613</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>556</b>	<b>726</b>	<b>764</b>	<b>204</b>
Glyphosat	<b>304</b>					<b>195</b>										<b>30</b>
<b>Heptachlor</b>																<b>2222</b>
<b>Heptachlorepoxyd, cis-</b>																<b>2181</b>
<b>Heptachlorepoxyd, trans-</b>																<b>2179</b>
<b>Hexachlorbenzol</b>																<b>2180</b>
<b>Hexachlorcyclohexan, -α</b>					313											<b>2181</b>
<b>Hexachlorcyclohexan, -β</b>					312											<b>2184</b>
<b>Hexachlorcyclohexan, -δ</b>					313											<b>2183</b>
<b>Hexachlorcyclohexan, -γ (Lindan)</b>					316											<b>2185</b>
<b>Hexazinon</b>	364	948	875	<b>2420</b>	<b>2396</b>	965	780	428	<b>3647</b>	661	<b>1007</b>	<b>965</b>	<b>1033</b>	<b>1080</b>	<b>2048</b>	<b>359</b>
<b>Isodrin</b>																<b>2179</b>

**Fettdruck:** Wirkstoffe und Metaboliten, die vorwiegend im Auftrag der LUBW untersucht wurden.

Datengrundlage: Grundwasserdatenbank, Abfrage 04/2013, Landes- und Kooperationsmessstellen der Wasserversorgungsunternehmen



Tabelle 2.5-3 : Fortsetzung

Wirkstoff / Metabolit	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
<b>Isoproturon</b>	<b>2209</b>	142		<b>2238</b>		<b>2197</b>		111	247	<b>3195</b>	267	<b>722</b>	<b>688</b>	<b>780</b>	<b>772</b>	<b>221</b>
<b>Linuron</b>	142			120		<b>2163</b>			235	<b>3178</b>	263	<b>714</b>	<b>675</b>	<b>765</b>		
<b>Malathion</b>	<b>2187</b>	169				<b>2189</b>										
<b>MCPA</b>				157		<b>2159</b>		<b>2748</b>	933	483	<b>794</b>	<b>732</b>	<b>889</b>	<b>2027</b>	<b>936</b>	<b>266</b>
<b>Mecoprop (MCP)</b>				164		<b>2165</b>		<b>2750</b>	930	489	<b>793</b>	<b>728</b>	<b>886</b>	<b>2024</b>	<b>934</b>	<b>263</b>
<b>Metalaxyl</b>	275	892	773	<b>2339</b>	<b>2311</b>	869	731	336	<b>3625</b>	581	<b>933</b>	<b>1070</b>	<b>1197</b>	<b>1075</b>	<b>2038</b>	<b>354</b>
<b>Metamitron</b>				152												<b>1614</b>
<b>Metazachlor</b>	600	1161	1131	<b>2668</b>	<b>2636</b>	1213	939	559	<b>3691</b>	700	<b>1095</b>	<b>1179</b>	<b>1242</b>	<b>1092</b>	<b>1968</b>	<b>361</b>
<b>Methabenzthiazuron</b>	244			166		<b>2163</b>			238	<b>3173</b>	265	<b>716</b>	<b>677</b>	<b>768</b>		
<b>Metolachlor</b>	618	1160	1130	<b>2644</b>	<b>2619</b>	1188	939	560	<b>3694</b>	691	<b>1082</b>	<b>1181</b>	<b>1243</b>	<b>1091</b>	<b>2059</b>	<b>362</b>
<b>Metribuzin</b>	113	146	122	197	192											<b>1634</b>
<b>Parathion-ethyl (E 605)</b>	<b>2219</b>	273	142	222	184	<b>2225</b>										
Parathion-methyl	147	163	143	126												
<b>Penconazol</b>										<b>1613</b>						
<b>Pendimethalin</b>	<b>2245</b>	246	181	293	275	<b>2203</b>						<b>592</b>	<b>630</b>	<b>635</b>	<b>761</b>	
<b>Pentachlornitrobenzol (Quintocen)</b>							<b>2180</b>									
<b>Pethoxamid</b>													<b>238</b>	<b>233</b>		
<b>Propazin</b>	543	1067	1017	<b>2583</b>	<b>2556</b>	1135	906	525	<b>3683</b>	690	<b>1023</b>	<b>1014</b>	<b>1042</b>	<b>1092</b>	<b>2061</b>	<b>360</b>
<b>Propiconazol</b>																<b>1613</b>
<b>Quinmerac</b>													<b>238</b>	<b>233</b>		
<b>Sebutylazin</b>	<b>2241</b>	266	205	262	250	<b>2284</b>	119	131	190	185		111	160	103	146	
<b>Simazin</b>	677	1162	1151	<b>2685</b>	<b>2658</b>	1229	938	559	<b>3690</b>	703	<b>1032</b>	<b>1021</b>	<b>1048</b>	<b>1096</b>	<b>2061</b>	<b>363</b>
Terbazil		109	141	236	226	114			136						103	
<b>Terbutylazin</b>	698	1159	1151	<b>2685</b>	<b>2661</b>	1227	942	565	<b>3694</b>	703	<b>1032</b>	<b>1014</b>	<b>1043</b>	<b>1092</b>	<b>2056</b>	<b>357</b>
<b>Tetrachlordiphenylethan (p,p') / p,p'-TDE</b>							<b>2180</b>									
<b>Thiacloprid</b>													<b>238</b>	<b>233</b>		
<b>Tolyfluanid</b>													<b>253</b>	<b>238</b>		
<b>Topramezone</b>													<b>238</b>	<b>233</b>		
<b>Triallat</b>	205	187	252	360	302	184		118	186	<b>1696</b>						
<b>Trifloxystrobin</b>													<b>238</b>	<b>233</b>		
<b>Trifluralin</b>	<b>2171</b>	174		144	129	<b>2175</b>										
<b>Tritosulfuron</b>													<b>238</b>	<b>233</b>		
Vinclozolin		122		123	123											

**Fettdruck:** Wirkstoffe und Metaboliten, die vorwiegend im Auftrag der LUBW untersucht wurden.

Datengrundlage: Grundwasserdatenbank, Abfrage 04/2013, Landes- und Kooperationsmessstellen der Wasserversorgungsunternehmen



Insgesamt konnte festgestellt werden, dass sich die im Vorjahr gemessenen Konzentrationen überwiegend bestätigten. In den meisten Fällen war hierbei eine abnehmende Tendenz zu beobachten. Es gab aber auch Fälle, in denen die Konzentrationen zunahmen. Dem ist im Einzelfall nachzugehen. Diese „verdichtete“ Beprobung dieser Messstellen wird fortgesetzt.

## 2.5.7 Sonderuntersuchung Glyphosat 2012

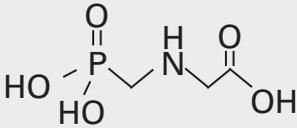
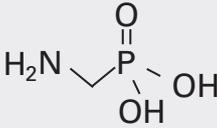
### 2.5.7.1 Verwendung, Stoffeigenschaften, Eintragspfade

Glyphosat wird in Pflanzenschutzmitteln als Wirkstoff zur Unkrautbekämpfung eingesetzt (Tabelle 2.5-4). Es handelt sich hierbei um ein nicht-selektives, systemisches Totalherbizid. Mit einer Verkaufsmenge von rund 15.000 Tonnen im Jahr 2010 in Deutschland (Quelle: Bundesamt für Verbraucher-

schutz und Lebensmittelsicherheit - BVL) zählt es zu den am häufigsten verwendeten Herbiziden. Neben den Haupteinsatzbereichen Ackerbau, Obstbau, Haus- und Kleingartenbereich wird Glyphosat auch auf Gleisanlagen und öffentlichen Grünflächen angewendet. Glyphosat ist seit 1974 auf dem Markt erhältlich. Es wird gegen ein- und zweikeimblättrige Unkräuter eingesetzt, wobei es besonders für Quecken, Ampfern und Zyperngras geeignet ist. Der Wirkstoff wird über das Blatt oder den Spross aufgenommen, nicht über die Wurzel. Durch Hemmung der notwendigen Enzyme wird die Synthese der lebenswichtigen aromatischen Aminosäuren verhindert und die Pflanze stirbt nach drei bis sieben Tagen ab.

Für Glyphosat und andere Wirkstoffe von Pflanzenschutzmitteln gilt in der Grundwasserverordnung bzw. Trinkwas-

Tabelle 2.5-4: Kurzinformationen zu Glyphosat und AMPA

	<b>Glyphosat</b> N-(Phosphonomethyl)-glycin	<b>AMPA</b> Aminomethylphosphonsäure
Struktur		
Schmelzpunkt	184,5 °C	120 °C
Löslichkeit in Wasser	12,9 g/l bei 25 °C 10,1 g/l bei 20 °C	58 g/l bei 25 °C
ADI-Wert	0,3 mg/ kg Körpergewicht	Für AMPA wurde kein eigener Wert abgeleitet.

LUBW

serverordnung ein Schwellenwert bzw. Grenzwert von 0,1 µg/l. Die für den Menschen duldbare tägliche Aufnahmemenge (ADI-Wert) beträgt 0,3 mg/kg Körpergewicht.

Die Umsetzung von Glyphosat zum Metaboliten AMPA (Aminomethylphosphonsäure, Tabelle 2.5-4) im Boden erfolgte in Freilandversuchen in Mitteleuropa mit einer Halbwertszeit von fünf bis zwölf Tagen. Bei AMPA handelt es sich nach der Bewertung des BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung) um einen nicht relevanten Metaboliten, der human- und ökotoxisch gesehen relativ unbedenklich ist und keine pestizide Wirkung hat. Für AMPA wurde bisher kein gesundheitlicher Orientierungswert (GOW) abgeleitet, jedoch kann eine Konzentration bis 10 µg/l im Trinkwasser nach Auffassung des Umweltbundesamtes als akzeptabel angesehen werden.

Der Abbau von Glyphosat im Boden erfolgt unter aeroben als auch anaeroben Bedingungen überwiegend durch Mikroorganismen wie Pilze und Bakterien. Neben der hohen Mineralisierungsrate wird Glyphosat in der obersten Bodenzone durch Sorption schnell fixiert. Aufgrund der hohen Werte für den Verteilungskoeffizienten zwischen organischer Substanz und Wasser ist von einer geringen Versickerungsneigung auszugehen. Auch durch Simulationsrechnungen konnte die geringe Mobilität im Boden bestätigt werden, so dass weder für den Wirkstoff Glyphosat noch für den Metaboliten AMPA mit Einträgen über 0,1 µg/l zu rechnen ist (BVL).

Neben der Entstehung als Abbauprodukt aus Glyphosat kann AMPA auch durch Hydrolyse aus Phosphonsäuren freigesetzt werden. Phosphonsäuren werden in Wasch- und

Reinigungsmitteln sowie in Kühlkreisläufen, in Kessel- speisewässern sowie in industriellen und gewerblichen Reinigern eingesetzt. In Europa beträgt die jährliche Einsatzmenge an Phosphonsäuren insgesamt rund 12.000 t.

#### 2.5.7.2 Ergebnisse früherer Beprobungen

Die LUBW hat in der Vergangenheit (1994, 1996, 1997, 2002) im gesamten Grundwassermessnetz schon häufiger, meist risikobasiert aus besonderem Anlass auf Glyphosat und seinen Metaboliten AMPA untersucht. Die Bestimmungsgrenze lag meist bei 0,05 µg/l, im Jahr 1994 jedoch meist bei 0,1 µg/l. 1994 wurden 43 Messstellen im Bereich von Bahnanlagen untersucht. In den darauffolgenden Untersuchungen 1996 und 1997 lagen die Messstellen überwiegend im Einflussbereich der Landwirtschaft. Unter den 21 Messstellen von 1996 überschreiten 2 Werte die Bestimmungsgrenze und den Grenzwert mit einem Maximalwert von 0,28 µg/l. 1997 kommt es bei den 265 Messstellen weder zu einer Überschreitung der Bestimmungsgrenze noch des Grenzwertes. Unabhängig vom Umfeld wurden 2002 erneut 167 Messstellen auf Glyphosat und AMPA untersucht. Einer der drei Positivbefunde überschreitet auch den Grenzwert. Der Maximalwert beträgt 0,17 µg/l.

#### 2.5.7.3 Ergebnisse der Sonderuntersuchung 2012

Bei früheren Beprobungskampagnen gab es immer wieder Kritik, weil AMPA nicht nur als Abbauprodukt von Glyphosat in Frage kommt, sondern wie erwähnt auch als Abbauprodukt anderer industriell eingesetzter Phosphonsäuren ins Grundwasser hätte kommen können. Daher wurden im Rahmen der Herbstbeprobung 2012 risikobasiert nur Messstellen ausgewählt, für die der genannte Einwand nicht gelten sollte. Im Einzugsgebiet musste daher mindestens

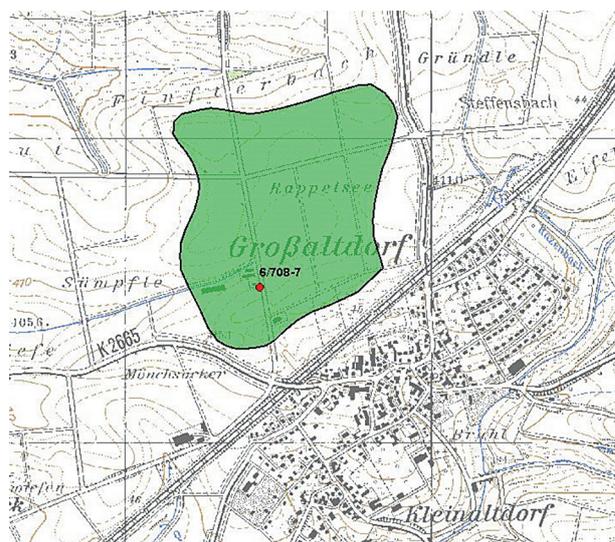
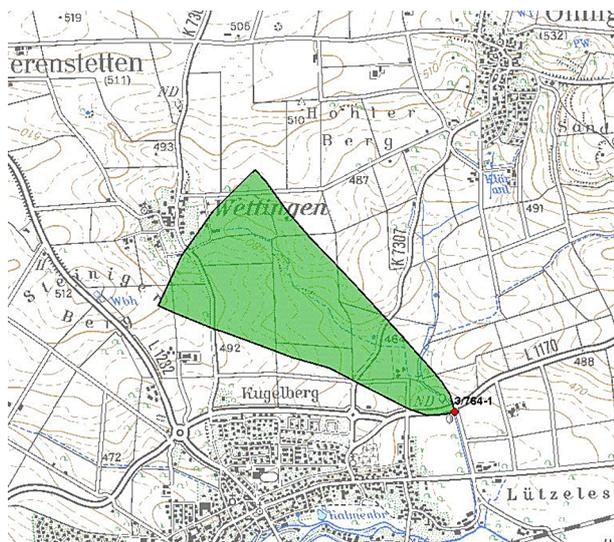


Abbildung 2.5-1: Messstellenbeispiele mit ihren Einzugsgebieten aus der Sonderuntersuchung 2012 Glyphosat / AMPA

eine 80 %ige Ackernutzung (LANDSAT 2000) vorherrschen, Kanalisation oder Industriebetriebe durften nicht vorhanden sein (12 Mst.). Gut geeignet erschienen weiterhin auch die Messstellen aus den Sonderuntersuchungen auf Desphenylchloridazon, da im Rübenanbau die Felder vor der Neubepflanzung mit Glyphosat abgespritzt werden, um Rückstände der vorherigen Kultur zu zerstören (17 Mst.). Hinzu kam noch eine weitere Messstelle in Karlsruhe als Beispiel für den Einfluss von Schrebergärten und Bahn. Bei einigen Einzugsgebieten ließ es sich nicht vermeiden, dass auch Gleisanlagen vorhanden sind. Es handelt sich dabei aber meist um Nebenstrecken, und die Prüfung auf bahnspezifische Parameter zeigte schon seit vielen Jahren keine Auffälligkeiten mehr. Insgesamt wurden 30 Messstellen untersucht, Abbildung 2.5-1 zeigt beispielhaft zwei Messstellen lagemäßig mit ihren Einzugsgebieten.

Die Auswertung zeigte keine auffälligen Befunde, alle Ergebnisse lagen unter der Bestimmungsgrenze von  $0,05 \mu\text{g/l}$  (Tabelle 2.5-5). Daraus lässt sich ableiten, dass Glyphosat bei ordnungsgemäßer Anwendung in der Landwirtschaft keine Verfrachtung in das Grundwasser erwarten lässt. Hin-

gegen werden in den Oberflächengewässern Glyphosat und AMPA immer wieder in Konzentrationen im Bereich bis einige  $\mu\text{g/l}$  gefunden. Überwiegend sind dies diffuse Einträge durch Abschwemmungen oder Abdrift.

### 2.5.8 Sonderuntersuchung 2011/2012 auf bisher noch nicht untersuchte „nichtrelevante“ Metabolite

Im Jahr 2010 nannte das BVL als Zulassungsbehörde weitere nichtrelevante Metaboliten, bei denen bei Lysimeterstudien im Rahmen des Zulassungsverfahrens Konzentrationen im Bereich von 1 bis  $10 \mu\text{g/l}$  im Sickerwasser gefunden wurden oder bei denen die durch Simulationsrechnungen ermittelte Sickerwasserkonzentration über  $5 \mu\text{g/l}$  lag. Zum erstgenannten Fall gehört Benalaxyl-M, aus dem vier nichtrelevante Metaboliten hervorgehen. Benalaxyl-M wird zusammen mit Folpet als Fungizid in Weinreben gegen falschen Mehltau sowie zusammen mit Mancoceb im Kartoffelanbau gegen die Kraut- und Knollenfäule eingesetzt. Zum zweitgenannten Fall gehören Azoxystrobin und Picoxystrobin, ebenfalls Fungizide, die in verschiedenen Kulturen gegen diverse Schadorganismen eingesetzt werden (Tabelle 2.5-6).

Tabelle 2.5-5: Ergebnisse der Sonderuntersuchung 2012 Glyphosat / AMPA im Grundwasser

	Glyphosat	AMPA
Anzahl Messstellen	30	30
Anzahl Messstellen > BG	0	0
Anzahl Messstellen > SW / GW	0	-
Max.-Wert	-	-

LUBW

In den Jahren 2011 und 2012 wurden insgesamt 321 Messstellen auf die in Tabelle 2.5.7 zusammengestellten Metaboliten untersucht. Die Bestimmungsgrenze betrug in allen Fällen  $0,05 \mu\text{g/l}$ . Die Messungen zeigen, dass keine Metaboliten der Wirkstoffe Benalaxyl und Picoxystrobin gefunden wurden. Im Falle des Azoxystrobin-Metaboliten R234886 traten zwei Positivbefunde auf: Ein Wert von

Tabelle 2.5-6: Übersicht über die Sonderuntersuchung 2011/2012 bisher noch nicht untersuchter nichtrelevanter Metabolite

Wirkstoff	Wirkbereich	(Haupt-) Kulturen	Metabolit im Sickerwasser Fettschrift: in Lysimeterstudien > 1...10 µg/l Normalschrift: : in Simulationsrechnungen > 5 µg/l	GOW*
Benalaxyl-M	Fungizid	Kartoffel, Weinreben	<b>M1</b> <b>M2</b> <b>F4</b> <b>F8</b>	<b>3,0</b> <b>3,0</b> - -
Azoxystrobin	Fungizid	Getreide, Kartoffeln, Zuckerrüben, Gemüse, Zierpflanzen	R234886 oder ICIA5504/021	1,0
Picoxystrobin	Fungizid	Getreide	R403814 oder Metabolit 3	-

\* Gesundheitlicher Orientierungswert

LUBW

Tabelle 2.5-7: Ergebnisse der Sonderuntersuchung 2011/2012 bisher noch nicht untersuchter nichtrelevanter Metabolite (Datenbankabfrage 04/2013)

	Anzahl Messstellen	Anzahl Messstellen > BG	Anzahl Messstellen > GOW	Max.-Wert
M1 von Benalaxyl-M	321	0	0	-
M2 von Benalaxyl-M	321	0	0	-
F4 von Benalaxyl-M	321	0	0	-
F8 von Benalaxyl-M	321	0	0	-
R234886 von Azoxystrobin	321	2	0	0,1
R403814 von Picoxystrobin	321	0	0	-

LUBW

0,06 µg/l auf einem Schnittblumenbetrieb und ein Wert von 0,1 µg/l auf einem Spargelhof. Beide Befunde liegen weit unter dem GOW von 1 µg/l.

### 2.5.9 Bewertung der Gesamtsituation der Pflanzenschutzmittel

Seit 1997 wurde in dem von der LUBW betriebenen Grundwassermessnetz bei den Routinebeprobungen im Herbst auf insgesamt 80 PSM-Wirkstoffe und relevante Metaboliten einmalig oder mehrfach untersucht (Tabelle 2.5-3). Darüber hinaus liegen in der Datenbank für diesen Zeitraum PSM-Messwerte von weiteren Wirkstoffen und Metaboliten vor, die von den WVU im Rahmen der Kooperation zur Verfügung gestellt wurden.

Um einen Überblick über die Gesamtbelastung mit Pflanzenschutzmitteln und deren Metaboliten zu erhalten, werden die Daten der letzten fünf Jahre herangezogen. Es werden nur die Wirkstoffe und Metaboliten betrachtet, für die der Schwellenwert der Grundwasserverordnung von 0,1 µg/l gilt. Die Zahl der im Zeitraum 2008 - 2012 untersuchten Messstellen schwankt dabei zwischen 1 und 3.823. Am seltensten werden beispielsweise Carbetamid, Chloroxuron, Dinosebacetat, Ethofumesat und Fluazinam, am häufigsten

Metolachlor gemessen. Es wurde jeweils der neueste Messwert für die Auswertung herangezogen.

Damit die Liste nicht zu umfangreich wird, werden nur Stoffe berücksichtigt, die in diesem Zeitraum an mehr als 100 Messstellen untersucht wurden. Diese Einschränkung betrifft 70 Stoffe, wobei mit einer Ausnahme sämtliche Befunde unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen. Damit kommen zusammen mit den Untersuchungen des Kooperationsmessnetzes Wasserversorgung insgesamt 48 Wirkstoffe und 4 Metaboliten in die Auswertung.

20 Wirkstoffe, d.h. rund 42 %, sind inzwischen verboten bzw. nicht mehr zugelassen, 28 Wirkstoffe haben derzeit eine Zulassung. Die Wirkstoffe und ihre Metaboliten werden je nach Häufigkeit der Nachweise bzw. Überschreitungen des Werts von 0,1 µg/l klassifiziert.

Die Ergebnisse zur Gesamtsituation anhand von 52 untersuchten Substanzen im Zeitraum 2008 - 2012 zeigen (Tabelle 2.5-8):

Tabelle 2.5-8: Belastung der Messstellen mit PSM-Wirkstoffen und ihren Metaboliten in den letzten fünf Jahren. Es sind nur Wirkstoffe und Metaboliten aufgeführt, die im Zeitraum 2008-2012 an mindestens 100 Messstellen untersucht wurden.

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 über 1 % der Messstellen mit Konzentrationen über 0,1 µg/l
2,4-DB	<b>2,4-D</b>	Atrazin	(3800/12)
Aldrin	<b>Bifenox</b>	<b>Bentazon</b>	(3614/18)
<b>Chlorthalonil</b>	<b>Chloridazon</b>	Bromacil	(3774/14)
<b>Chlortoluron</b>	<b>Dimethenamid</b>	<i>Desethylatrazin</i>	(3799/38)
Cyanazin	<b>Isoproturon</b>	<i>Desethylterbuthylazin</i>	(3797/3)
<b>Dicamba</b>	<b>Tritosulfuron</b>	<i>Desisopropylatrazin</i>	(3796/6)
Dichlobenil		Diuron	(2139/3)
<b>Dichlorprop (2,4-DP)</b>		<b>Flusilasol</b>	(1926/1)
Dieldrin		Hexazinon	(3783/12)
<b>Dimethachlor</b>		<b>Mecoprop (MCPP)</b>	(3606/2)
<b>Dimoxystrobin</b>		<b>Metalaxyl</b>	(3792/2)
<b>Flufenacet</b>		<b>Metazachlor</b>	(3792/2)
<b>Flurtamone</b>		<b>Metolachlor</b>	(3823/2)
Heptachlor		Propazin	(3796/1)
<i>Heptachlorepoxyd</i>		<b>Quinmerac</b>	(238/1)
Linuron		Simazin	(3797/3)
MCPB		<b>Terbuthylazin</b>	(3791/3)
<b>MCPA</b>			
Methabenzthiazuron			
Parathion-ethyl			
<b>Pendimethalin</b>			
<b>Pethoxamid</b>			
Sebutylazin			
Terbazil			
<b>Thiacloprid</b>			
Tolyfluanid			
<b>Topramezone</b>			
<b>Trifloxystrobin</b>			
Trifluralin			

Datengrundlage: Grundwasserdatenbank, Abfrage 04/2013 jeweils neuester Messwert 2008-2012, Landesmessstellen und Kooperationsmessstellen der WWU

Fettdruck: Wirkstoff hat eine Zulassung (Stand: April 2013)

Normalschrift: Wirkstoff ist nicht mehr zugelassen

Kursivschrift: Metabolit (Abbauprodukt)

Klammerwerte: (Anzahl der untersuchten Messstellen) / (Anzahl der Messstellen > Schwellenwert)

LUBW

- 29 Substanzen werden an keiner einzigen Messstelle gefunden, darunter 14 zugelassene, 14 nicht mehr zugelassene Wirkstoffe und 1 Metabolit.
- Positive Befunde in Konzentrationen unter dem Wert 0,1 µg/l liegen von 6 Stoffen vor – alle mit Zulassung.
- Überschreitungen des Werts 0,1 µg/l an bis zu 1 % der Messstellen werden durch 16 Stoffe verursacht (8 zugelassene und 6 nicht mehr zugelassene Wirkstoffe sowie 3 Metaboliten). Die meisten Überschreitungen treten beim Desethylatrazin (1,0 %) auf, es folgen Bentazon (0,5 %), Bromacil (0,4%) und Atrazin und Hexazinon (0,3 %). Bei den anderen Substanzen wird der Schwellenwert nur in Einzelfällen überschritten.

Erfreulicherweise treten keine Wirkstoffe oder relevanten Metaboliten mehr in der Klasse „Positivbefunde an über 1 % der Messstellen mit Konzentrationen über 0,1 µg/l“ auf. Die regionale Verteilung der Messstellen mit den Hauptbelastungsstoffen Desethylatrazin, Atrazin, Bentazon, Bromacil und Hexazinon zeigt Abbildung 2.5-2. 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 somit noch immer die Hauptbelastung dar, obwohl der Ausgangsstoff Atrazin bereits seit 1991 in der Bundesrepublik verboten ist. In Baden-Würt-

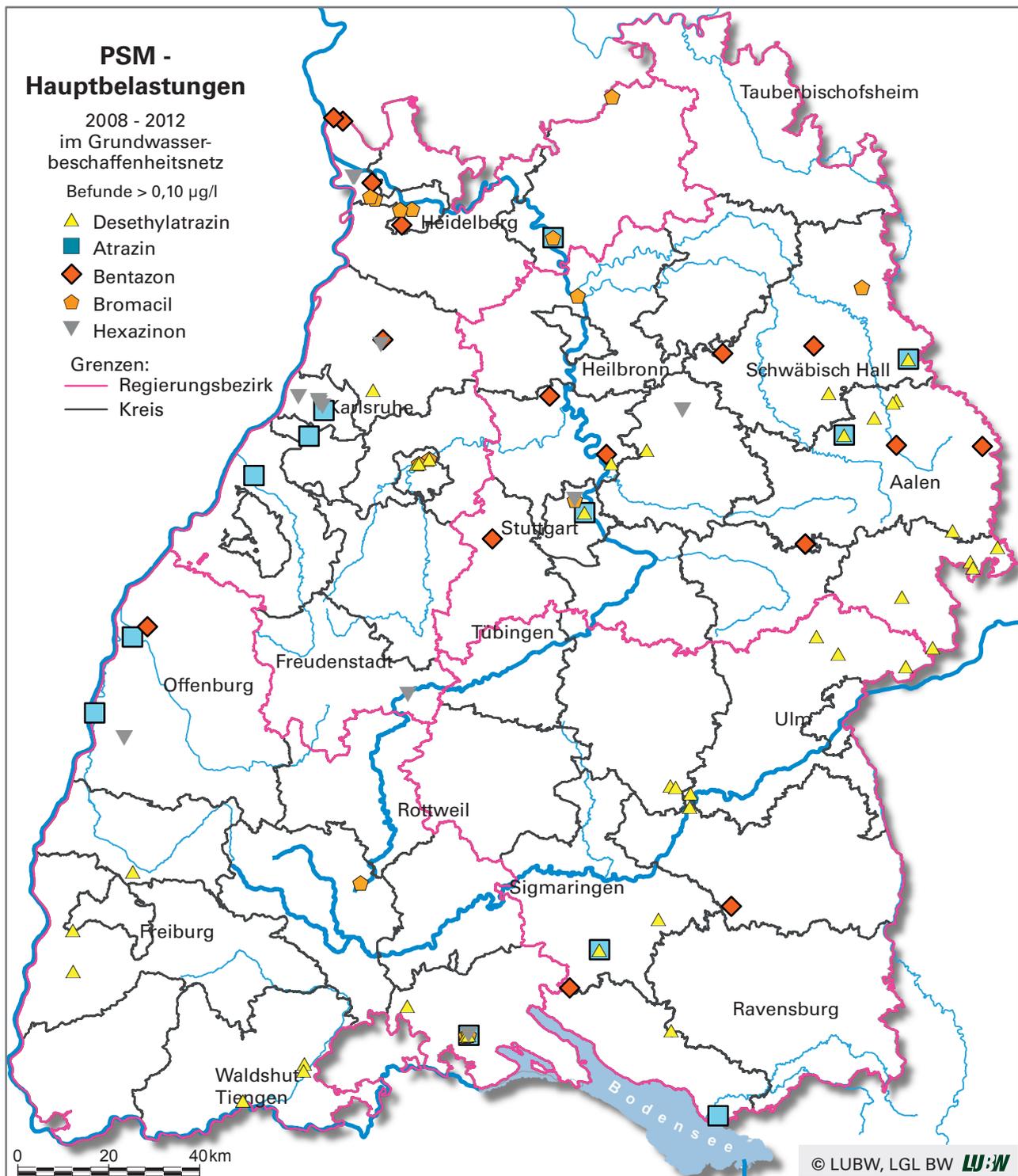


Abbildung 2.5-2: PSM-Hauptbelastungen: 1 Metabolit und 4 PSM-Wirkstoffe an 82 Messstellen mit Befunden über dem Schwellenwert der Grundwasserverordnung von 0,1 µg/l. Datengrundlage: Landesmessstellen und Kooperationsmessstellen der Wasserversorgungsunternehmen; pro Messstelle jeweils der neueste Überschreitungswert aus dem Zeitraum 2008 bis 2012 (Datenbankabfrage 04/2013)

temberg 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 nachzuweisen, jedoch mit deutlich rückläufiger Tendenz. Ausführliche Auswertungen zur zeitlichen Entwicklung von Desethylatrazin und Atrazin sind im Bericht „Ergebnisse der Beprobung 2010“ [LUBW 2011] zu finden.

Bromacil und Hexazinon wurden in der Vergangenheit als Totalherbizide insbesondere auf Nichtkulturland eingesetzt. Beide Wirkstoffe sind seit Anfang der 1990er Jahre 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 niedrigeren 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 von Bentazon auf besonders durchlässigen Böden verboten.

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. Dies belegt eindrucksvoll, dass das Wirkstoffverbot nach wie vor die wirksamste Maßnahme zur Sanierung überhöhter PSM-Belastungen im Grundwasser darstellt. Dennoch stellen diese Stoffe 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.

#### **2.5.10 Bewertung der Gesamtsituation der „nichtrelevanten“ Metaboliten**

Seit 2006 werden Untersuchungen auf nichtrelevante Metabolite (nrM) im Grundwasser durchgeführt [LUBW 2007 bis 2012]. Unter nrM versteht man die Abbauprodukte von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen, die keine pestizide Wir-

kung und kein human- und ökotoxikologisches Potenzial mehr haben. 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. Inzwischen gibt es eine Übereinkunft zwischen dem Bund und den Ländern, dass nach Pflanzenschutzrecht als nichtrelevant eingestufte Metaboliten auch trinkwasserschutzrechtlich als nichtrelevant einzustufen sind und umgekehrt.

Bisher gab das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) insgesamt über 50 Metaboliten bekannt, die in Lysimeterstudien 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. Das Umweltbundesamt hat ferner zusammen mit dem Bundesinstitut für Risikobewertung zahlreiche Metaboliten hinsichtlich ihrer Toxizität bewertet und für Trinkwasser sogenannte GOW (Gesundheitliche Orientierungswerte) abgeleitet. Diese GOW werden in den nachfolgenden Auswertungen hilfsweise als Vergleichsmaßstab für das Grundwasser herangezogen.

Aus den Jahren 2008 bis 2012 liegen Messwerte aus dem LUBW-Messnetz und dem Kooperationsmessnetz Wasserversorgung von insgesamt 52 Metaboliten vor. Die Zahl der untersuchten Messstellen liegt zwischen 30 bei AMPA und 3.882 bei 2,6-Dichlorbenzamid. Für die Beschreibung der Gesamtsituation werden jeweils die neuesten Messwerte aus dem Zeitraum 2008 bis 2012 herangezogen. In Tabelle 2.5-9 sind alle nrM mit Befunden über der Bestimmungsgrenze aufgelistet und absteigend nach der Überschreitungquote des GOW sortiert.

Bei den untersuchten nichtrelevanten Metaboliten erhält man hinsichtlich der Abstufung der Belastung ein ähnliches Bild wie in den vergangenen Jahren (Tabelle 2.5-9). Die mit Abstand höchste Belastung stammt von den Metaboliten N,N-Dimethylsulfamid (DMS) mit 3,2 % und Desphenylchloridazon mit 1,8 % GOW-Überschreitungen. Es folgen der Metolachlor-Metabolit NOA 413173 und der Dimethachlor-Metabolit CGA 369873 mit 0,7 bzw. 0,2 % Überschreitungen des GOW. Bei Metolachlorsulfonsäure, Metazachlorsulfonsäure, Metolachlorsäure und 2,6-Dichlorbenzamid sind die GOW

Tabelle 2.5-9: Überschreitungen der Gesundheitlichen Orientierungswerte (GOW) an allen Messstellen von LUBW und KOOP 2008 – 2012, jeweils neuester Wert (Datenbankabfrage 04/2013), Bewertungsstand der GOW: 31.01.2012 unter [www.umweltdaten.de/wasser/themen/trinkwassertoikologie/tabelle\\_gow\\_nrm.pdf](http://www.umweltdaten.de/wasser/themen/trinkwassertoikologie/tabelle_gow_nrm.pdf)

Metabolit	GOW in µg/l	Anzahl Mst.	Anzahl Mst. > BG	% Mst. > BG	Anzahl Mst. > GOW	% Mst. > GOW	Maximalwert in µg/l
N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	1,0	2727	989	36,3	86	3,2	16,0
Desphenylchloridazon (Metabolit B)	3,0	2724	1204	44,2	48	1,8	12,0
Metabolit NOA 413173 von S-Metolachlor	1,0	834	67	8,0	6	0,7	2,26
Metabolit CGA 369873 von Dimethachlor	1,0	834	196	23,5	2	0,2	1,5
Metabolit CGA 380168/CGA 354743 von S-Metolachlor (Metolachlorsulfonsäure)	3,0	838	72	8,6	1	0,1	3,04
Metabolit BH 479-8 von Metazachlor (Metazachlorsulfonsäure)	3,0	840	108	12,9	1	0,1	3,56
Metabolit BH 479-4 von Metazachlor (Metazachlorsäure)	1,0	542	46	5,5	1	0,1	1,6
2,6-Dichlorbenzamid	3,0	3772	101	2,7	1	0,03	3,9
Methyl-desphenylchloridazon (Metabolit B1)	3,0	2696	653	24,2	0	0,0	2,6
Metabolit CGA 51202/CGA 351916 von S-Metolachlor (Metolachlorsäure)	3,0	837	47	5,6	0	0,0	0,49
Metabolit R 417888/Vis-01 von Chlorthalonil (Chlorthalonilsulfonsäure)	3,0	410	40	9,8	0	0,0	1,73
Metabolit CGA 354742 von Dimethachlor (Dimethachlorsulfonsäure)	3,0	838	28	3,3	0	0,0	0,47
Metabolit CGA 368208 von S-Metolachlor	1,0	406	22	5,4	0	0,0	0,27
Metabolit BH 479-12 von Metazachlor	1,0	410	14	3,4	0	0,0	0,15
Metabolit CGA 357704 von S-Metolachlor	1,0	406	11	2,7	0	0,0	0,12
Metabolit M27 von Dimethenamid-P und Dimethenamid	1,0	410	10	2,4	0	0,0	0,54
Metabolit CGA 50266 von Dimethachlor (Dimethachlorsäure)	3,0	410	5	1,2	0	0,0	0,05
Metabolit CGA 62826 / NOA 409045 von Metalaxyl	1,0	238	5	2,1	0	0,0	0,3
Metabolit NOA 413161 von Trifloxystrobin	1,0	238	5	2,1	0	0,0	0,14
Metabolit BH 479-9 von Metazachlor	3,0	238	4	1,7	0	0,0	0,07
Metabolit CGA 108906 von Metalaxyl	1,0	238	4	1,7	0	0,0	0,06
Metabolit M23 von Dimethenamid-P und Dimethenamid	1,0	238	2	0,8	0	0,0	0,04
Metabolit M2 von Flufenacet	1,0	238	2	0,8	0	0,0	0,04
Metabolit BH 518-2 von Quinmerac	1,0	238	1	0,4	0	0,0	0,07
Metabolit M30 / YRC 2894 von Thiacloprid	1,0	233	1	0,4	0	0,0	0,09

LUBW

nur an einzelnen Messstellen überschritten. Weitere 17 Metaboliten konnten zwar im Grundwasser nachgewiesen werden, in einigen Fällen sogar in Konzentrationen bis hin zu einigen Mikrogramm pro Liter, die GOW wurden jedoch nicht erreicht. Dennoch ist auch bei diesen Substanzen aus Vorsorgegründen eine weitere Verringerung der Konzentrationen im Grundwasser anzustreben.

Die Eintragsquelle für DMS ist seit spätestens Ende 2008 gestoppt, als die Zulassung von Tolyfluanid-haltigen Mit-

teln widerrufen wurde. In diesem Falle bleibt als Maßnahme nur, weiterhin die Konzentrationen im Grundwasser zu beobachten. Bei Chloridazon wurde als Maßnahme zur Verringerung der Einträge bereits im Frühjahr 2007 eine freiwillige Vereinbarung mit der Herstellern abgeschlossen, die im Rahmen der Beratung durch die Hersteller, die Verbände und die Verwaltung umgesetzt wird. Laut Broschüre der Landwirtschaftsverwaltung „Pflanzenproduktion 2012 – Sorten und Pflanzenschutz in Ackerbau und Grünland“ beispielsweise „gelten für die Anwendung von Chlorida-

Tabelle 2.5-10: Pflanzenschutzmittel-Sanierungsgebiete (Stand 01.01.2013), Deklaratorische Liste:  
<http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/216710/>

Landkreis	WSG-Nummer	WSG-Bezeichnung	Wirkstoff	Gemeinde	Fläche in ha
Ostalbkreis	136042	Egental- und Hornbergquellen	Bentazon	Schwäbisch Gmünd	133,3
Rastatt	216201	Stadt Gaggenau, WWK Bietigheim	Metalaxyl	Bietigheim	997,0

LUBW

zon-haltigen Mitteln aus Gründen des Grundwasserschutzes folgenden Einschränkungen: Pyramin WG, Terlin WG, Botoxon WTG und Rebell werden nicht mehr empfohlen. Innerhalb von Wasserschutzgebieten ist auf deren Einsatz völlig zu verzichten.“

Die Konzentrationen der Chloridazon-Metaboliten im Grundwasser werden daher auch weiterhin beobachtet. Die Landwirtschaftsverwaltung entnimmt ferner Bodenproben, um die Einhaltung dieser freiwilligen Vereinbarung zu überprüfen. Zu den Wirkstoffen Dimethachlor, Metazachlor und Metolachlor finden neben weiteren Messungen auch Fundaufklärungen und Gespräche mit den Herstellern mit dem Ziel statt, auf lokaler Ebene entsprechende Maßnahmen zur Verringerung der Eintragsmengen zu ergreifen. Es ist jedoch davon auszugehen, dass der Rückgang der Konzentrationen wegen der teilweise langen Fließzeiten im Untergrund erst in einigen Jahren feststellbar sein wird.

Die regionale Verteilung der GOW-Überschreitungen zeigt Abbildung 2.5-3. 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. Die GOW-Überschreitungen im Falle des Metolachlor-Metaboliten NOA 413173 sind in Maisanbaugebieten zu beobachten. Die Messstelle mit der GOW-Überschreitung des Dimethachlor-Metaboliten CGA 369873 liegt in einem Rapsanbaugebiet.

#### 2.5.11 PSM-Anwendung in Wasserschutzgebieten

In der Schutzgebiets- und Ausgleichsverordnung (SchALVO) vom 20.02.2001 sind neben Nitrat die Pflanzenschutz-

mittel 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 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 Analyseergebnisse neu eingestuft und in der sogenannten Deklaratorischen Liste der SchALVO veröffentlicht. Diese ist seit 2012 im Internet der LUBW abrufbar. Derzeit sind die mit Stand 01.01.2013 in Tabelle 2.5-10 zusammengestellten zwei Wasserschutzgebiete als PSM-Sanierungsgebiete ausgewiesen. In einem Fall ist Bentazon der Wirkstoff, der diese Einstufung verursachte, und in einem Fall Metalaxyl.

## 2.6 LHKW – Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe

### 2.6.1 Stoffeigenschaften, Verwendung, Eintragspfade

Die wichtigsten Vertreter der Leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe (LHKW) im Hinblick auf mögliche Grundwassergefährdungen sind die in Tabelle 2.6-1 zusammengestellten Substanzen. Diese Stoffe finden z. T. seit den 1920er Jahren Verwendung in Industrie, Gewerbe, Medizin und Haushalt.

Die Verbindungen cis-1,2-Dichlorethen und Vinylchlorid sind im Grundwasser meist nicht auf direkte Einträge zurückzuführen, sondern Produkte der Abbaureihe Tri/Per

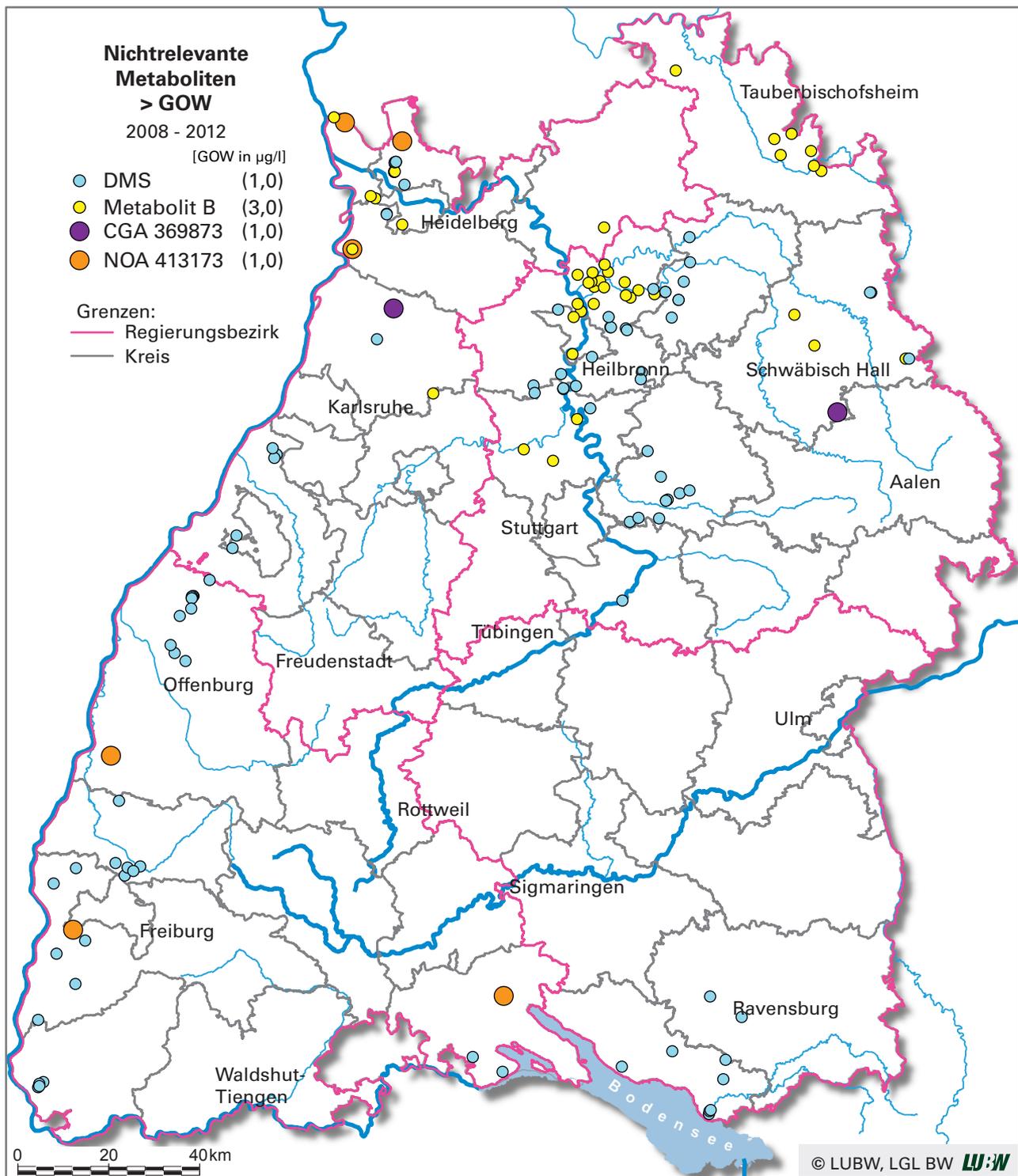


Abbildung 2.5-3: Konzentrationsverteilung der nichtrelevanten Metaboliten mit Überschreitungen des Gesundheitlichen Orientierungswertes (GOW, Datengrundlage: Landesmessstellen und Kooperationsmessstellen der Wasserversorgungsunternehmen; pro Messstelle jeweils der neueste Überschreitungswert aus dem Zeitraum 2008 bis 2012 (Datenbankabfrage 04/2013)

über cis-1,2-Dichlorethen bis zum Vinylchlorid. Dieser Abbauprozess läuft bei sauerstofffreien und methanogenen Redoxbedingungen im Grundwasser ab. Trichlormethan (Chloroform) gehört zu den Trihalogenmethanen. Dies sind Desinfektionsmittel, die über direkte Emissionen ins Grundwasser oder über Desinfektions-Maßnahmen in Grundwasserfassungsanlagen und Rohrleitungen ins Trink-

wasser gelangen können. Auch bei der Wasseraufbereitung durch Chlorung können Trihalogenmethane entstehen.

In den 1970er Jahren wurden die LHKW der breiteren Öffentlichkeit bekannt, als häufige Meldungen über entsprechende Grundwasserschadensfälle durch die Presse gingen. Hauptsächlich traten LHKW-Schadensfälle im Bereich von

Tabelle 2.6-1: Kurzinformationen zu LHKW

Substanz	Struktur	Siedepunkt in °C	Löslichkeit in Wasser bei 20 °C in g/l	Verwendung
<b>Trichlorethen („Tri“)</b>	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{H} \end{array}$	87	1	Metall- und Oberflächenreinigung
<b>Tetrachlorethen („Per“)</b>	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	121	0,4	Metallentfettung, Chemische Reinigung
<b>1,1,1-Trichlorethan</b>	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{Cl} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{H} \end{array}$	74	0,1	Metallentfettung, Lösemittel, Klebstoffe
<b>Dichlormethan</b>	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{H} \end{array}$	39,7	20	Kaltreiniger, Abbeizmittel, Extraktionsmittel
<b>cis-1,2-Dichlorethen</b>	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	60	3,5	Lösemittel für Wachse und Harze, Abbauprodukt von „Tri“ und „Per“
<b>Tetrachlormethan („Tetra“)</b>	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	76,5	0,8	Lösemittel für Fette, Öle, Harze
<b>Trichlormethan (Chloroform)</b>	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	61	8,2	Desinfektionsmittel, mögliches Nebenprodukt bei der Desinfektion mit Chlor
<b>Vinylchlorid (Chlorethen)</b>	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	-13,4	1,1	Synthese Polyvinylchlorid (PVC), Auskleidung Wasserfassung, Hochbehälter und Wasserleitungen, Abbauprodukt von „Tri“ und „Per“

LUBW

Metall verarbeitenden Betrieben und bei Chemischen Reinigungen auf. Verursacht wurden und werden diese Kontaminationen in rund 80 % der Fälle durch unsachgemäßen Umgang mit diesen Stoffen. Sicherlich spielte hierbei in der Vergangenheit auch die Unkenntnis über Eigenschaften und Wirkungen der LHKW eine maßgebliche Rolle. Weitere Belastungen entstehen durch Emissionen aus Alt- ablagerungen.

Die LHKW zählen zu den DNAPL (dense non aqueous phase liquid), d. h. zu Flüssigkeiten mit einer gegenüber Wasser höheren Dichte zwischen 1,2 und 1,7 g/cm<sup>3</sup>. Zusam-

men mit ihrer geringen Wasserlöslichkeit sorgt diese Eigenschaft dafür, dass die LHKW als eigenständige Phase tief in den Aquifer eindringen und sich im Extremfall über mehrere Grundwasserstockwerke ausbreiten können. Die Phasenkörper sind stark strukturiert und weisen dadurch eine extrem große Oberfläche auf, was dem anströmenden Grundwasser gute Voraussetzungen zur Lösung dieser Stoffe bietet. Da die biologische Abbaubarkeit stark von den Eigenschaften der Umgebung abhängig ist und da die meisten LHKW persistent sind, kommt es zur Ausbildung von Kontaminationsfahnen mit Längen von bis zu einigen Tausend Metern.

## 2.6.2 Grenz- und Warnwerte

In der Neufassung der Trinkwasserverordnung vom 28.11. 2011 ist ein Grenzwert für die „Summe LHKW“ von 0,01 mg/l festgelegt. Unter „Summe LHKW“ wird die Summe der beiden Einzelkonzentrationen an Trichlorethen und Tetrachlorethen verstanden. Für 1,2-Dichlorethan gilt aufgrund des krebserregenden Potenzials ein Grenzwert von 0,003 mg/l und für Vinylchlorid ein Grenzwert von 0,0005 mg/l.

In der Grundwasserverordnung vom 9.11.2010 wird für die „Summe aus Tri- und Tetrachlorethen“ ein Schwellenwert von 10 µg/l = 0,01 mg/l genannt. Die Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) hat mehrere Geringfügigkeitsschwellenwerte für LHKW-Einzelstoffe und LHKW-Summen abgeleitet:

- Summe aus Tri- und Tetrachlorethen: 10 µg/l = 0,01 mg/l
- Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe (LHKW) gesamt: Summe der halogenierten C<sub>1</sub>- und C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe, einschließlich Trihalogenmethane):  
20 µg/l = 0,02 mg/l
- 1,2-Dichlorethan: 2 µg/l = 0,002 mg/l
- Chlorethen (Vinylchlorid, VC): 0,5 µg/l = 0,0005 mg/l

## 2.6.3 Probennahme und Analytik

Aufgrund der hohen Flüchtigkeit der LHKW ist bereits die Probennahme mit entsprechender Sorgfalt durchzuführen. Besonders das Befüllen der Probenflaschen ist ein kritischer Schritt, bei dem nur durch eine entsprechende Befülltechnik das Ausgasen der LHKW minimiert werden kann. Bei Messstellen aus PVC-Rohren und bei Verwendung von Probennahmegeräten, die PVC oder Polypropylen enthalten, muss damit

gerechnet werden, dass diese Materialien LHKW adsorbieren und damit Minderbefunde verursachen. In diesen Fällen muss vor der Probennahme mindestens 30 min lang abgepumpt werden. Die Vorgehensweise ist im „Leitfaden für die Grundwasserprobennahme“ [LUBW 2013] beschrieben. Die Proben sind bis zur Analyse gekühlt und in Braunglasflaschen mit Schliffkolbenverschluss oder in Head-Space-Röhrchen zu transportieren und aufzubewahren. Es dürfen keine Kunststoffflaschen verwendet werden. Für die Analytik liegen verschiedene DIN-Normen vor. Die Auftrennung der einzelnen Stoffe erfolgt mit Hilfe der Gaschromatographie (GC), Identifizierung und Quantifizierung werden mit einem geeigneten Detektor vorgenommen. Wie bei jeder Bestimmung im Spurenbereich muss man auch bei der Analyse von LHKW mit Ergebnisunsicherheiten rechnen. Zur Abschätzung der Messunsicherheit werden Ringversuchsdaten der AQS-Baden-Württemberg herangezogen (Abbildung 2.6-1). Für Tri- und Tetrachlorethen, Trichlormethan und 1,2-Dichlorethan liegen Daten aus dem Trinkwasser-Ringversuch RV 02/2011 vor, für Dichlormethan und 1,1,1-Trichlorethan wurden in Ermangelung von Trinkwasser-Ringversuchsergebnissen die Kenndaten des 29. Länderübergreifenden Abwasserringversuchs 04/2012 verwendet. Beim Abwasserringversuch wurden wesentlich höhere Sollkonzentrationen vorgelegt, dadurch sind die Messunsicherheiten geringer als bei niedrigeren Konzentrationen. In Abbildung 2.6-1 sind die Vergleichsstandardabweichung und die sogenannte „erweiterte Messunsicherheit“ dargestellt. 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 %. Die Vergleichsstandardabweichungen für die LHKW bewegen sich im Bereich von 14 bis 18 %, die erweiterten Messunsicher-

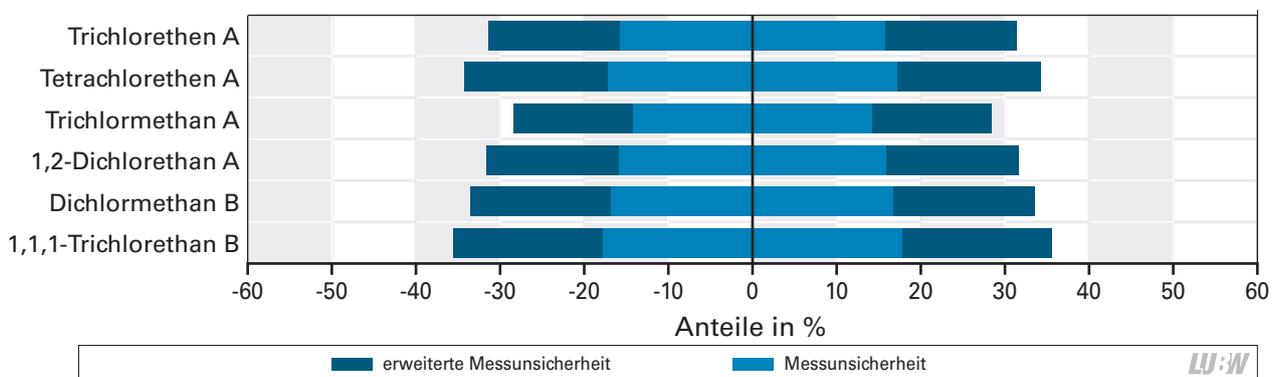


Abbildung 2.6-1: Ringversuchsdaten LHKW der AQS Baden-Württemberg: Relative Standardabweichung (hellblau) und „erweiterte Messunsicherheit“ (dunkelblau); A: Ringversuch 02/2011 - Trinkwasser; B: 29. Länderübergreifender Ringversuch Abwasser 04/2012 (Quelle: AQS-Baden-Württemberg: <http://www.iswa.uni-stuttgart.de/ch/aqs/>)

Tabelle 2.6-2: Gesamtzahl der auf LHKW untersuchten Messstellen im Grundwassermessnetz; Fettdruck: Substanzen, die vorwiegend im Auftrag der LUBW untersucht wurden; „Summe Tri + Per“ entspricht dem Schwellenwert Grundwasserverordnung bzw. der „Summe LHKW nach TrinkwV“ Datengrundlage: Grundwasserdatenbank, Abfrage 04/2013, Landesmessstellen und Kooperationsmessstellen der WVU

Substanz	1994	1995	1998	2001	2004	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Summe Tri + Per	<b>2.222</b>	<b>2.228</b>	<b>2.269</b>	<b>2.274</b>	<b>2.388</b>	<b>720</b>	<b>811</b>	<b>1.320</b>	<b>1.435</b>	<b>1.283</b>	<b>1.476</b>
Tetrachlorethen (Per)	<b>2.614</b>	<b>2.600</b>	<b>2.573</b>	<b>2.628</b>	<b>2.399</b>	<b>720</b>	<b>813</b>	<b>1.330</b>	<b>1.436</b>	<b>1.283</b>	<b>1.479</b>
Trichlorethen (Tri)	<b>2.613</b>	<b>2.601</b>	<b>2.572</b>	<b>2.627</b>	<b>2.417</b>	<b>724</b>	<b>817</b>	<b>1.330</b>	<b>1.448</b>	<b>1.292</b>	<b>1.487</b>
Trichlormethan (Chloroform)	<b>2.501</b>	<b>2.496</b>	<b>2.476</b>	<b>2.436</b>	<b>2.310</b>	<b>684</b>	<b>726</b>	<b>1.238</b>	<b>930</b>	<b>706</b>	<b>823</b>
1,1,1-Trichlorethan	<b>2.607</b>	<b>2.599</b>	<b>2.572</b>	<b>2.588</b>	<b>2.273</b>	<b>654</b>	<b>668</b>	<b>1.214</b>	<b>920</b>	<b>691</b>	<b>828</b>
Tetrachlormethan	<b>2.611</b>	<b>2.597</b>	<b>2.558</b>	<b>2.578</b>	<b>2.268</b>	<b>653</b>	<b>669</b>	<b>1.215</b>	<b>916</b>	<b>691</b>	<b>828</b>
Dichlormethan	<b>2.606</b>	<b>2.596</b>	<b>2.574</b>	<b>2.622</b>	<b>2.254</b>	<b>652</b>	<b>668</b>	<b>1.215</b>	<b>915</b>	<b>691</b>	<b>829</b>
cis-1,2-Dichlorethen	<b>2.363</b>	<b>2.347</b>	<b>2.347</b>	<b>2.298</b>	<b>2.275</b>	<b>651</b>	<b>662</b>	<b>1.216</b>	<b>915</b>	<b>691</b>	<b>829</b>
trans-1,2-Dichlorethen	411	195	170	208	<b>2.262</b>	<b>648</b>	<b>473</b>	<b>32</b>	<b>57</b>	<b>32</b>	<b>133</b>
1,2-Dichlorethan	51	61	46	134	<b>2.348</b>	<b>662</b>	<b>591</b>	<b>124</b>	<b>139</b>	<b>87</b>	<b>162</b>
Chlorethen (Vinylchlorid)	4	4		498	<b>1.706</b>	<b>29</b>	<b>25</b>	<b>379</b>	<b>831</b>	<b>99</b>	<b>24</b>

Farbig unterlegt sind zusammengehörige Untersuchungskampagnen

LUBW

heiten dementsprechend von 28 bis 36 %. Die Bestimmungsgrenzen der LHKW variieren je nach Substanz zwischen 0,0001 und 0,005 mg/l und sind bei den jeweiligen Auswertungen mit angegeben. Die Daten einiger weniger Messstellen konnten wegen zu hoher Bestimmungsgrenzen nicht berücksichtigt werden.

#### 2.6.4 Bisherige Untersuchungen auf LHKW

Tabelle 2.6-2 gibt einen Überblick über die bisher durchgeführten LHKW-Untersuchungen im Grundwassermessnetz Baden-Württemberg. Ab Anfang der 1990er Jahre wurde das Messnetz schrittweise aufgebaut. 1994 und 1995 wurde das gesamte Messnetz beprobt. Weitere Gesamtbeprobungen im Landesauftrag fanden aus Kostengründen im Dreijahresabstand 1998, 2001 und 2004 statt. Danach folgte aus organisatorischen Gründen eine Gesamtbeprobung verteilt über den Dreijahreszeitraum 2007 bis 2009. Diese wurde im Zeitraum 2010 bis 2012 wiederholt. Die Übersicht zeigt, dass in Baden-Württemberg für die Beurteilung der LHKW-Belastung eine große und statistisch verlässliche Datenbasis zur Verfügung steht, die auch Aussagen zu Trendentwicklungen dieser LHKW ermöglicht.

#### 2.6.5 Ergebnisse der Untersuchungen 2010 –2012

Die LHKW-Messungen der neuesten Beprobungskampagne in dem gesamten von der LUBW betriebenen Messnetz erstreckten sich über den Zeitraum 2010-2012. Von

einigen Messstellen lagen mehrere Messwerte aus diesem Zeitraum vor, in diesen Fällen wurden nur die neuesten Messungen für die Auswertungen herangezogen. Die meisten Substanzen wurden an rund 2000 Messstellen untersucht. Die Übersicht über die Messergebnisse zeigt Abbildung 2.6-2. Die regionale Verteilung der Messwerte ist in Abbildung 2.6-3 dargestellt.

Auf die Summe aus Tri- und Tetrachlorethen (Tri + Per) wurde in diesem Dreijahreszeitraum an insgesamt 1983 Messstellen untersucht. An 31,2 % Messstellen liegen positive Befunde über der Bestimmungsgrenze von 0,0001 mg/l vor. Davon liegt die Hälfte der Messwerte im unteren Konzentrationsbereich zwischen 0,0001 und 0,001 mg/l. Der Warnwert des Grundwasserüberwachungsprogramms von 0,008 mg/l wird an 5,4 %, der Schwellenwert der Grundwasserverordnung bzw. der Grenzwert der Trinkwasserverordnung von 0,01 mg/l an 4,5 % der Messstellen überschritten. Der Maximalwert beträgt 16,59 mg/l. Die höchsten Belastungen sind an den Messstellen im Einflussbereich von Siedlung und Industrie zu finden. So liegen beispielsweise im Emittentennetz Industrie an 60,8 % der Messstellen die Befunde über 0,0001 mg/l für die Summe Tri + Per, der Grenzwert von 0,01 mg/l wird an 11,4 % der Messstellen überschritten. Im anthropogen wenig beeinflussten Basismessnetz hingegen sind keine LHKW nachweisbar. Im Teilmessnetz Rohwasser wird der Grenzwert an zwei Messstellen überschritten, 73 %

der Positivbefunde liegen dort im unteren Konzentrationsbereich zwischen 0,0001 und 0,001 mg/l.

Die am häufigsten gefundenen Einzelstoffe sind Tetrachlorethen (Per) und Trichlorethen (Tri) mit jeweils zwei-stelligen Nachweisquoten von 27,8 bzw. 17,3 % bei einer Bestimmungsgrenze von 0,0001 mg/l. Mehr als die Hälfte der Tetrachlorethen-Befunde und mehr als Dreiviertel der Trichlorethen-Befunde liegen im unteren Konzentrationsbereich von 0,0001 bis 0,001 mg/l, sie stellen also mehr oder weniger eine „diffuse“ Hintergrundbelastung dar. Im höheren Konzentrationsbereich, z. B. über dem Warnwert, ist die Belastung mit Tetrachlorethen fast fünfmal höher als mit Trichlorethen. Die Maximalwerte sind 15,36 bzw. 1,3 mg/l.

Die positiven Befunde, vor allem die höheren Konzentrationen, lassen sich meist eindeutig ihren Verursachern zuordnen. Dabei handelt es sich fast immer um Schadensfälle aufgrund von Leckagen und unsachgemäßem Umgang mit LHKW oder um Altlasten (Tabelle 2.6-3). Als Eintragsquelle kommen in Frage: Produktionsstätten, in denen LHKW verwendet wurden oder werden, Abfüllanlagen, Lagertanks oder Altablagerungen. Neben Fällen mit hohen Tri + Per - Konzentrationen

sind in Tabelle 2.6-3 auch einige Fälle mit hohen Vinylchlorid-Konzentrationen aufgelistet. Im Emittentenmessnetz Industrie liegen im Falle von Tetrachlorethen an 57,9 % der Messstellen Positivbefunde über 0,0001 mg/l vor, der Warnwert von 0,005 mg/l wird an 15,8 % der Messstellen überschritten. Die entsprechenden Überschreitungsquoten des Trichlorethens liegen mit 39,5 % bzw. 4,5 % deutlich niedriger.

Deutlich geringer als im Falle von Tri- und Tetrachlorethen ist die Belastung mit Trichlormethan (Chloroform) und 1,1,1-Trichlorethan, beide bei einer Bestimmungsgrenze von 0,0001 mg/l. Trichlormethan (Chloroform) wird an 145 von 2000 beprobten Messstellen (7,2 %) nachgewiesen. Der Warnwert des Grundwasserüberwachungsprogramms von 0,002 mg/l wird an 8 Messstellen (0,4 %) überschritten. Der Maximalwert beträgt 0,016 mg/l.

Positive Befunde für 1,1,1-Trichlorethan gibt es an 87 von 2004 Messstellen (4,3 %). Dabei liegen an 86 % der Messstellen die Konzentrationen im unteren Bereich von 0,0001 und 0,001 mg/l. Der Warnwert von 0,005 mg/l wird an 0,2 % der Messstellen überschritten, der Höchstwert beträgt 0,056 mg/l.

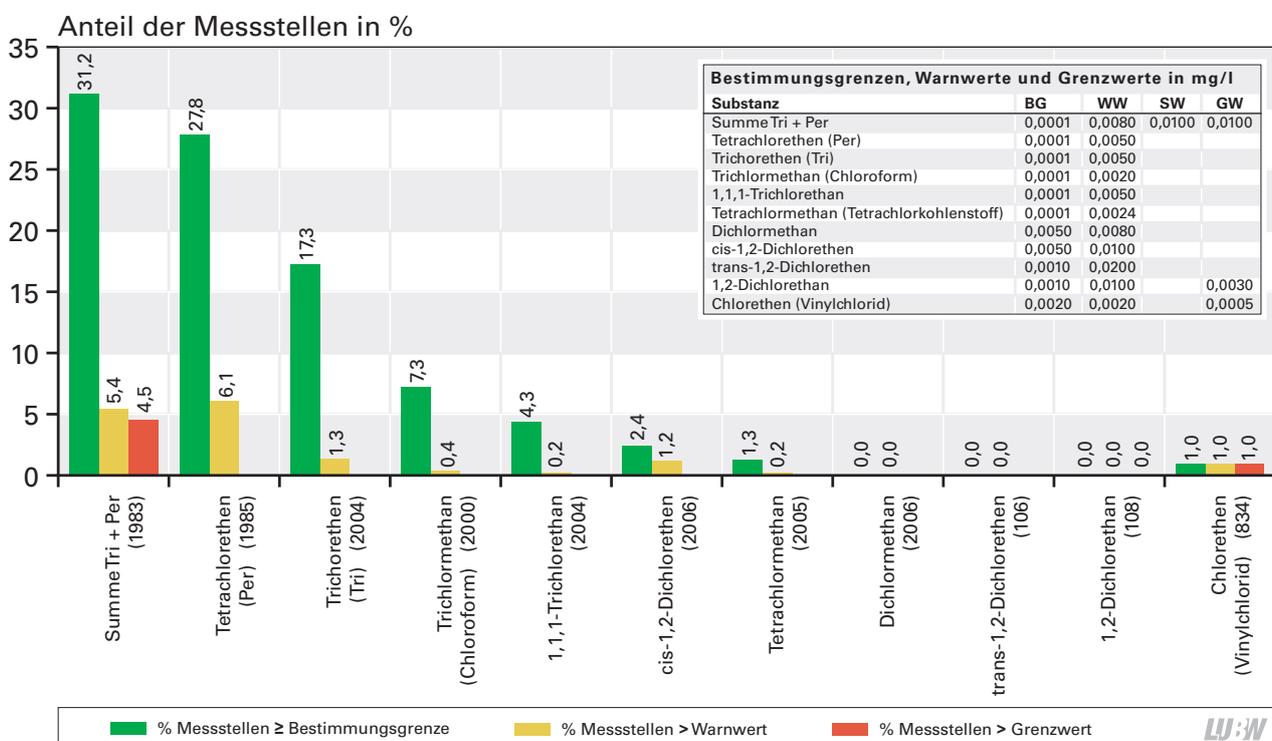


Abbildung 2.6-2: Überschreitungshäufigkeiten bei den LHKW-Untersuchungen 2010 – 2012, jeweils neuester Messwert, in Klammern jeweils die Zahl der untersuchten Messstellen; „Summe Tri + Per“ der Grundwasserverordnung entspricht der „Summe LHKW nach TrinkwV“

BG = Bestimmungsgrenze, WW = Warnwert des Grundwasserüberwachungsprogramms, SW = Schwellenwert der Grundwasserverordnung, GW = Grenzwert der Trinkwasserverordnung

Tabelle 2.6-3: Messstellen mit hoher LHKW-Belastung

Grundwasser- nummer	Lage der Messstelle	Summe Tri + Per mg/l	Trichlorethen (Tri) mg/l	Tetrachlor- ethen (Per) mg/l	cis-1,2- Dichlorethen mg/l	Chlor- ethen (VC) mg/l
0184/515-0	Schadensfall, Altlasten im EZG (u.a. Tankstellen, Textilindustrie, Reinigung)	16,5900	0,9900	15,6000	2,100	-
0032/461-3	Sonderabfalldeponie außer Betrieb	7,4000	1,3000	6,1000	0,930	-
0076/861-9	Metallindustrie (mit Galvanik), Schadensfall, Altlast	6,1298	0,1725	5,9570	< 0,001	-
0010/361-5	Parkhaus	2,2078	0,0078	2,200	< 0,005	-
0034/861-2	Metallindustrie (mit Galvanik)	2,0293	0,0293	2,0000	0,015	-
0003/265-1	Metallindustrie (mit Galvanik)	0,8160	0,8090	0,0070	0,160	-
0008/362-5	Schadensfall, Textilindustrie	0,6980	0,0780	0,6200	0,032	-
0012/361-6	Straßenrand Wohngebiet, Bahnanlage	0,4722	0,0022	0,4700	< 0,001	-
0003/318-6	Metallindustrie (mit Galvanik)	0,3770	0,0060	0,3710	0,005	-
0027/365-0	Schadensfall, Deponie, Altlast	0,3653	0,0003	0,3650	< 0,005	-
0116/511-6	Schadensfall, Deponie außer Betrieb, Industrie, Bahnanlage	0,3640	0,0540	0,3100	0,036	-
0991/511-8	Industriegebiet	0,2440	0,0540	0,1900	0,049	-
0048/412-7	Industriegebiet	0,2106	0,0006	0,2100	< 0,001	-
0058/461-9	Schadensfall, Elektroindustrie	0,2000	0,1300	0,0700	0,034	-
0043/861-3	Deponie, Altlast, chemische Industrie	0,1951	0,1950	0,0001	1,140	0,2150
0096/512-2	Schadensfall, Kfz-Industrie, Tankstelle	0,1940	0,0040	0,1900	0,008	-
0767/211-3	Schadensfall, Metallindustrie (mit Galvanik)	0,1704	0,0004	0,1700	< 0,005	-
0025/763-2	Siedlungsgebiet	0,1700	0,0990	0,0710	0,180	-
0008/360-0	metallverarbeitende Industrie	0,1310	0,0030	0,1280	< 0,005	-
0123/511-6	Lackfabrik	0,1060	0,0340	0,0720	0,110	-
0228/066-0	metallverarbeitende Industrie	0,0001	0,0001	< 0,0001	0,030	0,2122
0078/308-4	Schadensfall, Elektroindustrie, Deponie	0,0005	< 0,0001	0,0005	0,020	0,0800
0374/066-7	Chemieindustrie, Altlast	0,0005	0,0005	< 0,0001	0,050	0,0390
0129/306-1	Spielwarenindustrie	0,0003	< 0,0001	0,0003	0,040	0,0160
0316/066-0	metallverarbeitende Industrie, Altlast	0,0087	0,0067	0,0020	0,026	0,0150
0983/259-5	Wohngebiet, Abwasseranlage, Güterbahnhof	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	0,002	0,0103

LUBW

Cis-1,2-Dichlorethen ist ein Zwischenprodukt in der Abbaukette Tetrachlorethen → Trichlorethen → cis-1,2-Dichlorethen → Chlorethen (Vinylchlorid). Über der Bestimmungsgrenze von 0,005 mg/l liegen die Grundwässer an 49 von 2006 Messstellen (2,4 %), über dem Warnwert von 0,01 mg/l an 24 Messstellen (1,2 %). Der Maximalwert beträgt 2,1 mg/l an der Messstelle, die auch die höchsten Tri- und Tetrachlorethen-Konzentrationen aufweist. In den meisten Fällen korrelieren die positiven Nachweise von cis-1,2-Dichlorethen mit positiven Befunden der Ausgangsprodukte Tri- und

Tetrachlorethen. Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff) wird an 26 von 2.005 Messstellen (1,3 %) in Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze von 0,0001 mg/l gefunden. Die höchste Konzentration beträgt 0,023 mg/l.

Trans-1,2-Dichlorethen und 1,2-Dichlorethan mit einer Bestimmungsgrenze von jeweils 0,001 mg/l wurde nur bei einem Teil der Messstellen untersucht und in keiner einzigen der untersuchten Messstellen gefunden.

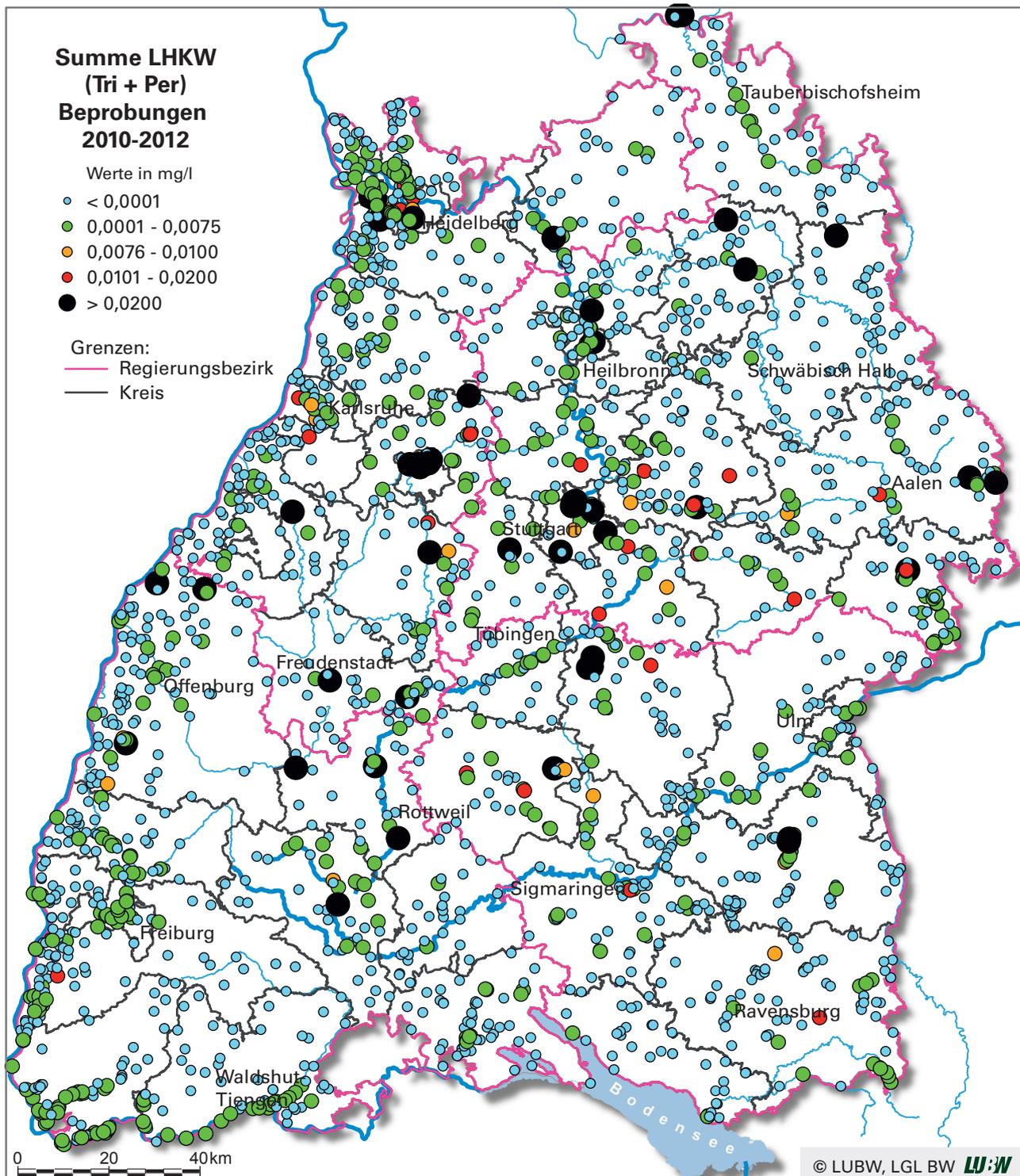


Abbildung 2.6-3: Konzentrationsverteilung der „Summe aus Tri- und Tetrachlorethen“ nach Grundwasserverordnung; Untersuchungen 2010 – 2012

Chlorethen (Vinylchlorid – VC) wurde an 834 ausgewählten Messstellen untersucht, beispielsweise an Messstellen mit hoher LHKW-Vorbelastung insbesondere mit Tri, Per und VC. Die Bestimmungsgrenze von 0,002 mg/l ist an acht Messstellen überschritten (1,0 %). Da der Grenzwert der TrinkwV 2001 mit 0,0005 mg/l unterhalb der Bestimmungsgrenze liegt, stellen alle Positivbefunde gleichzeitig

auch Grenzwertüberschreitungen dar. Das Maximum beträgt 0,215 mg/l. Alle Messstellen mit Vinylchlorid-Positivbefunden liegen im Bereich von großstädtischen Siedlungen oder Industrie und waren bereits früher auffällig. All diese Messstellen werden immer von positiven cis-1,2-Dichlorethen-Befunden und teilweise auch von positiven Tri- und Tetrachlorethen-Befunden begleitet. Die dortigen

niedrigen Sauerstoffkonzentrationen unter 1,0 mg/l sprechen dafür, dass das Vinylchlorid aus dem Abbau von Tetra- und Trichlorethen stammt (siehe unter cis-1,2-Dichlorethen) und nicht aus Direkteinträgen.

Die Schwerpunkte der LHKW-Belastung liegen in städtischen Ballungsräumen wie Stuttgart, Pforzheim, Raum Mannheim/Heidelberg sowie in Städten, in denen die Metall verarbeitende Industrie eine lange Tradition hat. Dies sind beispielsweise Reutlingen, Villingen-Schwenningen, Heidenheim, Schwäbisch Gmünd und Lahr. Dort liegen auch zahlreiche LHKW-Altlasten (Abbildung 2.6-3).

### 2.6.6 Tendenzen

Der zeitliche Verlauf der LHKW-Belastungen wird anhand des Parameters „Summe aus Tri- und Tetrachlorethen“ der Grundwasserverordnung in Abbildung 2.6-4 dargestellt. Ferner wurden diese beiden Stoffe einzeln ausgewertet. Verwendet wurden konsistente Datensätze der in Tabelle 2.6-1 genannten Beprobungskampagnen. Die Daten der Jahre 1994, 1995, 1998, 2001 und 2004 stammen immer aus den Herbstbeprobungen. Die neueren Daten umfassen jeweils die beschriebenen Dreijahreszeiträume 2007-2009 und 2010-2012. Bei Vorliegen mehrerer Messwerte in den Dreijahreszeiträumen wurde immer der neueste Messwert für die Auswertung herangezogen. Betrachtet werden die Messstellen des gesamten LUBW-Messnetzes (ALLE) und der Messstellen im Einflussbereich der Industrie (EI).

Beim Parameter Summe Tri + Per nimmt der Anteil der Positivbefunde bei ALLE zwischen 1994 und 2004 zunächst von 36 % auf 31,0 % ab, steigt aber dann wieder im Zeitraum 2007-2009 um zwei Prozentpunkte an, danach fällt er wieder. Bei den EI tritt dieser Verlauf noch deutlicher in Erscheinung. Bezüglich der Überschreitungsquote des Grenzwerts/Schwellenwerts von 0,01 mg/l ist bei ALLE seit 1994 ein kontinuierlicher Rückgang von 6,6 auf 4,5 % zu beobachten. Bei den EI ist diese Abnahme noch deutlicher: von 18,4 auf 12,3 %. Bei Betrachtung der Einzelsubstanzen über 0,0001 mg/l ist bei Trichlorethen eine Abnahme um 9,5 (ALLE) bzw. bei den EI sogar um 22,6 Prozentpunkte im betrachteten Zeitraum festzustellen, während sich im Falle von Tetrachlorethen keine eindeutige Abnahme erkennen lässt. Im höheren Konzentrationsbereich, d. h. bei der Überschreitungsquote des Warnwerts

von 0,005 mg/l, sind bei Trichlorethen wesentlich größere Abnahmen festzustellen als bei Tetrachlorethen. So geht bei Trichlorethen sowohl bei ALLE als auch bei den EI die Belastung auf rund ein Drittel zurück, bei Tetrachlorethen hingegen nur um rund ein Achtel. Dies ist wahrscheinlich auf die höhere Flüchtigkeit des Trichlorethens zurückzuführen.

### 2.6.7 Bewertung

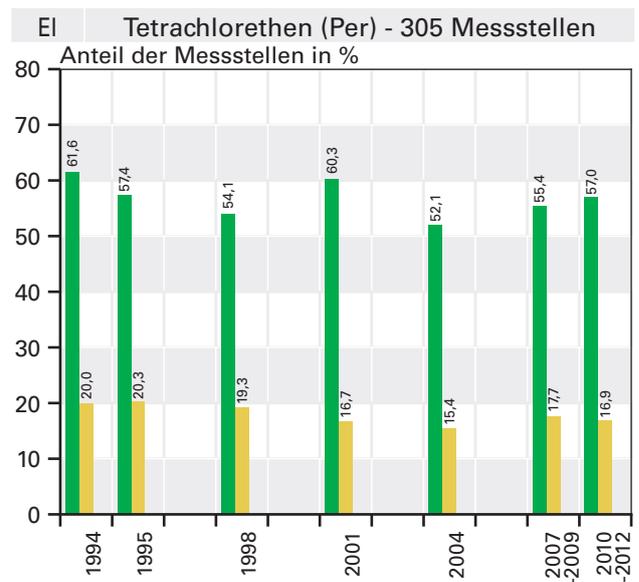
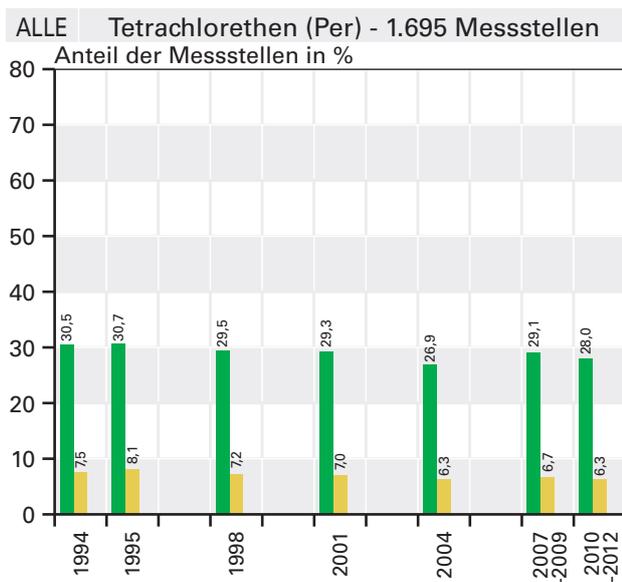
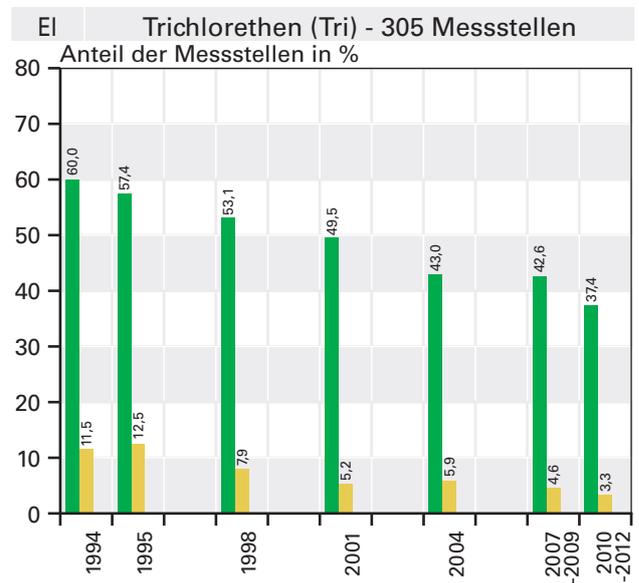
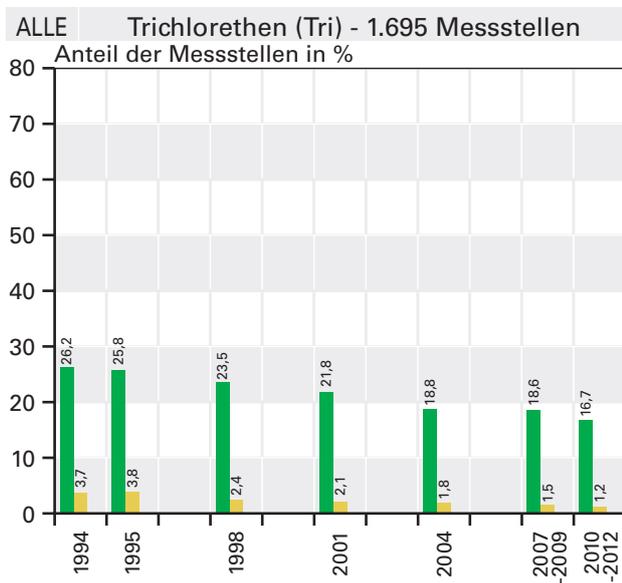
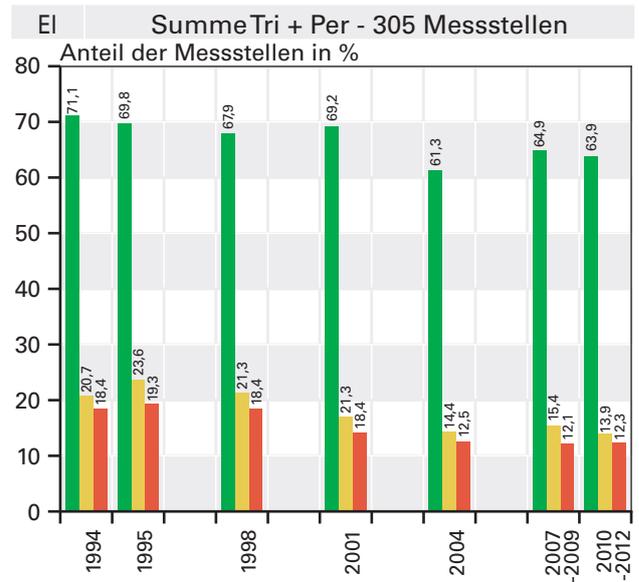
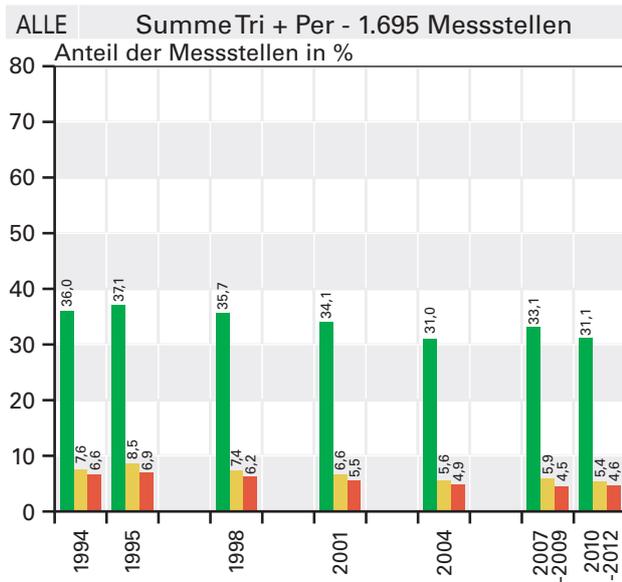
Die Konzentrationen an den höher mit LHKW belasteten Messstellen sind landesweit in den letzten 18 Jahren zurückgegangen. Dabei fällt die Abnahme bei Trichlorethen höher aus als bei Tetrachlorethen, das die Hauptbelastung mit LHKW ausmacht. Rund 52 % der Tetrachlorethen- und 81 % der Trichlorethen-Befunde liegen allerdings im unteren Konzentrationsbereich von 0,0001 bis 0,001 mg/l, sie stellen also mehr oder weniger die ubiquitäre Hintergrundbelastung dar, die über die Jahre allerdings nur wenig abgenommen hat. Bei den hohen Belastungen handelt es sich überwiegend um Grundwasserschadensfälle aus der Vergangenheit, denen ein Verursacher in den meisten Fällen zugeordnet werden kann.

## 2.7 BTEX-Aromaten

### 2.7.1 Stoffeigenschaften, Verwendung, Eintragspfade

Mit BTEX-Aromaten bezeichnet man die leichtflüchtigen, monoaromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, Ethylbenzol sowie o-, m- und p-Xylol (Tabelle 2.7-1). BTEX-Aromaten werden hauptsächlich als Rohstoffe in der Petrochemie sowie in der Industrie als Löse-, Entfettungs- und Verdünnungsmittel eingesetzt.

BTEX sind relativ gut wasserlöslich und besitzen einen verhältnismäßig hohen Dampfdruck, was zu einer hohen Mobilität im Untergrund führt. Kontaminationen durch die Schadstoffgruppe BTEX stehen an zweiter Stelle der zu sanierenden Schadensfälle im Grundwasser (Altlastenstatistik 2011 der LUBW). Ursachen sind hauptsächlich punktuelle Einträge bei Austritt von Mineralölverbindungen infolge Leckagen und Unfällen sowie aus Altstandorten wie beispielsweise Gaswerken. Diffuse Einträge sind bzw. waren vor allem Emissionen aus der Kraftstoffverbrennung, Lösemittelverwendung sowie Verdampfung bei Herstellung, Transport und Umfüllen von Kraftstoffen. Die

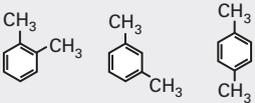


■ % Messstellen ≥ Bestimmungsgrenze    
 ■ % Messstellen > Warnwert    
 ■ % Messstellen > Grenzwert



Abbildung 2.6-4: Zeitlicher Verlauf der LHKW-Belastung anhand der „Summe Tri- und Tetrachlorethen“, Trichlorethen und Tetrachlorethen: Prozentuale Überschreitungshäufigkeiten von Bestimmungsgrenze = 0,0001 mg/l, Warnwert = 0,008 bzw. 0,005 mg/l und im Falle der „Summe Tri- und Tetrachlorethen“ Grenzwert = 0,01 mg/l.

Tabelle 2.7-1: Kurzinformationen zu BTEX

Substanz	Struktur	Siedepunkt in °C	Löslichkeit in Wasser bei 20 °C in g/l	Wassergefährdungsklasse	Verwendung
<b>Benzol</b>		78,3	1,77	3 (stark wasser-gefährdend)	Kraftstoffzusatz, Extraktions-, Lösungs- und Reinigungsmittel, Ausgangsprodukt für Harze, Kunststoffe, Farbstoffe, PSM, synthetischen Kautschuk
<b>Toluol</b>		109	0,62	2 (wasser-gefährdend)	Grundchemikalie für chemische Synthese, Löse- und Verdünnungsmittel für Lacke und Harze, Kraftstoffzusatz
<b>Ethylbenzol</b>		135	0,2	1 (schwach wasser-gefährdend)	Synthese von Styrol, Kraftstoffzusatz, Lösemittel
<b>Xylol (o-,m-,p-)</b>		138 - 144	je 0,2	2 (wasser-gefährdend)	Löse- und Verdünnungsmittel für Lacke und Harze, Kunst- und Klebstoffe, Kraftstoffzusatz

LUBW

BTEX lösen sich aus der Mineralölphase und bilden Kontaminationsfahnen im Grundwasser. Benzol ist, gefolgt von Toluol, am besten wasserlöslich und somit am mobilsten. Die Mobilität von Ethylbenzol und der Xylole ist hingegen geringer. Die Kontaminationsfahnen von BTEX können je nach Beschaffenheit des Untergrundes eine Länge von mehreren hundert Metern erreichen. Die mikrobielle Abbaubarkeit hängt stark von den Randbedingungen ab. Unter günstigen Verhältnissen erfolgt der Abbau in der Regel gut und schnell. Günstig bedeutet entweder unter aeroben Bedingungen oder unter anaeroben Bedingungen in Gegenwart von Sauerstofflieferanten wie Nitrat oder Sulfat. Unter aeroben Bedingungen nimmt die Abbaubarkeit in der Reihenfolge Toluol – Ethylbenzol – Benzol / Xylole ab.

BTEX sind gesundheitsschädlich. Für die kanzerogene und stark toxische Wirkung des Benzols ist der sich bildende Metabolit verantwortlich. Toluol wirkt neurotoxisch und kann zu Leber- und Nierenschädigungen führen. In den Untergrund eingetragene BTEX bergen somit großes Gefährdungspotenzial für Mensch und Umwelt. Das Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG) legt einen Prüfwert für die Summe der BTEX von 20 µg/l und für Benzol als Einzelsubstanz von 1 µg/l fest. Diese beiden Werte wurden auch von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) als Geringfügigkeitsschwellenwerte abgeleitet. Die Trinkwasserverordnung nennt nur für Benzol einen Grenzwert und zwar in Höhe von 1 µg/l. Benzol ist

heute in nur geringen Mengen produktionsbedingt im Otto-Kraftstoff enthalten. Aufgrund der gesundheitsschädlichen Wirkung des Benzols ist der Gehalt in Benzin auf maximal 1 % begrenzt. Bei stichprobenartigen Untersuchungen von Kraftstoffen in den Jahren 2010 bis 2012 in Baden-Württemberg durch die LUBW lagen die Benzolgehalte aller Proben darunter.

### 2.7.2 Probennahme und Analytik

BTEX treten im Grundwasser im Konzentrationsbereich von µg/l auf. Aufgrund ihrer Stoffeigenschaften sind bei der Probennahme die gleichen Maßstäbe anzulegen wie bei der Probennahme von LHKW. Sie werden auch analytisch zusammen mit den LHKW bestimmt, d. h. das Gemisch wird mit einem Helium-Strom aus der Probe gasförmig ausgetrieben (Headspace-Technik), direkt in den Gaschromatographen eingespritzt und mit einem Massenspektrometer identifiziert und quantifiziert. Für die Bewertung der Befunde sind Informationen zur Verlässlichkeit der Analysergebnisse nötig. Dazu zieht man in der Regel die relativen Vergleichsstandardabweichungen bzw. die „erweiterte Messunsicherheit“ aus Ringversuchen heran. Unter der „erweiterten Messunsicherheit“ versteht man die etwa doppelte Vergleichsstandardabweichung. Ringversuche für BTEX-Aromaten wurden bisher nur für die Matrix Abwasser durchgeführt, Trinkwasser-Ringversuchsergebnisse gibt es nur für Benzol. Die neuesten Ringversuchskenndaten entstammen daher dem länderübergreifenden Ringversuch

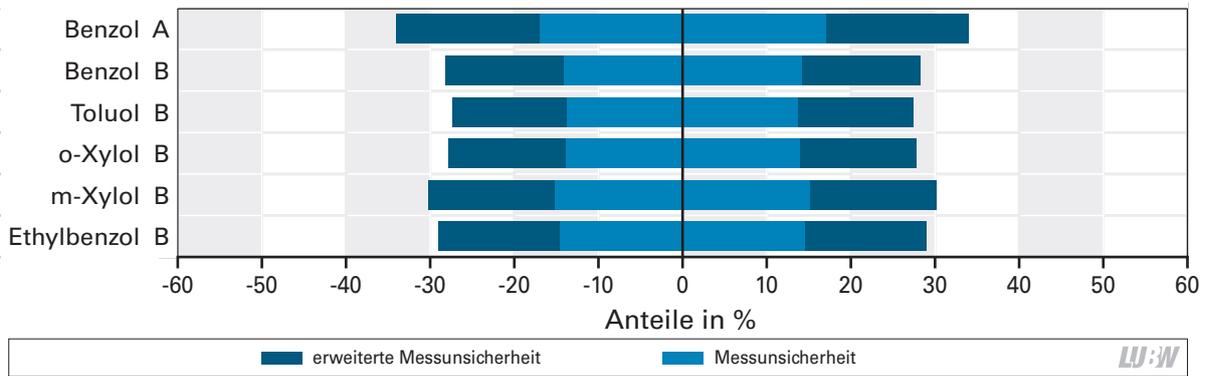


Abb. 2.7-1: Ringversuchskenndaten BTEX der AQS Baden-Württemberg: Relative Vergleichs-Standardabweichung (hellblau) und „erweiterte Messunsicherheit“ (dunkelblau), A: Ringversuch 2/2011 - Trinkwasser, B: 29. Länderübergreifender Ringversuch Abwasser 4/2012, (Quelle: AQS-Baden-Württemberg: <http://www.iswa.uni-stuttgart.de/ch/aqs/>)

4/2012 „LHKW/BTEX in Abwasser“, d. h. mit BTEX-Vorgabekonzentrationen im Bereich von 20 bis 900 µg/l (Abbildung 2.7-1). Dort liegen die erweiterten Messunsicherheiten zwischen 27 und 30 %. Zum Vergleich sind in Abbildung 2.7-1 Vergleichsstandardabweichung und erweiterte Messunsicherheit aus dem Trinkwasser-Ringversuch 2/2011 mit deutlich niedrigeren Benzol-Vorgabekonzentrationen im Bereich von 1 bis 8 µg/l dargestellt („Benzol A“). Diese sind aufgrund der niedrigeren Konzentrationen höher. So liegt die erweiterte Messunsicherheit beim Benzol bei trinkwassertypischen Konzentrationen bei ± 34 %. Für Toluol, Ethylbenzol und die Xylole stehen zwar keine Ringversuchsdaten in diesem Konzentrationsbereich zur Verfügung, die Kennzahlen dürften aber in der gleichen Größenordnung liegen. Im Vergleich zu den vorangegangenen Ringversuchen 3/2008 und 6/2009 zeigen die neueren Ringversuchskenndaten bessere Ergebnisse.

### 2.7.3 Bisherige Untersuchungen auf BTEX

BTEX-Aromaten wurden 1994 erstmals im Grundwassermessnetz in größerem Umfang an insgesamt 976 Messstellen untersucht (Tabelle 2.7-2). Damals waren in sechs Ein-

zelfällen (= 0,6 %) positive Befunde festzustellen (aus Bericht „Ergebnisse der Beprobung 1994“). Im Jahr 1998 hat sich diese niedrige Belastungsquote bestätigt, als 2.153 Messstellen auf BTEX untersucht wurden und dabei an 13 Messstellen (= 0,6 %) Positivbefunde auftraten. Fünf dieser Messstellen waren bereits 1994 auffällig (aus Bericht „Ergebnisse der Beprobung 1998“). Insbesondere bei den positiven Befunden mit höheren BTEX-Konzentrationen handelte es sich um bekannte Schadensfälle.

Die nächste Untersuchung im gesamten von der LUBW betriebenen Messnetz erfolgte 2007 – 2009 über einen Zeitraum von drei Jahren. Von einigen Messstellen lagen mehrere Messwerte aus diesem Zeitraum vor. In diesen Fällen wurden nur die neuesten Messungen für die Auswertungen herangezogen. Die Bestimmungsgrenzen variierten zwischen 0,1 bis 1,0 µg/l. Für die Auswertungen wurden die von der LUBW geforderten Mindestbestimmungsgrenzen (MBG) von 0,5 µg/l für Benzol und 1,0 µg/l für die anderen Substanzen zugrunde gelegt. Die positiven Befunde unterhalb der MBG, d. h. in sehr niedrigen Konzentrationen, wurden immer der untersten Konzentrationsklasse zuge-

Tabelle 2.7-2: Gesamtzahl der auf BTEX untersuchten Messstellen im Grundwassermessnetz 1994-2012; Die Untersuchungen erfolgten überwiegend im Auftrag der LUBW (Abfrage der Grundwasserdatenbank April 2013), zusammengehörige Untersuchungskampagnen sind farbig unterlegt

Substanz	1994	1998	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Benzol	922	2196	626	721	1198	1090	699	759
Toluol	930	2196	460	576	1069	984	573	636
Ethylbenzol	922	2196	586	599	1100	1043	662	746
o-Xylol	915	366	586	598	1098	1042	653	740
m-p-Xylol	914	366	578	593	1084	1002	599	663

Farbig unterlegt sind zusammengehörige Untersuchungskampagnen

ordnet. Insgesamt traten neun Überschreitungen der MBG auf. Hinsichtlich Benzol war der Trinkwassergrenzwert an drei Messstellen überschritten.

#### 2.7.4 Ergebnisse der Untersuchungen 2010-2012

In gleicher Weise wurden die über den Zeitraum 2010 bis 2012 verteilten Untersuchungen im LUBW-Gesamtmessnetz ausgewertet (Tabelle 2.7-3). Wie im Bericht „Ergebnisse der Beprobung 2009“ [LUBW 2010] ist die Ergebnistabelle wegen der unterschiedlichen Mindestbestimmungsgrenzen für Benzol und die anderen Substanzen zweigeteilt. Positive Benzolbefunde über 0,5 µg/l bzw. gleichzeitig über 1 µg/l liegen an fünf der 1.992 untersuchten Messstellen vor, so dass dort gleichzeitig der Trinkwassergrenzwert überschritten ist. Toluol wird an vier und m-/p-Xylol an einer Messstelle im Bereich von 1 – 2 µg/l gefunden. Die Befunde für Ethylbenzol und o-Xylol liegen alle unter 1 µg/l. Insgesamt sind neun Messstellen mit einem oder mehreren BTEX-Aromaten über der Mindestbestimmungsgrenze belastet, der maximale Summenwert beträgt 6,3 µg/l (Tabelle 2.7-3) und liegt damit unter dem Geringfügigkeitschwellenwert der LAWA von 20 µg/l. Niedrige Befunde unter den Mindestbestimmungsgrenzen werden an rund 50 Messstellen beobachtet.

Die positiven Befunde sind den Verursachern recht gut zuzuordnen (Tabelle 2.7-4). Es handelt sich dabei um Grundwasserschadensfälle sowie um Messstellen mit Altlasten bzw. altlastenverdächtigen Standorten im Einzugsgebiet. Bei sieben der neun Messstellen mit positiven BTEX-Befunden werden auch die Benzinzusatzstoffe MTBE und ETBE in teilweise hohen Konzentrationen nachgewiesen, was auf Grundwasserschadensfälle mit Kraftstoffen hindeutet.

#### 2.7.5 Tendenzen

Für den zeitlichen Vergleich werden nur diejenigen Messstellen betrachtet, bei denen bei mindestens einer der drei Beprobungskampagnen in der Summe BTEX mehr als 1,0 µg/l gemessen wurde. Dies sind insgesamt 18 Messstellen. Dabei werden in 13 Fällen Abnahmen und in fünf Fällen Zunahmen festgestellt. Das Konzentrationsniveau liegt hierbei zwischen 1 – 6 µg/l, nur bei einer Messstelle betrug der Benzolwert 16 µg/l im Jahr 1998, der Wert 2010 liegt bei 1,2 µg/l.

#### 2.7.6 Bewertung

Bei den rund 2.000 Messstellen des Grundwasserüberwachungsprogramms, die in den Jahren 2010 bis 2012 auf BTEX-Aromaten untersucht wurden, liegen nur in wenigen Einzelfällen erhöhte Konzentrationen im Bereich bis maximal 6,3 µg/l vor. Dabei handelt es sich meist um Schadensfälle, deren Verursacher bekannt sind. In der Tendenz beobachtet man bei den wenigen belasteten Messstellen überwiegend abnehmende Konzentrationen. Insgesamt ist somit die Belastung des Grundwassers mit BTEX-Aromaten als gering einzustufen.

### 2.8 Benzinzusatzstoffe MTBE und ETBE

#### 2.8.1 Stoffeigenschaften, Verwendung, Eintragspfade

MTBE (Methyltertiärbutylether) wird in Deutschland seit den 1980er Jahren als Kraftstoffzusatz eingesetzt, in den USA bereits seit den 1970er Jahren. Seit einigen Jahren wird MTBE zunehmend durch ETBE (Ethyltertiärbutylether) ersetzt. Durch ihre hohe Oktanzahl und die gute Löslichkeit in Benzin eignen sich diese beiden Ether gut als Ersatz für die bleiorganischen Verbindungen zur Ver-

Tabelle 2.7-3: Ergebnisse der BTEX-Untersuchungen 2010-2012, Anzahl Messstellen in den verschiedenen Konzentrationsklassen

Wirkstoff	Anzahl Mst.	< 0,5 µg/l	≥ 0,5 bis 1 µg/l	> 1 bis 2 µg/l	> 2 µg/l	Max. in µg/l	Positiv-Befunde > 0,5 µg/l in %
<b>Benzol</b>	1.992	1.987	0	3	2	5,6	0,25
Wirkstoff	Anzahl Mst.	< 1 µg/l	≥ 1 bis 2 µg/l	> 2 µg/l	Max. in µg/l	Positiv-Befunde > 1,0 µg/l in %	
<b>Toluol</b>	1.797	1.793	4	0	1,5	0,21	
<b>Ethylbenzol</b>	2.006	2.006	0	0	0,9	0,0	
<b>o-Xylol</b>	1.993	1.993	0	0	0,9	0,0	
<b>m-/p-Xylol</b>	1.850	1.849	1	0	1,2	0,10	

Tabelle 2.7-4: Messstellen mit erhöhten BTEX-Befunden bei den Untersuchungen 2010-2012

Messstelle	Lage der Messstelle	Benzol µg/l	Toluol µg/l	Ethyl- benzol µg/l	Summe Xylole µg/l	BTEX Summe µg/l
0215/422-0	Betriebsgelände Gaswerk	4,5	1,2	< 0,1	0,6	6,3
0032/461-3	Sonderabfalldeponie außer Betrieb	5,6	< 0,1	< 0,1	< 0,1	5,6
0184/515-0	Parkanlage, CKW-Altlastenstandorte im Einzugsgebiet	0,2	0,8	0,5	2,1	3,6
0043 /761-9	Betriebsgelände Gießerei	1,4	< 0,1	0,9	0,7	3,0
1094/304-2	Beregnungs- und Feuerlöschbrunnen eines Aussiedlerhofes	0,3	1,2	0,2	0,9	2,6
1112/259-5	Brunnen für Kühlzwecke im innerstädtischen Bereich	0,2	1,0	0,1	0,6	1,9
0306/511-4	Neben der Bundesstraße und im Bereich von Bahngleisen	1,2	0,3	< 0,1	0,4	1,9
1126/304-6	Betriebsgelände Chemiefirma	< 0,1	1,5	< 0,1	< 0,1	1,5
0374/066-7	Betriebsgelände kunststoffverarbeitende Firma	1,4	< 0,1	< 0,1	< 0,1	1,4

LUBW

besserung der Kloppfestigkeit des Benzins. Weiterhin tragen sie als Sauerstofflieferanten beim Verbrennungsprozess zur Minderung des Schadstoffausstoßes, u. a. von Kohlenmonoxid und Stickoxiden, bei. Diesem Aspekt wird insbesondere in den USA große Bedeutung beigemessen, in Deutschland spielt er keine Rolle.

MTBE wird auch in der Industrie als Lösemittel bei der Produktion von Isobutylenen eingesetzt. MTBE ist eine farblose, leicht flüchtige Flüssigkeit mit auffälligem Geruch und Geschmack. Der Siedepunkt liegt mit 55 °C eher niedrig. Es löst sich mit 42 g/l relativ gut in Wasser und besser als die anderen Kohlenwasserstoffe des Benzins. MTBE wird aufgrund der geringen Adsorptionstendenz an Bodenteilchen schnell ins Grundwasser verlagert und ist dort sehr mobil. Bei Schadensfällen findet man es meist an der Spitze der Schadstofffahne und oft, ohne dass dort die anderen, weniger mobilen Kraftstoffbestandteile nachweisbar sind. Die Etherbindung ist relativ stabil und wird von Mikroorganismen nur schwer abgebaut. In Gegenwart von Sauerstoff wird es sehr langsam, im sauerstofffreien Milieu nahezu gar nicht abgebaut.

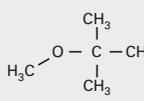
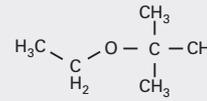
ETBE ist ein mit MTBE strukturverwandter Ether mit ähnlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften. Er hat einen Siedepunkt von 71 °C, ist etwas weniger leichtflüchtig als MTBE und besitzt eine geringere Löslichkeit in Wasser.

Es ist ebenfalls sehr mobil im Untergrund und wird nur schwer von Mikroorganismen abgebaut (Tabelle 2.8-1).

Nach bisherigem Kenntnisstand haben MTBE und ETBE eine geringe akute Toxizität. Beide sind in die Wassergefährdungsklasse (WGK) 1 eingestuft. Bei der Trinkwasseraufbereitung können die gut wasserlöslichen Ether nur mit unverhältnismäßig hohem Aufwand aus dem Rohwasser entfernt werden. Bei mit MTBE oder ETBE belastetem Wasser ist bereits in geringen Konzentrationen ab etwa 5 µg/l ein unangenehmer Geruch und Geschmack feststellbar. Aufgrund der Kriterien Geruch und Geschmack hat die US-Umweltbehörde EPA Empfehlungen von 20 bis 40 µg/l als Höchstwerte für MTBE im Trinkwasser ausgesprochen. Die Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) hat für MTBE einen Geringfügigkeitsschwellenwert von 15 µg/l abgeleitet.

Gemäß EG-Kraftstoffqualitätsrichtlinie ist in Ottokraftstoff eine MTBE- bzw. ETBE-Zumischung bis 15 Vol.-% gestattet. In die Umwelt geraten MTBE und ETBE punktuell durch Leckagen oder Tropfverluste in Raffinerien, im Kraftstoffgroßhandel und an Tankstellen. Auch über undichte Kanalisationen können diese Stoffe ins Grundwasser eindringen. Diffuse Einträge entstehen vor allem durch den Kfz-Verkehr. Aufgrund zahlreicher MTBE-Funde im Grundwasser wurde unter anderem in Kalifornien und

Tabelle 2.8-1: Kurzinformationen zu MTBE und ETBE.

	<b>MTBE</b> Methyltertiärbutylether	<b>ETBE</b> Ethyltertiärbutylether
Struktur		
Siedepunkt	55,3 °C	71 °C
Löslichkeit in Wasser	42 g/l bei 20 °C	12 g/l bei 20 °C
Wassergefährdungsklasse	1 (schwach wassergefährdend)	1 (schwach wassergefährdend)
Verwendung	Kraftstoffzusatz, Sauerstofflieferant für optimale Benzinverbrennung, Lösemittel	Kraftstoffzusatz als Ersatz für MTBE

LUBW

Dänemark der Zusatz von MTBE zum Otto-Kraftstoff verboten. Seither wird weltweit nach Ersatzstoffen für MTBE gesucht. Besonders in den USA und in Brasilien haben sich Kraftstoffe mit hohem Ethanolanteil etabliert.

Seit Inkrafttreten die Richtlinie 2003/30/EG zur „Förderung der Verwendung von Biokraftstoffen oder anderen erneuerbaren Kraftstoffen im Verkehrssektor“ im Jahr 2003 wird MTBE als Kraftstoffzusatz in Deutschland zunehmend durch ETBE ersetzt, das aus Bioethanol hergestellt wird und dann als Biokraftstoffbeimischung gilt. Seither gehen die Anteile an MTBE in Kraftstoffen zurück, während die ETBE-Gehalte steigen. Stichproben der LUBW bei Kraftstoffanalysen zeigen, dass in Baden-Württemberg in den letzten Jahren die MTBE-Volumenanteile in allen Ottokraftstoffsorten meist unter 0,5 % lagen. Die ETBE-Volumenanteile betragen bei Superkraftstoffen mit einer Oktanzahl von ROZ=95 um 2 %, bei Superkraftstoffen mit ROZ=98 um 12 %.

### 2.8.2 Bisherige Untersuchungen auf MTBE und ETBE

Erste Untersuchungen auf MTBE erfolgten im Grundwassermessnetz in den Jahren 1999 und 2000 an 26 risikobasiert ausgewählten Messstellen. An acht Messstellen lagen positive Befunde vor, davon drei im Bereich einer Raffinerie, zwei an einem Güterbahnhof und je einer an einer

Tankstelle, auf dem Gelände eines Autoherstellers sowie neben einer Bundesstraße im Bereich eines Tanklastwagenunfalls. In den Jahren 2001 und 2002 wurden die Untersuchungen auf bis zu 420 Messstellen ausgeweitet, ungeachtet des Vorliegens einer besonderen Gefährdung. Diese Messstellen lagen in einem Streifen 40 – 60 km östlich des Rheins. Bei einer gegenüber den Vorjahren niedrigeren Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/l sollten neben punktuellen Einträgen mit teilweise hohen Konzentrationen auch diffuse Grundwasserbelastungen mit niedrigen Konzentrationen erfasst werden. Die Nachweisquote war mit 15,5 % überraschend hoch. Jedoch zeigten nur zwei Analysen MTBE-Gehalte über 5 µg/l. Der Maximalwert betrug 18 µg/l. Die überwiegende Anzahl der positiven Befunde stand nahezu immer im Zusammenhang mit Betrieben und Einrichtungen, die Kraftstoff herstellen, lagern oder mit Kraftstoff handeln (Tabelle 2.8-2).

In den Jahren 2007 bis 2009 wurden erstmals alle Messstellen des von der LUBW betriebenen Messnetzes auf MTBE und auch auf ETBE untersucht, um insbesondere die Grundwassergefährdung durch ETBE, das in Deutschland zunehmend das MTBE ersetzt, abschätzen zu können. Lagen an einer Messstelle mehrere Messungen aus diesem Zeitraum vor, wurde bei der Auswertung nur der neueste Messwert berücksichtigt. Die Bestimmungsgren-

Tabelle 2.8-2: Gesamtzahl der auf MTBE/ETBE untersuchten Messstellen im Grundwassermessnetz, alle Messstellen wurden im Auftrag des Landes untersucht

Substanz	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2007	2008	2009	2010	2011	2012
MTBE	24	22	67	447	59	25	576	578	1076	940	647	736
ETBE	-	-	-	-	-	-	170	583	1059	927	596	652

Farbig unterlegt sind zusammengehörige Untersuchungskampagnen

LUBW

Tabelle 2.8-3: Ergebnisse der MTBE/ETBE-Untersuchungen 2010 bis 2012, Anzahl der Messstellen in den verschiedenen Konzentrationsklassen

Substanz	Anzahl Mst.	< 0,05 µg/l	≥ 0,05 - 0,1 µg/l	0,11 - 1,0 µg/l	1,01 - 5,0 µg/l	5,01 - 15,0 µg/l	> 15,0 µg/l	Max. µg/l	Positivbefunde in %
MTBE	1968	1879	37	45	4	1	2	10,9	4,5
ETBE	1851	1819	13	18	0	1	0	49,4	1,7

LUBW

ze betrug 0,05 µg/l. Positive MTBE-Befunde lagen an 149 Messstellen (7,5 %) vor. Die meisten Messstellen mit positiven Befunden waren durch Industrie (57 Mst.) und Siedlung (60 Mst.) beeinflusst. Die höchste vorgefundene MTBE-Konzentration betrug 78 µg/l. Bei den ETBE-Untersuchungen wurden 46 Positivbefunde (2,9 %) festgestellt. Auch hier lag überwiegend eine Beeinflussung durch Industrie und Siedlung vor. Der maximale ETBE-Wert war 2,18 µg/l. Alle anderen positiven Befunde traten in Konzentrationen unter 1 µg/l auf, die meisten davon zwischen 0,05 und 0,1 µg/l.

### 2.8.3 Ergebnisse der Beprobungen 2010 – 2012

In den Jahren 2010 bis 2012 wurde die Messkampagne der Jahre 2007 bis 2009 wiederholt. Auch diesmal wurde bei Vorliegen mehrerer Messwerte im Auswertungszeitraum nur der neueste Wert berücksichtigt. Insgesamt wurde somit an 1.968 Messstellen MTBE und an 1.851 Messstellen ETBE gemessen. Die Bestimmungsgrenze betrug 0,05 µg/l.

Tabelle 2.8-3 zeigt die Konzentrationsverteilung der MTBE-/ETBE-Messungen. Positive MTBE-Befunde liegen an 89 Messstellen (4,5 %) vor. Die meisten Messstellen mit positiven Befunden sind durch Industrie (33 Mst.) und Siedlung (43 Mst.) beeinflusst. Die höchste vorgefundene MTBE-Konzentration beträgt 49,4 µg/l. Zwei Befunde liegen über dem Geringfügigkeitsschwellenwert der LAWA von 15 µg/l. In einem Fall liegt der Brunnen auf dem Gelände einer Mineralölgroßhandlung, im anderen Fall im Bereich einer Sonderabfalldeponie, die außer Betrieb ist.

Bei den ETBE-Untersuchungen wurden 32 Positivbefunde (1,7 %) festgestellt. Auch hier liegt überwiegend eine Beeinflussung durch Industrie und Siedlung, insbesondere von Tankstellen vor. Der maximale ETBE-Wert beträgt 10,94 µg/l im Bereich einer Autobahnraststätte. Die meisten positiven Befunde treten in Konzentrationen

unter 1 µg/l auf, die meisten davon zwischen 0,11 und 1,0 µg/l. Besonders bei den höher belasteten Messstellen sind die Verursacher meist eindeutig zuzuordnen (Tabelle 2.8-4). Teilweise existieren diese Betriebe heute nicht mehr. Die Schadstoffquellen sind jedoch als Altlasten oder altlastenverdächtige Flächen bekannt.

### 2.8.4 Tendenzen

MTBE und ETBE wurde in den Zeiträumen 2007-2009 und 2010-2012 an 1.874 bzw. 1.410 konsistenten Messstellen untersucht (Abbildung 2.8-1). Die meisten Positivbefunde traten in den unteren Konzentrationsbereichen auf. Im Bereich von zwischen 0,05 und 0,1 µg/l war bei MTBE die Zahl der Befunde auf rund die Hälfte, bei ETBE auf ein Drittel zurückgegangen. Im Bereich von 0,11 bis 1,0 µg/l sank bei MTBE die Fallzahl um rund ein Drittel, bei ETBE stieg sie um ein Viertel.

Die Einzelbetrachtung zeigt, dass von 151 MTBE-Positivbefunden im Zeitraum 2007-2009 nunmehr an 44,4 % der Messstellen kein MTBE mehr zu finden war. An 29,1 % der Messstellen waren keine deutlichen Konzentrationsänderungen feststellbar, wenn man die Konzentrationsspanne ± 0,05 µg/l als „unverändert“ definiert. Zunahmen wurden an 7,3 %, Abnahmen an 19,2 % der Messstellen beobachtet, einige Beispiele zeigt Tabelle 2.8-4. Von den 46 ETBE-Positivbefunden 2007-2009 lagen die Konzentrationen im Zeitraum 2010-2012 an 63 % der Messstellen unter der Bestimmungsgrenze, an 24 % waren sie unverändert und an je 6,5 % der Messstellen waren Abnahmen bzw. Zunahmen zu beobachten (Abbildung 2.8-1).

### 2.8.5 Bewertung

Bei der Untersuchung auf die Benzinzusatzstoffe MTBE und ETBE im Grundwasser von 2010-2012 wurden vergleichsweise wenige positive Befunde über der Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/l festgestellt: Bei MTBE an 4,5 % der Messstellen, bei ETBE an 1,7 %. Die entsprechenden

Tabelle 2.8-4: MTBE- und ETBE-Ergebnisse der Untersuchungskampagne 2007 bis 2009 und 2010 bis 2012 an Messstellen mit Konzentrationen über 0,5 µg/l, Abnahmen zwischen den Zeiträumen sind grün unterlegt, Zunahmen rot

Messstelle	GW-Nummer	Lage der Messstelle	2007 bis 2009		2010 bis 2012	
			MTBE µg/l	ETBE µg/l	MTBE µg/l	ETBE µg/l
1	0032/461-3	Sonderabfalldéponie auÙer Betrieb	77,94	0,07	49,4	< 0,05
2	0296/508-0	Industriegelände, MineralölgroÙhandlung	41,00	2,18	27,0	0,79
3	0708/259-7	Betriebsgelände Raffinerie	5,08	-	0,13	< 0,05
4	0700/561-9	Betriebsgelände ehemalige Gerberei	3,34	< 0,05	0,67	<0,05
5	0765/211-2	Betriebsgelände Recyclingunternehmen	2,77	0,16	1,39	0,19
6	0174/306-4	Naturschutzgebiet abstromig altlastenverdächtiger Fläche	2,76	-	0,22	< 0,05
7	0007/658-6	Betriebsgelände Metallindustrie	2,68	0,06	< 0,05	< 0,05
8	0009/607-6	Brunnen zur öffentlichen Nahversorgung, Umgebung Bahngelände	2,30	< 0,05	1,36	<0,05
9	0306/511-4	Grünstreifen an einer Bundesstraße	2,07	0,09	2,54	< 0,05
10	0075/217-4	Bauhof auf ehemaliger Mülldeponie	1,65	0,20	6,22	0,91
11	0110/116-6	Siedlungsgebiet	1,26	< 0,05	0,58	< 0,05
12	0096/512-2	Schadensfall, Kfz-Industrie, Tankstelle	0,97	< 0,05	0,93	< 0,05
13	0082/259-9	Grünstreifen an Straße, Umgebung ehemalige Bahnanlage	0,82	< 0,05	0,24	0,12
14	0049/508-0	Betriebsgelände Druckerei	0,80	< 0,05	0,20	< 0,05
15	0184/515-0	Parkanlage, CKW-Altlastenstandorte im Einzugsgebiet	0,69	-	0,24	< 0,05
16	0009/757-9	Parkplatz	0,63	< 0,05	0,57	< 0,05
17	0078/308-4	Schadensfall, Elektroindustrie, Deponie	0,54	< 0,05	0,51	< 0,05
18	0034/066-0	Autobahnraststätte	0,33	-	1,93	10,94
19	0116/508-1	Betriebsgelände Chemiefirma	0,12	< 0,05	0,84	< 0,05
20	0173/260-0	Siedlung, Autobahn	0,10	< 0,05	0,75	< 0,05

LUBW

Werte des Beprobungszeitraums 2007-2009 waren 7,5 % und 2,9 %. Nur zwei Proben (0,1 %) lagen mit ihrem MTBE-Gehalt über dem LAWA-Geringfügigkeitsschwellenwert von 15 µg/l. Im Zeitraum 2010-2012 nahm die Belastung sowohl nach Messstellenanteil als auch nach Höhe der Konzentrationen gegenüber der Untersuchungskampagne 2007-2009 ab. Erhöhte Belastungen lassen sich nahezu immer eindeutig Verursachern zuordnen. Meist befinden sich im Einzugsgebiet dieser Messstellen Betriebe, die Kraftstoff herstellen, lagern oder verkaufen. Teilweise existieren diese Betriebe heute nicht mehr, sind jedoch als Altlastenstandorte bekannt. Die Einträge durch die Emittenten erfolgten meist punktuell, wobei MTBE und ETBE bis mehrere Hundert Meter lange Grundwasserfahnen ausbilden können.

Gegenüber MTBE hat ETBE ein etwas geringeres Gefährdungspotenzial. Durch den unangenehmen Geruch und Geschmack sowie die schwere Abbaubarkeit stellt aber auch ETBE beim Eintrag in den Untergrund eine Gefährdung für Trinkwasservorräte dar. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften unterscheiden sich aufgrund der ähnlichen Molekülstruktur nur wenig. Aus Sicht des Grundwasserschutzes ist der Einsatz von ETBE als Ersatzstoff von MTBE keine Verbesserung. Derzeit überwiegen die nachgewiesenen MTBE-Befunde noch die ETBE-Befunde. Dies ist zurückzuführen auf die schwere Abbaubarkeit und die damit verbundenen langen Verweilzeiten im Untergrund, wodurch sich MTBE aus früheren Schadensfällen noch lange nachweisen lässt.

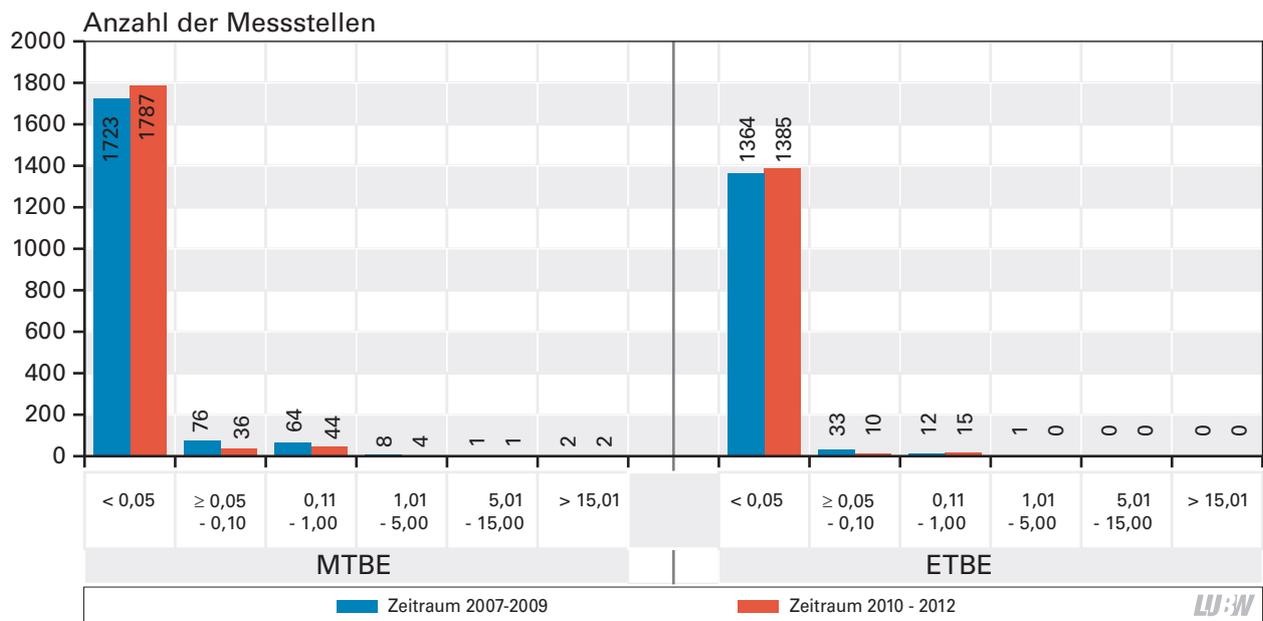


Abbildung 2.8-1 Zeitlicher Verlauf der Belastung mit den Benzinzusatzstoffen MTBE und ETBE

Im Rahmen der EU-Verordnung zur Förderung von Bio-kraftstoffen geht der Einsatz von MTBE im Ottokraftstoff immer mehr zugunsten von ETBE zurück. Es ist daher davon auszugehen, dass die MTBE-Belastung des Grundwassers weiter zurückgeht. Ob umgekehrt die ETBE-Konzentrationen künftig ansteigen werden, bleibt abzuwarten und wird weiterhin verfolgt.

# 3 Statistische Übersichten

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

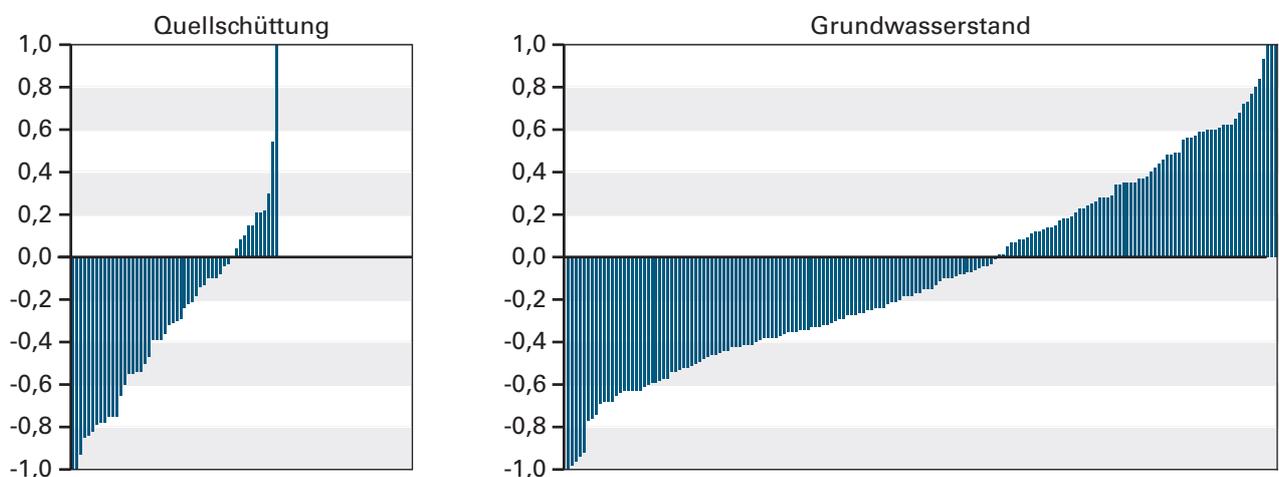
**Messnetzziel**  
Landesweiter Überblick über Zustand und Entwicklungstendenzen der Grundwasservorräte an repräsentativen Grundwasserstands-, Quellschüttungs- und Lysimetermessstellen.

**Datengrundlage**  
Auswahl von 363 repräsentativen und funktionsfähigen Messstellen mit beschleunigter Datenübermittlung: 225 Grundwasserstandsmessstellen (wöchentliche Beobachtung), 130 Quellen (wöchentliche bis monatliche Messung) und 10 Lysimeter (täglich bis wöchentlicher Turnus).

**Normierte Jahresmittelwerte 2012 im langjährigen Vergleich (Zeitraum 1963-2012)**

- Die Darstellungen geben einen optischen Eindruck des mittleren Niveaus der Grundwasserstände und Quellschüttungen des Jahres 2012 im 50-jährigen Vergleich (Zeitspanne 1963-2012). Dazu werden pro Messstelle die 50 Jahresmittelwerte 1963 bis 2012 aufsteigend sortiert. Dem größten Wert wird die Zahl +1, dem kleinsten Wert die Zahl -1 zugeordnet. Der auf dieser Skala „normierte“ Mittelwert von 2012 wird als Säule im Diagramm aufgetragen. Dieses Verfahren wird auf alle Messstellen angewandt. Die Ergebnisse werden im Diagramm aufsteigend sortiert dargestellt.
- Die Verteilung oberhalb und unterhalb der x-Achse zeigt, wie ausgeprägt die Abweichungen vom langjährigen mittleren Verhalten sind. So zeigt die Abbildung der Quellschüttung beispielsweise, dass im Jahr 2012 an zwei Quellen die niedrigste Schüttung der letzten 50 Jahre zu beobachten war.

**Normierte Jahresmittelwerte 2012 im langjährigen Vergleich (seit 1963)**



Erläuterung: Dargestellt wird pro Messstelle der - gegen den seit 1963 jeweils kleinsten (-1) bzw. größten (+1) Jahresmittelwert - normierte Jahresdurchschnitt im Jahr 2012

Ergebnisse 2012		Baden-Württemberg Trendmessnetz - Grundwasserstand (Auswahl)								
Messstelle	Naturraum	Grundwasser-Landschaft	Jahresminimum 2012		Jahresmaximum 2012		Mittelwert 2012	Trend [cm/Jahr]		
			[m+NN]	Datum	[m+NN]	Datum		[m+NN]	10 Jahre	20 Jahre
110/018-1	Offenburger Rheinebene	Quart. Talfüllungen	171,94	02.04.	172,42	31.12.	172,11	1,9	1,0	-0,3
104/019-6	Markgräfler Rheinebene	Quart. Talfüllungen	190,15	17.09.	190,97	24.12.	190,37	0,0	-0,1	0,6
115/019-6	Markgräfler Rheinebene	Quart. Talfüllungen	183,02	13.02.	183,41	18.06.	183,22	1,9	0,9	-0,4
115/066-9	Offenburger Rheinebene	Quart. Talfüllungen	153,19	17.09.	154,40	12.11.	153,68	2,4	0,2	0,8
133/068-0	Offenburger Rheinebene	Quart. Talfüllungen	171,08	10.09.	171,90	31.12.	171,32	2,3	0,8	0,3
102/070-7	Freiburger Bucht	Quart. Talfüllungen	217,33	17.09.	218,62	17.12.	217,83	-1,1	-0,5	0,0
104/071-8	Markgräfler Hügelland	Quart. Talfüllungen	252,80	09.01.	256,52	24.12.	253,55	-10,6	-2,7	-
102/073-1	Hochschwarzwald	nicht bearbeitet	336,82	08.10.	338,56	02.01.	337,39	-1,0	1,1	0,1
110/073-8	Dinkelberg	nicht bearbeitet	292,00	08.10.	292,87	09.01.	292,25	1,1	-0,6	-0,8
103/115-2	Offenburger Rheinebene	Quart. Talfüllungen	144,68	17.09.	146,37	24.12.	145,17	6,0	-1,6	-1,1
100/119-1	Freiburger Bucht	Quart. Talfüllungen	206,23	17.09.	207,46	24.12.	206,67	-0,3	-0,8	-1,0
124/123-1	Dinkelberg	Quart. Talfüllungen	329,40	20.08.	330,96	24.12.	329,81	0,8	0,0	-0,2
143/161-2	Nördliche Oberrhein-Niederung	Quart. Talfüllungen	115,04	23.04.	115,55	31.12.	115,18	2,9	0,7	0,7
120/162-0	Offenburger Rheinebene	Quart. Talfüllungen	121,00	01.10.	121,72	17.12.	121,28	1,5	-0,1	0,1
157/162-8	Offenburger Rheinebene	Quart. Talfüllungen	121,92	01.10.	123,19	24.12.	122,22	2,1	-0,8	0,1
120/163-1	Offenburger Rheinebene	Quart. Talfüllungen	130,31	22.10.	131,14	31.12.	130,55	0,9	-2,4	-0,3
113/210-4	Nördliche Oberrhein-Niederung	Quart. Talfüllungen	106,23	27.08.	108,23	31.12.	106,86	2,4	-1,0	-0,2
115/211-5	Nördliche Oberrhein-Niederung	Quart. Talfüllungen	110,09	17.09.	111,12	31.12.	110,35	1,8	-0,1	0,1
124/211-6	Hardtebenen	Quart. Talfüllungen	115,85	10.09.	116,48	24.12.	116,04	1,6	0,2	0,2
160/223-0	Hochrheintal	Quart. Talfüllungen	317,86	24.09.	319,76	31.12.	318,44	3,8	-0,1	-
227/259-1	Hardtebenen	Quart. Talfüllungen	108,87	08.10.	109,17	27.02.	109,03	2,0	0,0	2,0
150/260-6	Hardtebenen	Quart. Talfüllungen	112,65	15.10.	113,27	30.01.	112,93	-0,1	-	-
133/304-6	Hessische Rheinebene	Quart. Talfüllungen	94,31	09.01.	94,36	13.02.	94,33	-1,7	3,6	-
733/304-4	Hessische Rheinebene	Quart. Talfüllungen	91,67	20.08.	91,96	09.04.	91,83	-1,2	3,9	-
104/305-6	Neckar-Rheinebene	Quart. Talfüllungen	87,89	17.04.	90,64	31.12.	88,59	2,3	-1,9	0,0
104/307-0	Hardtebenen	Quart. Hangschutt	100,07	08.10.	100,33	11.06.	100,24	-3,0	0,8	-1,3
108/308-7	Hardtebenen	Quart. Talfüllungen	106,22	22.10.	106,62	30.01.	106,41	1,6	-1,1	-0,9
101/320-1	Baar	Quart. Talfüllungen	674,66	20.08.	675,57	17.12.	674,93	1,2	-0,4	-1,0
100/321-9	Hegau-Alb	Muschelkalk	683,89	08.10.	685,19	24.12.	684,38	5,8	0,7	-0,4
100/355-1	Bergstraße	Quart. Talfüllungen	96,22	18.06.	96,98	30.01.	96,43	-6,6	-1,7	2,4
105/370-3	Hegau-Alb	Quart. Talfüllungen	651,93	23.01.	653,81	26.03.	652,41	4,0	1,5	3,5
132/422-5	Hegau	Quart. Talfüllungen	418,58	08.10.	419,11	31.12.	418,71	1,1	0,0	-
105/470-3	Donau-Ablach-Platten	nicht bearbeitet	614,83	17.09.	615,43	17.12.	615,1	0,9	0,1	-
167/508-9	Neckarbecken	Quart. Talfüllungen	153,80	17.09.	154,35	31.12.	153,98	-1,4	-0,6	-
100/516-6	Mittlere Kuppenalb	Malm Weißjura	689,60	29.10.	694,69	20.02.	691,31	-13,1	-5,6	-
100/517-0	Hohe Schwabenalb	Malm Weißjura	681,49	08.10.	689,06	30.01.	683,74	-7,4	-10,8	-
20/520-3	Oberschwäbisches Hügelland	nicht bearbeitet	619,11	29.10.	619,59	31.12.	619,27	-3,0	-1,5	-
3/568-8	Donau-Ablach-Platten	nicht bearbeitet	524,64	17.09.	525,83	31.12.	524,89	0,8	0,0	-
110/623-5	Oberschwäbisches Hügelland	nicht bearbeitet	411,94	01.10.	412,43	27.02.	412,17	0,0	-1,0	-
130/623-6	Bodenseebecken	Quart. Talfüllungen	398,91	13.08.	399,95	24.12.	399,24	-0,5	-1,2	-
107/666-2	Mittlere Flächenalb	nicht bearbeitet	517,90	17.12.	522,14	06.02.	519,92	-1,9	0,6	-
148/717-0	Flachland der unteren Riss	nicht bearbeitet	492,61	08.10.	493,46	31.12.	492,85	1,8	0,6	-
125/721-3	Riss-Aitrach-Platten	Quart. Talfüllungen	651,87	08.10.	652,74	06.02.	652,25	0,8	-1,4	-
102/762-4	Unteres Illertal	Quart. Talfüllungen	500,09	29.10.	504,88	23.01.	501,68	-5,4	-4,5	-0,4
154/767-1	Unteres Illertal	Quart. Talfüllungen	507,09	17.09.	508,13	31.12.	507,34	0,6	0,6	-
109/768-9	Unteres Illertal	Quart. Talfüllungen	530,20	20.08.	530,77	31.12.	530,41	0,0	-1,0	-0,1
132/768-3	Unteres Illertal	Quart. Talfüllungen	516,95	20.02.	517,40	31.12.	517,14	5,1	1,8	-0,3
111/769-0	Unteres Illertal	Quart. Talfüllungen	552,33	20.08.	552,80	31.12.	552,47	0,5	-0,7	-0,1
104/770-4	Unteres Illertal	Quart. Talfüllungen	572,68	18.06.	573,36	06.02.	573	2,7	0,8	-0,1
177/770-1	Riss-Aitrach-Platten	Quart. Talfüllungen	593,48	20.08.	594,58	30.01.	593,88	-0,3	-2,2	-
110/773-2	Westallgäuer Hügelland	Quart. Talfüllungen	713,15	20.08.	715,48	06.02.	714,05	-0,1	-1,1	-
102/814-8	Donauried	Quart. Talfüllungen	443,52	02.01.	444,67	11.06.	444,29	-0,6	-3,2	-1,2
100/863-0	Ries-Alb	Malm / tief	447,54	05.11.	450,67	05.03.	449,14	-3,6	-0,5	0,2

Ergebnisse 2012		Baden-Württemberg Trendmessnetz - Quellschüttung (Auswahl)								
Messstelle	Naturraum	Grundwasser-Landschaft	Jahresminimum 2012		Jahresmaximum 2012		Mittelwert 2012	Trend [l/s/Jahr]		
			[l/s]	Datum	[l/s]	Datum		[l/s]	10 Jahre	20 Jahre
600/071-1	Markgräfler Hügelland	Quartär Hangschutt	0,32	07.01.	0,71	24.11.	0,47	0,0	0,0	0,0
600/171-5	Hochschwarzwald	Kristallin	0,05	10.09.	1,33	02.01.	0,33	0,0	0,0	0,0
601/212-5	Nördlicher Talschwarzwald	Buntsandstein	0,90	17.09.	6,77	23.01.	3,06	0,0	0,0	0,0
600/263-6	Nördlicher Talschwarzwald	Buntsandstein	4,01	17.09.	35,50	30.01.	10,42	-0,2	-0,3	-0,2
600/268-0	Südöstlicher Schwarzwald	Buntsandstein	3,30	01.10.	20,48	30.01.	7,40	0,0	-0,1	0,0
602/320-8	Baar-Alb und Oberes Donautal	Malm Weißjura	1,21	01.10.	7,14	24.12.	3,10	0,1	0,0	0,0
600/407-7	Kraichgau	Höherer Keuper	1,29	26.11.	2,64	20.02.	1,98	-0,1	-0,1	0,0
600/468-4	Baar-Alb und Oberes Donautal	Malm Weißjura	50,00	03.09.	518,00	23.01.	131,57	-1,0	-1,5	-
602/521-3	Oberschwäbisches Hügelland	Quartär Moränen	1,37	01.01.	3,16	15.12.	1,99	0,1	0,0	0,0
600/554-9	Bauland	Muschelkalk	20,06	15.10.	102,40	09.01.	48,03	0,6	0,3	0,1
600/607-8	Hohenloher-Haller-Ebenen	Lettenkeuper	1,56	26.11.	4,39	23.01.	2,34	0,0	0,0	0,0
604/657-0	Kocher-Jagst-Ebenen	Lettenkeuper	0,04	22.10.	1,11	17.12.	0,27	0,0	0,0	0,0
600/665-7	Mittlere Flächenalb	Malm Weißjura	690,00	20.08.	15489,00	24.12.	2503,28	13,2	-0,9	-1,0
601/759-1	Schwäb.-Fränk. Waldberge	Höherer Keuper	1,43	03.12.	2,90	23.01.	1,91	-0,2	-0,1	0,0

### 3.2 Gesamtmessnetz - Beschaffenheit

#### Messnetzziel

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

#### Datengrundlage

Für das Jahr 2012 wurden folgende Daten ausgewertet (Messprogramme siehe Anhang A2):

- Vor-Ort-Parameter und Messprogramm N an 1.770 Landesmessstellen
- Nachmessungen ausgewählter PSM und nichtrelevanter Metaboliten an rund 200 Messstellen
- Sonderuntersuchungen Glyphosat / AMPA und bisher noch nicht untersuchte nichtrelevante Metaboliten an ausgewählten Messstellen
- Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe, BTEX-Aromaten sowie die Benzinzusatzstoffe MTBE und ETBE an rund 2000 Messstellen im Zeitraum 2010-2012

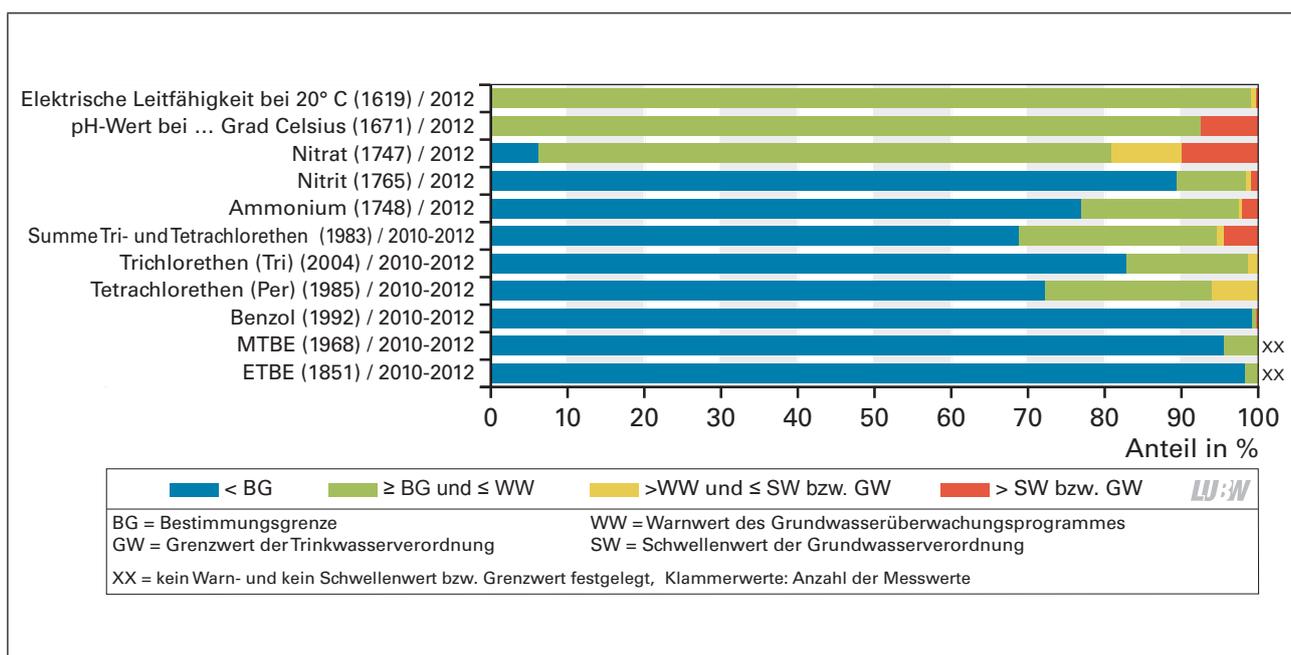
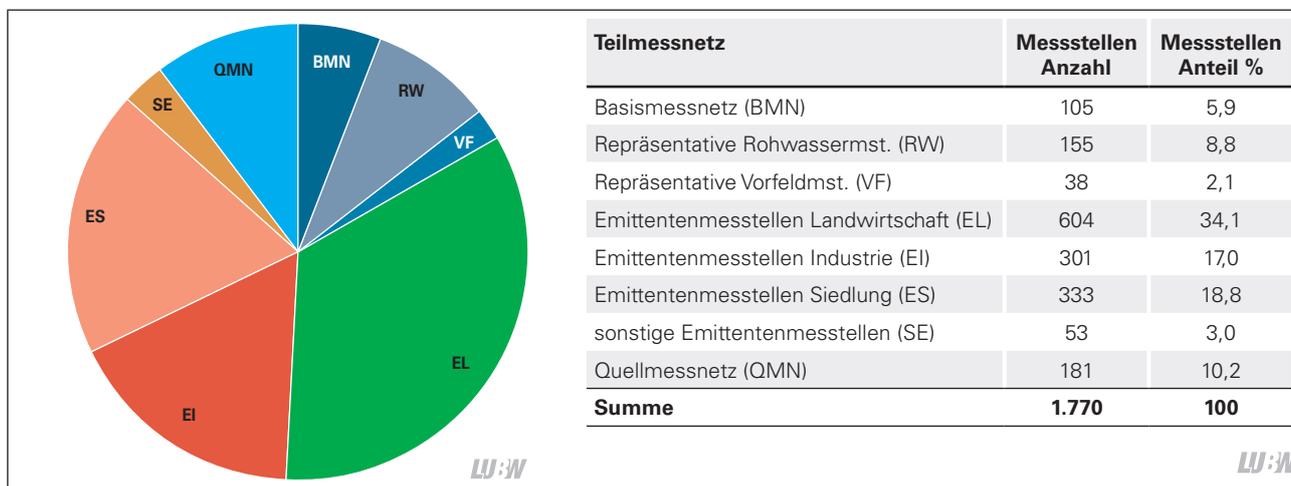


Tabelle 3.2-1: Ergebnisse 2012 – Baden-Württemberg ALLE: Vor-Ort-Parameter und Messprogramm N

Parameter	Dimension	Anzahl Messstellen	> BG Anzahl	%	> WW Anzahl	%	> GW Anzahl	%	Mittelwert	Min	P10	P50	P90	Max
Temperatur	°C	1740	1740	100	13	0,7	-	-	12,3	6,4	9,6	12,1	15	48,4
El. Leitfähigkeit bei 20 °C	mS/m	1619	1619	100	15	0,9	5	0,3	66,4	2,1	24,1	64,2	98,8	598,0
pH-Wert bei ...°C	-	1671	1671	100	126	7,5	126	7,5	7,08	4,82	6,63	7,15	7,41	8,88
Sauerstoff	mg/l	1611	1557	96,6	-	-	-	-	5,4	0,1	0,5	5,8	9,6	11,3
Sauerstoffsättigungsindex	%	1572	1555	98,9	-	-	-	-	53,3	0,2	7,0	58,0	92,0	105,0
Nitrat	mg/l	1747	1638	93,8	334	19,1	175	10,0	22,5	0,2	1,8	17,0	50,1	145,0
Nitrit	mg/l	1765	189	10,7	29	1,6	16	0,9	0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,57
Ammonium	mg/l	1748	404	23,1	45	2,6	37	2,1	0,056	0,010	<0,010	<0,010	0,036	7,000

LUBW

Tabelle 3.2-2: Ergebnisse 2010 bis 2012 – Baden-Württemberg: Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe LHKW

Parameter	Dimension	Anzahl Messstellen	> BG Anzahl	%	> WW Anzahl	%	> GW Anzahl	%	Mittelwert	Min	P10	P50	P90	Max
Summe Tri- und Tetrachlorethen	mg/l	1983	618	31,2	108	5,4	90	4,5	0,0177	0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0025	16,59
Trichlorethen (Tri)	mg/l	2004	346	17,3	27	1,3	-	-	0,0021	0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0003	1,3
Tetrachlorethen (Per)	mg/l	1985	552	27,8	121	6,1	-	-	0,0157	0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0019	15,6
1,1,1-Trichlorethan	mg/l	2004	87	4,3	4	0,2	-	-	0,0002	0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0578
Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff)	mg/l	2005	26	1,3	4	0,2	-	-	0,0001	0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,023
Trichlormethan (Chloroform)	mg/l	2000	145	7,2	8	0,4	-	-	0,0001	0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0156
1,2-Dichlorethan	mg/l	108	0	0	0	0	0	0	0,001	-	<0,001	<0,001	<0,001	-
Dichlormethan	mg/l	2006	1	0	0	0	-	-	0,005	0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,005
cis-1,2-Dichlorethen	mg/l	2006	49	2,4	24	1,2	-	-	0,004	0,001	<0,001	<0,001	0,001	2,1
trans-1,2-Dichlorethen	mg/l	106	0	0	0	0	-	-	0,001	-	<0,001	<0,001	<0,001	-
Chlorethen (Vinylchlorid)	mg/l	834	8	1	8	1	8	1	0,0023	0,0064	<0,0015	<0,0015	<0,0015	0,215

LUBW

Tabelle 3.2-3: Ergebnisse 2010 bis 2012 – Baden-Württemberg: BTEX-Aromaten

Parameter	Dimension	Anzahl Messstellen	> BG Anzahl	%	> WW Anzahl	%	> GW Anzahl	%	Mittelwert	Min	P10	P50	P90	Max
Benzol	µg/l	1992	17	0,9	5	0,3	5	0,3	0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	5,6
Toluol	µg/l	1797	44	2,4	0	0	-	-	0,2	0,1	<0,1	<0,1	<0,2	1,5
Ethylbenzol	µg/l	2006	8	0,4	0	0	-	-	0,2	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,9
o-Xylol	µg/l	1993	15	0,8	0	0	-	-	0,2	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,9
m- und p-Xylol	µg/l	1850	37	2	0	0	-	-	0,2	0,1	<0,1	<0,1	<0,2	1,2

LUBW

Tabelle 3.2-4: Ergebnisse 2010 bis 2012 – Baden-Württemberg: Benzinzusatzstoffe MTBE und ETBE

Parameter	Dimension	Anzahl Messstellen	> BG Anzahl	%	> WW Anzahl	%	> GW Anzahl	%	Mittelwert	Min	P10	P50	P90	Max
MTBE (Methyltertiärbutylether)	µg/l	1968	89	4,5	-	-	-	-	0,1	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	49,40
ETBE (Ethyltertiärbutylether)	µg/l	1851	32	1,7	-	-	-	-	0,06	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	10,94

LUBW

## 4 Ausblick und Berichtswesen

### 4.1 Messnetzbetrieb

Im Jahr 2013 stehen bei der landesweiten Zustandserhebung des Grundwassers wieder landwirtschaftstypische Stoffe und Parameter auf dem Programm. Daneben werden die bisher durchgeführten Controllingprogramme für die SchALVO 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 fortgesetzt.

### 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

Im Jahr 2012 lagen die Entwicklungsschwerpunkte wieder bei den Auswertungen. Als wichtigste Neuerungen sind Verfahren zur Temperaturfeldermittlung für geothermische Anlagen und zur Bewertung des Trendverhaltens chemisch-physikalischer Zeitreihen nach den Vorgaben der Grundwasserverordnung zu nennen.

Schwerpunkte für die Entwicklung im Jahr 2013 werden Erweiterungen bei Berichten und Diagrammen sein. Insbesondere Auswertungen zu Grundwasserstandsdaten stehen dabei an vorderster Stelle.

### 4.4 Berichtswesen - Internet - weitere 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 2011 eingestellt. In Papierform sind die Berichte bei der LUBW erhältlich (Adresse siehe Impressum).

Daten zu Grundwasserqualität und -menge der LUBW werden unter dem Titel „Jahresdatenkatalog Grundwasser“ im Internet bereitgestellt (<http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/68854>). Die Daten lassen sich in Form von Tabellen und/oder Diagrammen 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.

Das grenzüberschreitende Projekt „**Länderübergreifende Organisation für Grundwasserschutz am Oberrhein**“ (LOGAR) wurde im Jahr 2012 abgeschlossen. Wesentliche Teile der aus dem MoNit-Projekt hervorgegangenen Modellkette wurden in LOGAR eingesetzt, um weitere Betrachtungen zum Nitratreintrag in das Grundwasser sowie zu dessen Transport im Grundwasser für Vergangenheit und Zukunft anzustellen. Neu hinzukam die Betrachtung des Eintrags und Transports von ausgewählten Pflanzenschutzmitteln. Ein wesentliches Ergebnis von LOGAR war die Erarbeitung und Unterzeichnung einer Vereinbarung, die den Projektpartnern den Rahmen für eine über die

Projektlaufzeit hinausgehende Zusammenarbeit im Bereich des Grundwasserschutzes der grenzüberschreitenden Ressource Grundwasser vorgibt.

Im Rahmen des Kooperationsvorhabens KLIWA („Klimaveränderung und Konsequenzen für die Wasserwirtschaft“) wurde durch regionale Szenariosimulationen untersucht, welche Auswirkungen der Klimawandel auf den Bodenwasserhaushalt und die Grundwasserneubildung aus Niederschlag haben kann. Der Bericht „Auswirkungen des Klimawandels auf Bodenwasserhaushalt und Grundwasserneubildung in Baden-Württemberg, Bayern und Rheinland-Pfalz – Untersuchungen auf Grundlage von WETTREG2003- und WETTREG2006-Klimaszenarien“ wurde 2012 fertiggestellt und in der Reihe KLIWA-Berichte als Heft 17 veröffentlicht:

<http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/219672/?shop=true&shopView=6646>

<http://www.kliwa.de/index.php?pos=ergebnisse/hefte/>

## **4.5 Hydrogeologische Karte (HGK) und Hydrogeologische Erkundung (HGE) Baden-Württemberg**

### **4.5.1 Künftige Konzeption der HGK und HGE**

Ziel der Hydrogeologischen Kartierungen (HGK) und Erkundungen (HGE) ist die Bereitstellung hydrogeologischer und wasserwirtschaftlicher Daten für die wasserwirtschaftlich besonders bedeutsamen Regionen Baden-Württembergs. Durch die bisher erstellten HGK und HGE liegen für Baden-Württemberg bereichsweise Kartenwerke vor, für die die hydrogeologischen Verhältnisse bearbeitet sind (Abbildung 4.5-1). Die Informations- und Datengrundlage ist landesweit uneinheitlich und im Kartiermaßstab der HGK bzw. HGE (meist 1:25.000 bis 1:50.000) nicht lückenlos vorhanden. Durch das Vorhaben „Hydrogeologische Kartierung und Beschreibung der Wasserbilanz für die wichtigsten Aquifersysteme in Baden-Württemberg“ sollen landesweit einheitliche Grundlagen geschaffen werden. Ziel ist die Erstellung aquiferweiter Geometrien für die wichtigsten Aquifersysteme sowie deren Charakterisierung durch Systemparameter, Zu- und Abflüsse, mittlere Wasserverweilzeiten und Potenzialverteilungen, um einheitliche regionale und landesweite Betrachtungen zu den Grundwasserverhältnissen der wichtigsten Aquifere Baden-

Württembergs zu ermöglichen und lokale Untersuchungen in einen größeren Kontext einzubinden.

### **4.5.2 HGE Schussen-Riß**

Die bereits 2012 begonnene HGE Schussen-Riß unter Federführung des Regierungspräsidiums Tübingen wird zunächst weitergeführt. Beteiligt sind die Landratsämter Alb-Donau-Kreis, Biberach, Ravensburg und Bodenseekreis sowie die Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg und das Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau im Regierungspräsidium Freiburg.

# Hydrogeologische Kartierung 2010

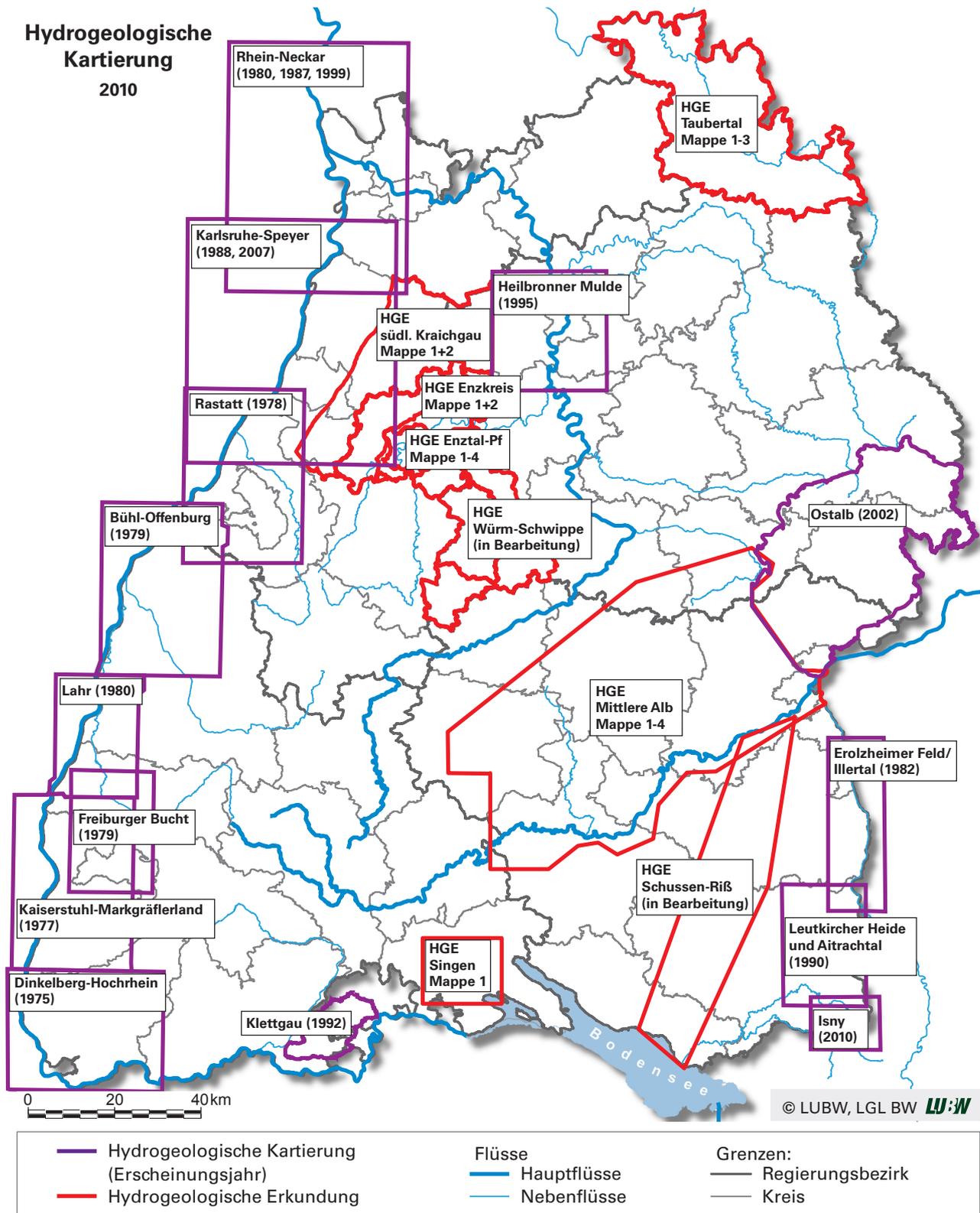


Abbildung 4.5-1: Gebiete der Hydrogeologischen Kartierung (HGE) und Hydrogeologischen Erkundung (HGE) im Überblick (Stand 2010)

# 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 [www.lubw.baden-wuerttemberg.de](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 (2013)

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg: „Leitfaden Grundwasserprobennahme“ Grundwasserüberwachungsprogramm Baden-Württemberg - Reihe Grundwasserschutz: Nr. 46, Karlsruhe, 2013 - nur online verfügbar

KLIWA (2012)

LUBW - Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, Regierungspräsidium Karlsruhe, Bayerisches Landesamt für Umwelt (BLfU), Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz (LUWG): „Auswirkungen des Klimawandels auf Bodenwasserhaushalt und Grundwasserneubildung in Baden-Württemberg, Bayern und Rheinland-Pfalz“ - KLIWA-Berichte, Heft 17, 112 Seiten, 70 Abbildungen, 15 Tabellen, 1 CD-ROM, Karlsruhe, Hof, Mainz, 2012

LUBW (2012)

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg: „Grundwasserüberwachungsprogramm-Ergebnisse der Beprobung 2011 - Fachbericht“ - Reihe Grundwasserschutz: Nr. 44, Karlsruhe, 2012

LUBW (2012)

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg: „Grundwasserüberwachungsprogramm-Ergebnisse der Beprobung 2011 - Kurzbericht“ - Reihe Grundwasserschutz: Nr. 45, Karlsruhe, 2012

KLIWA (2011)

LUBW - Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, Regierungspräsidium Karlsruhe, Bayerisches Landesamt für Umwelt (BLfU), Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz (LUWG): „Langzeitverhalten von Grundwasserständen, Quellschüttungen und grundwasserbürtigen Abflüssen in Baden-Württemberg, Bayern und Rheinland-Pfalz“ - KLIWA-Berichte, Heft 16, 148 Seiten, 129 Abbildungen, 9 Tabellen, 1 CD-ROM, Karlsruhe, Hof, Mainz, 2011

LUBW u.a. (2011)

LUBW - Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, Regierungspräsidium Karlsruhe, Regierungspräsidium Freiburg, Abt. 9 - Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau (LGRB): „Hydrogeologische Erkundung Baden-Württemberg, Südlicher Kraichgau Mappe 2 - „Hydrogeologischer Bau, Grundwasserdynamik, Grundwasserhaushalt“ - Mappe mit Beiheft, Tabellen, 9 Karten, 1 CD-ROM, LUBW, 2010

LUBW (2011)

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg: „Grundwasserüberwachungsprogramm-Ergebnisse der Beprobung 2010 - Fachbericht“ - Reihe Grundwasserschutz: Nr. 42, Karlsruhe, 2011

LUBW (2011)

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg: „Grundwasserüberwachungsprogramm-Ergebnisse der Beprobung 2010 - Kurzbericht“ - Reihe Grundwasserschutz: Nr. 43, Karlsruhe, 2011

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)  
Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg: „Grundwasserüberwachungsprogramm-Ergebnisse der Beprobung 2009 – Fachbericht“ - Reihe Grundwasserschutz: Nr. 40, Karlsruhe, 2010
- LUBW (2010)  
Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg: „Grundwasserüberwachungsprogramm-Ergebnisse der Beprobung 2009 – Kurzbericht“ - Reihe Grundwasserschutz: Nr. 41, Karlsruhe, 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 Jahresda-
- tenkatalog 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, 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 Grundwassergleichen), 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, 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

he, 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

#### 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 (2013)

Schuhmann, D.: „Handbuch Grundwasserdatenbank Version 3.7.0“, Ergänzte Neuauflage April 2013, LUBW-Fachdoku-

mentation (zum Download), Karlsruhe, 2010

#### LUBW (2013)

Schuhmann, D.: „WIBAS-Fachanwendung Grundwasserdatenbank - Ein flexibles Werkzeug zur Auswertung von Grundwasserdaten“, LUBW-Produktflyer, Karlsruhe, 2013

#### IOSB (2012)

Schmieder, Martin; Eisenla, M.; Stumpp, Jörg; Usländer, Thomas; Hildenbrand, E.; Schneider, B.; Schuhmann, D.; Spandl, H.; Westrich, J.: „GWDB - Einsatz der Fachanwendung Grundwasser Baden-Württemberg für Umweltbehörden“. In: Weissenbach, K. (Hrsg.): Umweltinformationssystem Baden-Württemberg F+E-Vorhaben MAF-UIS : Moderne anwendungsorientierte Forschung und Entwicklung für Umweltinformationssysteme; Phase I 2011/12, Karlsruhe: KIT Scientific Publishing, 2012 (KIT Scientific Reports 7616) ISBN: 978-3-86644-884-1, pp.123-128.

#### IOSB (2012)

Batz, Thomas et al.: „WIBAS 5.0 - Optimierung durch stärkere Integration der Datenstrukturen, Wasserrechte & Arbeits-/Betriebsstätten in WIBAS 5.0“. In: Weissenbach, K. (Hrsg.): Umweltinformationssystem Baden-Württemberg F+E-Vorhaben MAF-UIS : Moderne anwendungsorientierte Forschung und Entwicklung für Umweltinformationssysteme; Phase I 2011/12, Karlsruhe: KIT Scientific Publishing, 2012 (KIT Scientific Reports 7616) ISBN: 978-3-86644-884-1, pp.117-122.

#### IOSB (2012)

Stumpp, Jörg; Ballin, Wolfgang; Saenger, R.; Usländer, Thomas; Bergdolt, U.; Kreimes, K.; Schneider, B.; Kalembe, D.; Peters, A.; Riese, A.; Wyrwa, K.: „WaterFrame® - Informationssysteme für die Umsetzung der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie in Baden-Württemberg, Thüringen und Bayern. In: Weissenbach, K. (Hrsg.): Umweltinformationssystem Baden-Württemberg F+E-Vorhaben MAF-UIS : Moderne anwendungsorientierte Forschung und Entwicklung für Umweltinformationssysteme; Phase I 2011/12, Karlsruhe: KIT Scientific Publishing, 2012 (KIT Scientific Reports 7616) ISBN: 978-3-86644-884-1, pp.101-109.

#### IOSB (2012)

Usländer, Thomas; Atkinson, R.: „An architecture for referencing hydrologic concepts in distributed systems“. In: Steus-

loff, Hartwig (Ed.) ; IWRM 2012, Integrated Water Resources Management. Conference Proceedings : Interactions of Water with Energy and Materials in Urban Areas and Agriculture, 21.-22. November 2012, Stuttgart: Fraunhofer Verlag, 2012, ISBN: 978-3-8396-0478-6. pp. 442-449

#### IOSB (2011)

Usländer, T.; Batz, T. : Exploiting the Potential of Environmental Information Systems for Risk, Crisis and Environmental Management Applications In: Pillmann, W.: Enviro-Info 2011. Innovations in sharing environmental observations and information. Part 1 : Proceedings of the 25th International Conference EnviroInfo October 5 - 7, 2011, Ispra. Aachen: Shaker, 2011 (Umweltinformatik). ISBN: 978-3-8440-0451- 9. S.200-209

#### KIT (2011)

Schmieder, M.; Eisenla, M.; Schmid, H.; Stumpp, J.; Usländer, T.; Hildenbrand, E.; Schneider, B.; Schuhmann, D.; Spandl, H.; Westrich, J.; Brucherseifer, A.; Tschackert, A.; Nagel, K.: GWDB - Einsatz der Fachanwendung Grundwasser Baden-Württemberg für Umweltbehörden und Deponiebetreiber In: Mayer-Föll, R.: Umweltinformationssystem Baden-Württemberg: F+E-Vorhaben KEWA; kooperative Entwicklung wirtschaftlicher Anwendungen für Umwelt, Verkehr und benachbarte Bereiche in neuen Verwaltungsstrukturen; Phase VI, 2010/11; Karlsruhe: KIT Scientific Publishing, 2011 (KIT Scientific Reports 7586) ISBN: 978-3-86644-674-8, pp.99-106

#### LUBW (2010)

Schuhmann, 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 (2010)

Usländer, T.: Service-oriented Design of Environmental In-

formation Systems. Dissertation am Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Fakultät für Informatik, KIT Scientific Publishing. ISBN 978-3-86644-499-7, 2010

#### 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

#### 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

# 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 2006
ROZ	Research-Oktanzahl
RW	Rohwassermessnetz
RW-öVV	Rohwasser für öffentliche Wasserversorgung
SchALVO	Schutzgebiets- und Ausgleichsverordnung
SE	sonstige Emittentenmessstellen
StaLa	Statistisches Landesamt
SW	Schwellenwert der GrwV 2010
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)
Met B	Desphenylchloridazon (Metabolit des Pflanzenschutzmittelwirkstoffs Chloridazon)
PSM	Pflanzenschutzmittel

# Anhang

## A 1 Messstellenarten

Für die Auswertung werden die Messstellen nach Nutzung bzw. potentiellen Emittenten im Einzugsgebiet zusammengefasst. Damit ergeben sich folgende Messstellenarten (Tabelle A1):

Tabelle A1: Messstellenarten

Abkürzung	Bezeichnung
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 Beprobungskampagne Herbst 2012 (ohne Sonderprogramme)

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.

Messprogramm „N“ - landesweit an 1.776 bis 1.792 Messstellen:

Nitrat, Nitrit, Ammonium

Messprogramm „Ausgewählte Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe und Nichtrelevante Metaboliten“:

- Zugelassene Wirkstoffe: Nachmessung an allen Messstellen mit Positivbefunden im Vorjahr
- Nicht mehr zugelassene Wirkstoffe: Nachmessung an allen Messstellen mit Überschreitung des Schwellenwerts im Vorjahr

PSM-Wirkstoffe: Atrazin, Bentazon, Bromacil, Desethylatrazin, Desethylterbuthylazin, Desisopropylatrazin, Diuron, Flusilazol, Hexazinon, Isoproturon, MCPA, Mecoprop (MCP), Metalaxyl, Metazachlor, Metolachlor, Propazin, Simazin, Terbuthylazin

Nichtrelevante Metaboliten: DMS (N,N-Dimethylsulfamid), Desphenylchloridazon (Metabolit B), Methylphenylchloridazon (Metabolit B1), Metolachlorsulfonsäure CGA 380168, Metabolit CGA 51202/CGA 351916 von S-Metolachlor (Metolachlorsäure), Metabolit NOA 413173 von S-Metolachlor, Metabolit BH 479-8 von Metazachlor (Metazachlorsulfonsäure), Metabolit BH 479-4 von Metazachlor (Metazachlorsäure), Metabolit CGA 354742 von Dimethachlor (Dimethachlorsulfonsäure), Metabolit CGA 369873 von Dimethachlor, 2,6-Dichlorbenzamid

## 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

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.
- 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 (SW, GW, WW, BG) darzustellen.

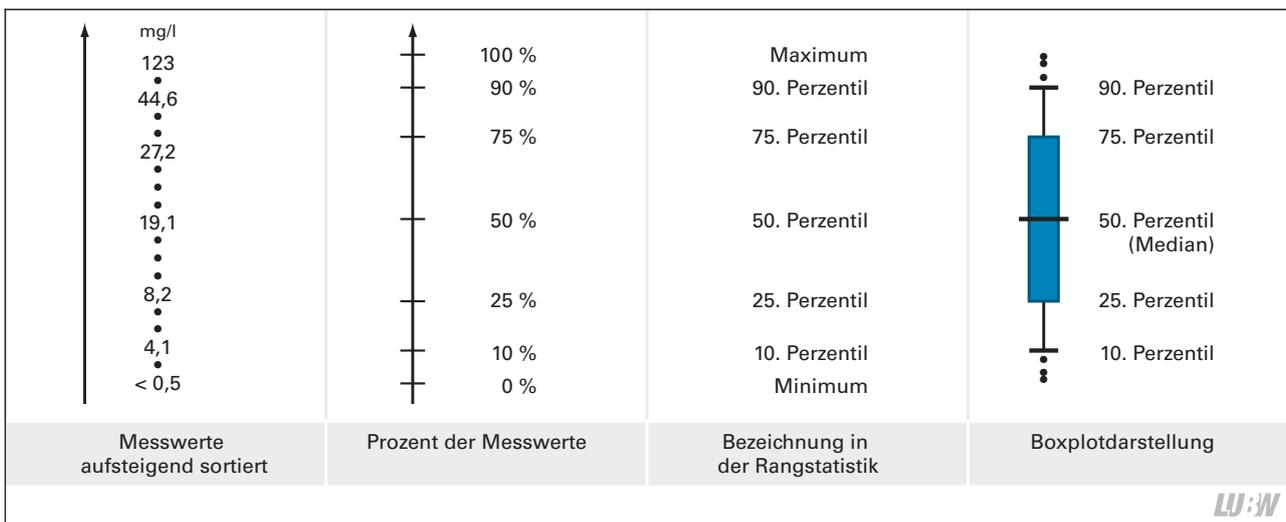


Abbildung A1: Beispiel für die Rangstatistik und die Boxplotdarstellung

## 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 (Tabelle A1):

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

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.

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. Bei Parametern, für die in der Grundwasserverordnung Schwellenwerte angegeben sind, beträgt der Warnwert 75 % dieses Schwellenwerts. Bei weiteren Parametern, für die in der Trinkwasserverordnung Grenzwerte angegeben sind, beträgt der Warnwert 80 % dieses Grenzwerts. Die Warnwerte werden bei Bedarf neueren Erkenntnissen angepasst.
- Grenzwerte (GW) für chemische Stoffe und einzelne Parameter der Trinkwasserverordnung vom 21.05.2001 bzw. der Neufassung der TrinkwV vom 28.11.2011. Die Anwendung der Trinkwassergrenzwerte als Grenzwerte im rechtlichen Sinne auf nicht für Trinkwasserzwecke verwendetes Grundwasser ist nicht zulässig und geschieht im vorliegenden Bericht nur hilfsweise für Vergleichszwecke.
- Schwellenwerte (SW) der Grundwasserverordnung vom 09.11.2010.
- Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) für Trinkwasser. Die Anwendung der GOW auf Grundwasser erfolgt im vorliegenden Bericht nur hilfsweise für Vergleichszwecke.

Tabelle A2: Bei den Beprobungen 2012 bzw. 2010-2012 häufig auftretende Bestimmungsgrenzen, Mindestbestimmungsgrenze (MBG), Warnwerte (WW) des Grundwasserüberwachungsprogramms, Grenzwerte (GW) der Neufassung der Trinkwasserverordnung vom 28.11.2011 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 2012</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	72	<b>0,2</b> / 0,5	0,5	-	-	-
Sauerstoffsättigungsindex	%	entfällt	entfällt	entfällt	-	-	-
Nitrat	mg/l	113	<b>0,5</b>	0,5	37,5	50	50
Nitrit	mg/l	1616	<b>0,01</b>	0,01	0,08	0,1 <sup>3)</sup>	-
Ammonium	mg/l	1356	<b>0,01</b>	0,01	0,375	0,5	0,5
<b>Beprobung 2010-2012 Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe LHKW</b>							
Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe [n.TrinkwV 2001]	mg/l	1365	<b>0,0001</b>	entfällt	0,0075	0,010	0,010
Trichlorethen (Tri)	mg/l	1658	<b>0,0001</b>	0,0001	0,005	-	-
Tetrachlorethen (Per)	mg/l	1433	<b>0,0001</b>	0,0001	0,005	-	-
1,1,1-Trichlorethan	mg/l	1917	<b>0,0001</b>	0,0001	0,005	-	-
Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff)	mg/l	1979	<b>0,0001</b>	0,0001	0,0024	-	-
Trichlormethan (Chloroform)	mg/l	1855	<b>0,0001</b>	0,0001	0,002	-	-
1,2-Dichlorethan	mg/l	108	<b>0,001</b>	0,001	0,002	0,003	-
Dichlormethan	mg/l	2005	<b>0,005</b>	0,005	0,008	-	-
cis-1,2-Dichlorethen	mg/l	1957	<b>0,001</b> / 0,005	0,005	0,01	-	-
trans-1,2-Dichlorethen	mg/l	106	<b>0,001</b>	0,005	0,02	-	-
Chlorethen (Vinylchlorid)	mg/l	826	<b>0,0015</b>	0,002	0,002	0,0005	-
<b>Beprobung 2010-2012 BTEX-Aromaten</b>							
Benzol	µg/l	1975	<b>0,1</b> / 0,5	0,5	0,8	1,0	-
Toluol	µg/l	1753	<b>0,1</b> / 0,5	1	2	-	-
Ethylbenzol	µg/l	1998	<b>0,1</b> / 0,5	1	2	-	-
o-Xylol	µg/l	1978	<b>0,1</b> / 0,5	1	2	-	-
m- und p-Xylol	µg/l	1813	<b>0,1</b> / 0,5	1	2	-	-
<b>Beprobung 2010-2012 Benzinzusatzstoffe MTBE und ETBE</b>							
MTBE	µg/l	1879	<b>0,5</b>	0,05	-	-	-
ETBE	µg/l	1819	<b>0,5</b>	0,05	-	-	-

<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

## 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 µg/l“ als positiver Befund, andererseits ein größerer numerischer Wert „< 0,05“ µg/l als negativer Befund betrachtet wird.





