

**Erfassung organischer Spurenbelastungen,
insbesondere durch Pflanzenbehandlungsmittel, in
oberflächennahen Lockergesteins-Grundwässern**

THÈSE

présentée à la faculté des Sciences
de l'Université de Neuchâtel
pour l'obtention du grade de
Docteur ès Sciences

par

Ronald KOZEL

- Géologue, hydrogéologue -
originaire de Aachen (Allemagne)

Soutenue le 27 mars 1992 devant le jury composé de:

Professeur François Zwahlen
Professeur André Burger
Dr. Hans-Ulrich Amman
Monsieur Daniel Hartmann
Professeur Bernard Kübler
Dr. Ludwig Well

Université de Neuchâtel
Université de Neuchâtel
Eidg. Forschungsanstalt, Zürich-Reckenholz
BA für Umwelt, Wald u. Landschaft, Bern
Université de Neuchâtel
Universität München (Allemagne)

Directeur
Codirecteur
Expert
Expert
Expert
Expert

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Erfassung organischer Spurenbelastungen,.....
insbesondere durch Pflanzenbehandlungsmittel,
in oberflächennahen Lockergesteins-Grund-.....
wässern.....

de Monsieur Ronald Kozel.....

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel
sur le rapport des membres du jury,

Messieurs F. Zwahlen, A. Burger, B. Kübler,.....
H.-U. Ammon (Zurich), D. Hartmann (Berne).....
et L. Weil (Munich).....

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 13 octobre 1992.....

Le doyen :



A. Robert

Abstract

Key words: *Groundwater, water quality, pesticides, methodology, detection of contaminants, intensive agriculture, Switzerland, Seeland aquifer.*

The present work is based upon a study related to the protection of the groundwater of the Seeland aquifer next to the Worben drinking water catchment (canton of Bern, NW Switzerland). Thanks to this study, a detailed state of the groundwater quality has been obtained, as well as an inventory of the intensive agricultural activities. These agricultural activities correspond well to those registered for most aquifers of the Swiss Plateau. Series of postglacial sand and gravel of about 25 m in thickness confine one of the important aquifers of the canton. This aquifer is particularly vulnerable to various contaminants on account of the shallow groundwater table, and because of an insufficiently thick low permeability cover. As a consequence of an agriculture that constantly becomes more intensive, one observes generally growing nitrate contents.

Inventories testify that large quantities of fertilizers and of pesticides are being used inside container nurseries and within the frame of other intensive cultures located next to the collector well of Worben. The evaluation of the contaminant potential these cultures represent for the groundwater is thus essentially based upon an inorganic hydrochemical state and upon the detection of micropollutants within the soil and the groundwater. The hydraulic behavior of the aquifer, its vulnerability, the amounts of fertilizers and of pesticides that have indeed been used, and the localization of the potential sources of urbane pollution have been further important factors for the evaluation of the contamination risks. Six series of sampling were performed at forty observation points, thus giving an account of the temporal evolution and of the spatial distribution of various parameters such as nitrate, sulfate and pesticides. By these means it has been possible to locate the pollution sources. The contaminations correspond either to diffuse sources (nitrate, ETU, terbutylazine) or to point sources (sulfate, atrazine, simazine). The determination of the organic residues has been performed by means of liquid and gas chromatography as well as by immunoassays. The comparison between these three methods has shown good reproducibility.

An inquiry performed at the Swiss Cantonal Laboratories made it furthermore possible to establish a preliminary estimation of the Swiss aquifers as to the severity of the contaminations induced by the use of pesticides. A little less than 300 substances are presently authorized for farming usage. The Cantonal Laboratories regularly supervise whether the tolerated values established for drinking water, namely 0,1 µg/l per substance and 0,5 µg/l for the sum of the substances, are being observed or not. In 1988 and 1989, 7'000, respectively 10'000 analyses were performed for about 80 active substances contained within pesticide products. While representative data about the occurrence of atrazine and simazine herbicides in Swiss groundwater is readily available, all the other substances seldom - when at all - undergo similar analyses. Up to today (1992), oversteppings of the tolerated values have been observed in Swiss groundwater for 13 pesticide substances.

In order to establish on sounder bases the global contamination state the pesticides induce within a porous aquifer, and yet to remain acceptable from the financial point of view, a precise methodology backed up by practical and bibliographical experiences has been developed. Ten successive steps are proposed. The determination of the contamination state will focus on the analysis of precise aquifers, this because a procedure based upon the analysis of the 'priority pollutants' doesn't take in account neither the important regional disparities one finds in the agricultural application of pesticides, nor the often very variable hydrogeological conditions met with this type of aquifers. For this reason two main points are adopted by the suggested approach: firstly, the determination of zones that are hydrogeologically vulnerable to the leaching of contaminants into the shallow groundwater; secondly, the restrictive selection of the substances to be analysed on the basis of the utilization data and of the physico-chemical characteristics shown by the pesticide substances. A recent list offers a preliminary evaluation of the polluting potential a large number of these substances represent.

Résumé

Mots-clés: *Eau souterraine, qualité de l'eau, produits phytosanitaires, méthodologie, détection de contaminants, agriculture intensive, Suisse, aquifère du Seeland*

C'est une étude relative à la protection de l'eau souterraine dans l'aquifère du Seeland, aux alentours du captage d'eau potable de Worben (Canton de Berne, NW de la Suisse), qui est à la base du présent travail. Cette étude a donné lieu à un relevé détaillé de la qualité de l'eau souterraine, et à un recensement des activités agricoles intensives, activités qui d'ailleurs correspondent bien à celles de la plupart des aquifères du Plateau suisse. Des séries de sables et de graviers postglaciaires d'environ 25 m d'épaisseur renferment un des aquifères importants du canton. La surface piézométrique proche de la surface ainsi qu'une couverture protectrice de faible épaisseur rendent l'eau souterraine de cette nappe particulièrement vulnérable face à divers contaminants. Conséquence d'une agriculture en constante intensification, on observe notamment des teneurs en nitrates généralement croissantes.

Les relevés effectués témoignent de l'application de quantités importantes de fertilisants et de produits phytosanitaires dans les pépinières à container et dans d'autres cultures intensives situées à proximité du puits à drains horizontaux de Worben. L'évaluation du potentiel contaminant de ces cultures s'est basé ainsi surtout sur l'état hydrochimique inorganique et sur la détection de micropolluants organiques dans les sols et les eaux souterraines. Le comportement hydraulique de l'aquifère, sa vulnérabilité, les quantités de fertilisants et de produits phytosanitaires réellement employés et la localisation de sources potentielles de pollution urbaine ont été d'autres éléments importants de l'évaluation du potentiel contaminant. A l'aide de six séries d'échantillonnage de quarante points d'observation, des évolutions temporelles et des répartitions spatiales des paramètres tels que nitrates, sulfates et produits phytosanitaires ont pu être établis et les sources de pollution localisées. Les contaminations correspondent soit à des sources diffuses (nitrates, ETU, terbutylazine) soit à des sources ponctuelles (sulfates, atrazine, simazine). La détermination des résidus organiques dans les échantillons d'eau a été effectuée à l'aide de la chromatographie en phases liquide et gazeuse ainsi que par tests immuno-enzymatiques. La comparaison des trois méthodes a révélé une bonne reproductibilité.

Une enquête auprès des Laboratoires cantonaux suisses a permis en outre d'établir une première estimation de la situation de la contamination des aquifères en Suisse par les produits phytosanitaires. Un peu moins de 300 substances sont actuellement admises pour l'emploi agricole. Les Laboratoires cantonaux surveillent en routine le respect des valeurs tolérées établis pour l'eau potable, c'est-à-dire 0.1 µg/l par substance et 0.5 µg/l pour la somme des substances. Dans les années 1988 et 1989, 7'000 respectivement 10'000 analyses ont été effectuées réparties sur 80 substances actives de produits phytosanitaires différentes. Des données représentatives pour toute la Suisse ne sont cependant disponibles que pour les herbicides atrazine et simazine, alors que toutes les autres substances ne font que sporadiquement ou pas du tout l'objet d'analyses. Jusqu'à aujourd'hui (1992) des dépassements de la valeur tolérée ont été observés, dans les eaux souterraines suisses, pour 13 produits phytosanitaires.

Pour déterminer, sur des bases plus solides, mais acceptable sous sur le plan financier, l'état global de contamination d'un aquifère poreux par des apports de produits phytosanitaires une méthodologie précise a été développée sur la base d'expériences pratiques et bibliographiques. Une succession de 10 étapes est proposée. La détermination s'orientera sur l'analyse d'aquifères précis, parce qu'un procédé basé sur l'analyse des 'priority pollutants' ne tient compte ni des disparités régionales importantes dans l'emploi agricole des produits phytosanitaires, ni des conditions hydrogéologiques souvent très variables dans ce type d'aquifères. Les principaux éléments de la démarche proposée sont pour cette raison la détermination de zones hydrogéologiquement sensibles face à l'immission de contaminants dans des eaux souterraines peu profondes, ainsi que le choix restrictif des substances à analyser sur la base des données d'utilisation et des caractéristiques physico-chimiques des produits phytosanitaires. Une liste récemment établie permet une première évaluation du potentiel polluant d'un très grand nombre de ces substances.

Kurzfassung

Schlagwörter: *Grundwasser, Wasserqualität, Pflanzenbehandlungsmittel, Untersuchungsmethodik, Intensivlandwirtschaft, Schweiz, Seeland-Aquifer*

Eine Grundwasserschutzstudie in der Umgebung der Trinkwasserfassung von Worben im Seeland-Grundwasserleiter (Kanton Bern, NW-Schweiz) erlaubte die detaillierte Abklärung der Grundwasserqualität in einem landwirtschaftlich intensiv genutzten Einzugsgebiet, exemplarisch für schweizerische Mittellandaquifere. Die ca. 25 m mächtigen postglazialen Kies- und Sandserien des Seeland-Aquifers enthalten eines der wichtigsten Grundwasservorkommen des Kantons. Ein durchwegs geringer Grundwasser-Flurabstand und geringmächtige Deckschichten sind der Grund für die hohe Empfindlichkeit des Grundwassers gegenüber Belastungseinträgen. Zunehmend hohe Nitratgehalte werden infolge der wachsenden Intensivierung der Landwirtschaft verbreitet beobachtet.

Besonders hohe Dünger- und Pflanzenbehandlungsmittelmengen kommen in den Container-Baumschulanlagen und landwirtschaftlichen Intensivkulturen in unmittelbarer Nachbarschaft des Horizontalfilterbrunnens von Worben zum Einsatz. Die vorgenommene Grundwasser-Gefährdungsabschätzung basierte daher vor allem auf eingehenden Abklärungen des anorganisch-hydrochemischen Ist-Zustandes und des Vorkommens von organischen Mikroverunreinigungen in Boden und Grundwasser. Weitere Elemente waren das hydraulische Aquiferverhalten, dessen Empfindlichkeit gegen Schadstoffeinträge, die Ermittlung des realen landwirtschaftlichen Dünger- und Pflanzenbehandlungsmittel-Einsatzes und die Lokalisierung von potentiellen urbanen Grundwasserbelastungsherden. Probenahmeserien an insgesamt 40 Grundwassermessstellen erlaubten es jahreszeitliche Konzentrationsentwicklungen und räumliche Verteilungen von Nitrat, Sulfat und Pflanzenbehandlungsmitteln im Grundwasserleiter zu verfolgen und Belastungsherde zu ermitteln. Die Kontaminationen konnten für einzelne Substanzen diffusen (Nitrat, ETU, Terbutylazin), für andere punktuellen Eintragsquellen (Sulfat, Atrazin, Simazin) zugeordnet werden. Die Bestimmung der Pflanzenbehandlungsmittelrückstände in den Wasserproben wurde unter Einsatz von gas- und flüssigkeitschromatographischen sowie enzym-immunologischen Analyseverfahren durchgeführt. Ein Vergleich dieser drei Techniken bei der Triazinbestimmung erbrachte gute Übereinstimmungen.

Eine Umfrage bei den schweizerischen Kantonalen Laboratorien erlaubte weiterhin eine grobe Einschätzung der gesamtschweizerischen Grundwasserbelastungssituation durch Pflanzenbehandlungsmittel. Knapp 300 Wirkstoffe sind derzeit für die landwirtschaftliche Anwendung bewilligt. Die Kantonalen Laboratorien überwachen routinemäßig die Einhaltung des Trinkwassertoleranzwertes von 0.1 µg/l für Pflanzenbehandlungsmittel-Rückstände (0.5 µg/l für die Summe) in Trink- und Grundwässern. In den Jahren 1988 und 1989 wurden dieser Umfrage zufolge jährlich 7'000 bzw. 10'000 Einzelstoffanalysen auf insgesamt 80 organische Pflanzenbehandlungsmittel-Wirkstoffe ausgeführt. Eine weitgehend flächendeckende Überwachung des Grundwassers erfolgte dabei lediglich auf die beiden Triazinherbizid-Wirkstoffe Atrazin und Simazin, während auf alle anderen Wirkstoffe nur stichprobenweise oder gar nicht untersucht wurde. Bis heute (1992) wurden für 13 Pflanzenbehandlungsmittel-Wirkstoffe bzw. deren Abbauprodukte Überschreitungen des schweizerischen Trinkwasser-Toleranzwertes festgestellt.

Um den globalen Belastungszustand von Lockergesteins-Grundwässern durch Pflanzenbehandlungsmittel-Einträge fundierter, aber auch in einem vertretbaren Finanzrahmen zu ermitteln, wurde auf Grundlage der Felderfahrungen und von Literaturrecherchen eine Vorgehensanleitung entwickelt. Eine schrittweises Vorgehen in 10 Untersuchungsphasen wird vorgeschlagen. Dabei soll sich das Vorgehen am Einzelfall des zu untersuchenden Aquifers orientieren, da ein Untersuchungsansatz auf der Basis der Analytik von 'priority pollutants' weder den großen regionalen Unterschieden im landwirtschaftlichen Stoffeinsatz, noch den stark wechselnden hydrogeologischen Standortbedingungen gerecht zu werden scheint. Zentrale Elemente der vorgestellten Untersuchungsmethodik sind daher die Erkennung hydrogeologisch sensibler Zonen in Bezug auf Schadstoffeinträge ins oberflächennahe Grundwasser sowie die gezielte, restriktive Auswahl des zu untersuchenden Pflanzenbehandlungsmittel-Spektrums nach Anwendungsdaten und stoffspezifischen Kriterien. Der ersten Abschätzung des Grundwasser-Gefährdungspotentials von Pflanzenbehandlungsmittel-Wirkstoffen dient eine neu erstellte Substanzliste.

Inhalt

Resumé	III
Abstract	IV
Kurzfassung	V
Inhaltsverzeichnis	VII
Abbildungsverzeichnis	XI
Tabellenverzeichnis	XV
Anlagenverzeichnis	XIX
Abkürzungsverzeichnis	XX
Dank	XXI
 Einführung	 1
 1 Fallstudie Worben	 5
1.1 Projektbeschreibung	5
1.1.1 Veranlassung und Konzeption	5
1.1.2 Organisation	6
1.1.3 Zeitlicher Ablauf	6
1.2 Methoden	9
1.2.1 Geländearbeiten	9
1.2.1.1 Grundwasserbrunnen 1950	9
1.2.1.2 Bestehendes Grundwasser-Meßstellennetz	9
1.2.1.3 Einrichtung neuer GW-Beobachtungsstellen	9
1.2.1.4 Entnahme von Bodenproben	14
1.2.1.5 Entnahme von Wasserproben	14
1.2.1.6 Messungen in-situ	14
1.2.1.7 Großpumpversuch	15
1.2.1.8 Markierungsversuche	15
1.2.2 Labormethoden	15
1.2.2.1 Anorganisch-chemische und physikalische Wasser-Untersuchungen	15
1.2.2.2 Nmin-Messungen	16
1.2.2.3 Organisch-chemische Boden- und Grundwasseruntersuchungen	16
1.2.2.4 Weitere hydrochemische Untersuchungen	16
1.3 Regional-Geologische Verhältnisse	17
1.4 Der Grundwasserleiter	21
1.4.1 Lithologie des GW-Leiters sowie der Basis- und Deckbildungen	21
1.4.2 GW-Spiegelschwankungen (unbeeinflußt)	24
1.4.3 GW-Spiegelgefälle (unbeeinflußt)	28
1.4.4 GW-Flurabstände (unbeeinflußt)	29
1.4.5 Klima und Niederschlagsverteilung	30
1.4.6 Grundwasserneubildung	30
1.4.7 Grundwasserhydraulik	35
1.4.8 Hydraulische Parameter des GW-leiters bei Worben (Literaturdaten)	36
1.4.9 Hydraulische Parameter des GW-leiters bei Worben (Felddaten)	37
1.4.9.1 Kleinpumpversuche	37
1.4.9.2 Punktuelle Durchlässigkeitstests	37
1.4.9.3 Großpumpversuch	38
1.4.9.4 Ergebnisse der Markierungsversuche	49
1.4.10 Vergleich der wichtigsten hydraulischen Parameter	52
1.4.11 Weitere aus den hydraulischen Kennwerten berechnete Parameter	54

1.4.12	Grundwasserschutzzonen für die Fassung 'SWG 1950'	55
1.5	Aufnahmen zur Flächennutzung im Untersuchungsgebiet	59
1.5.1	Landwirtschaftliche Bewirtschaftungsverhältnisse in den Jahren 1986 und 1987	59
1.5.1.1	Flächennutzung im Untersuchungsgebiet	59
1.5.1.2	Fruchtfolgen, Bracheanteil und Bewässerung	60
1.5.1.3	Nutztierbestand und Düngemittelaufwand im Untersuchungsgebiet	63
1.5.1.4	Container-Baumschulanlage	65
1.5.1.5	Landwirtschaftliche Betriebseinrichtungen	69
1.5.2	Potentielle GW-Belastungsherde im urbanen Bereich	69
1.6	Anorganisch-chemische und physikalische GW-Untersuchungen	72
1.6.1	Carbonathärte, Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht	73
1.6.2	Stickstoffverbindungen (Nitrat, Nitrit, Ammonium)	78
1.6.2.1	Vorkommen von Stickstoffverbindungen im Grundwasser bei Worben	82
1.6.2.2	Reduktionsprozesse im Grundwasser	85
1.6.2.3	Nitratkonzentrationen im Boden	88
1.6.3	Sulfat	98
1.6.4	Chlorid	102
1.6.5	Gesamthärte, Calcium, Magnesium	102
1.6.6	Natrium, Kalium	110
1.6.7	Metall- und Schwermetallgehalte des Grundwassers	112
1.6.8	Organisch gebundener Kohlenstoff, Sauerstoff, pH	114
1.6.9	Elektrische Leitfähigkeit	115
1.6.10	Bor	116
1.6.11	Grosspumpversuch - Verhalten der anorganischen Parameter	118
1.6.12	Bewertung der anorganisch-hydrochemischen Resultate	119
1.7	Organisch-chemische Grundwasser- und Bodenuntersuchungen	126
1.7.1	Urban-anthropogene Belastungsparameter	126
1.7.1.1	Adsorbierbare Organische Halogenverbindungen (AOX)	126
1.7.1.2	Leichtflüchtige Halogenierte Kohlenwasserstoffe (Einzelsubstanzen)	127
1.7.1.3	Weitere Kohlenwasserstoff-Untersuchungen	127
1.7.2	Pflanzenbehandlungsmittel (PBM)	128
1.7.2.1	PBM-Einsatz und Auswahl des Analytikumfangs	128
1.7.2.2	PBM-Rückstände in Boden und Grundwasser, Allgemeine Bewertung	132
1.7.2.3	PBM-Rückstände in Boden und Grundwasser, Detailergebnisse	133
2	Ergänzungen zur 'Fallstudie Worben'	157
2.1	Landwirtschaftliche Bewirtschaftungsverhältnisse in der Region Worben in den Jahren 1988 und 1989	158
2.1.1	Landwirtschaftliche Flächennutzung	161
2.1.2	Pflanzenbehandlungsmittel-Einsatzmengen	162
2.2	Grundwasseruntersuchungen auf PBM-Rückstände aus der Anwendung in allgemein-landwirtschaftlichen Kulturen der Region Worben	169
2.2.1	Auswahl der zu untersuchenden PBM-Wirkstoffe	169
2.2.2	Bestimmung der ausgewählten PBM-Wirkstoffe (September 1989)	177
2.2.2.1	Probenahme	177
2.2.2.2	Probenvorbereitung	177
2.2.2.3	PBM-Analytik mittels 'HPLC-DAD-Multimethode'	178
2.2.2.4	Auswertung von Ergebnissen des Dioden-Array-Detektors (DAD)	179
2.2.2.5	Ergebnisse und Diskussion	180
2.2.3	Anorganisch-chemische Begleituntersuchungen	183

2.3	Biologische bzw. auf biologischer Basis beruhende Verfahren zum Nachweis von PBM-Rückständen in Wasserproben	184
2.3.1	Enzymatische Hemmtests	184
2.3.2	Hemmung der Hill-Reaktion	186
2.3.3	Enzym-Immunologische Verfahren	186
2.3.3.1	Grundlagen der Triazinbestimmung nach dem ELISA-Verfahren	186
2.3.3.2	Praxiseinsatz von ELISA-Triazin-Kits	189
2.4	Triazin-Rückstände im Grundwasser	199
2.4.1	Allgemeine Bemerkungen zu den Wirkstoffen der Triazingruppe	199
2.4.2	Chemische Struktur, Abbauprodukte und Analytik von Triazinen	200
2.4.3	Triazin-Vergleichsuntersuchungen	202
2.4.4	Untersuchungen auf weitere PBM-Wirkstoffe	214
2.5	Jährliche PBM-Einsatzmengen in der Schweiz	216
2.5.1	Landwirtschaftlicher Bereich	216
2.5.2	Nicht-landwirtschaftlicher Bereich	220
2.6	Untersuchungen auf PBM-Rückstände in Grundwässern der Schweiz	222
2.6.1	SGCI-Untersuchung 1987/88	222
2.6.2	PBM-Untersuchungen der Kantonalen Laboratorien	223
2.6.2.1	Ergebnis-Zusammenstellungen des Bundesamtes für Gesundheitswesen	224
2.6.2.2	Umfrage bei den Kantonalen Laboratorien (1988 und 1989)	225
2.6.2.3	Schlußfolgerungen aus der Umfrage bei den Kantonalen Laboratorien	232
3	Pflanzenbehandlungsmittel und Grundwasser - Grundlagen	237
3.1	Toxikologische Bewertung von PBM-Rückständen im Trinkwasser	237
3.2	Gesetzliche Bestimmungen zur Beurteilung von Pflanzenbehandlungsmittel-Rückständen in Trinkwässern	241
3.2.1	Trinkwasser-Grenzwertkonzepte	241
3.2.2	Trinkwasser-Toleranz-/Grenzwert-Überschreitungen	244
3.3	Gesetzliche Grundlagen zur PBM-Anwendung	246
3.4	Spurenanalytik auf PBM-Rückstände	250
3.5	Chemische Wirkstoffgruppen der PBM	253
3.6	Umweltverhalten von PBM-Wirkstoffen	256
3.7	Vorkommen von PBM-Rückständen in Grundwässern	264
3.8	Substanzliste zur Gefährdungsabschätzung und gezielten GW-Überwachung von PBM-Kontaminationen	270
3.9	Überwachungs- und Detektionsstrategien auf Pflanzenbehandlungsmittel-Rückstände im Grundwasser	277
3.9.1	Landesweite Monitoring-Konzepte	277
3.9.2	Verfahren zur Beurteilung des GW-Gefährdungspotentials von PBM	278
3.9.3	Beurteilung der analytischen Nachweisbarkeit von PBM-Substanzen	282
3.9.4	Regional begrenzte Detektionsstrategien	282
3.10	Möglichkeiten der Verhinderung von landwirtschaftlich bedingten PBM-Einträgen ins Grundwasser	286

4	Untersuchungsmethodik	289
4.1	Einführung	289
4.2	Untersuchungsphase 1: Vorerkundung	292
4.3	Untersuchungsphase 2: Erfassung der lokalen hydrogeologischen Verhältnisse	293
4.3.1	Aufbau und Mächtigkeit des Grundwasserleiters	293
4.3.2	Grundwasserstandsverhältnisse	293
4.3.3	Hydraulische und hydrodynamische Parameter	294
4.3.4	Aufbau und Mächtigkeit der Grundwasserüberdeckung	295
4.4	Untersuchungsphase 3: Grundwasser-Meßstellen	296
4.4.1	Ausbau des Meßstellernetzes	296
4.4.2	Einrichtung der Meßstellen	297
4.5	Untersuchungsphase 4: Aufnahme der landwirtschaftlichen Bewirtschaftungsverhältnisse	302
4.6	Untersuchungsphase 5: Hydrochemische Begleituntersuchungen	305
4.7	Untersuchungsphase 6: Auswahl der analytisch zu bestimmenden PBM-Wirkstoffe	307
4.8	Untersuchungsphase 7: GW-Probenahme und PBM-Problemstoffanalytik	311
4.8.1	Entnahme von GW-Proben für die organische Spurenanalytik	311
4.8.2	Pflanzenbehandlungsmittel-Problemstoffanalytik	314
4.9	Untersuchungsphase 8: PBM-Detailanalytik	316
4.10	Untersuchungsphase 9: Interpretation der Analytikergebnisse	317
4.10.1	Auswertung der Ergebnisse	317
4.10.2	Abzuleitende Maßnahmen	317
4.11	Untersuchungsphase 10: Öffentlichkeitsarbeit	319
	Literaturverzeichnis	321

Abbildungsverzeichnis

- Abb. 0.1: Presseschlagzeilen zum Thema 'Pflanzenbehandlungsmittel im Trinkwasser'.
 Abb. 0.2: Zeitlicher und struktureller Aufbau des Gesamtprojektes.
- Abb. 1.1: Organisationsstruktur des Grundwasserschutzprojektes SWG/Worben.
 Abb. 1.2: SWG-Brunnen 1950: Ausführungsplan und Lage der Horizontalfilterrohre.
 Abb. 1.3: Situationsplan des Untersuchungsgebietes mit Lage der Grundwassermeßstellen.
 Abb. 1.4: Ausbau einer 4"-Einfachmeßstelle (Nr. 107).
 Abb. 1.5: Ausbau einer 2"-Doppelmeßstelle (Nr. 116).
 Abb. 1.6: Hydrogeologische Übersichtskarten zur Lage des Untersuchungsgebietes.
 Abb. 1.7: Geologisches Längsprofil durch den Seeland-Grundwasserleiter.
 Abb. 1.8: Typisches Bodenprofil aus der Region Worben.
 Abb. 1.9: Mächtigkeiten der bindigen Deckschichten (Boden und Unterboden aufsummiert).
 Abb. 1.10: Trogparalleles Längsprofil durch den Grundwasserleiter bei Worben, konstruiert aus alten und neuen Bohrprotokollen.
 Abb. 1.11: Grundwasserganglinien an den Meßstellen 'Moos Jens' und 'Worben Mühlestraße' im Jahre 1987 sowie Niederschlagsverteilung an der Meßstelle 'Schulhaus Merzligen'.
 Abb. 1.12: Grundwassergleichen am 02.09.1987, 10.00 Uhr (Ruhewasserspiegel).
 Abb. 1.13: Grundwasser-Flurabstände am 02.09.1987 (mittlerer, unbeeinflusster GW-Stand).
 Abb. 1.14: Niederschlagsverteilung im Untersuchungszeitraum an der Station Aarberg.
 Abb. 1.15: Hydrogeologische Gebietsübersicht des Grundwasserfeldes Seeland.
 Abb. 1.16: Anteil an Aare-Infiltrat im Seeland-Grundwasserleiter aufgrund von Sauerstoff-Isotopenuntersuchungen.
 Abb. 1.17: Niederschlagsverteilung im Monat September 1987 (Meßstation Aarberg).
 Abb. 1.18: GW-Ganglinien ausgewählter GW-Meßstellen während des Großpumpversuches 1987.
 Abb. 1.19: Grundwassergleichen am 14.09.1987, 08.00 Uhr (quasistabilisiert).
 Abb. 1.20: Grundwassergleichen am 18.09.1987, 08.00 Uhr (Tiefststand).
 Abb. 1.21: Grundwassergleichen am 28.09.1987, 08.00 Uhr (Höchststand während des Pumpversuches).
 Abb. 1.22: Vergleich von Binnenkanal-Niveau (Meßstelle Nr. 126) und GW-Niveau (Nr. 109) während des Großpumpversuches 1987.
 Abb. 1.23: Injektionspunkte der Markierungsversuche 'Worben 1987' und schematisierte Ausbreitung der Farbstoffe im Grundwasser.
 Abb. 1.24: Zeit-Konzentrationsdiagramme der injizierten Farbstoffe in den SWG-Brunnen.
 Abb. 1.25: Wahre GW-Fließzeiten bei einer Entnahmemenge von 12.500 l/min in Brunnen 1950 nach Ergebnissen verschiedener Markierungsversuche.
 Abb. 1.26: GW-Schutzzonen für die SWG-Fassung '1950' entsprechend den hydrogeologischen Untersuchungen in den Jahren 1987 und 1988.
 Abb. 1.27: Landwirtschaftliche Bewirtschaftungsverhältnisse im Jahre 1987.
 Abb. 1.28: Situation der Container-Baumschulanlage 'Hinderfeld'.
 Abb. 1.29: Schematisches Profil in der Container-Baumschulanlage und Größenordnungen der Stoffeinträge.
 Abb. 1.30: Grundwasserstände an 14 GW-Meßstellen (unmaßstäblich; in GW-Fließrichtung SW-NE angeordnet) zum Zeitpunkt der Probenahmen A bis F.
 Abb. 1.31: Darstellung der Kationen- und Anionen-Lösungsgehalte in einer Wasserprobe aus Brunnen '1950' vom 28.04.1987.
 Abb. 1.32: Schematisierter Konzentrationsverlauf von gelöstem organischem Kohlenstoff (DOC), Sauerstoff (O₂) und Kohlendioxid (CO₂) bei der Versickerung ins Grundwasser.
 Abb. 1.33: Isolinien gleicher Carbonathärten im Grundwasser des Untersuchungsgebietes Worben (°fH) am 6.07.1987.
 Abb. 1.34: Isolinien gleicher Carbonathärten im Grundwasser des Untersuchungsgebietes Worben (°fH) am 21.03.1988.

- Abb. 1.35: Der Stickstoff-Kreislauf.
- Abb. 1.36: Isolinien gleicher Nitrat-Konzentrationen (mg/l) im Grundwasser des Untersuchungsgebietes Worben am 06.07.1987.
- Abb. 1.37: Isolinien gleicher Nitrat-Konzentrationen (mg/l) im Grundwasser des Untersuchungsgebietes Worben am 21.03.1988.
- Abb. 1.38: Sequenzen mikrobieller Redoxprozesse.
- Abb. 1.39: Situation der N_{min} -Teststandorte im Untersuchungsgebiet Worben.
- Abb. 1.40: N_{min} -Gehalte im Bodenprofil und NO_3 -N-Gehalte im Sickerwasser an Teststandort 5.
- Abb. 1.41: N_{min} -Gehalte im Bodenprofil und NO_3 -N-Gehalte im Sickerwasser an Teststandort 107.
- Abb. 1.42: N_{min} -Gehalte im Bodenprofil und NO_3 -N-Gehalte im Sickerwasser an Teststandort 111.
- Abb. 1.43: N_{min} -Gehalte im Bodenprofil und NO_3 -N-Gehalte im Sickerwasser an Teststandort 116.
- Abb. 1.44: N_{min} -Gehalte im Bodenprofil und NO_3 -N-Gehalte im Sickerwasser an den Teststandorten 102a, 102b und 102c.
- Abb. 1.45: Sulfat-Konzentrationsentwicklung im SWG-Brunnen 1950 zwischen den Jahren 1972 und 1989.
- Abb. 1.46: Isolinien gleicher Sulfat-Konzentrationen (mg/l) im Grundwasser des Untersuchungsgebietes Worben am 21.03.1988.
- Abb. 1.47: Isolinien gleicher Calcium-Konzentrationen (mg/l) im Grundwasser des Untersuchungsgebietes Worben am 06.07.1987.
- Abb. 1.48: Isolinien gleicher Calcium-Konzentrationen (mg/l) im Grundwasser des Untersuchungsgebietes Worben am 21.03.1988.
- Abb. 1.49: Profil der Calcium-Konzentrationen im oberflächennahen Grundwasser in GW-Stromrichtung (SW - NE).
- Abb. 1.50: Isolinien gleicher Magnesium-Konzentrationen (mg/l) im Grundwasser des Untersuchungsgebietes Worben am 21.03.1988.
- Abb. 1.51: Isolinien gleicher Gesamthärten im Grundwasser des Untersuchungsgebietes Worben ($^{\circ}H$) am 06.07.1987.
- Abb. 1.52: Isolinien gleicher Gesamthärten im Grundwasser des Untersuchungsgebietes Worben ($^{\circ}H$) am 21.03.1988.
- Abb. 1.53: Isolinien gleicher Kalium-Konzentrationen (mg/l) im Grundwasser des Untersuchungsgebietes Worben am 21.03.1988.
- Abb. 1.54: Korrelation zwischen TOC- und $KMnO_4$ -Meßergebnissen (Probenahme April 1987).
- Abb. 1.55: Isolinien gleicher Leitfähigkeiten ($\mu S/cm$) im Grundwasser des Untersuchungsgebietes Worben am 21.03.1988.
- Abb. 1.56: Entwicklung der Leitfähigkeit in den Horizontalfilterrohren des Brunnens 1950 während des Großpumpversuches am 03.09., 14.09. und 01.10.1987.
- Abb. 1.57: Zonierung des Grundwassers in der Region Worben nach anorganisch-chemischen Belastungsparametern.
- Abb. 1.58: Ethylenthioharnstoff(ETU)-Konzentrationen im Grundwasser des Untersuchungsgebietes Worben am 14.10.1987.
- Abb. 1.59: PBM-Konzentrationen im Bodenprofil 116 (April 1987).
- Abb. 1.60: PBM-Konzentrationen im Bodenprofil 102a (Sträucher) der Container-Baumschulanlage am 28.04.1987.
- Abb. 1.61: PBM-Konzentrationen im Bodenprofil 102b (Koniferen) der Container-Baumschulanlage am 28.04.1987.
- Abb. 1.62: Atrazin-Konzentrationen ($\mu g/l$) im Grundwasser des Untersuchungsgebietes zum Zeitpunkt der fünf Probenahmen zwischen April 1987 und März 1988.
- Abb. 1.63: Terbutylazin-Konzentrationen ($\mu g/l$) im Grundwasser des Untersuchungsgebietes zum Zeitpunkt der fünf Probenahmen zwischen April 1987 und März 1988.
- Abb. 1.64: Simazin-Konzentrationen ($\mu g/l$) im Grundwasser des Untersuchungsgebietes zum Zeitpunkt der fünf Probenahmen zwischen April 1987 und März 1988.

- Abb. 2.1: Ausdehnung des Aufnahmegebietes der landwirtschaftlichen Bewirtschaftungsverhältnisse (1988 und 1989) und Lage der GW-Probenahmestellen der P8M-Untersuchungen vom 11.09.1989.
- Abb. 2.2: Beispiel für ein Aufnahmeformular zur Erfassung der landwirtschaftlichen Bewirtschaftungsverhältnisse im Gebiet Worben (1989).
- Abb. 2.3: Prozentuale Aufgliederung des PBM-Einsatzes im Untersuchungsgebiet Worben in den Jahren 1988 und 1989.
- Abb. 2.4: Auswahlsschritte bei der Festlegung des spurenanalytischen Untersuchungsspektrums von P8M-Rückständen aus landwirtschaftlicher Anwendung.
- Abb. 2.5: Diodenarray-Chromatogramm eines PBM-Eichgemisches dargestellt im 3D-Plot.
- Abb. 2.6: Diodenarray-Chromatogramm einer Wasserprobe aus Worben dargestellt im 3D-Plot.
- Abb. 2.7: Heterogener Immunoassay am Beispiel des ELISA.
- Abb. 2.8: Eichkurve und Meßwerte zur Atrazinbestimmung mittels ELISA (Serie 5).
- Abb. 2.9: Hauptabbauwege der Wirkstoffe Atrazin, Simazin und Terbutylazin im Boden.
- Abb. 2.10: Probenahmestellen der Triazinvergleichsuntersuchungen.
- Abb. 2.11: Entwicklung der Triazinkonzentrationen (Atrazin, Simazin, Terbutylazin) an GW-Meßstelle Nr. 102 zwischen April 1987 und Juni 1990.
- Abb. 2.12: Entwicklung der Triazinkonzentrationen (Atrazin, Simazin, Terbutylazin) an GW-Meßstelle Nr. 103 zwischen April 1987 und Juni 1990.
- Abb. 2.13: Entwicklung der Triazinkonzentrationen (Atrazin, Simazin, Terbutylazin) an GW-Meßstelle Nr. 104 zwischen April 1987 und Juni 1990.
- Abb. 2.14: Entwicklung der Triazinkonzentrationen (Atrazin, Simazin, Terbutylazin) an GW-Meßstelle Nr. 110 zwischen April 1987 und Juni 1990.
- Abb. 2.15: Entwicklung der Triazinkonzentrationen (Atrazin, Simazin, Terbutylazin) an GW-Meßstelle Nr. 117 A zwischen April 1987 und Juni 1990.
- Abb. 2.16: Entwicklung der Triazinkonzentrationen (Atrazin, Simazin, Terbutylazin) an GW-Meßstelle Nr. 124 (SWG-8-Brunnen 1950) zwischen April 1987 und Juni 1990.
- Abb. 2.17: Aufgliederung des P8M-Verbrauchs in der schweizerischen Landwirtschaft im Jahre 1988.
- Abb. 2.18: PBM-Anwendung im nichtlandwirtschaftlichen Bereich, dargestellt als relative Häufigkeit der einzelnen Produktkategorien.
- Abb. 2.19: Darstellung der Größe des durch die Kantonalen Laboratorien in Grundwasserproben bestimmten P8M-Spektrums (1988 und 1989).
- Abb. 2.20: Untersuchungsintensität der durch die Kantonalen Laboratorien durchgeführten P8M-Bestimmungen in Grundwasserproben (1988 und 1989).
- Abb. 3.1: Übersichtsgraphik zu den geltenden P8M-Anwendungsverböten.
- Abb. 3.2: Wasser- und P8M-Dynamik innerhalb des Agrarökosystems.
- Abb. 3.3: Relative Größen physikalischer, biologischer und hydrochemischer Einflußfaktoren bei der Schadstoffreduktion in der ungesättigten und gesättigten Zone.
- Abb. 3.4: Schematische Darstellung grundwassergefährdender Eigenschaften von P8M.
- Abb. 3.5: Abbaueiten einiger Herbizid- und Insektizidklassen im Boden.
- Abb. 3.6: Persistenz der Gesamtückstände bzw. der biologischen Aktivität (in Wochen) von Herbiziden im Boden.
- Abb. 3.7: Hydrolytischer Abbau von s-Triazinen (Atrazin, Simazin) in saurem Milieu zu Hydroxy-Triazinen in Anwesenheit katalytisch wirkender Austauschere.
- Abb. 3.8: Rückstandskonzentrationen von 2,4-D, Atrazin und Aldicarb im Bodenprofil modelliert unter 'high-pollution-Annahmen'.
- Abb. 3.9: Faktoren, welche die Verlagerung von Pflanzenschutzmitteln im Boden beeinflussen - Entscheidungshilfe für die Beurteilung der Grundwassergefährdung.
- Abb. 3.10: Untersuchungsmethodik zur Aussonderung und Untersuchung grundwassergefährdender Problemstandorte bei Altablagerungen.

- Abb. 4.1: Aufbau der Untersuchungsmethodik zur Ermittlung von Grundwasserbelastungen durch Pflanzenbehandlungsmittel aus landwirtschaftlicher Anwendung.
- Abb. 4.2: Schematische Darstellung möglicher Filtereinbauvarianten in Grundwassermeßstellen zur Erfassung von PBM-Rückständen. Drei verschiedene Grundwasserleiterverhältnisse.
- Abb. 4.3: Eignung verschiedener Rohrmaterialien zum Ausbau von Grundwassermeßstellen in Abhängigkeit von den hydrochemischen Untersuchungsparametern.
- Abb. 4.4: Formblatt zur Aufnahme der landwirtschaftlichen Bewirtschaftungspraxis im Rahmen von GW-Untersuchungen auf Pflanzenbehandlungsmittel-Rückstände.
- Abb. 4.5: Schematische Darstellung der Auswahl von PBM-Wirkstoffen mit erhöhtem Grundwassergefährdungspotential nach anwendungs- und stoffspezifischen Kriterien.
- Abb. 4.6: Meßapparatur zur in-situ-Simultanmessung verschiedener GW-Beschaffenheitsparameter bei der Probenahme.
- Abb. 4.7: Eignung verschiedener Rohr- und Schlauchmaterialien zur Grundwasserprobenahme in Abhängigkeit von den hydrochemischen Untersuchungsparametern.

Tabellenverzeichnis

- Tab. 1.1: Bandbreite der Bodencharakteristika in 6 Standardprofilen bei Worben.
- Tab. 1.2: Mächtigkeiten des grobkörnigen wassergesättigten Grundwasserleiters bei Worben in verschiedenen Bohrprofilen von SW nach NE.
- Tab. 1.3: Bereichs-k-Wert-Berechnungen aus Kleinpumpversuchen nach Formeln für unvollkommene (THEADOSSIADIS) und vollkommene (DUPUIT) Brunnen.
- Tab. 1.4: K-Wert-Berechnungen aus punktuellen Bohrlochtests.
- Tab. 1.5: Technischer und zeitlicher Ablauf des Großpumpversuches Worben im September 1987.
- Tab. 1.6: K-Werte nach DUPUIT-THIEM für die Umgebung des Brunnens 1950.
- Tab. 1.7: Technische Angaben zu den GW-Markierungsversuchen bei Worben am 3. und 15. September 1987.
- Tab. 1.8: Ergebnisse der GW-Markierungsversuche bei Worben im September 1987.
- Tab. 1.9: Vergleich von Poren- und Abstandsgeschwindigkeiten im GW-Leiter Worben während des Großpumpversuches im September 1987.
- Tab. 1.10: Flächennutzung im Untersuchungsgebiet Worben.
- Tab. 1.11: Aufstellung der landwirtschaftlichen Flächennutzung in den Jahren 1986 und 1987.
- Tab. 1.12: Winterbracheanteile im Aufnahmegebiet Worben, berechnet auf Grundlage der landwirtschaftlichen Kulturen.
- Tab. 1.13: Nährstoffeinsatz (N, P, K) auf den Landwirtschaftsflächen des Aufnahmegebietes im Jahr 1987 (ohne Container-Baumschulanlage).
- Tab. 1.14: Jährlicher Stickstoff-Input auf der Landwirtschaftsfläche des Untersuchungsgebietes (220.5 ha) - Vergleich Wirtschaftsdünger/Handelsdünger/Atmosphäre.
- Tab. 1.15: Eintrag an Nebenbestandteilen der Düngemittel (Ca, S, Cl) im Untersuchungsgebiet (Gesamt 315 ha, Landwirtschaftsfläche 220 ha) für das Jahr 1987.
- Tab. 1.16: Grundwasseranalyse aus Brunnen 1950 vom 28. April 1987
- Tab. 1.17: N-Düngerverbrauch in der Schweiz im Jahr 1985, aufgeteilt nach einzelnen N-Formen.
- Tab. 1.18: Grenz- bzw. Toleranzwerte und Qualitätsziele von Stickstoffverbindungen im Trinkwasser.
- Tab. 1.19: Chemisch-physikalische Bodenuntersuchungen an den N_{min} -Standorten im Untersuchungsgebiet Worben.
- Tab. 1.20: Kulturmaßnahmen auf den N_{min} -Teststandorten im Untersuchungsgebiet Worben.
- Tab. 1.21: Jährlicher Sulfat-Input (als S) auf der Landwirtschaftsfläche des Untersuchungsgebietes (220.5 ha) - Vergleich Landwirtschaft/Atmosphäre.
- Tab. 1.22: Jährlicher Chlorid-Input auf der Landwirtschaftsfläche des Untersuchungsgebietes (220.5 ha) - Vergleich Landwirtschaft/Atmosphäre.
- Tab. 1.23: Jährlicher Calcium-Input auf der Landwirtschaftsfläche des Untersuchungsgebietes (220.5 ha) - Vergleich Landwirtschaft/Atmosphäre.
- Tab. 1.24: Jährlicher Kalium-Input auf der Landwirtschaftsfläche des Untersuchungsgebietes (220.5 ha) - Vergleich Landwirtschaft/Atmosphäre.
- Tab. 1.25: Jährlicher atmosphärischer Schwermetall-Input nach Depositionsmessungen (naß und trocken) in Dübendorf in den Jahren 1985/86 und zum Vergleich in München.
- Tab. 1.26: Leitfähigkeitsmaxima und -minima regulierende Ionen und Erläuterung der möglichen Ursachen.
- Tab. 1.27: Durchschnittliche Leitfähigkeiten ($\mu S/cm$), Gesamthärten ($^{\circ}fH$) und Sulfatgehalte (mg/l) an vier Doppelmessstellen und im Brunnen 1950 im Zeitraum der Untersuchungen 1987/88.
- Tab. 1.28: Aufstellung der in Grund- und Oberflächenwasserproben aus Worben bestimmten Halogenkohlenwasserstoff-Verbindungen und deren Nachweisgrenzen.
- Tab. 1.29: Jährlicher PBM-Einsatz in der Container-Baumschulanlage Worben (1986 und 1987).
- Tab. 1.30: Jährlicher PBM-Einsatz in den Freiland-Baumschulanlagen in Worben (1986 und 1987).

-
- Tab. 1.31: Im Rahmen des Untersuchungsprogrammes 1987/88 in Boden und Grundwasser bestimmte PBM-Wirkstoffe, unter Angabe der landwirtschaftlichen Einsatzmengen und der spurenanalytischen Nachweisgrenzen.
- Tab. 1.32: PBM-Einsatz im Beprobungszeitraum auf den vier Testparzellen außerhalb der Baumschulanlage.
- Tab. 1.33: Kurzbeschreibung der wichtigsten spurenanalytisch bestimmten PBM-Wirkstoffe
- Tab. 1.34: Übersicht über die Dithiocarbamat-Meßergebnisse in Boden und Grundwasser.
- Tab. 1.35: Übersicht über die Phtalimid-Meßergebnisse in Boden und Grundwasser.
- Tab. 1.36: Übersicht über die Phosphorsäureester-Meßergebnisse in Boden und Grundwasser.
- Tab. 1.37: Übersicht über die Permethrin-Meßergebnisse in Boden und Grundwasser.
- Tab. 1.38: Übersicht über die Dicofol-Meßergebnisse in Boden und Grundwasser.
- Tab. 1.39: Übersicht über die Triforin-Meßergebnisse in Boden und Grundwasser.
- Tab. 1.40: Übersicht über die Triazin-Meßergebnisse in Boden und Grundwasser.
- Tab. 1.41: Triazinkonzentrationen im Grundwasser dreier Horizontalfilterrohre des Brunnens 1950 im Verlauf des Großpumpversuches im September 1987.
- Tab. 1.42: Konzentrationsentwicklung der Propyzamidgehalte in den Bodenprofilen der Teststandorte 102a und 102b in der Container-Baumschulanlage.
- Tab. 1.43: Übersicht über die Propyzamid-Meßergebnisse in Boden und Grundwasser.
-
- Tab. 2.1: Aufstellung der landwirtschaftlichen Flächennutzung (Kultur, Gesamtfläche, Parzellenzahl) im Aufnahmegebiet Worben in den Jahren 1988 und 1989.
- Tab. 2.2: PBM-Einsatz im Aufnahmegebiet in den Jahren 1986 bis 1989, nach Wirkstoffgruppen gegliedert.
- Tab. 2.3: Aufwandmengen an PBM-Wirkstoffen (in kg) und landwirtschaftliche Anwendungsbereiche im Aufnahmegebiet Worben (1986 bis 1989).
- Tab. 2.4: Auswahltabelle der zu analysierenden organischen PBM aus der landwirtschaftlichen Anwendung im Untersuchungsgebiet Worben (1988/89).
- Tab. 2.5: Kurzbeschreibung der im September 1989 spurenanalytisch bestimmten PBM-Wirkstoffe (landwirtschaftliche Anwendung in den Jahren 1988/89 im Untersuchungsgebiet).
- Tab. 2.6: Ergebnisse von PBM-Untersuchungen im Grundwasser bei Worben.
- Tab. 2.7: Kreuzreaktivität der RES-I-MUNETTM-Antikörper mit anderen PBM-Wirkstoffen.
- Tab. 2.8: Atrazin-Äquivalente ($\mu\text{g/l}$), ermittelt nach der ELISA-Methode (RES-I-MUNETTM) und Variationsbreiten der Messungen ($\mu\text{g/l}$).
- Tab. 2.9: Vergleich von GC-NPD- und ELISA-Ergebnissen (RES-I-MUNETTM-Test und TU München) aus Triazin-Rückstandsbestimmungen und Maß deren Übereinstimmung.
- Tab. 2.10: Ergebnisse der Triazin-Vergleichsuntersuchungen mittels GC-NPD, HPLC-DAD, HPLC-UV und ELISA.
- Tab. 2.11: PBM-Verkaufs- bzw. -Verbrauchsmengen (in t, landwirtschaftliche Anwendung) in der Schweiz für das Jahr 1988.
- Tab. 2.12: Verbrauch von PBM (in t, landwirtschaftliche Anwendung) in der Schweiz im Jahr 1981.
- Tab. 2.13: Jährlicher Herbizidaufwand (Wirkstoffmengen) im nichtlandwirtschaftlichen Bereich der Schweiz.
- Tab. 2.14: Zur Untersuchung ausgewählte Wirkstoffe (bzw. Metaboliten), Analytikumfang und Ergebnisse der SGCI-Untersuchungen 1987/88 auf PBM-Rückstände in Grundwässern.
- Tab. 2.15: PBM-Untersuchungen der Kantonalen Laboratorien an Lebensmittel- und Wasserproben (Trink-, Quell- und Grundwasser) in den Jahren 1988 und 1989 nach Zusammenstellungen des Bundesamtes für Gesundheitswesen.
- Tab. 2.16: Umfang der Rückstandsbestimmungen der Kantonalen Laboratorien auf organische PBM: Wirkstoffe und Resultate für die Jahre 1988 und 1989.
- Tab. 2.17: Flächendeckungsgrad der Analytik und Anwendungsgebiete von in schweizerischen Grundwässern in den Jahren 1988 und 1989 nachgewiesenen PBM-Wirkstoffen.
- Tab. 2.18: PBM-Spurenanalytik im schweizerischen Grund- und Trinkwasser: Vergleich zwischen der Untersuchungspraxis der Kantonalen Laboratorien in den Jahren 1988 und 1989 sowie den nach den derzeitigen Erkenntnissen (theoretische und empirische Anhaltspunkte) zu empfehlenden Untersuchungspräferenzen.

-
- Tab. 3.1: Beispiele für Angaben zur akuten und chronischen Toxizität (NEL, ADI-Wert, TW-Richtwert) ausgewählter PBM-Wirkstoffe.
- Tab. 3.2: Methoden zur Probenvorbereitung und analytischen Bestimmung einzelner PBM-Substanzklassen.
- Tab. 3.3: Chemische Wirkstoffgruppen von PBM und wichtigste Vertreter dieser Gruppen.
- Tab. 3.4: Adsorptions- und Abbauverhalten der wichtigsten chemischen PBM-Wirkstoffgruppen.
- Tab. 3.5: Mobilitätsklassen ausgewählter PBM und Beziehungen zu K_{OW}- und K_{OC}-Werten.
- Tab. 3.6: Vorkommen von in der Schweiz für die landwirtschaftliche Anwendung zugelassenen PBM in Grundwässern diverser Staaten.
- Tab. 3.7: Benötigte Zeit bis zum Erreichen einer Bodentiefe von 3 m und prozentuale Rückstandskonzentrationen ausgewählter PBM-Wirkstoffe modelliert unter 'high-pollution-Annahmen'.
- Tab. 4.1: Mögliche Einflußfaktoren auf die Probenbeschaffenheit bei den verschiedenen Schritten der Probengewinnung.
- Tab. 4.2: Im Rahmen der landwirtschaftlichen Befragung zu erhebende Rohdaten und daraus abzuleitende Aufnahmeergebnisse.
- Tab. 4.3: Hydrochemische Kontrollparameter auf anthropogene GW-Belastungen und deren Anwendungsbereiche.

Anlagenverzeichnis

ANHANGTABELLEN

Anhangtabelle 1:	Meßstellendaten
Anhangtabelle 2:	Daten Dauerpumpversuch September 1987
Anhangtabelle 3:	Resultate Anorganisch-chemische Analytik (Wasser)
Anhangtabelle 4:	Resultate der Pflanzenbehandlungsmittelanalytik (Wasser)
Anhangtabelle 5:	Resultate der Pflanzenbehandlungsmittelanalytik (Boden)
Anhangtabelle 6:	Resultate der hydrochemischen Sonderparameter (Wasser)
Anhangtabelle 7:	Pflanzenbehandlungsmittel-Substanzliste
Anhangtabelle 8:	Liste der durch die Kantonalen Laboratorien analysierten organischen PBM-Wirkstoffe

ANALYTIKBSCHREIBUNGEN

Analytikbeschreibung 1:	Pestizide
Analytikbeschreibung 2:	Deiquat
Analytikbeschreibung 3:	Paraquat
Analytikbeschreibung 4:	Thiram und andere schwefelhaltige Pestizide
Analytikbeschreibung 5:	TOC
Analytikbeschreibung 6:	AOX
Analytikbeschreibung 7:	LHKW
Analytikbeschreibung 8:	Bor

Abkürzungsverzeichnis

ADI	acceptable daily intake
AOX	adsorbable organic halogen
ARA	Abwasserreinigungsanlage
BAG	Bundesamt für Gesundheitswesen, Bern
BGA	Bundesgesundheitsamt, Berlin
BUS	Bundesamt für Umweltschutz, Bern (bis 1989)
BUWAL	Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DGVE	DüngergröÙvieheinheiten
DTA	duldbare tägliche Aufnahme
ELISA	enzyme linked immunosorbent assay
EPA	environmental protection agency, USA
FIV	Fremd- und Inhaltsstoffverordnung
GC-ECD	Gaschromatograph mit mit Elektroneneinfang-Detektor
GC-MS	Gaschromatograph gekoppelt mit Massenspektrometer
GC-NPD	Gaschromatograph mit Stickstoff-Phosphor-Detektor
GW	Grundwasser
HPLC-UV	Hochleistungsflüssigkeitschromatograph mit UV-Detektor
HPLC-DAD	Hochleistungsflüssigkeitschromatograph mit Diodenarray-Detektor
K _{OC}	Kohlenstoff/Wasser-Verteilungskoeffizient
K _{OW}	n-Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient
LD ₅₀	lethal dose
LHKW	Leichtflüchtige Halogen-Kohlenwasserstoffe
N _{min}	mineralisierter Stickstoff im Boden
NOEL	no effect level
PBM	Pflanzenbehandlungsmittel
PSM	Pflanzenschutzmittel
SGCI	Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie
SM	Schwermetalle
StoV	Stoffverordnung
SWG	Seeländische Wasserversorgung Gemeindeverband
t _{1/2}	Halbwertszeit
TOC	total organic carbon
TW	Trinkwasser
WHO	World Health Organisation

Dank

Gerne möchte man sich an solcher Stelle bei all denen bedanken, die in dieser oder jener Weise am Zustandekommen einer beendeten Arbeit ihren Anteil hatten. Man denkt zurück an unzählige Ratschläge, Aufmunterungen und 'coups de mains', aber auch an die Abende, Wochenende und Ferien, zu denen man dann doch absagen mußte, wegen der 'thèse' ... und trotzdem Verständnis fand. Ich denke hier besonders an meine Kollegen vom Centre d'Hydrogéologie in Neuchâtel, an meinen Freundeskreis am Genfer See, meinen Bruder, meine Freundin Marcelle und ganz besonders an meine Eltern, deren Ferienwohnung ich jahrelang "beschlagnahmen" durfte. Nicht jeden kann ich gesondert erwähnen. Ihnen allen sei aber hier mein allerherzlichster Dank für Ihren persönlichen Beitrag ausgesprochen.

Prof. André Burger, Gründer und ehemaliger Direktor des Centre d'Hydrogéologie, war Urheber, Motor und Leiter der Grundwasserschutzstudie in Worben. Er ermöglichte es mir zunächst als Projektbearbeiter und später als sein Doktorand die spannende Geschichte des Seeland-Grundwasserleiters und dessen Gefährdung, unter anderem durch Pflanzenbehandlungsmittel, kennenzulernen. Ohne Prof. Burger wäre es wohl nie zu dieser Arbeit gekommen.

Als einer der ersten Doktoranden fand ich im folgenden die dynamische Unterstützung seines Nachfolgers, Prof. François Zwahlen. Ihm ist es zu verdanken, daß die Arbeit unter besten Bedingungen zu Ende geführt werden konnte und ich mich am Centre d'Hydrogéologie auch weiterhin mit Fragen des qualitativen Grundwasserschutzes beschäftigen kann.

Die vielfältige Unterstützung und das große Interesse, das die 'Seeländische Wasserversorgung Gemeindeverband' (SWG) in Worben meinem Projekt zuteil werden ließ, ist sicherlich nicht selbstverständlich. Großen Anteil an der harmonischen Zusammenarbeit hatte der SWG-Vorstand und sein Präsident Jean-Pierre Chevalier, der engagierte SWG-Verwalter Fredy Bleuer und das technische Personal um Anlagewärter Ulrich Graf.

Die sorgfältige und überaus aufwendige spurenanalytische Arbeit wäre ohne den fachlichen und menschlichen Beitrag der Mitarbeiter der Firma Claytex Consulting GmbH, Inden, unter der Geschäftsführung von Norbert Nettekoven, kaum möglich gewesen. An der Spurenanalytik sowie an langen Diskussionsstunden waren maßgeblich beteiligt: Dr. H. Spittank, Dr. V. Mohan und Dr. S. Tobias †.

Die Mittel des Forschungsprojektes Nr. 20-5612.88 des 'Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung' erlaubten es, über die regionale Grundwasserstudie hinaus, grundlegende Aspekte des Monitoring auf PBM-Rückstände zu erarbeiten.

Mein besonderer Dank gilt weiterhin den folgenden Personen:

- den Mitgliedern der Expertengruppe im GW-Schutzprojekt Worben, den Herren Dr. U. Lienhard, Kantonallabor Bern, Dr. H. Otz, Bellmund, W. Stauffer, FAC Liebefeld, H. Vogel, Ins, für ihre fachlichen Ratschläge und die hervorragende Zusammenarbeit,
- den schweizerischen Kantonschemikern und ihrem ehemaligen Präsidenten, Herrn Dr. J.-D. Aubort †, für die wertvolle Mithilfe bei der Erhebung der schweizerischen PBM-Analytikdaten,
- Herrn U. Gfeller, Kappelen, für die sorgfältige Durchführung der landwirtschaftlichen Erhebungen im Raum Worben,
- Frau A. Burggraef, für die gewissenhafte Bearbeitung der ELISA-Analytik und die Durchsicht eines Teils des Manuskripts,

-
- den Herren Dr. L. Weil, T. Ruppert und M. Weller, Institut für Wasserchemie der TU München, für die vergleichende ELISA-Analytik und interessante Diskussionen,
 - Herrn Dr. J. Zobrist, EAWAG Dübendorf, für die Überlassung unveröffentlichter Analytikdaten von Niederschlagsproben,
 - den Landwirten der Region Worben und Herrn U. Anliker, Seeland-Baumschulen AG, für die konstruktive Zusammenarbeit in einem doch recht sensiblen Umfeld,
 - Herrn R. Camenzind, Interlabor Belp AG, für die Mitarbeit bei der Triazinanalytik und für zahlreiche fruchtbare Diskussionen,
 - Herrn Dr. A. Riggenbach, Präsident der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie SGCI, Zürich, für das Zurverfügungstellen von PBM-Verkaufsdaten und sein grosses Interesse,
 - Herrn D. Biaggi für seinen Beitrag zum Verständnis der hydraulischen Verhältnisse entlang des Binnenkanals in Worben im Rahmen seiner Diplomarbeit am Centre d'Hydrogéologie,
 - Herrn Dr. T. van der Linden, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne, Bilthoven (rivm), für das Überlassen unveröffentlichter PBM-Untersuchungsergebnisse aus den Niederlanden,
 - und last but not least den Mitgliedern des Dissertationsgremiums, den Herren Dr. H.U. Ammon, FAP, ZH-Reckenholz, D. Hartmann, BUWAL, Prof. B. Kübler, Uni Neuenburg, Dr. L. Weil, TU München, für ihre Disponibilität, die anregenden Diskussionen und die wertvollen Hinweise.

*Vous répandez le poison sur les plantes et sur la
terre. Vous répandez le poison dans l'air qui porte
les oiseaux.*

*Laissés à eux-mêmes, les champs et les vignes
seraient frappés de la lèpre. La nature est
malade, comme tout ce qui vit.*

*Atteint lui-même par le mal, l'homme lutte
pourtant contre le mal.*

Ses remèdes suscitent d'autres maux.

*Il cherche aussitôt d'autres remèdes. Il suit le
destin de son intelligence, voué à poursuivre son
effort, entre la terreur et l'espoir.*

Henri Debluë
Fête des vignerons, Vevey 1977

EINFÜHRUNG

Der weitaus größte Teil der modernen landwirtschaftlichen Produktionstechniken schließt den massiven Einsatz von synthetischen Hilfsstoffen wie Kunstdünger und Pflanzenbehandlungsmittel (Biozide) ein. Man weiß heute, daß sich zahlreiche dieser Stoffe in der Umwelt persistent verhalten und in Lebensmitteln und Organismen anreichern können. Hiervon kann eine Gefährdung für Mensch und Umwelt ausgehen. An das Trinkwasser, als wichtigstem nicht ersetzbarem Lebensmittel, sind in dieser Beziehung besonders hohe Reinheitsanforderungen zu stellen.

Als klassisches Beispiel für Umweltbelastungen als Folge landwirtschaftlicher Aktivität gelten die in allen Industriestaaten ansteigenden Nitratgehalte in Grundwässern. So konnte im schweizerischen Grundwasser, aus dem 80% des Trinkwassers stammen, während der letzten 25 Jahre eine Zunahme der Nitratgehalte um 50% beobachtet werden (BUWAL 1990). Vor allem übermäßiger Stickstoffeinsatz in Form von Hof- und Handelsdünger ist für die erhöhten Werte, die bisweilen den eidgenössischen Trinkwasser-Toleranzwert von 40 mg/l überschreiten können, verantwortlich.

Anders als bei Stickstoffdüngern handelt es sich bei Pflanzenbehandlungsmitteln (Herbizide, Fungizide, Insektizide etc.) um eine Vielzahl von vor allem organisch-chemischen Syntheseprodukten, die äußerst unterschiedliche chemische, physikalische und toxikologische Eigenschaften aufweisen. Die einzige Gemeinsamkeit der fast 300 verschiedenen Wirkstoffe besteht bestimmungsgemäß in deren biologischer Aktivität. Die Kenntnisse über das Umweltverhalten und die humantoxikologische Wirkung dieser Stoffgruppe sind daher lückenhaft, was aus Vorsorgegründen zu der Festlegung eines äußerst niedrigen Trinkwasser-Toleranzwertes bei 0.1 µg/l geführt hat. Die Überwachung dieses Toleranzwertes stellt die moderne Spurenanalytik auch heute noch vor große Probleme.

Gestützt auf die Vorgabe des qualitativen Grundwasserschutzes, nach Möglichkeit alle anthropogenen Stoffe vom Grundwasser fernzuhalten, sind die Behörden bemüht, nur solche Pflanzenbehandlungsmittel (PBM) zuzulassen, deren physiko-chemisches Verhalten keinen Eintrag ins Grundwasser erwarten läßt. In Ermangelung von "Idealwirkstoffen" ist man sich jedoch der Tatsache bewußt, daß nur eine derzeit völlig unrealistische Null-Emission (völliger Verzicht auf PBM-Anwendung), mit Sicherheit eine Null-Immission (kein PBM-Eintrag) gewährleisten könnte; denn auch bei ordnungsgemäßer Anwendung sind Beeinflussungen des Oberflächen- und Grundwassers nie völlig auszuschließen.

Dies zeigt das Vorkommen von Pflanzenbehandlungsmitteln in Grundwässern diverser Staaten. Nur ein Teil dieser, etwa seit Mitte der 60-er Jahre festgestellten Belastungen geht allerdings auf die Landwirtschaft zurück. Von anderen Anwendungsbereichen, wie Herbizideinsätzen an Bahnstrecken, Straßenrändern und auf Privatgeländen gehen nachweislich ebenfalls Verunreinigungen aus.

Nach einer Untersuchung von ZULLEI-SEIBERT (1990) dürfte der 0.1µg/l-Wert heute bereits in mehr als einem Viertel der deutschen Wasserwerke überschritten werden; mehr als die Hälfte der Trinkwässer sind durch Biozide beeinflusst. Auch in schweizerischen Trinkwässern werden seit einigen Jahren, wenn auch in anscheinend geringerem Maße, regelmäßig Spuren von Pflanzenbehandlungsmitteln nachgewiesen.

Die Nachrichten von Pflanzenbehandlungsmittel-Funden in Trinkwässern haben in der Öffentlichkeit und den Medien verständlicherweise ein großes Echo ausgelöst (vgl. Abb. 0.1). Manche übertriebene, auf Sensation ausgelegte Schlagzeile hat dabei die Trinkwasser-Konsumenten zu Unrecht verunsichert.

Die auch aufgrund der Pflanzenbehandlungsmittel-Funde immer häufiger gestellte Forderung nach einer Neuorientierung der Landwirtschaft auf biologische bzw. integrierte Anbauverfahren mit drastisch verringertem Hilfsstoffeinsatz, ist eine gesellschaftspolitische und ökonomische Fragestellung. Sie kann deshalb nicht Gegenstand der nachfolgenden Ausführungen sein.

L'eau potable en danger ⁹

Les pesticides menacent les eaux souterraines, source de près de 70 % de notre eau potable.

Gifbelastung der Gewässer steigt ³

Pestizid-Verbot gefordert – 30 000 Tonnen pro Jahr

«Wir müssen das Grundwasser vor Versenkung retten» ⁶

Verschmutzen Pflanzenschutzmittel das Grundwasser? ⁷

UMWELT ⁵

Atrazin-Verbot: Atrazinhaltige Pflanzenschutzmittel sollen in der Bundesrepublik vom 1. Januar 1991 an verboten werden.

Le pesticide quotidien ⁴

Atrazine dans l'eau potable

Eine gewaltige Chemiekeule ⁸

Versenktes Grundwasser!

Spicatore sorpresa per l'Altoona acqua potabile di Mendrisio

Atrazina nell'acqua della Tana: 2 da ottobre si pompa dal Ceresio

Nilrat- und Pestizidbelastungen steigen

Bauern verwenden 1 tonnenweise hochgiftige Mittel für ihre Pflanzen

- 1 Tages-Anzeiger, 15.10.1990
- 2 Corriere del Ticino, 13.09.1990
- 3 Kölner Stadtanzeiger, 21.04.1987
- 4 Le Matin, 20.08.1987
- 5 Die Welt, 08.08.1990

- 6 Bieler Tagblatt, 12.03.1987
- 7 Der Bund, 03.09.1987
- 8 Wochenzeitung, 06.09.1991
- 9 Nouvelliste du Valais, 17.04.1991

Abb. 0.1: Presseschlagzeilen zum Thema 'Pflanzenbehandlungsmittel im Trinkwasser'.

Basierend auf der aktuellen Bewirtschaftungspraxis, soll die Arbeit vielmehr Wege aufzeigen, wie mit Hilfe eines einfachen hydrogeologischen Ansatzes eine möglichst umfassende Abschätzung der Belastungssituation von Grundwasservorkommen durch Pflanzenbehandlungsmittel-Rückstände durchgeführt werden kann.

Der bisherige Wissensstand, der für die Schweiz mit wenigen Ausnahmen eine niedrige Belastungssituation erkennen läßt, beruht trotz großer Anstrengungen auf einer noch sehr lückenhaften Datengrundlage. Diese Daten stammen aus kantonalen Monitoringprogrammen, die sich notwendigerweise auf einige wenige Wirkstoffe beschränken müssen.

Nur über eine bessere Erforschung regionaler Belastungsverhältnisse durch nach anwendungs- und stoffspezifischen Kriterien besonders grundwassergefährdende Wirkstoffe läßt sich ein heute noch bestehendes Restrisiko weiter verringern. Die vorgeschlagene Strategie zur Suche nach regional prioritären Biozid-Wirkstoffen aus der landwirtschaftlichen Anwendung, soll als praxisnahes, finanzierbares Hilfsmittel zu einer Verbesserung des Kenntnisstandes beitragen. Sie basiert auf eigenen praktischen Erfahrungen sowie auf Auswertungen einer umfangreichen Literaturauswahl. Die eher regional ausgerichtete Methodik sollte durchaus geeignet sein, den Ausgangspunkt für eine größere Vereinheitlichung der Untersuchungsstrategien, auch auf landesweiter Ebene zu bilden. Eine Anwendung der Suchstrategie könnte man sich vor allem durch kantonale Behörden (Gewässerschutzämter, Kantonale Laboratorien etc.), Gemeinden und Wasserversorgungsunternehmen (Vollzug und Überwachung von Schutzzonenbestimmungen) sowie Ingenieurbüros vorstellen.

Bei der Bearbeitung der komplexen Thematik mit Querbeziehungen zu so unterschiedlichen naturwissenschaftlichen Fachgebieten wie der Agronomie, Bodenkunde, Mikrobiologie, Hydrochemie, Human- und Ökotoxikologie, Wasserwirtschaft und Hydrologie bewegt sich der Autor zwangsläufig in das Gebiet von Nachbardisziplinen. Spezialisten dieser Fachgebiete werden deshalb um eine gewisse Nachsicht in ihrer Detailkritik gebeten.

Ausgangspunkt der Dissertation (Aufbauschema siehe Abb. 0.2) ist eine, in den Jahren 1987 und 1988 im Auftrage des Wasserversorgungsunternehmens SWG (Seeländische Wasserversorgung Gemeindeverband) im bernischen Seeland bei Worben durchgeführte, regionale Grundwasserschutzstudie (Projektphase 1 und Kapitel 1). Mit großem Aufwand wurden hierin durch eine multidisziplinäre Arbeitsgruppe die Auswirkungen des Hilfsstoffeinsatzes der Intensivlandwirtschaft auf Boden und vor allem Grundwasser beurteilt. In Verbindung mit einer Erfassung des urbanen Sektors gelang eine Beurteilung des Gefährdungsgrades sowie des Gesamtbelastungszustandes im Grundwasserfeld der Region Worben. Der Seeland-Grundwasserleiter repräsentiert dabei als flacher quartärer Kiesgrundwasserleiter gut die hydrogeologische Situation in weiten Teilen des schweizerischen Mittellandes, sodaß die Ergebnisse als 'Fallstudie Worben' wiedergegeben werden.

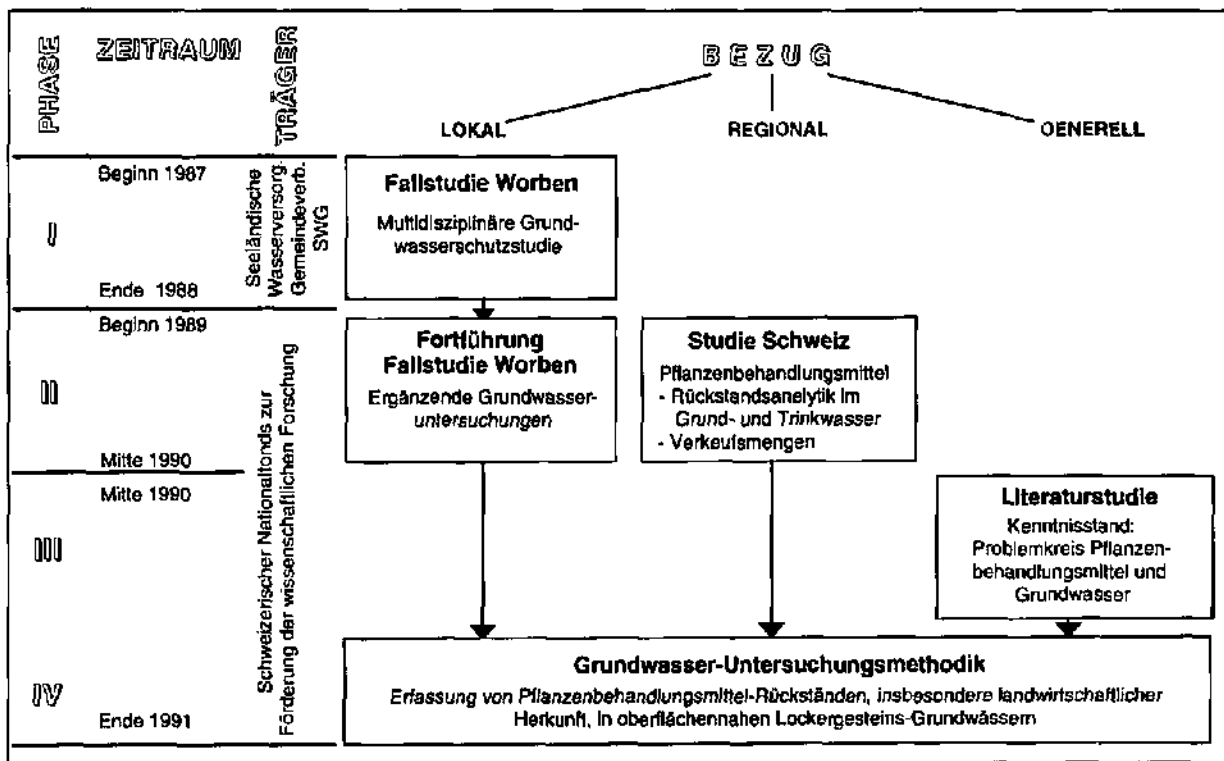


Abb. 0.2: Zeitlicher und struktureller Aufbau des Gesamtprojektes.

Alle an die 'Fallstudie Worben' anschließenden Untersuchungen wurden im Rahmen des Nationalfonds-Projektes Nr. 20-5612.88 'Vorgehen bei der Risikoabschätzung von potentiellen Grundwasserverschmutzungsquellen der Intensivlandwirtschaft' durchgeführt.

Hierzu gehören die in Kapitel 2 dargestellten 'Ergänzenden Grundwasseruntersuchungen' (Projektphase 2) auf PBM-Rückstände der Allgemeinlandwirtschaft. Es wurden in diesem Rahmen verschiedene unabhängige Bestimmungsverfahren von Biozid-Spurenrückständen erprobt und verglichen. Umfragen zum PBM-Verbrauch und zur PBM-Analytik in der Schweiz leiteten eine Verallgemeinerung der in der lokalen Fallstudie gewonnenen Ergebnisse ein.

Grundlagen zum Themenkreis 'Pflanzenbehandlungsmittel und Grundwasser' wurden im Anschluß daran vor allem auf der Basis umfangreicher Literaturrecherchen erarbeitet (Kapitel 3 und Projektphase 3). Besonderer Wert wurde dabei gelegt auf die Erfassung von Wirkstoffen, die bereits im Grundwasser nachgewiesen worden sind, sowie auf Beispiele von Untersuchungsmethoden zur

Ermittlung von Grundwasserbelastungen.

Die Erfahrungen und Ergebnisse aus der 'Fallstudie Worben', den weiterführenden Untersuchungen sowie den Literaturrecherchen (Kapitel 1 bis 3) flossen schließlich in die in Kapitel 4 vorgestellte Untersuchungsmethodik zur Erfassung von PBM-Spurenbelastungen des Grundwassers durch landwirtschaftliche Bewirtschaftung ein (Projektphase 4).

1 FALLSTUDIE WORBEN

Die im Auftrage der 'Seeländischen Wasserversorgung Gemeindeverband' (SWG) in den Jahren 1987 und 1988 in der Region Worben durchgeführte Grundwasserschutzstudie stellt hinsichtlich Konzeption und Untersuchungsmethodik ein ungewöhnlich vollständiges Beispiel für die Risikoabschätzung eines aus urbanen und landwirtschaftlichen Quellen bedrohten Grundwasserstandortes dar. Kapitel 1 gibt daher die angewandte Vorgehensmethodik und zahlreiche Ergebnisse der Gesamtstudie als 'Fallstudie Worben' wieder.

Die vollständigen Untersuchungsergebnisse sind in drei Abschlußberichten (KOZEL & BURGER 1989) und sieben Mitberichten der beteiligten Experten (STAUFFER 1989; VOGEL 1989; SWG 1989; KANTONSCHMIKER BERN 1989; CLAYTEX CONSULTING 1989; OTZ 1989; INGENIEUR-BUREAU LEVY 1989) niedergelegt.

1.1 Projektbeschreibung

1.1.1 VERANLASSUNG UND KONZEPTION

Der im Jahre 1950 bei der Ortschaft Worben/BE erbaute Horizontalfilterbrunnen ist eine regional bedeutende Grundwasserfassung (Lage siehe Abb. 1.6 und 1.3). Mit einer Jahresfördermenge von 1.4 mio m³ trägt der Brunnen 'SWG 1950' mit etwa 40% zu der SWG-Gesamtabgabe in Höhe von 3.6 mio m³/a bei. Hiermit werden 39.000 Einwohner im bernischen Seeland mit Trinkwasser versorgt (Angaben für das Jahr 1988).

Die zu Beginn der Untersuchungen gültigen Grundwasserschutzzonen der Fassung 'SWG 1950' stammten aus dem Jahre 1974 (RUTSCH 1974a). Inzwischen war jedoch vom Bundesamt für Umweltschutz die neue 'Wegleitung zur Ausscheidung von Gewässerschutzbereichen, Grundwasserschutzzonen und Grundwasserschutzzonen' (1977, teilrevidiert 1982) mit zahlreichen Neuerungen herausgegeben worden. Eine Anpassung an diese neuen Richtlinien drängte sich folglich bereits seit längerer Zeit auf.

Infolge einer generell zunehmenden Intensivierung der landwirtschaftlichen Bewirtschaftungspraxis ist die Grundwasserqualität allgemein einer wachsenden Gefährdung durch Düngemittel- und PBM-Rückstände ausgesetzt. Der Brunnen '1950' faßt oberflächennahes Grundwasser im intensiv landwirtschaftlich genutzten Seeland. Das dortige Grundwasser schien daher besonders gefährdet, zumal intensive Gemüse-, Obst- und Baumschulkulturen in unmittelbarer Umgebung angesiedelt waren.

Die fortschreitende Ausdehnung des Siedlungsgebietes der Gemeinde Worben in Richtung auf die Grundwasserfassung stellte weitere Belastungsrisiken für die bislang einwandfreie Grundwasserqualität dar.

Die zweijährige interdisziplinäre Grundwasserschutzstudie verfolgte demzufolge drei zentrale Ziele, die im 'Untersuchungsprogramm zur Überprüfung der Schutzzonen für die Brunnen der SWG bei Worben und der Abschätzung der von der Baumschule Seeland AG ausgehenden Verschmutzungsgefahr' (BURGER 1986) näher definiert wurden:

- a) Vollständige Bestandsaufnahme der Grundwasserbeschaffenheit im Grundwasserfeld Worben, bezüglich anorganisch- und organisch-chemischer Parameter, unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses der Intensivlandwirtschaft.

- b) Neudimensionierung der Schutzzonen der Trinkwasserfassung 'SWG 1950', verbunden mit der Erfassung bestehender und der Verhinderung neuer Belastungsherde für die Grundwasserqualität.
- c) Abschätzung der von den Container-Baumschulanlagen der Fa. Seeland-Baumschulen AG ausgehenden Gefahren für die Grundwasserqualität im Trinkwasserbrunnen 1950, unter besonderer Berücksichtigung von PBM-Rückständen.

Ausgangspunkt der Untersuchungen war also für einmal nicht die Feststellung von Grundwasserbelastungen, sondern die berechtigte Sorge, daß es ohne zusätzliche Kenntnisse und darauf aufbauende Schutzmaßnahmen bald zu einer ernsten Gefährdung des Grundwassers der Region Worben kommen könnte. Die Ergebnisse der Studie sollten vorhandene Grundwasserbelastungen aufzeigen, Belastungsquellen ermitteln, Sanierungsmaßnahmen vorschlagen und Anhaltspunkte zur Verhinderung zukünftiger Gefährdungen liefern. Dieses Maßnahmenpaket sollte dazu beitragen, den 'Trinkwasserstandort Worben' in qualitativer Hinsicht langfristig sichern zu können.

1.1.2 ORGANISATION

Zur Bearbeitung der vor allem agronomischen, hydrochemischen und hydrogeologischen Aspekte, wurde eine interdisziplinäre Expertengruppe gebildet, die zu regelmäßigen Arbeitssitzungen zusammenkam. Ihr gehörten Chemiker, Agronomen, Ingenieure, Hydrologen und Hydrogeologen an. Die Projektleitung wurde von Prof. A. Burger wahrgenommen, dessen Mitarbeiter der Autor der vorliegenden Arbeit war. Zu den Aufgaben der Projektleitung gehörte die Koordination der Arbeitsgruppe, die Betreuung der Geländearbeiten und die Darstellung der Projektergebnisse in Form des Abschlußberichtes. Der zuständige Kantonsgeologe und der stellv. Kantonschemiker gehörten ebenfalls der Arbeitsgruppe an.

Die Zusammensetzung der Expertengruppe und die Aufgabenbereiche der einzelnen Mitarbeiter sind in Abb. 1.1 sowie in Kap. 1.1.3 dargestellt.

1.1.3 ZEITLICHER ABLAUF

In tabellarischer Form wird nachfolgend der zeitliche Ablauf der Gelände- und Laborarbeiten im Grundwasserschutzprojekt Worben wiedergegeben (Standorte der GW-Meßstellen siehe Abb. 1.3):

A) Vorarbeiten

- 27.01.1987 Anorganisch-chemische GW-Voruntersuchung zur Festlegung der Standorte neuer GW-Meßstellen
Ausführung: Kantonales Laboratorium, Bern
- 18.02.1987 Wiederinstandsetzung der im Jahre 1977 erstellten Stahlpegel (GW-Meßstellen Nr. 1, 2, 3, 4, 6, 8, 9 und 10); Näheres zu diesen Meßstellen siehe in RUTSCH (1974a).
Ausführung: Firma PIAL, Worben
- 24.02. - 07.04.1987 Neuerstellung von 22 GW-Meßstellen aus PVC, davon
 - 5 Doppelmeßstellen (Nr. 116 - 120)
 - 17 Einfachmeßstellen (Nr. 5, 101 - 115 und 121)
 Ausführung: Firma Fehlmann Grundwasserbauten AG, Bern

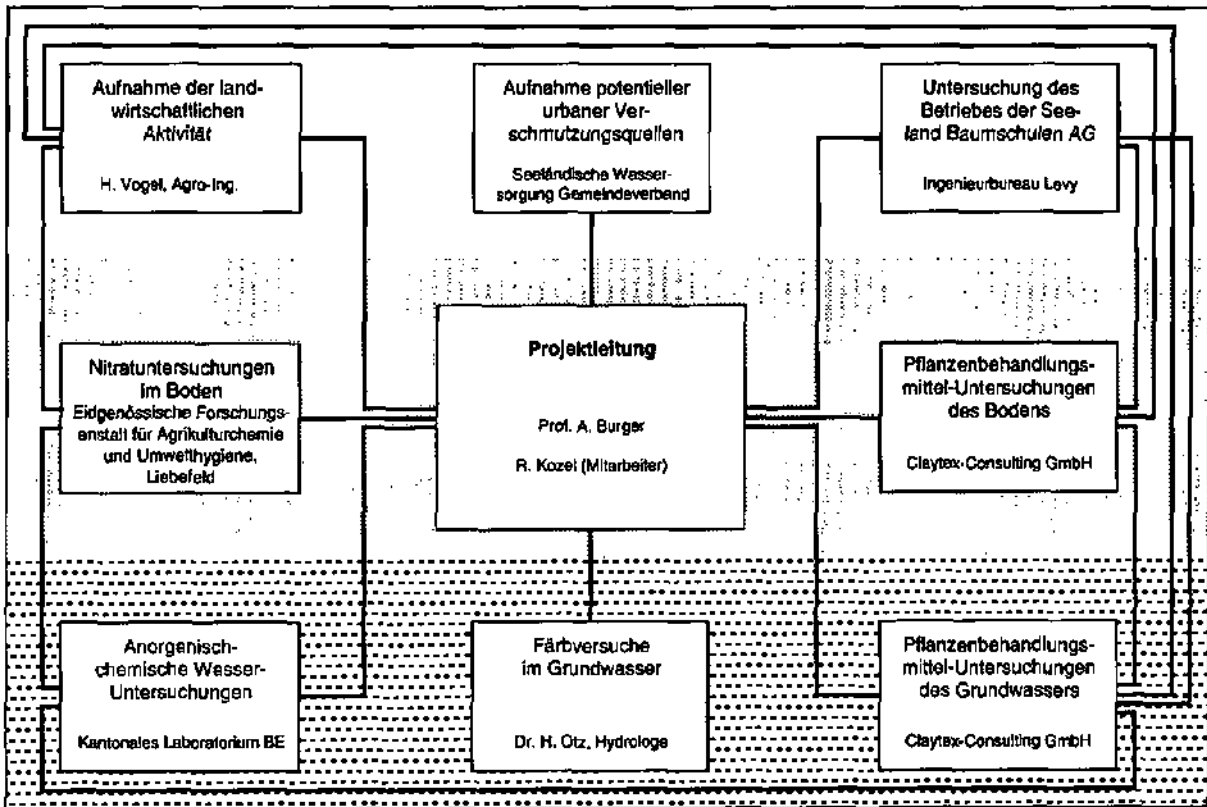


Abb. 1.1: Organisationsstruktur des Grundwasserschutzprojektes SWG/Worben.

B) Boden- und GW-Untersuchungen, GW-Hydraulik

- April 1987 - März 1988 **Monatliche N_{min} -Messungen** auf 6 Testparzellen in je 3 Profiltiefen.
Ausführung: W. Stauffer, Eidg. Forschungsanstalt für Agrikulturchemie und Umwelthygiene, Liebefeld
- April 1987 - März 1988 **Physikalische, anorganisch-chemische und bakteriologische GW-Untersuchungen** (jeweils 27 Parameter).
 27.-28.04.1987 an 31 Probenahmestellen (Probenahme A)
 06.-07.07.1987 an 32 Probenahmestellen (Probenahme B)
 31.08.-01.09.1987 an 34 Probenahmestellen (Probenahme C)
 12.-13.10.1987 an 34 Probenahmestellen (Probenahme D)
 15.12.1987 an 5 Probenahmestellen
 21.-23.03.1988 an 41 Probenahmestellen (Probenahme E)
 Ausführung: Kantonales Laboratorium, Bern
- April 1987 - März 1988 **Organisch-chemische GW-Untersuchungen auf Pflanzenbehandlungsmittel-Rückstände** (jeweils 18 Parameter).
 27.-28.04.1987 an 27 Probenahmestellen (Probenahme A)
 06.-07.07.1987 an 30 Probenahmestellen (Probenahme B)
 31.08.-01.09.1987 an 30 Probenahmestellen (Probenahme C)
 12.-13.10.1987 an 32 Probenahmestellen (Probenahme D)
 21.-23.03.1988 an 41 Probenahmestellen (Probenahme E)
 Ausführung: Firma Claytex Consulting GmbH, Inden/D

- April 1987 - März 1988 **Organisch-chemische Boden-Untersuchungen auf Pflanzenbehandlungsmittel-Rückstände** (jeweils 18 Parameter).
 27.-28.04.1987 33 Proben an 6 Probenahmestellen
 06.-07.07.1987 8 Proben an 4 Probenahmestellen
 12.-13.10.1987 32 Proben an 6 Probenahmestellen
 21.-23.03.1988 12 Proben an 6 Probenahmestellen
 Ausführung: Firma Claytex Consulting GmbH, Inden/D

- 02.09. - 02.10.1987 **Großpumpversuch** im SWG-Brunnen 1950 (teilweise ergänzt durch GW-Fassung SWG 1939) mit GW-Standsmessungen an insgesamt 45 Beobachtungsstellen
 sowie während des Pumpversuches:
 Untersuchungen der GW-Beschaffenheit in Horizontalfilterrohren des Brunnens 1950 und umliegenden Meßstellen:
 - 02.-03.09.1987 9 anorganisch-chemische Analysen
 3 Triazinanalysen
 - 14.-15.09.1987 13 anorganisch-chemische Analysen
 3 Triazinanalysen
 - 01.10.1987 13 anorganisch-chemische Analysen
 7 Triazinanalysen

- 03.09. - 02.10.1987 **Markierungsversuche** zur Ermittlung von Abstandsgeschwindigkeiten.
 - Impfung von 3 GW-Meßstellen mit je einem Fluoreszenztracer (03.09.1987).
 - Impfung des Birnenkanals mit einem Fluoreszenztracer (15.09.1987).
 Ausführung: Dr. H. Otz, Hydrologe, Bellmund

- 17.10. - 18.10.1988 **Flachbohrungen** an 20 Standorten zur Bestimmung von Deckschichtenmächtigkeiten (Bohrtiefen 0.7-4.3 m).
 Ausführung: Ingenieurbüro ABA-GEOL SA, Fribourg

C) Bestandsaufnahmen

- Juni 1987 - März 1988 **Aufnahme der landwirtschaftlichen Bewirtschaftungsverhältnisse** im näheren Einzugsgebiet der SWG-Fassung für die Vegetationsperioden 1986 und 1987.
 Ausführung: H. Vogel, Agro-Ing. HTL, Lyss

- 1987/88 **Planaufnahme der Container-Anlagen** der Firma Seeland Baumschulen AG, Worben, und Beurteilung des Anlagenzustandes.
 Ausführung: Ingenieurbüro Lévy, Biel

- 1987/88 **Aufnahme potentieller urbaner Verschmutzungsquellen** im Gemeindegebiet von Worben.
 Ausführung: Seeländische Wasserversorgung Gemeindeverband, Worben

1.2 Methoden

1.2.1 GELÄNDEARBEITEN

1.2.1.1 Grundwasserbrunnen 1950

Als einzigen Brunnen betreibt die SWG in der Region Worben die im Winter 1949/50 erstellte, kurz als 'Brunnen 1950' bezeichnete Grundwasserfassung (GW-Meßstelle Nr. 124; Lage siehe Abb. 1.3). Sie ersetzte seinerzeit den aus dem Jahre 1939 stammenden Vertikalfilterbrunnen (GW-Meßstelle Nr. 128; Lage siehe Abb. 1.3).

Bei 'Brunnen 1950' handelt es sich um einen nach dem Fehlmann-Verfahren (BLASCHE 1969) erstellten Horizontalfilterbrunnen von 3 m Durchmesser und einer Schachttiefe von 7.90 m (vgl. Abb. 1.2). Die Gesamtfilterstrecke der 9 Horizontalfilterrohre beträgt 167.70 m, bei Rohrdurchmessern zwischen 140 mm und 150 mm. Die Längen der einzelnen Filterrohre bewegen sich zwischen 10.20 m und 30.20 m; die Ausrichtungen sind aus Abbildung 1.2 ersichtlich.

Der Brunnen 1950 ist für eine maximale Entnahmemenge von 13.000 l/min dimensioniert.

1.2.1.2 Bestehendes Grundwasser-Meßstellennetz

Vor Beginn der Feldarbeiten standen die folgenden Beobachtungsstellen zur Entnahme von GW-Proben sowie für Standrohrspiegelmessungen im Untersuchungsgebiet zur Verfügung (Standorte mit projektinterner Nummerierung siehe Abb. 1.3; Standortkoordinaten siehe Anhangtab. 1):

- Neun Grundwassermessstellen (Nr. 1-4 und 6-10)¹,
- zwei als GW-Meßstellen ausgebauten Sondierungsbohrungen A und B (RUTSCH 1974b),
- zwei GW-Brunnen der Seeland-Baumschulen AG, Worben (Nr. 123 und 125),
- ein Bewässerungsbrunnen der Seeland-Baumschulen AG, Worben (Nr. 122),
- zwei GW-Brunnen der SWG, Brunnen 1950 (Nr. 124, vgl. Kap. 1.2.1.1) und Brunnen 1939 (Nr. 128).

1.2.1.3 Einrichtung neuer GW-Beobachtungsstellen; Kleinpumpversuche

Die Mehrzahl der bestehenden GW-Meßstellen (vgl. Kap. 1.2.1.2) lag in einem engen Umkreis von etwa 150 m Radius um den Horizontalfilterbrunnen. Zur Einrichtung eines weiträumigen GW-Beobachtungsnetzes mußten daher zusätzliche Meßpunkte erstellt werden. Die Standorte wurden nach den Ergebnissen hydrochemischer und hydrodynamischer Voruntersuchungen festgelegt und anschließend den lokalen Bedingungen (Besitzverhältnisse, Zufahrtmöglichkeiten etc.) angepaßt (Standorte mit projektinterner Nummerierung siehe Abb. 1.3; Standortkoordinaten siehe Anhangtab. 1).

Alle Meßstellen-Bohrungen konnten in Anbetracht der niedrigen Flurabstände im destruktiven Rotationsverfahren mit 'air-lift' ohne zusätzliche Spülung abgeteuft werden. Die Ansprache des Bohrgutes erwies sich als schwierig, da ein Ausbohren der Verrohrung nur etwa alle 1-2 m erfolgte, und das Bohrgut in dem Wasser/Luftgemenge stark durchmischt war.

¹ Bei Einrichtung der GW-Schutzzonen für die GW-Fassung 1950 waren im Jahre 1973 10 Stahl-Beobachtungsrohre (Nr. 1-10) von 1.5" Durchmesser gesetzt worden (RUTSCH 1974a). Vor einer Wiederverwendung mußten diese lokalisiert, gründlich gespült und mit neuer Aufsatzverrohrung versehen werden (vgl. Kap. 1.1.3). Meßstelle Nr. 5 blieb dabei unauffindbar.

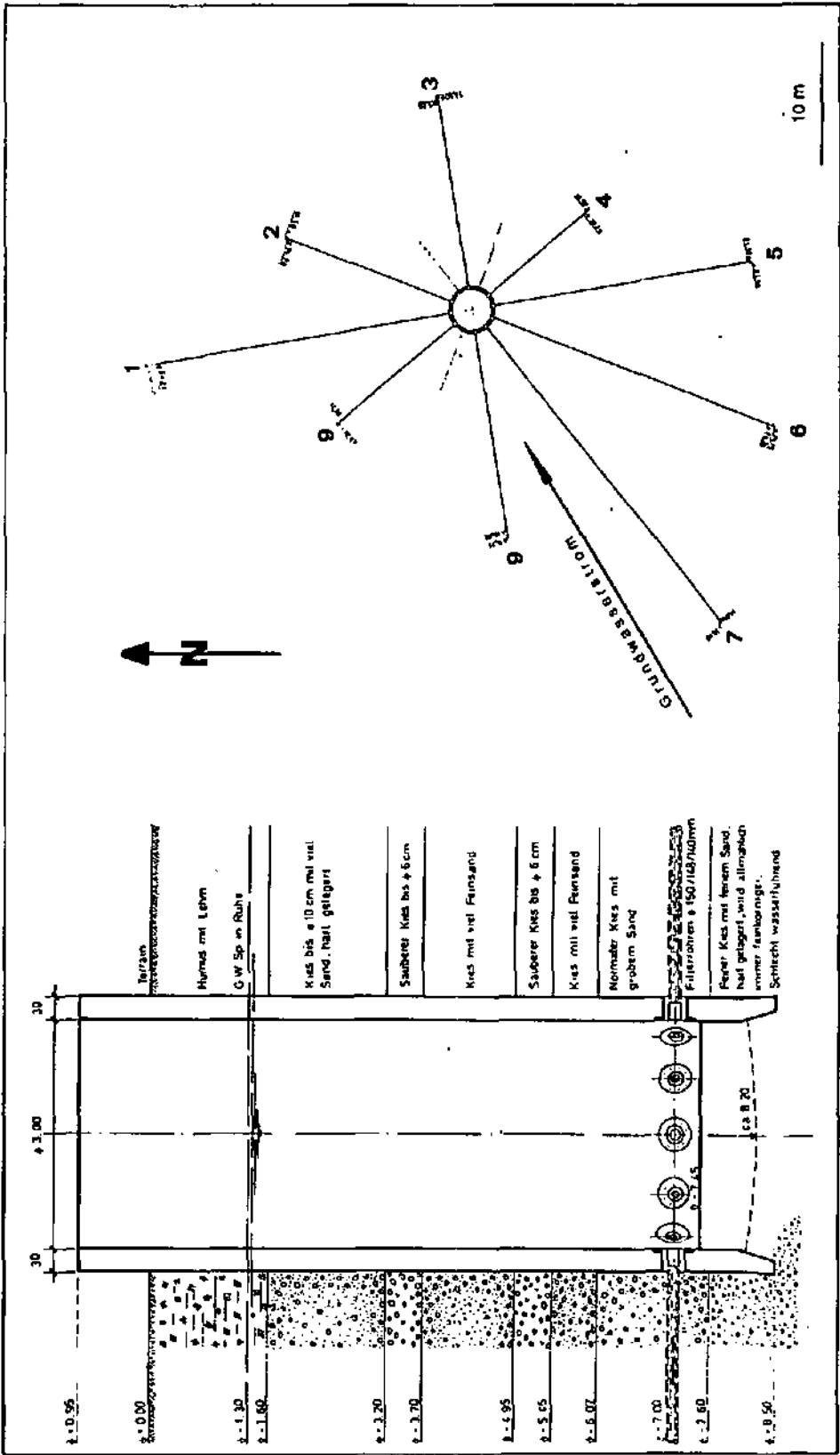


Abb. 1.2: SWG-Brunnen 1950: Ausführungsplan und Lage der Horizontalfilterrohre (aus Bauausführungszeichnungen des Ingenieurbüros Lévy, Delémont).

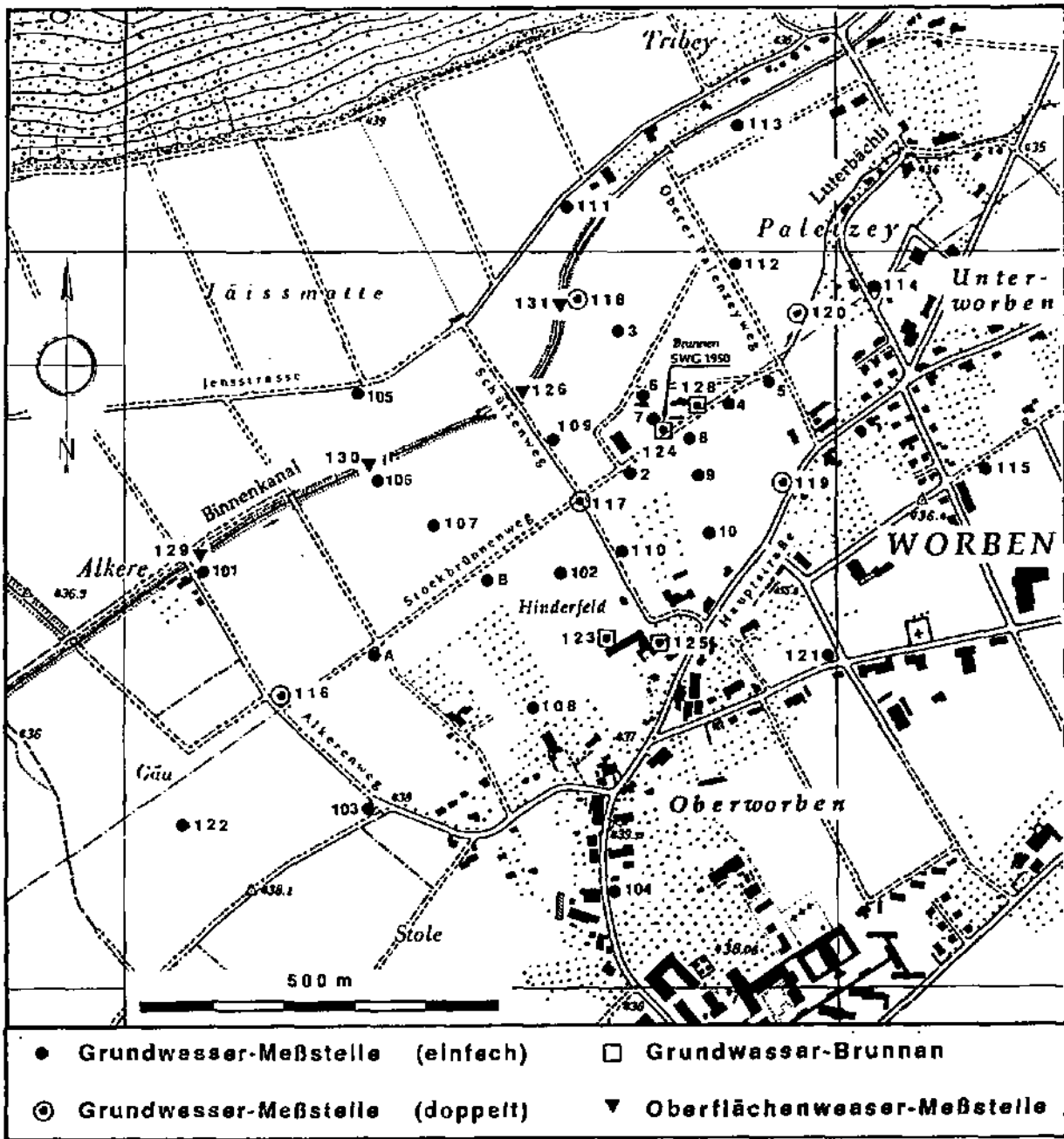


Abb. 1.3: Situationsplan des Untersuchungsgebietes mit Lage der Grundwassermessstellen.

Einfach-Meßstellen

Der größte Teil der Meßstellen sollte lediglich den oberflächennahen Abschnitt des Grundwasserleiters erschließen. Bei Grundwasserspiegelniveaus von 1 bis 2 m unter Flur wurden daher die Meßstellen in Abhängigkeit von den lokalen Standrohrspiegelhöhen mit Tiefen von 6 bis 8.50 m erstellt. Der Meßstellenausbau erfolgte jeweils mit 4"-PVC-Röhren, wobei die untersten 4 m mit PVC-Schlitzfiltern versehen waren (Bohrdurchmesser 190 mm). Als Ringraumschüttung wurde gewaschener Quarzfilterkies der Körnung 3-8 mm sowie auf den obersten 2 m bindiges Bohrgut verwandt. An der Oberfläche wurde ein Betonsockel mit Gußdeckel erstellt, in den der mit einer verschraubten Abschlußkappe versehene Meßstellenkopf abgesenkt ist.

17 flache Einfachmeßstellen (Nr. 5, 101-115, 121) wurden auf diese Weise mit einer Gesamtb Bohrstrecke von insgesamt 116.9 m eingerichtet. Ein Beispiel für den Ausbau der Einfach-Meßstellen ist in Abbildung 1.4 wiedergegeben.

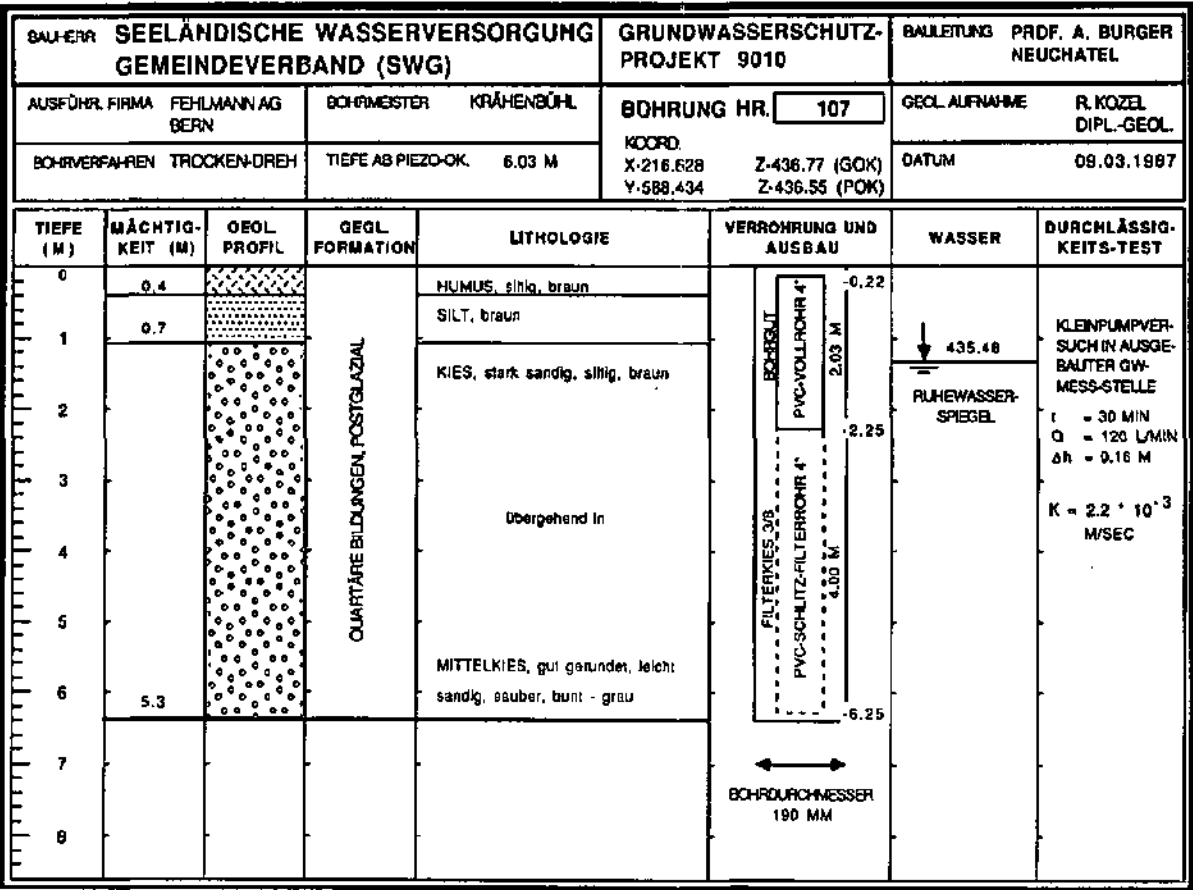


Abb. 1.4: Ausbau einer 4"-Einfachmeßstelle (Nr. 107).

Doppel-Meßstellen

Zur gleichzeitigen Beprobung und Standrohrspiegelmessung von Grundwasserleiter-Basis und -Top wurden außerdem 5 Zweitiefenmeßstellen (je zwei 2"-PVC-Rohre) erstellt (Nr. 116-120; Nr. 117 A entspricht der alten Meßstelle Nr. 1). Der Einbau der tiefen Filterstrecken erfolgte je nach Lage der erbohrten GW-Basis bei 14 bis 29 m. Im gleichen Bohrloch wurde jeweils ein zweites Rohr im oberflächennahen Grundwasser bei Einbautiefen von 6 bis 9 m wie oben beschrieben installiert. Die Länge der Filterstrecken betrug sowohl in den tiefen wie in den flachen Rohren 4 m. Zwischen den beiden Filterstrecken und nahe der Geländeoberfläche wurden Tondichtungen eingebaut. Ein Beispiel für den Ausbau der Doppel-Meßstellen ist in Abbildung 1.5 wiedergegeben.

Flache Filterrohre eines Standortes erhielten als interne Meßstellenbezeichnung den Zusatz "A" und tiefe Rohre den Zusatz "B".

- Insgesamt wurden versetzt:
- 44.5 m PVC-Vollrohre 4"
 - 68.0 m PVC-Filterrohre 4"
 - 97.0 m PVC-Vollrohre 2"
 - 36.0 m PVC-Filterrohre 2"

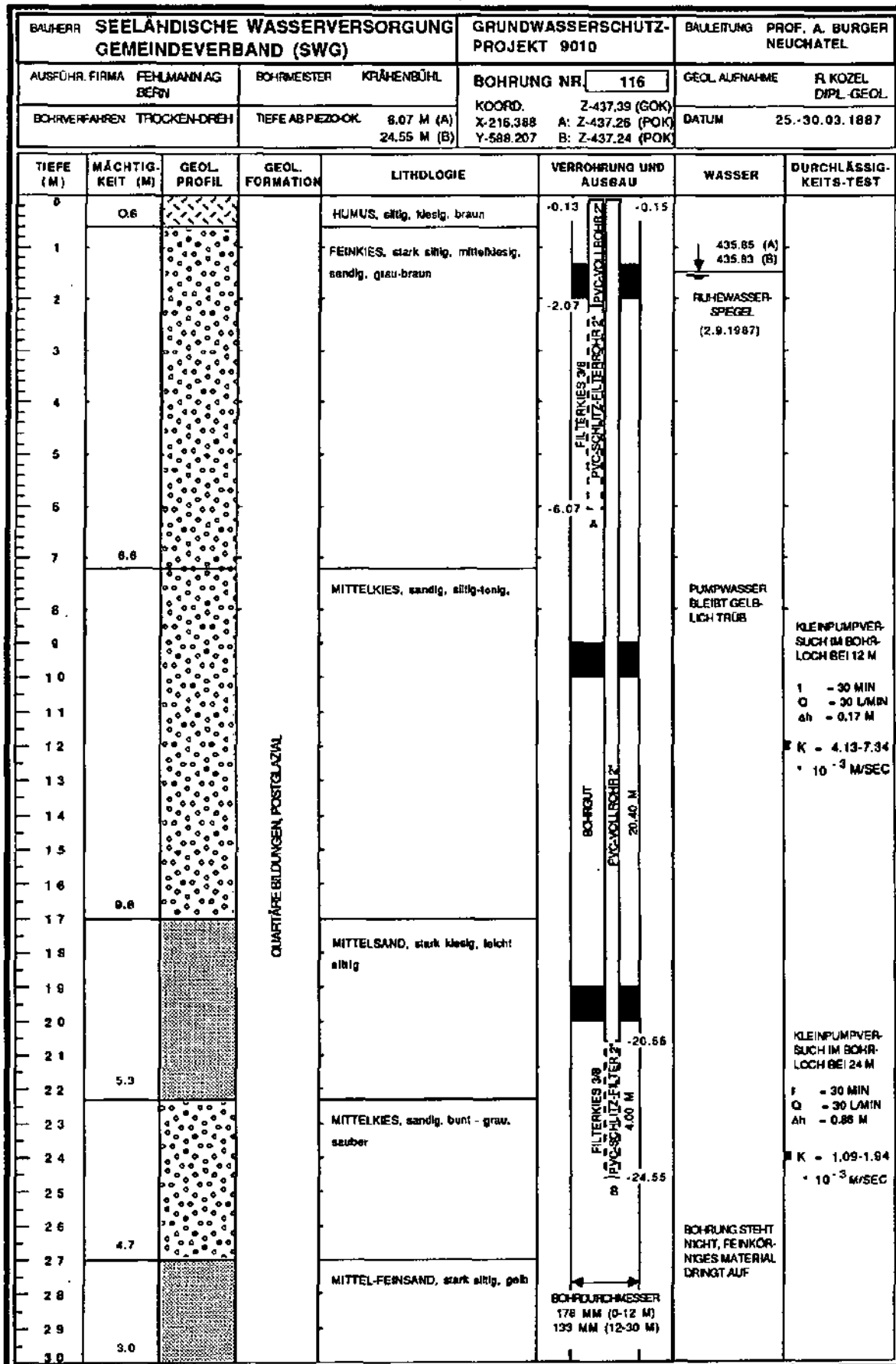


Abb. 1.5: Ausbau einer 2"-Doppelmeßstelle (Nr. 116).

1.2.1.4 Entnahme von Bodenproben

Nitrat (N_{min})

Auf sechs Testparzellen mit unterschiedlichen landwirtschaftlichen Bewirtschaftungsverhältnissen (nahe der GW-Meßstellen Nr. 5, 102 (2x), 107, 111, 116) wurden in 3 Entnahmetiefen (0.0-0.3, 0.3-0.5, 0.5-0.8 m) monatlich Bodenproben für die N_{min} -Analytik erhoben. Die Proben (insgesamt 180) wurden als Mischproben auf einer Fläche von ca. 100 m² mit dem Handbohrgerät entnommen und umgehend ins Labor transportiert. Die Teststandorte befanden sich jeweils in unmittelbarer Nachbarschaft zu einer GW-Meßstelle, um Nitratgehalte im Bodenprofil und im Grundwasser evtl. korrelieren zu können.

PBM-Rückstände

Auf den N_{min} -Testparzellen wurden außerdem Bodenproben (insgesamt 82 Proben) für Untersuchungen auf PBM-Rückstände entnommen. Die Beprobungsdichte war an den Baum-schulstandorten höher als auf den normal landwirtschaftlich genutzten Parzellen. Die Festlegung der Entnahmehorizonte erfolgte nach Ausbildung des Bodenprofils, wobei tonige und an organischem Material reiche Horizonte vorrangig beprobt wurden.

1.2.1.5 Entnahme von Wasserproben

Aus den 42 zur Verfügung stehenden Grundwasser-Meßstellen und einer Oberflächenwasser-Meßstelle wurden für die anorganische Analytik insgesamt 224 und für die organische Spurenanalytik insgesamt 174 Wasserproben entnommen. In allen Fällen wurden die GW-Pegel vor der Probenahme mindestens 30 Minuten lang mit 30-100 l/min abgepumpt, sodaß der Wasserinhalt der Pegelrohre jeweils mehrfach erneuert wurde. Zur Probenahme wurden zwei Saugpumpen eingesetzt. Der Transport der Wasserproben ins Labor erfolgte noch am selben Tage (anorganisch-chemische Untersuchungen) bzw. innerhalb von 48 h (organische Analytik). Pro Entnahmestelle wurden für die organischen Rückstandsbestimmungen jeweils 2-3 l Wasser in 1-l-Glasschliffflaschen unter Luftausschluß abgefüllt. Die Proben wurden in Kühlbehältern gelagert und transportiert.

1.2.1.6 Messungen in-situ

Vor den jeweiligen Wasserprobenahmen wurde eine Reihe von Beschaffenheitsparametern in-situ gemessen:

- Standrohrspiegelhöhe vor Pumpbeginn
- Abgesenkte, stabilisierte Standrohrspiegelhöhe während des Abpumpens zur Kontrolle der Meßstelle und zur Berechnung von Profil-k-Werten der Filterstrecke.
- Elektrometrische Messung des gelösten Sauerstoffgehaltes (WTW Oxi 91). (Wegen Luftzutritt an einer der beiden Saugpumpen konnten mehrere Meßwerte nicht berücksichtigt werden.)
- Messung der GW-Temperatur mit Temperatursonde des Sauerstoffmeßgerätes.
- Elektrometrische pH-Wertmessung mit mehreren Geräten unterschiedlicher Bauart (u.a. WTW pH 96).

1.2.1.7 Großpumpversuch

In der Zeit vom 2. September bis 2. Oktober 1987 fand in den Brunnen der SWG (Horizontalfilterbrunnen 1950 und Vertikalfilterbrunnen 1939) ein Dauerpumpversuch in drei Phasen unterschiedlicher Pumpleistung statt (Näheres zum Ablauf siehe in Kap. 1.4.9.3). Für die Wasserstandsmessungen fanden kombinierte Akustik-Lichtlote Verwendung. In den Brunnen waren Meßlatten zur Direktablesung angebracht.

Um räumliche und zeitliche Variationen des GW-Chemismus im Verlaufe des Pumpversuches feststellen zu können, wurde das Grundwasser zu Beginn, in der Mitte und zu Ende des Pumpversuches auf wichtige anorganisch-chemische Parameter und auf Triazinrückstände untersucht. Hierzu wurden vier GW-Meßstellen in Brunnennähe (Nr. 3, 5, 10 und 117A) sowie die neun Horizontalfilterstränge von Brunnen 1950 beprobt. Da oberirdisch keine Möglichkeit der differenzierten Probenahme bestand, wurde im Brunnenschacht ein Taucher eingesetzt, der nacheinander in jedes Horizontalfilterrohr einen Schlauch einführte, über den die Proben mit Hilfe einer Saugpumpe entnommen werden konnten.

1.2.1.8 Markierungsversuche

Im Verlaufe des Großpumpversuches wurde ein Multitracerversuch zur Ermittlung von GW-Abstandsgeschwindigkeiten durchgeführt. Dabei kamen in drei GW-Meßstellen und im Binnenkanal die vier Fluoreszenz-Tracer Fluorescein-Natrium, Eosin, Rhodamin B und Naphtionat zum Einsatz, die spektrofluorimetrisch bestimmt wurden.

1.2.2 LABORMETHODEN

1.2.2.1 Anorganisch-chemische und physikalische Wasser-Untersuchungen

Die anorganisch-chemischen und physikalischen Wasser-Analysen wurden durch das Kantonale Laboratorium Bern entsprechend den Vorschriften des Schweizerischen Lebensmittelbuches, Kapitel 27 A (Neuausgabe 1985) durchgeführt. Folgende Methoden wurden u.a. dabei eingesetzt (nach KANTONSCHHEMIKER BERN 1989):

Atomabsorptionsspektrometrie:	Natrium, Kalium, Magnesium
Ionenchromatographie: (Einsäulensystem, Leitfähigkeitsdetektion)	Chlorid, Nitrat, Sulfat
Photometrie:	Eisen, Mangan, Nitrit, Ammonium, Trübung
Titrimetrie:	Gesamthärte, Säurekapazität bis pH 4.3, KMnO_4 -Verbrauch

Calcium wurde als Differenz von Gesamthärte und Magnesium berechnet.

1.2.2.2 $N_{\min}$ -Messungen

Die $N_{\min}$ -Bestimmungen bzw. Bestimmungen des Gehaltes an NO_3 -N im Boden wurden an der FAC in Liebfeld nach der hauseigenen Analysenvorschrift durchgeführt (nach STAUFFER 1989):

Extraktion:	50 g feldfeuchter Boden wird in ein Probeglas eingewogen, mit 200 ml Bodenextraktionslösung (2-prozentige Ionenstärkeausgleichs-(ISA)-Lösung) versetzt, 20 min bei 150 U/min geschüttelt und anschließend klar filtriert.
Meßmethode	Das Filtrat wird mittels der ionenselektiven Elektrode gemessen. Als Standards dienen aus Natriumnitrat hergestellte Referenzlösungen.

1.2.2.3 Organisch-chemische Boden- und Grundwasseruntersuchungen

Rückstandsbestimmungen auf die folgenden PBM-Wirkstoffe wurden in Boden- und Grundwasserproben vorgenommen:

Thiram (Dithiocarbamat); Captan, Captafol, Folpet (Phtalimide); Dimethoat, Phosalon, Disulfoton, Parathion-methyl, Fenthion (Phosphorsäureester); Permethrin-cis, Permethrin-trans (Pyrethroide); Dicofol (Organochlorverbindung); Triforin; Atrazin, Simazin, Terbutylazin (Triazine); Propyzamid (Carbonsäureamid); BTU (Dithiocarbamat-Metabolit).

Zur Bestimmung kamen gaschromatographische (GC-NPD, GC-ECD) und hochdruckflüssigkeitschromatographische Verfahren (HPLC-UV) zum Einsatz. Die genauen Analytikbeschreibungen finden sich in den Anlagen (Analytikbeschreibung 1).

Zusätzlich wurden in Probenahme A die Wirkstoffe Diquat und Paraquat (Analytikbeschreibungen 2 und 3 in den Anlagen) und schwefelhaltige Wirkstoffe (Maneb, Mancozeb, Propineb, Zineb und Thiram über das CS_2 -Summenverfahren) in Bodenproben bestimmt (Analytikbeschreibung 4 in den Anlagen).

1.2.2.4 Weitere hydrochemische Untersuchungen

TOC

Alle in Probenahme A entnommenen Wasserproben wurden auf ihren Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC) untersucht. Zum Einsatz kam ein Oxidations-Verfahren mit Infrarot-Detektion (Analytikbeschreibung 5 in den Anlagen).

AOX

Weiterhin wurden die in Probenahme A entnommenen Wasserproben auf ihren Gehalt an adsorbierbaren organischen Halogen-Verbindungen (AOX) untersucht. Die Bestimmung erfolgte über coulometrische Titration (Analytikbeschreibung 6 in den Anlagen).

LHKW

Insgesamt 26 Proben aus Probenahme A wurden auf jeweils 9 leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffverbindungen (LHKW) untersucht. Die Bestimmung erfolgte gaschromatographisch mittels Elektroneneinfangdetektor (GC-ECD) (Analytikbeschreibung 7 in den Anlagen).

Bor

Borbestimmungen wurden an allen Wasserproben aus Probenahme A durchgeführt. Die Messung erfolgte mit Hilfe atomemissionsspektrometrischer Verfahren (ICP-AES) (Analytikbeschreibung 8 in den Anlagen).

1.3 Regional-Geologische Verhältnisse

Morphologisch gesehen, gliedert sich das Untersuchungsgebiet deutlich in zwei Einheiten (vgl. Abb. 1.6):

- Die alluviale **Seelandebene** bildet den Abschluß einer mächtigen Trogfüllung (Seelandtrog) aus weitgehend horizontal gelagerten, glazialen und postglazialen Lockersedimenten. Der Längsverlauf dieses stark übertieften Beckens folgt zwischen 'Großem Moos' und 'Worben-Studen' der tektonischen Struktur der mittelländischen Molasse. Die quartären Serien lagern im Senkeninneren und randlich tertiären Molassebildungen auf.
- Im **Jensberg** bzw. Jaissberg am nördlichen Rand des Untersuchungsgebietes treten diese stärker konsolidierten Molassegesteine als nordwestliche Trogschulter in Form eines glazial überprägten Bergzuges zutage. Der Jensberg trennt morphologisch die Seelandebene vom Bieler See.

Der geologische Aufbau der Seelandregion war Gegenstand zahlreicher Bearbeitungen. Dies gilt besonders für die pleistozänen Ablagerungen, deren Genese und stratigraphische Einordnung verschiedene und z.T. stark divergierende Deutungen erfahren hat (zusammengefaßt in PORTMANN 1966 und MEYER-WOLFARTH 1986). Für das Untersuchungsgebiet Worben sind die Angaben spärlicher. Das Basement erreichende Bohrungen wurden in Unterworben und südöstlich Schwadernau abgeteuft (Bohrungen HGS-15 und HGS-22 in KELLERHALS & TRÖHLER 1976).

Aus Literaturangaben (Profil Busswil-Worben in KELLERHALS & TRÖHLER 1976; MEYER-WOLFARTH 1986; PUGIN 1990) und paläogeographischen Überlegungen läßt sich für die Region Worben die nachfolgend skizzierte Stratigraphie ableiten (siehe auch Abb. 1.7):

- Gering durchlässige Mergel, Silt- und Sandsteine der oligozänen **Unteren Süßwassermolasse** (USM, Chattien - Aquitanien) bilden die Unterlage des im Verlaufe des Pleistozäns ausgeräumten Seelandtroges. Der Trog folgt, wie die benachbarte Jurasüdfußrinne mit Neuenburger und Bieler See, einer SW-NE verlaufenden Antiklinalstruktur der Molasse. Sowohl an der südöstlichen Trogschulter bei Aarberg und Lyss als auch am NW-Rand bei Jens und Worben tritt die Untere Süßwassermolasse als Reliefbildner im Hangfuß in Erscheinung. Die Bergzüge entsprechen Molassesynklinalen, die infolge Reliefumkehr erhalten sind.
- Überlagert werden die Serien der Unteren Süßwassermolasse von grünlichen Sandsteinen der miozänen **Oberen Meeresmolasse** (OMM, Burdigalien - Helvetien). Sie sind ausschließlich auf den höheren Trogschultern im Kern der Synklinalen, so auch im oberen Teil des Jensberges, erhalten. Eine alte Molasseoberfläche ist auf 445 m ü.M. beschrieben. Der Kontakt zur Unteren Süßwassermolasse bildet häufig einen Quellhorizont, dem auch einige Wasseraustritte am Südhang des Jensberges zuzurechnen sein dürften.

Im Seelandtrog zwischen Müntschemier-Kallnach und Studen-Busswil ist die Molasseoberfläche um etwa 250 m erosiv abgesenkt. Dies entspricht einer mittleren Tiefenlage der Tertiäroberfläche von 150 m ü.M. bei Worben und 200 m ü.M. weiter im Südosten. Das Alter der Tiefenerosion wird auf prae-Riss (KELLERHALS & TRÖHLER 1976) bzw. eventuell auch prae-Mindel (MEYER-WOLFARTH 1986) datiert.

Die Molassegesteine des Jensberges (ausschließlich USM) tauchen in der Region Worben, erosiv bedingt, steil nach SE hin unter die quartäre Füllung des Seelandtroges ab. In nur 1 km Entfernung vom Trogrand wurde die Molasseoberfläche in Unterworben erst nach 286 Bohrmeter erreicht (Sondierung HGS 15 in: KELLERHALS & TRÖHLER 1976). In keiner der im Verlaufe der Fallstudie Worben abgeteuften 30-Meter-Bohrungen (GW-Meßstellen Nr. 116 bis 120) wurde die Molasse-Oberfläche angetroffen.

- In der Region Worben lagert der Molasse eine bis zu 30 m-mächtige Abfolge der Riss-Moräne (oder älter) direkt auf. Sie wurde in der obengenannten Bohrung angetroffen.
- Der Sedimentstapel der Trogfüllung setzt sich zum Hangenden hin fort mit feinkörnigen Seeaablagerungen. Es handelt sich dabei um bis zu 300 m mächtige, tonige Sedimente des Mindel-Riss-(Holstein) und/oder Riss-Würm (Eem)-Interglazials. Lokal sind grundwasserführende Schottereinlagerungen nachgewiesen. So z.B. im Profil Busswil-Worben in Sondierung HGS-18 (KELLERHALS & TRÖHLER 1976). Die Qualität dieses Tiefengrundwassers erwies sich jedoch für eine eventuelle Trinkwassernutzung als ungenügend.
- Die häufig an den Talrändern des Seelandtroges aufgeschlossenen, als Vorstoßschotter der Würmvergletscherung interpretierten Oberen Seelandschotter fehlen im Untersuchungsgebiet.
- Gebietsweise folgen hierauf wenige dm- bis über 30 m-mächtige, stark siltige bis feinsandige Serien mit eingestreuten Kiesen, Steinen und Blöcken. Diese sehr heterogenen Bildungen werden als Grundmoräne des letzten Hauptvorstoßes (20.000 y b.p.) des würmeiszeitlichen Rhonegletschers angesehen.
- Die postglazialen alluvialen Aareschotter schließlich bilden den eigentlichen Grundwasserträger des Seelandes. Große Mengen dieser zunächst feinkörnigen, zum Hangenden hin zunehmend kiesigen Aareschotter kamen nach dem endgültigen Gletscherückzug im heutigen Seeland zur Ablagerung. Die frühere Vorstellung von einer lakustrinen Deltasedimentation im Becken des sogenannten "Solothurner Sees" erscheint nach neueren Forschungsergebnissen (WOLFARTH-MEYER 1989) fraglich. Es muß wohl eher von einer Ablagerung in einem verwilderten Flußsystem (braided river system) ausgegangen werden, das aus der Gegend von Aarberg mit grobdetritischem Material gespeist wurde. Dort eher grobkörnige und mächtige Sedimente gehen NNE-wärts (z.B. Worben) vielfach auch in feinkörnige und geringer mächtige Serien über. Grobe Fließbrinnsedimente, eingelagerte Feinsand-, Silt- und Tonlinsen sowie stark wechselnde Mächtigkeiten sind für den gesamten Grundwasserleiter charakteristisch. Die durchschnittliche Mächtigkeit der Aareschotterabfolge beträgt 20-30 m.

Datierungen an Holz aus einem basalen ungeschichteten Komplex der Aareschotter bei Barmen (Moosgasse) haben ^{14}C -Alter von 6.500 ± 55 y b.p. ergeben (WOLFARTH-MEYER 1986). Holz aus jüngeren Schottern bei Bühl-Chäserfeld (2,5 m Tiefe) wurden dagegen mit 2700 ± 55 y b.p. datiert. Es dürfte sich dabei bereits um Sedimente eines nach Norden gerichteten zunehmend mäandrierenden Flußsystems der Aare handeln. In den geröllpetrographisch untersuchten Sedimentproben aus beiden Kiesgruben dominierten alpine Kalke mit 55 - 80%. Weiterhin kamen Jurakalkgerölle mit 10-32%, Molassesandsteine mit unter 15% sowie Kristallingerölle und Quarzite mit weniger als 10% vor.

- In weiten Teilen des Seelandes sind die Aareschotter mit feinkörnigen holozänen Verlandungsbildungen (Lehm, Torf, Seekreide) überdeckt. Diese bindigen, z.T. organogenen, allerdings nur geringmächtigen (0-3 m) Deckschichten erfüllen für den GW-Leiter eine wichtige Schutzfunktion, beeinflussen aber andererseits, aufgrund ihres hohen Gehaltes an organischem Material, die GW-Beschaffenheit (vgl. Kap. 1.4.1).

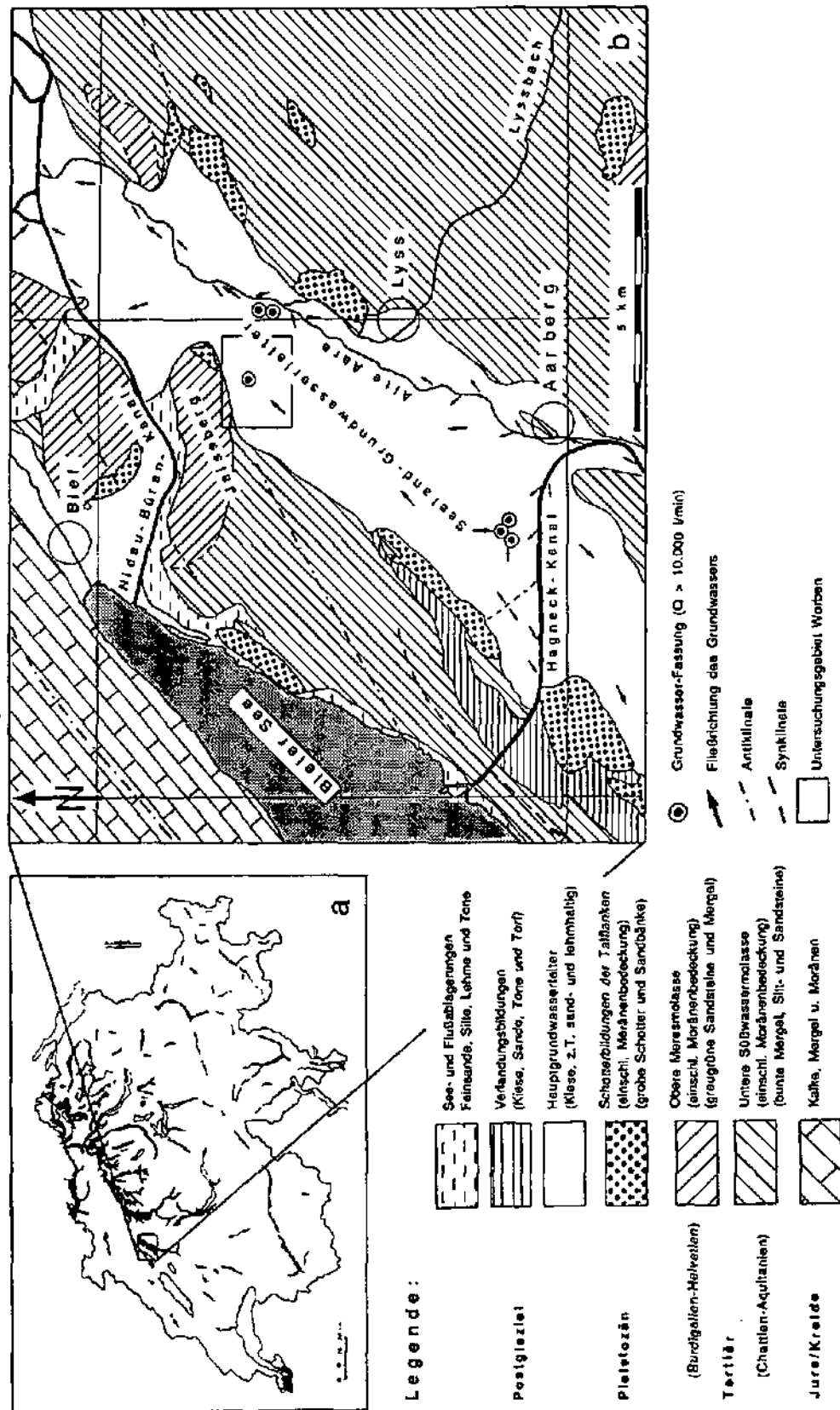


Abb. 1.6: Hydrogeologische Übersichtskarten zur Lage des Untersuchungsgebietes.
 a) Grundwasservorkommen der Schweiz (aus KUMMERT & STUMM 1989)
 b) Zentraler Seeland-Grundwasserleiter (nach KELLERHALS & TRÖHLER 1976 und KÜNDIG & LINIGER 1990)

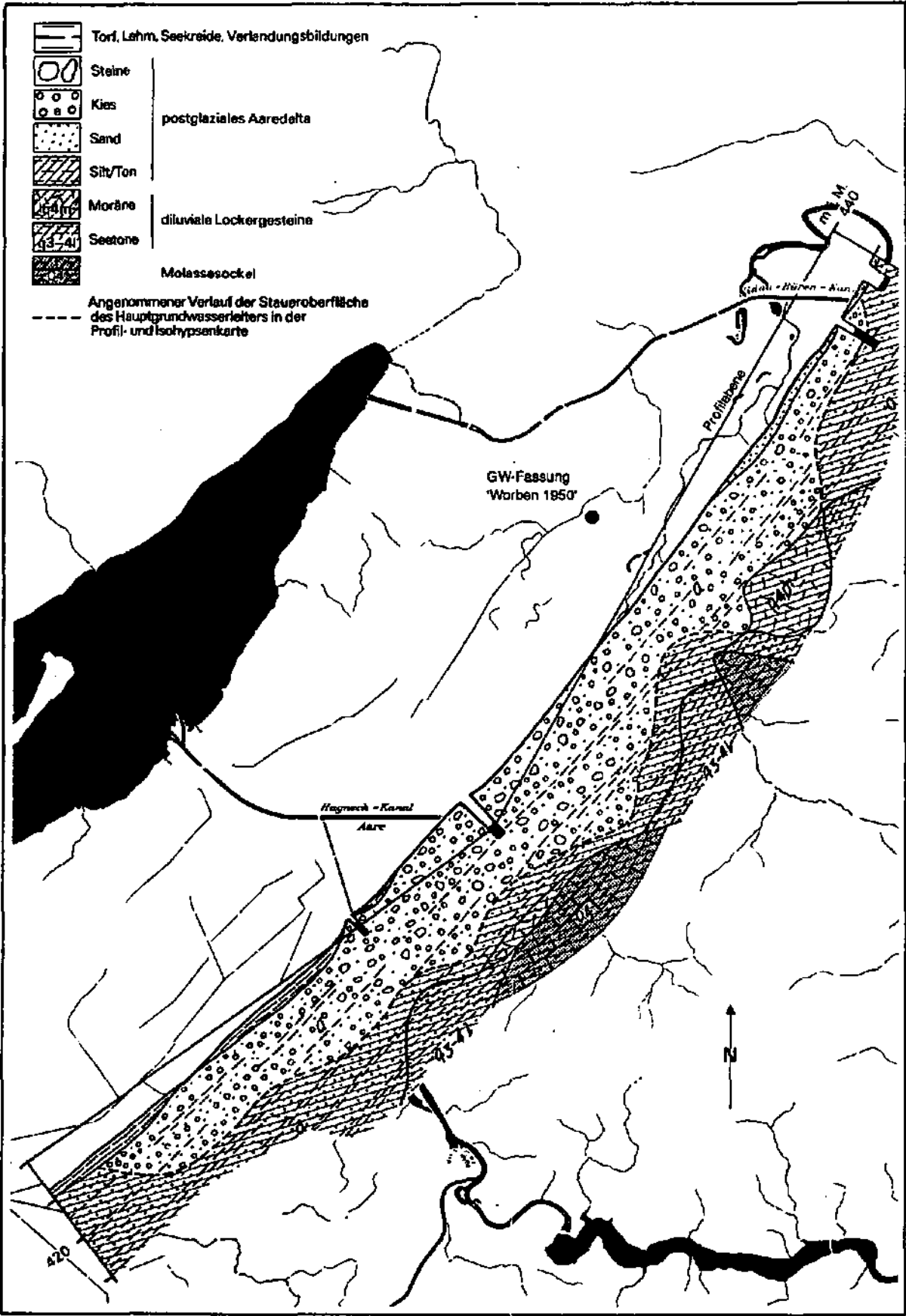


Abb. 1.7: Geologisches Längsprofil durch den Seeland-Grundwasserleiter (aus KELLERHALS & TRÖHLER 1976).

1.4 Der Grundwasserleiter

1.4.1 LITHOLOGIE DES GW-LEITERS SOWIE DER BASIS- UND DECKBILDUNGEN

Den Grundwasserstauer an der Basis des holozänen seeländischen Hauptgrundwasserleiters bilden mächtige pelitisch-psammitische Serien. Der Übergang von diesen Feinsanden und Silten in die darüber lagernden sandigen Kiese der alluvialen Aareschotter ist niemals scharf, sondern vollzieht sich generell fließend. Die Oberfläche des GW-Stauers bzw. die Basis der wasserführenden Kiese ist deshalb nur schwer festzulegen und wird von Bearbeiter zu Bearbeiter unterschiedlich interpretiert.

Lithologisch gesehen bildet der Hauptgrundwasserleiter eine intensive Wechselagerung aus sauberen, gut sortierten und gut gerundeten Kiesen, sandigen Kiesen und stark siltigen Sanden. Kiese herrschen im Gegensatz zu den Sedimenten im Liegenden vor. Organisches Material (Holzreste etc.) ist häufig. Der wahrscheinlichen Entstehung der Aare-Schotter in einem verwilderten fluvialen Transportsystem (braided river system) entsprechend, treten Faziesverzahnungen horizontal, vertikal und in Schüttungsrichtung (SW-NE) auf. Feinerkörnige Sedimente aus niederenergetischen Bereichen (seichte Rinnen) und grobkörnige Sedimente, abgelagert bei höherer Strömungsenergie (Fließrinnen), kommen dicht nebeneinander bzw. übereinander vor. Im Grundwasserleiter bedingen diese Wechselagerungen eine lokal höchst heterogene Durchlässigkeitsverteilung. Im regionalen Maßstab ist dagegen eine erstaunliche Homogenität der Durchlässigkeiten zu beobachten. Die Grundwasserströmung vollzieht sich preferentiell in den grobkörnigen Schüttungskörpern hoher Durchlässigkeit, wobei die genetische Ausrichtung dieser Sedimentkörper zumindest in der Region Worben der generellen GW-Fließrichtung (SW-NE) entspricht. Es handelt sich grundsätzlich um einen freien Grundwasserleiter, der jedoch unter den semipermeablen Deckschichten lokal leicht gespannt sein kann.

Grundwasser-Deckschichten

Die Seelandebene war bis zur ersten Juragewässerkorrektur am Ende des vergangenen Jahrhunderts (1868-1891) regelmäßig Schauplatz von gewaltigen Überschwemmungen von Aare und Zihl. Seitdem kommt es infolge der Sanierungsmaßnahmen - hier vor allem seit der Absenkung der Jurarandseen um ca. 2.5 m und der künstlichen Einleitung der Aare über den Hagneck-Kanal in den Bieler See - zu keinen weitflächigen Überschwemmungen mehr. Dies führte zu einer Senkung des GW-Spiegels und zur Trockenlegung und Urbarmachung der Böden im gesamten Seeland. Allerdings war eine generelle Senkung des häufig moorigen Terrains, die gebietsweise mehr als einen Meter betragen hat, die Folge; sie dauert z.T. heute noch an (JATON 1986). Die zweite Juragewässerkorrektur (1960-1973) begegnete der Gefahr erneuter Überschwemmungen durch eine weitere Tieferlegung der maximalen Oberflächenwasserspiegel und damit indirekt auch der Grundwasserstände.

Über den grundwasserführenden Aareschottern und -sandten folgen im Untersuchungsgebiet als Ablagerungen dieser ehemaligen Überflutungen dezimeter- bis metermächtige, feinkörnige Überschwemmungs- und Verlandungsbildungen mit zumeist hohen Humusgehalten. Diese Decksedimente wechseln in Ausbildung und Mächtigkeit ihrer Entstehung entsprechend engräumig. Sie liegen einem bewegten Relief auf und verdichten häufig die obersten Dezimeter der unterlagernden Kiese und Sande.

Die eng gegliederte Morphologie weist eine Vielzahl von Niederungen ehemaliger Restseen und Abflurinnen auf, die einige Meter tief in die Ebene eingesenkt sind. Größere Lehmmächtigkeiten treten sowohl in Niederungen als auch auf Anhöhen auf. Die unterlagernden Kiese und Sande des GW-Leiters können aber auch durch Erosion lokal vollständig freigelegt sein. In diesen Bereichen ist das Grundwasser naturgemäß stark gefährdet, da bindige GW-Deckschichten eine wichtige Retentions- und Eliminationsfunktion gegenüber atmosphärischen und anthropogenen Schadstoffimmissionen besitzen.

Auf den bindigen holozänen Sedimenten haben sich infolge der niedrigen GW-Flurabstände sowie aufgrund einer reduzierten Durchlässigkeit des Unterbodens zumeist grundnasse **Bodenbildungen** entwickelt. Es handelt sich vorherrschend um karbonatreiche Bunt- und Fahlgleye (vgl. Abb. 1.8), gebietsweise auch Kalkbraunerden und Braunerde-Gleye wechselnder pflanzennutzbarer Gründigkeit (FAP 1984). Charakteristisch sind rostfleckige und fahle Horizonte, die auf Sauerstoffmangel und Reduktion in den häufig porengesättigten Zonen hinweisen. Typische Bodenarten sind Lehme, sandige Lehme und lehmige Schluffe. Lokal fehlen Bodenbildungen (Kiese und Sande des GW-Leiters erosiv freigelegt). Die Böden reagieren aufgrund ihres Kalkreichtums trotz der staunassen Verhältnisse durchweg alkalisch (pH-Werte 7.2 bis 8.0).

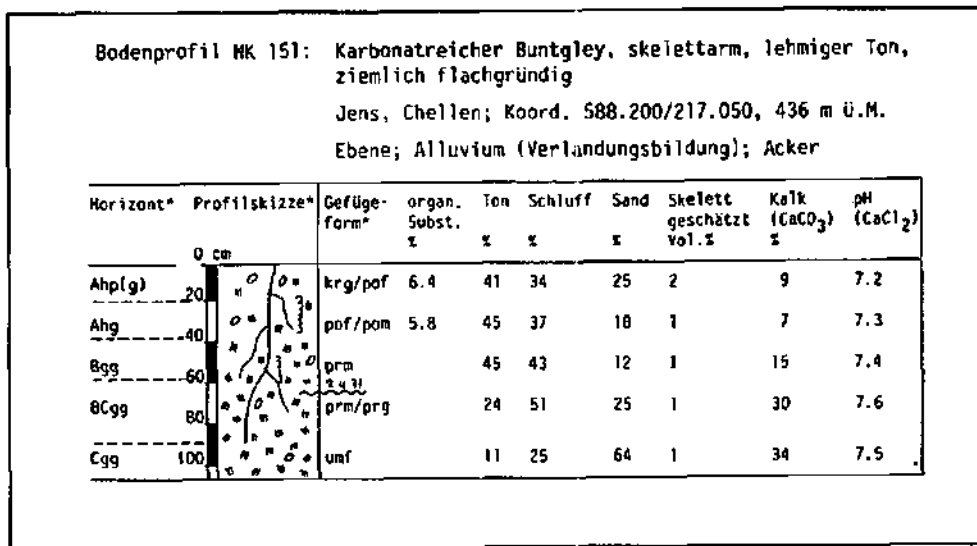


Abb. 1.8: Typisches Bodenprofil aus der Region Worben (FAP 1984).

Zum Vergleich zeigt Tabelle 1.1 die Bandbreite der Bodencharakteristika in den 6 untersuchten Standardprofilen des Arbeitsgebietes bei Worben (vgl. auch Kap. 1.6.2.3).

Profiltiefe [cm]	org. C [%]	Ton [%]	Schluff [%]	Sand [%]	pH
0-30	1.0-2.5	18.4-32.7	37.7-47.6	28.8-42.1	7.3-7.7
30-50	0.6-2.0	20.9-28.2	38.7-53.2	22.6-40.4	7.6-7.8
50-80	0.5-3.9	18.7-28.9	33.3-56.5	16.8-52.0	7.7-8.0

Tab. 1.1: Bandbreite der Bodencharakteristika in 6 Standardprofilen bei Worben (nach STAUFFER 1989).

Aus Aufnahmen von GW-Meßstellenbohrungen und speziellen Flachbohrungen zur Erkundung der Deckschichten-Mächtigkeiten, aus Angaben der Bodenkarte 'Blatt Lyss' (FAP 1984), aus einigen geophysikalischen VLF-Messungen und aus morphologischen Beobachtungen konnte eine Karte der **Deckschichten-Mächtigkeiten** erstellt werden (Abb. 1.9). In Anbetracht der äußerst engräumigen und sprunghaften Materialwechsel bleibt diese Darstellung jedoch approximativ. Es wurden hierzu Bodenmächtigkeiten und Mächtigkeiten bindiger Unterbodensedimente aufsummiert.

GW-Bereiche mit Deckschichten-Mächtigkeiten von unter 1.5 m sind als besonders gefährdet anzusehen.

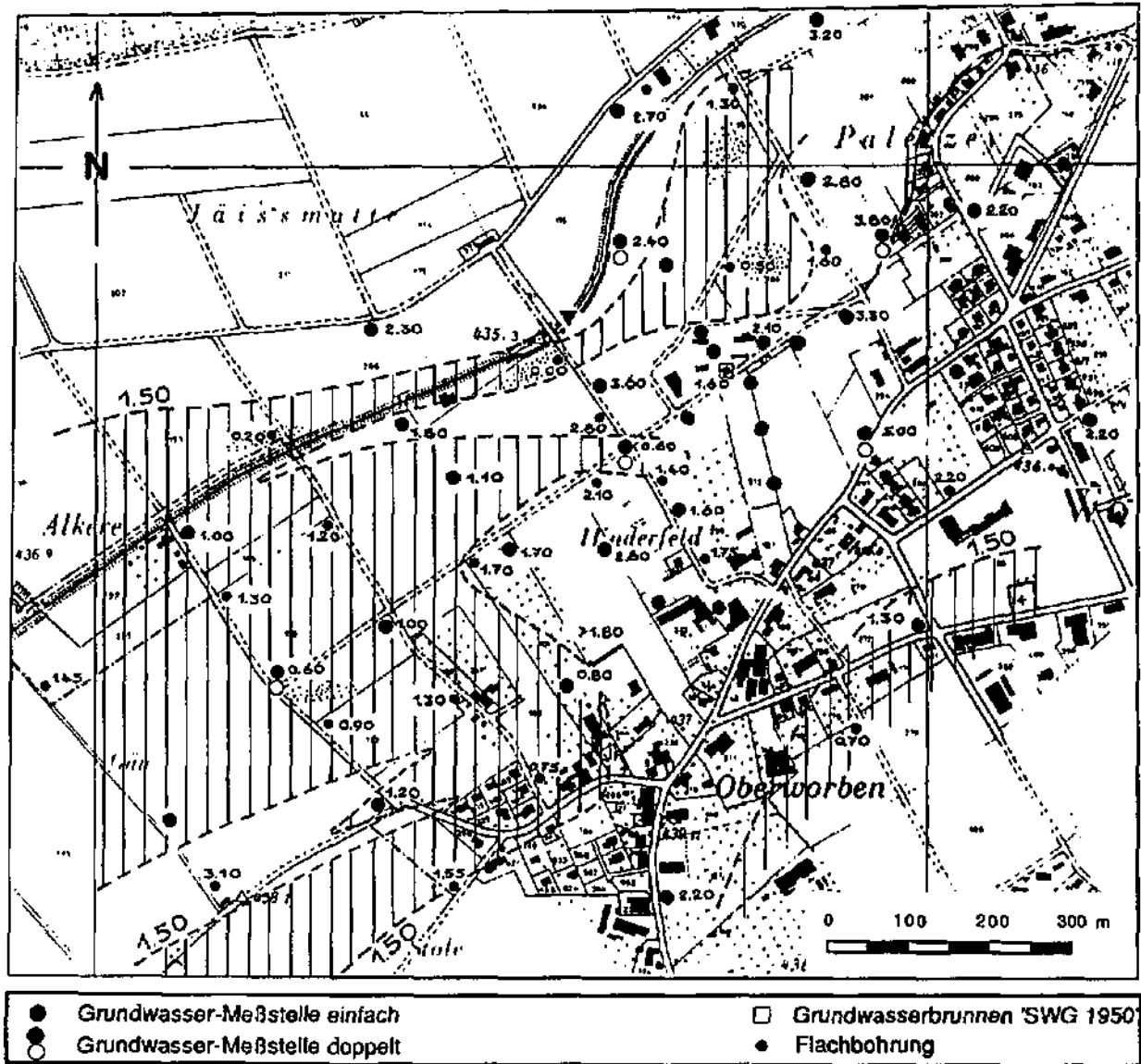


Abb. 1.9: Mächtigkeiten der bindigen Deckschichten (Boden und Unterboden aufsummiert). (schraffiert: Mächtigkeiten < 1.5 m; punktiert: Deckschichten fehlend)

Die größten Deckmächtigkeiten finden sich mit etwa 2 bis 5 m im Siedlungsgebiet von Worben (Worben, Oberworben, Hinderfeld und Paletzey) und im Bereich der SWG-Fassung (vgl. Abb. 1.9). Entlang des Binnenkanals sowie im Westteil (Alkere, Gäu) sind bindige Deckschichten dagegen geringmächtiger ausgebildet bzw. fehlen ganz. Dieser Bereich trat bereits in einer photogeologischen Interpretation (CHYN 1981) hervor und wurde damals als ehemaliger Aaremeander gedeutet.

Die von Natur aus kleinteilig wellige Oberflächenmorphologie der Region läßt sich auf zahlreichen Äckern und Wiesen noch gut erkennen. Andererseits wurden große Flächen planiert, um die landwirtschaftliche Nutzung zu erleichtern. Dabei sind zahlreiche Senken, evtl. auch ehemalige Kiesgruben, mit Fremdmaterial (Bodenaushub, Bauschutt, Schrott etc.) verfüllt und danach wieder mit Kulturboden abgedeckt worden. Dies gilt nachweislich für den Bereich der Container-Baum-

schulanlage 'Hinderfeld', sowie für die Parzellen 474 und 295 westlich des Alkerenweges. In Anbetracht des geringen GW-Flurabstandes im Untersuchungsgebiet (vgl. Kap. 1.4.4) beeinflussen diese Auffüllungen die GW-Beschaffenheit negativ (vgl. Kap. 1.6.3).

Die Mächtigkeit des Hauptgrundwasserleiters ist an zahlreichen Punkten des Seelandes, jedoch nur an wenigen Stellen innerhalb des Untersuchungsgebietes, bekannt. In einer Zone zwischen Hagneck-Kanal und dem Arbeitsgebiet betragen die größten grundwassererfüllten Mächtigkeiten zwischen 35 und 40 m bei einer Aquiferbreite von etwa 4 km (KELLERHALS & TRÖHLER 1976). Wie zahlreiche Bohrungen im östlichen Seeland zeigen, treten diese großen Mächtigkeiten nur sehr lokal auf; es überwiegen Grundwassermächtigkeiten von 25 bis 35 m. Nach NE steigt die Grundwassersohle in der Achse des Seeland-Troges deutlich an und die Breite des GW-Leiters verringert sich. In der von KELLERHALS & TRÖHLER (1976) als 'Engnis Busswil-Worben' bezeichneten Zone reduziert sich der Querschnitt auf maximal 20 m Mächtigkeit bei 2 km Breite.

Für den Bereich des Untersuchungsgebietes - also kurz vor dem Engnis Busswil-Worben - stellen KELLERHALS & TRÖHLER (1976) die Grundwassersohle als eine nach SE geneigte, trogparallele schiefe Ebene in einer Tiefenlage von 415 bis 405 m ü.M. dar. Dies würde im NW einer Kiesmächtigkeit (samt Deckbildungen) von ca. 20 m und im SE von ca. 30 m entsprechen. Die auf 30 m abgeteufte Meßstellenbohrungen (Nr. 116-120) bestätigen dieses Bild zwar südwestlich des SWG-Brunnens 1950, nordöstlich davon nehmen die Kiesmächtigkeiten hingegen rascher ab als dort angegeben (vgl. Abb. 1.10 und Abb. 1.5). Das Ansteigen der GW-Sohle geht deutlich aus einer Zusammenstellung tieferer Bohrungen in SW-NE-Richtung hervor (Tab. 1.2 und Abb. 1.10).

	Bohrung	in Achse SW-NE	NW' Achse	SE' Achse
S W ↓	Meßstelle Nr. 116	26.40 m		
	Meßstelle Nr. 117	25.40 m		
	Brunnen SWG 1950 (Nr. 124)	>18.20 m		
	Meßstelle Nr. 118		9.40 m	
	Meßstelle Nr. 119			16.90 m
N E	Meßstelle Nr. 120	12.40 m		

Tab. 1.2: Mächtigkeiten des grobkörnigen wassergesättigten Grundwasserleiters bei Worben in verschiedenen Bohrprofilen von SW nach NE.

1.4.2 GW-SPIEGELSCHWANKUNGEN (unbeeinflußt)

Die natürlichen, d.h. nicht durch GW-Entnahmen beeinflussten Niveauänderungen des GW-Standes innerhalb des Untersuchungsgebietes sind nur abschätzbar, da kontinuierliche Aufzeichnungen fehlen. Aus zahlreichen GW-Standsmessungen in den zur Verfügung stehenden Meßstellen läßt sich jedoch ablesen, daß für die Beobachtungsperiode 1987/88 der gängige Schwankungsbereich des GW-Spiegels etwa 0.5 m beträgt. Maximale Amplituden von 1 m wurden gemessen.

Die GW-Meßstelle 'Moos Jens' (Koordinaten 587.260/215.430), 2 km stromauf des Arbeitsgebietes in südwestlicher Richtung (vgl. Abb. 1.15), weist im Beobachtungszeitraum des Jahres 1987 eine maximale Amplitude von 1.20 m auf. Der Standort ist charakteristisch für weite Teile des Seeland-GW-Feldes.

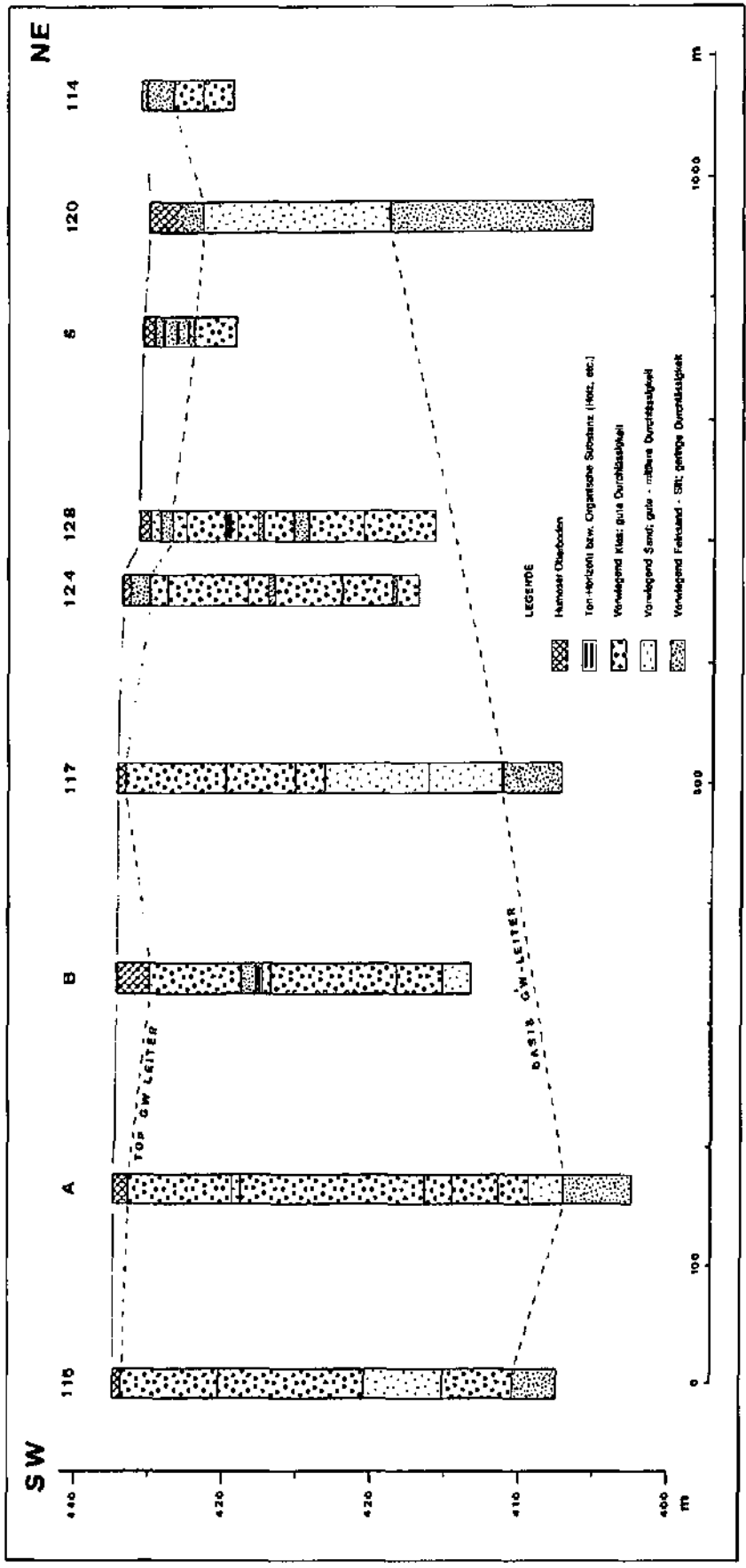


Abb. 1.10: Trogparalleles Längsprofil durch den Grundwasserleiter bei Worben, konstruiert aus alten (RUTSCH 1974b) und neuen Bohrprotokollen.

In GW-Meßstelle 'Mühlestraße Worben' (Koordinaten 589.880/216.890), gut 1 km stromab des Arbeitsgebietes in nordöstlicher Richtung (vgl. Abb. 1.15), schwankte dagegen im gleichen Zeitraum der GW-Stand lediglich um maximal 0.70 m. Diese Meßstelle gibt die GW-Verhältnisse im nordöstlichen Endbereich des Seeland-GW-Leiters nahe dem 'Engnis Busswil-Worben' wieder. Die Ganglinien der beiden GW-Meßstellen weisen auch sonst deutliche Unterschiede auf (vgl. Abb. 1.11).

Die SWG-Fassung liegt in einer Übergangszone zwischen den beiden beschriebenen GW-Regimen mit höheren GW-Spiegelschwankungen im Südwesten und geringeren im Nordosten.

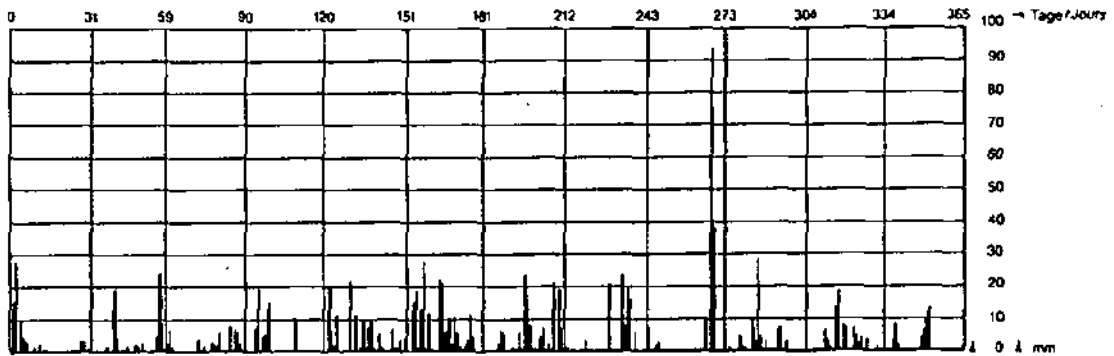
An der Station 'Moos Jens' hat jedes Niederschlagsereignis einen markanten Anstieg der GW-Ganglinie mit nachfolgendem langsamem Rückgang (Exponentialkurve) zur Folge. Die GW-Tiefststände besitzen jeweils ein anderes Niveau. Dieses Verhalten ist typisch für einen frei fließenden GW-Leiter mit deutlichem Gefälle.

In 'Worben Mühlestraße' hingegen beeinflussen Niederschlagsereignisse die GW-Ganglinie wesentlich abgeschwächer. Relativ rasch geht der GW-Spiegel nach Niederschlägen auf jeweils ähnliche GW-Stände zurück (433.6 m). Dies bedeutet, daß der GW-Leiter im Bereich der Meßstelle 'Mühlestraße' gestaut ist (Engnis Busswil-Worben) und/oder das GW-Niveau über Infiltration durch den Oberflächenwasserstand der benachbarten Alten Aare beeinflußt wird (vgl. Abb. 1.15).

Im Jahre 1987 wurde dieses Basisniveau nur einmal - während des Großpumpversuches - unterschritten. Dies zeigt eine zumindest indirekte Beeinflussung des stromabwärtigen, außerhalb des Entnahmebereiches gelegenen GW-Feldes. Grund hierfür war eine drastische Reduzierung des GW-Abflusses unterhalb der SWG-Fassung durch die starke GW-Entnahme (bis 16.000 l/min) bei gleichzeitigen Niedrigwasserverhältnissen.

SEELAND - Altes Schulhaus Merzligen - 585/215.11

585.590/215.100 OK Terrain/Niveau du terrain = 583 m ue.M./m s.m. Belfort-Pluviograph

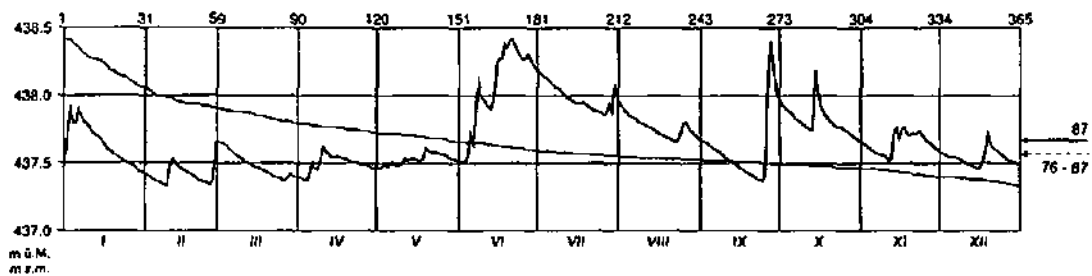
Niederschlagsmessungen
Mesures des précipitationsTägliche Niederschlagswerte, mm
Hauteurs des précipitations journalières, mmGrundwasserstände
Niveaux piézométriques

Seeland - HGS 43 - Moos Jens

587/215.11

Koordinaten
Coordonnées 587.260/215.430OK Terrain
Altitude terrain 439.60 m ü.M.
m s.m.Abzählpunkt
Point de référence 440.70 m ü.M.
m s.m.

1987

Ganglinie der Tagesmittel
LiniengrammDauerlinie der Tagesmittel (erreicht oder überschritten)
Niveaux classés des moyennes journalières
(Niveaux atteints ou dépassés)Jahresmittel
Moyenne de l'annéePeriodenmittel
Moyenne de la périodeGrundwasserstände
Niveaux piézométriques

Seeland - HGS 44 - Mühlestrasse Worben

589/216.15

Koordinaten
Coordonnées 589.880/216.890OK Terrain
Altitude terrain 435.06 m ü.M.
m s.m.Abzählpunkt
Point de référence 436.16 m ü.M.
m s.m.

1987

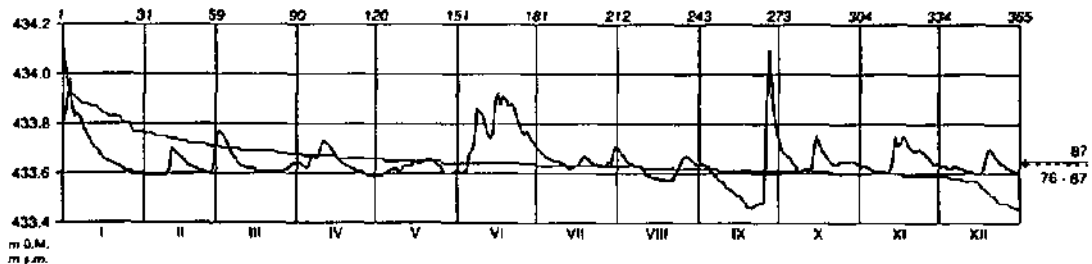
Ganglinie der Tagesmittel
LiniengrammDauerlinie der Tagesmittel (erreicht oder überschritten)
Niveaux classés des moyennes journalières
(Niveaux atteints ou dépassés)Jahresmittel
Moyenne de l'annéePeriodenmittel
Moyenne de la période

Abb. 1.11: Grundwasserganglinien an den Meßstellen 'Moos Jens' und 'Worben Mühlestrasse' im Jahre 1987 sowie Niederschlagsverteilung an der Meßstelle 'Schulhaus Merzligen' (aus: Hydrologisches Jahrbuch des Kantons Bern, 1987).

1.4.3 GW-SPIEGELGEFÄLLE (unbeeinflusst)

Der GW-Stand vor Beginn des Großpumpversuches (02.09.1987, 10 Uhr) gibt weitgehend unbeeinflusste (mittlere) GW-Spiegelverhältnisse wieder (GW-Standsdaten siehe Anhangtab. 2). Das durchschnittliche Gefälle dieses mittleren Ruhewasserspiegels (siehe Abb. 1.12) beträgt 1.25‰. Zu anderen Zeitpunkten ergaben sich ähnliche Durchschnittsgefälle von 1.26-1.43‰. Stromauf der SWG-Fassung ist das Gefälle eher überdurchschnittlich (1.0-1.9‰), unterhalb der Fassungen dagegen eher unterdurchschnittlich hoch (0.6-1.3‰).

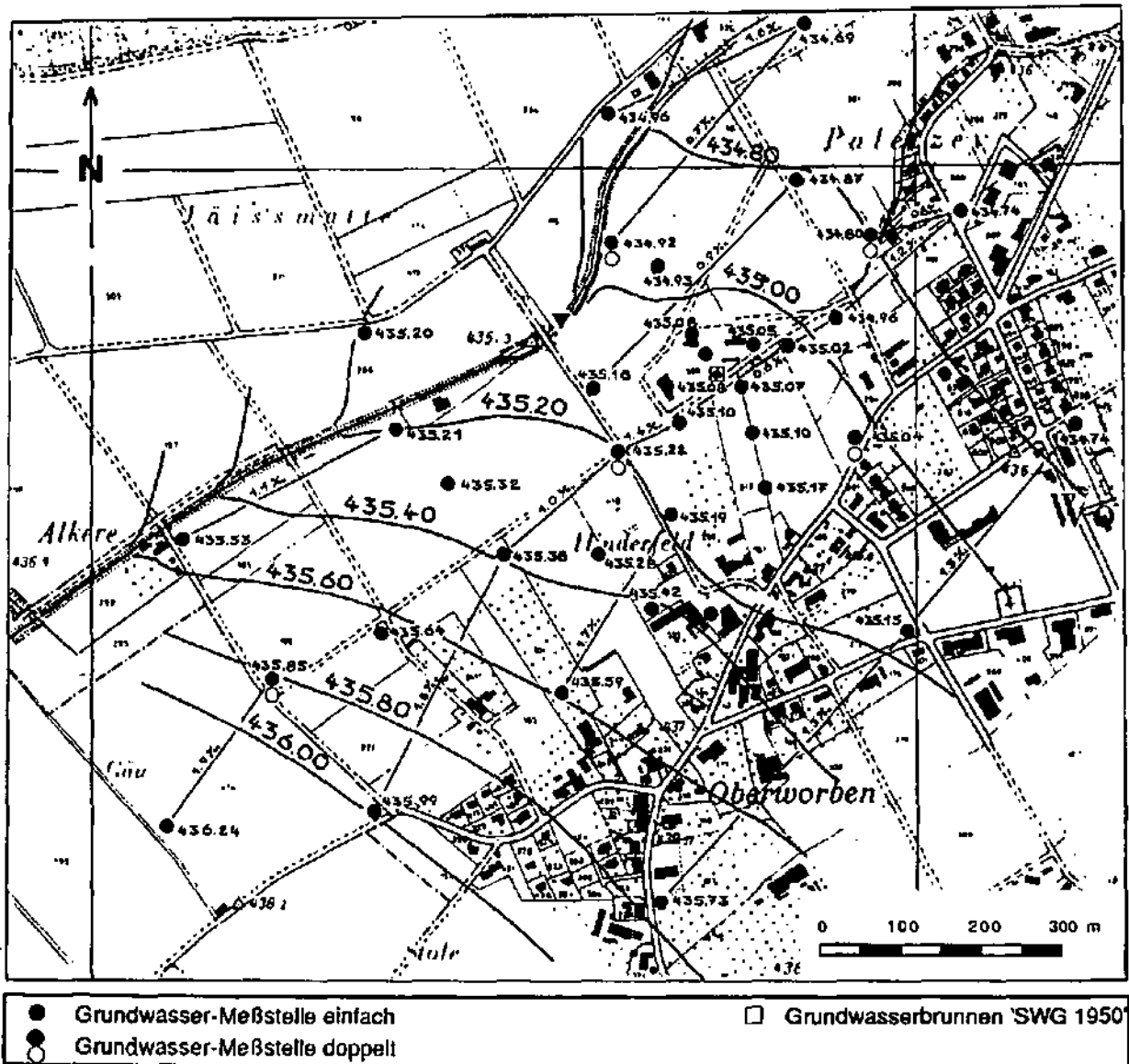


Abb. 1.12: Grundwassergleichen am 02.09.1987, 10.00 Uhr (Ruhewasserspiegel).

Das Spiegelgefälle und damit die unbeeinflusste GW-Fließrichtung sind einheitlich SW-NE ausgerichtet, lediglich im Bereich des Binnenkanals kommt es durch Interferenzen zwischen Grund- und Oberflächenwasser (vgl. Kap. 1.4.9.3) zu Abweichungen. Obgleich die Brunnen der SWG und der Baumschulanlage zum Zeitpunkt der Messungen seit längerer Zeit ruhten (43 h), beeinflussten sie noch leicht den Verlauf der Grundwassergleichen.

Die Standrohrspiegelhöhen in den fünf Doppelmeßstellen (116-120) wiesen im unbeeinflussten Zustand nirgendwo signifikante Druckspiegelunterschiede (max. 5 cm) zwischen dem flachen und dem tiefen Meßrohr auf. Dies läßt unter Ruhebedingungen auf das Fehlen bedeutender vertikaler GW-Bewegungen innerhalb des Hauptgrundwasserleiters schließen.

1.4.4 GW-FLURABSTÄNDE (unbeeinflusst)

Große GW-Flurabstände sind für die GW-Qualität von besonderer Bedeutung, da sich ein Großteil der biologischen Reinigungsleistung während der Passage der wasserungesättigten Bodenzone vollzieht (vgl. Abb. 3.6).

Abb. 1.13 zeigt die Verhältnisse im Untersuchungsgebiet bei mittlerem GW-Regime (02.09.1987).

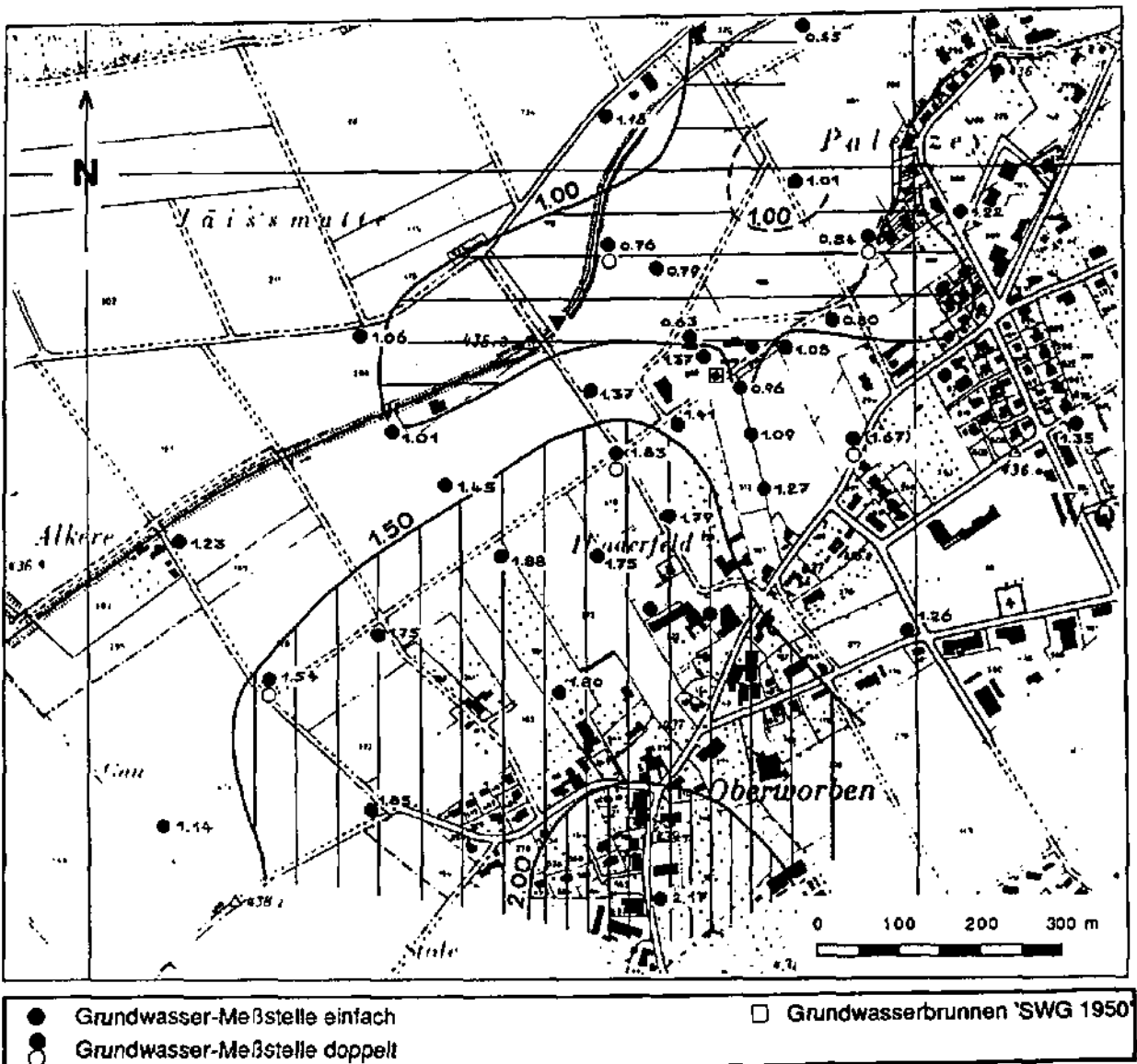


Abb. 1.13: Grundwasser-Flurabstände am 02.09.1987 (mittlerer, unbeeinflusster GW-Stand).

Die mit 0.5 bis 2.0 m bereits generell sehr niedrigen Flurabstände können sich bei hohem GW-Niveau nochmals um etwa einen halben Meter verringern, wie dies die Starkregenfälle vom 25. und 26.09.1987 gezeigt haben. Hieraus ist zu folgern, daß nur im senkrecht schraffierten Bereich um Oberworben (Flurabstände > 1.50 m) einigermaßen effiziente natürliche GW-Schutzbedingungen herrschen.

1.4.5 KLIMA UND NIEDERSCHLAGSVERTEILUNG

Das Klima der Region Worben kann als typisch für das schweizerische Mittelland bezeichnet werden (FAP 1984). Der Niederschlagshaushalt ist ausgeglichen bis mäßig trocken. Die Vegetationsperiode dauert 210-230 Tage. Die Sommer sind gekennzeichnet durch hohe Tagestemperaturen und gelegentliche Trockenperioden. Die Jahresniederschlagssummen liegen im Durchschnitt bei etwa 1000 mm.

Niederschlagsaufzeichnungen für das Untersuchungsgebiet liefern die benachbarten Meßstationen Aarberg (450 m ü.M., vgl. Abb. 1.14), Biel (434 m ü.M.) und Merzligen (583 m ü.M.).

1.4.6 GRUNDWASSER-NEUBILDUNG

Die Grundwasserneubildung im nördlichen Seeland-Grundwasserfeld zwischen Hagneck-Kanal und 'Engnis Busswil-Worben' setzt sich aus den Komponenten Oberflächenwasserinfiltration (Alte Aare, Hagneck-Kanal und einige kleinere Gewässer), Meteorwasserinfiltration und Hangwasserzufluß zusammen (vgl. Abb. 1.15).

Abgeführt wird das Grundwasser über künstliche GW-Entnahmen (Trinkwasserfassungen, landwirtschaftliche Bewässerungsbrunnen etc.), Exfiltration in Oberflächengewässer und den GW-Abfluß im Engnis Busswil-Worben.

Als stationäre GW-Bilanz bei mittlerem Wasserstand haben KELLERHALS & HAEFFELI (1989) für das hydrologische Jahr 1986/87 folgende Daten errechnet bzw. geschätzt:

ZUFLÜSSE

Oberflächenwasserinfiltration (Alte Aare, Hagneck-Kanal)	490 l/s	=	74%
Hangwasserzufluß	27 l/s	=	3%
Meteorwasserinfiltration (Verdunstung berücksichtigt)	189 l/s	=	23%

ABFLÜSSE

Künstliche GW-Entnahme (TW-Brunnen, Bewässerung)	284 l/s	=	35%
Exfiltration in Nebengewässer (Binnenkanal, Mülibach)	435 l/s	=	54%
GW-Abfluß im Engnis Busswil-Worben	87 l/s	=	11%

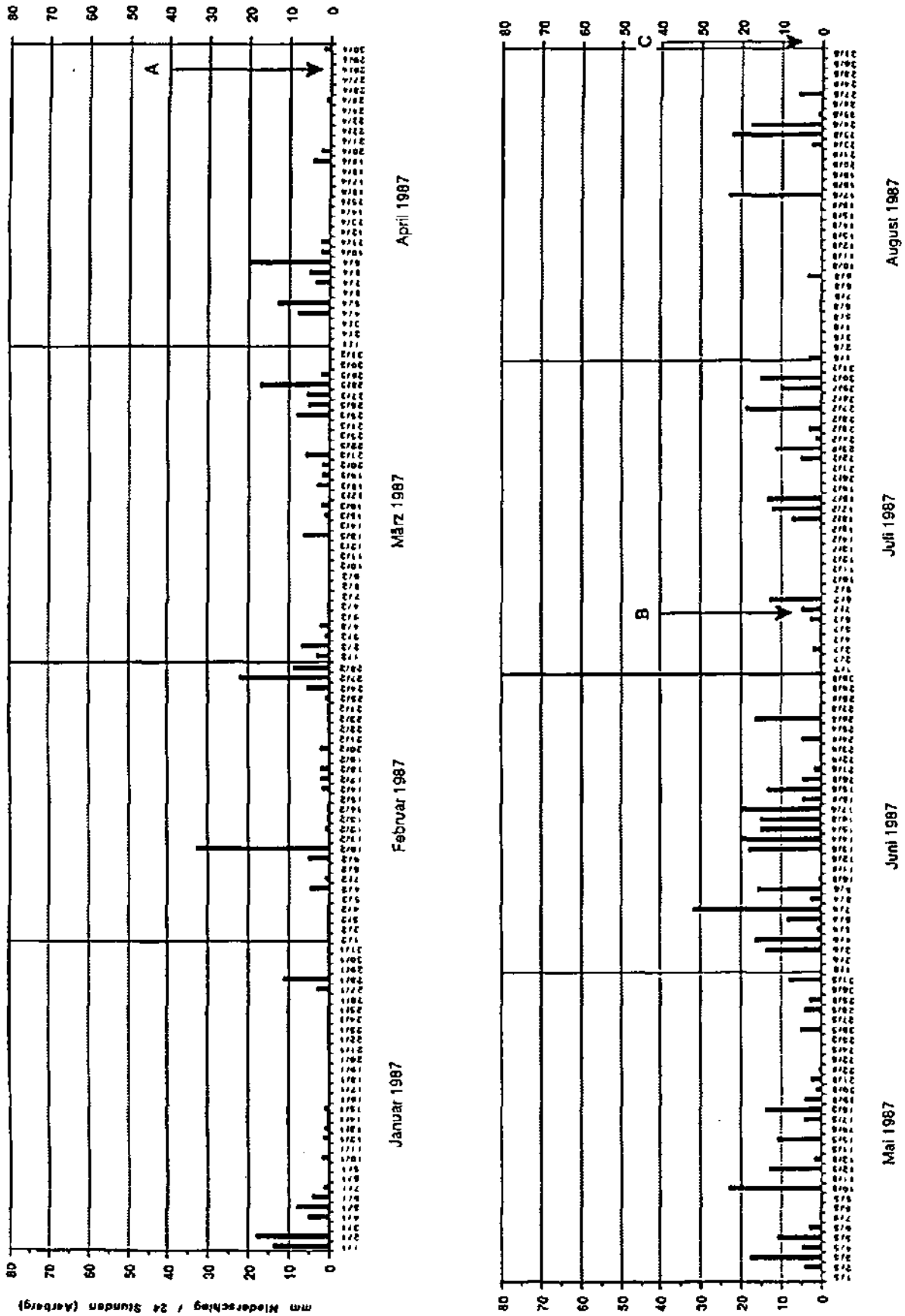


Abb. 1.14: Niederschlagsverteilung im Untersuchungszeitraum an der Station Aarberg.
(Die Zeitpunkte der fünf GW-Probenahmen sind als A bis E vermerkt.)
(Fortsetzung folgende Seite)

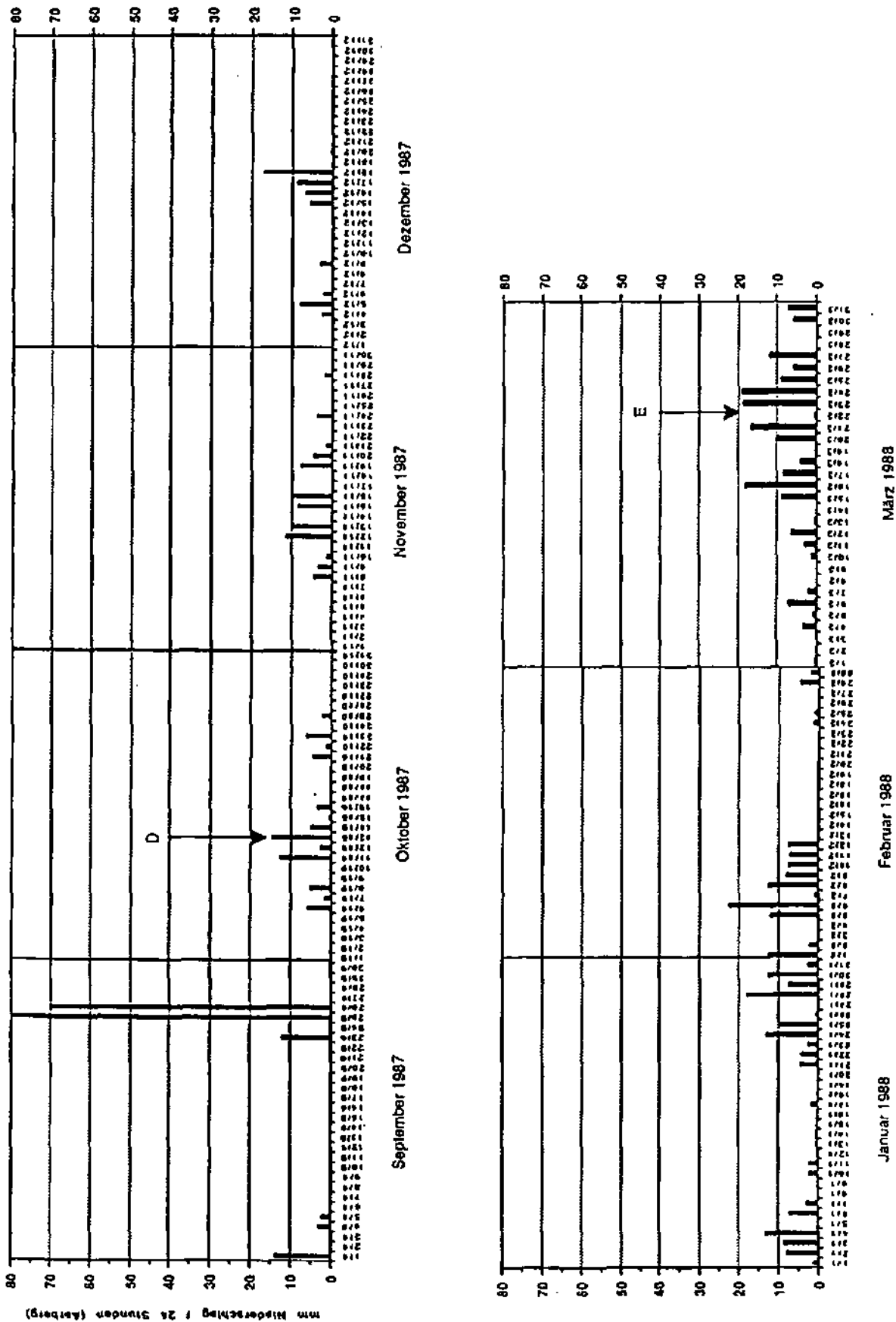


Abb. 1.14: Niederschlagsverteilung im Untersuchungszeitraum an der Station Aarberg. (Die Zeitpunkte der fünf GW-Probenahmen sind als A bis E vermerkt.)

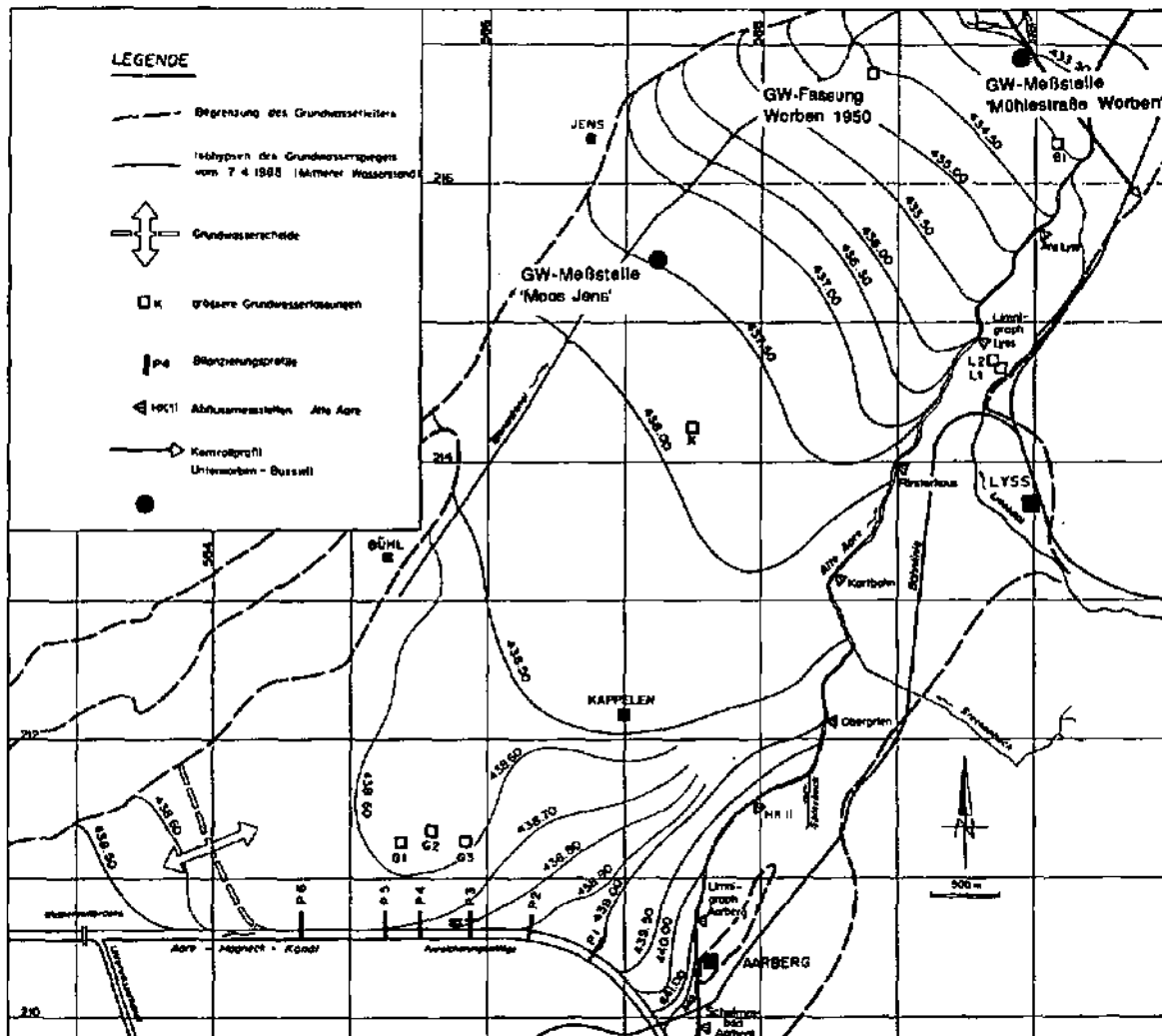


Abb. 1.15: Hydrogeologische Gebietsübersicht des Grundwasserfeldes Seeland (aus KELLERHALS & MAEFELI 1989, ergänzt).

Das direkte Einzugsgebiet der SWG-Fassung reicht vom Hagneck-Kanal bis auf die Höhe von Unterworfen und umfaßt etwa 30 km². Die GW-Fassung in Worben ist weit entfernt von den Infiltrationsstrecken des Hagneck-Kanals (7 km Entfernung) und der Alten Aare (2 km). Der Anteil an Flußwasserinfiltrat im Grundwasser ist daher im Vergleich zu anderen Bereichen des Seelandes gering. Wie Isotopenuntersuchungen zeigten, beträgt der Aare-Infiltratanteil (Alte Aare und Hagneck-Kanal) in Worben weniger als 25% (vgl. Abb. 1.16). Der überwiegende Teil des Grundwassers wird daher direkt aus Niederschlägen gebildet.

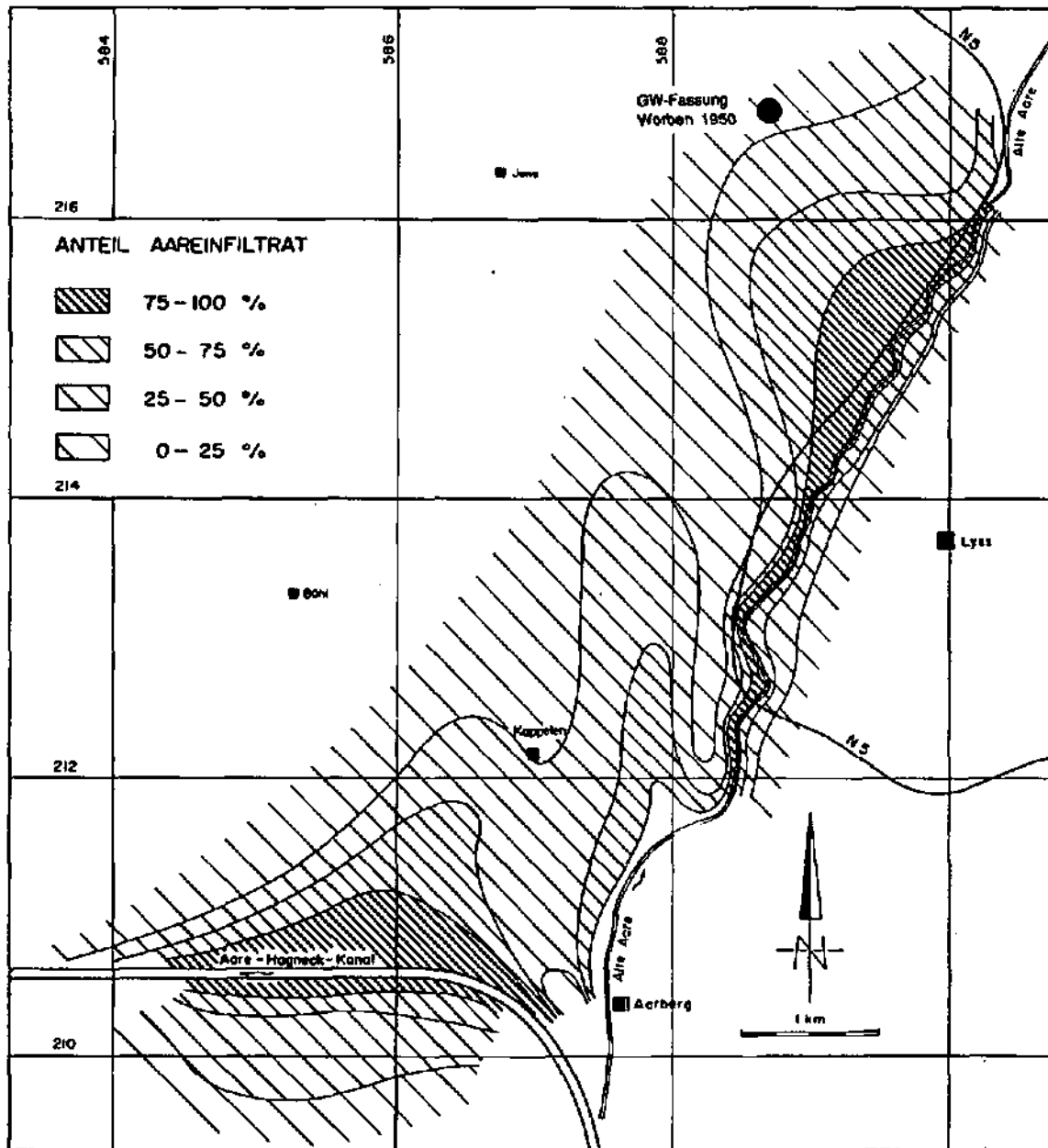


Abb. 1.16: Anteil an Aare-Infiltrat im Seeland-Grundwasserleiter aufgrund von Sauerstoff-Isotopenuntersuchungen (aus KELLERHALS & HAEFELI 1989, ergänzt).

Eine Speisung des Grundwassers der Region Worben aus Hangwasserzuflüssen des Jensberges ist anzunehmen (vgl. Kap. 1.6), dürfte jedoch prozentual kaum ins Gewicht fallen. Für einen vertikalen Zustrom aus tieferen Schichten liegen keine Anhaltspunkte vor. In Anbetracht von Lithologie und Mächtigkeit des Grundwasserstauers erscheint dies auch wenig wahrscheinlich.

Ein bedeutender Austausch zwischen Grund- und Oberflächenwasser findet entlang der Bäche Binnenkanal, Luterbach und Mülibach statt. Es handelt sich dabei jedoch vornehmlich um Exfiltrationen im ehemaligen GW-Aussickerungsbereich unterhalb der Wasserfassung. Lediglich lokal und unter ausgefallenen Bedingungen kann es auch zu Infiltration von Bachwasser kommen (vgl. Kap. 1.4.9.3).

Das Maß der direkten GW-Neubildung (aus Niederschlägen) ist bekanntlich einerseits von meteorologischen Faktoren wie Niederschlagsintensität und -dauer, Temperatur usw. sowie andererseits von Lithologie und Mächtigkeit der Deckschichten, von Bodenfeuchte, GW-Flurabstand und Vegetation abhängig. In Felduntersuchungen wurde die direkte GW-Neubildungsrate in den Jahren 1972-1975 an drei Teststandorten im Seeland aus der Aufzeichnung von Niederschlagsereignissen und den resultierenden GW-Spiegelanstiegen bestimmt (KELLERHALS & TRÖHLER 1976). Für Sommer- und Winterhalbjahre wurden dabei unterschiedliche Sickerraten ermittelt. An allen Standorten wurde jedoch im gesamten Jahresverlauf, und nicht nur im Winterhalbjahr, GW-Neubildung aus Niederschlägen beobachtet. Die GW-Neubildung betrug in Abhängigkeit von den spezifischen Standortbedingungen 10 bis 40% der jährlichen Niederschlagsmenge. Größenordnungsmäßig wird die direkte GW-Neubildung (spezifische mittlere Einsickerung) im Raum Worben danach mit 5-10 l/s•km² veranschlagt. Versiegelte Oberflächen mit Anschluß an das Kanalisationsnetz sowie drainierte Landwirtschaftsflächen, die in den Binnenkanal entwässern, müssen bei einer Bilanzierung allerdings berücksichtigt werden.

1.4.7 GRUNDWASSER-HYDRAULIK

Von grundlegender Bedeutung bei der hydrogeologischen Bewertung eines Grundwasservorkommens ist die Kenntnis der hydraulischen Parameter des Grundwasserträgers.

Die Permeabilität (gesteinsspezifische Durchlässigkeit [k]) und der daraus abgeleitete Parameter Transmissivität (T) beschreiben das Wasserleitvermögen, der Speicherkoeffizient (S) das Wasserspeichervermögen des Gesteinskörpers. Wasserleit- und Wasserspeichervermögen hängen u.a. von dessen Hohlraumanteil ab. Für GW-Leiter mit freier Oberfläche, wie dies in Worben der Fall ist, läßt sich der Speicherkoeffizient mit dem nutzbaren Porenraum (n_0) gleichsetzen. Dieser Wert gibt an, wieviel Wasser bei einer GW-Spiegelsenkung um einen Meter unter dem Einfluß der Schwerkraft aus einer Säule des Aquifers von 1 m² Grundfläche entlassen wird.

Für die Ausweisung von GW-Schutzzonen besitzen weiterhin Angaben zur GW-Fließgeschwindigkeit besondere Bedeutung. Dabei sind von Bedeutung:

- Filtergeschwindigkeit v_f , als direkt aus dem Gesetz von Darcy abgeleitete theoretische Fließgeschwindigkeit

$$v_f = Q / F = k \cdot i$$

- Porengeschwindigkeit v_p , als wahre mittlere Fließgeschwindigkeit, die von einer gleichmäßigen Durchströmung des nutzbaren Porenraumes n_0 ausgeht. Sie setzt die Homogenität des GW-Leiters, sowie die Kenntnis der Durchlässigkeit, des Wasserspiegelgefälles und des durchflusssnutzbaren Porenvolumens voraus.

$$v_p = v_f / n_0 = k \cdot i / n_0$$

- Abstandsgeschwindigkeit v_a , als empirisch ermittelte Fließgeschwindigkeit eines Wasserteilchens zwischen zwei an der Erdoberfläche festgelegten Punkten ohne Berücksichtigung der Umwege im Sedimentkörper. Die Ermittlung der Abstandsgeschwindigkeit erfolgt durch Markierungsversuche. Die Abstandsgeschwindigkeit bildet die wichtigste Grundlage für eine verlässliche Schutzzonendimensionierung.

1.4.8 HYDRAULISCHE PARAMETER DES GW-LEITERS BEI WORBEN (LITERATUR-DATEN)

Eine Zusammenstellung von Literaturdaten für den Seeland-Grundwasserleiter nördlich des Hagneck-Kanals ergibt folgende hydrogeologische Parameter (auf verschiedene Regionen bezogen):

Gesamtregion Seeland

Permeabilität	Gebiet	Autoren
$k = 7.5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$	Seeland gesamt	(KELLERHALS & TRÖHLER 1976)
$k = 5 \cdot 10^{-3} - 1.4 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$	Kappelen	(GEOTEST 1986)
$k = 3 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1} \text{ m/s}$	Hagneck-Kanal	(KELLERHALS & HAEFELI 1989)
$k = 2 \cdot 10^{-3} - 1.6 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$	Hagneck-Kanal	(KELLERHALS & HAEFELI 1989)

Speicherkoeffizient

$S = 0.06 - 0.25 (\bar{\sigma} = 0.15)$	Seeland gesamt	(KELLERHALS & TRÖHLER 1976)
$S = 0.12$	Kappelen	(GEOTEST 1986)

Abstandsgeschwindigkeit

$v_a = 2 - 8 \text{ m/d}$	Kappelen	(GEOTEST 1986)
---------------------------	----------	----------------

Region Worben

Permeabilität (RUTSCH 1974a,b)

Punktuelle k-Tests während der Bohrungen	$k = 1.1 \cdot 10^{-2} - 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$
Kleinpumpversuch	$k = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$
Dauerpumpversuch (stationäre Strömung)	$k = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$

GW-Fließgeschwindigkeiten (bei $Q = 12.000 \text{ l/min}$) (RUTSCH 1974a)

Filtergeschwindigkeiten	$v = 0.017 - 0.077 \text{ m/h}$
Porengeschwindigkeiten	$v = 0.068 - 0.31 \text{ m/h}$
(Annahme: Nutzbares Porenvol. 24% bzw. $n_0 = 0.24$)	
Maximale Abstandsgeschwindigkeiten	$v = 5.9 - 20.7 \text{ m/h}$
Dominierende Abstandsgeschwindigkeiten	$v = 4.8 - 10.3 \text{ m/h}$

1.4.9 HYDRAULISCHE PARAMETER DES GW-LEITERS BEI WORBen (FELDDATEN)

Zur möglichst exakten Erfassung der hydrogeologischen Verhältnisse im näheren Einzugsgebiet der SWG-Fassung wurden verschiedene Verfahren angewandt:

- Kleinpumpversuche in den neu erstellten GW-Meßstellen
- Punktuelle Durchlässigkeitstests während des Abteufens dieser Meßstellen
- Großpumpversuch in den Brunnen 1950 und 1939
- Mehrfach-Tracerversuch während des Großpumpversuches

1.4.9.1 Kleinpumpversuche

In den 17 neu eingerichteten Einfach-Meßstellen wurde jeweils nach Fertigstellung ein halbstündiger Kleinpumpversuch gefahren. Die Methode erlaubte eine zuverlässige Abschätzung der Bereichs-k-Werte für den obersten Aquiferabschnitt (Filterstrecke = 4 m, ab ca. 2 m Tiefe) im jeweiligen Meßstellenbereich. Die Entnahmemengen betrugen zwischen 70 und 120 l/min, was in allen Fällen eine rasche Stabilisierung des abgesenkten Wasserspiegels ermöglichte. Da es sich bei den GW-Meßstellen um unvollkommene Brunnen handelt, erfolgte die Auswertung mit Hilfe einer abgewandelten Dupuit-Formel nach THEADOSSIADIS (1966) mit

$$k = Q/s \cdot 0.37 \cdot \log 2L/D \cdot 1/L$$

(mit: L = Filterlänge [m]; s = Absenkung [m]; D = Brunnendurchmesser [m])

Wie aus Tabelle 1.3 abzulesen ist, entsprechen die mit dieser Formel berechneten k-Werte weitgehend den DUPUIT-Berechnungen, wobei anstelle der Mächtigkeit des GW-Leiters H lediglich die Filterlänge L eingesetzt wurde.

Meßstelle Nr.	k (THEADOS.) [m/s]	k (DUPUIT) (mit H=L=4 m) [m/s]	Meßstelle Nr.	k (THEADOS.) [m/s]	k (DUPUIT) (mit H=L=4 m) [m/s]
005	$1.07 \cdot 10^{-3}$	$1.18 \cdot 10^{-3}$	109	$1.96 \cdot 10^{-3}$	$2.13 \cdot 10^{-3}$
101	$2.93 \cdot 10^{-3}$	$3.15 \cdot 10^{-3}$	110	$5.03 \cdot 10^{-3}$	$5.40 \cdot 10^{-3}$
102	$1.70 \cdot 10^{-3}$	$1.83 \cdot 10^{-3}$	111	$1.47 \cdot 10^{-3}$	$1.59 \cdot 10^{-3}$
103	$1.71 \cdot 10^{-3}$	$1.85 \cdot 10^{-3}$	112	$1.53 \cdot 10^{-3}$	$1.68 \cdot 10^{-3}$
104	$1.21 \cdot 10^{-3}$	$1.34 \cdot 10^{-3}$	113	$1.47 \cdot 10^{-4}$	$1.89 \cdot 10^{-4}$
105	$1.14 \cdot 10^{-3}$	$1.24 \cdot 10^{-3}$	114	$2.93 \cdot 10^{-3}$	$3.17 \cdot 10^{-3}$
106	$1.96 \cdot 10^{-4}$	$2.56 \cdot 10^{-4}$	115	$1.07 \cdot 10^{-3}$	$1.18 \cdot 10^{-3}$
107	$2.20 \cdot 10^{-3}$	$2.39 \cdot 10^{-3}$	121	$1.14 \cdot 10^{-3}$	$1.25 \cdot 10^{-3}$
108	$2.07 \cdot 10^{-3}$	$2.25 \cdot 10^{-3}$			

Tab. 1.3: Bereichs-k-Wert-Berechnungen aus Kleinpumpversuchen nach Formeln für unvollkommene (THEADOSSIADIS) und vollkommene (DUPUIT) Brunnen.

1.4.9.2 Punktuelle Durchlässigkeitstests

Ursprünglich war vorgesehen, während des Abteufens der fünf tiefen Meßstellen-Bohrungen bei 12 und 24 Meter jeweils einen Durchlässigkeitstest durch Absenken des Wasserspiegels im verrohrten Bohrloch durchzuführen. Das Grundwasser dringt bei dieser Methode lediglich über die Bohrlochsohle ein. Die Durchlässigkeit kann in Kenntnis der konstanten Pumpmenge und des Absenkungsbetrages berechnet werden. In den Bohrungen Nr. 119 und 120 war dies nicht möglich, da nach Ausboh-

ren des Bohrloches jeweils mehrere Meter sandig-siltiges Material in die Verrohrung eindringen. Das gleiche gilt für den Bohrlochversuch bei 24 m in Bohrung Nr. 118. In den betreffenden Horizonten kann deshalb kein Kies vorgelegen haben.

Einige punktuelle Durchlässigkeitswerte konnten aus Meßergebnissen für kiesige Horizonte nach verschiedenen auf der Darcy-Gleichung beruhenden Ansätzen errechnet werden (vgl. Tab. 1.4). Durch den Bohrvorgang ausgelöste Verdichtungen an der Bohrlochsohle könnten dabei die Permeabilität erniedrigt haben.

Meßstellen-Nr.	Tiefe (m)	Punktueiler k-Wert (m/s)
116	12	$4.13 - 7.34 \cdot 10^{-3}$
116	24	$1.09 - 1.94 \cdot 10^{-3}$
117	12	$1.53 - 2.73 \cdot 10^{-4}$
117	24	$1.17 - 2.09 \cdot 10^{-3}$
118	12	$1.56 - 2.77 \cdot 10^{-3}$

Tab. 1.4: K-Wert-Berechnungen aus punktuellen Bohrlochtests.

1.4.9.3 Großpumpversuch

Grundlagen

Nach verschiedenen Leistungstests vor und nach Erstellung der SWG-Grundwasserfassungen in den Jahren 1938, 1949 und 1963, war im Horizontalfilterbrunnen der SWG in Worben bereits im Jahre 1973 ein Dauerpumpversuch (RUTSCH 1974a) durchgeführt worden. Ein erneuter hydrogeologischer Pumpversuch wurde jedoch notwendig, da von diesen Arbeiten kaum mehr Rohdaten vorlagen, die eine fundierte Schutzzonendimensionierung und eine zuverlässige Abschätzung der maximalen Fördermenge erlaubt hätten. Zudem beschränkte sich der Pumpversuch von 1973 auf eine konstante Entnahmemenge von 12.000 l/min. Eine Auswertung bei instationären Strömungsverhältnissen war damals nicht erfolgt. Weiterhin war nach Aussagen von Mitarbeitern an den Untersuchungen im Jahre 1973 ein Teil des Pumpwassers in unmittelbarer Nähe der Fassungen in ein Oberflächengewässer (Luterbach) eingeleitet worden. Da es sich beim Luterbach um einen GW-Austritt handelt, dürfte dadurch ein hydraulischer Kurzschluß zwischen GW-Förderung und Reinhiltration ausgelöst worden sein.

Äußere Einflüsse

Als Zeitpunkt für den Großpumpversuch 1987 wurde der gewöhnlich niederschlagsarme Monat September gewählt. Die Niederschlagsverteilung gestaltete sich während des Pumpversuches denn auch besonders günstig (vgl. Abb. 1.17). Mit Ausnahme kurzer Gewitterregen fielen zwischen dem 2. und 22. September keine Niederschläge. In diesem Zeitraum ließ sich also eine bedeutende Beeinflussung des GW-Standes durch direkte Infiltration ausschließen. Am 23., besonders aber am 25. und 26. September, wurde diese Trockenperiode dann durch außergewöhnlich starke Niederschläge beendet. Dies ermöglichte es, die Reaktion des Aquifers auf hohe Sickerwasserzuflüsse kennenzulernen.

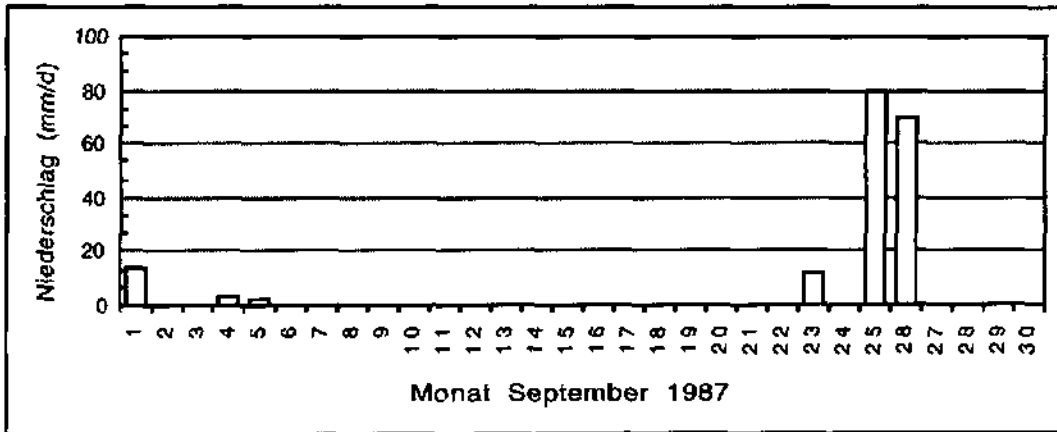


Abb. 1.17: Niederschlagsverteilung im Monat September 1987 (Meßstation Aarberg).

Die einzig nennenswerte zusätzliche Beeinflussung des GW-Spiegels im Untersuchungsgebiet ging von der GW-Entnahme im Bewässerungsbrunnen der Fa. Seeland-Baumschulen AG (Meßstelle Nr. 123) und der damit verbundenen künstlichen Bewässerung auf dem Container-Baumschulgelände aus. Während des Pumpversuches wurden die Entnahmemengen dieses Brunnens täglich aufgezeichnet (Fördermengen siehe Anhangtab. 2). Sie betrugen in der Trockenperiode zwischen 190 und 380 m³ pro Nacht bei einer Stundenleistung von 21 bis 27 m³. Für die Dauer des Pumpversuches (2. September - 2. Oktober 1987) ergab sich eine Gesamtfördermenge von rund 5400 m³. Dies entspricht immerhin ca. 5% der durchschnittlichen Monatsförderung im SWG-Brunnen 1950 unter normalen Förderbedingungen.

A b l a u f

Während eines Monats (2. September - 2. Oktober 1987) wurde in den SWG-Brunnen 1950 (Nr. 124) und 1939 (Nr. 128) ein Großpumpversuch durchgeführt. Der ursprünglich zweistufig geplante Versuch mußte aufgrund technischer Schwierigkeiten letztendlich in 3 Phasen ausgeführt werden. Der genaue zeitliche Ablauf sowie die Förderdaten sind aus Tab. 1.5 und Anhangtabelle 2 zu entnehmen.

a) Einleitende Ruhephase (40 Stunden)

Der Großpumpversuch begann mit einer Ruhephase, innerhalb der eine weitgehende Stabilisierung der GW-Standsverhältnisse erreicht wurde. Der Ruhewasserspiegel (siehe Abb. 1.12) kann im langjährigen Vergleich als mittelhoch bezeichnet werden.

b) Pumpphase I (12 Tage)

Aus dem Horizontalfilterbrunnen 1950 wurde die mit den drei Förderpumpen erreichbare Höchstmenge von 12.700 l/min entnommen. Mit fortschreitender Absenkung verringerte sich diese leicht. Es mußte nahezu kein Pumpwasser in die Vorfluter abgegeben werden, da eine Verteilung in die verschiedenen Trinkwasserreservoirs der SWG erfolgte. Lediglich der Luterbach wurde von Zeit zu Zeit mit sehr geringen Wassermengen gespeist, um diesen belebten Feuchtraum vor dem Austrocknen zu schützen. Die Dotierung erreichte aber zu keinem Zeitpunkt Mengen, die die hydraulischen Verhältnisse merklich hätten beeinflussen können (Dotierungsmengen vgl. Anhangtab. 2).

c) Pumpphase II (4 Tage)

Neben der GW-Entnahme im Horizontalfilterbrunnen 1950 wurde zusätzlich die Förderung im benachbarten Vertikalfilterbrunnen 1939 aufgenommen (Distanz zu Brunnen 1950: 52 m). In dem seit längerer Zeit nicht mehr betriebenen Brunnen waren zu diesem Zweck zwei Tauchmotorpumpen

installiert worden. Über eine 400 m lange Ableitung wurde das Pumpwasser aus Brunnen 1939 so in den Binnenkanal eingeleitet, daß eine Beeinflussung der hydraulischen Verhältnisse in Brunnennähe ausgeschlossen war (Einleitung in Verlängerung des 'Oberen Palenzeyweges'). Der gemeinsame Betrieb der beiden Brunnen erlaubte die Förderung von zunächst insgesamt fast 17.000 und später, nach weiterer Absenkung des GW-Spiegels, von immerhin noch 16.000 l/min. Brunnen 1939 lieferte dabei konstant 4.600 l/min.

d) Pumpphase III (13 Tage)

Am 18.09. erreichte das GW-Niveau im Horizontalfilterbrunnen den betriebstechnisch tiefstzulässigen Stand (Tiefststand: 431.68 m ü.M.); im Vertikalfilterbrunnen setzte starke Sandförderung, verbunden mit einer plötzlichen Wasserspiegelsenkung, vermutlich durch Bruch eines Teils der Filterstrecke, ein. Die Fördermenge im Vertikalfilterbrunnen wurde aus diesem Grund auf 3.200 l/min zurückgenommen. Nachfolgend stieg der GW-Spiegel wieder deutlich an; der Anstieg wurde durch die ergiebigen Niederschläge am 25. und 26. September noch erheblich verstärkt.

e) Abschließende Ruhephase (32 Stunden)

Nach Abschalten der Pumpen in den beiden Brunnen konnte der Wiederanstieg des GW-Spiegels beobachtet werden.

Datum und Pumpphase	Fördermenge Brunnen 1950 (l/min)	Fördermenge Brunnen 1939 (l/min)	Gesamtförder- menge (l/min)
31.08.1987 18.00 Uhr bis 02.09.1987 10.00 Uhr (Ruhephase)	0	0	0
02.09.1987 10.00 Uhr bis 14.09.1987 08.00 Uhr (Pumpphase I)	12.700 - 12.230	0	12.700 - 12.230
14.09.1987 08.00 Uhr bis 18.09.1987 11.45 Uhr (Pumpphase II)	12.230 - 11.420	4.560 - 4.650	16.830 - 16.020
18.09.1987 11.45 Uhr bis 01.10.1987 08.00 Uhr (Pumpphase III)	11.450 - 12.450	3.160 - 3.300	14.610 - 15.750
01.10.1987 08.00 Uhr bis 02.10.1987 16.00 Uhr (Ruhephase)	0	0	0

Tab. 1.5: Technischer und zeitlicher Ablauf des Großpumpversuches Worben im September 1987.

Meßwesen

Zur Erfassung des GW-Spiegels standen insgesamt 41 GW-Meßstellen zur Verfügung (vollständige Zusammenstellung der Meßergebnisse in Anhangtab. 2).

Zu Beginn des Pumpversuches, in der Phase der stärksten GW-Absenkung, nahmen nach einem minutiösen Programm bis zu zehn Personen simultan GW-Standsmessungen vor. Eingangs wurden nur die Meßstellen in Brunnennähe erfaßt, mit zunehmender Ausdehnung des Absenkungstrichters sukzessive auch die weiter entfernt liegenden. Die Meßintervalle verlängerten sich von zunächst 30 Sekunden über 1, 2, 3, 5, 10, 15, 30 Minuten auf Stundenintervalle. Ab dem zweiten Tag fanden GW-Standsmessungen nur noch einmal täglich statt. Dieser Rhythmus wiederholte sich zu Beginn jeder neuen Pumpphase und zu Ende des Pumpversuches (Wiederanstieg).

Entwicklung der GW-Standsverhältnisse während des Großpumpversuches

Der Ausgangsgrundwasserspiegel zu Beginn des Großpumpversuches wurde bereits in den Kapiteln 1.4.2, 1.4.3 und 1.4.4 eingehend beschrieben. Er entsprach weitgehend den Verhältnissen zu Beginn des Pumpversuches im Jahre 1973 (RUTSCH 1974a).

Die Ganglinien in einigen GW-Meßstellen und GW-Brunnen während des Großpumpversuches 1987 zeigt Abbildung 1.18. Weiterhin sind die Fördermengen und die Niederschlagsverteilung (Abb. 1.17) im gleichen Zeitraum wiedergegeben.

Pumpphase I

Einer der hohen Pumpmenge und den hohen Sedimentdurchlässigkeiten entsprechend raschen und deutlichen Absenkungsphase folgte, etwa neun Tage nach Pumpbeginn, eine markante Beruhigung und Stabilisierung der Absenkungsgeschwindigkeit. Die weitergehende, einheitlich in allen Meßstellen registrierte Absenkung von $\Delta s = 1\text{--}2\text{ cm/Tag}$, entsprach der im GW-Schreibpegel 'Moos Jens' in diesem Zeitraum beobachteten, natürlichen, vom Pumpversuch unbeeinflussten Absenkung des Grundwasserniveaus (vgl. auch Kap. 1.4.2). Die ca. 2 km stromauf der Fassungen gelegene GW-Meßstelle 'Moos Jens', wurde durch den Pumpversuch zu keinem Zeitpunkt beeinflusst; sie zeigte, infolge der trockenen Witterung zwischen dem 28. August und 25. September, eine GW-Ganglinie mit einem nahezu konstanten Gefälle von 1.5 cm/24 h .

Das stabilisierte GW-Spiegelgefälle im Absenkungstrichter (vgl. Abb. 1.19) betrug in einer Entfernung von etwa 100 m vom Brunnen zwischen 2.7‰ (NE, stromab) bzw. 7.9‰ (SW, stromauf). In etwa 240 m Entfernung hatte sich das Gefälle auf 2.0‰ (SE, NE, NW) bzw. 4.0‰ (SW) verringert. Das stärkste Gefälle trat also erwartungsgemäß im SW (Oberstrom) der Fassungen auf, wo noch in 500 m Entfernung mit 2.4‰ entgegen 1.8‰ im Ruhezustand eine leichte Beeinflussung durch den Pumpversuch erkennbar war. Die Absenkung im Horizontalfilterbrunnen betrug am 14. September um 8 Uhr $\Delta s = 2.84\text{ m}$.

Die Form des stabilisierten Absenkungstrichters (vgl. Abb. 1.19) war leicht elliptisch mit der Längsachse in der natürlichen GW-Fließrichtung (SW-NE). Im Bereich des Luterbaches konnte eine leichte Aufhöhung durch lokale Infiltration von Oberflächenwasser beobachtet werden (Meßstelle Nr. 120). Exfiltrationsverhältnisse herrschten dagegen entlang des Binnenkanals.

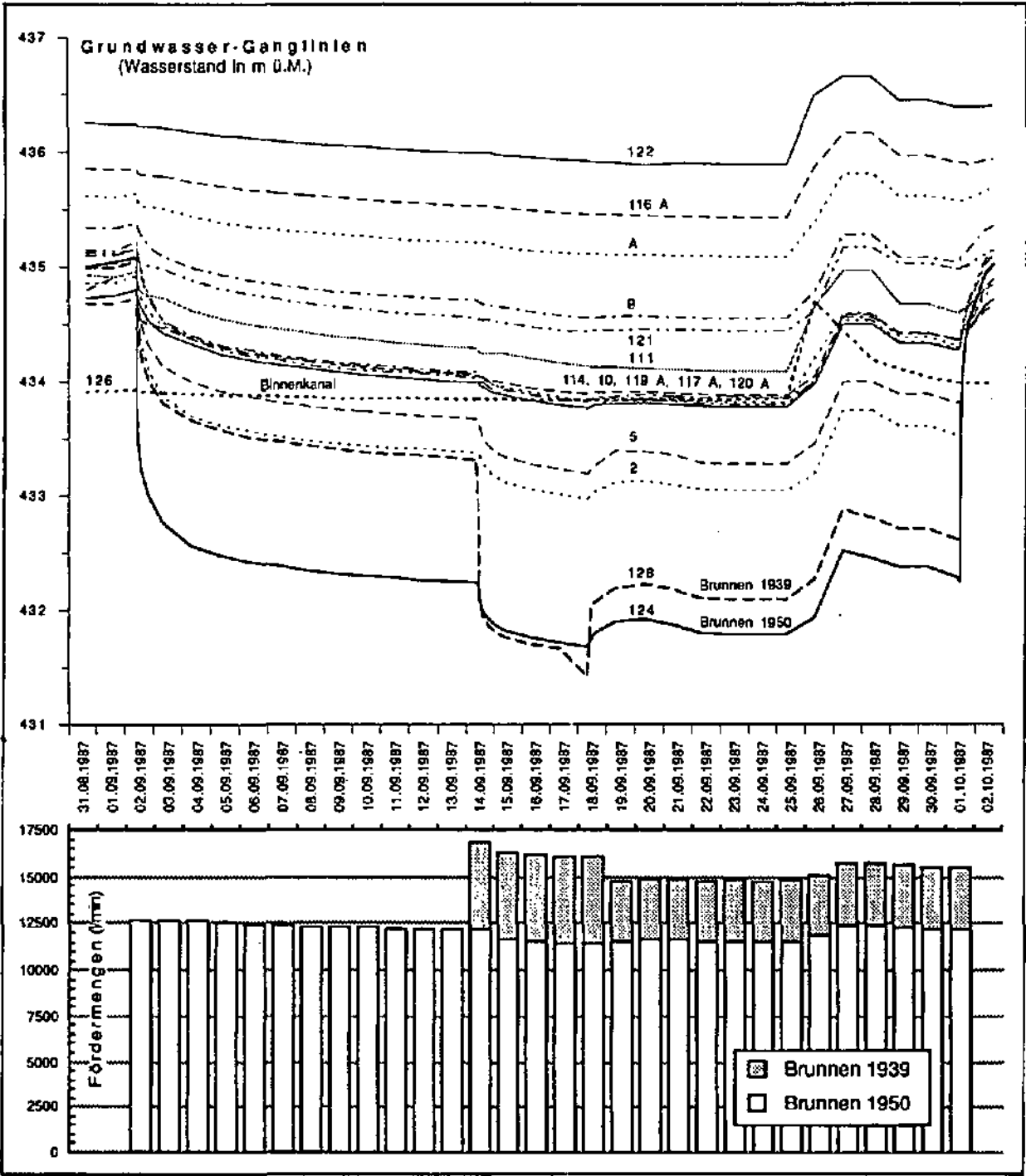


Abb. 1.18: GW-Ganglinien ausgewählter GW-Meßstellen während des Großpumpversuches 1987.

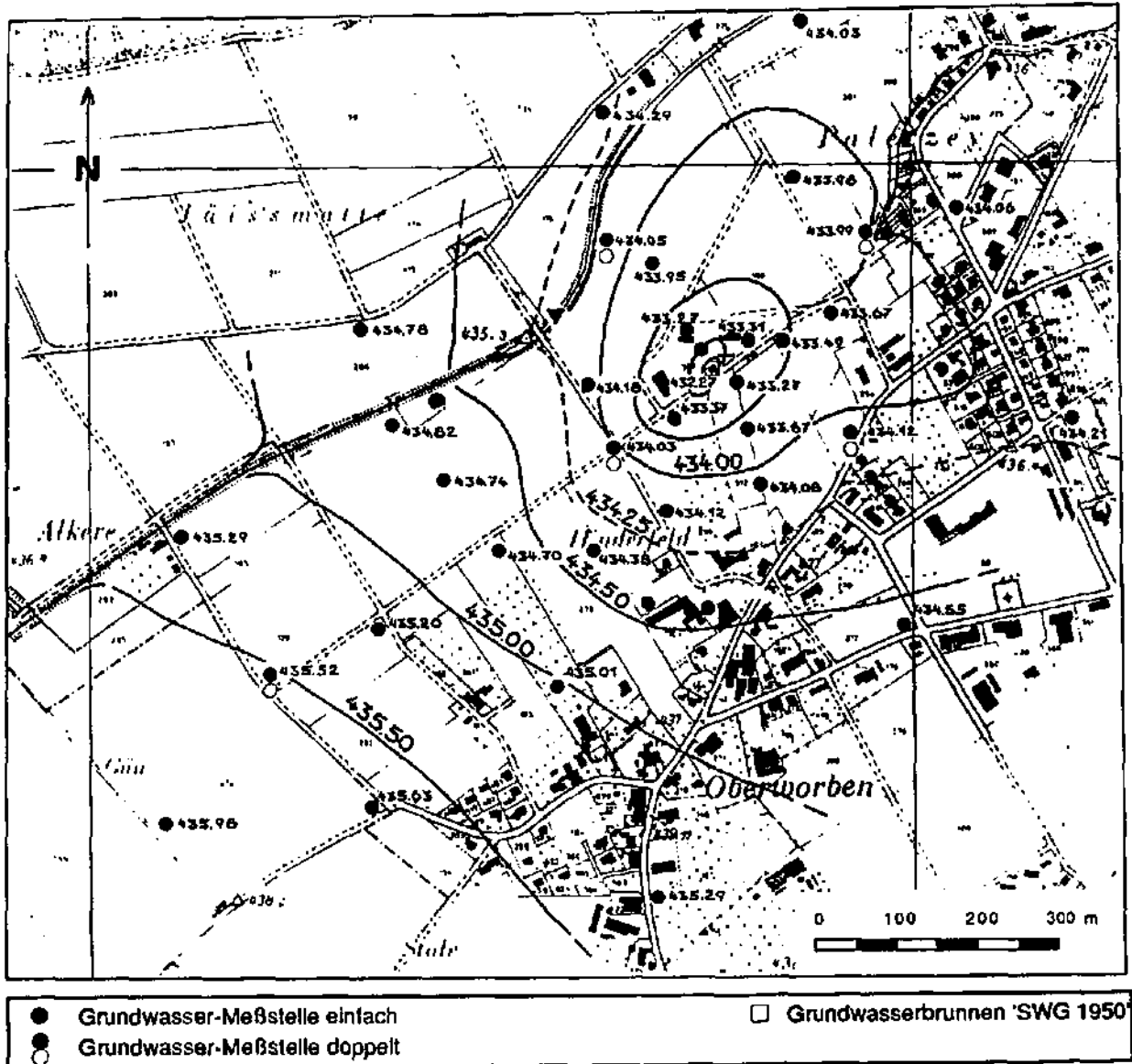


Abb. 1.19: Grundwassergleichen am 14.09.1987, 08.00 Uhr (quasistabilisiert).
 (Gesamtentnahmemenge 12.230 l/min)

Im Vergleich zu dem bei identischem GW-Stand begonnenen Pumpversuch von 1973 (RUTSCH 1974a), zeigte sich bei nahezu gleichen Entnahmemengen (1973: 12.000 l/min; 1987: 12.230 l/min) im Jahre 1987 eine deutlich stärkere Absenkung. Die größten Unterschiede waren im Horizontalfilterbrunnen selbst ($\Delta s = 0.58$ m), sowie unterhalb der Fassung nahe dem Luterbach bzw. dessen unterirdischem Zuflußkanal ($\Delta s = 0.39$ m in Meßstelle Nr. 5 und $\Delta s = 0.33$ m in Meßstelle Nr. 6) zu beobachten. Dies, sowie die Tatsache, daß der Luterbach wenige Tage nach Beginn des Pumpversuches 1987 trocken fiel, legt die Vermutung nahe, daß der Pumpversuch 1973 durch massive Infiltration von über den Luterbach abgeleitetem Pumpwasser beeinflusst worden war.

Pumpphase II

Infolge der Erhöhung der Gesamtförderleistung von 12.230 auf über 16.000 l/min durch Zuschalten des Brunnens 1939, nahm die Absenkung im engen Umkreis der Fassungen innerhalb von vier Tagen deutlich zu (siehe Abb. 1.20). Im Brunnen 1950 sank der Wasserspiegel um weitere 0.56 m, während die Entnahmemenge gleichzeitig auf 11.420 l/min zurückging. In Brunnen 1939 fiel der Wasserspiegel in diesem Zeitraum auf Grund der oben geschilderten Probleme um 1.79 m. In weiterer Entfernung zu den Fassungen waren die Absenkungsbeträge nach kurzer Zunahme bereits nach zwei Tagen wieder auf den früheren Wert von $\Delta s = 2$ cm/Tag zurückgekehrt.

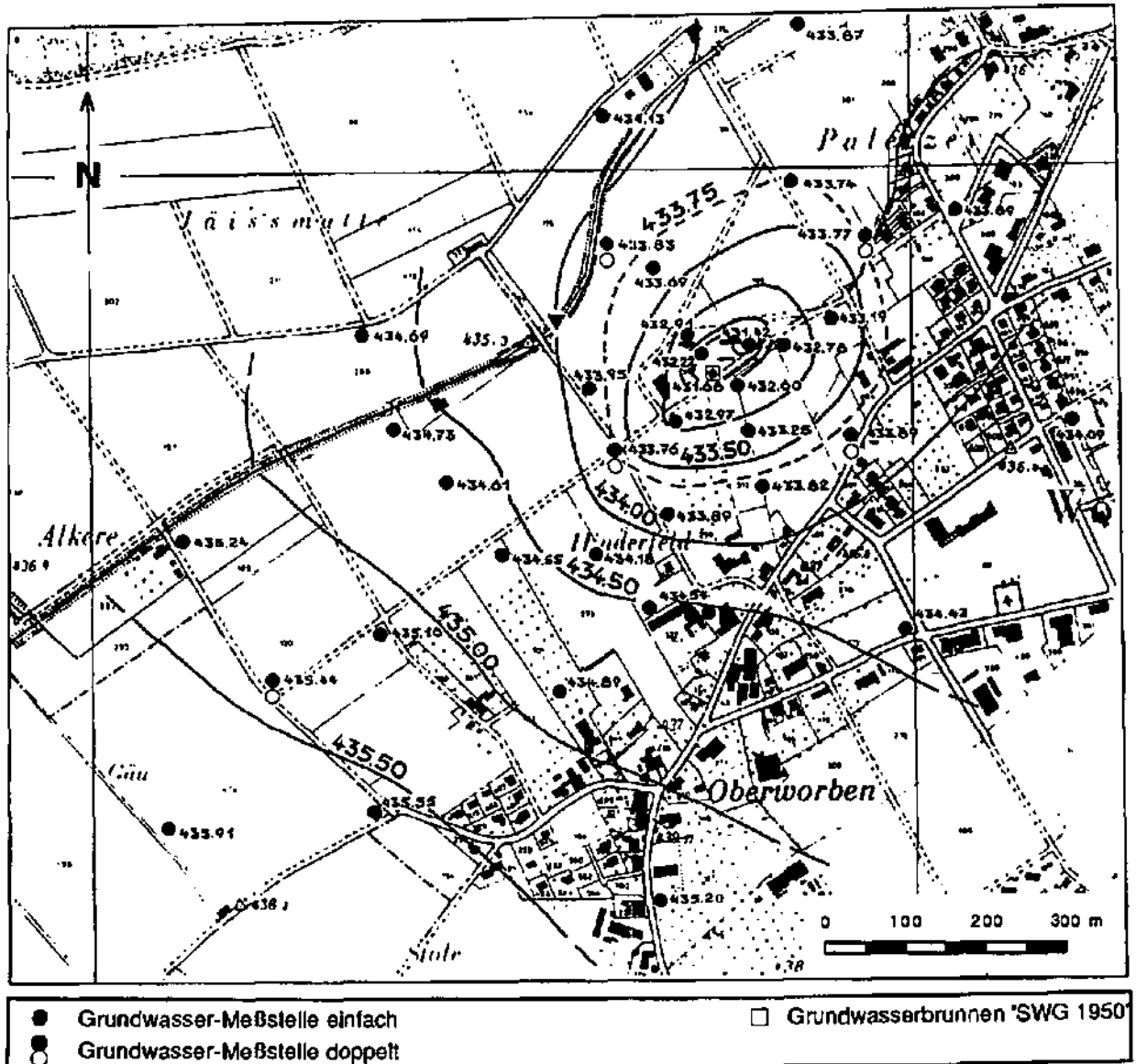


Abb. 1.20: Grundwassergleichen am 18.09.1987, 08.00 Uhr (Tiefststand).
(Gesamtentnahmemenge 16.020 l/min)

Die GW-Spiegelgefälle nahmen zu und waren weiterhin in südwestlicher Richtung am steilsten (9.4‰ bei 100 m, 4.7‰ bei 240 m und 2.6‰ bei 500 m), wogegen sich die Gefälle in den anderen Richtungen deutlich vereinheitlichten (6.2-7.8‰ bei 100 m und 2.3-3.6‰ bei 240 m). Der Luterbach schien den Verlauf der Grundwassergleichen kaum mehr zu beeinflussen; die natürliche GW-Aufhöhung in diesem Bereich war nun weitgehend abgebaut.

Pumpphase III

Die dritte Phase des Pumpversuches war geprägt durch einen massiven Anstieg des GW-Spiegels, aufgrund der Verringerung der Fördermenge in Brunnen 1939 (von 4.600 auf 3.200 l/min), sowie durch die außergewöhnlich starken Niederschläge (150 mm in 48 h). Ein vorübergehender GW-Höchststand wurde am 28. September erreicht (siehe Abb. 1.21). Der durch direkte Infiltration verursachte Anteil an diesem Anstieg betrug etwa 70 mm (GW-Schreibpegel 'Moos Jens'). Die Spiegelgefälle blieben gegenüber Pumpphase II nahezu unverändert.

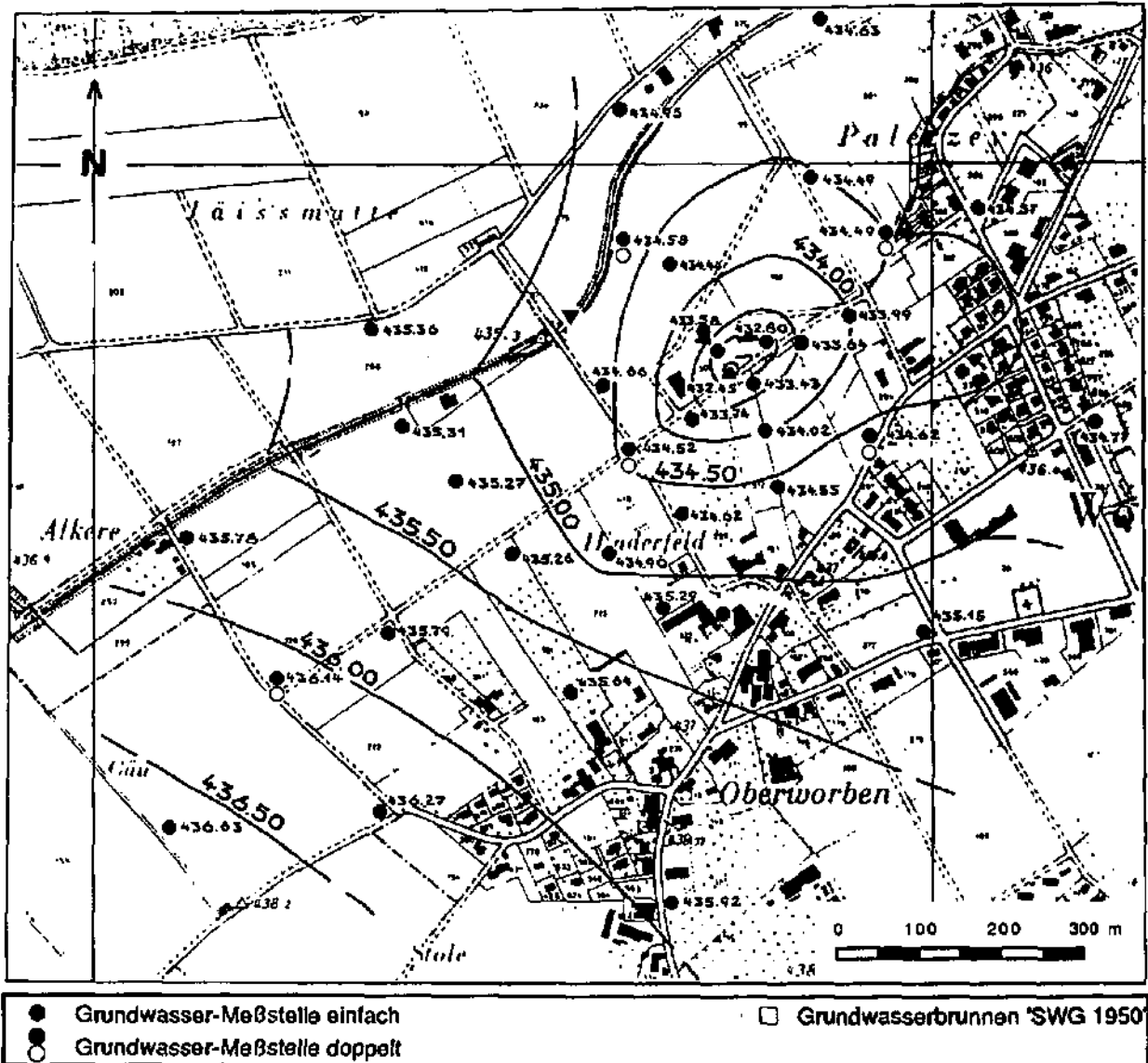


Abb. 1.21: Grundwassergleichen am 28.09.1987, 08.00 Uhr (Höchststand während des Pumpversuches).
(Gesamtentnahmemenge 15.730 l/min)

Ruhephase

Die abschließende Ruhephase führte zu einem einheitlichen Grundwasseranstieg. Am Nachmittag des 2. Oktober waren die Spiegellagen des Ausgangszustandes wieder erreicht, was jedoch in Anbetracht der starken Niederschläge nicht mit dem Erreichen eines Ruhewasserspiegels gleichzusetzen ist.

Verhalten der Doppelmeßstellen

Interessant ist die Reaktion der fünf Doppelmeßstellen (Nr. 116-120) im Verlaufe des Pumpversuches. Die Doppelmeßstellen Nr. 116, 118 und 120 reagierten in beiden Rohren jederzeit gleichmäßig. Dies dürfte auf das Fehlen bedeutender vertikaler Durchlässigkeitsunterschiede (Nr. 118 und 120) und auf die große Entfernung zum Pumpbrunnen (Nr. 116) zurückzuführen sein. Auf alle Fälle zeigt die quasi simultane Fortpflanzung der Druckänderungen zwischen tiefen und flachen Horizonten, daß die in den Bohrprofilen erkannten Wechsellagerungen in den Alluvialsedimenten dieser Zonen nicht durchhalten.

Deutliche Niveaudifferenzen, ausgelöst durch die Grundwasserentnahme im oberen Teil des Aquifers, bauten sich hingegen in den Meßstellen Nr. 117 mit maximal $\Delta s = 40$ cm und Nr. 119 mit maximal $\Delta s = 23$ cm Spiegeldifferenz auf. Der jeweils höhere Wasserstand der tiefen Meßrohre deutet in diesem Bereich, südlich der Wasserfassungen, auf eine Retardation des Potentialausgleichs infolge lokaler, semipermeabler Zwischenschichten hin.

Hydraulische Zusammenhänge Oberflächen- / Grundwasser

Luterbach und Binnenkanal sind die einzigen Vorfluter innerhalb des Untersuchungsgebietes (vgl. Abb. 1.3). Durch andere, außerhalb dieses Gebietes gelegene Oberflächengewässer (Alte Aare, Hagneck-Kanal) wird das Grundwasser bei Worben nicht unmittelbar beeinflusst; sie werden daher an dieser Stelle nicht berücksichtigt.

Der Luterbach, nur wenig unterhalb der SWG-Fassungen (im NE), ist weitgehend unterirdisch kanalisiert. Lediglich etwa 200 m unterhalb der Fassungen tritt er noch auf gut einhundert Metern Länge zutage. Es handelt sich um eine GW-Blänke; das Relikt eines vor Errichtung der Grundwasserfassung Worben natürlichen GW-Austrittsgebietes. Sinkt der Grundwasserspiegel, kommt es zu Infiltration von Bachwasser. Dies kann zum vollständigen Trockenfallen des Luterbaches führen. In Anbetracht der geringen Entfernung zwischen Infiltrationszone und SWG-Brunnen, ist der sanitäre Zustand des Luterbaches für den Schutz der GW-Fassung von Bedeutung. Dies trifft naturgemäß besonders bei niedrigem GW-Niveau in den Sommermonaten zu. Bereits bei mittleren Fördermengen dürfte infiltriertes Luterbachwasser in die Fassungen gelangen, bei einer Entnahmemenge von 12.500 l/min liegt der gesamte offene Bachlauf eindeutig im Entnahmebereich.

Der Binnenkanal bildet den einzigen größeren Vorfluter im Gebiet Bühl-Jens-Worben. Er sammelt Hangzuflüsse, Drainagewässer und GW-Exfiltrat. Die hydraulischen Zusammenhänge zwischen Binnenkanal (mittlere Abflußmengen auf Höhe der SWG-Fassung durchschnittlich 50-100 l/s) und GW-Leiter sind nur lückenhaft bekannt. Im Jahre 1973 konnte innerhalb des Absenkungstrichters der SWG-Fassung im Verlaufe eines Pumpversuches Infiltration nachgewiesen werden (RUTSCH 1974a). Bei einem durch Aufstau künstlich veränderten Profil des Binnenkanals war Tracerfarbstoff nach 14 Tagen im Brunnen angelangt.

Die Ergebnisse von zwei Abfluß-Meßkampagnen ergaben, für einen Abschnitt des Binnenkanals zwischen der Staatsstraße Aarberg - Bühl bis zur Einmündung des Jensbaches, aufgrund einer negativen Abflußmengendifferenz, Infiltrationsverhältnisse (KELLERHALS & TRÖHLER 1976). In einem anschließenden Abschnitt zwischen der Mündung des Jensbaches und der SWG-Fassung ermittelte man bei niedrigem GW-Spiegel Infiltration und bei mittlerem GW-Spiegel deutliche Exfiltration. Zwischen den SWG-Fassungen und der Mündung des Luterbaches wurden hohe Exfiltrationsmengen (60 - 170 l/sec) gemessen. Direkte Vergleiche von Binnenkanal- und Grundwasserniveau fanden dabei nicht statt.

Umfangreiche Abflußmessungen, die im Rahmen einer Diplomarbeit am 'Centre d'Hydrogéologie de l'Université de Neuchâtel' durchgeführt wurden, gaben, für Niedrigwasserverhältnisse im Sommer 1991, ein anderes Bild (BIAGGI 1992): Danach fand Exfiltration von Grundwasser vor allem auf einem Abschnitt zwischen der Einmündung des Jensbaches ($Q = 20$ l/s) und der Höhe der SWG-Fassung (Q

$\approx 100 \text{ l/s}$ statt. Darunter wurde bis zur Kreuzung mit der Hauptstraße Worben-Studen ($Q \approx 100 \text{ l/s}$) kein bedeutender Austausch mehr festgestellt.

Für die Zeit des Großpumpversuches 1987 wurden zur Klärung der hydraulischen Zusammenhänge an vier Punkten paarweise Grundwasser- und Oberflächenwassermeßstellen (Bachpegel) eingerichtet. Stellvertretend für die weitgehend übereinstimmenden Ergebnisse werden nachfolgend die Ganglinien des Meßstellenpaares 109/126 wenig oberhalb der SWG-Fassungen wiedergegeben (Abb. 1.22).

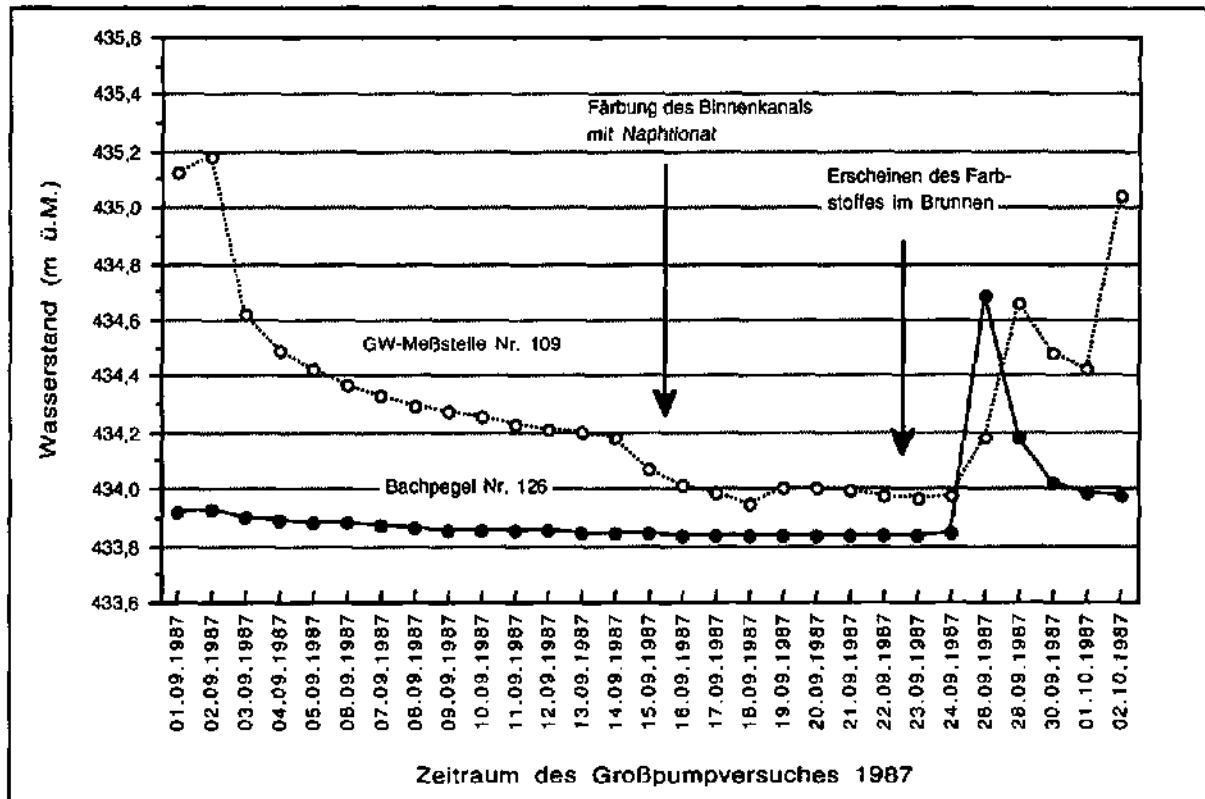


Abb. 1.22: Vergleich von Binnenkanal-Niveau (Meßstelle Nr. 126) und GW-Niveau (Nr. 109) während des Großpumpversuches 1987.

Aus den Ganglinien geht hervor, daß an allen vier Meßstellenpaaren der infolge des Pumpversuches zunehmend abgesenkte GW-Spiegel dauernd über dem Binnenkanal-Wasserspiegel lag, also fortwährend Exfiltrationsbedingungen herrschen mußten. Einzige Ausnahme bildete das Hochwasserereignis vom 25./26. September, wo sich kurzzeitig die hydraulischen Verhältnisse umkehrten, und an allen vier Punkten Infiltrationsverhältnisse eintraten (vgl. Abb. 1.22).

Eine Markierung des Bachwassers mit dem Tracerfarbstoff Naphthionat am 15.09.1987 bewies jedoch abermals Infiltration des Binnenkanals, auf einem, zumindest kurzen Abschnitt, zwischen Alkerenweg und SWG-Fassung (OTZ 1989). Das natürliche Bachprofil wurde diesmal nicht modifiziert. Der Farbstoff erreichte den Brunnen 1950 nach 7 Tagen Fließzeit (vgl. Tab. 1.8 und Abb. 1.24). Die Infiltration muß also bereits vor dem Hochwasser (25./26.09.) - unter generellen Exfiltrationsbedingungen - stattgefunden haben. Abb. 1.22 zeigt, daß ab etwa dem 16. September (Fördermenge 15.000 bis 16.000 l/min) die Differenzen zwischen Grund- und Oberflächenwasserniveau nur noch sehr gering waren. Lokal, z.B. an kleinen Staustufen etc., muß dies zu den nachgewiesenen Infiltrationen geführt haben.

Die Tracerfließzeiten (171 Std. für erste Spuren und 200 Std. für den Farbstoffpeak) erlauben es nicht den Abstand der Infiltrationsstrecke zur SWG-Fassung über das Diagramm in Abb. 1.25 zu bestimmen. Durch die komplizierten hydraulischen Verhältnisse (Wechsel von In- und Exfiltration), ist die GW-Fließgeschwindigkeit entlang des Binnenkanals anscheinend stark herabgesetzt. Nach Gelände- und Wasserspiegelbeobachtungen scheint die Infiltration auf einem Abschnitt von etwa 100 Metern Länge direkt oberhalb (SW) der Brücke Schützenweg stattgefunden zu haben.

Wie sich aus der Wiederfindungsrate des Farbstoffes Naphtionat im Brunnen (1%) und der Abflußmenge im Binnenkanal (26.5 l/sec) errechnen läßt, infiltrierten zum Zeitpunkt des Markierungsversuches etwa 0.5 l/sec bzw. 30 l/min Binnenkanalwasser in den GW-Leiter. Dabei wurde eine etwa 50%-ige Adsorption auf der GW-Fließstrecke (= 250 m) berücksichtigt. Infiltrationsmengen dieser Größenordnung waren naturgemäß nicht als Abflußmengendifferenzen durch die am Tag der Binnenkanal-Färbung oberhalb und unterhalb der vermuteten Infiltrationsstrecke durchgeführten Flüßelmessungen zu bestimmen.

Die Ergebnisse zeigen zum einen, daß bei niedriger bis mittlerer Wasserführung des Binnenkanals und extrem niedrigem Grundwasserstand (Pumpmengen ≥ 12.500 l/min in Trockenperioden) lokal mit Bachwasserinfiltration gerechnet werden kann. Andererseits kommt es bei Hochwasser im Binnenkanal schon bei geringer abgesenktem GW-Spiegel zu massiver Infiltration. Hochwassersituationen werden nicht selten beobachtet; unterhalb der Fassungen kommt es bisweilen sogar zu Überschwemmungen und damit verbundener großflächiger Infiltration von Oberflächenwasser.

Bestimmung der hydraulischen Aquiferparameter aus den Ergebnissen des Großpumpversuches

Stationäres Strömungsregime

Die k-Wert-Bestimmungen aus Pumpversuchsdaten unter stationären Bedingungen stützten sich auf die Methode von DUPUIT-THIEM für GW-Leiter mit freier Oberfläche. Unter der Voraussetzung, daß die GW-Beobachtungsstellen mindestens den 1.5-fachen Abstand der mittleren Filterstranglänge (hier ca. 30 m) vom Brunnen besitzen, lassen sich auch Daten von Horizontalfilterbrunnen nach DUPUIT berechnen (freundl. Mitt. Prof. E. Recordon, EPF Lausanne).

Als stationäres Regime wurde im Pumpversuch Worben der quasi-stabilisierte GW-Stand vom 14. September um 8 Uhr (siehe oben)

mit $Q = 12.230$ l/min und $H = 25$ m (siehe Kap. 1.4.1) gewählt.

Die Gebiets-k-Werte wurden für die nähere und weitere Umgebung des Brunnens, jeweils aus den Absenkungsbeträgen verschiedener Piezometerpaare auf unterschiedlichen Achsen (NE, SE, S, SW, W, NW und NNE), berechnet (vgl. Tab. 1.6).

Richtung	Meßstellen Nr.	k-Wert (m/s)	Richtung	Meßstellen Nr.	k-Wert (m/s)
NE	4-5	$3.1 \cdot 10^{-3}$	SW	117 A - B	$2.0 \cdot 10^{-3}$
NE	4-120 A	$1.9 \cdot 10^{-3}$	SW	B - A	$1.9 \cdot 10^{-3}$
NE	5-114	$1.8 \cdot 10^{-3}$	SW	117 A - 116 A	$2.3 \cdot 10^{-3}$
SE	9-10	$2.5 \cdot 10^{-3}$	W	109-105	$2.3 \cdot 10^{-3}$
SE	9-121	$2.6 \cdot 10^{-3}$	NW	6-3	$1.9 \cdot 10^{-3}$
S	2-102	$2.0 \cdot 10^{-3}$	NW	3-111	$3.7 \cdot 10^{-3}$
S	110-123	$1.9 \cdot 10^{-3}$	NNE	112-113	$2.2 \cdot 10^{-3}$
SW	2-117 A	$2.0 \cdot 10^{-3}$			

Tab. 1.6: K-Werte nach DUPUIT-THIEM für die Umgebung des Brunnens 1950.

Die ermittelten k -Werte liegen einheitlich um $2 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$. Dies beweist zwar nicht die Homogenität des GW-Leiters, gibt aber eine vorherrschende, horizontale Gebiets-Durchlässigkeit des lithologisch kleinräumig-heterogenen Aquifers in der Umgebung der SWG-Fassungen wieder.

Instationäres Strömungsregime

Auswertungen von Pumpversuchsdaten bei instationären Strömungsverhältnissen, d.h. raumzeitlichen Absenkungsverhältnissen, wurden sowohl nach dem Typkurven-Deckungsverfahren wie auch nach dem Geradlinienverfahren (nach COOPER & JACOB) vorgenommen. Beide Verfahren gehen auf die Brunnentheorie von THEIS zurück.

Als Grundlage für die Auswertungen wurden Daten durch den Pumpversuch beeinflusster GW-Meßstellen aus Pumpphase I (s.o.) herangezogen.

Es ergaben sich, unter Annahme einer wassererfüllten Aquifermächtigkeit von $H = 25 \text{ m}$, folgende Resultate:

Transmissivität	$T = 6.69 \text{ bis } 7.93 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$
Gebiets-Durchlässigkeit	$k = 2.67 \text{ bis } 3.97 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$

1.4.9.4 Ergebnisse der Markierungsversuche

Alle noch so aufwendigen Berechnungen von Aquiferparametern sind immer auch mit Unsicherheiten und Fehlern behaftet. Es hat sich daher, besonders im Zusammenhang mit Schutzzonen-Dimensionierungen, bewährt, GW-Strömungsverhältnisse und speziell GW-Fließgeschwindigkeiten (vgl. Kap. 1.4.7) empirisch durch Markierungsversuche zu ermitteln.

Während des Großpumpversuches im September 1987, wurden vier Markierungsversuche durchgeführt (OTZ 1989; technische Daten siehe Tab. 1.7). Am 3. September, 24 Stunden nach Beginn des Pumpversuches, wurden in drei GW-Meßstellen (Nr. 114, B und 116 A) Tracer-Farbstoffe (Fluorescein, Eosin, Rhodamin B) eingespeist. Zu diesem Zeitpunkt hatten sich die GW-Spiegelgefälle zwischen diesen Meßstellen und dem Förderbrunnen bei einer Entnahmemenge von ca. 12.500 l/min bereits weitgehend stabilisiert (vgl. Kap. 1.4.9.3). Die ermittelten Abstandsgeschwindigkeiten dürften deshalb nur geringfügig unter den Werten bei vollständig stabilisiertem GW-Spiegelgefälle liegen. Wie aus Abb. 1.23 zu ersehen ist, sind die Injektionspunkte auf einer Achse in GW-Stromrichtung (Ruhezustand) angeordnet.

Am 15. September wurde zusätzlich der Binnenkanal gefärbt, da sich der GW-Spiegel soweit abgesenkt hatte, daß eine Infiltration von Binnenkanalwasser nicht mehr auszuschließen war (zu den Ergebnissen des Markierungsversuches im Binnenkanal vgl. Bemerkungen in Kap. 1.4.9.3).

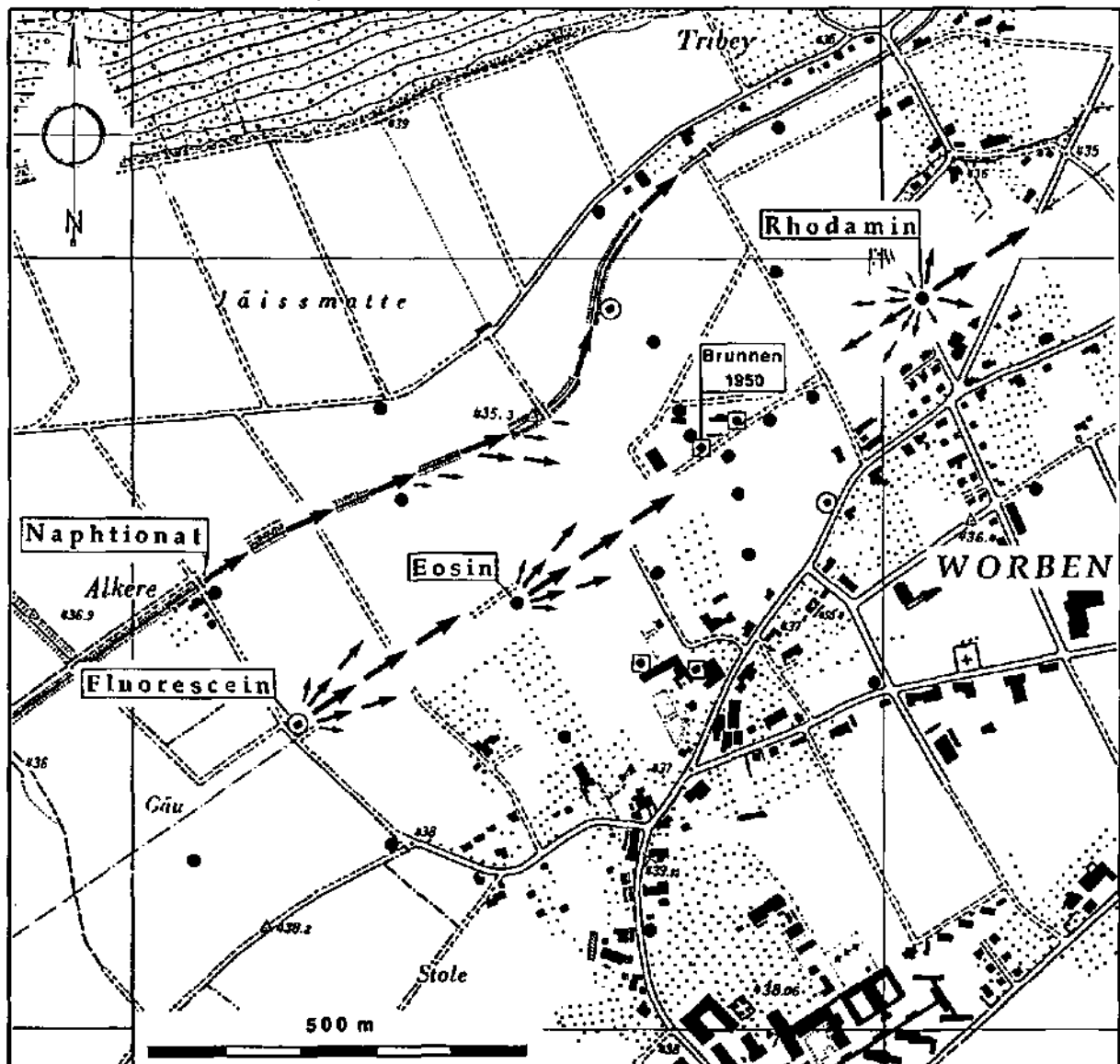


Abb. 1.23: Injektionspunkte der Markierungsversuche 'Worben 1987' und schematisierte Ausbreitung der Farbstoffe im Grundwasser.

Injektionspunkt	Datum	Entfernung zum Brunnen 1950	Tracerfarbstoff	Menge	Mittl. GW-Spiegelgefälle am 03.09.	Mittl. GW-Spiegelgefälle am 14.09.
116 A	3.9.1987	660 m	Fluorescein	500 g	3.25 ‰	3.60 ‰
B	3.9.1987	320 m	Eosin	200 g	4.88 ‰	5.32 ‰
114	3.9.1987	355 m	Rhodamin B	500 g	2.16 ‰	2.45 ‰
Binnenkanal	15.9.1987	700 - 185 m	Naphtionat	20 kg		

Tab. 1.7: Technische Angaben zu den GW-Markierungsversuchen bei Worben am 3. und 15. September 1987.

Aus den Durchgangskurven der Farbstoffe in den Brunnen 1950 und 1939 (vgl. Abb. 1.24) wurden die maximalen (v_{a1}) und die dominierenden Abstandsgeschwindigkeiten (v_{a2}) ermittelt (Tab. 1.8).

Injektions-punkt	Erstes Erscheinen des Farbstoffes	v_{a1} (v max.)	Durchgang des Farbstoffpeaks	v_{a2} (v domin.)	Integrierte Farbstoffmenge
116 A	261 h	2.53 m/h	467 h	1.41 m/h	31.4 %
B	98 h	3.26 m/h	161 h	1.99 m/h	37 %
114	194 h	1.8 m/h	241 h	1.45 m/h	2.65 %
Binnenkanal	171 h	4.1 - 1.1 m/h	200 h	3.5 - 0.9 m/h	0.97 %*

* 50%-ige Adsorption berücksichtigt.

Tab. 1.8: Ergebnisse der GW-Markierungsversuche bei Worben im September 1987.

Die stromaufwärts der SWG-Fassungen injizierten Farbstoffe (Meßstellen Nr. 116 A, B und Binnenkanal) weisen im Zeit-Konzentrationsdiagramm (Abb. 1.24) charakteristische Vorläufer-Peaks auf. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die Heterogenität des GW-Leitermaterials. Ein kleiner Teil des Farbstoffes wird dabei auf hochdurchlässigen Strömungsbahnen schneller transportiert als die Hauptfarbstoffmenge im gesamten Grundwasserleiterprofil.

Aus der Rhodaminkurve (GW-Meßstelle Nr. 114) läßt sich ein solches Verhalten des Tracers, für den Bereich stromabwärts der Fassungen, nicht ablesen. Die Inbetriebnahme des Brunnens 1939 (Pumpphase II) bricht den Zustrom von Rhodamin in Brunnen 1950 abrupt ab. Ab diesem Zeitpunkt wird die Rhodaminfahne und damit der GW-Zustrom aus NE vollständig vom Brunnen 1939 aufgenommen. Der Nachweis von Rhodamin im Brunnen 1950 während der Pumpphase I zeigt, daß GW-Meßstelle Nr. 114 auch bei einer Entnahmemenge von 12.500 l/min stromaufwärts der unteren Kulmination des Absenkungstrichters liegt. Die Begründung für die geringe integrierte Rhodaminmenge kann dabei sowohl in der unmittelbaren Nähe von GW-Meßstelle Nr. 114 zur unteren Kulmination als auch in der bekannt schlechten Rückgewinnungsrate von Rhodamin in Lockergesteins-Grundwasserleitern (Adsorption) begründet sein.

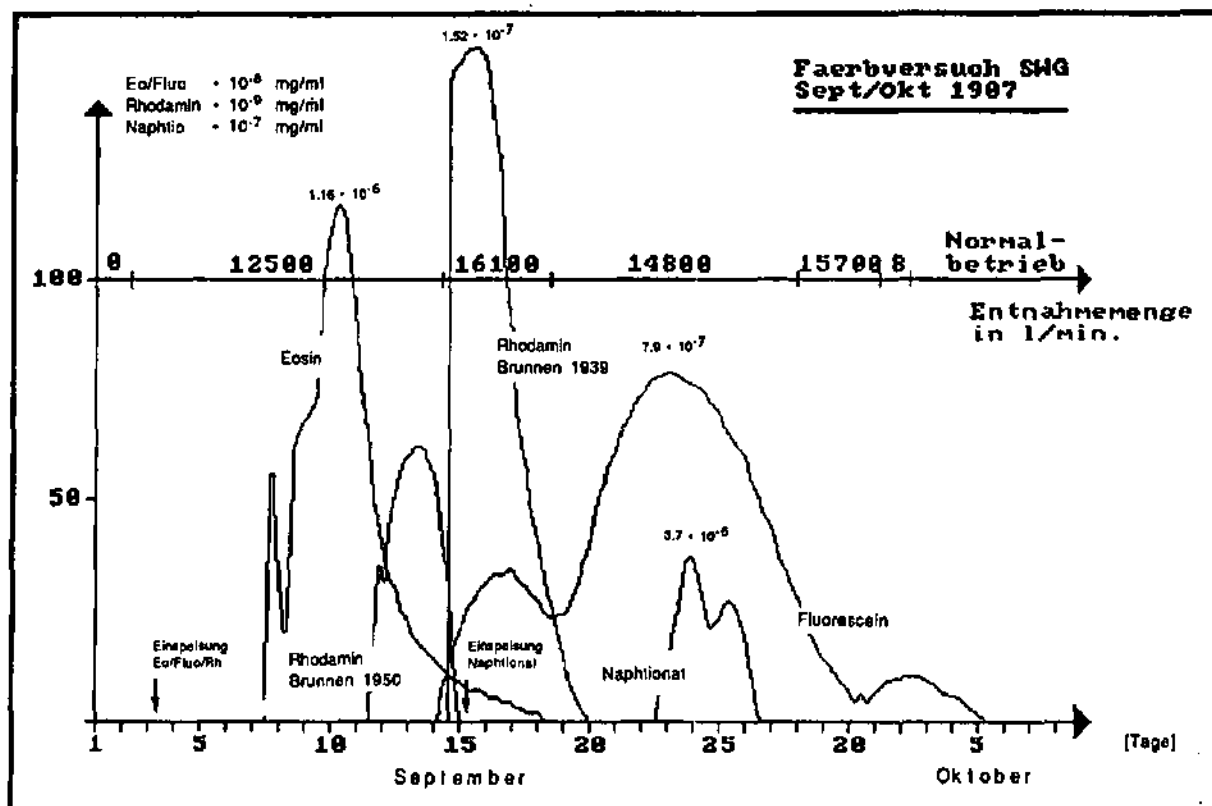


Abb. 1.24: Zeit-Konzentrationsdiagramme der injizierten Farbstoffe in den SWG-Brunnen.

1.4.10 VERGLEICH DER WICHTIGSTEN HYDRAULISCHEN PARAMETER

Durchlässigkeit

Wie gezeigt werden konnte, variieren die Punkt-k-Werte (Kap. 1.4.9.2) und Bereichs-k-Werte (Kap. 1.4.9.1) im Untersuchungsgebiet nur wenig. Aus den Ergebnissen dieser Durchlässigkeitstests sowie aus den k-Wert-Berechnungen des Großpumpversuches, ergibt sich für die nähere Umgebung der SWG-Fassung ein mittlerer Gebiets-k-Wert von

$$k = 3.0 \cdot 10^{-3} \text{ m/s.}$$

Transmissivität

Unter der Annahme einer wassererfüllten Aquifermächtigkeit von 25 m entspricht dies einer Transmissivität von etwa

$$T = 7.5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s.}$$

GW-Fließgeschwindigkeiten und GW-Fließzeiten

Vergleicht man die in den Färbversuchen experimentell ermittelten Abstandsgeschwindigkeiten (vgl. Kap. 1.4.7) mit Porengeschwindigkeiten, die auf Grundlage der Ergebnisse des Großpumpversuches berechnet wurden (mit $K = 3.0 \cdot 10^{-3}$ m/s und $n_0 \approx 0.20$), so ergeben sich die in Tabelle 1.9 dargestellten Relationen.

GW-Fließstrecke	Tracerversuch Abstandsgeschwindigkeiten		Berechnung aus GW-Daten Porengeschwindigkeiten		Verhältnis $v_{a2}(v_{a1})/v_{p2}$
	v_{a1}	v_{a2}	v_{p1}	v_{p2}	
116 A - Brunnen	2.53 m/h	1.41 m/h	0.27 m/h	0.17 m/h	8.3 (14.9)
B - Brunnen	3.26 m/h	1.99 m/h	0.41 m/h	0.29 m/h	6.9 (11.2)
114 - Brunnen	1.80 m/h	1.45 m/h	0.28 m/h	0.13 m/h	11.2 (13.8)

- v_{a1} - Mittlere Abstandsgeschwindigkeit der Farbstofffront
 v_{a2} - Mittlere Abstandsgeschwindigkeit des Farbstoffpeaks
 v_{p1} - Mittlere Porengeschwindigkeit zwischen Injektionspunkt und Brunnen am 14.09.1987
 v_{p2} - Mittlere Porengeschwindigkeit zwischen Injektionspunkt und brunnennächster GW-Meßstelle am 14.09.1987
 (keine Beeinflussung durch Sickerstrecke im Brunnen)

Tab. 1.9: Vergleich von Poren- und Abstandsgeschwindigkeiten im GW-Leiter Worben während des Großpumpversuches im September 1987.

Aus Tabelle 1.9 geht deutlich hervor, daß die Porengeschwindigkeiten um etwa eine Zehnerpotenz unter den im Färbversuch ermittelten Abstandsgeschwindigkeiten liegen. Das Auftreten ähnlicher und noch größerer Differenzen ist bekannt und wurde auch regional bereits früher beschrieben (KELLERHALS & TRÖHLER 1976). Die Begründung liegt in der Heterogenität des Grundwasserleiters. Auf Vorzugsbahnen hoher Durchlässigkeit kann sich das Grundwasser wesentlich schneller vorwärtsbewegen als dies nach theoretischen Berechnungen möglich erscheint. Dieser geringen Zuverlässigkeit von Porengeschwindigkeitsbestimmungen nach DARCY ist bei der Abgrenzung von Grundwasserschutzzonen durch die gleichzeitige Ausführung von Färbversuchen Rechnung zu tragen.

Die in den Markierungsversuchen 1973 (RUTSCH 1974a) und 1987 von den stromaufwärtigen GW-Meßstellen Nr. 116 A, B, 117 A und 9 bis zum Brunnen 1950 ermittelten Fließzeiten sind in Abb. 1.25 gegen die Fließstrecken aufgetragen.

Aus diesem Diagramm lassen sich für Punkte innerhalb des Entnahmetrichters sowohl die minimalen wie auch die dominierenden Fließzeiten bis zum Brunnen 1950 extrapolieren. Das Grundwasser legt danach in einer Zeit von 10 Tagen (240 Std.), wie dies für die äußere Grenze von Schutzzone S 2 gefordert wird, maximal 620 m und durchschnittlich 420 m zurück bis es im Fassungsgebiet angelangt ist.

Allerdings gelten die angegebenen Fließzeiten nur für den Bereich im Oberstrom (SW) der SWG-Fassung. Für andere Fließrichtungen im Absenkungstrichter (auf der Höhe und unterhalb der Fassungen) muß, in Analogie zu den dortigen GW-Spiegelgefällen, mit leicht verringerten Abstandsgeschwindigkeiten bzw. erhöhten Fließzeiten gerechnet werden. Die Angaben beziehen sich ausschließlich auf einen weitgehend stabilisierten Absenkungstrichter und eine Entnahmemenge von 12.000 bis 12.500 l/min.

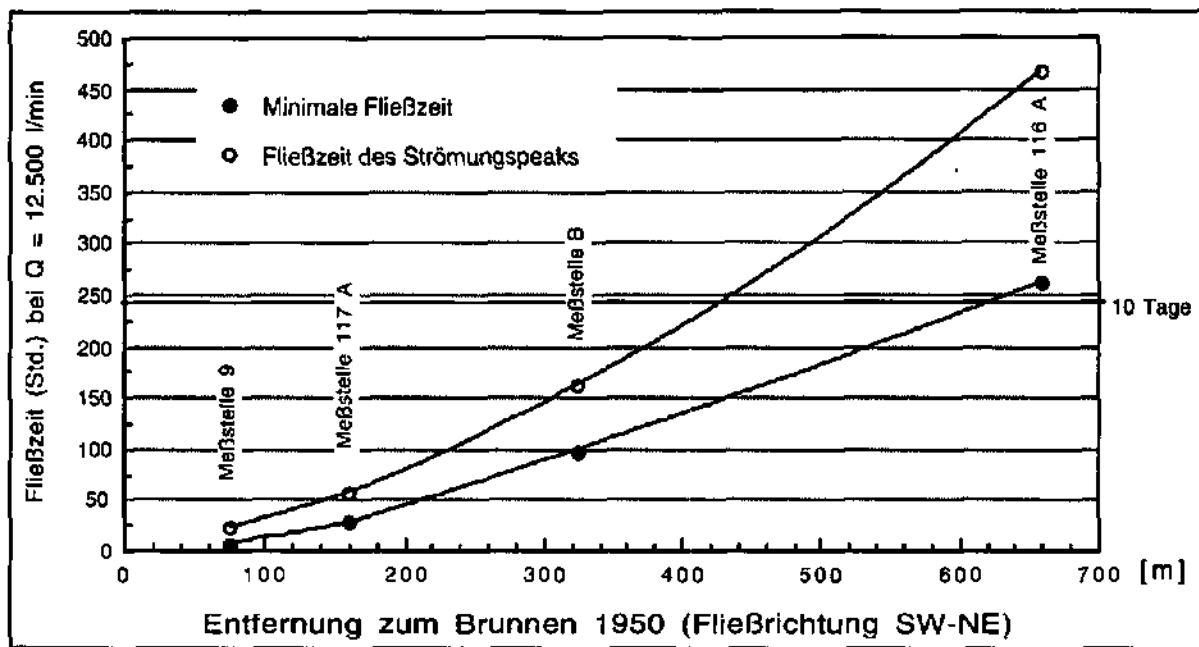


Abb. 1.25: Wahre GW-Fließzeiten bei einer Entnahmemenge von 12.500 l/min in Brunnen 1950 nach Ergebnissen verschiedener Markierungsversuche.

1.4.11 WEITERE AUS DEN HYDRAULISCHEN KENNWERTEN BERECHNETE PARAMETER

Zum Vergleich mit der realen Ausdehnung des Absenkungstrichters seien die Ergebnisse einiger Berechnungsverfahren für die Geometrie dieses Trichters bei stationären Strömungsverhältnissen angeführt:

mit $k = 3.0 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$	(Durchlässigkeitsbeiwert)
mit $s_0 = 2.67 \text{ m}$	(reale Absenkung im Brunnen 1950, quasistabilisiert)
mit $m = 25 \text{ m}$	(Mächtigkeit des GW-Leiters)
mit $T = k \cdot m = 7.5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$	(Transmissivität)
mit $i_0 = 1.25 \cdot 10^{-3}$	(durchschnittliches Ruhewasserspiegelgefälle)
mit $Q = 12.500 \text{ l/min} = 0.208 \text{ m}^3/\text{s}$	(durchschnittliche Entnahmemenge)
mit $r_e = 1.78$	(effektiver Brunnenradius nach HANTUSH & PAPADOPULOS 1962)

Reichweite des Entnahmetrichters

(Theoretischer Abstand von der GW-Entnahmestelle bis zur Grenze des Entnahmetrichters bei einem GW-Spiegel ohne Gefälle)

nach SICHARDT: $R = 3000 \cdot s_0 \cdot \sqrt{K} = 438.7 \text{ m}$

nach KUSAKIN: $R = 575 \cdot s_0 \cdot \sqrt{T} = 420.4 \text{ m}$

Da bei diesen Berechnungsmethoden die Brunnenabsenkung interveniert, wird für Horizontalfilterbrunnen, in denen die Absenkung deutlich geringer als in Vertikalfilterbrunnen ist, besser das Verfahren nach HANTUSH & PAPADOPULOS (1962) angewandt:

Aus $s_0 = (Q / 2\pi \cdot k \cdot m) \cdot R / r_e$ errechnet sich $R = 754.92 \text{ m}$

Zum Vergleich betragen die realen Reichweiten:

GW-stromauf	R = ca. 800 m (nahe Meßstelle Nr. 122)
GW-stromab	R = ca. 400 m (unterhalb Meßstelle Nr. 114)

Entfernung Brunnen - Untere Kulmination

nach TODD: $x_0 = 0.159 \cdot Q / T \cdot i_0 = 352.8 \text{ m}$

Die errechnete Entfernung der unteren Kulmination entspricht genau der Distanz von GW-Meßstelle Nr. 114 zum Brunnen. Der Markierungsversuch konnte zeigen, daß von diesem stromabwärts gelegenen Punkt bei stabilisiertem GW-Spiegel ($Q = 12.500 \text{ l/min}$) noch Wasser in die Fassungen gelangt. Die niedrige Rückgewinnungsrate scheint jedoch die unmittelbare Nähe zur unteren Kulmination zu bestätigen.

Halbe Entnahmebreite

(Theoretische Entfernung zwischen Brunnen und Rand des Entnahmebereiches bei einem Ausgangswasserspiegel ohne Gefälle; gilt unter natürlichen Verhältnissen (Gefälle) angenähert für diese Distanz auf Höhe des Brunnens.)

nach TODD: $B / 2 = Q / 2 T \cdot i_0 = 1109 \text{ m}$

Zum Vergleich beträgt die reale Halbe Entnahmebreite auf Höhe der Fassungen:

im NW:	> 340 m (Meßstelle Nr. 111)
im SE:	> 400 m (Meßstelle Nr. 121)

1.4.12 GRUNDWASSERSCHUTZZONEN FÜR DIE FASSUNG 'SWG 1950'

Die Dimensionierung von Grundwasserschutzzonen ist in der Schweiz vorrangig auf das Freihalten der Trinkwasserfassungen von humanpathogenen Bakterien und Viren sowie anderen leicht abbaubaren Stoffen ausgelegt (BUS 1982). Dies gilt in besonderem Maße für den wichtigsten Schutzbereich, die Schutzzone S 2. Für diese Zone wird laut 'Wegleitung' (BUS 1982) eine Grundwasser-Verweilzeit von mindestens 10 Tagen bei maximal zugelassener Fördermenge verlangt. Es wird dabei davon ausgegangen, daß in dieser Zeit eine bakterielle Verunreinigung durch Filtration und Abbau weitgehend eliminiert werden kann. Allerdings ist dieses Bemessungskriterium eher knapp gewählt, wie wesentlich weitreichendere Schutzzonenregelungen in anderen Staaten beweisen (z.B. Schutzzone II in der Bundesrepublik Deutschland: 50 Tage).

Es ist andererseits erwiesen, daß Grundwasser-Verweilzeiten in einer Größenordnung von 10 Tagen nicht oder nur unwesentlich zum Abbau persistenter organischer Substanzen (z.B. halogenierte Kohlenwasserstoffe, verschiedene Reinigungsmittelinhaltsstoffe, zahlreiche Pflanzenbehandlungsmittel-Wirkstoffe etc.) beitragen. Dieser Tatsache trägt die Konzeption der 'Wegleitung' Rechnung, indem der Zeitraum von 10 Tagen bei schwer abbaubaren Stoffen lediglich der rechtzeitigen Intervention (Brunnenstillegung, Einleiten von Sanierungsmaßnahmen etc.) bei Unfällen in Zone S 3 oder weiter entfernt, nicht aber der Elimination dieser Stoffe dienen soll.

Seit längerer Zeit wird in Fachkreisen darüber diskutiert, ob die Ausscheidung spezieller Schutzzonen für persistente Xenobiotika, nach dem Vorbild der Nitratschutzzonen (vgl. Kap. 1.6.2), einen besseren Schutz von Grundwasserfassungen gewährleisten könnte. Die riesige Ausdehnung, die solche Zonen haben müßten sowie die umfangreichen Arbeiten, die zur Ermittlung der spezifischen Stoffeigenschaften und des Rückhaltevermögens bei variablen Deckschichtenverhältnissen nötig wären, haben bislang jedoch eine Umsetzung in die GW-Schutzpraxis verhindert.

Wenn im Falle der GW-Schutzzonen in Worben nach der gängigen 10-Tage-Regel verfahren wurde, obwohl gerade hier schwer abbaubare PBM zu den wahrscheinlichsten Kontaminanten zählten, so hat dies vor allem zwei Gründe:

- Bislang besteht für die Ausscheidung von speziellen Xenobiotika-Schutzzonen keine konkrete gesetzliche Handhabe. Eine Durchsetzung solcher, zwangsläufig vergrößerter Zonen bzw. verschärfter Zonenreglemente, schien daher in der Praxis kaum möglich. Dies gilt in besonderem Maße in Anbetracht der hohen Grundwasserfließgeschwindigkeiten im Raum Worben, wegen der unmittelbaren Nachbarschaft zwischen GW-Fassung und Siedlungsgebiet sowie wegen der intensiven landwirtschaftlichen Flächennutzung.
- Die eingehenden hydrochemischen Untersuchungen, besonders auf Pflanzenbehandlungsmittel-Rückstände (Kap. 1.7.2), haben gezeigt, daß sich die festgestellten GW-Kontaminationen durch persistente Stoffe (Triazinverbindungen) unterhalb der Belastungsquellen nach bereits relativ kurzen GW-Fließstrecken erheblich verringerten. Diese Konzentrationsrückgänge gehen zwar vermutlich in weitaus stärkerem Maße auf hydrodynamische Dispersions- und Verdünnungsprozesse als auf Abbauvorgänge zurück, sie sind jedoch ein Indiz dafür, daß leichte PBM-Einträge nach Durchströmen einer PBM-anwendungsfreien Schutzzone (siehe unten: Zone S 2 a) bis zum TW-Brunnen entscheidend reduziert würden. Für die Beseitigung massiver, vor allem punktueller Belastungen durch persistente Xenobiotika, reicht eine solche Regelung dagegen sicherlich nicht aus.

Wie in Kapitel 1.1.1 bereits erwähnt, war die Anpassung der GW-Schutzzonen des Brunnens 'SWG 1950' an die gültigen Bestimmungen einer der zentralen Punkte der GW-Untersuchungen in Worben. Da Schutzzonenausscheidungen zur hydrogeologischen Routine gehören, und zudem das Bewilligungsverfahren zum Zeitpunkt der Drucklegung noch nicht abgeschlossen war, soll im weiteren nur auf einige Aspekte des hydrogeologischen Schutzzonenvorschlages eingegangen werden. Für Detailfragen wird auf den Abschlußbericht der Studie verwiesen (KOZEL & BURGER 1989).

- Die Neudimensionierung der GW-Schutzzonen und die Ausarbeitung des Schutzzonenreglementes für den Horizontalfilterbrunnen 'SWG 1950' wurde entsprechend den Empfehlungen der 'Wegleitung zur Ausscheidung von Grundwasserschutzbereichen, Grundwasserschutzzonen und Grundwasserschutzzonen' des Bundesamtes für Umweltschutz vom Oktober 1977, (teilrevidiert 1982) sowie des Muster-Schutzzonenreglementes des Kantons Bern vorgenommen. Die Schutzzonen sollten für die konzessionierte maximale Entnahmemenge von 12.000 l/min gelten.
- Basierend auf den hydrogeologischen Abklärungen (Kap. 1.4), den hydrochemischen Untersuchungen (Kap. 1.6 und 1.7), den Aufnahmen zur Flächennutzung und der davon ausgehenden GW-Gefährdung (Kap. 1.5) wurden die GW-Schutzzonen, wie in Abb. 1.26 dargestellt, ausgeschieden. Entscheidenden Einfluß auf die Zonenfestlegung hatten die geringen GW-Flurabstände (Kap. 1.4.4) und Decksichtenmächtigkeiten (Kap. 1.4.1) sowie die hohen Grundwasserleiter-Durchlässigkeiten (Kap. 1.4.9).

Die bisherigen Schutzzonen aus dem Jahre 1974 (RUTSCH 1974a) wurden wesentlich vergrößert. Den "hydrogeologischen Schutzzonen" S 1, S 2 und S 3 entsprechen im vorliegenden Fall die Zonen S 1, S 2 a + S 2 b und S 3 (vgl. Abb. 1.26).

Die verschiedenen Zonen wurden vor allem nach folgenden Kriterien dimensioniert:

- **GW-Schutzzone S 1**

In Anbetracht der geringen GW-Flurabstände im Fassungsbereich (ca. 1 m), wurde ein Mindestabstand von 30 m zwischen den Enden der verschiedenen Horizontalfilterrohre des Brunnens und der Grenze S 1/S 2 eingehalten.

- **GW-Schutzzone S 2**

Die Deckschichten konnten wegen der geringen GW-Flurabstände (0,5 bis 1,9 m) und der geringen Deckschichten-Mächtigkeiten (durchschnittlich um 1,5 m) nicht entsprechend Art. 72 der 'Wegleitung' als Schutzzone berücksichtigt werden. Mit einer Sauerstoffsättigung um 20% wies das Grundwasser außerdem nicht den zum Abbau von möglichen organischen Verunreinigungen, am oberen Rand von Schutzzone S 2 geforderten Sauerstoffgehalt von mindestens 5 mg/l auf. Die Grenze S 2/S 3 orientiert sich aufgrund dieser ungünstigen Verhältnisse eher an den während des Großpumpversuches ($Q \approx 12.500 \text{ l/min}$) durch Markierungsversuche ermittelten wahren maximalen GW-Fließzeiten, als an den durchschnittlichen Fließzeiten, wie in der 'Wegleitung' vorgesehen. In 10 Tagen Fließzeit legt ein Wassertropfen, wie auch aus Abb. 1.25 zu ersehen, unter Förderbedingungen eine Strecke von maximal 620 m bis zum Brunnen '1950' zurück. Für den stromaufwärtigen Bereich wurde die neue Schutzzone S 2 unter Berücksichtigung der Parzellengrenzen auf eine Breite von 580 m festgelegt (Alkerenweg bis Schützenweg). Seitlich der Fassung und unterhalb konnte der Umfang von Zone S 2 entsprechend den dort geringeren GW-Gefällen und entsprechend den Ergebnissen des Markierungsversuches an GW-Meßstelle Nr. 114 zurückgenommen werden.

- **GW-Schutzzone S 3**

Die Schutzzone S 3 bildet einen 300 bis 400 m breiten "Pufferbereich" um Zone S 2. Stromabwärts der SWG-Fassung konnte die Breite dieser Zone wegen des Erreichens der unteren Kulmination reduziert werden.

- **Unterteilung der GW-Schutzzone S 2**

In Anlehnung an Art. 633 der 'Wegleitung' (Massnahmen bei Schutzzeiten mit beschränkter Wirkung) wurde die außergewöhnlich große "hydrogeologische Schutzzone S 2" in die zwei Teilzonen S 2 a und S 2 b untergliedert. Diese Untergliederung trägt der bereits bestehenden Bebauung in Zone S 2 b Rechnung, ohne daß dabei wesentliche hydrogeologische Schutzforderungen aufgegeben werden mußten. Der natürliche Schutz des Grundwassers (Deckschichtenmächtigkeiten, GW-Flurabstände) ist besonders in Zone S 2 a und z.T. in dem unbebauten Bereich von Zone S 2 b (Landwirtschaftszone) besonders gering, während sich der betroffene Siedlungsbereich durch deutlich höhere Deckschichtenmächtigkeiten auszeichnet. In der vollständig unbebauten Zone S 2 a wurden die Nutzungsbeschränkungen gegenüber einer gewöhnlichen Schutzzone S 2 noch verschärft; in Zone S 2 b wurden sie dagegen teilweise abgemildert.

Die wichtigsten Änderungen gegenüber einem Standard-Schutzzeitenreglement stellen die folgenden Nutzungsbeschränkungen dar:

- **GW-Schutzzone S 2 a**

- Kein Hofdünger-, Klärschlamm- oder Komposteinsatz
- Keine Intensivkulturen (Garten-, Obst-, Gemüsebau, Baumschulen)
- Kein Ackerbau, ausschließlich Grasbau und Weidegang
- Keine Anwendung von PBM
- Keine künstliche Bewässerung
- Keinerlei Bebauung (ausgenommen zur Wassergewinnung)

- **GW-Schutzzone S 2 b**

- Keine Neuerstellung oder Erweiterung von Container-Baumschulanlagen; Beibehaltung bestehender Anlagen unter Einhaltung strenger Auflagen
- Andere landwirtschaftliche Intensivkulturen sind bewilligungspflichtig

- Anwendungsverbot für Triazin-Herbizide (Atrazin, Simazin, Terbutylazin etc.)
- Hochbauten, Rauhfuttersilos, Güllegruben und Mistplatten sind unter verschärften Auflagen (spez. Kanalisationen, Fundamenttiefe, Dichtigkeitsprüfungen) zulässig
- Sickerschächte für reines Dachwasser sind zulässig
- Die Neuerstellung von Straßen ist bewilligungspflichtig
- Bestehende Park- und Abstellplätze können unter Auflagen (Kanalisationsanschluß) bestehen bleiben
- Neue Park- und Abstellplätze ohne Wasseranschluß sind unter Auflagen (Kanalisationsanschluß) zugelassen

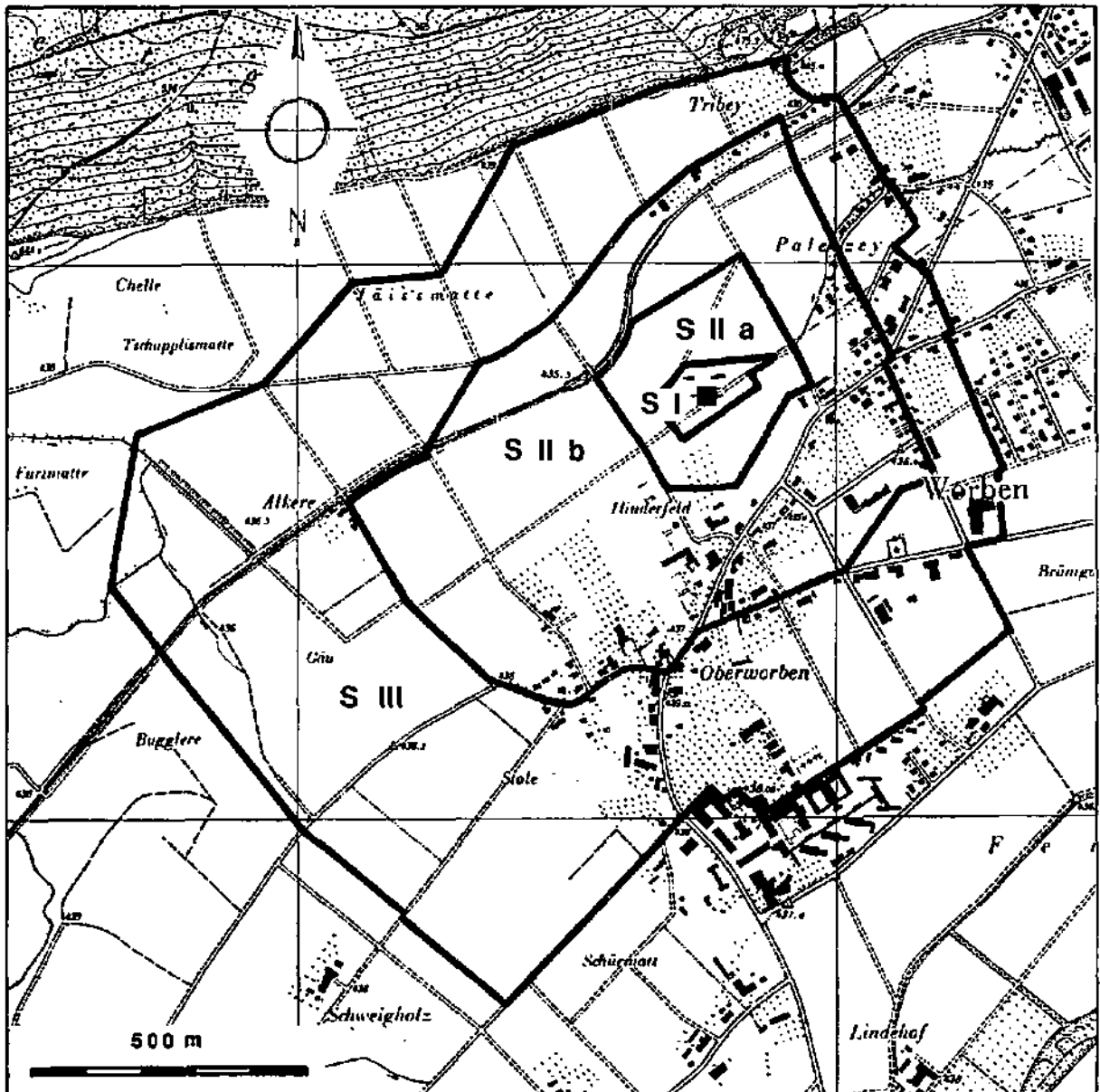


Abb. 1.26: GW-Schutzzonen für die SWG-Fassung '1950' entsprechend den hydrogeologischen Untersuchungen in den Jahren 1987 und 1988 (KOZEL & BURGER 1989).

1.5 Aufnahmen zur Flächennutzung im Untersuchungsgebiet

Zur Erfassung der diversen Flächennutzungsarten und der davon möglicherweise ausgehenden Grundwasser-Gefährdungen wurden verschiedene Umfragen und technische Aufnahmen im näheren Einzugsgebiet der SWG-Fassung durchgeführt. Sie hatten die Allgemeinlandwirtschaft, die Container-Baumschulanlagen und den urbanen Sektor zum Inhalt. Die Aufnahmen wurden von mit der Materie vertrauten Fachleuten vorgenommen und in Einzelberichten festgehalten (VOGEL 1989; INGENIEURBUREAU LEVY 1989; SWG 1989).

1.5.1 LANDWIRTSCHAFTLICHE BEWIRTSCHAFTUNGSVERHÄLTNISSE IN DEN JAHREN 1986 UND 1987

Durch eine Befragung der Landwirte wurden grundlegende Daten zur landwirtschaftlichen Aktivität in dem Aufnahmegebiet zwischen Worben, Jens und Werdthof erhoben (vollständige Ergebnisse in VOGEL 1989). Die Aufnahme hatte den Zeitraum von Anfang des Jahres 1986 bis Ende Winter 1987/88 zum Gegenstand. Erfaßt wurden insgesamt 32 Landwirtschaftsbetriebe in einem Teileinzugsgebiet der SWG-Fassung von 315 ha (Umfang des Aufnahmegebietes siehe in Abb. 1.27).

Die Aufnahmeergebnisse erlauben für das Erhebungsgebiet eine Abschätzung und Aufgliederung des landwirtschaftlichen Stoffinputs; außerdem geben sie Aufschluß zu Verunreinigungsrisiken, die mit der landwirtschaftlichen Nutzung verbunden sind. Im einzelnen wurden erhoben:

- Flächennutzung
- Fruchtfolgegestaltung und Bracheanteil
- PBM und Düngemittel (Wirkstoffe und Aufwandmengen)
- Tierbestand (in Düngergroßvieheinheiten pro Hektar)
- Zustand der landwirtschaftlichen Betriebseinrichtungen

Anmerkungen: Der PBM-Einsatz in der Containerbaumschulanlage ist zusammen mit den Untersuchungen auf PBM-Rückstände in Boden und Grundwasser in Kap. 1.7.2.1 aufgeführt. Die PBM-Aufwandmengen der sonstigen Landwirtschaft in den Jahren 1986 und 1987 sind in Tabelle 2.3 (Kap. 2.1.2) zusammen mit den Daten der Jahre 1988 und 1989 zusammengefaßt und hier nicht gesondert wiedergegeben, um Wiederholungen zu vermeiden.

1.5.1.1 Flächennutzung im Untersuchungsgebiet

Die Flächennutzung der Region Worben ist, wie weite Teile des schweizerischen Mittellandes, stark landwirtschaftlich geprägt (vgl. Tab. 1.10). Mittlere bis kleine, meist kombinierte Ackerbau- und

FLÄCHENNUTZUNG	FLÄCHE	ANTEIL
Gebäude, Gärten etc.	60.0 ha	19.0 %
Flurwege, Straßen	6.5 ha	2.1 %
Böschungen, Bachläufe, naturnahe Flächen	4.5 ha	1.4 %
Landwirtschaftliche Anbauflächen - Keine Auskunft	23.5 ha	7.5 %
Untersuchte landwirtschaftliche Anbauflächen	220.5 ha	70.0 %
Gesamtfläche Untersuchungsgebiet	315.0 ha	100.0 %

Tab. 1.10: Flächennutzung im Untersuchungsgebiet Worben (nach VOGEL 1989).

Viehzuchtbetriebe bestimmen die landwirtschaftliche Struktur. Lediglich ein Betrieb bewirtschaftet dabei mehr als 20 ha, während die Mehrzahl Betriebsgrößen von 1 bis 10 ha aufweist. Gut 20% der Gesamtfläche nehmen Bebauung, Gärten, Wege, Straßen und Plätze, Bachläufe und naturnahe Flächen ein.

Auf den landwirtschaftlich genutzten Flächen werden vor allem Getreide (insbesondere Winterweizen), Kunstwiesen und Zuckerrüben angebaut. Kartoffeln, Mais und Raps treten dagegen stark zurück (vgl. Tab. 1.11). Diese eher extensiven Kulturen nehmen gut 90% der Landwirtschaftsfläche im Untersuchungsgebiet Worben-Jens-Werdthof ein. Der Rest entfällt auf Freiland- und Container-Baumschulen und andere intensive Spezialkulturen, wie Gemüse-, Obst- und Beerenbau. Diese Intensivkulturen sind weitgehend auf die engere Umgebung von Worben beschränkt. Der Grünlandanteil ist vergleichsweise gering. Mehr als 65% der Landwirtschaftsflächen werden jährlich gepflügt, unter Einbeziehung von Kunstwiesen und Freilandbaumschulflächen (regelmäßiger Umbruch nach 2 bis 3 Jahren) sogar mehr als 90%.

LANDW. KULTUR	1986		1987	
	FLÄCHE [a]	ANTEIL [%]	FLÄCHE [a]	ANTEIL [%]
ACKERBAU	14371	65.3	14898	67.6
- Getreide	6845	31.1	6923	31.4
- Zuckerrüben	3308	15.0	2975	13.5
- Kartoffeln	1734	7.9	1513	6.9
- Mais	1502	6.8	1965	8.9
- Raps	982	4.5	1522	6.9
FUTTERBAU	5754	26.1	5337	24.2
- Kunstwiesen	4452	20.2	4039	18.3
- Naturwiesen	1302	5.9	1298	5.9
SPEZIALKULTUREN	1910	8.6	1800	8.2
- Gemüse/Beeren	535	2.4	430	2.0
- Obstanlagen	70	0.3	70	0.3
- Baumschule	1305	5.9	1300	5.9
TOTAL	22035	100.0	22035	100.0

Tab. 1.11: Aufstellung der landwirtschaftlichen Flächennutzung in den Jahren 1986 und 1987 (nach VOGEL 1989).

1.5.1.2 Fruchtfolgen, Bracheanteil und Bewässerung

Fruchtfolgen

Einen Eindruck der Fruchtfolgegestaltung im Umkreis der GW-Fassung vermittelt Abb. 1.27. Zwei Betriebe, ein Baumschul- und ein Gemüsebaubetrieb, weisen dabei, gegenüber den konventionellen landwirtschaftlichen Betrieben, ausgefallene Fruchtfolgen auf. In den Gemüsekulturen, wenig unterhalb der Fassung, findet auf diversen kleinen Parzellen ein rascher Kulturwechsel (Beeren, Gemüse, Gründüngung) statt. Freilandpflanzungen der Baumschule bleiben lediglich zwei bis drei Jahre an einem Standort, ehe dieser wieder für Acker- oder Futterbau genutzt wird. Container-Baumschulflächen besitzen keine Kulturfolge, da die Pflanzen nicht mit dem Boden in Berührung kommen. Die Stellflächen bilden eine kontinuierliche Vollbrache (vgl. auch Kap. 1.5.1.4).

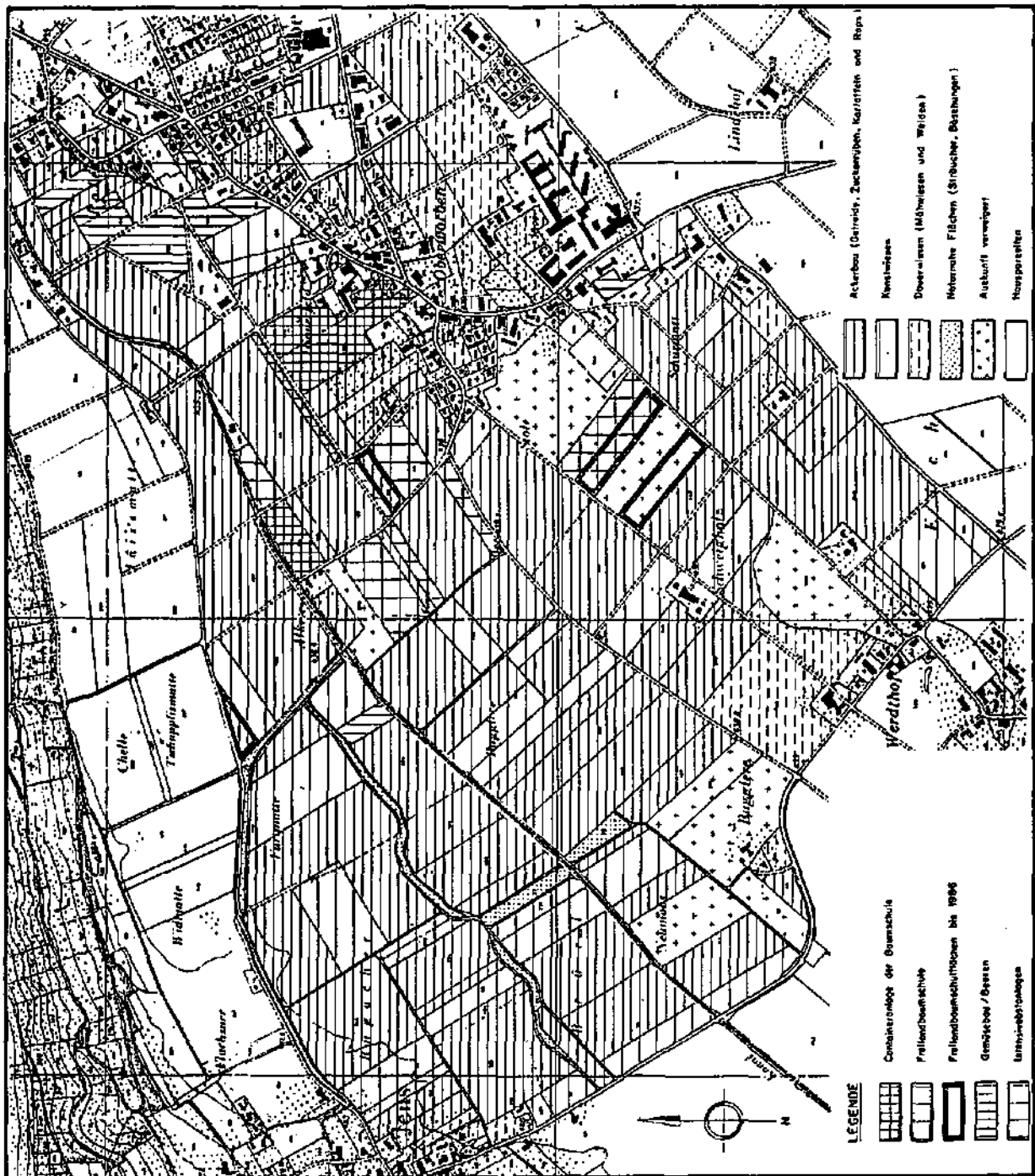


Abb. 1.27: Landwirtschaftliche Bewirtschaftungsverhältnisse im Jahre 1987 (aus VOGEL 1989).

Bracheanteil

Bracheperioden innerhalb der Fruchtfolgen erhöhen, zahlreichen Untersuchungen zufolge (vgl. Kap. 1.6.2), die Nitratauswaschungsgefahr erheblich. Die Vermeidung von Bracheflächen, besonders in Herbst und Winter, ist daher aus Grundwasserschutzaspekten vordringlich.

Das Ausmaß der Bracheflächen schwankte im Untersuchungsgebiet jahreszeitbedingt stark. Der

Anteil der Vollbrachen betrug im Winter zwischen 20% und 25% (vgl. Tab. 1.12). Zur gleichen Zeit waren, ohne die Baumschulflächen, über 40% der Landwirtschaftsfläche im Untersuchungsgebiet unbedeckt (Teilbrachen und Vollbrachen kumuliert). Im Frühjahr (Feldvorbereitung, Saat, langsam wachsende Kulturen wie Mais und Zuckerrüben) und im Anschluß an die Getreide-, Raps- und Kartoffelernte (Juli - September) traten ebenfalls längere Brachezeiten auf.

BRACHESTUFE		WINTER 1986/87		WINTER 1987/88	
		Fläche [a]	[%]	Fläche [a]	[%]
Vollbrache	(Gepflügte und abgeerntete Felder, Containerbaumschule)	4286	21.0	5021	24.6
2/3-Brache	(Wintergetreide ohne Gerste, Wintergemüse, Beeren und Freilandbaumschule)	5866	28.8	4390	21.6
1/3-Brache	(Wintergerste, evtl. Intensivobst mit Baumstreifen)	824	4.0	1497	7.3
Bedeckt	(Natur- und Kunstwiesen, Raps, Zwischenfrüchte)	9409	46.2	9477	46.5
TOTAL		20385	100.0	20385	100.0
Bracheanteil (Index)		41.6 (0.416)		41.4 (0.414)	

Tab. 1.12: Winterbracheanteile im Aufnahmegebiet Worben, berechnet auf Grundlage der landwirtschaftlichen Kulturen (nach VOGEL 1989).

Die beste Bodenbedeckung gewährleisteten Natur- und Kunstwiesen, Weiden und nicht mit Herbiziden behandelte Obstgärten. Unter den ackerbaulichen Nutzungen zeichnete sich Wintergetreide und Raps durch die kürzesten Bracheperioden aus. Winterbrachen traten dagegen beim Anbau von Körnermais, Zuckerrüben und spät räumenden Gemüsen auf. Die Container-Baumschulanlagen wurden als ganzjährige Vollbrache, Freiland-Baumschulanlagen als Teilbrachen (1/3 im Sommer, 2/3 im Winter) eingestuft.

Zahlreiche Kulturen erlauben den Nachbau von schnell wachsenden Zwischenfrüchten (Gras, Grünraps, Rüben, Sonnenblumen, Phacelia, Senf und Grünroggen), der die besonders kritische Winterbrache deutlich verkürzt. Die Zwischenkulturen sind winterfest und verbrauchen noch vorhandene Nährstoffreserven im Boden. Allerdings kann die Grundwasserneubildungsrate ebenfalls drastisch reduziert werden (WALTHER & SCHEFFER 1988). Der erhöhte finanzielle und zeitliche Aufwand wird aufgewogen durch eine Erhöhung des Humusgehaltes im Boden, eine Verbesserung der Bodenstruktur, eine Zunahme der biologischen Aktivität und eine Reduzierung der Erosionsneigung.

Bewässerung

Einige Landwirtschaftsflächen (vor allem Kartoffeln, Gras, z.T. Mais und Zuckerrüben) wurden in den Sommermonaten, allerdings nur bei längerer Trockenheit, künstlich bewässert. Die genauen Bewässerungsmengen waren nicht zu ermitteln.

Im Beeren- und Gemüsebau betrugen die Bewässerungsmengen ca. 300 - 800 m³ pro ha und Jahr. Die Verhältnisse in den Container-Baumschulanlagen sind in Kapitel 1.5.1.4 wiedergegeben.

1.5.1.3 Nutztierbestand und Düngemittelaufwand im Untersuchungsgebiet

Die Intensität der landwirtschaftlichen Tierhaltung hat entscheidenden Einfluß auf die anfallende Menge an Wirtschaftsdünger (Mist, Gülle und Jauche) und beeinflußt dadurch die Zusammensetzung der Gesamtdüngierzufuhr.

Der Tierbesatz der Region Worben, und damit die zur Verfügung stehende Hofdüngermenge (vgl. Tab. 1.13), erwies sich mit 1.1 DGVE (Düngergrößenveinheiten) pro ha für den Durchschnitt aller Betriebe, bzw. 1.4 DGVE für den Durchschnitt der Tierhaltungsbetriebe, als vergleichsweise niedrig. Ca. 75% des Wirtschaftsdüngers stammten aus der Rinderhaltung, 20% aus der Schweinehaltung und 5% von weiteren Tiergattungen. Lediglich bei zwei Betrieben in Worben war der Tierbestand im Verhältnis zur bewirtschafteten Fläche erhöht (2.6 und 2.1 DGVE/ha).

N-EINSATZFORM	N _{Ges} ¹		N _{min} ²		P ₂ O ₅	K ₂ O
	[kg]	[%]	[kg]	[%]	[kg]	[%]
Mist (5 kg N/t)	5937	14.6	2385	7.0	3606	6939
Gülle (1:1, 2.8 kg N/t)	14981	36.7	12242	36.0	4864	21577
Total Hofdünger	20918	51.3	14627	43.0	8470	28516
Handelsdünger	19182	47.1	19182	56.3	9481	21209
Hof- und Handelsdünger	40100	98.4	33809	99.3	17951	49725
Klärschlamm	656	1.6	232	0.7	436	77
Region Worben (gesamt)	40756	100.0	34041	100.0	18414	49802
Region Worben Ø (kg/ha)	185.0		154.5		83.6	226.0
Bedarf³		183.3			97.9	253.3

1 Gesamtstickstoff

2 Kurzfristig wirksamer Stickstoff

3 Maximaler Nährstoffbedarf für ein gutes Ertragsniveau (nährstoffarme Böden), berechnet aus dem Normbedarf der in diesem Jahr im Untersuchungsgebiet angebauten Kulturen und Zwischenfrüchte.

Tab. 1.13: Nährstoffeinsatz (N, P, K) auf den Landwirtschaftsflächen des Aufnahmegebietes im Jahr 1987 (ohne Container-Baumschulanlage) (nach VOGEL 1989).

Da die Böden der Region Worben bereits von Natur aus einen hohen Gehalt an organischer Substanz (u.a. als org. gebundener N) aufweisen (vgl. Kap. 1.4.1), liefern sie über Mineralisierungsprozesse hohe Mengen an direkt pflanzenverfügbarem Stickstoff. Die Phosphor- und Kali-Testzahlen an den sechs Teststandorten zeigen geringe Hofdüngerbelastungen nahe bei bzw. unter der Normdüngung. Der Mineraldüngereinsatz überwiegt. Klärschlamm wird bislang in der Region erst zögernd, im Untersuchungsgebiet durch 4 von 32 Landwirtschaftsbetrieben, eingesetzt. Lediglich 2% des Gesamtstickstoffeinsatzes in der Düngung stammt aus Klärschlamm.

Eine Aufstellung des landwirtschaftlichen Gesamtnährstoffeinsatzes an Stickstoff, Phosphor und Kalium im Untersuchungsgebiet gibt Tabelle 1.13 für das Jahr 1987. Die angegebenen Handelsdüngermengen basieren auf der Auswertung der eingesetzten Düngemittelsorten. Die pflanzliche N-Fixierung, die atmosphärische N-Deposition sowie die Mineralisierung organischer N-Verbindungen bleiben in dieser Tabelle unberücksichtigt. Auf eine Darstellung der Einsatzmengen im Jahr 1986 wird verzichtet, da diese weitestgehend mit den untenstehenden übereinstimmen. Näheres zum Stickstoffeinsatz in der Container-Baumschulanlage siehe in Kapitel 1.5.1.4.

Die mit weniger als 1.5 DGVE/ha im Durchschnitt geringe Tierbestandsdichte (schweizerisches Mittel 2.1 DGVE/ha) zwingt viele Landwirte, in Ermangelung von ausreichendem Hofdüngeranfall, zum Einsatz von Handelsdünger. Der Anteil von als Handelsdünger ausgebrachtem Stickstoff ist daher mit nahezu 50% des Gesamtstickstoffeinsatzes (Tab. 1.13) im Aufnahmegebiet auch überdurchschnittlich hoch (vgl. Durchschnitt CH in Tab. 1.17). Handelsdünger wird aus Kostengründen und wegen der genauer bekannten Zusammensetzung erfahrungsgemäß dosierter eingesetzt als Wirtschaftsdünger.

Wie in Tabelle 1.13 gezeigt, entspricht der jährliche Gesamt-N-Einsatz dem Maximalbedarf an pflanzenverfügbarem Stickstoff für ein gutes Ertragsniveau. Allerdings gelten diese Berechnungen für nährstoffarme Böden. Der globale Düngemiteinsatz im Untersuchungsgebiet bewegte sich daher, unter Berücksichtigung der guten Bodenfruchtbarkeit, auf sehr hohem Niveau. In den meisten Fällen würden mengenmäßig bereits die zugeführten kurzfristig wirksamen Stickstoffmengen voll für die Pflanzenversorgung ausreichen.

Die beträchtlichen Stickstoffmengen, die aus der atmosphärischen Zufuhr, aus der pflanzlichen N-Fixierung und der N-Mineralisation organisch gebundenen Stickstoffs (aus Hofdünger, Ernteresten, Gründüngung usw.) stammen, werden bei der Berechnung des nötigen Handelsdüngereinsatzes häufig vernachlässigt (FURRER & STAUFFER 1986). Der atmosphäre Anteil des Stickstoffeintrages (vgl. Tab. 1.14) ist für die N-Bilanz bedeutend, zumal es sich dabei mit Ammonium und Nitrat nahezu ausschließlich um mineralisierte Stickstoffverbindungen handelt. Es ist in Abhängigkeit von der Meßmethode und der Region von einem Input in Höhe von bis zu 40 kg N/ha*a über Niederschläge auszugehen (vgl. auch Tab. 1.14 und Kap. 1.6.2).

Stickstoff-Eintragsform (Gesamtstickstoff)	N-Gesamtmenge [kg N]	N-Menge pro ha [kg N/ha*a]	N-Menge pro m ² [g N/m ² *a]
N-Input über Wirtschaftsdünger *	21574	97.8	9.8
N-Input über Handelsdünger *	19614	89.0	8.9
Atmosphärischer N-Input **	5949	27.0	2.7
TOTAL	47137	213.8	21.4

* Berechnet nach Norm (Wirtschaftsdünger) und Angaben der Düngemittelindustrie (Handelsdünger) aus 1987 im Untersuchungsgebiet eingesetzten Düngermengen (vgl. Tab. 1.13). Klärschlamm und N-Einsatz in der Container-Baumschulanlage sind eingeschlossen.

** Depositionsmessungen (naß und trocken) in Dübendorf 1985/86 (freundl. Mitt. Dr. J. Zobrist).

Tab. 1.14: Jährlicher Stickstoff-Input auf der Landwirtschaftsfläche des Untersuchungsgebietes (220.5 ha) - Vergleich Wirtschaftsdünger/Handelsdünger/Atmosphäre.

Gleichzeitig mit der Aufnahme der Stickstoffmengen konnte der größenordnungsmäßige Eintrag an weiteren anorganischen Begleitstoffen aus der landwirtschaftlichen Düngung bestimmt werden. In Tabelle 1.15 ist die Zufuhr an Calcium, Schwefel und Chlorid für das Jahr 1987 zusammengefaßt.

STOFF	EINTRAGSFORM	EINTRAGSMENGE	Ø MENGE/HEKTAR
CALCIUM (Ca)	- Klärschlamm ¹	1500 - 2000 kg	6.8 - 9.1 kg/ha
	- Hofdünger ¹	11300 kg	51.4 kg/ha
	- Handelsdünger ²	6800 kg	30.9 kg/ha
	Ca-Gesamt	19500 - 20000 kg	88.6 - 90.9 kg/ha
SCHWEFEL (S)	- Hofdünger ¹	1400 kg	6.4 kg/ha
	- Handelsdünger ²	3640 kg	16.5 kg/ha
	S-Gesamt	5040 kg	22.9 kg/ha
CHLORIO (Cl)	- Hofdünger ¹	14980 kg	68.1 kg/ha
	- Handelsdünger ²	15920 kg	72.4 kg/ha
	Cl-Gesamt	30900 kg	140.5 kg/ha

¹ Berechnet nach Norm

² Berechnet nach Angaben der Düngemittelindustrie

Tab. 1.15: Eintrag an Nebenbestandteilen der Düngemittel (Ca, S, Cl) im Untersuchungsgebiet (Gesamt 315 ha, Landwirtschaftsfläche 220 ha) für das Jahr 1987 (nach VOGEL 1989).

Nährstoffeinsatz in der Container-Anlage

In der Container-Baumschulanlage wird der größte Teil der Düngestoffe direkt dem Erds substrat der Pflanz töpfe beigemischt, ohne zunächst mit dem Boden in Berührung zu kommen. Dieser Düngemittleinsatz ist deshalb in Tabelle 1.13 nicht enthalten, muß aber, vor allem bei der Betrachtung des Gesamtstickstoffeintrages, mitberücksichtigt werden (vgl. Kap. 1.6.2.3). Verwandt wird in der Container-Anlage der Langzeitdünger 'Nutricote' (16% N, 10% P₂O₅, 10% K₂O), wodurch sich die Nährstoffabgabe auf die ganze Vegetationsperiode verteilen soll. Die Aufwandmenge beträgt 3 kg Nutricote pro m³ Erds substrat. Bei ca. 700 m³ jährlich verbrauchter Erdmenge und einer zusätzlichen Düngergabe von 600 kg für bleibende Pflanzen im 2. Aufstellungsjahr, entspricht dies einem Gesamtdüngemittleinsatz von 2700 kg jährlich (432 kg N, 270 kg P₂O₅, 270 kg K₂O). Durch die auf die Pflanz töpfe konzentrierte Düngung wird im Wurzelraum der Containerpflanzen eine - allerdings nur z.T. pflanzenverfügbare - Nährstoffkonzentration (N, P₂O₅, K₂O) erreicht, die um das 5 bis 10-fache über der Normdüngung für die Pflugschicht von Mais- oder Grünlandkulturen liegt (VOGEL 1989).

1.5.1.4 Container-Baumschulanlage

An dieser Stelle sollen lediglich einige grundlegende Aspekte zur Spezialkultur 'Container-Baumschule' sowie der damit verbundenen GW-Gefährdungsrisiken am Beispiel der Anlage in Worben dargestellt werden. Auf Einzelergebnisse wird dagegen in den Kapiteln 1.4 (hydrogeologische Aspekte), 1.6 (anorganische Hydrochemie und N_{min}-Untersuchungen) sowie 1.7 (Untersuchungen auf PBM-Rückstände) eingegangen.

Allgemeines zur Spezialkultur 'Container-Baumschule'

Unter Container-Baumschulen versteht man Baumschulkulturen, in denen die Pflanzen nicht in den Boden verpflanzt werden, sondern in Töpfen (Containern) auf der Bodenoberfläche aufgestellt sind. Unter betriebstechnischen Gesichtspunkten hat diese Form des Gartenbaus zahlreiche Vorteile, die vor allem auf der Beweglichkeit der Pflanzen und auf einer äußerst raumsparenden Nutzung basieren.

Unter Gewässerschutzgesichtspunkten stellt diese Betriebsform dagegen eine äußerst problematische

Art der Bodennutzung dar. Im Rahmen der Nutzungsbeschränkungen innerhalb von GW-Schutzzonen werden Container-Baumschulen daher von allen landwirtschaftlichen Kulturen am restriktivsten behandelt; restriktiver als z.B. Weinbau, Kleingärten oder andere Intensivkulturen (BUS 1982).

Die kritische Einschätzung von Container-Baumschulen stützt sich vor allem auf die folgenden Eigenschaften dieser Anbauform:

- Die Flächen, auf denen die Pflanzentöpfe aufgestellt sind, stellen unter Bodennutzungsaspekten ganzjährige Vollbrachen dar. Vollbrachen weisen bekanntlich eine hohe Gefahr von Nitrat-Auswaschungsverlusten auf. Analog hierzu wird vermutet, daß auch die Auswaschung anderer GW-Schadstoffe durch Dauerbrachen begünstigt wird. Auf Container-Baumschulflächen kommt hinzu, daß infolge intensiver Pflanzenbehandlungsmittel-Anwendung und fehlender Bodendurchlüftung (künstl. Bewässerung, kein Bodenumbau) die für den Schadstoffabbau wichtige mikrobiologische Bodenaktivität erheblich reduziert sein dürfte.
- Container-Baumschulanlagen werden, vor allem in den Sommermonaten, künstlich bewässert. Hierdurch wird ganzjährig eine abwärts gerichtete Sickerwasserbewegung ausgelöst, die den Schadstofftransport ins Grundwasser begünstigt.
- Infolge des geringen Wurzelraumes der Topfpflanzen ist die künstlich zugeführte Nährstoffkonzentration im Erdsubstrat sehr hoch. Die Düngestoffe werden zwar direkt in die Töpfe gegeben; durch natürliche und künstliche Niederschläge kommt es jedoch zu Auswaschungen, die im undurchwurzelten Boden nicht mehr zurückgehalten werden können.
- Der PBM-Aufwand in Container-Baumschulen ist, im Vergleich zu anderen Landwirtschaftskulturen, extrem hoch. Infolge der Aufstellung verschiedenster Pflanzen auf engem Raum, wird eine große Zahl verschiedener Wirkstoffe eingesetzt. Um eine Verunkrautung der Stellflächen und Wege zu verhindern, werden auch Herbizide angewandt.

Container-Baumschulanlage Worben

Die nur ca. 150 m oberhalb der SWG-Fassung gelegene Containerbaumschulanlage (vgl. Abb. 1.27 und 1.28), sowie die hiermit verbundenen Erweiterungsvorhaben, stellten einen der Auslöser der GW-Untersuchungen in Worben dar (vgl. Kap. 1.1.1). Die entsprechend dem Schutzzonenplan aus dem Jahre 1974 in GW-Schutzzone S 3 angesiedelte Anlage lag nach der Schutzzonenrevision vollständig in GW-Schutzzone S 2 (vgl. Kap. 1.4.12). In der Zone S 3 sind Container-Pflanzenschulen entsprechend der 'Wegleitung zur Ausscheidung von Gewässerschutzbereichen, Grundwasserschutzzonen und Grundwasserschutzzonen' (BUS 1982) bewilligungspflichtig, während sie in Zone S 2 unzulässig sind. Es galt daher genauestens abzuklären, ob die bestehende Anlage in Anlehnung an die Bestimmungen über "Schutzzonen mit beschränkter Wirkung" ('Wegleitung' Art. 633) an dem bisherigen Standort beibehalten werden konnte und welche Auflagen gegebenenfalls erteilt werden mußten.

Die Ergebnisse der Gefährdungsabschätzung (KOZEL & BURGER 1989), die einer Beibehaltung der bestehenden Anlage in GW-Schutzzone S 2 unter strengen technischen Auflagen zustimmen, aber eine Erweiterung innerhalb dieser Zone ablehnen, beruhen auf diversen technischen (INGENIEURBUREAU LEVY 1989), hydrochemischen (KANTONSCHHEMIKER BERN 1989; STAUFFER 1989; CLAYTEX CONSULTING 1989) und hydrogeologischen (OTZ 1989; KOZEL & BURGER 1989) Untersuchungen.

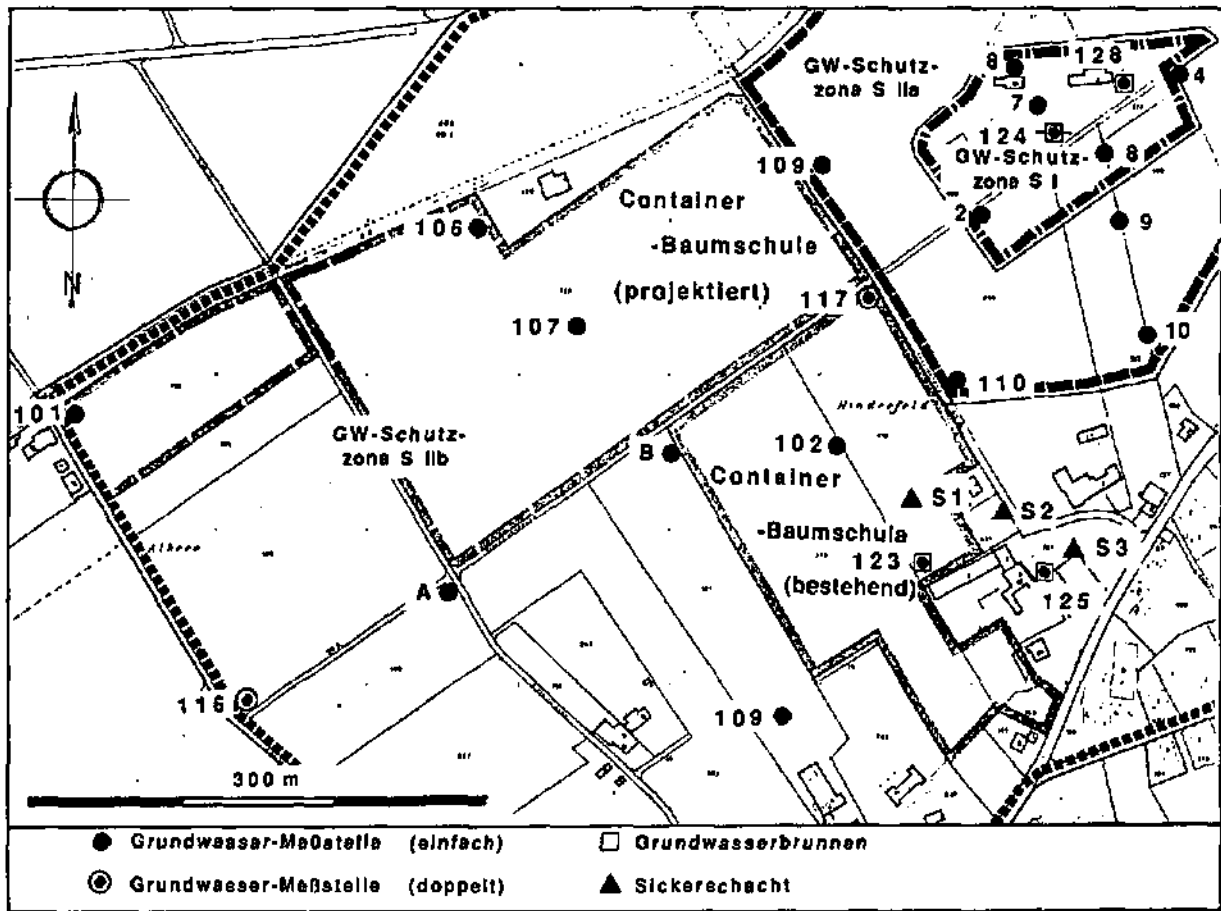


Abb. 1.28: Situation der Container-Baumschulanlage 'Hinderfeld'.

Die Container-Baumschulanlage im 'Hinderfeld' in Worben besitzt eine nutzbare Gesamtfläche von 40.000 m^2 (4 ha). Die Plätze und Wege zwischen den Stellflächen sind weitgehend mit Beton- bzw. Asphaltbelägen versehen.

In einem schematischen Profil ist der Aufbau der Topfpflanzen-Stellflächen (Abb. 1.29) wiedergegeben. Der Boden der Container-Anlage besteht weitgehend aus natürlich gewachsenem bzw. aufgeschüttetem sandigem Lehm, der einplanert und verdichtet wurde. Um Unkrautwuchs zu verhindern, sind wasserdurchlässige Kunststoffplanen, Vliesmatten oder eine Kiesschicht aufgebracht. Hierauf sind die Pflanzen in Kunststofftöpfen aufgestellt.

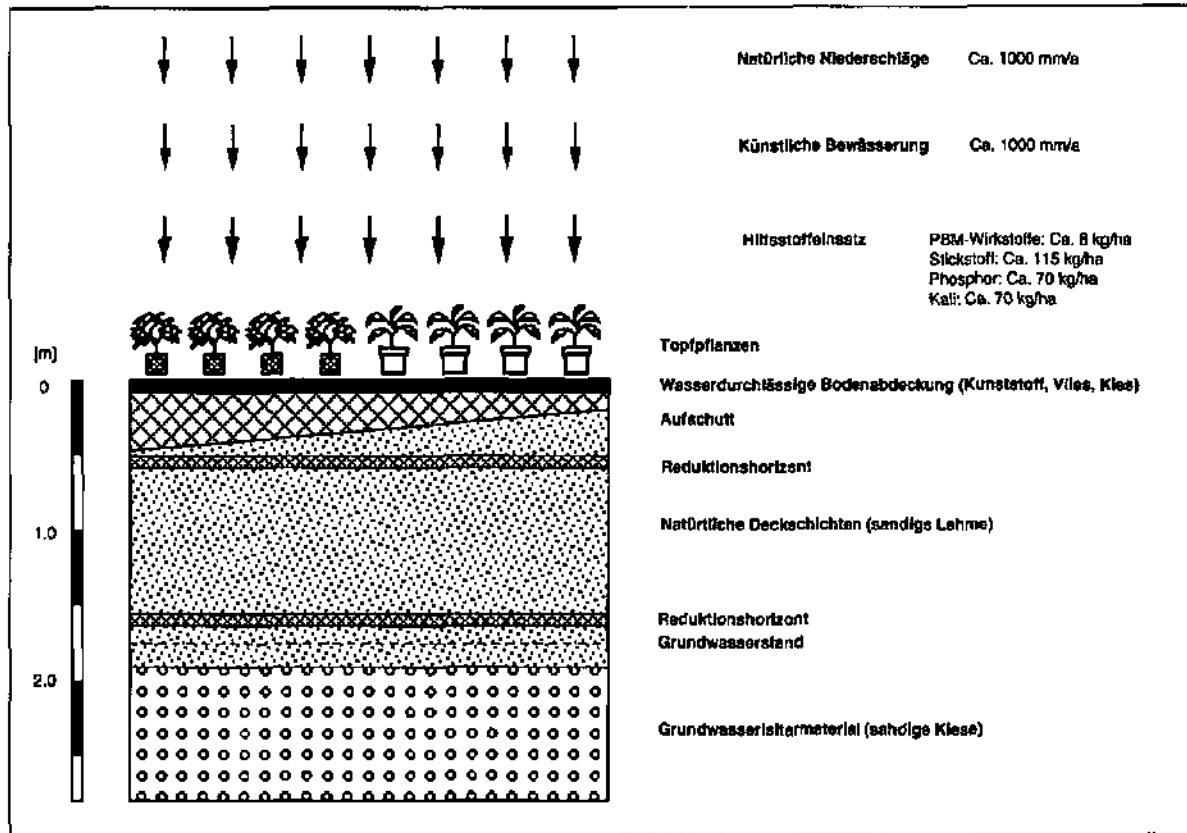


Abb. 1.29: Schematisches Profil in der Container-Baumschulanlage und Größenordnungen der Stoffeinträge.

Bodeneigenschaften

Wie die verschiedenen Bohrprofile innerhalb der Container-Anlage zeigen, schwankt die Mächtigkeit der bindigen Deckschichten (lehmige Sande - sandige Lehme) in diesem Bereich zwischen 0,60 m und 2,60 m (vgl. Abb. 1.9). Die Gehalte an organischem Kohlenstoff lagen zwischen 1% und 2% sowie in tieferen Horizonten unter 1% (vgl. Siebanalysen in Tab. 1.19 in Kap. 1.6.2.3). Vereinzelt kamen Holzreste vor. Die Bodenprofile erwiesen sich, infolge fehlender Durchwurzelung, verdunstungshemmender Abdeckung (s.o.) und künstlicher Beregnung (s.u.), als nahezu ganzjährig über die Feldkapazität wassergesättigt. In den staunassen Böden wurden verschiedentlich graugrüne Reduktionshorizonte mit H_2S -Geruch (z.B. Profil an Teststandort 102 b: Bei 0,50 m und 1,80 m) festgestellt. Die Böden wiesen auffällig hohe Raumgewichte (ca. $1,6 \text{ g/cm}^3$) auf.

Bewässerung

35.000 m^2 der Anlage können durch Düsenbewässerung beregnet werden, während 4.500 m^2 mit Tropfbewässerung versehen sind. Tropfbewässerung senkt den Wasserverbrauch erheblich und verringert dadurch die Gefahr von Auswaschungsverlusten. Das Wasser wird in einem betriebseigenen Brunnen (GW-Meßstelle Nr. 123) gefördert. Die Bewässerungsmenge richtet sich nach den klimatischen Verhältnissen; sie betrug in Bewässerungsperioden durchschnittlich 200 m^3 pro Tag.

Einsatz an PBM

Siehe Kapitel 1.7.2.1.

Einsatz an Düngestoffen

Siehe Kapitel 1.5.1.3.

Betriebsanlagen

Alle Anlagen auf dem Gelände der Container-Baumschule (PBM-Lager, Kanalisationen, GW-Brunnen, Sickerschächte etc.) wurden, auf Grundlage einer genauen Planaufnahme (1:500), einer Überprüfung in Hinblick auf mögliche GW-Gefährdungen unterzogen. Einzelne Beanstandungen und die vorgeschlagenen Abhilfemaßnahmen werden an dieser Stelle nicht näher diskutiert. Im Zusammenhang mit konkreten GW-Belastungen wird später (Kap. 1.7) hierauf noch detailliert eingegangen.

1.5.1.5 Landwirtschaftliche Betriebseinrichtungen

Die Güllegrubeninhalte der Landwirtschaftsbetriebe erwiesen sich nahezu überall als ausreichend. Lediglich bei vier Betrieben, davon drei in der Ortschaft Jens, lag das zur Verfügung stehende Speichervolumen geringfügig unter der Sollgröße, d.h. mindestens 3 bis 4 Monaten Lagerfrist (gemäß 'Wegleitung für den Gewässerschutz in der Landwirtschaft' aus dem Jahre 1979, teilrevidiert 1985).

Siloabwässer aus 17 Siloanlagen wurden, zum Zeitpunkt der Erhebungen, in die Güllegruben geleitet. Der Anfall von Silagesaft war jedoch meist gering, da hauptsächlich Mais siliert wird. Fünf von neun landwirtschaftlichen Betrieben in Worben waren nicht an die ARA angeschlossen, sondern entsorgten ihr Abwasser über die Güllegrube.

Der Zustand der Güllegruben war, mit Ausnahme eines Betriebes, wo eine Erneuerung vorgesehen war, nicht zu beanstanden. Mistplätze (13 Anlagen) und Güllegruben (20 Anlagen) bergen jedoch immer die Gefahr von Undichtigkeiten. Sie stellen damit ein Potential für massive Oberflächen- und Grundwasser-Belastungen (Fäkalbakterien, org. Substanz, Ammonium, Nitrat, Phosphat, Kalium etc.) dar. Besonders im vorliegenden Falle, wo solche Anlagen innerhalb der künftigen GW-Schutzzone S 2 angesiedelt sind (vgl. Kap. 1.4.12), ist eine sorgfältige Kontrolle auf Undichtigkeiten in definierten Zeitabständen unerlässlich.

Das Ausbringen der Gülle erfolgte bei nahezu allen Betrieben mit dem Güllefaß und nicht durch Verschlauchung. Das Druckfaß erlaubt eine bessere Dosierung und birgt durch den kleineren Stoffumsatz geringere Risiken.

1.5.2 POTENTIELLE GW-BELASTUNGSSHERDE IM URBANEN BEREICH

In dem gleichen, ca. 315 ha großen, Teileinzugsgebiet der SWG-Fassung, in dem die landwirtschaftliche Aufnahme stattfand, erfolgte eine Aufnahme potentieller GW-Verschmutzungsquellen aus dem urbanen Bereich (SWG 1989).

Das urbane Belastungspotential erwies sich, in Anbetracht der landwirtschaftliche Struktur der Region Worben, als eher gering. Verschiedene Gefährdungspunkte, von denen eine nachteilige Veränderung der GW-Beschaffenheit ausgehen könnte, wurden jedoch ermittelt:

- Abwasser-Kanalisationsanlagen

Für die drei Gemeinden im näheren Einzugsgebiet (Worben, Jens, Kappelen/Werdthof) sind die Abwasser-Kanalisationswerkpläne bislang unvollständig. Eine ordnungsgemäße Kontrolle der Kanalisationsanlagen ist daher kaum möglich, obgleich hiervon bekanntermaßen massive GW-Belastungen ausgehen können (TOUSSAINT 1989).

Nach Untersuchungen in der Bundesrepublik Deutschland (Untersuchungsgrad 61%) sind im Durchschnitt 22% der öffentlichen Kanalisationen schadhaft (Mitt. der abwassertechnischen Vereinigung ATV, 1990).

- **Regenüberläufe**

Oberhalb der SWG-Fassung, bei den Ortschaften Hermrigen, Merzligen und Jens, wird an 6 Stellen Überlaufwasser, das bei Niederschlagsereignissen stark organisch belastet sein kann (z.B. durch Überlaufen von Gülle- und Mistplätzen), ohne Vorklärung oder Durchfließen von Absetzbecken in Oberflächengewässer eingeleitet (vgl. Art. 6 der Verordnung über Abwassereinleitungen vom Dezember 1975). Fünf der sechs Einleitungen münden in den Binnenkanal oder dessen Zuflüsse. Es ist bekannt, daß der Binnenkanal streckenweise in den GW-Leiter infiltriert und diese Infiltrationen unter bestimmten Verhältnissen erheblich zunehmen können (vgl. Kap. 1.4.9.3). Eine Belastung des Grundwassers durch solche Infiltrationen ist daher nicht auszuschließen.

- **Grundwasser-Blänken**

Etwa 3 Kilometer oberhalb der SWG-Fassung wurde in den grundwasserführenden Kiesen ein Feuchtbiotop angelegt. Wie zahlreiche andere Stellen im Einzugsgebiet, an denen Grundwasser frei zutage tritt, ist auch dies eine potentielle Gefährdungsstelle, da eventuelle Schadstoffe ungehindert ins Grundwasser gelangen könnten.

- **Ölheizungen und Öltanks:**

- 60 Liegenschaften im Gemeindegebiet Worben sind mit Ölheizungen ausgestattet.
- Die Lagerung der flüssigen Heizbrennstoffe erfolgt in 56 Gebäudetanks und 7 erdverlegten Tanks.

Gesetzliche Vorschriften zu Heizöltanks:

- In Gewässerschutzbereichen A sind Öltanks in der Regel in Gebäude- oder Anbaukellern aufzustellen. Beim Nachweis eines besonderen Grundes können Ausnahmen unter Auflagen bewilligt werden (Art. 33 Technische Tankvorschriften, TTV).
- In Grundwasserschutzzonen S 1 und S 2 sind Heizöltanks nicht zulässig (Art. 23.1 Verordnung über den Schutz der Gewässer vor wassergefährdenden Flüssigkeiten, VWF).
- In Grundwasserschutzzonen S 3 sind Heizöltanks als freistehende Lagerbehälter mit maximal 30 m³ Gesamtnutzvolumen zulässig (Art. 32.2 VWF).
- Bautechnische Einzelheiten sind in den Technischen Tankvorschriften TTV aufgeführt.

- **Anschluß an Abwasser-Reinigungsanlage (ARA)**

- 84 Liegenschaften im Gemeindegebiet Worben sind an eine ARA angeschlossen.
- 7 Liegenschaften sind nicht an eine ARA angeschlossen, sondern leiten die Abwässer in eine Klärgrube.
- In mindestens einer Liegenschaft oberhalb der GW-Fassung wird Abwasser, über einen Sickerschacht, ungereinigt dem Grundwasser zugeführt.

Gesetzliche Vorschriften zu ARA-Anschluß:

- Die Einleitung häuslicher Abwässer über Sickerschächte direkt ins Grundwasser ist unabhängig von GW-Schutzzonen und Gewässerschutzbereichen generell verboten. Ausnahmen kann der Kanton nach Art. 14 und 16 des 'Bundesgesetzes über den Schutz der Gewässer gegen Verunreinigung', GSchG, erlassen.

- **Benzin- und Mineralöl-Lager**

- Im Gemeindegebiet von Worben wurden sieben Benzin- und Mineralöl-Lager aufgenommen.

Gesetzliche Vorschriften zu Brennstoff-Lagern:

- Anlagen dieser Art sind in den GW-Schutzzonen S 1 und S 2 verboten, in GW-Schutzzonen S 3 bis zu einem Gesamtnutzvolumen von 450 l unter Auflagen (Flüssigkeitsverluste müssen leicht erkennbar sein und auslaufende Flüssigkeiten müssen zurückgehalten werden) zulässig (Art. 23 VWF).

HYDROCHEMIE DES GRUNDWASSER-LEITERS BEI WORBEN

Das Grundwasser im Untersuchungsgebiet wurde während 12 Monaten umfassenden organisch- und anorganisch-chemischen Beschaffenheitsuntersuchungen unterzogen. Um die saisonale Veränderlichkeit der chemischen GW-Beschaffenheit näher kennenzulernen, wurden die Probenahmetermine der landwirtschaftlichen Aktivität, die in der Region Worben die Flächennutzung und den Vegetationsablauf weitgehend prägt, angepaßt:

Probenahme	A	27.-28.04.1987	Beginn Vegetationsperiode, Saat, Düngung
Probenahme	B	06.-07.07.1987	Mitte Vegetationsperiode
Probenahme	C	31.08.-01.09.1987	Ernteperiode, z.T. Brache
Probenahme	D	12.-13.10.1987	Ende Vegetationsperiode, Saat Wintergetreide
Probenahme	E	21.-23.03.1988	Ende Ruheperiode, z.T. Brache
(Probenahme	F	11.-12.09.1989	PBM-Sonderprobenahme, vgl. Kap. 2.2)

Weitere, weniger umfangreiche GW-Probenahmen auf ausgewählte Verschmutzungssubstanzen fanden im Verlaufe des Großpumpversuches (September 1987) sowie im Dezember 1987 statt.

Mit Hilfe eines dichten Netzes von 43 GW-Meßstellen (siehe Abb. 1.3) und einer großen Beprobungsdichte konnte ein genaues Bild des komplexen GW-Chemismus im Untersuchungsgebiet gewonnen werden. Die fünf Doppelmessstellen erlaubten dabei auch GW-Beschaffenheitsänderungen in vertikaler Richtung festzustellen.

Die Grundwasserstände lagen zum Zeitpunkt der Probenahmen A, B, C und D auf ähnlichem Niveau (Abb. 1.30). Abweichend hoch war der Grundwasserspiegel dagegen bei Probenahme E, während bei der Sonderprobenahme auf PBM-Rückstände im September 1989 (Kap. 2.2) eher tiefe GW-Stände gemessen wurden.

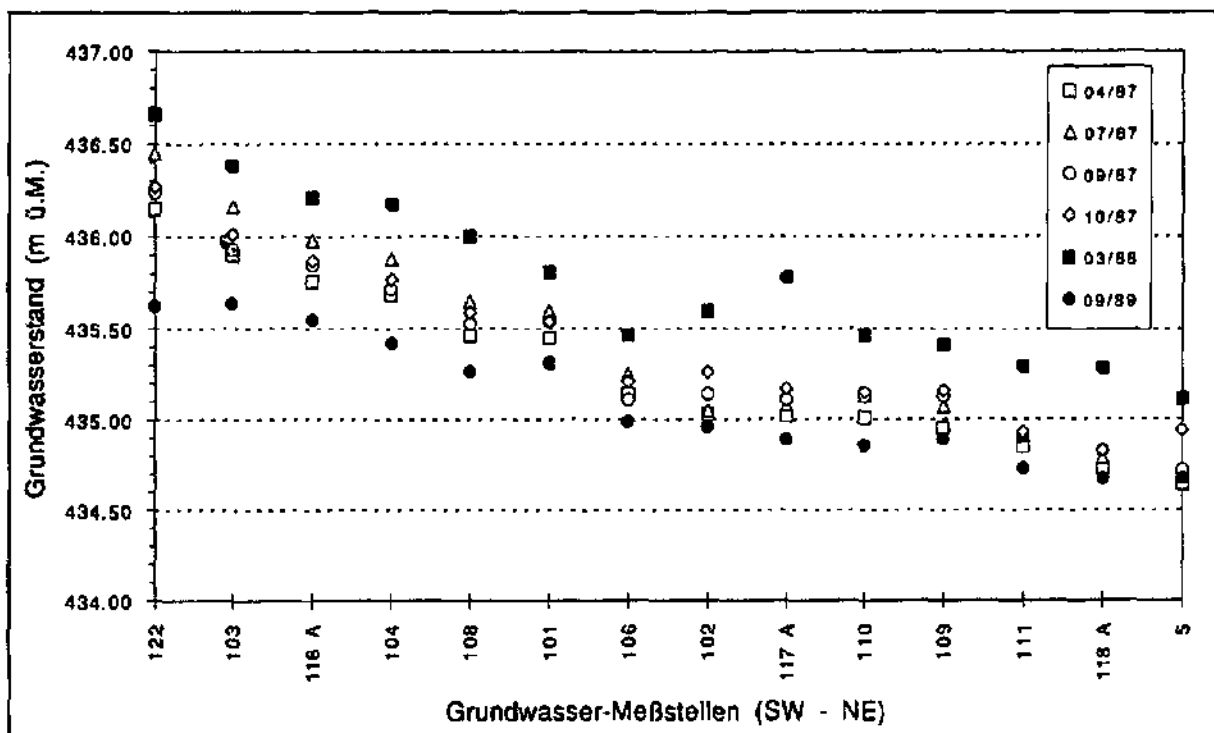


Abb. 1.30: Grundwasserstände an 14 GW-Meßstellen (unmaßstäblich; in GW-Fließrichtung SW-NE angeordnet) zum Zeitpunkt der Probenahmen A bis F.

1.6 Anorganisch-chemische und physikalische GW-Untersuchungen

(OBERMANN 1982; HÖLTING 1984; MATTHESS 1990; VOIGT 1990)

In insgesamt 224 Wasserproben wurde jeweils eine große Anzahl anorganisch-chemischer und physikalischer Beschaffenheitsparameter bestimmt (Näheres in: KANTONSCHHEMIKER BERN 1989). Die vollständigen Ergebnislisten sind in Anhangtabelle 3 wiedergegeben. Der Untersuchungsumfang wird an einer charakteristischen Grundwasseranalyse aus Brunnen '1950' aufgezeigt (Tab. 1.16).

Grundwassermessstelle: 124 - Brunnen 'SWG 1950' (Probenahmehahn)			
Datum der Probenahme: 28.04.1987		Uhrzeit: 17.30 Uhr	
GW-Niveau: 434.20 m ü.M.			
Trübung (TE/f)	=	0.50	
Temperatur (°C)	=	9.1	
KMnO ₄ -Verbrauch (mg/l)	=	2.0	
Sauerstoffsättigung (%)	=	17	
pH-Wert	=	7.00	
el. Leitfähigkeit (µS/cm)	=	747	
ANIONEN			
Hydrogencarbonat (mg/l)	=	426.2	(6.99 mmol/l)
Chlorid (mg/l)	=	18	(0.51 mmol/l)
Sulfat (mg/l)	=	52	(0.54 mmol/l)
Nitrat (mg/l)	=	22	(0.36 mmol/l)
Nitrit (mg/l)	=	< 0.005	
METALLE, SCHWERMETALLE			
Gesamt-Eisen (mg/l)	=	< 0.01	
Gesamt-Mangan (mg/l)	=	< 0.05	
Zink (mg/l)	=	< 0.05	
Kupfer (mg/l)	=	0.008	
Blei (mg/l)	=	< 0.001	
Cadmium (mg/l)	=	< 0.0002	
Säurekapazität bis pH 4.3			
	=	6.99	
Gesamthärte (°fH)			
	=	43.1	
Carbonathärte (°fH)			
	=	35.0	
Nur Probenahme A:			
	Bor (mg/l)	=	< 0.01
	TOC (mg/l)	=	0.70
KATIONEN			
Calcium (mg/l)	=	149.9	(3.74 mmol/l)
Magnesium (mg/l)	=	13.8	(0.57 mmol/l)
Natrium (mg/l)	=	6.0	(0.26 mmol/l)
Kalium (mg/l)	=	2.6	(0.07 mmol/l)
Ammonium (mg/l)	=	< 0.05	
BAKTERIOLOGIE			
Keimzahl (aerobe Keime)	=	3	
Escherichia coli	=	0	
Enterokokken	=	0	

Tab. 1.16: Grundwasseranalyse aus Brunnen 1950 vom 28. April 1987
(Ausführung: Kant. Lab. BE; Bor und TOC Fa. Claytex Consulting).

Die Grundwasserbeschaffenheit bei Worben ist geprägt durch einen hohen Anteil an sogenanntem echtem Grundwasser bzw. durch einen niedrigen Prozentsatz an Flußwasserinfiltrat (vgl. Kap. 1.4.6). Aus der Verbindung dieser Eigenschaft mit an organischem Material reichen Deckschichten, hohen biologischen Bodenaktivitäten und karbonatreichen Sedimenten (vgl. Kap. 1.4.1), resultieren die charakteristisch großen Härten und die hohen Sauerstoffdefizite dieser Ca-HCO₃-Grundwässer. In allen anderen Belangen entspricht die anorganisch-chemische und bakteriologische Beschaffenheit des in der SWG-Fassung geförderten Rohwassers den Trinkwasserqualitätszielen des Schweizerischen Lebensmittelbuches.

Die Gesamtionenbilanz der Wasserprobe aus dem SWG-Brunnen '1950' erweist sich als ausgeglichen (Abb. 1.31).

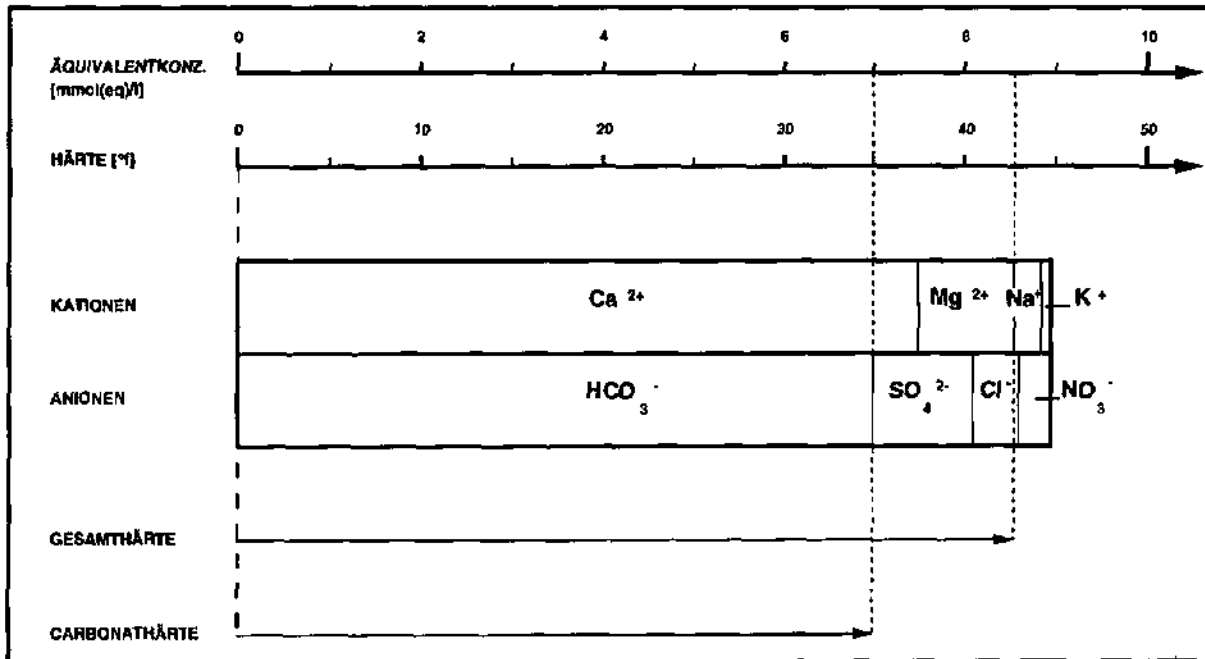
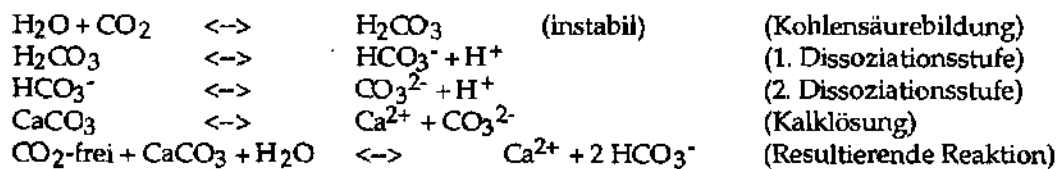


Abb. 1.31: Darstellung der Kationen- und Anionen-Lösungsgehalte in einer Wasserprobe aus Brunnen '1950' vom 28.04.1987.

1.6.1 CARBONATHÄRTE, KALK-KOHLensäURE-GLEICHGEWICHT

Zwischen freiem Kohlendioxid in der Gasphase, gelöstem Kohlendioxid, Kohlensäure, Hydrogencarbonationen, Carbonationen und Calciumionen in der flüssigen Phase, sowie Calcit in der festen Phase stellt sich in stationärem Zustand ein chemisches Gleichgewicht ein. Die wesentlichen an diesem Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht beteiligten Umsetzungen sind:



In welcher Art die Reaktionen ablaufen, ist von zahlreichen Faktoren abhängig, unter anderem von der Temperatur, der Gesamtionenkonzentration des Wassers und den Einzelionenkonzentrationen an freier Kohlensäure, Hydrogencarbonat und Calcium.

Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht ist durch die folgende Gleichung beschrieben (TILLMANS & HEUBLEIN 1912):

$$c(\text{eq}) \text{CO}_2 = K \cdot c^2(\text{eq}) \text{HCO}_3^- \cdot c(\text{eq}) \text{Ca}^{2+}$$

Aufgrund fortwährender Stoffumsetzungen (Ionenaustausch, Fällung, Lösung etc.) wird dieses Gleichgewicht in natürlichen Grundwässern jedoch nicht immer erreicht. Abweichungen von einem errechneten Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtszustand werden als Abweichung vom GleichgewichtspH mit Hilfe des Langelier-(Calciumcarbonat-Sättigungs-)Indexes (I) angegeben. Man unterscheidet mit $I = \Delta pH = pH_{\text{gemessen}} - pH_{\text{Gleichgewicht}}$ zwischen:

$I = \text{negativ} = \text{Anwesenheit kalkaggressiver Kohlensäure}$

$I = 0 = \text{Gleichgewichtswasser}$

$I = \text{positiv} = \text{CaCO}_3\text{-Übersättigung}$

In Wasseranalysen erfolgt häufig eine Berechnung dieses Sättigungsindexes, da aus wasserversorgungstechnischer Sicht ein Trinkwasser im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht angestrebt wird. Die Bedeutung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes für die Rohrleitungskorrosion ist jedoch umstritten. Nach Untersuchungen von STUMM (1956) besteht nämlich kein erkennbarer Zusammenhang zwischen der Korrosionsrate und dem Sättigungsindex. Es handelt sich bei Rohrleitungskorrosion und Deckschichtbildung vielmehr um ein komplexes, nicht mit nur einem Parameter zu beschreibendes System, bei dem Siderit (FeCO_3) eine zentrale Rolle spielt (SONTHEIMER 1988).

Das das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht regulierende Kohlendioxid wird vor allem in der Bodenzone durch aerobe und anaerobe Respiration von Mikroorganismen und Pflanzen gebildet. In intensiv bearbeiteten, biologisch aktiven Böden mit hohen Gehalten an organischem Material - wie im Seeland - ist die CO_2 -Produktion besonders ausgeprägt. In zunehmenden Maße stammt Kohlendioxid allerdings auch aus der Atmosphäre (Verbrennung von fossilen Energieträgern), aus der es, gelöst im Niederschlagswasser, ausgewaschen wird. In der Bodenluft ist freies CO_2 -Gas als Folge des mikrobiellen Abbaus organischer Inhaltsstoffe des Sickerwassers gegenüber der Atmosphäre stark angereichert, der Sauerstoffgehalt dagegen verringert. Bakterien, Pilze und Aktinomyzeten (bis zu 25 mia Keime pro g Bodensubstanz), verbrauchen dabei Sauerstoff und produzieren Kohlendioxid. Die mikrobiellen Prozesse werden maßgeblich durch erhöhte Temperaturen (Sommerhalbjahr) und eine hohe Bodenfeuchte beschleunigt (Abb. 1.32).

Zwischen der Bodenluft und dem Sickerwasser stellt sich häufig ein angenähertes Löslichkeitsgleichgewicht ein. Die Folge ist ein mit der Tiefe im Bodenprofil ansteigender Gehalt an gelöstem Kohlendioxid, der wiederum das chemische Lösungspotential des Sicker- bzw. Grundwassers erhöht und in karbonatreichen GW-Leitern eine erhöhte Wasserhärte verursacht.

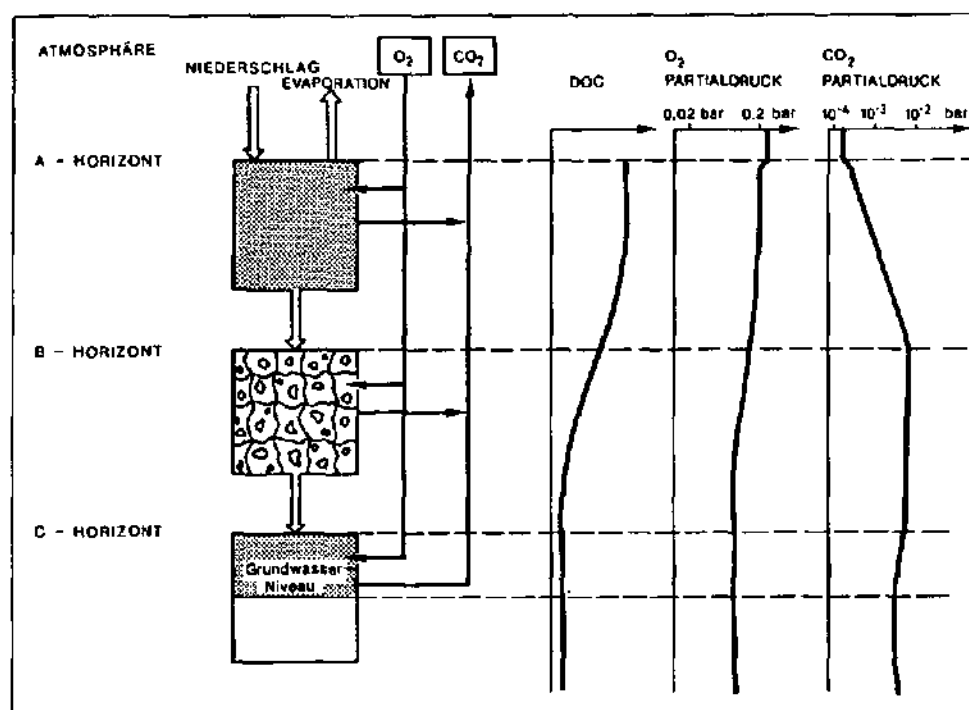


Abb. 1.32: Schematisierter Konzentrationsverlauf von gelöstem organischem Kohlenstoff (DOC), Sauerstoff (O₂) und Kohlendioxid (CO₂) bei der Versickerung ins Grundwasser (aus KUMMERT & STUMM 1989).

Der Gehalt des Wassers an Hydrogenkarbonationen aller Kationen, insbesondere der Alkalien und Erdalkalien, entspricht für pH-Werte < 8,3 der Carbonathärte. Die Carbonathärte wird in französischen Härtegraden angegeben. Sie errechnet sich aus der Säurekapazität bis pH 4,3.

Die Carbonathärte-Verteilung im Untersuchungsgebiet (Abb. 1.33 und 1.34) entspricht naturgemäß weitgehend der Verteilung des vorherrschenden Kations Ca. Kalk-Lösungsprozesse in den kalkreichen Böden und den Sanden und Kiesen des GW-Leiters führen - wie oben beschrieben - hierzu. Eine Ausnahme bildet das Gebiet um Meßstelle Nr. 116 am Alkerenweg, mit einem deutlichen Ca-Maximum, bei eher niedriger Carbonathärte. Die Ursache liegt in hohen CaSO₄-Konzentrationen, höchstwahrscheinlich aus anthropogenen, gipshaltigen Aufschüttungen (vgl. Kap. 1.6.3). Die, gegenüber Sulfat, leicht erhöhte Sorptionsneigung des Hydrogencarbonations begünstigt diese Verschiebung.

Jahreszeitliche Schwankungen der Carbonathärte sind im Vergleich zum Calciumion gering. Die Meßstellen an der GW-Sohle weisen gleichbleibende Carbonathärten um 34 °fH auf. Die Konzentrationsmaxima im SW (Meßstellen Nr. 101, 122) und im Ortsgebiet von Oberworben, einschließlich der Container-Baumschulanlage (Meßstellen Nr. 9, 10, 102, 104, 110, 115, 119 A, 123 und 125), sowie die Minima nördlich des Binnenkanals (Meßstellen Nr. 105 und 111) und stromabwärts der Fassung (Meßstellen Nr. 112 und 120 A) sind ganzjährig stabil. Zwischen den beiden Minima zeichnet sich entlang des Binnenkanals eine Zone leicht erhöhter Carbonathärten ab (Meßstellen Nr. 118 A und 113). Diese Zone stimmt räumlich mit der weiter unten beschriebenen Reduktionszone überein (vgl. Kap. 1.6.2.2). Infiltriertes Binnenkanalwasser kann kaum zu dieser Aufhärtung beitragen, da dessen Carbonathärte (32,3 - 34,7 °fH) eher unter der dortigen GW-Carbonathärte (34,3 - 35,7 °fH) liegt. Es ist vielmehr umgekehrt von einer Beeinflussung der Carbonathärte im Binnenkanal durch exfiltrierendes Grundwasser auszugehen (BIAGGI 1992). Der Grund für die höheren Hydrogencarbonat-Konzentrationen in dieser GW-Zone dürften in den CO₂-produzierenden Nitrat- und Sulfatreduktionsreaktionen zu suchen sein. Ähnliche Carbonathärtezunahmen in Reduktionszonen wurden bereits von KÖLLE (1982) beschrieben.

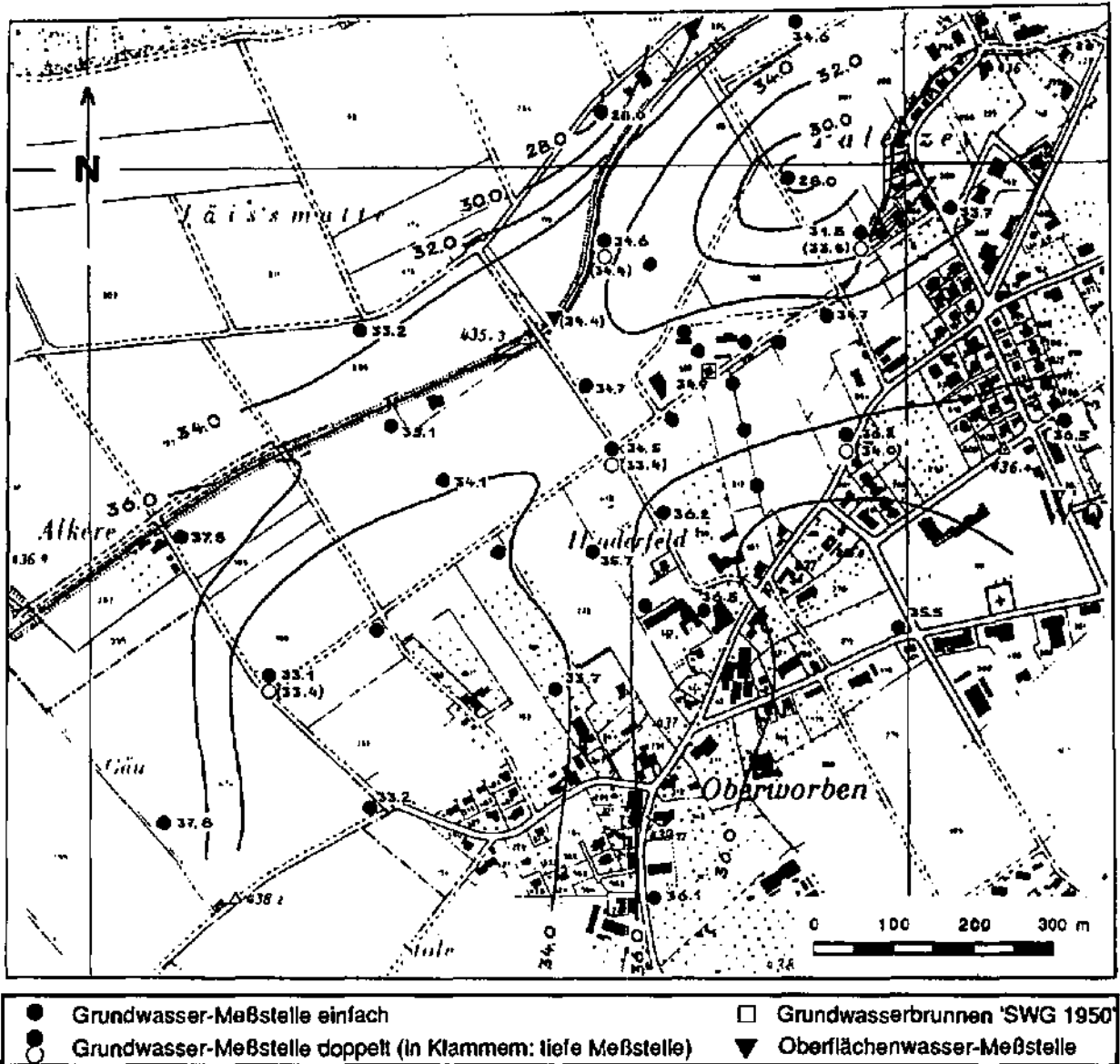


Abb. 1.33: Isolinen gleicher Carbonathärten im Grundwasser des Untersuchungsgebietes Worben (°fH) am 6.07.1987.

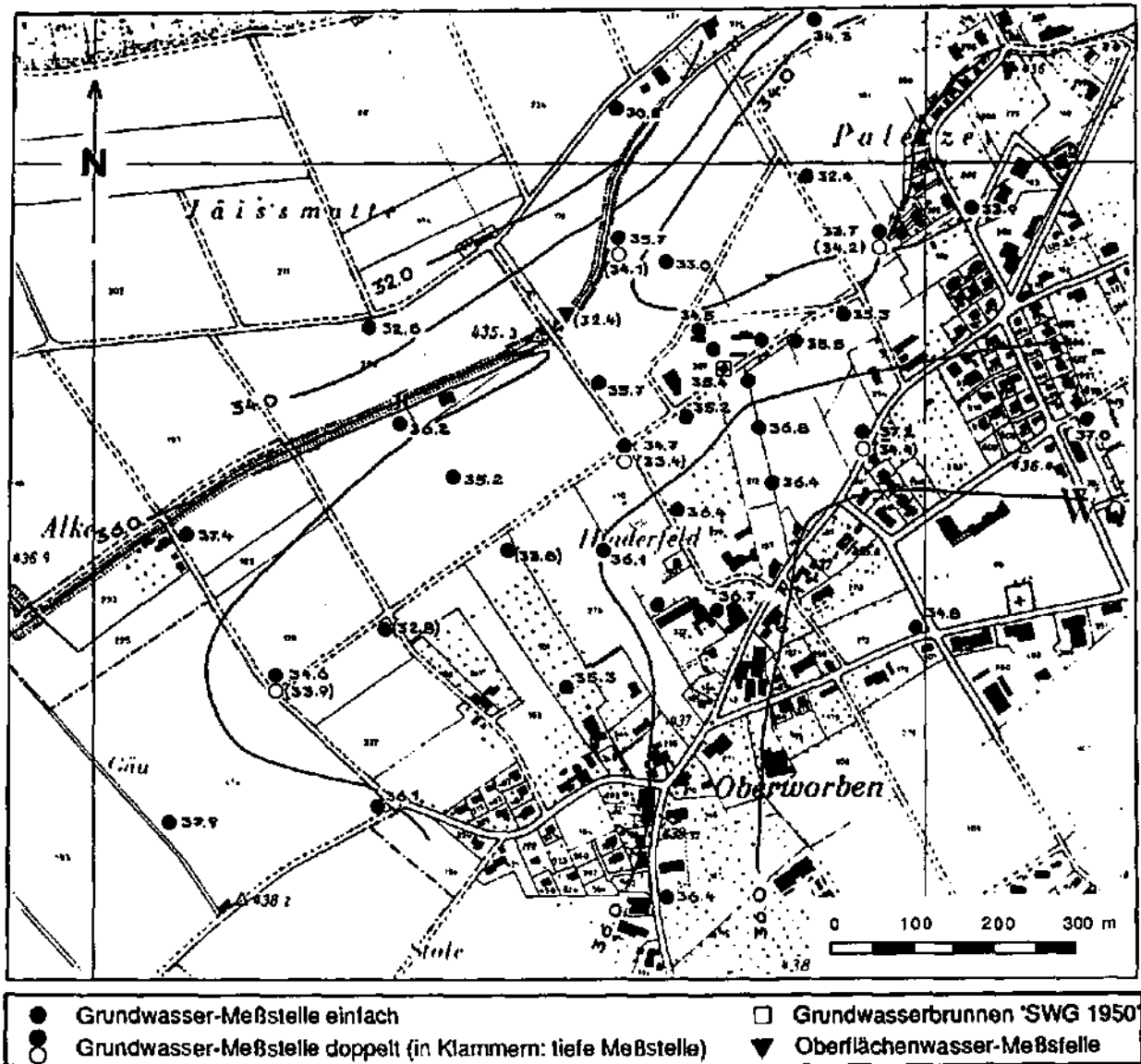


Abb. 1.34: Isolinien gleicher Carbonathärten im Grundwasser des Untersuchungsgebietes Worben ($^{\circ}\text{fH}$) am 21.03.1988.

Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht wurde für den Horizontalfilterbrunnen '1950' nach der Grundwasseranalyse vom 28.04.1987 (siehe Tab. 1.16) berechnet.

Während des Beobachtungszeitraumes änderten sich die relevanten Parameter kaum, sodaß diese Analyse als repräsentativ anzusehen ist. Die theoretische Berechnung täuscht allerdings eine Genauigkeit vor, die den lokal laufend variierenden hydrochemischen Gleichgewichten im GW-Leiter nicht genügend Rechnung trägt. Dies gilt umso mehr, als die Anwesenheit von gelöstem Kohlenstoff die Wasseraggressivität bzw. die Neigung zur Carbonat-Ausfällung maßgeblich beeinflussen kann (freundl. Mitt. Prof. B. Kübler, Neuchâtel).

Die Berechnung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes erfolgte nach TILLMANN & HEUBLEIN mit den folgenden tabellarisch und rechnerisch ermittelten Größen:

Ionenstärke	$13.79 \cdot 10^{-3}$
f_{TILLMANS}	1.664
$\lg f_{\text{LANGELIER}}$	0.172
TILLMANS-Konstante K	$1.292 \cdot 10^{-2}$
pK^* (temp.-abh. Konst.)	8.66 mmol(eq)/l

Die für das Gleichgewicht erforderliche CO_2 -Konzentration (berechnet) ergibt sich danach als:

$$c_{\text{CO}_2\text{Gleichgewicht}} = 2.84 \text{ mmol/l} = 62.84 \text{ mg/l}$$

Der dem Gleichgewicht entsprechende pH-Wert ergibt sich nach der Gleichung von STROHDECKER, LANGELIER und LARSON & BUSWELL

$$\text{pH}_{\text{Gleichgewicht}} = \text{pK}^* - \lg c(\text{eq}) \text{Ca}^{2+} - \lg c(\text{eq}) \text{HCO}_3^- + \lg f_{\text{LANGELIER}}$$

als $\text{pH}_{\text{Gleichgewicht}} = \underline{\underline{7.11}}$

Bei einem tatsächlich gemessenen pH-Wert von 7.0 bedeutet dies nach der theoretischen Berechnung, daß sich das Grundwasser am 28.04.1987 weitgehend im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht befand; es wies allenfalls einen geringen Gehalt an aggressiver Kohlensäure auf, da der LANGELIER-Index mit 1 = -0.1 pH-Einheiten geringfügig negativ war.

1.6.2 STICKSTOFFVERBINDUNGEN (NITRAT, NITRIT, AMMONIUM)

Das, vor allem in oberflächennahen Aquiferen, verbreitete Auftreten erhöhter Nitratkonzentrationen, als Folge der zunehmend intensivierten landwirtschaftlichen Bewirtschaftungspraxis, ist allseits als "Nitratproblematik" bekannt. Infolge gezielter Forschungstätigkeiten sind die Prozesse, die zu Nitratauswaschung ins Grundwasser führen, heute gut bekannt. Strategien zur Verhinderung von Nitratverlusten wurden erstellt und werden z.T. mit Erfolg in Feldstudien und der Wasserbewirtschaftungs-Praxis erprobt. Die überaus umfangreiche Literatur zu diesem Thema soll hier nicht weiter aufgegriffen werden. Zusammenstellungen wichtiger Veröffentlichungen zu diesem Thema geben z.B. DVGW (1984) und LEU & al. (1986).

Nachfolgend werden wichtige Aspekte der Nitratproblematik unter Angabe weiterführender Literaturzitate kurz resümiert:

A STICKSTOFF-BINDUNGSFORMEN IM BODEN (SCHEFFER & WALTHER 1988; STADELMANN 1988; SYRING & SAUERBECK 1985)

Stickstoff in seinen Bindungsformen Nitrat (NO_3^-), Nitrit (NO_2^-) und Ammonium (NH_4^+) ist für das Pflanzenwachstum von herausragender Bedeutung und damit eine der wichtigsten Grundlagen unserer Ernährung. Im Boden ist Stickstoff zu mehr als 90% in weitgehend wasserunlöslichen organischen Stickstoffverbindungen festgelegt. Der mobile, wasserlösliche Anteil (< 10%), besteht nahezu ausschließlich aus hochmobilem Nitrat. Ammonium wird, wie andere Kationen, durch Ionenaustauschprozesse an Tonmineralen der Bodenmatrix, besonders an Illit, zumindest temporär fixiert. Nitrit tritt im allgemeinen nur in Spuren auf.

Anorganischer Stickstoff gelangt direkt pflanzenverfügbar über Düngemittel (vor allem Handelsdünger) und atmosphärische Deposition in den Boden. Der atmosphärische Eintrag aus nasser (Regen, Schnee), trockener (Staub, Aerosole, Gase) und okkult (Nebel) Deposition wird z.B. von STADELMANN (1988) auf jährlich etwa 40 kg N/ha beziffert, während Untersuchungen in Dübendorf (1985/86) Depositionsraten von 27 kg N/ha ergaben (freundl. Mitt. Dr. J. Zobrist, Dübendorf). Weiterhin wird pflanzenverfügbarer Stickstoff (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-) über eine komplexe, mikrobiell

katalysierte Umsetzungsdynamik (Mineralisation), aus organisch gebundenem Stickstoff freigesetzt (vgl. Abb. 1.35). Dieser liegt entweder in Form von schwer abbaubarem Dauerhumus oder von leicht abbaubarem Nährhumus (Hofdünger, Gründünger, Ernterückstände, Klärschlamm, Kompost) vor.

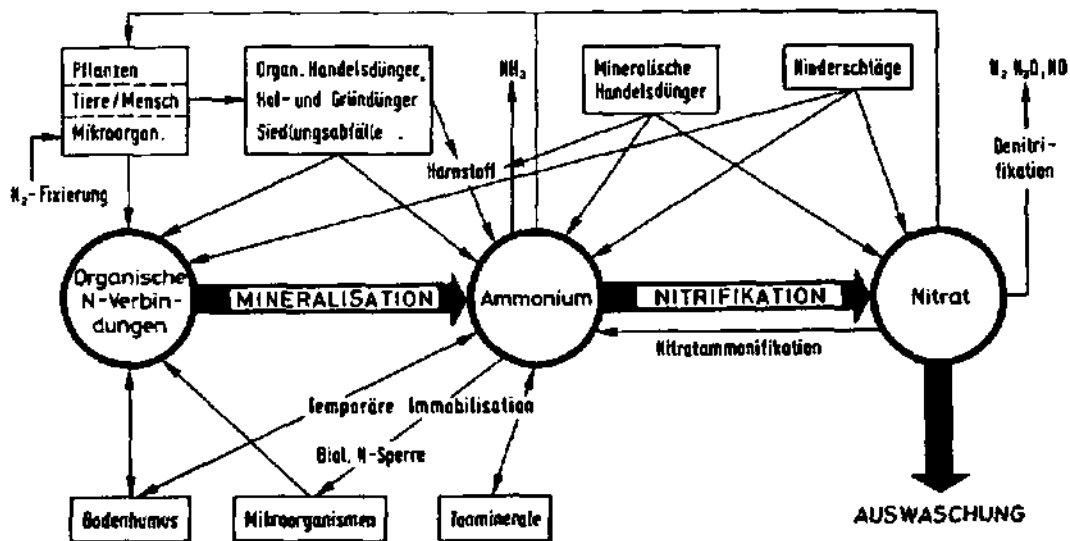


Abb. 1.35: Der Stickstoff-Kreislauf (aus BOSSHARDT & al. 1984).

Mineralisierter Stickstoff im Boden, der nicht von den Pflanzen aufgenommen wird, kann durch Nitratauswaschung ins Grundwasser, aber auch durch Denitrifikation und Immobilisation (Überführung von anorganischem N in organische Bindung), wieder entzogen werden. Die aus dem Boden ausgewaschene N-Menge ist deshalb bei weitem nicht allein von der momentanen N-Düngung abhängig.

Einmal ins Grundwasser gelangtes Nitrat ist dort äußerst beständig und kann nur unter sehr spezifischen Bedingungen abgebaut werden. Diese Bedingungen sind in sauerstoffarmen Wässern (O₂-Gehalt < 5 mg/l) in Gegenwart von organischer Substanz im Nitrat-reduzierenden Milieu erfüllt.

B STICKSTOFF-DÜNGERVERBRAUCH IN DER SCHWEIZ

DÜNGERGRUPPE	GESAMT-N [kg N/ha]	ORG. N [kg N/ha]	NH ₄ -N [kg N/ha]	NO ₃ -N [kg N/ha]
Handelsdünger	70	2	43	25
Hofdünger	155	75	80	0
Klärschlamm	5	3	2	0
Total	230	80	125	25
%	100	35	55	10

Tab. 1.17: N-Düngerverbrauch in der Schweiz im Jahr 1985, aufgeteilt nach einzelnen N-Formen (aus FURRER & STAUFFER 1986).

C NITRATBELASTUNG IN GRUNDWÄSSERN DER SCHWEIZ (BUWAL 1990)

In 25 Jahren hat sich der Nitratgehalt in aus Grund- und Quellwässern gewonnenem Trinkwasser von durchschnittlich 12.6 mg/l (1960) auf 18.8 mg/l (1985) erhöht. Dies entspricht einer Zunahme von rund 50%.

D TOXIKOLOGIE VON STICKSTOFFVERBINDUNGEN (DFG 1984; LEU & al. 1986; STRUBELT 1989)

Bei der hygienisch-toxikologischen Bewertung von Stickstoffverbindungen im Trinkwasser sind drei Wirkungsstufen zu unterscheiden:

- a) Primärwirkung durch orale Aufnahme von Nitrat in unveränderter Form
 - auch in größeren Mengen unbedenklich (ADI-Wert: 3.65 mg/kg)
- b) Sekundärwirkung durch Aufnahme von Nitrit (aus oraler Nitritzufuhr oder aus bakterieller Nitratreduktion im Magen-Darmtrakt)
 - für Erwachsene auch in größeren Mengen unbedenklich (ADI-Wert: 0.13 mg/kg)
 - bei Säuglingen akut toxisch; kann zu Methämoglobinämie (Blausucht) führen
- c) Tertiärwirkung durch Bildung von N-Nitroso-Verbindungen aus Nitrat/Nitrit sowie sekundären und tertiären Aminen/Amiden in Lebensmitteln, Tabakrauch etc. sowie im menschlichen Organismus
 - Nitrosamine und Nitrosamide erwiesen sich an allen bislang untersuchten Tierspezies auf unterschiedlichen Wirkungswegen als Kanzerogene. Beim Menschen werden sie daher in hohem Maße kanzerogener Wirkung verdächtigt.

E TW-GRENZWERTE FÜR STICKSTOFFVERBINDUNGEN (EG 1980, VOGT 1988; Fremd- und Inhaltsstoffverordnung 1986)

Da Trinkwasser bei weitem nicht die einzige Belastungsquelle von Stickstoffverbindungen für den Menschen darstellt - man geht von etwa 20% der Nitrataufnahme über Trinkwasser aus - sind die diversen Richt- und Grenzwerte (Tab. 1.18) auf sehr niedrigem Niveau festgelegt.

RICHTLINIE	NITRAT	NITRIT	AMMONIUM
Toleranzwert Schweiz (gemäß Fremd- und Inhaltsstoffverordnung, FIV)	40 mg/l	0.1 mg/l (Grenzwert)	0.5 mg/l
Qualitätsziel (gemäß Schweizerischem Lebensmittelbuch)	bis 25 mg/l	bis 0.01 mg/l	bis 0.05 mg/l
EG-Richtlinie 1980 (Höchstwert)	50 mg/l	0.1 mg/l	0.5 mg/l
EG-Richtlinie 1980 (Richtwert)	25 mg/l	-	0.05 mg/l
USA (MCLG - Max. Cont. Level Goal)	10 mg/l	1.0 mg/l	

Tab. 1.18: Grenz- bzw. Toleranzwerte und Qualitätsziele von Stickstoffverbindungen im Trinkwasser.

F EINFLUSSGRÖSSEN DER NO_3 -AUSWASCHUNG (OBERMANN 1982; BAUDEPARTEMENT KT. AARGAU 1986)

- Art und Menge der N-Zufuhr aus Düngung und anderen Quellen
- Art und Dauer des Bewuchses
- Bodenbearbeitung und Bodenbelüftung
- Bodenart
- Stickstoff-Formen im Boden
- Jahreszeit und Niederschläge
- NO_3 -Abbau im Sicker- und Grundwasser
- Länge des NO_3 -Transportes im Sickerwasser (Bodenmächtigkeit, GW-Flurabstand)
- Dauer des NO_3 -Transportes im Grundwasser

G HAUPTURSACHEN DER NITRATAUSWASCHUNG (FURRER & STAUFFER 1986; WALTHER & SCHEFFER 1988)

- Hohe Sickerwassermengen (abhängig von Menge und Verteilung der Niederschläge, Verdunstung sowie Art und Dauer des Bewuchses)
- Flachgründige und grobkörnige Böden (Kies > Sand > Lehm > Ton)
- Geringe biologische Aktivität des Bodens, geringer Humusgehalt
- Mengenmäßig unangepaßte und generell überhöhte Düngung
- Düngung zum falschen Zeitpunkt (im Herbst und Winter, auf durchnässte Böden)
- Landwirtschaftliche Kulturen, geordnet nach abnehmender NO_3 -Auswaschungsgefahr: Intensivgemüse > Feldgemüse > Hackfrucht > Getreide > Grünland > Wald
- Bracheperioden des Bodens, besonders Winterbrache
- Grünlandumbruch, Waldrodung, Aufforstung

H MASSNAHMEN ZUR VERMEIDUNG VON NITRAT- VERLUSTEN (OBERMANN 1982; LEU & al. 1986; FURRER & STAUFFER 1986; OECD 1986; BUS 1982; AMMON & BOHREN 1988)

- Reduzierung der mechanischen Bodenbearbeitung
- Anpassung der Düngung an Nährstoffbedarf der Kultur (richtiger Ort, richtiger Zeitpunkt, richtige Menge); mehrfache Düngung in kleinen Gaben
- Berücksichtigung des organisch gebundenen Stickstoffanteils aus Hofdüngern bei der Bemessung der Düngermengen
- Hofdüngeranfall mit Kulturflächen in Einklang bringen und gleichmäßig auf allen Bewirtschaftungsparzellen des Betriebes verteilen
- Schaffung von ausreichenden Güllelagerkapazitäten (mindestens 3-4 Monate, besser mehr)
- Kein Ausbringen von Gülle und Klärschlamm auf durchnässte, schneebedeckte, gefrorene und brachliegende Böden
- Vermeidung von Schwarzbrache und Teilbrache durch lückenlose Begrünung des Bodens, besonders im Winter ('Dauergrün') durch
 - Zwischenfutteranbau
 - Gründüngung
 - Untersaaten, Frässaaten etc. (AMMON & al. 1990)
- Künstliche Beregnung dosieren, besonders auf leichten Böden
- Landwirtschaftliche Beratung (N-Düngerbilanzen)
- Regelmäßige N_{min} -Messungen auf den Landwirtschaftsflächen zur Feststellung des aktuellen N-Bedarfes
- Ausscheidung von Nitratschutzzonen in hydrogeologisch besonders gefährdeten Gebieten (STADELMANN & al. 1985; BAUDEPARTEMENT KT. AARGAU 1986)

I FELDSTUDIEN ZUR NITRATPROBLEMATIK

An zahlreichen Orten der Schweiz wurden Feldlabors zur Überprüfung und praktischen Umsetzung der Forschungsergebnisse eingerichtet:

- Testgebiet Bünztal/AG (KELLER & al. 1982)
- Naturlabor Buechberg/SH (BOSSHARDT 1985)
- Naturlabor Dottikon/AG (BAUDEPARTEMENT KT. AARGAU 1986)
- Nitrat-Naturlabor Müswangen/LU (BUS 1987b)
- Sanierungs- und Forschungsprojekt Bachenbülach/ZH (LEU & al. 1986)
- Nitratprojekt Oberkirch/LU (STADELMANN & al. 1985)
- Nitratprojekt Seeland/BE (TRUEB 1988)

1.6.2.1 Vorkommen von Stickstoffverbindungen im Grundwasser bei Worben

Nitrat-Gehalte im Grundwasser

In Anbetracht des hohen N-Einsatzes (vgl. Kap. 1.5.1.3) und der ungünstigen hydrogeologischen Eintragsbedingungen (geringe Flurabstände, geringe Deckschichtenmächtigkeiten), erstaunt auf den ersten Blick der geringe Gehalt an Stickstoffverbindungen und besonders an Nitrat im Grundwasser von Worben.

Die Verteilung der Nitratkonzentrationen im Grundwasser des Untersuchungsgebietes (siehe Abb. 1.36 und 1.37) weist ganzjährig eine auffällige Dreiteilung auf. Ein Streifen durchschnittlicher bis erhöhter Nitratgehalte (20-50 mg/l) verläuft in GW-Fließrichtung entlang dem Stockbrunnenweg von SW nach NE. Dieser Streifen wird sowohl im Norden ('Zone Binnenkanal') als auch im Süden ('Zone Oberworben') von Bereichen geringer bis fehlender Nitratgehalte begleitet. Es handelt sich dabei nicht um natürlich niedrige, sondern um reduzierte Nitratgehalte (Näheres zu den Reduktionsprozessen im Grundwasser siehe in Kap. 1.6.2.2). Während aller Probenahmen zeichnete sich einerseits eine Reduktionszone mit Konzentrationen ≤ 1 mg/l um die Meßstellen Nr. 105, 113, 118 A und 118 B ('Zone Binnenkanal') und zum anderen eine Reduktionszone mit ≤ 4 mg/l um die Meßstellen Nr. 104 und 121 ('Zone Oberworben') ab.

Im Jahresverlauf traten die höchsten Nitratgehalte erwartungsgemäß im Frühsommer (Abb. 1.36), im Anschluß an die Frühjahrsdüngung auf. Verstärkend wirkte sich die klimatisch bedingte Zunahme mikrobieller Mineralisierungsprozesse aus. Zu Winterende (Abb. 1.37) wurden dagegen die niedrigsten Konzentrationen beobachtet. Allgemein waren die Variationen jedoch eher gering.

Dies galt allerdings nicht für den Bereich um die GW-Meßstellen Nr. 5, 112 und 120 A, wo die Nitratgehalte im Sommer stark anstiegen (vgl. Abb. 1.36: Maximum unterhalb der SWG-Fassung). Der Nitratreintrag stammt allem Anschein nach aus der Düngung der benachbarten Gemüse- und Beerenkulturen (vgl. Abb. 1.27).

Ein ganzjähriges, sehr ausgeprägtes Nitrat-Maximum, mit 40 bis 62 mg/l und Höchstwerten im Monat August, war an GW-Meßstelle Nr. 116 A zu beobachten. Sowohl Einträge von der wenig oberhalb gelegenen Freiland-Baumschulanlage als auch von der Parzelle, auf der die Meßstelle selbst liegt (vgl. Kap. 1.6.2.3), sind denkbar (s.u.). Der Eintrag muß relativ lokal erfolgt sein, da die tiefe Meßstelle Nr. 116 B konstant 20-21 mg/l Nitrat aufwies. Erhöhte Nitratwerte im Grundwasser wurden mit 25 bis 39 mg/l außerdem noch an Meßstelle Nr. 111 festgestellt (vgl. Kap. 1.6.2.3).

An der Basis des GW-Leiters herrschten äußerst konstante Nitratgehalte (20 bis 26 mg/l an vier tiefen Meßstellen). An Nr. 118 B war Nitrat aufgrund vollständiger Reduktion nie nachweisbar ('Zone Binnenkanal').

Im SWG-Brunnen '1950' lagen die Nitratgehalte infolge der Mischung von Grundwässern mit unterschiedlichem Chemismus (s.o.; siehe auch Kap. 1.6.11) stabil bei 21 bis 23 mg/l. Sie waren somit seit 1980 weitgehend unverändert.

Das Binnenkanalwasser führte bei allen Probenahmen geringe Nitratkonzentrationen (10 - 13 mg/l). Eine Beeinflussung der Nitratgehalte im Binnenkanal durch exfiltrierendes Grundwasser scheint gesichert (BIAGGI 1992).

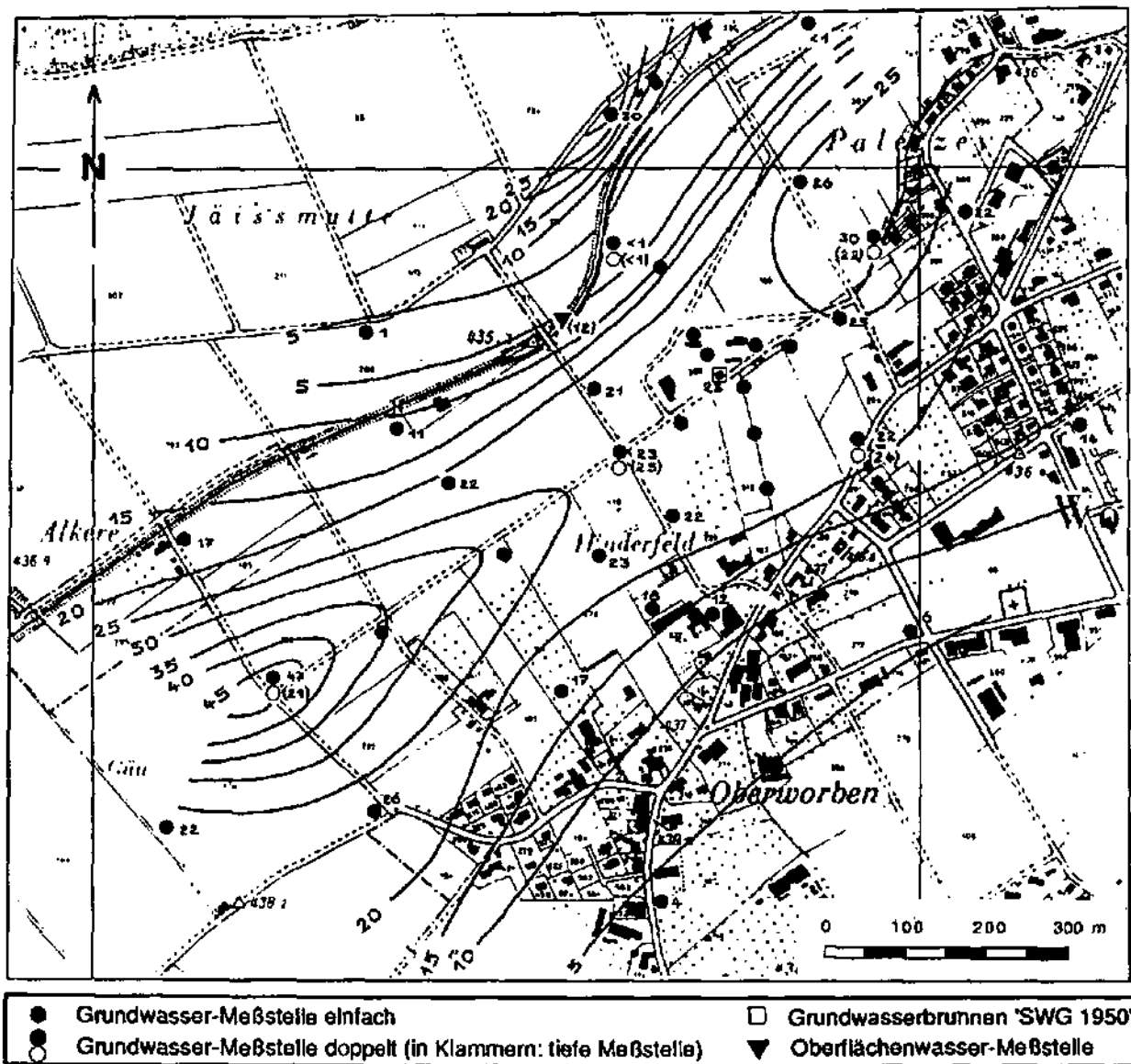


Abb. 1.36: Isolinien gleicher Nitrat-Konzentrationen (mg/l) im Grundwasser des Untersuchungsgebietes Worben am 06.07.1987.

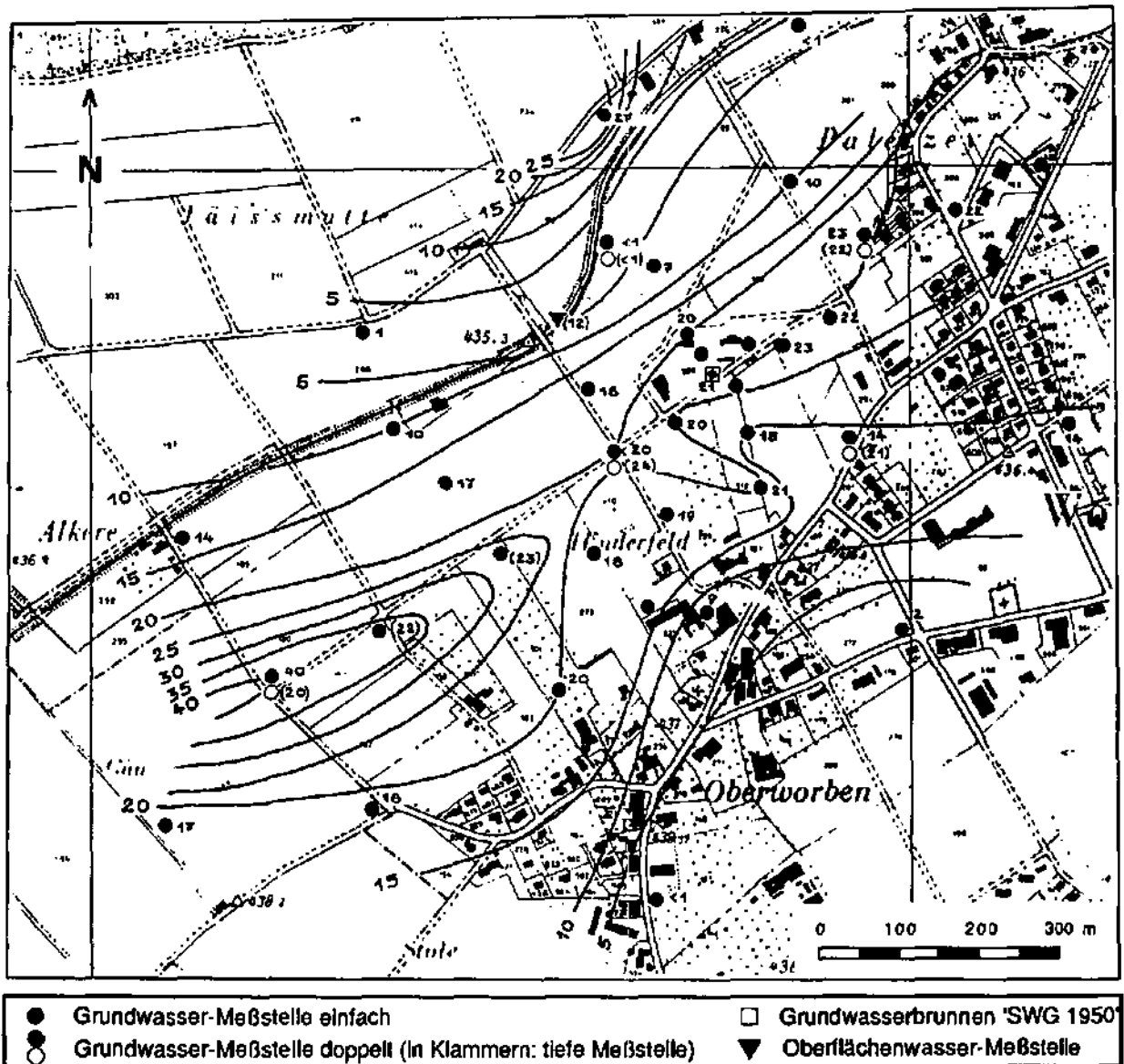
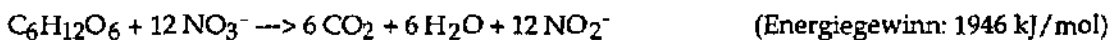


Abb. 1.37: Isolinen gleicher Nitrat-Konzentrationen (mg/l) im Grundwasser des Untersuchungsgebietes Worben am 21.03.1988.

Nitrit-Gehalte im Grundwasser

Nitrit wurde an zahlreichen Meßstellen in geringen Konzentrationen ($< 0.1 \text{ mg/l}$) bestimmt. Besonders trat Nitrit in den Zonen mit Nitrat- und Sauerstoff-reduzierenden GW-Verhältnissen auf (vgl. oben und Kap. 1.6.2.2). Dies ist ein Ergebnis der organotroph-dissimilatorischen Nitratatmung (OBERMANN 1982) nach:

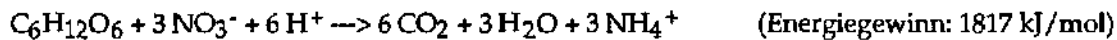


Im Brunnen '1950' lagen die Nitritkonzentrationen stets an oder unter der Nachweisgrenze (0.005 mg/l). Eine Beeinflussung durch die benachbarten Nitrat-Reduktionszonen wurde also nicht beobachtet (vgl. auch Kap. 1.6.11).

Im Binnenkanal war Nitrit immer deutlich nachweisbar.

Ammonium-Gehalte im Grundwasser

Ammoniumbefunde im Grundwasser des Untersuchungsgebietes waren selten. Am häufigsten wurde Ammonium im Monat Juli festgestellt. Auch hier überwogen Befunde innerhalb der Nitrat-Reduktionszonen (Messstellen Nr. 104, 105, 113, 118 und 121) mit einem Maximum von 0.7 mg/l. Die verantwortliche Reaktion im Nitratreduktionsprozess ist die Nitratammonifikation mit dem Reaktionsablauf:



Die Ammoniumgehalte im Horizontalfilterbrunnen überstiegen die Nachweisgrenze nicht.

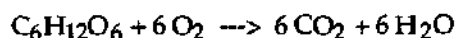
1.6.2.2 Reduktionsprozesse im Grundwasser

Zahlreiche Autoren, u.a. OBERMANN (1982), KÖLLE (1982), WOLFF & al. (1985), LEUCHS (1985) und FUSTEC & al. (1991), haben Reduktionsprozesse in Grundwässern eingehend untersucht. Die dissimilatorische Reduktion (Überführung höherer organischer Verbindungen in einfachere unter Energiegewinn) wird darin, unter mit Worben vergleichbaren hydrochemischen Verhältnissen, aus der Vielzahl der möglichen anorganischen und organischen Reduktionsvorgänge als vorherrschende Reaktion betrachtet.

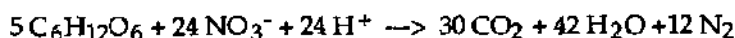
In einer Abfolge von Redoxprozessen (Abb. 1.38) kann organisch gebundener Kohlenstoff im Grundwasser unter Energiegewinn oxidiert werden. Die Anwesenheit organischer Substanz bildet die Lebensgrundlage für Mikroorganismen und ermöglicht dadurch erst mikrobiell katalysierte Abbauprozesse. Anorganische Oxidantien wie Sauerstoff, Nitrat und Sulfat werden dabei mit sinkendem Redoxpotential sukzessive reduziert. Die Energieausbeute der Reaktionen nimmt dabei ab. Als Endprodukte werden Kohlendioxid, Stickstoffgas (mögliche Zwischenprodukte Nitrit und Ammonium, s.u.) und Kohlenwasserstoff gebildet. Die gasförmigen N-Verluste (als N_2O) betragen in Abhängigkeit vom Bodentyp zwischen 70 und 2400 g N/ha*d.

Die Umsetzungen laufen nach folgenden Reaktionen und unter den beschriebenen energetischen Verhältnissen ab (auf 1 ml Glukose bezogen):

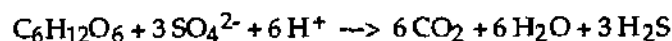
Sauerstoffatmung (Energiegewinn: 2876 kJ/mol)



Denitrifikation (Energiegewinn: 2712 kJ/mol)



Sulfatreduktion (Energiegewinn: 486 kJ/mol)



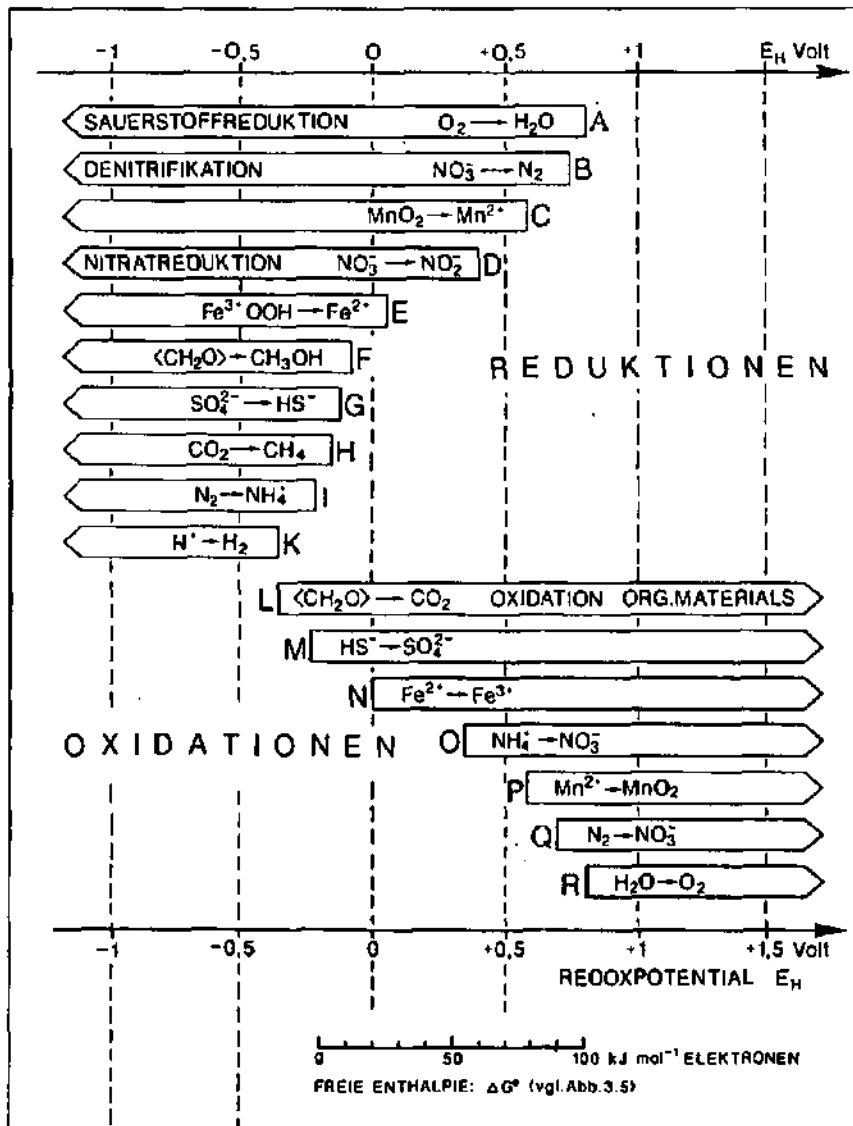


Abb. 1.38: Sequenzen mikrobieller Redoxprozesse (aus KUMMERT & STUMM 1989).

Als weitere Folgen der oben geschilderten Reduktionsprozesse werden beschrieben:

- Abnahme der CO_2 (frei)-Konzentration (Beschleunigung der HCO_3^- -Bildung wegen Wasserstoffionen-Verbrauch bei der Reduktion von Nitrat und Sulfat)

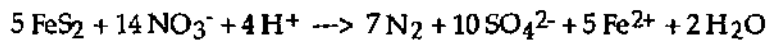
$$CO_2 + H_2O \rightarrow H^+ + HCO_3^-$$
- Anstieg der Carbonathärte durch resultierenden HCO_3^- -Überschuß
- Zunahme des pH-Wertes durch Verbrauch von Wasserstoffionen bei der Reduktion
- Abnahme der Ca-Gehalte durch Fällung von $CaCO_3$

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- \rightarrow CO_2 + H_2O + CaCO_3$$

LEUCHS (1985) beobachtete in Sedimenten von nitrat- und sulfatreduzierten Grundwässern Carbonatneubildungsreaktionen eines Siderit/Calcit/Rhodochrosit-Mischkristalls bei $FeCO_3$ -Übersättigungs-, $CaCO_3$ -Sättigungs- und $MnCO_3$ -Untersättigungsbedingungen.

- Zunahme der Nitrit- und Ammonium-Gehalte (Kap. 1.6.2.1) sowie der Fe^{2+} - und Mn^{2+} -Gehalte

In Grundwasserleitern, die reich an Eisendisulfid (Pyrit, Markasit) sind, wurde eine andere Form der Nitratreduktion, nämlich durch Bakterien der Gattung *Thiobacillus denitrificans* nach folgender Redoxreaktion beobachtet:



Diese Reaktion ist mit einer Oxidation des Schwefels verbunden, was zu massiven Sulfatzunahmen des Grundwassers und zur Gegenwart von gelöstem Eisen führen kann (KÖLLE 1982, 1984; STREBEL & al. 1985).

Reduktionszonen im Grundwasser bei Worben

Nitratreduzierende Verhältnisse im Grundwasser sind in Hinblick auf die Trinkwassernutzung generell negativ zu beurteilen, da mit Nitratreduktion die Anwesenheit toxikologisch und technisch unerwünschter Stoffe wie Nitrit, Ammonium, gelöstem Eisen und Mangan (s.o.) einhergeht. Im vorliegenden Falle wirken sich die Nitratreduktionszonen für die unmittelbar benachbarte SWG-Fassung jedoch eher positiv aus. Sie halten durch die Zufuhr nitratarmer Grundwassers den Nitratgehalt im SWG-Brunnen auf einem niedrigen, weitgehend stabilisierten Niveau. Bislang ist niemals ein Durchbrechen der in der Reduktionszone beobachteten Störstoffe bis in die TW-Fassung registriert worden.

Der organisch gebundene Kohlenstoff im Grundwasserleiter von Worben liegt zum größten Teil im Sediment selbst vor (Holz, Torf und andere partikuläre organische Substanz, vgl. Kap. 1.4.1). Er stammt aber auch aus mit Huminstoffen und anderen gelösten Organika beladenem Sickerwasser der Bodenhorizonte sowie eventuell aus dem Eintrag organisch belasteten Oberflächenwassers (Binnenkanal) und aus defekten Abwasser-Kanalisationen der Siedlungsgebiete. Unsicher ist allerdings, welche Ursachen im einzelnen zur Ausbildung der beiden engumrissenen Nitrat-Reduktionszonen am Binnenkanal und in Oberworben geführt haben. Ob organisches Material in diesen Zonen im Sediment besonders stark angereichert auftritt, ist unbekannt. Folgende Bedingungen dürften an der Entstehung der Reduktionszonen in dem generell bereits sauerstoffdefizitären Grundwasser maßgeblich beteiligt sein:

Reduktionszone Binnenkanal

- Gelegentliche Infiltration von Binnenkanalwasser (C_{org} -Input), vgl. Kap. 1.4.9.3.
- Zeitweise überschwemmtes Gebiet (C_{org} -Input), vgl. Kap. 1.4.1.
- Extrem niedrige GW-Flurabstände in Verbindung mit grundnassen Böden (Behinderung des O_2 -Austausches).
- Exzentrische Lage bezüglich des Hauptstromfadens der GW-Fassung und damit verbunden reduzierte GW-Fließgeschwindigkeiten bei GW-Förderbedingungen.
- Stauereffekt durch abnehmende Aquifermächtigkeit und -breite (vgl. Kap. 1.4.1).
- Mögliche Zufuhr von Grundwasser mit erhöhten C_{org} -Gehalten aus dem Jensberggebiet (C_{org} -Input).

Reduktionszone Oberworben

- Teilweise Versiegelung des Bodens durch Überbauung (Behinderung des O_2 -Austausches).
- Höchste Deckschichtmächtigkeiten des Untersuchungsgebietes (Behinderung des O_2 -Austausches), vgl. Kap. 1.4.1.
- Kanalisationsnetz mit vermutlichen Undichtigkeiten (C_{org} -Input) sowie andere Verschmutzungseinträge; Hinweise hierauf durch erhöhte Ca-, K-, SO_4 -, Cl-Gehalte.
- Exzentrische Lage bezüglich des Hauptstromfadens der GW-Fassung und damit verbunden reduzierte GW-Fließgeschwindigkeiten bei GW-Förderbedingungen.

1.6.2.3 Nitratkonzentrationen im Boden

Nachfolgend sollen eventuelle Zusammenhänge zwischen den landwirtschaftlichen Bewirtschaftungsverhältnissen und den Nitratgehalten des Bodens, bzw. auch des Grundwassers betrachtet werden.

An sechs Teststandorten unterschiedlicher landwirtschaftlicher Nutzung (vgl. Abb. 1.39) wurden im Verlaufe einer vollständigen Vegetationsperiode die Nitratgehalte in Boden und Grundwasser bestimmt (vollständige Ergebnisse in STAUFFER 1989). Die physikalischen und chemischen Bodenparameter an diesen Standorten wurden ermittelt (vgl. Tab. 1.19). Die landwirtschaftlichen Bewirtschaftungsverhältnisse der Testparzellen (mit Ausnahme der Standorte in der dauerbrachen Container-Baumschulanlage) sind in Tabelle 1.20 wiedergegeben.

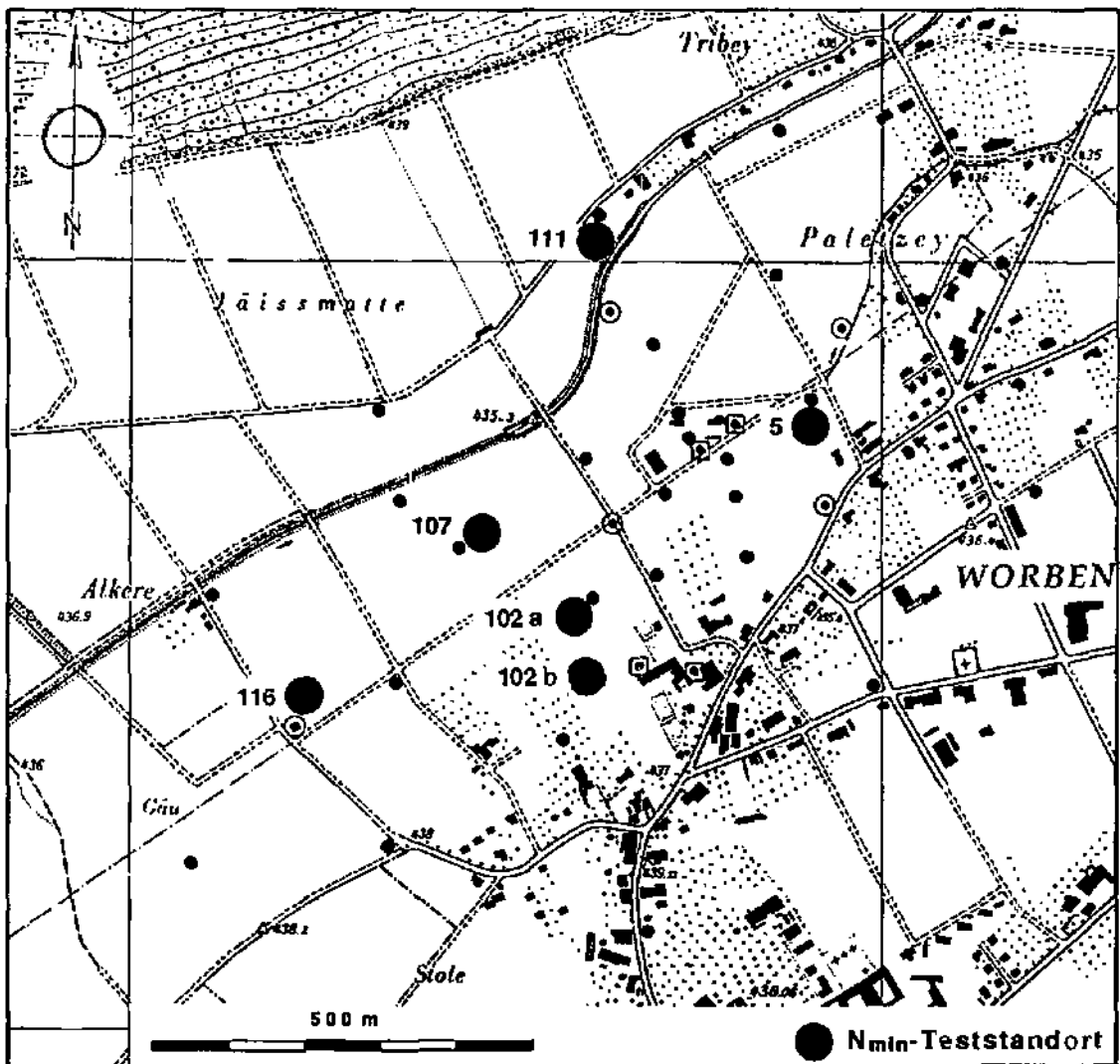


Abb. 1.39: Situation der $N_{\min}$ -Teststandorte im Untersuchungsgebiet Worben.

Piezo Nr.	Parz. Nr.	Tiefe cm	org. C %	Ton %	Schluff %	Sand %	Bodenart	pH	p-Test	K-Test	RG
5	529	0 - 30	1.6	23.5	46.7	29.8	Lehmboden	7.3	14.3	7.0	1.3
		30 - 50	0.9	24.2	53.2	22.6	lehmiger Schluff	7.6	1.8	1.8	
		50 - 80	0.7	24.5	55.2	20.3	"	7.7	1.2	0.8	
102a	BS	0 - 5	1.9	23.6	38.2	38.2	Lehmboden	7.6	27.4	5.2	1.56
		5 - 10	1.2	22.6	38.1	39.3	"	7.7	14.5	4.9	
		10 - 20	1.1	23.8	38.1	38.1	"	7.7	14.9	4.4	
		20 - 40	1.1	23.6	39.1	37.3	"	7.7	14.6	4.1	
		40 - 60	0.7	19.6	38.9	41.5	sandiger Lehm	7.7	2.7	2.4	
		60 - 100	0.4	9.3	28.2	62.5	lehmiger Sand	7.8	1.9	1.4	
102b	BS	0 - 5	1.6	18.4	38.6	43.0	sandiger Lehm	7.7	6.8	3.8	1.56
		5 - 10	1.3	17.7	39.3	43.0	"	7.7	4.2	3.8	
		10 - 20	1.8	18.7	40.1	41.2	"	7.7	4.1	3.6	
		20 - 30	1.4	-	-	-	"	7.7	2.9	3.4	
		30 - 45	1.3	20.8	37.6	41.6	Lehmboden	7.7	2.1	3.7	
		45 - 55	1.6	21.0	39.7	39.3	"	7.8	1.8	3.0	
107	129	55 - 80	0.6	-	-	-	"	7.8	1.8	2.0	1.26
		0 - 30	1.4	23.6	47.6	28.8	Lehmboden	7.5	18.6	4.3	
		30 - 50	0.6	21.1	52.6	28.3	lehmiger Schluff	7.7	3.3	1.5	
111	175	50 - 80	0.5	18.7	56.5	24.8	"	8.0	1.4	0.6	1.13
		0 - 30	1.0	32.7	37.7	29.6	toniger Lehm	7.7	12.8	3.9	
		30 - 50	2.0	28.2	46.5	25.3	Lehmboden	7.8	2.2	1.0	
116	120	50 - 80	1.0	28.9	54.3	16.8	"	7.9	1.3	0.8	1.46
		0 - 30	2.5	28.8	40.2	31.0	Lehmboden	7.6	4.4	3.3	
		30 - 50	0.6	24.0	47.7	28.3	"	7.8	1.7	1.2	
		50 - 80	3.9 ?	19.9	52.2	27.9	"	7.9	1.6	0.7	

RG = Raumgewicht ($\text{g} \times \text{cm}^3^{-1}$),

BS = Baumschule Containeranlage

Tab. 1.19: Chemisch-physikalische Bodenuntersuchungen an den $N_{\min}$ -Standorten im Untersuchungsgebiet Worben (aus STAUFFER 1989).
Probenahme: Juli 1987

Piezo	Parz	Jahr	1986	1987	1988
Nr.	Nr.	Monate	A M J J A S D N D	J F M A M J J A S O N D	J F M A
5	529	Kultur	Bo	EB	WV
		N-Düngung	52N 60N	keine N-Düngung	
		Bodenbearb.	Ha	Pf	

Piezo	Parz	Jahr	1986	1987	1988
Nr.	Nr.	Monate	A M J J A S D N D	J F M A M J J A S O N D	J P M A
107	129	Kultur	WV	60N 50N ZR	WV
		N-Düngung	40N + 40N		
		Bodenbearb.	Gr + Kr lx Pf	Ha Ha Pf + Ha	

Piezo	Parz	Jahr	1986	1987	1988
Nr.	Nr.	Monate	A M J J A S D N D	J F M A M J J A S D N D	J F M A
111	175	Kultur	WV	Ra	WV
		N-Düngung	50N M1 + KS	keine Angaben	
		Bodenbearb.	Ha + Pf	Ha Pf Pf	

Piezo	Parz	Jahr	1986	1987	1988
Nr.	Nr.	Monate	A M J J A S O N D	J F M A M J J A S O N D	J F M A
116	120	Kultur	ZR	WV	Ra
		N-Düngung	70N 40N	30N 50N 10N	Gü 35m
		Bodenbearb.	Pf	Pf	

Saat

Brache

M1 = Mist

KS = Klärschlamm

Gü = Gülle

GD = Gründüngung

Ha = hacken

Pf = pflügen

Gr = Grubber

Kr = Kreiselege

Bo = Bohnen

EB = Erdbeeren

WV = Winterweizen

ZR = Zuckerrüben

Ra = Raps

Tab. 1.20: Kulturmaßnahmen auf den N_{min}-Teststandorten im Untersuchungsgebiet Worben (aus STAUFFER 1989).

Mit Hilfe der 'N_{min}-Methode' (WEHRMANN & SCHARPF 1979), konnten die Gehalte an mineralisiertem Stickstoff (kg N/ha) im Bodenprofil monatlich bestimmt werden. Beprobt wurden jeweils die drei Profiltiefen 0.0-0.3, 0.3-0.6 und 0.6-0.9 m. In dem tiefsten Horizont (0.6 - 0.9 m) wurde zusätzlich die Bodenwassermenge in mm bestimmt, aus der nachfolgend die Nitratkonzentration der Bodenlösung errechnet werden konnte (kg N_{min}/ha•100/mm Wassersäule). Die Bodenwasser-Nitratgehalte (in mg NO₃-Stickstoff) werden zusammen mit den N_{min}-Gehalten der Profile in den Abbildungen 1.40 bis 1.44 dargestellt. Dabei wird von der Tatsache ausgegangen, daß im Horizont 0.6 - 0.9 m angelangtes Nitrat für die Pflanzen zumindest im Anfangsstadium der Pflanzenentwicklung noch nicht erreichbar ist und deshalb leicht ins Grundwasser ausgewaschen werden kann.

Die Auswaschungsgefahr ist stark vom Wassergehalt des Bodens abhängig, da es erst bei Überschreiten der Feldkapazität zu Sickerwasserbildung kommen kann (30 bis 35 Vol%, d.h. ca. 105 mm Wassersäule). Der Wassergehalt wird durch das Rückhaltevermögen und die Kapillarität des Bodens, durch natürliche und künstliche (Bewässerung) Niederschläge, durch pflanzliche Aktivität (Evapotranspiration) und in Worben zum Teil auch durch das Grundwasserniveau reguliert. Eine Vielzahl physikalischer, biologischer, chemischer und meteorologischer Prozesse entscheidet letztendlich, ob es zu Sickerwasserbildung und dadurch eventuell auch zu Nitratauswaschung kommt oder nicht.

Die N_{min}-Untersuchungen im Zeitraum von April 1987 bis März 1988 ergaben durchweg die höchsten Nitrat-Gehalte im Frühjahr. Die hohen Niederschlagsmengen in den Monaten Mai bis Juli und September 1987 (vgl. Abb. 1.14) bewirkten eine Nitratverlagerung in tiefere Bodenschichten. Grundsätzlich bestand damit die Gefahr von Nitratauswaschung ins Grundwasser. Es hing dabei stark von der Intensität des Pflanzenbewuchses ab, ob diese Nitratmengen durch Evapotranspiration und Nährstoffaufnahme im Boden festgehalten und eliminiert wurden. Künstliche Bewässerung, vor allem in der Container-Baumschulanlage, begünstigte die Nitratverlagerung erheblich.

Als große Stickstoffkonsumenten erwiesen sich im Laufe der Untersuchungen die Ackerkulturen Winterweizen, Zuckerrüben und Raps. Durch die frühe Saat im Herbst wiesen Winterweizen und Raps außerdem im Winter eine gute Bodenbedeckung auf und konnten im Frühjahr bereits große Nährstoffmengen aufnehmen. Raps läßt sich allerdings nur in relativ großen Abständen (mehrere Jahre) auf derselben Fläche anbauen.

Anmerkungen:

- An fünf von sechs Teststandorten kam es zu den unterschiedlichsten Zeitpunkten des Jahres zu Überschreitungen der Feldkapazität und damit zu Sickerwasserbildung. Dies relativiert, zumindest für die lokalen Verhältnisse, die häufig angewandte, auf Monatsmittelwerten basierende Grundregel, wonach es in den Sommermonaten (Mai bis August), durch ein Überwiegen der Evapotranspiration, nicht zu Sickerwasserbildung kommen kann.
- Die Dichte der Bodenprobenahmen (monatlich) erscheint zeitlich gesehen für eine Bewertung ausreichend, während die Wasserprobenahmen (fünfmal jährlich) den Jahreszyklus besonders im Frühjahr nur unvollständig repräsentieren dürften.

TESTSTANDORT 5 (Erdbeeren/Winterweizen)

An Standort 5 handelt es sich um einen vorwiegend schluffigen Boden (vgl. Tab. 1.19) mit ganzjährig hoher Wassersättigung. Die hohen Bodenwassergehalte werden dort ausgelöst durch geringe GW-Flurabstände (vgl. Abb. 1.13) bei gleichzeitig hohem Wasserrückhaltevermögen des Bodens. Bei den GW-Probenahmen lagen die Flurabstände zwischen 0.47 und 0.95 m.

Die Nährstoffversorgung im Oberboden (vgl. Tab. 1.19) lag im Normbereich, während der Unterboden eine defizitäre Phosphor- und Kaliversorgung aufwies (Juli 1987).

Im Beobachtungszeitraum wurden zunächst Erdbeeren und ab Oktober 1987 Winterweizen angebaut (vgl. Tab. 1.20). Erdbeerkulturen stellen eine Teilbrache dar.

Trotz sparsamen Düngereinsatzes reichte die natürliche Nitratproduktion (Mineralisation, Stickstoffbindung) aus, um den Stickstoffbedarf der Kultur zu gewährleisten. Die $N_{\min}$ -Gehalte blieben bis Januar 1988 in allen Bodenhorizonten mit $> 50 \text{ kg N/ha}$ auf hohem Niveau (siehe Abb. 1.40). Die Bodenbearbeitung im Oktober 1987 (Zufuhr von organisch gebundenem Stickstoff und verstärkte Mineralisation) führte zu einem deutlichen Anstieg der Nitratgehalte im Unterboden. Im Spätwinter 1987/88 reduzierte sich die Stickstoffmenge im Boden durch N-Aufnahme der Winterweizenkultur sowie evtl. durch Auswaschungsverluste wieder.

Die Nitratgehalte im Bodenwasser wiesen Spitzen im Frühjahr und Herbst 1987 auf (vgl. Abb. 1.40). Eine Beeinflussung des Grundwassers war trotz dieser erhöhten Nitratgehalte in der Bodenlösung nicht zu erkennen. Wahrscheinlich verringerte die geringe Bodendurchlässigkeit die Sickergeschwindigkeiten erheblich. Nitrat-Reduktionsprozesse im Boden infolge des geringen Flurabstandes waren nicht auszuschließen.

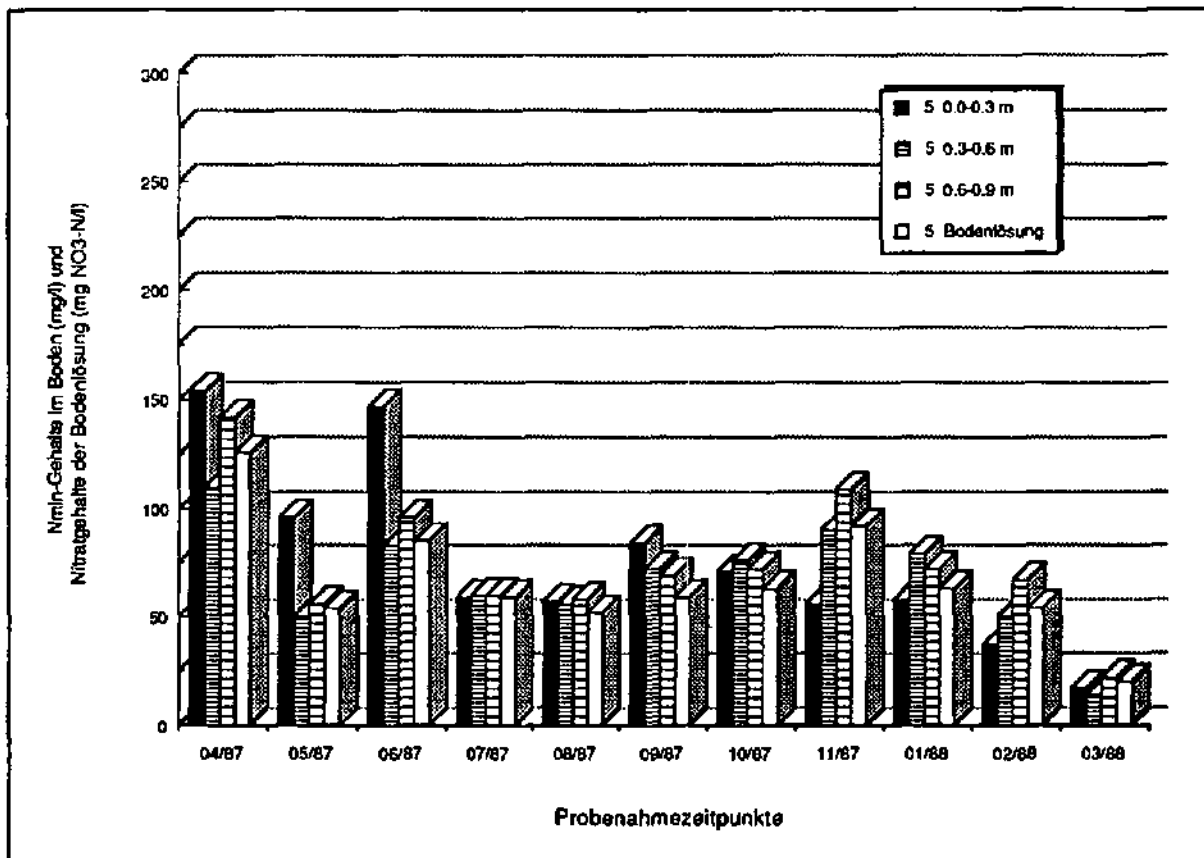


Abb. 1.40: $N_{\min}$ -Gehalte im Bodenprofil und $\text{NO}_3\text{-N}$ -Gehalte im Sickerwasser an Teststandort 5 (nach STAUFFER 1989).

TESTSTANDORT 107 (Zuckerrüben/Winterweizen)

Die Bodenverhältnisse sowie die Kali- und Phosphorversorgung an Teststandort 107 (vgl. Tab. 1.19) entsprachen weitgehend denen an Standort 5 (Juli 1987). Die Bodenwassergehalte lagen dagegen ganzjährig unter der Feldkapazität. Eine bedeutende Nitratauswaschung war daher hier nicht zu erwarten, wenn auch die Meßergebnisse, trotz der hohen Probenahmedichte, nur "Momentaufnahmen" darstellen.

Nach einer Bracheperiode wurden auf dieser Parzelle ab März 1987 Zuckerrüben und ab November 1987 Winterweizen angebaut (vgl. Tab. 1.20).

Eine deutliche Verlagerung des Nitratpeaks aus der Frühlingsdüngung 1987 läßt sich im Bodenprofil beobachten (siehe Abb. 1.41). Ende April lag das Maximum im Pflughorizont, Anfang Mai im Horizont 30-60 cm und im Juli hatte sich der Peak in abgeschwächter Form in den Unterboden verlagert. Im Bodenwasser spiegelte sich dies, nach einem kurzzeitigen Maximum Anfang April, in einem gleichmäßigen Anstieg der Nitratkonzentrationen zwischen Ende April und Juli wieder. Der geringe Bodenwassergehalt verhinderte allerdings eine Auswaschung ins Grundwasser, wo die Nitratkonzentrationen auch weitgehend stabil blieben. Im weiteren bewegten sich die Nitratkonzentrationen in den verschiedenen Horizonten auf sehr niedrigem Niveau. Dies ist durch die gute N-Aufnahme der Zuckerrübenkultur zu erklären.

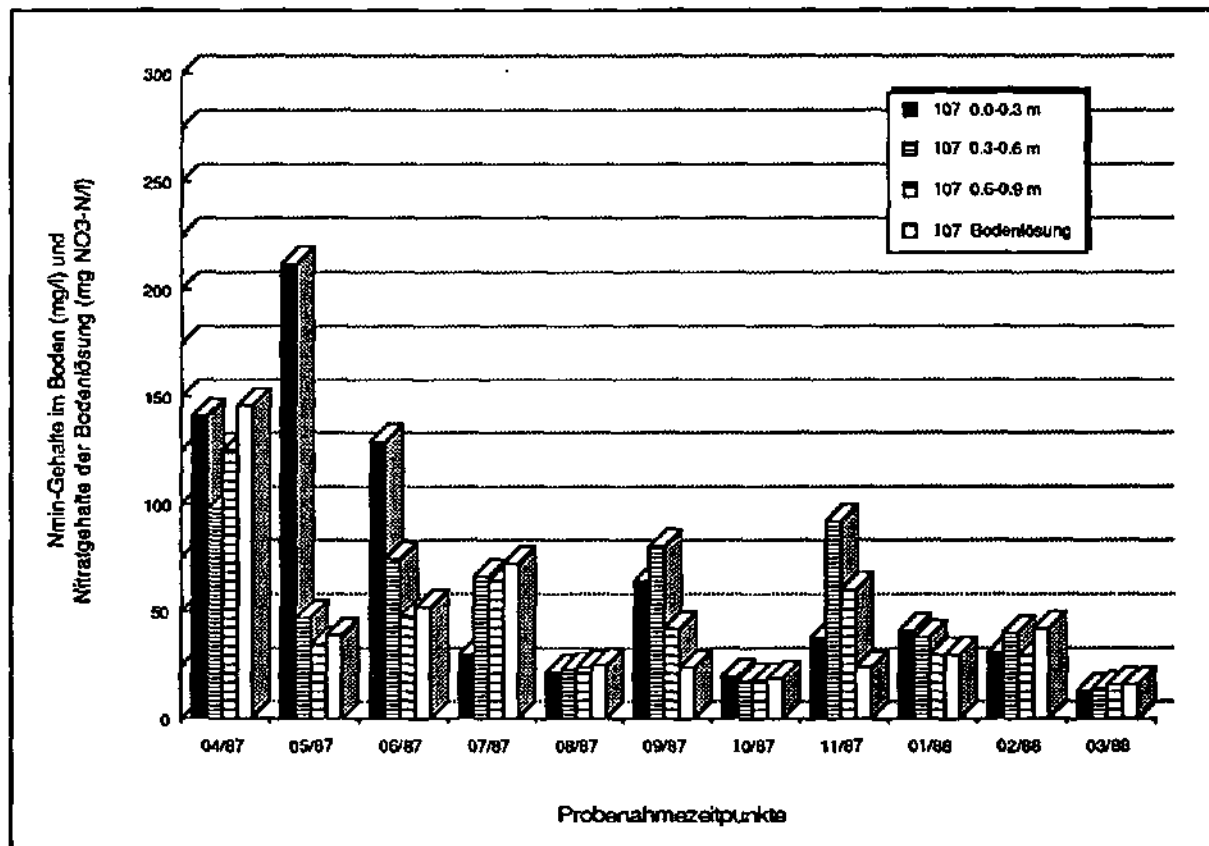


Abb. 1.41: N_{min} -Gehalte im Bodenprofil und NO_3 -N-Gehalte im Sickerwasser an Teststandort 107 (nach STAUFFER 1989).

TESTSTANDORT 111 (Raps/Winterweizen)

Auch an Standort 111 handelte es sich um einen bindigen Boden (vgl. Tab. 1.19) mit guter Kali- und Phosphorversorgung im Oberboden und Defiziten im Unterboden (Juli 1987). Der Gehalt an organischem Kohlenstoff war im unteren Teil des Profils vergleichsweise erhöht. Die Feldkapazität wurde lediglich in den Monaten Dezember bis März überschritten, die Bodenwassergehalte waren aber auch im Sommer relativ hoch.

Auf dieser Parzelle war bis Juli 1987 Raps angebaut und nach einer dreimonatigen Bracheperiode ab November Winterweizen (Tab. 1.20).

Nach einem ausgeprägten Maximum im April 1987 (wahrscheinlich durch Hofdüngergaben), sanken die NO_3 -Gehalte der Bodenlösung infolge der guten Stickstoffaufnahme der Rapskultur und möglicherweise durch Auswaschungsverluste sehr schnell auf niedrige Werte (vgl. Abb. 1.42). Wie bereits oben beschrieben (Kap. 1.6.2.1), wies das Grundwasser an GW-Meßstelle 111 ganzjährig hohe Nitratkonzentrationen, mit einem Maximum im Oktober 1987 (39 mg/l), auf. Aus den $\text{N}_{\min}$ -Gehalten allein, die erst ab November 1987 wieder anstiegen, sind diese hohen Nitratkonzentrationen jedoch nicht zu erklären. Eine Beeinflussung des Grundwassers durch benachbarte Landwirtschafts-Parzellen erscheint daher wahrscheinlich.

Die Nitratkonzentrationen in der Bodenlösung zeigten eine deutliche Zunahme zwischen November und März (Maximum von über 50 mg $\text{NO}_3\text{-N/l}$), einer Zeitspanne in der keine GW-Analysen durchgeführt wurden. Ein Einsatz von Hofdünger (keine Angaben durch den Landwirt), nach der Wintergetreideaussaat im Monat Oktober oder November, muß als Ursache vermutet werden.

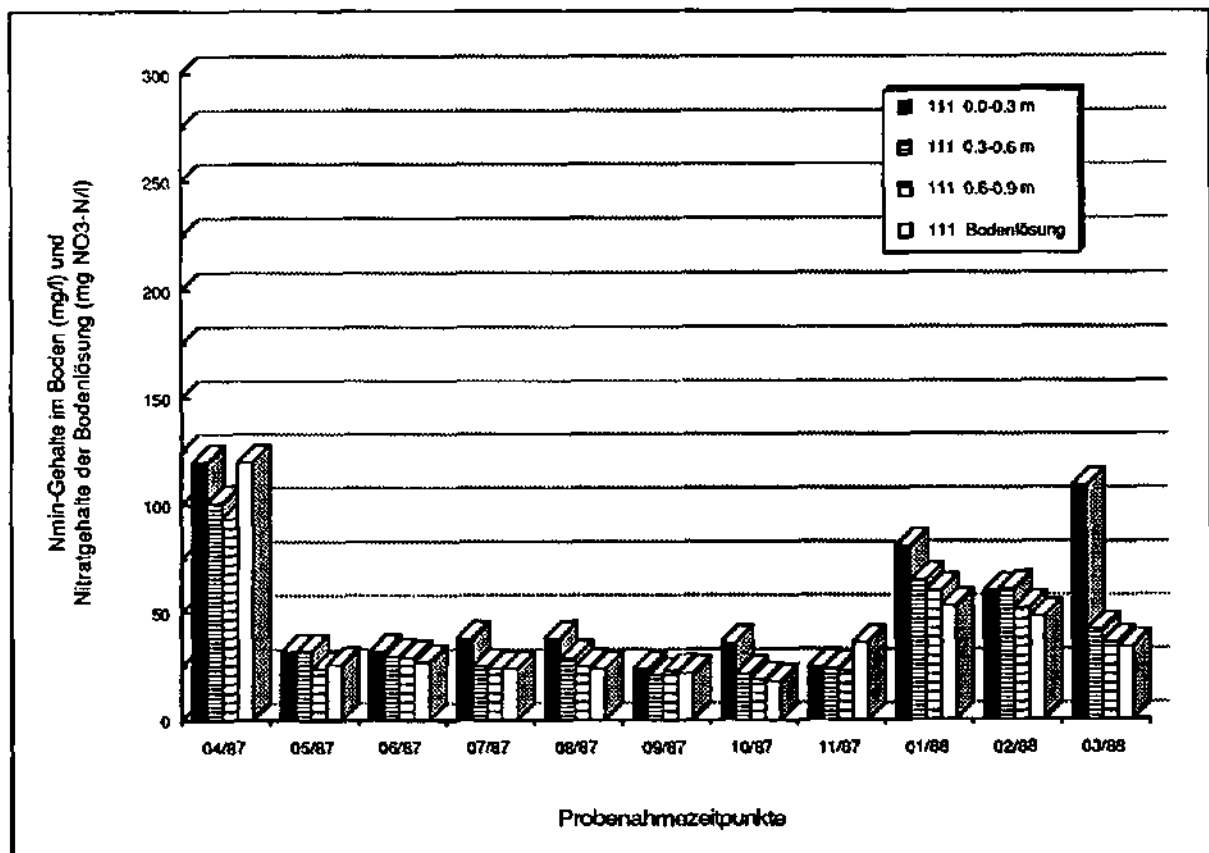


Abb. 1.42: $\text{N}_{\min}$ -Gehalte im Bodenprofil und $\text{NO}_3\text{-N}$ -Gehalte im Sickerwasser an Teststandort 111 (nach STAUFFER 1989).

TESTSTANDORT 116 (Winterweizen/Raps)

Der Boden an Standort 116 wies ein außergewöhnlich hohes Raumgewicht auf (vgl. Tab. 1.19). Verschiedene Anzeichen (Ziegelbruchstücke, dichter weißer Ton etc.) deuteten darauf hin, daß es sich, zumindest teilweise, um aufgeschüttetes Erdreich handeln mußte.

Während des Sommerhalbjahres, von April bis November, war die Feldkapazität des Bodens meist überschritten.

Angebaut wurde auf dieser Parzelle im Beobachtungszeitraum Winterweizen und ab September 1987 Raps. Stickstoffdüngungen erfolgten zwischen März und Mai 1987 sowie Gülle-Düngung im Oktober 1987 (Tab. 1.20).

Im Bodenprofil und der Bodenlösung spiegelte sich im Monat April die Frühjahrsdüngung deutlich mit einem Nitratmaximum wieder (vgl. Abb. 1.43). Nachfolgend verringerten sich die NO_3 -Gehalte mit Winterweizen als gutem N-Konsumenten stetig. Das gleiche gilt für die Auswirkung der Herbstdüngung auf die Bodenlösung, mit sprunghaft angestiegenen Nitratkonzentrationen im Oktober und einem sukzessiven Rückgang bis Monat März durch die Rapskultur. Im oberen Bodenprofil war der NO_3 -Input aus Bodenbearbeitung (Ernte, Pflügen) und Gölledüngung bereits Ende August mit einem Maximum meßbar, ehe dieses sich zunehmend in die Tiefe verlagerte.

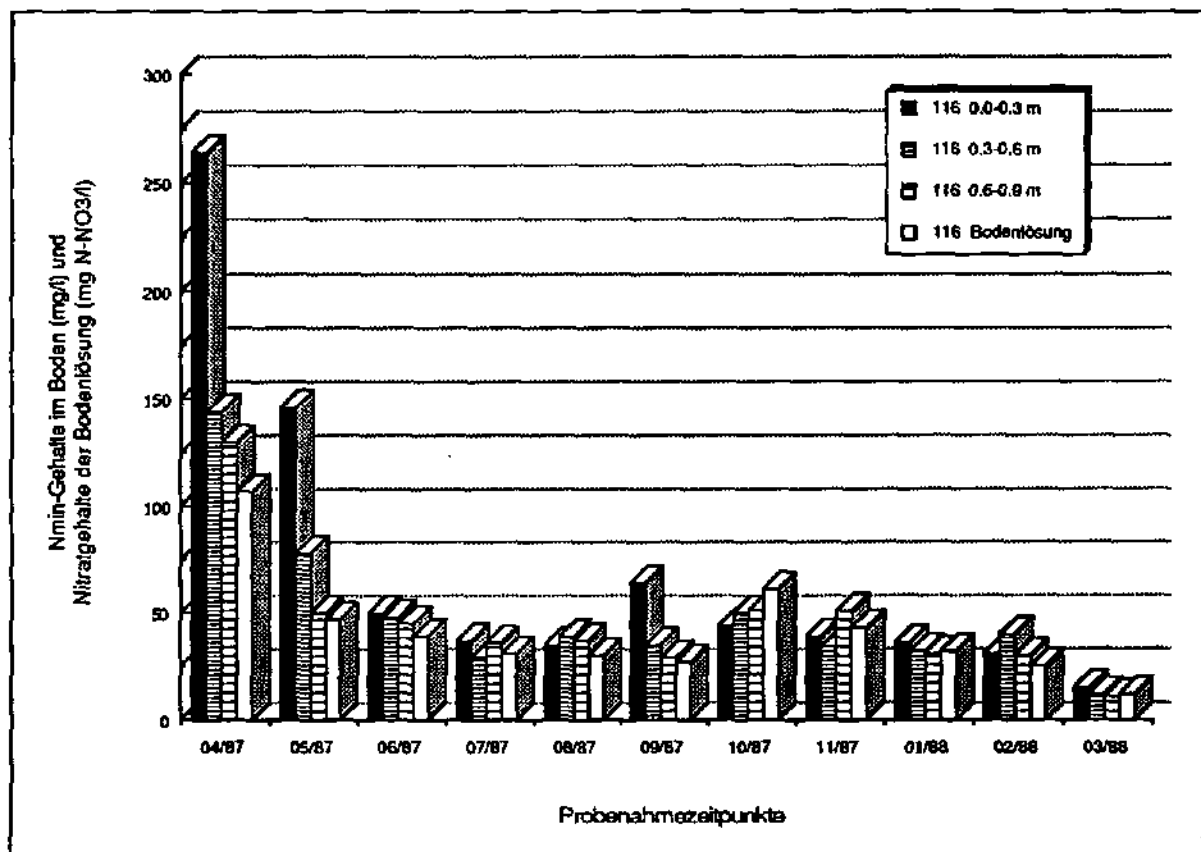


Abb. 1.43: N_{min} -Gehalte im Bodenprofil und NO_3 -N-Gehalte im Sickerwasser an Teststandort 116 (nach STAUFFER 1989).

Ob diese Entwicklung alleine die dauernd sehr hohen Nitratgehalte (40-62 mg/l) in GW-Meßstelle Nr. 116 A, mit Höchstkonzentration im August, erklären kann, erscheint fraglich. Die Ursache für die

hohen GW-Nitratwerte ist sehr wahrscheinlich auch in der Freiland-Baumschulanlage, wenige Meter stromaufwärts von Punkt 116, zu suchen. In diesem Bereich wurden auf mehreren Streifen, alle drei Jahre alternierend, Ackerland- und Freiland-Baumschulkulturen angelegt. Bei Neueinrichtung einer Freiland-Baumschulparzelle, wie in Frühjahr 1987 an dieser Stelle, wird nach einer Winter-Bracheperiode eine Grunddüngung mit 300 kg/ha NPK-Volldünger (9/10/15) ausgebracht. Nachfolgend bleiben die Freilandanlagen dauernd in einem teilbrachen Zustand, was die Nitratauswaschung begünstigt, zumal die Neupflanzung zunächst wenig Nährstoffe aufnehmen kann. In den Folgejahren (2. und 3. Jahr) erfolgt jeweils eine Gabe von 500 kg/ha NPK-Dünger.

TESTSTANDORTE 102 (Container-Baumschulanlage)

Innerhalb der Container-Anlage wurden im April 1987 zwei Standorte mit unterschiedlichem Topfpflanzenbestand für N_{min} -Untersuchungen ausgewählt. In der Natur dieser Art Anlagen liegt aber eine große Flexibilität in der Aufstellung, sodaß lediglich Standort 102a (Sträucher) dauernd beibehalten werden konnte, während 102b (Koniferen) im Oktober abgeräumt wurde, und deshalb der Probenahmepunkt leicht verlagert werden mußte. Er war damit nicht mehr vergleichbar.

Die Bodenanalysen (vgl. Tab. 1.19) innerhalb der Containeranlage ergaben sehr hohe Raumgewichte, da es sich in diesem Gebiet um einen geplanten, stark kompaktierten Untergrund - oftmals künstliche Aufschüttungen - handelt. Die Bodenprofile waren dadurch sehr heterogen ausgebildet. Die Körnungsanalysen zeigten vergleichsweise hohe Sandgehalte.

Die Nitratgehalte im Boden und in der Bodenlösung (Abb. 1.44), unter den schnell wachsenden Sträuchern an Standort 102a, wiesen nach einem Maximum im gesamten Bodenprofil im April - wahrscheinlich infolge der Aufstellung frisch gedüngter Pflanztopfe - eine interessante Verlagerungsdynamik auf (nach Angaben der Baumschule erfolgte keine Nachdüngung):

Mit Beginn des Frühsommers stieg der Nitratgehalt im Oberboden bis zu einem Maximum im Juli deutlich an. Dies war auf eine verstärkte Mineralisation des Langzeitdüngers durch die erhöhten Temperaturen und auf eine intensive Auswaschung überschüssigen Nitrats infolge der einsetzenden künstlichen Bewässerung zurückzuführen. Die Verlagerung des Nitrats, das in dem vollständig brachliegenden Boden nicht mehr durch Pflanzen entzogen werden konnte, setzte sich in den mittleren und tiefen Bodenhorizont und damit in das tiefere Bodenwasser fort. Dort stiegen die Nitratgehalte bis in den Winter auf über 130 kg N/ha bzw. 100 mg NO_3-N/l an. Dies waren die bei weitem höchsten Nitratkonzentrationen an einem der sechs Teststandorte, in diesem für die Nitratauswaschung besonders gefährdeten Zeitraum.

Das Bodenprofil 102b und die Bodenlösung unter den langsam wachsenden, geringer gedüngten Koniferen wiesen deutlich niedrigere Nitratgehalte auf (Abb. 1.44). Im Winter 1987/88 war, wie an Standort 102a, eine Verlagerung in den Unterboden zu beobachten.

Die Nitratgehalte im Grundwasser an Meßstelle Nr. 102 wurden mit 18-24 mg/l anscheinend kaum durch Auswaschungsverluste beeinflusst. Auch die stromab der Container-Anlage installierten Meßstellen Nr. 117 A und 110 gaben mit 19 bis 27 mg/l während der gesamten Beobachtungsperiode keine Hinweise auf bedeutende Nitratauswaschungen. Hauptgrund für die geringe GW-Beeinflussung dürften die ganzjährig staunassen, geringdurchlässigen Böden des Baumschulgeländes darstellen, in denen mit bedeutenden Nitrat-Reduktionsvorgängen gerechnet werden muß (vgl. Kap. 1.5.1.4). Außerdem dürften auch die unzureichende GW-Beprobungsdichte (zur Zeit der Maxima in der Bodenlösung wurde das Grundwasser nicht beprobt) und die Aufstellung wenig nährstoffintensiver Pflanzen in direkter Umgebung von GW-Meßstelle 102, zu diesen Ergebnissen beigetragen haben.

Die Betrachtung aller GW-Nitratmeßergebnisse aus dem Bereich der Container-Baumschulanlage, wies im Beobachtungszeitraum lediglich auf eine geringe Erhöhung der Nitrat-Belastung durch diese Anlage hin.

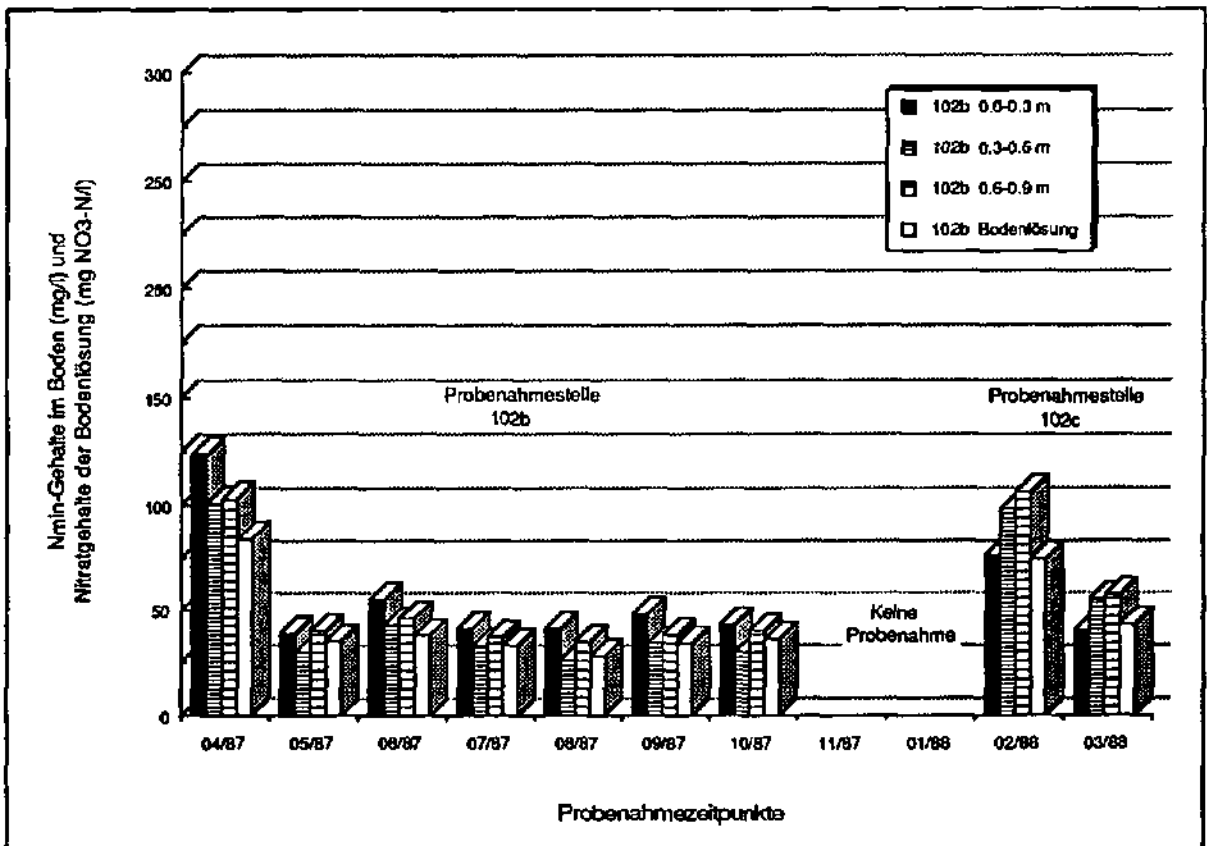
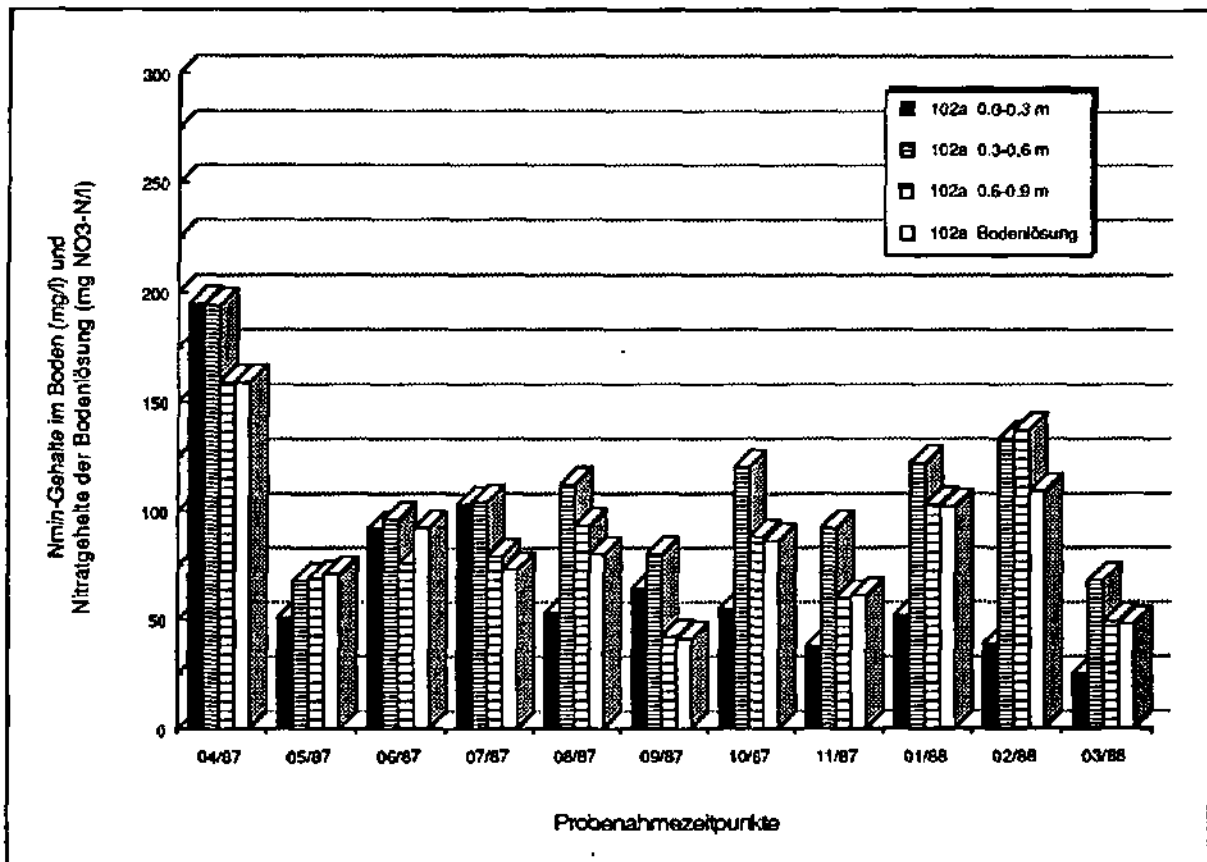


Abb. 1.44: N_{min} -Gehalte im Bodenprofil und NO_3 -N-Gehalte im Sickerwasser an den Teststand-orten 102a, 102b und 102c (nach STAUFFER 1989).

1.6.3 SULFAT

Während natürliche Sulfatgehalte in Grundwässern in erster Linie aus der Lösung anhydrit- (CaSO_4) bzw. gipshaltiger ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) Gesteine stammen, geht heute ein Großteil der Sulfatgehalte auf anthropogene Einträge zurück. Schwefelmissionen aus der Atmosphäre (als SO_2 bzw. H_2SO_4), der landwirtschaftlichen Düngung sowie aus diversen industriellen und urbanen Quellen können einen erheblichen Anstieg der Sulfatgehalte im Grundwasser verursachen. Gips- und zementhaltige Bauschuttdeponien sind häufig die Quelle massiver Sulfatbelastungen, sodaß Sulfat auch als 'Bauschuttindikator' benutzt wird (ARNETH & al. 1986).

Der durchschnittliche landwirtschaftliche Jahreseintrag betrug im Untersuchungsgebiet ca. 23 kg S pro Hektar Landwirtschaftsfläche (vgl. Tab. 1.21), wovon ein Teil in Form von schwerlöslichen S-Verbindungen vorlag. In einer ähnlichen Größenordnung dürfte sich nach Depositionsmessungen in Dübendorf der atmosphärische Input bewegen.

S-Immissionsform	S-Gesamtmenge [kg]	S-Menge pro ha [kg/ha*a]	S-Menge pro m ² [g/m ² *a]
Landwirtschaftlicher S-Input *	5040	22.9	2.3
Atmosphärischer S-Input **	4209	19.1	1.9

* Berechnet nach Norm (Wirtschaftsdünger) und Angaben der Düngemittelindustrie (Handelsdünger) aus 1987 im Untersuchungsgebiet eingesetzten Düngermengen (vgl. Tab. 1.15).

** Depositionsmessungen (naß und trocken) in Dübendorf 1985/86 (freundl. Mitt. Dr. J. Zobrist).

Tab. 1.21: Jährlicher Sulfat-Input (als S) auf der Landwirtschaftsfläche des Untersuchungsgebietes (220.5 ha) - Vergleich Landwirtschaft/ Atmosphäre.

Sulfat gehört, ähnlich wie Nitrat, zu den je nach Milieubedingungen im Grundwasser abbaubaren Stoffen. Unter anaeroben Bedingungen und bei Anwesenheit organischer Substanz kann die dissimilatorische Sulfatreduktion, katalysiert durch die Bakterienspezies *Desulfovibrio desulfuricans*, ablaufen (KÖLLE 1982; STREBEL & al. 1985; LEUCHS 1985). Die Reaktion setzt bei niedrigerem Redoxpotential als die Reduktion von Sauerstoff und Nitrat (siehe Abb. 1.38) ein und erbringt einen niedrigeren Energiegewinn (vgl. Kap. 1.6.2.2). Nebenprodukt der Desulfurikation sind Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid.

Sulfat kann, bei Vorliegen von sulfidischen Eisenverbindungen (Pyrit) im Sediment, im Verlaufe der mikrobiellen Denitrifikation (*Thiobacillus denitrificans*) allerdings auch neu gebildet werden (vgl. Kap. 1.6.2.2).

Im Grundwasser von Worben ist Sulfat der einzige anorganische Stoff, der im langjährigen Vergleich bedeutende und sprunghafte Konzentrationsänderungen aufweist (vgl. Abb. 1.45).

Zu möglichen Ursachen der starken Sulfatvariationen nahm bereits ein Bericht aus dem Jahre 1981 (CHYN 1981) ausführlich Stellung. Die Autoren diskutieren darin folgende Hypothesen zur Erklärung des massiven Sulfatanstieges in den Jahren 1973 bis 1977:

- Sulfateintrag aus den Molassegesteinen der Trogunterlage und des Jensberges
- Anthropogener Eintrag (Landwirtschaft, Industrie)
- Atmosphärischer Eintrag
- Sulfatbildung durch aerobe Sulfatbakterien in der mit Sauerstoff angereicherten nicht wassererfüllten Zone des Absenkungstrichter

Eine Zunahme des Sulfatgehaltes aufgrund anthropogener Belastungen war damals als Ursache eindeutig favorisiert worden.

Das Sulfat-Maximum in den Jahren 1975 bis 1978 (GW-Brunnen '1950': 100 mg/l) wurde, wie in anderen Gegenden des Seelandes, mit einer von der Zuckerfabrik Aarberg ausgehenden, weitreichenden Belastungsfahne in Verbindung gebracht. Die Sulfat-Belastung ging jedenfalls in Anschluß an die Sanierung der Absetzteiche des Betriebes deutlich zurück.

In dem Bericht des 'Centre d'Hydrogéologie de l'Université de Neuchâtel' konnte damals noch nicht erwähnt werden, daß die Sulfatgehalte zu Ende des Jahres 1980 abermals deutlich anstiegen (Höchstwert im GW-Brunnen '1950': 68 mg/l) und seit 1981 ein, nun sehr langsamer Konzentrationsrückgang eingesetzt hat.

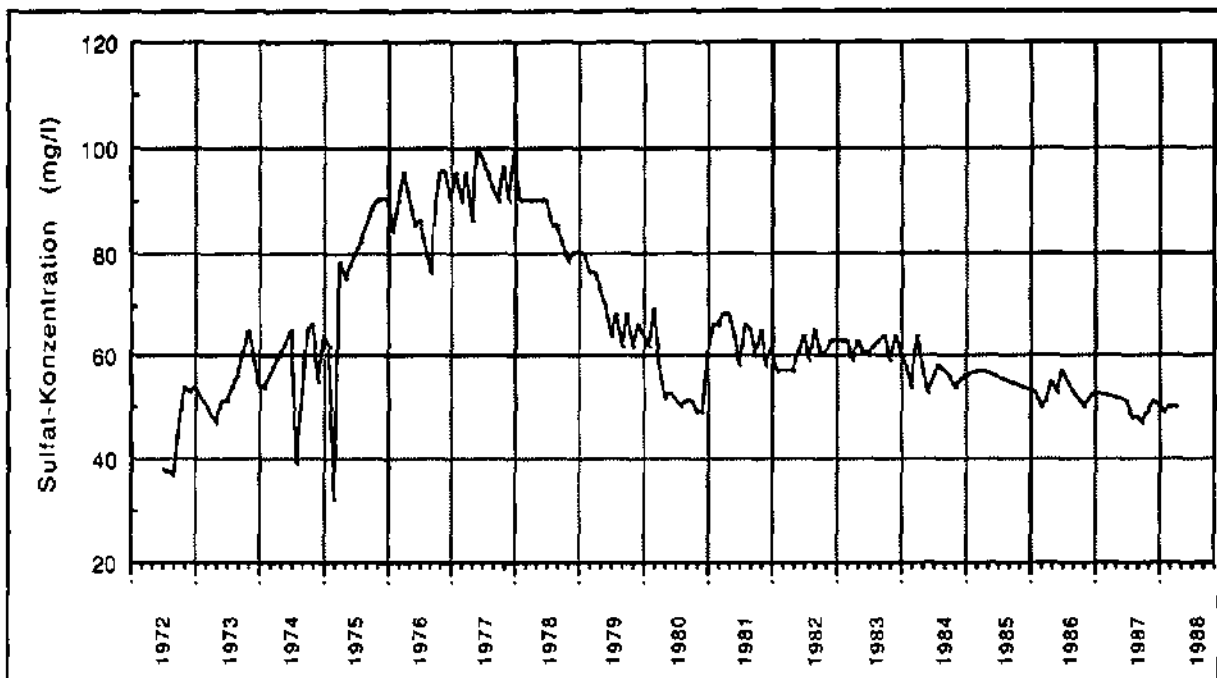


Abb. 1.45: Sulfat-Konzentrationsentwicklung im SWG-Brunnen 1950 zwischen den Jahren 1972 und 1989.

In dem kurzen Beobachtungszeitraum zwischen April 1987 und März 1988 konnten naturgemäß keine signifikanten Veränderungen des Sulfatgehaltes festgestellt werden. Vielmehr waren die Sulfatgehalte an den einzelnen Probenahmestellen im Jahresverlauf weitgehend stabil. Ausnahmen bildeten die Meßstellen Nr. 112, 113 sowie 122.

Die Isoliniendarstellung der Sulfatgehalte von März 1988 (Abb. 1.46) zeigt hingegen bedeutende räumliche Konzentrationsunterschiede. Ein ganzjährig ausgeprägtes Maximum ist, vergleichbar der Calciumverteilung, südwestlich des Alkerenweges zu erkennen (GW-Meßstellen Nr. 101, 116 A, und 122). Das Zentrum liegt mit Werten von über 90 mg/l an Meßstelle Nr. 116 A. Die tiefe Meßstelle (Nr. 116 B) ist nur in abgeschwächter Form betroffen. Das Auftreten hoher Sulfatkonzentrationen, die in diesem Bereich mit erhöhten Calciumwerten einhergehen, legt die Vermutung nahe, daß die im Oberstrom gelegenen Geländeaufschüttungen erhebliche Mengen an gips- und zementhaltigem Bauschutt enthalten (vgl. Kap. 1.6.5). Erhöhte Sulfatwerte nach der in Kap. 1.6.2.2 angeführten Redoxgleichung (Nitratreduktion in Anwesenheit von FeS_2) wären nicht mit Ca-Zunahmen

korrelierbar. Die Fahne erhöhter Sulfatgehalte erstreckt sich weit in Richtung auf die SWG-Fassung und erreicht diese allem Anschein nach. Es ist zu vermuten, daß der oben erwähnte Anstieg der Sulfatgehalte im Jahre 1980 auf das Anlegen dieser "Kleindeponien" zurückgeht. Sukzessive Auslaugung dürfte seitdem zu einem langsamen Eintragsrückgang beigetragen haben.

Weiterhin sind in der Isoliniendarstellung erhöhte Sulfatgehalte - deckungsgleich mit erhöhten Calciumgehalten - im Ortsbereich von Oberworben zu erkennen (Meßstellen Nr. 104, 121, 125). Hier dürften die Belastungsquellen vielschichtiger sein (Kanalisationen, Einträge aus Baumaterialien und aus Wegeunterbau).

Ein weiteres Sulfat-Maximum liegt nordöstlich der SWG-Fassung, um die Meßstellen Nr. 5, 120 A und 112. Die starken jahreszeitlichen Schwankungen an dieser Stelle weisen auf eine Beeinflussung durch den nährstoffintensiven Gemüseanbau wenig oberhalb hin (vgl. Abb. 1.27). Die Nitrat- und Calciumgehalte waren gleichzeitig ebenfalls erhöht. Ein zusätzlicher Sulfat-Eintrag aus Wegebaumaterial ist nicht auszuschließen.

Aufgrund von Desulfurikation erniedrigte Sulfatkonzentrationen traten in der 'Nitrat-Reduktionszone Binnenkanal' (vgl. Kap. 1.6.2.2) an den Meßstellen Nr. 118 A und 118 B sowie 113 auf. An Meßstelle Nr. 113 wurde bei mehreren Probenahmen nach Öffnen des Meßstellenrohres ein H_2S -Geruch festgestellt. Eine von LEUCHS (1985) beschriebene, tiefenabhängige Zonierung in eine oberflächennahe Sauerstoff/Nitrat-Reduktionszone und eine darunterliegender Sulfatreduktionszone war, in Anbetracht der identischen Sulfatkonzentrationen an Top (118 A) und Basis (118 B) des Grundwasserleiters, hier nicht ausgebildet.

An den Meßstellen Nr. 3, 105 und 111 ist ebenfalls eine Teilreduktion der Sulfatgehalte anzunehmen. Herabgesetzte pH-Werte (vgl. auch Kap. 1.6.8) und verringerte Calciumwerte in dieser Zone könnten den in Kap. 1.6.2.2 skizzierten Reaktionsablauf bestätigen.

Die in der Nitratverteilung auftretende zweite Reduktionszone im Gebiet von Oberworben ist für die Sulfate nicht erkennbar. Das dort herrschende Redoxpotential reichte für eine Reduktion der Sulfate offensichtlich nicht aus.

An der Basis des Grundwasserleiters waren die Sulfatkonzentrationen teilweise niedrig (Meßstellen Nr. 117 B, 119 B, 120 B), teilweise reduziert (118 B), oder durch massive Sulfateinträge bis in die Tiefe erhöht (116 B).

Der Binnenkanal führte dauernd relativ hohe Sulfatfrachten (39 - 58 mg/l).

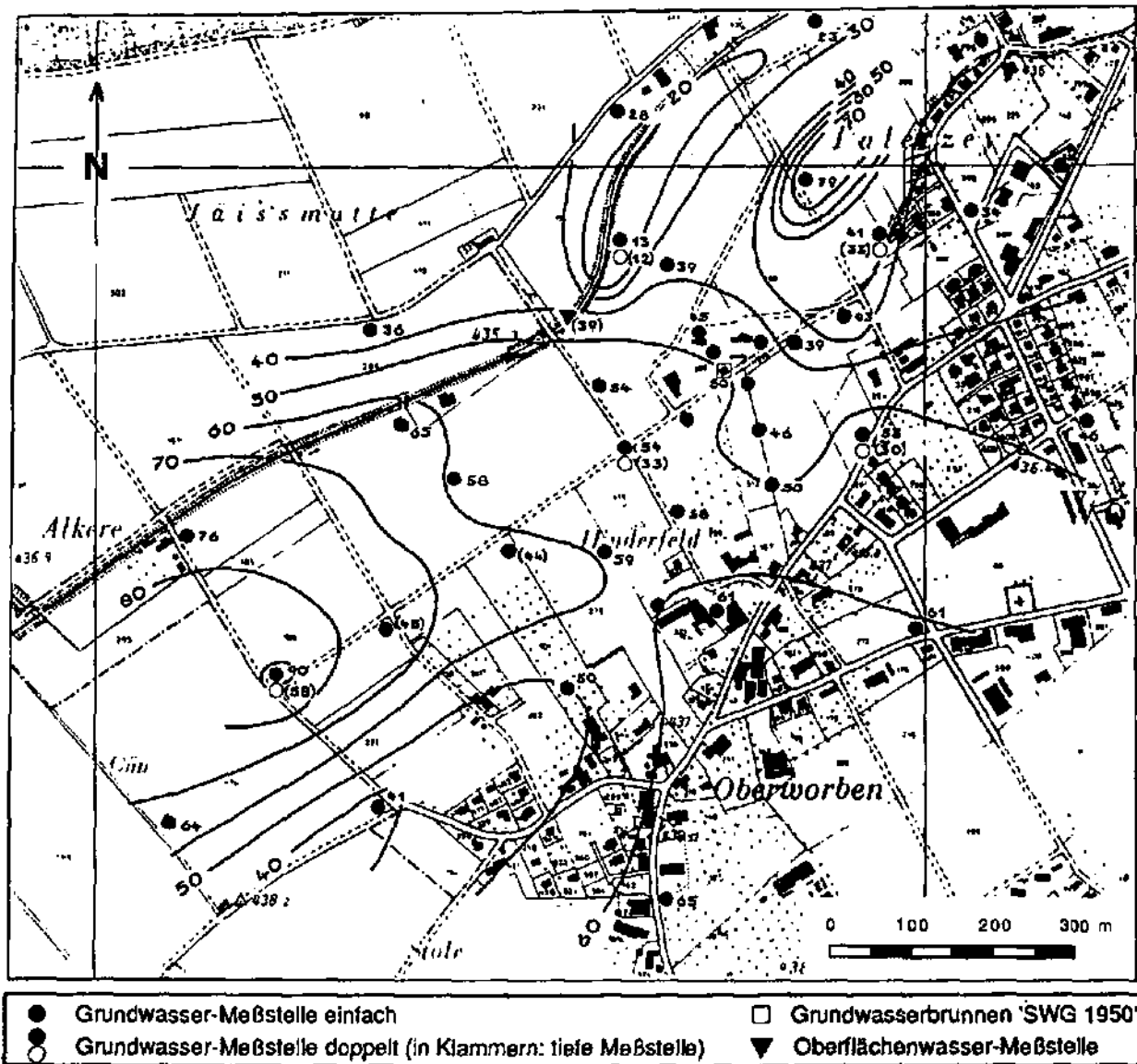


Abb. 1.46: Isolinen gleicher Sulfat-Konzentrationen (mg/l) im Grundwasser des Untersuchungsgebietes Worben am 21.03.1988.

1.6.4 CHLORID

Chlorid ist als hydrochemisch konservativer Stoff ein wichtiger Bezugsparameter für hydrochemische Stoffumsetzungen in Grundwässern. Sofern keine Salinargesteine berührt werden, sind die landwirtschaftliche Düngung (vgl. Tab. 1.22) und der Streusalzeinsatz im Winter (als NaCl und CaCl₂) die bedeutendsten Chloridquellen des oberflächennahen Grundwassers. In älteren Grundwässern läßt sich die landwirtschaftliche Intensivierung bei zunehmender Tiefe mit der Chlorid-Zunahme korrelieren (OBERMANN 1982). Atmosphärische Depositionen haben nur untergeordnete Bedeutung (vgl. Tab. 1.22 und MERKEL & al. 1987).

Cl-Immissionsform	Cl-Gesamtmenge [kg]	Cl-Menge pro ha [kg/ha*a]	Cl-Menge pro m ² [g/m ² *a]
Landwirtschaftlicher Cl-Input *	30900	140.2	14.0
Atmosphärischer Cl-Input **	2248	10.2	1.0

* Berechnet nach Norm (Wirtschaftsdünger) und Angaben der Düngemittelindustrie (Handelsdünger) aus 1987 im Untersuchungsgebiet eingesetzten Düngermengen (vgl. Tab. 1.15).

** Depositionsmessungen (naß und trocken) in Dübendorf 1985/86 (freundl. Mitt. Dr. J. Zobrist).

Tab. 1.22: Jährlicher Chlorid-Input auf der Landwirtschaftsfläche des Untersuchungsgebietes (220.5 ha) - Vergleich Landwirtschaft/Atmosphäre.

Die Chloridgehalte des Grundwassers im Untersuchungsgebiet sind mit Werten zwischen 8 und 23 mg/l eher niedrig und im Jahresverlauf an den einzelnen Probenahmestellen stabil. Die geringsten Chlorid-Konzentrationen wurden mit 7 bis 11 mg/l im Einflußgebiet eines hypothetischen GW-Zustromes aus dem Jensberg-Gebiet registriert (Meßstellen Nr. 105, 112 und 118). Durch Infiltration von Binnenkanalwasser (15 - 17 mg/l) in diesem Bereich sind diese niedrigen Chloridgehalte im Grundwasser nicht erklärbar.

Konzentrationsänderungen mit der Tiefe wurden, wie zu erwarten, nicht beobachtet. Lediglich in GW-Meßstelle Nr. 118 B (GW-Zustrom aus NW?) traten konstant gegenüber der Grundwasseroberfläche erniedrigte Chloridgehalte auf.

Geringe Beeinflussungen durch Streusalzeinsatz (erhöhte Na- und Cl-Gehalte) waren in den Siedlungsgebieten (Meßstellen Nr. 114, 115, 121) erkennbar.

Leicht erhöhte Chlorid-Gehalte durch Einträge aus Düngemitteln waren an den Meßstellen Nr. 111, 112 und 118 A (Maxima im Juli) zu beobachten.

1.6.5 GESAMTHÄRTE, CALCIUM, MAGNESIUM

Die Kationensumme des Grundwassers von Worben wird eindeutig dominiert von den Erdalkalitionen Calcium und Magnesium (vgl. Abb. 1.31).

Calcium und Magnesium werden dem Grundwasser vor allem über den natürlichen Gehalt des Sickerwassers aus chemischer Verwitterung (vor allem von Calcit und Dolomit, von Chlorit, Feldspat, Biotit, Amphibol und Pyroxen), aber auch über die Düngung und möglicherweise aus anderen anthropogenen Quellen (z.B. Bauschuttdeponien) zugeführt. Der atmosphärische Eintrag ist im Verhältnis dazu vernachlässigbar klein (vgl. auch Tab. 1.23).

Die Menge an gelöstem Kohlendioxid im Bodensickerwasser reguliert die Lösung von Calcit und Dolomit und damit die Konzentrationen an Ca^{2+} und Mg^{2+} . Das CO_2 stammt vor allem aus Niederschlägen und mikrobiellen Abbauprozessen (vgl. Kap. 1.6.1).

Im Untersuchungsgebiet werden auf den landwirtschaftlich genutzten Flächen jährlich ca. 20 t Ca (vgl. Tab. 1.23) über Hof- und Handelsdünger sowie Klärschlamm ausgebracht, während etwa ein weiteres Drittel atmosphärisch eingetragen wird. Es werden Dünger gewählt, in denen Ca vornehmlich als CaO und kaum als CaCO_3 (in kohlensaurem Kalk) vorliegt, da die Böden in Worben bereits von Natur aus hohe Carbonatgehalte aufweisen. Der Magnesiumgehalt (als MgO) der Düngemittel liegt durchschnittlich bei 10% des Calciumgehaltes.

Ca-Immissionsform	Ca-Gesamtmenge [kg]	Ca-Menge pro ha [kg/ha*a]	Ca-Menge pro m ² [g/m ² *a]
Landwirtschaftlicher Ca-Input *	20000	90.8	9.1
Atmosphärischer Ca-Input **	6016	27.3	2.7

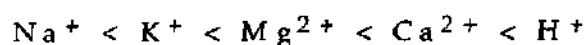
* Berechnet nach Norm (Wirtschaftsdünger) und Angaben der Düngemittelindustrie (Handelsdünger) aus 1987 im Untersuchungsgebiet eingesetzten Düngermengen (vgl. Tab. 1.15).

** Depositionsmessungen (naß und trocken) in Dübendorf 1985/86 (freundl. Mitt. Dr. J. Zobrist).

Tab. 1.23: Jährlicher Calcium-Input auf der Landwirtschaftsfläche des Untersuchungsgebietes (220.5 ha) - Vergleich Landwirtschaft/Atmosphäre.

Vor allem in der Bodenzone wird ein Teil der Calciumeinträge durch Sorptions- und Fällungsprozesse zurückgehalten. Infolge der hohen Bindungsintensität des Calciumions tragen Ionenaustauschvorgänge zwischen im Wasser gelösten und vor allem an Tonmineralen sorbierten Stoffen häufig zu einer Alkalisierung der Grundwässer bzw. einer relativen Abnahme der Calciumgehalte bei.

Allgemein gilt eine Abfolge zunehmender Bindungsintensität, die jedoch in Abhängigkeit von der Art des Sorbenten und dem pH deutlich variiert (MATTHESS 1990):



Bei konzentrierten NaCl-Einträgen aus Streusalzanwendungen wurden allerdings auch umgekehrte Effekte durch teilweise Sorption von Na^+ und Freisetzung von Ca^{2+} und Mg^{2+} beobachtet (UDLUFT & al. 1983; MERKEL & al. 1987).

Im Untersuchungsgebiet waren die höchsten Calciumkonzentrationen durchweg in der ersten Sommerhälfte (Juli-Probenahme) zu beobachten (vgl. Abb. 1.47). Die Gehalte lagen etwa 15-20 mg/l über dem relativ stabilen Tiefststand zwischen Spätsommer und Winterende (Abb. 1.48). Dies kann zum einen auf vermehrte biologische Aktivität und damit verbundene hohe CO_2 -Produktion des Bodens während der warmen Jahreszeit zurückgeführt werden. Auch kann die höhere Evapotranspirationsrate im Sommer Stoffgehalte in den Bodenlösungen aufkonzentrieren. Andererseits zeigt die unterschiedliche Entwicklung von Carbonathärten (gleichbleibend) und Calciumgehalten (schwankend) im Jahresverlauf, daß die Calciumspitzen im Frühsommer eher aus karbonatarmen Düngungseinträgen als aus der CaCO_3 -Lösung stammen dürften.

Die höchsten Ca-Konzentrationen wurden jeweils im Westen, im Bereich des Alkerenweges, sowie im Siedlungsgebiet von Oberworben, einschließlich dem Bereich der Container-Baumschulanlage registriert. Bei der März-Probenahme fiel an Meßstelle Nr. 112 ein deutlicher Calcium-Peak, verbunden mit hohen Sulfat- und Carbonathärtewerten, auf, der mit Düngungsmaßnahmen auf den benachbarten Beeren- und Gemüsekulturen in Verbindung zu stehen scheint. Die Nitratwerte lagen allerdings währenddessen eher niedrig.

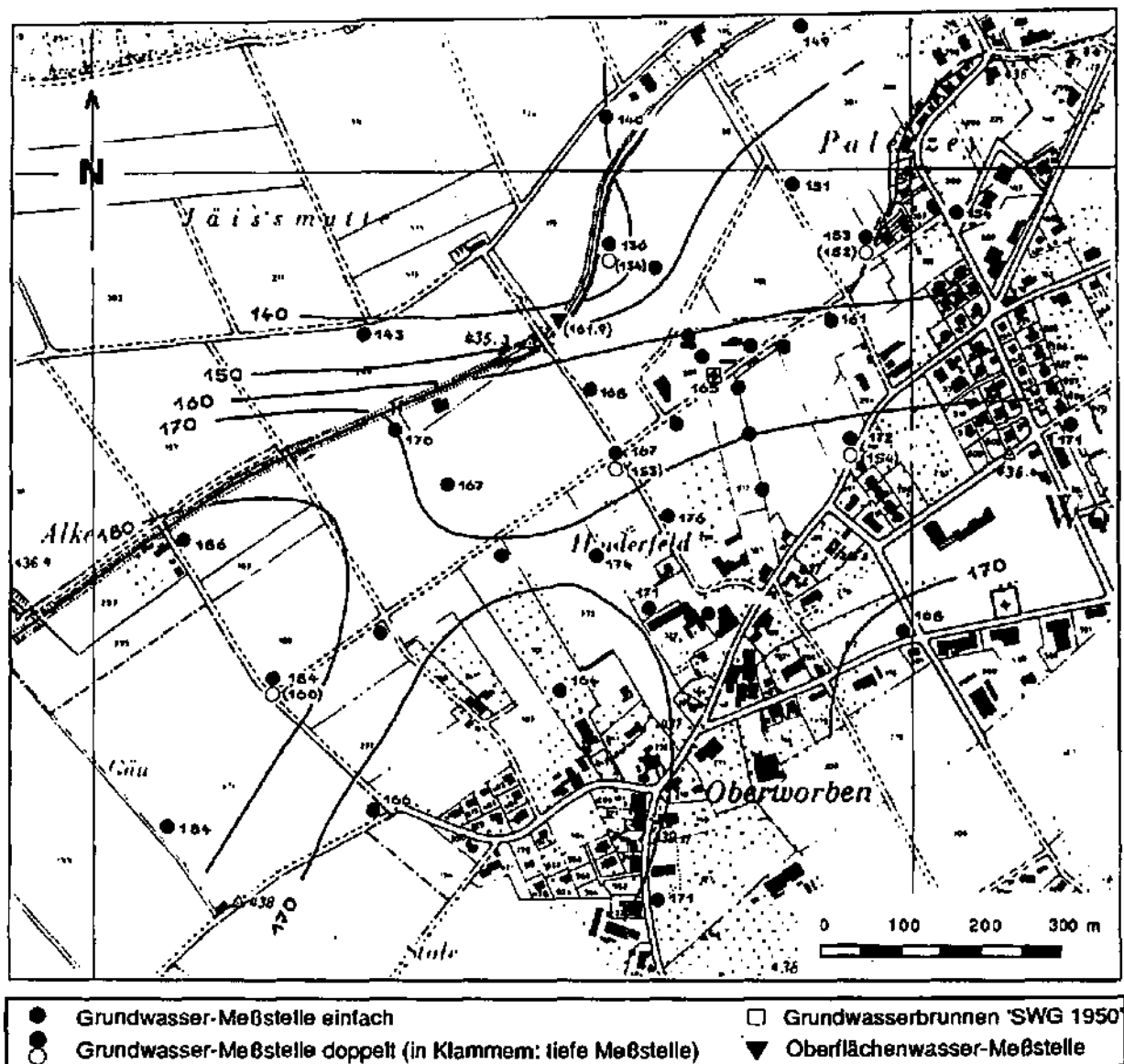


Abb. 1.47: Isolinien gleicher Calcium-Konzentrationen (mg/l) im Grundwasser des Untersuchungsgebietes Worben am 06.07.1987.

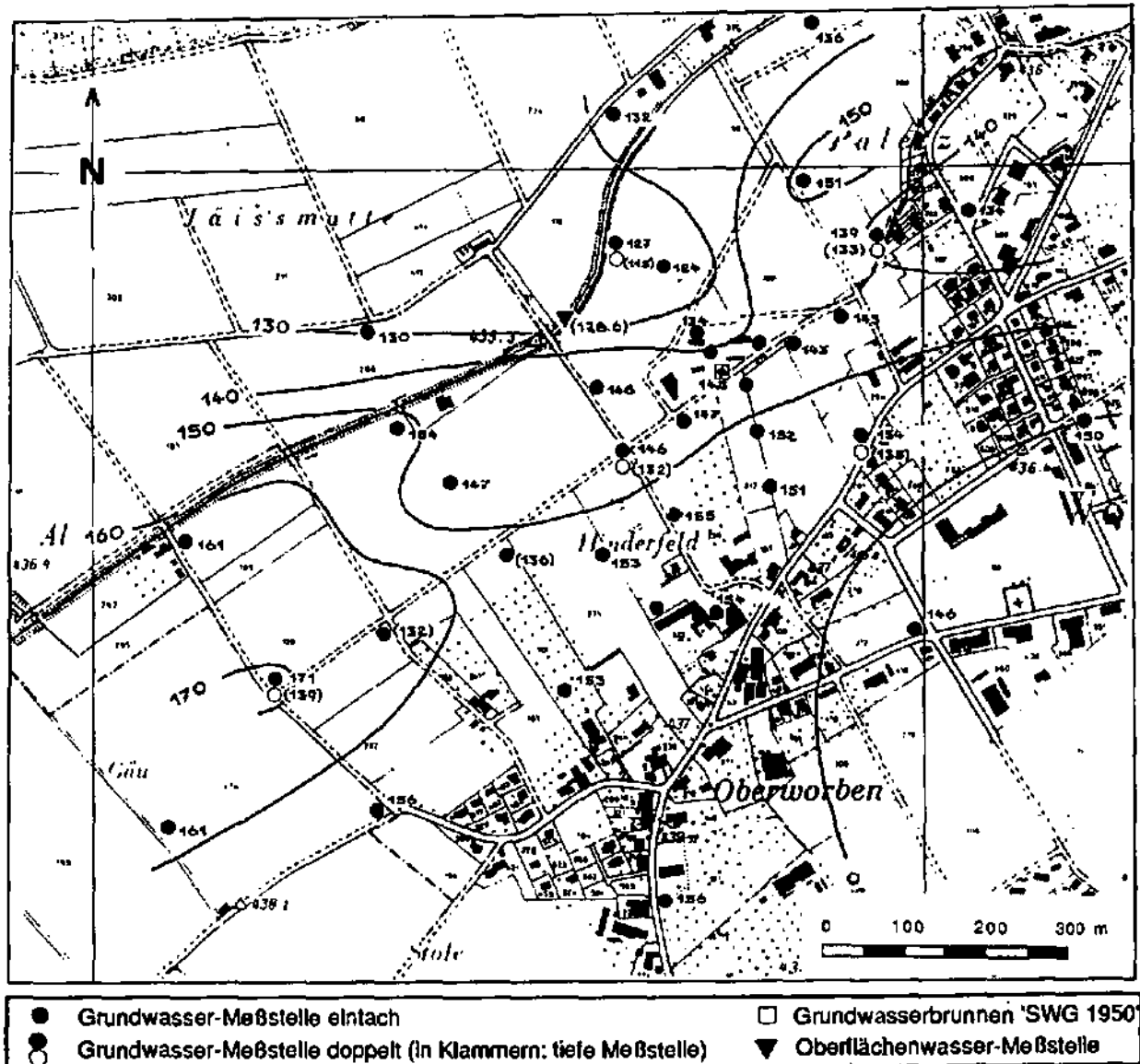


Abb. 1.48: Isolinien gleicher Calcium-Konzentrationen (mg/l) im Grundwasser des Untersuchungsgebietes Worben am 21.03.1988.

Eine generelle Abnahme der Calciumkonzentrationen vollzieht sich in GW-Stromrichtung von SW nach NE. Diese Tendenz ist deutlich an einem Längsprofil der Calcium-Konzentrationen der fünf Probenahmen abzulesen (Abb. 1.49). Ein Zustrom von Grundwasser mit deutlich geringerem Calciumgehalt erfolgt zusätzlich von NW her, aus dem Bereich des Jensberg-Molasserückens.

An der Basis des GW-Leiters waren die höchsten Ca-Konzentrationen ebenfalls im Juli festzustellen. Die Werte lagen zu diesem Zeitpunkt um etwa 25 mg/l höher als bei den anderen Probenahmen, die sehr einheitliche Ca-Konzentrationen ergaben. Die hohen Calciumgehalte im Monat Juli am Top (s.o.) sowie gleichzeitig auch an der Basis des GW-Leiters sind augenscheinlich auf die Düngungsmaßnahmen und die Zunahme der biologischen Aktivität im Frühjahr zurückzuführen. Die parallele Konzentrationsentwicklung an Top und Basis beweist eine schnelle und starke hydrodynamische Dispersion der im Grundwasser gelösten Stoffe, wenn auch die Calciumgehalte durch zunehmende Verdünnung generell mit der Tiefe abnahmen. Die niedrigsten Differenzen traten,

wegen der dort geringen Aquifermächtigkeit, an den Meßstellen Nr. 118 und 120 auf, während die größten Unterschiede auf Höhe des Alkerenweges in Meßstelle Nr. 116 beobachtet wurden.

Die konstant hohen Calcium-Differenzen zwischen GW-Oberfläche und GW-Basis an Meßstelle Nr. 116 (24-32 mg/l) scheinen in einer oberflächennahen, nur wenig stromaufwärts gelegenen Quelle fortwährenden Calciumeintrages zu liegen. In den Isoliniendarstellungen (Abb. 1.47 und 1.48) tritt dieser Bereich südwestlich des Alkerenweges ganzjährig durch die höchsten Calcium-Konzentrationen hervor, was auf die beschriebenen gips- und zementhaltigen Aufschüttungen (vgl. 1.6.3) in dieser Gegend zurückgeführt wird. Bei GW-Flurabständen von 1.0 bis 1.5 Meter liegen diese Ablagerungen dauernd im Schwankungsbereich des Grundwasserspiegels.

Die Calciumgehalte im Oberflächengewässer Binnenkanal variierten stark, bewegten sich aber größenordnungsmäßig im Bereich der Grundwasserwerte (128 bis 162 mg/l), von dem sie durch kontinuierliche Exfiltration maßgeblich beeinflußt werden.

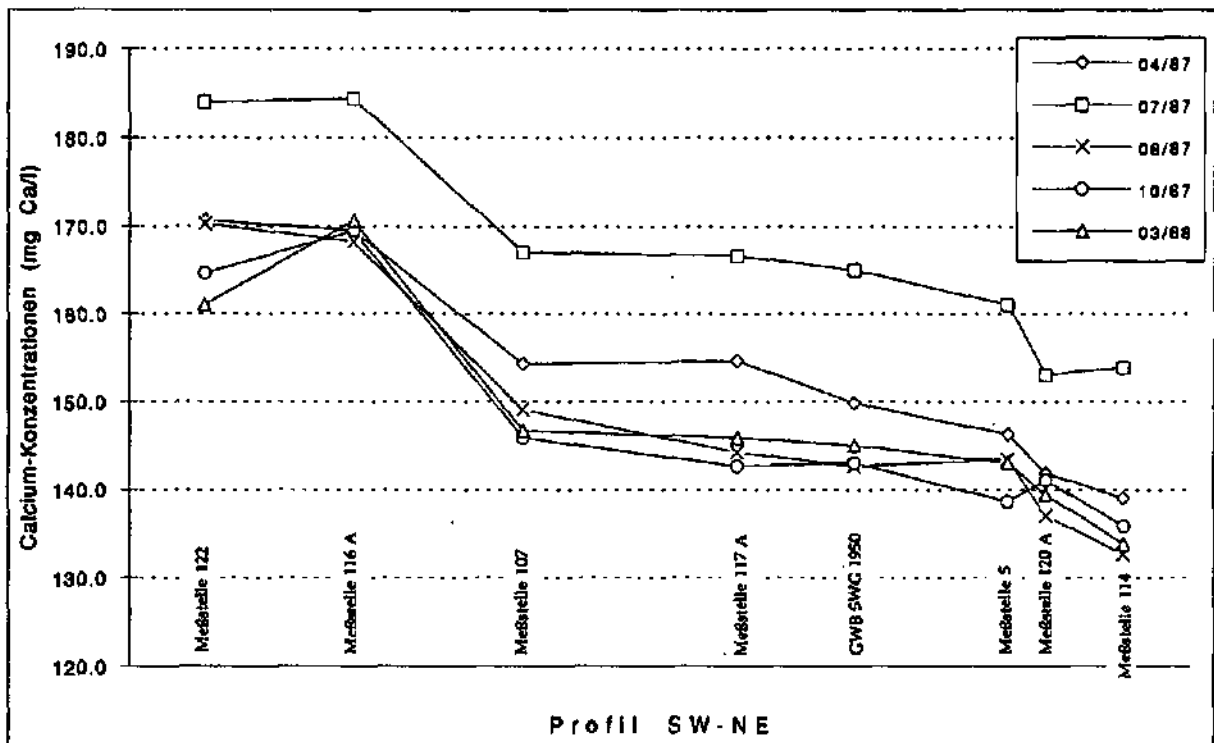


Abb. 1.49: Profil der Calcium-Konzentrationen im oberflächennahen Grundwasser in GW-Stromrichtung (SW - NE).

Die Konzentrationen des im Grundwasser von Worben zweithäufigsten Erdalkalions **M a g n e s i u m** weisen im Jahresverlauf eine den Calciumionen entgegengesetzte Entwicklung auf.

Die geringsten Magnesiumgehalte waren im Juli zu verzeichnen (3.5-6.5 mg/l), während von August (11.5-18 mg/l) über Oktober (13-22 mg/l) bis März (8.6-21 mg/l) eine Stabilisierung auf erhöhtem Niveau registriert wurde.

In der räumlichen Verteilung waren bei allen Probenahmen Konzentrationsminima in Oberworben (Meßstellen Nr. 103, 104, 108 und 121) und nördlich der SWG-Fassung zu erkennen. Die Karte der Magnesiumverteilung im März 1988 (Abb. 1.50) zeigt, stellvertretend für alle Probenahmen, diesen Zustrom gering magnesiumhaltiger Wässer aus NW (Jensberggebiet), der sich in den Meßstellen Nr.

105, 111, 112, 113, 118 A, 118 B sowie 120 A manifestiert. Erhöhte Mg-Gehalte traten dagegen in einem breiten Streifen von Alkeren über das Fassungsgebiet bis nach Unterworben auf.

In den tiefen GW-Meßstellen sowie in den auf der gesamten Länge verfilterten Meßstellen (A und B) lagen die Magnesiumkonzentrationen generell höher als an der Oberfläche des GW-Leiters. Hierfür kann die im Verhältnis zu Calcium geringere Bindungsintensität und damit geringere Neigung zu Kationenaustausch der Magnesiumionen verantwortlich sein. Eventuell trug auch ein erhöhter natürlicher Magnesiumgehalt der Sedimente im tieferen Teil des Aquifers zu diesem Effekt bei. Lediglich an Meßstelle Nr. 118, wo sich der Zustrom aus NW augenscheinlich auch in der Tiefe auswirkte, waren die Magnesiumkonzentrationen an Top und Basis des GW-Leiters identisch.

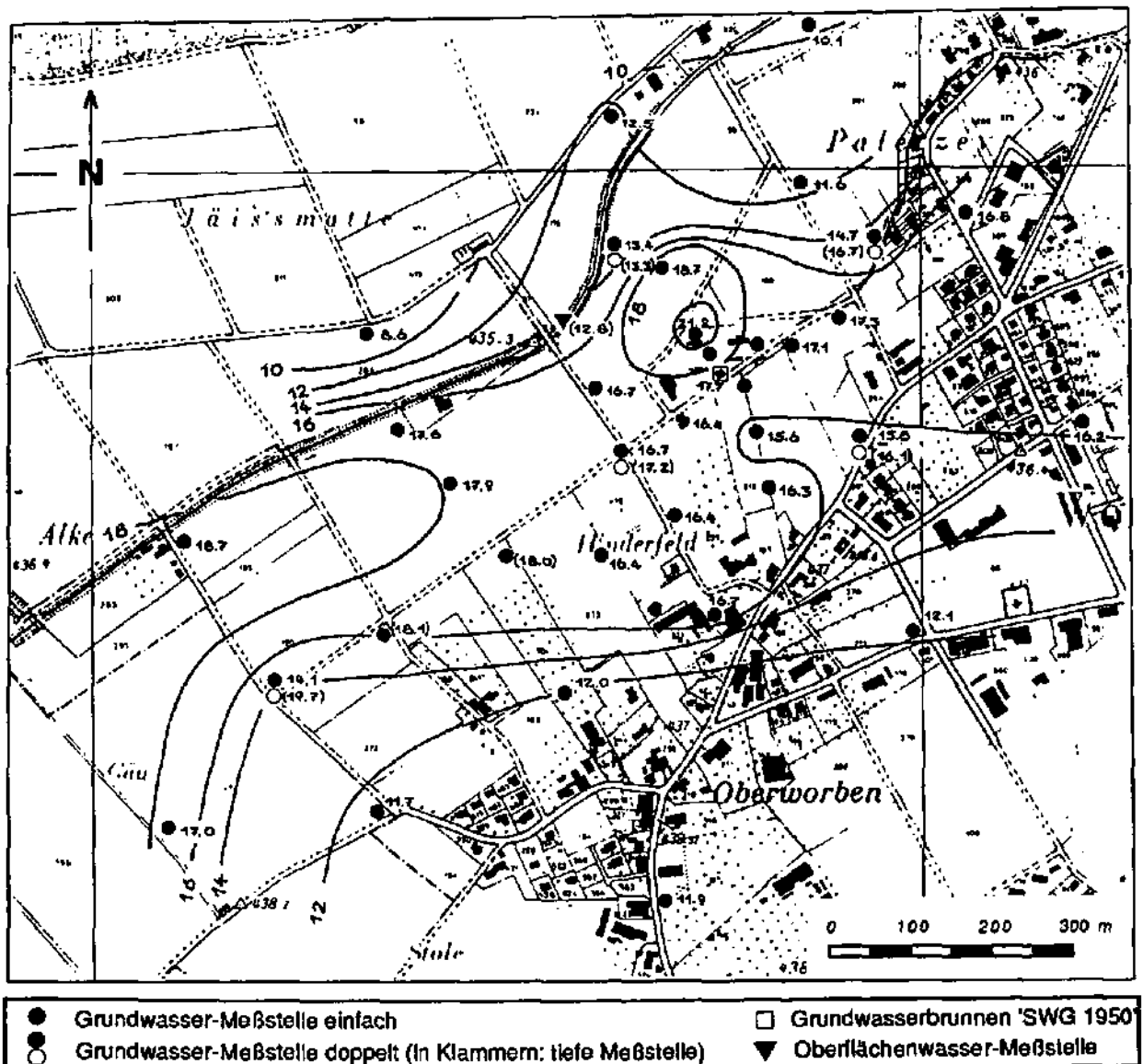


Abb. 1.50: Isolinien gleicher Magnesium-Konzentrationen (mg/l) im Grundwasser des Untersuchungsgebietes Worben am 21.03.1988.

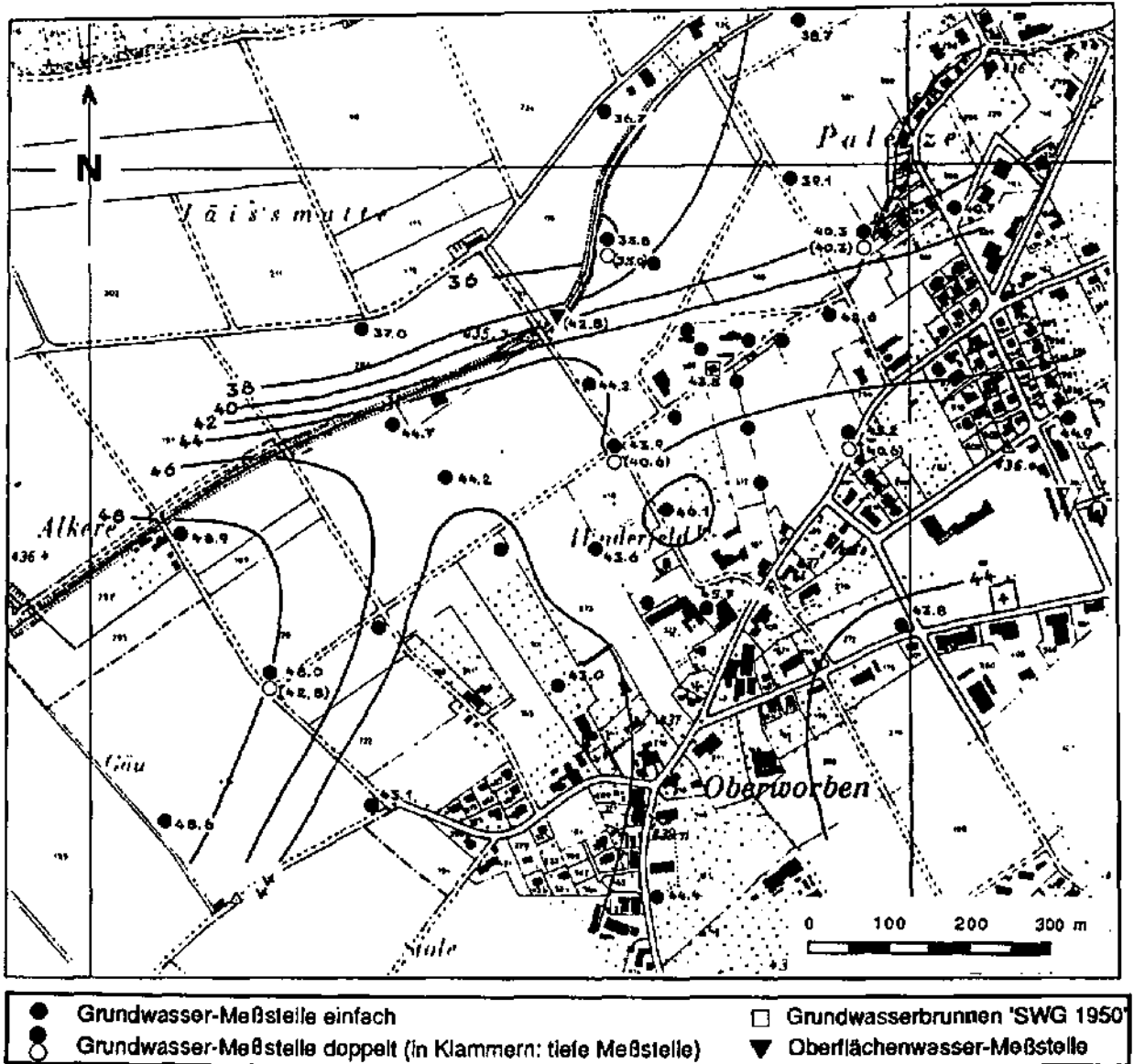


Abb. 1.51: Isolinen gleicher Gesamthärten im Grundwasser des Untersuchungsgebietes Worben (°fH) am 6.07.1987.

Der betriebswirtschaftlich wichtige Summenparameter Gesamthärte ist naturgemäß ein Abbild der Einzelstoffkonzentrationen von Calcium und Magnesium. Dabei trägt das Calcium zu mehr als 90% zu den hohen Gesamthärten des Grundwassers von Worben bei.

Da das Verteilungsmuster der Gesamthärten im Untersuchungsgebiet (siehe Abb. 1.51 und 1.52) aus diesem Grunde weitestgehend der Calciumverteilung entspricht, seien deren bestimmende Elemente hier nur noch einmal kurz zusammengefaßt:

- Sehr hohe Grund-Gesamthärte des Grundwassers mit ca. 43 Grad französischer Härte an der GW-Oberfläche und ca. 40 °fH an der Basis.
- Deutliche Aufhärtung des Grundwassers um etwa 5 °fH im Bereich stromauf des Alkerenweges, wahrscheinlich durch Lösung von Calciumsulfat in anthropogenen Aufschüttungen mit deutlichen Auswirkungen bis zum SWG-Brunnen.

- Aufhärtung um 1 bis 3 °fH im Gemeindegebiet von Oberworben und im Bereich der Container-Baumschulanlage.
- Jahreszeitabhängige Aufhärtungen durch landwirtschaftlichen Einfluß (z.B. Gemüse- und Beerenkulturen unterhalb der SWG-Fassung im März 1988).
- Verringerung der Gesamthärte westlich und nördlich der Fassung durch den Zustrom geringer mineralisierten Grundwassers (etwa 7 °fH geringere Gesamthärte) aus NW.
- Höchste Gesamthärten bis auf wenige Ausnahmen im Frühsommer.

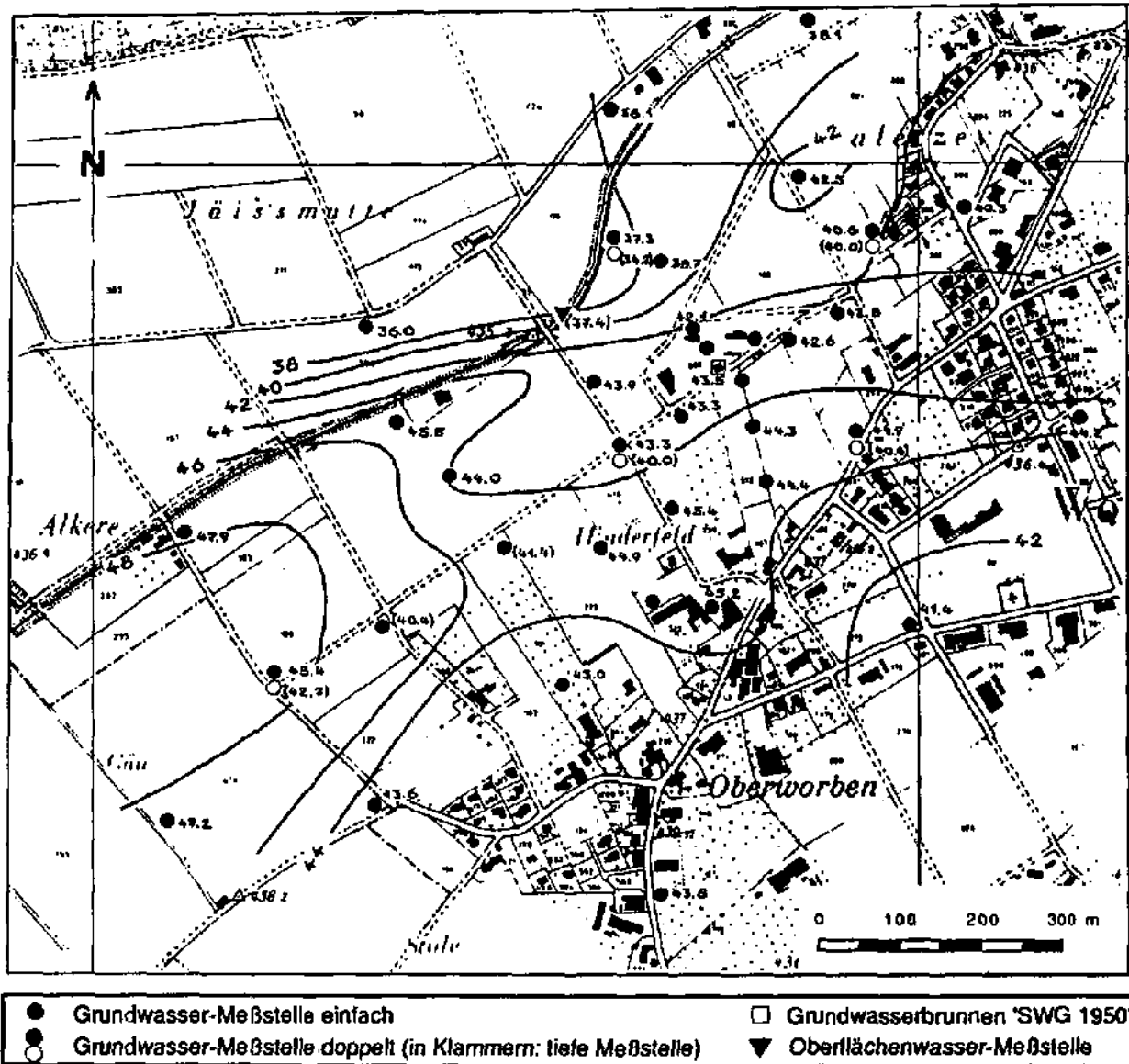


Abb. 1.52: Isolinen gleicher Gesamthärten im Grundwasser des Untersuchungsgebietes Worben (°fH) am 21.03.1988.

1.6.6 NATRIUM, KALIUM

Die leicht löslichen Alkalimetalle Natrium und Kalium sind wichtige Pflanzennährstoffe und werden dem Boden neben dem natürlichen Gehalt aus der Verwitterung deshalb in großen Mengen künstlich zugeführt.

Im Gebiet der landwirtschaftlichen Aufnahme wurden mehr als 40 t Kalium (ca. 50 t K_2O) pro Jahr über Kali- und Hofdünger eingebracht. Ernterückstände, Gründünger, Mist, Jauche, Gülle und Silage besitzen durchweg hohe Kaliumgehalte. Atmosphärische K-Einträge sind dagegen unbedeutend (vgl. Tab. 1.24).

K-Immissionsform	K-Gesamtmenge [kg]	K-Menge pro ha [kg/ha•a]	K-Menge pro m ² [g/m ² •a]
Landwirtschaftlicher K-Input *	41325	187.5	18.8
Atmosphärischer K-Input **	242	1.1	0.11

* Berechnet nach Norm (Wirtschaftsdünger) und Angaben der Düngemittelindustrie (Handelsdünger) aus 1987 im Untersuchungsgebiet eingesetzten Düngermengen (vgl. Tab. 1.13).

** Depositionsmessungen (naß und trocken) in Dübendorf 1985/86 (freundl. Mitt. Dr. J. Zobrist).

Tab. 1.24: Jährlicher Kalium-Input auf der Landwirtschaftsfläche des Untersuchungsgebietes (220.5 ha) - Vergleich Landwirtschaft/ Atmosphäre.

Natrium wird über den Niederschlag, über die Düngung und gemeinsam mit Chlorid über die Straßensalzung im Winter (NaCl) zugeführt.

Im Boden kann Kalium besonders an Illit-Tonmineralen durch Kationenaustausch fixiert werden, während Natrium aufgrund geringer Bindungsintensität, außer in Sonderfällen (vgl. Kap. 1.6.5), nur schwach sorbiert wird.

Die Kalium-Gehalte (siehe Abb. 1.53) des Grundwassers der Region Worben waren im Jahresverlauf stabil. Die allgemein niedrigen Konzentrationen (0.5 bis 3 mg/l) wiesen auf eine gute Austauschkapazität der Böden hin. Lediglich im Siedlungsgebiet von Oberworben traten auch höhere Konzentrationen auf. Die im Jahresablauf geringen Konzentrationsschwankungen legen die Vermutung nahe, daß es sich dabei eher um permanente (undichte Abwasserkanalisationen, Sickergruben, Siloanlagen, Güllegruben etc.) als um zeitlich begrenzte K-Einträge (Kalidüngung) handelte. Landwirtschaftliche Betriebe mit Güllegruben, Mistplätzen und Siloanlagen, die in Anbetracht des geringen GW-Flurabstandes und der geringen Bodenmächtigkeiten als potentielle K-Eintragsquellen anzusehen sind, sind in diesem Bereich konzentriert.

Eine Veränderung der Kaliumgehalte mit der Tiefe war nicht festzustellen. Lediglich an GW-Meßstelle Nr. 119, die innerhalb der Zone erhöhter K-Gehalte liegt, waren die Konzentrationen an der GW-Oberfläche gegenüber der GW-Basis dauernd erhöht.

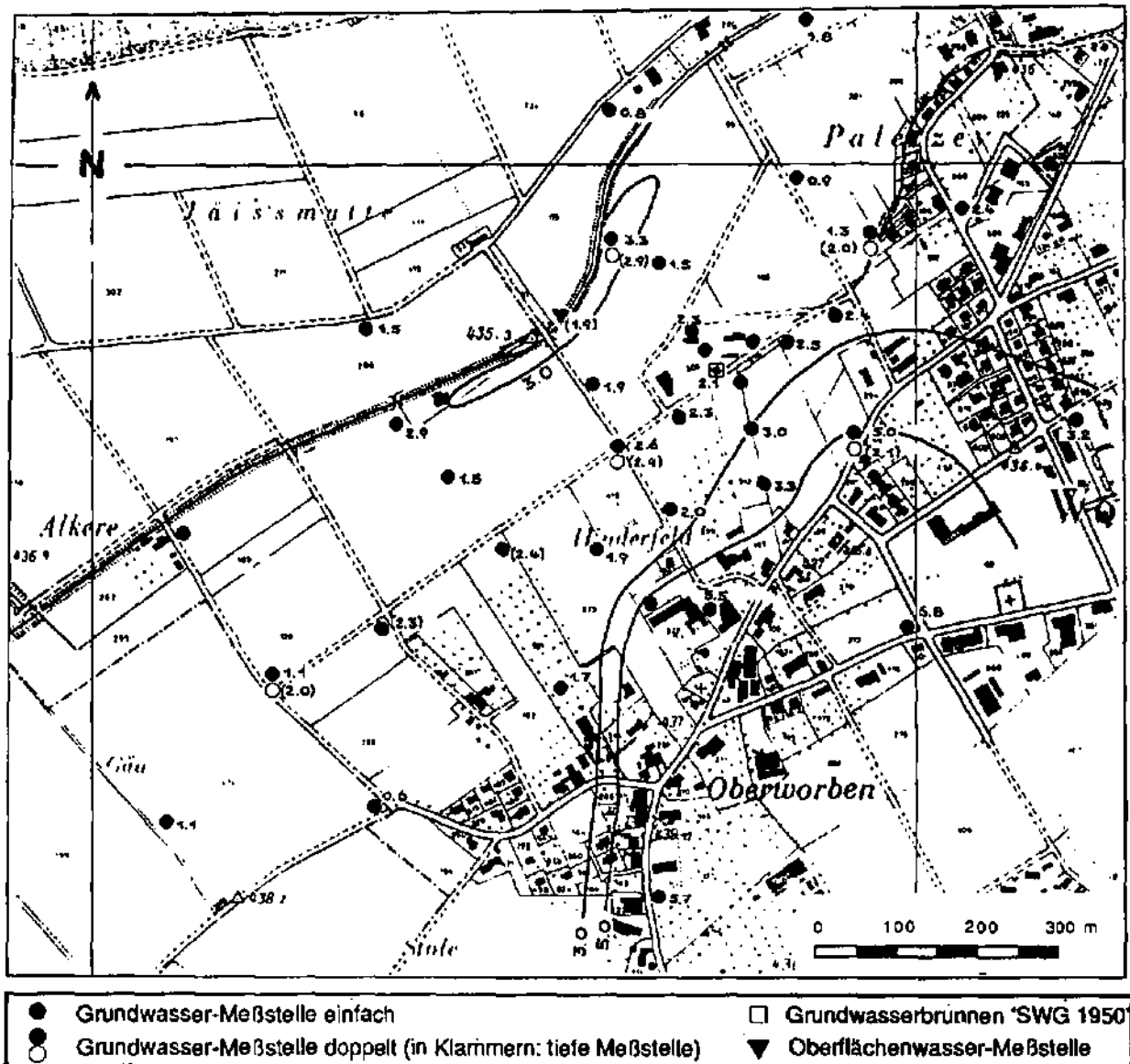


Abb. 1.53: Isolinien gleicher Kalium-Konzentrationen (mg/l) im Grundwasser des Untersuchungsgebietes Worben am 21.03.1988.

Die Natrium-Konzentrationen des Grundwassers waren mit 4 bis 10 mg/l relativ niedrig und zeigten im Jahresverlauf nur unbedeutende Variationen. Erhöhte Natriumgehalte wurden entlang von Durchgangsstraßen des Siedlungsgebietes (Meßstellen Nr. 114, 115, 119, 121) sowie in Meßstelle Nr. 118 gemessen. Im Vertikalprofil des Grundwasserleiters war in den Meßstellen Nr. 117 und 120 eine deutliche Na-Konzentrationszunahme mit der Tiefe zu beobachten.

Im Binnenkanal wurden stabile Kaliumgehalte um 2.0 mg/l und Natriumgehalte zwischen 4.9 und 6.6 mg/l gemessen.

1.6.7 METALL- UND SCHWERMETALL-GEHALTE DES GRUNDWASSERS

Schwermetalle (Cadmium, Blei, Zink, Kupfer) kommen in Alluvial-Sedimenten gewöhnlich nur in Spurenkonzentrationen vor. Eine bedeutende Zufuhr von Schwermetallen (SM) kann aber über Immissionen aus der Atmosphäre (trockene und nasse Deposition), aus der Düngung (besonders Klärschlamm) und aus dem Biozideinsatz (Zn und Cu in Fungiziden) erfolgen. Die Höhe der atmosphärischen Schwermetallfrachten kann regional stark variieren, allerdings beeinflusst auch die Meßmethode das Ergebnis erheblich (vgl. Tab. 1.25). In Untersuchungen an Alluvialsedimenten der Münchner Schotterebene wurden z.B. atmosphärische SM-Einträge ermittelt, die um das 15- bis 100-fache über den, durch geochemische Verwitterung löslichen SM-Mengen lagen (MERKEL & al. 1987).

Atmogene Schwermetallimmissionen		SM-Menge pro ha [g/ha*a]	SM-Menge pro m ² [mg/m ² *a]
Zink-Deposition (Zn)	Dübendorf	358	35.8
	München	1600	160
Blei-Deposition (Pb)	Dübendorf	128	12.8
	München	200	20
Kupfer-Deposition (Cu)	Dübendorf	38	3.8
	München	500	50
Cadmium-Deposition (Cd)	Dübendorf	2.2	0.22
	München	20	2

Tab. 1.25: Jährlicher atmosphärischer Schwermetall-Input nach Depositionsmessungen (naß und trocken) in Dübendorf in den Jahren 1985/86 (freundl. Mitt. Dr. J. Zobrist) und zum Vergleich in München (MERKEL & al. 1987).

Da Schwermetalle bei niedrigen pH-Werten gut löslich sind, können sie zusammen mit dem Regenwasser (pH-Werte um 4) in die Böden gelangen. Im Bodensickerwasser und im Grundwasserleiter selbst, werden sie - besonders bei neutraler bis alkalischer Bodenreaktion - zu einem hohen Prozentsatz zurückgehalten und dadurch akkumuliert.

Die wichtigsten Bindungsprozesse sind die Adsorption an Austauschern wie Tonmineralen und besonders an hydroxylierten Oberflächen von Fe-, Al- und Mn-Oxiden (zunehmende Bindungsneigung nach: Cd < Ni < Zn < Cu ≤ Pb) (DVWK 1988). Weiter trägt SM-Komplexierung mit Hilfe organischer Bodensubstanz (zunehmende Bindungsneigung nach: Zn < Co < Ni < Pb ≤ Cu), SM-Aufnahme durch Pflanzen und Bodenorganismen sowie chemische Fällung (Blei als Bleicarbonat) zur Festlegung von Schwermetallen bei. Die Gefahr einer GW-Beeinflussung durch Schwermetallmobilisierung sinkt mit zunehmender Bindungsstärke und zunehmender Filterstrecke (Bodenmächtigkeit, GW-Flurabstand) des Bodens. Eine hohe Bindungsstärke besitzen tonmineralreiche, humusreiche Böden mit hohen pH-Werten. In Modellrechnungen der gegenwärtigen und zukünftigen Belegung von Austauschkapazitäten durch Schwermetalle zeigen sich mit Deutlichkeit endliche Sorptionsfähigkeiten für Böden und Kiese (MERKEL & al. 1987).

Richtwerte für Schwermetallgehalte in Böden sind in der 'Verordnung über Schadstoffgehalte des Bodens (VSBo 1986)' festgelegt. Sie sollen eine Überwachung der SM-Belastungen zur Erhaltung der Bodenfruchtbarkeit gewährleisten.

Eisen und Mangan sind im Vergleich zu den Schwermetallen in höheren Mengen in den Sedimenten enthalten. Die Löslichkeit von Eisen und Mangan im Grundwasser ist ebenfalls weitgehend pH- bzw. Redoxpotential-abhängig. Merkbare Fe^{2+} - und Mn^{2+} -Gehalte sind kennzeichnend für reduzierte Wässer. Im aeroben Milieu liegen Eisen und Mangan hingegen als weitgehend unlösliche Hydroxide vor.

Die Metall- und Schwermetallgehalte im Grundwasser von Worben erwiesen sich bis auf wenige Ausnahmen als äußerst gering.

Leicht erhöhte Blei- und Zink-Konzentrationen wurden gegen Ende des Großpumpversuches in einigen Horizontalfilterrohren des Brunnens '1950' festgestellt (vgl. Kap. 1.6.1.1). Weiterhin traten in den Sommermonaten vereinzelt mengenmäßig unbedeutende Befunde dieser beiden Schwermetalle in GW-Meßstellen, besonders in den Meßstellen Nr. 113 und 118 (Hart-PVC) auf. In diesem Bereich herrschen, wie in Kap. 1.6.2.2 ausgeführt, Nitrat- und Sulfat-reduzierende GW-Verhältnisse. Niedrige pH-Werte (vgl. Kap. 1.6.8) dürften zu diesen Mobilisierungen geführt haben.

Erhöhte Cadmium-Gehalte (Nachweisgrenze $0.2 \mu\text{g/l}$) wurden nicht festgestellt.

Die Kupfer-Konzentrationen (Nachweisgrenze zwischen 1 und $5 \mu\text{g/l}$) waren ebenfalls nirgends signifikant erhöht.

Verschiedene Meßstellen wiesen dagegen deutlich erhöhte Konzentrationen an Eisen und Mangan (gemessen als Fe- und Mn-gesamt) auf. Dies trifft auf die Meßstellen Nr. 105, 118 A und 118 B sowie besonders 113 (bis 9.6 mg/l Fe) der 'Reduktionszone Binnenkanal' zu. Das gleiche gilt für die Meßstellen 121 ('Reduktionszone Oberworben') und 116 A. Erhöhte Eisengehalte wurden außerdem in den Horizontalfilterrohren am Ende des Pumpversuches (vgl. Kap. 1.6.11) sowie durch Rostbildung in den alten Stahlmeßrohren (Nr. 2-10 und 117 A) festgestellt.

1.6.8 ORGANISCH GEBUNDENER KOHLENSTOFF, SAUERSTOFF, pH

Der Gehalt einer Wasserprobe an organisch gebundenem Kohlenstoff (größtenteils komplexe Fulvo- und Huminsäuren) kann Hinweise auf mögliche mikrobielle Umsetzungen im Grundwasser, wie z.B. Reduktionsbedingungen geben (vgl. Kap. 1.6.2.2). Organisch gebundener Kohlenstoff ist nicht direkt bestimmbar.

Das Reduktionsvermögen organischer Stoffe wird mit Hilfe des Oxydationsmittels Kaliumpermanganat gemessen. Die Angabe erfolgt direkt als KMnO_4 -Verbrauch (mg/l KMnO_4) oder als Oxydationsäquivalent (mg/l O_2), auch als chemischer Sauerstoffbedarf (CSB_{Mn}) bezeichnet. Hierbei werden auch andere reduzierend wirkende Wasserinhaltsstoffe (Nitrit, Eisen(II) usw.) miterfaßt.

Eine andere Methode ermittelt den organischen Kohlenstoffgehalt TOC (total organic carbon) über die gebildete CO_2 -Menge (vgl. Analytikbeschreibung 5 in den Anlagen).

Aus dem Ergebnisvergleich von KMnO_4 -Verbrauchsmessungen und TOC-Bestimmungen (Proben aus Probenahme A) in Abbildung 1.54 läßt sich der Konzentrationsbereich der Wässer aus Worben ablesen. (Im Vergleich zu späteren Ergebnissen erbrachten in diesem ersten Durchgang drei KMnO_4 -Messungen (schwarz markiert) eindeutig überhöhte Werte.) Ab der zweiten Probenahme wurden lediglich KMnO_4 -Verbrauchsmessungen durchgeführt (Ausnahme PBM-Sonderprobenahme 09/89).

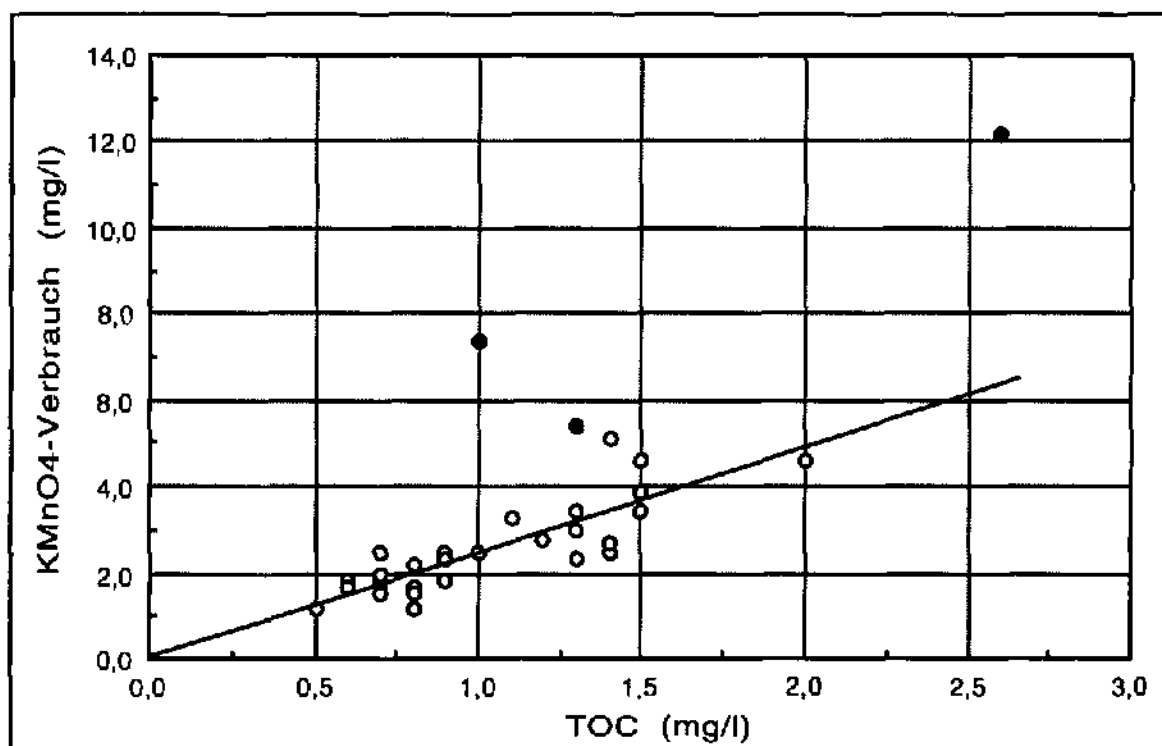


Abb. 1.54: Korrelation zwischen TOC- und KMnO_4 -Meßergebnissen (Probenahme April 1987). (vermutlich überhöhte KMnO_4 -Meßergebnisse: schwarz markiert)

Das Grundwasser im Untersuchungsgebiet zeichnet sich durch mittlere Gehalte an organischem Kohlenstoff (0.5 - 2.6 mg/l TOC) und niedrige Sauerstoffgehalte (< 40% Sättigung) aus.

In den beiden Reduktionszonen 'Binnenkanal' (Meßstellen Nr. 105, 118, 112 und 113) und 'Oberworben' (Meßstellen Nr. 104 und 121) waren die Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff

ganzjährig erhöht ($> 1 \text{ mg/l TOC}$). Die Sauerstoffmessungen ergaben in denselben Gebieten hochgradig defizitäre Werte ($< 15\%$ Sättigung), wenn auch einige bedeutende Abweichungen zu beobachten waren (wahrscheinlich technisch bedingt, vgl. Kap. 1.2.1.6).

Die Zone entlang des Stockbrunnenweges mit nicht-reduziertem GW-Chemismus, die sich bereits durch hohe Nitratgehalte abgehoben hatte (vgl. Kap. 1.6.2.1), wies dementsprechend niedrige TOC-Werte ($< 1.5 \text{ mg/l}$) und überdurchschnittlich hohe Sauerstoffgehalte ($> 15\%$ Sauerstoffsättigung) in den Wasserproben auf. In diese Zone fällt auch die SWG-Fassung.

Die Sauerstoffgehalte lagen in den Doppelmessstellen durchweg in der Tiefe höher als an der Grundwasseroberfläche. Dies ist ungewöhnlich und weist auf den reduzierenden Einfluß des Sickerwassers und des geringen GW-Flurabstandes in den Böden hin.

Die möglichen Ursachen für die Ausbildung der Reduktionszonen, verbunden mit der beschriebenen regionalen Dreiteilung in der Verteilung von Sauerstoff und organisch gebundenem Kohlenstoff, sind in Kapitel 1.6.2.2 zusammengefaßt.

Die pH -Werte werden in den meisten Grundwässern (pH nahe 7) fast ausschließlich über das Dissoziationsgleichgewicht des Säure/Base-Paares Kohlendioxid (CO_2) und Hydrogencarbonat (HCO_3^-) reguliert.

Die im Grundwasser gelösten Anionen SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- sind bei diesen pH -Werten vollständig dissoziiert, ebenso wie die gelösten Kationen Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ .

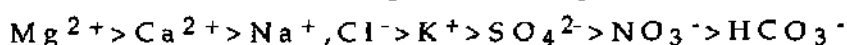
Im Verlaufe der Nitratreduktion kann es durch Verbrauch von H^+ -Ionen und der Bildung von freiem CO_2 zunächst zu einem pH -Wertanstieg kommen (OBERMANN 1982). Sind jedoch ausreichend Calcium-Ionen vorhanden, führt die Ausfällung von CaCO_3 wieder zu einer Erniedrigung des pH -Wertes nach:



Tatsächlich wurden im Bereich der 'Reduktionszone Binnenkanal' die tiefsten pH -Werte (deutlich unter 7.0) gemessen (Meßstellen Nr. 113, 118). Die Meßstellen auf dem linken Binnenkanalufer (Nr. 105, 111) fielen dagegen durch abweichend hohe pH -Werte (deutlich über 7.0) auf. Ansonsten verhielt sich der Grundwasser- pH im Beobachtungszeitraum sehr unregelmäßig, was z.T. auch meßtechnisch bedingt war. Leicht saure Wässer überwiegen. Im Brunnen '1950' lagen die pH -Werte stabil um 7.

1.6.9 ELEKTRISCHE LEITFÄHIGKEIT

Die elektrische Leitfähigkeit drückt den Gehalt des Grundwassers an ionar gelösten Stoffen aus. Die einzelnen Ionen tragen durch unterschiedliche Ionenleitfähigkeiten zur Leitfähigkeit des Wassers bei. Dabei gilt folgende Reihe abnehmender Ionenäquivalentleitfähigkeiten (MATTHESS 1990):



Aus der Leitfähigkeit kann auf den gelösten Feststoffinhalt einer wässrigen Lösung geschlossen werden. Durch Multiplikation der elektrischen Leitfähigkeit (in $\mu\text{S/cm}$) mit dem Faktor 0.65 (FALUTH 1969) ergibt sich näherungsweise die Summe aller gelösten Bestandteile in mg/l (Abdampfdruckstand).

Die GW-Leitfähigkeit ist ein bewährter Parameter, um punktuelle Stoffeinträge und Fällungs-Umwandlungen ionarer in nicht ionare Stoffe zu beobachten sowie unterschiedliche GW-Ströme voneinander abzugrenzen. Die Aussage beschränkt sich im wesentlichen auf anorganische Substanzen, da die meisten organischen Stoffe elektrische Nichtleiter sind.

Ein Vergleich von markanten Einzelstoffverteilungen und der Verteilung der elektrischen Leitfähigkeiten (Tab. 1.26) soll diese Zusammenhänge an den Analysenergebnissen der Grundwasserprobenserie vom 21. März 1988 illustrieren (Abb. 1.55).

Gebiet	Meßstellen-Nr.	Erhöhte bzw. erniedrigte Stoffkonzentrationen	Mögliche Ursachen
LEITFÄHIGKEITSMAXIMA			
Alkeren	101, 116 A	GH, Ca^{2+} , SO_4^{2-}	Bauschutt, Düngung
Oberworben	104, 125	GH, CH, Ca^{2+} , K^+ , SO_4^{2-}	Baumaterial, Abwasser
Hinderfeld	110, 10	GH, Ca^{2+}	Düngung Containerbaumschule
Hauptstraße	119 A	Na^+ , Cl^-	Salzeinsatz auf Straßen
Palenzeyweg	112, (5)	Ca^{2+} , SO_4^{2-}	Düngung in Intensivkulturen
LEITFÄHIGKEITSMINIMA			
NW-Stole	103, 108, 117 A	GH, Ca^{2+} , SO_4^{2-} , CH	Zustrom geringer mineralisiert
Oberworben W	121	GH, CH, Ca^{2+} , NO_3^-	Reduktion, geringerer Eintrag
Binnenkanal	3, 105, 111, 118	GH, Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^-	Reduktion, GW-Zustrom geringer mineralisiert

(GH = Gesamthärte, CH = Carbonathärte)

Tab. 1.26: Leitfähigkeitsmaxima und -minima regulierende Ionen und Erläuterung der möglichen Ursachen (Probenahme E, März 1988).

1.6.10 BOR

In Probenahmeserie A (April 1987) wurden Grund- und Oberflächenwasseruntersuchungen auf Bor durchgeführt.

'Perborate' werden als Waschmittel-Zusatzstoffe (Bleichmittel) eingesetzt. Verschiedentlich konnte Bor, in Form der undissoziierten Borsäure, bereits als Indikator für Verunreinigungen durch häusliche Abwässer, sei es durch direkte Einträge, sei es durch Infiltration von verschmutzten Oberflächenwässern, verwandt werden (ARNETH & al. 1986).

Im Grund- und Oberflächenwasser von Worben konnten mit der 'Bormethode' keine Verunreinigungseinflüsse nachgewiesen werden. Die Borkonzentrationen lagen generell an oder unter der Nachweisgrenze von 0.01 mg/l.

Die Einzelergebnisse finden sich in Anlagetabelle 6.

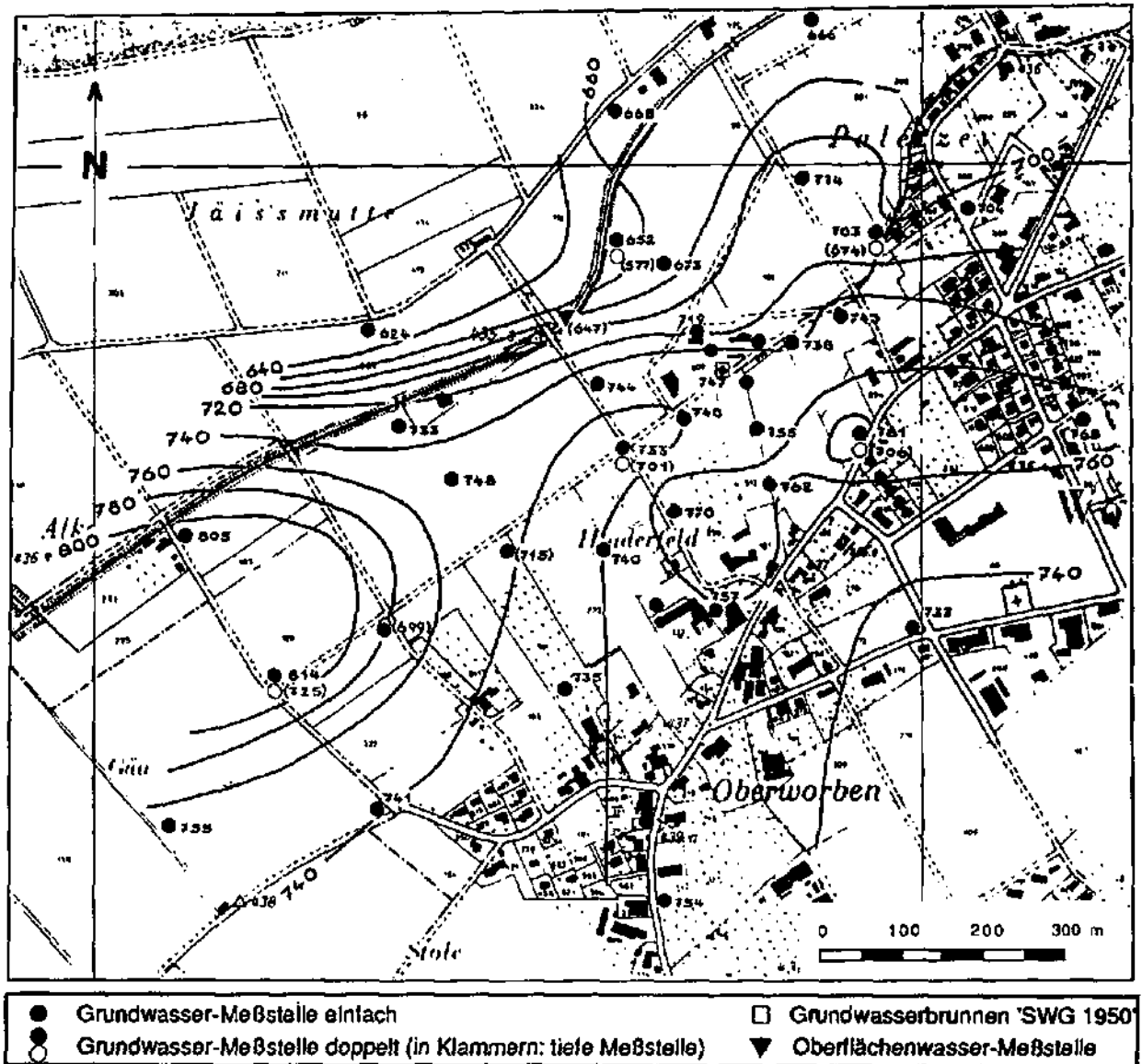


Abb. 1.55: Isolinien gleicher Leitfähigkeiten ($\mu\text{S}/\text{cm}$) im Grundwasser des Untersuchungsgebietes Worben am 21.03.1988.

1.6.11 GROSSPUMPVERSUCH: VERHALTEN DER ANORGANISCHEN PARAMETER

Ein Pumpversuch verändert, wie jede GW-Absenkung, die hydrochemischen Milieuverhältnisse innerhalb des Absenkungsbereiches. Sauerstoff kann in die neu entstandenen, wasserfreien Porenräume eindringen und Oxidationsprozesse auslösen. Weiterhin werden durch die veränderten Potentialverhältnisse Wasser aus brunnenferneren Zonen in den Fassungsbereich verlagert; sie können dort die hydrochemischen Verhältnisse beeinflussen.

Um mögliche Veränderungen dieser Art während des Großpumpversuches im September 1987 (vgl. Kap. 1.4.9.3) verfolgen zu können, wurden zu Beginn, bei Halbzeit und zu Ende des Pumpversuches die neun Horizontalfilterrohre des Brunnens '1950' sowie vier GW-Meßstellen der näheren Umgebung (Nr. 3, 5, 10 und 117 A) beprobt und auf die üblichen anorganischen Parameter untersucht. Mögliche Veränderungen im GW-Chemismus sowie ein möglicher Zusammenhang zwischen GW-Beschaffenheit und Anströmungsrichtung konnten so erkannt werden.

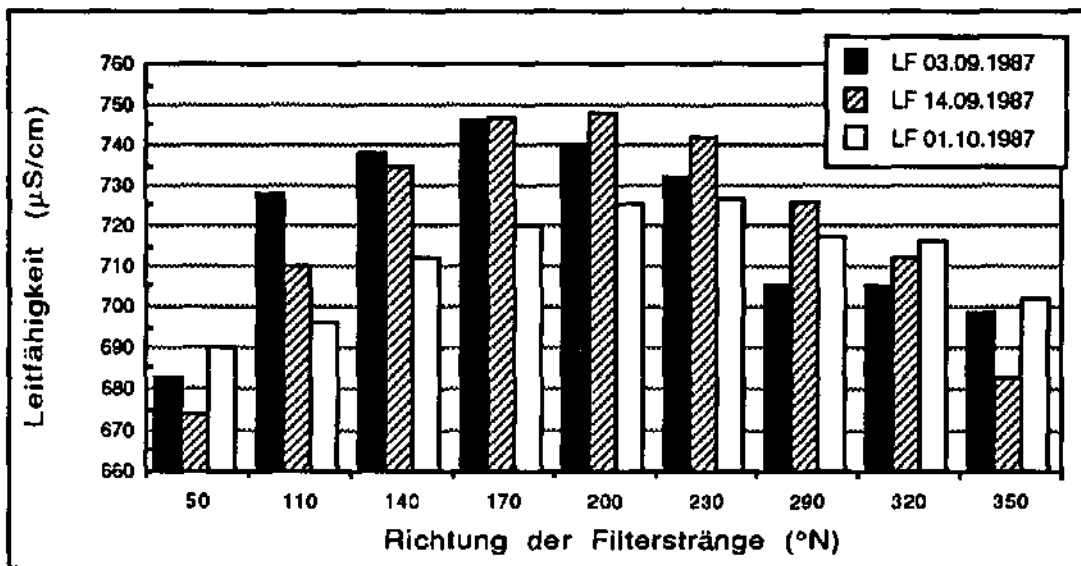


Abb. 1.56: Entwicklung der Leitfähigkeit in den Horizontalfilterrohren des Brunnens 1950 während des Großpumpversuches am 03.09., 14.09. und 01.10.1987.

Abbildung 1.56 zeigt eine deutliche Abhängigkeit zwischen der Höhe der elektrischen Leitfähigkeit der Wasser und deren Herkunftsrichtung. Die am stärksten mineralisierten Wasser stammten danach generell aus südlichen Richtungen. Während allerdings zu Beginn das Maximum genau im Süden lag, verlagerte sich die Herkunftsrichtung der höchstmineralisierten Wasser mit fortschreitender Pumpdauer nach Südwesten. Dies bedeutet, daß mit zunehmender Absenkung vermehrt höher mineralisiertes Grundwasser (vgl. Abb. 1.55) aus dem stromabwärtigen Bereich der Container-Baumschulanlage erfaßt wurde. Bei der dritten Probenahme hatten sich die Leitfähigkeiten, ausgelöst durch die starken Niederschläge Ende September, allgemein verringert.

Die unterschiedlichen Leitfähigkeiten der einzelnen Filterrohre waren vornehmlich in höheren Sulfat- und Calciumgehalten im Südwesten begründet. Ein Blick auf die umliegenden GW-Meßstellen zeigt diese erhöhten Konzentrationen auch in den Meßstellen 10 und 110 (beide im SW). Aus Norden anströmendes Wasser erschloß dagegen geringer mineralisiertes Grundwasser aus dem Bereich der 'Reduktionszone Binnenkanal' (vgl. 1.6.2.2). Es gab jedoch keine Anzeichen für Reduktionsvorgänge (Fe^{2+} , Mn^{2+} , NO_2^- etc.) im Grundwasser der nördlichen Horizontalfilterrohre.

In allen Filterrohren weitgehend unverändert blieben während des Pumpversuches die Stoffkonzentrationen von Natrium (5.5 - 7.1 mg/l), Kalium (2.1 - 3.2 mg/l), Ammonium (n.n.), Chlorid (15 - 19 mg/l) und Nitrit (n.n.). Sulfat war ebenfalls stabil, wenn die Konzentrationen auch räumlich variierten (s.o.).

Die Parameter Calcium, Gesamthärte, Carbonathärte und Nitrat nahmen in der N-Hälfte der Brunnenzuflüsse im Verlaufe des Pumpversuches leicht ab. Im Süden gingen sie zunächst ebenfalls zurück, zu Ende stiegen sie jedoch wieder an.

Im Norden ist dies mit der zunehmenden Erschließung geringer mineralisierter Wässer der 'Reduktionszone Binnenkanal' zu erklären. Im Süden zeigt die Abnahme dieser Parameter dagegen den vermehrten Zustrom von Wässern aus größerer Tiefe. Dieser Konzentrationsrückgang wurde durch die massive Infiltration hochmineralisierter Sickerwässer, als Folge der starken Niederschläge Ende September (vgl. Abb. 1.17), wieder rückgängig gemacht.

Die pH-Werte sanken im Verlauf des Pumpversuches zunächst; sie stiegen infolge der Regenfälle wieder stark an.

Auch eine Folge dieses außergewöhnlichen Niederschlagsereignisses (150 mm/48 h) war das massenhafte Auftreten von aeroben mesophilen Keimen in den östlichen Filtersträngen während der letzten Probenahme.

Die deutliche Konzentrationszunahme von Gesamteisen (bis 0.9 mg/l) und Zink (bis 0.32 mg/l) war vermutlich auf mechanische Ablösung in den Filtersträngen (verzinkte Stahlrohre), infolge der hohen Filtereintrittsgeschwindigkeiten, zurückzuführen. Gleichzeitig nahmen auch die Bleigehalte zu (bis 0.014 mg/l).

1.6.12 BEWERTUNG DER ANORGANISCH-HYDROCHEMISCHEN RESULTATE

Die anorganisch-chemische Beschaffenheit des in Brunnen '1950' geförderten Grundwassers wies die charakteristischen Merkmale des kaum durch Flußwasserinfiltration beeinflussten Seeland-Grundwassers auf (Sauerstoffarmut, hohe Gesamthärte, hohe Ca-Gehalte, hohe Carbonathärte). Die Konzentrationen der typischen anorganischen Belastungsparameter (Nitrat, Nitrit, Chlorid, Ammonium, Mangan, Schwermetalle) waren vergleichsweise gering.

Erhebliche Abweichungen von diesem Grundchemismus innerhalb des unter hydrogeologischen Gesichtspunkten kleinen Untersuchungsgebietes machten jedoch eine grundlegende Betrachtung der Ursachen für diese Abweichungen notwendig. Es konnten dabei natürliche und anthropogen bedingte Ursachen unterschieden werden. Es galt die Risiken abzuschätzen, die daraus für die SWG-Fassung erwachsen.

Bei den gelösten Kationen fielen die hohen Calciumgehalte auf, die nahezu alleine die sehr hohen Gesamthärten des Grundwassers bedingen. Magnesium, Natrium und Kalium lagen dagegen überall in niedrigen Konzentrationen vor. Entsprechend den hohen Calciumgehalten sind im Anionenbereich stark erhöhte Carbonathärten (bzw. Säurekapazität pH 4.3) typisch. Die Sulfatgehalte waren lokal massiv erhöht. Die für intensiv landwirtschaftlich genutzte Gebiete eher niedrigen Nitratkonzentrationen stiegen gebietsweise deutlich an. Chloride stellten kein Problem für die GW-Qualität in Worben dar.

Die chemischen Verunreinigungsindikatoren KMnO_4 -Verbrauch, Nitrit und Ammonium wiesen in Brunnennähe niedrige Konzentrationen auf, nahmen lokal aber auch erheblich zu.

Gesamteisen, Gesamtmangan und Schwermetalle führten nur nach starken Niederschlägen und bei stark reduzierenden GW-Verhältnissen zu Belastungen.

Die Sauerstoffsättigung, mit etwa 20% im Fassungsgebiet bereits defizitär, sank unter verstärkt Sauerstoff-reduzierenden Verhältnissen (Reduktionszonen) gebietsweise noch erheblich tiefer.

Aufgrund der Konzentrationsverteilung der anorganischen Parameter läßt sich eine Unterteilung des Untersuchungsgebietes in verschiedene Zonen, wie sie in Abb. 1.57 dargestellt ist, vornehmen.

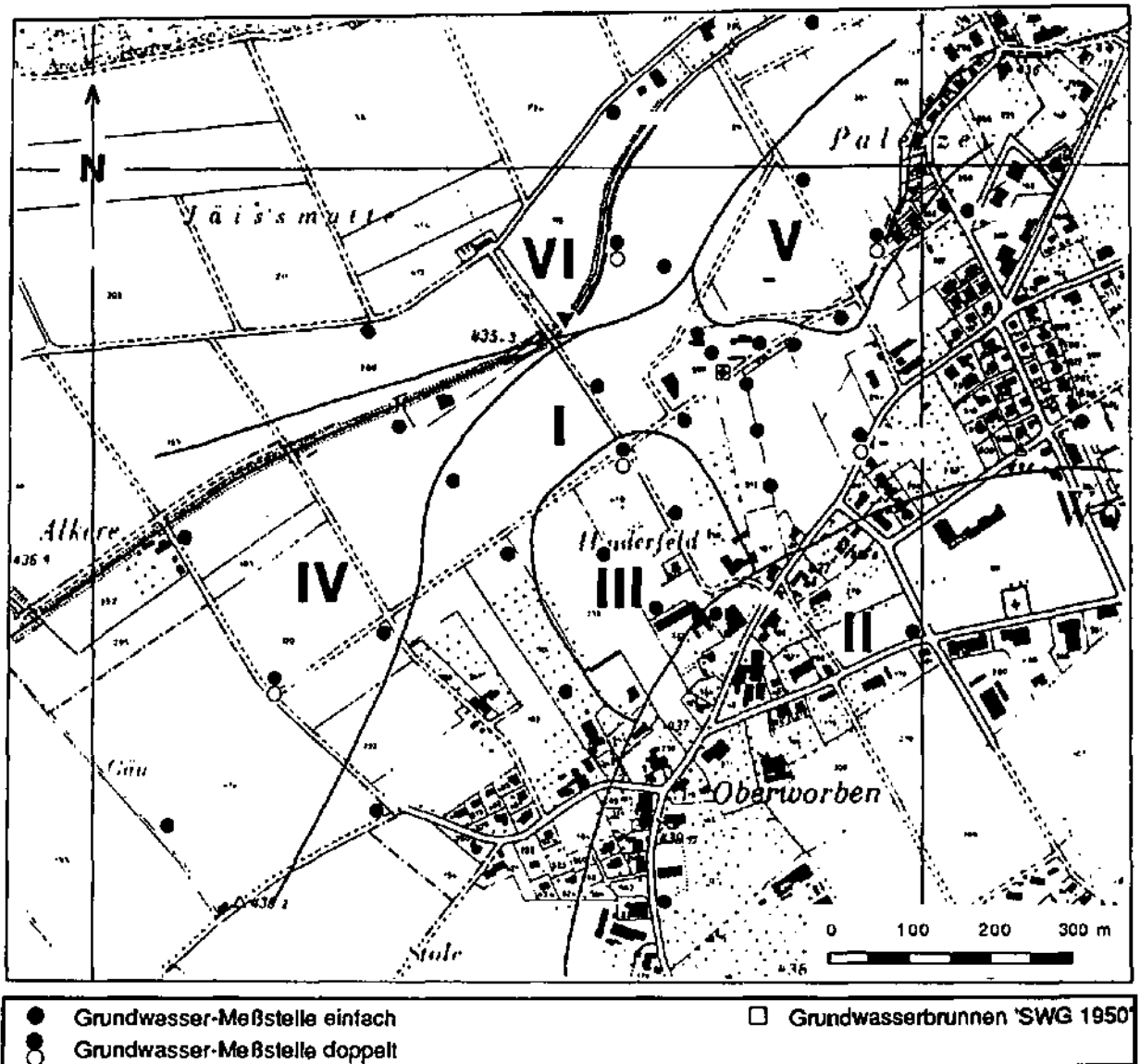


Abb. 1.57: Zonierung des Grundwassers in der Region Worben nach anorganisch-chemischen Belastungsparametern.

Nachfolgend sollen diese Zonen kurz beschrieben werden:

Die einzelnen Belastungskomponenten werden tabellarisch aufgeführt und ihr Auftreten innerhalb der Zonen in lokal (l) oder flächig (f) unterschieden.

Die wahrscheinlichen Ursachen der Belastung werden genannt (N = natürliche Ursachen, L = landwirtschaftliche Ursachen (ausg. landw. Betriebe), U = urbane Ursachen).

Die anzustrebende Verringerung der Belastungen wird mit 1 (= unmöglich), 2 (= bedingt möglich) und 3 (= möglich) eingeschätzt. Sanierungsmaßnahmen werden genannt.

Zone I

Meßstellen: Nr. 4, 6, 7, 8, 9, 10, 103, 107, 108, 109, 114, 115, 124 und 128 (GWB '1950' und '1939')
 Hydrochemie: Zone nur lokaler Belastungen mit relativ hohen Sauerstoffgehalten
 Nutzung: Ackerbau (SW), Grünland (Fassungsbereich), Siedlungsgebiet (NE)

Belastungs- substanz	Auftreten	Mögliche Ursachen	Sanierungs- maßnahmen
Nitrit	l (9,10,103,114)	N, L, U	1-2/(Dosiertere Düngung)
Natrium,Chlorid	l (119)	U	3/Verringerte Straßensalzung
Magnesium	l (6)	L	3/Dosiertere Düngung

Zone II

Meßstellen: Nr. 104, 121, 125
 Hydrochemie: Reduzierende GW-Eigenschaften (Reduktion von Nitrat, nicht aber von Sulfat)
 Nutzung: Siedlungsgebiet, Landwirtschaftsbetriebe

Belastungs- substanz	Auftreten	Mögliche Ursachen	Sanierungs- maßnahmen
O ₂ -Defizit	f	N, (U)	1/(Geringere Versiegelung)
Sulfat	f	U	2/Anlagenüberprüfungen
Nitrit	f	N, L, U	1-2/(Dosiertere Düngung)
Natrium,Chlorid	l (121)	U	3/Verringerte Straßensalzung
Ammonium	l (104,121)	N, L, U	1-2/(Dosiertere Düngung)
Kalium	l (121)	L	3/Dosiertere Düngung

Zone III

Meßstellen: Nr. 102, 110, 117, 123
 Hydrochemie: Erhöhte Sauerstoffdefizite, jedoch ohne Nitratreduktion
 Nutzung: Container-Baumschulanlage

Belastungs- substanz	Auftreten	Mögliche Ursachen	Sanierungs- maßnahmen
O ₂ -Defizit	f	N, (U)	1/(Geringere Versiegelung)
Sulfat	f	U (Schutt), (L)	1-2/(u.a. Geringere Düngung)
Nitrat	f (Sommer)	L	2/Tropfbewässerung
Calcium	f (Sommer)	U (Schutt), (L)	1-2/(u.a. Geringere Düngung)
Carbonathärte	f	U (Schutt), (L)	1-2

Zone IV

Meßstellen: Nr. 101, 106, 116, 122
 Hydrochemie: Übergangszone
 Nutzung: Intensiv-Landwirtschaft (Freiland-Baumschulen, provisorische Container-Baumschulanlage)

Belastungs- substanz	Auftreten	Mögliche Ursachen	Sanierungs- maßnahmen
Calcium	f (stark)	U (Schutt) + L?	1 oder 2
Sulfat	f (stark)	U (Schutt) + L?	1 oder 2
Magnesium	f (ohne 116)	U + L?	1 oder 2
Carbonathärte	f (ohne 116)	U + (L?)	1 oder 2
Nitrat	l (116 stark)	L	3/Dosiertere Düngung
Nitrit	l (116)	N, L	1-2/(Dosiertere Düngung)
Ammonium	l (116)	N, L	1-2/(Dosiertere Düngung)
Org. Substanz	l (116)	N, U (Schutt)	1
Bakteriologie	l (101)	U (Klärgrube)	3/ARA-Anschluß

Zone V

Meßstellen: Nr. S, 112, 120

Hydrochemie: Übergangszone

Nutzung: Intensiv-Landwirtschaft (Gemüse- und Obstbau)

Belastungs- substanz	Auftreten	Mögliche Ursachen	Sanierungs- maßnahmen
O ₂ -Defizit	f	N	1
Calcium	1 (112)	U, L	2/keine Intensivkulturen
Sulfat	f	U, L	2/keine Intensivkulturen
Nitrat	f (zeitweise)	L	3/keine Intensivkulturen
Nitrit	1 (112)	N, L	1-2/(Dosierte Düngung)
Ammonium	1 (zeitweise)	N, L	1-2/(Dosierte Düngung)

Zone VI

Meßstellen: Nr. 3, 105, 111, 113, 118

Hydrochemie: Sauerstoffarme Reduktionszone mit Nitrat- und Sulfatabbau; Anzeichen für GW-Zustrom aus Jensberg-Gebiet; seltene Binnenkanalinfiltrationen

Nutzung: Ackerbau

Belastungs- substanz	Auftreten	Mögliche Ursachen	Sanierungs- maßnahmen
O ₂ -Defizit	f	N	1
Nitrit	f	N	1
Ammonium	f (zeitweise)	N	1
Org. Substanz	f	N	1
Metalle und SM	f	N	1
Natrium	1 (118)	L	3/Dosierte Düngung
Nitrat	1 (111)	L	3/Dosierte Düngung

Der Brunnen '1950' liegt in der Zone der geringsten anorganisch-chemischen Belastungen des gesamten Aufnahmegebietes. Dies ist zum einen auf die GW-Schutzzonen aus dem Jahre 1973 zurückzuführen. Diese führen in der Umgebung der GW-Fassung eindeutig zu einer Stabilisierung des GW-Chemismus. Die stabile Gesamtmineralisation ist z.T. auch eine Folge der langjährigen GW-Förderung an dieser Stelle, durch verstärkten Zustrom geringer mineralisierter Wässer aus tieferen Zonen des GW-Leiters.

Eine größere Brunnentiefe könnte am selben Standort die Qualität des geförderten Wassers verbessern (geringere Gesamthärte, geringere Sulfatgehalte) und die Gesamtmineralisation herabsetzen. Dies zeigt ein Vergleich dieser Parameter an flachen und tiefen Probenahmestellen in Tabelle 1.27.

Parameter	Brunnen 1950	Meßstelle 117 A		Meßstelle 118 A		Meßstelle 119 A		Meßstelle 120 A	
		flach (Südwesten)	tief	flach (Nordwesten)	tief	flach (Südosten)	tief	flach (Nordosten)	tief
Leitfähigkeit	738	733	700	634	601	766	706	695	694
Gesamthärte	43.2	43.3	40.4	36.6	34.9	44.8	40.4	40.8	40.2
Sulfat	49	56	36	14	13	52	32	42	33

Tab. 1.27: Durchschnittliche Leitfähigkeiten ($\mu\text{S}/\text{cm}$), Gesamthärten ($^{\circ}\text{fH}$) und Sulfatgehalte (mg/l) an vier Doppelmeßstellen und im Brunnen 1950 im Zeitraum der Untersuchungen 1987/88.

Die Möglichkeiten einer Sanierung der festgestellten anorganisch-chemischen Belastungen müssen in Abhängigkeit von der wahrscheinlichen Herkunft wie folgt eingeschätzt werden:

Anthropogene Belastungen aus Landwirtschaft und Siedlungsraum

Wirkungsvolle Schutzzonenbestimmungen sowie eine permanente Überwachungsstrategie erlauben es, diese Belastungen zu verringern und die Ausbildung ähnlicher Verschmutzungsherde in der Zukunft zu verhindern. Bereits bestehende Bausubstanz und die damit verbundenen Risiken (Heizöltanks, Sickergruben, Kleindeponien, Undichtigkeiten im Kanalisationsnetz etc.), bereiten dabei sicherlich die größten Sanierungsprobleme.

Anthropogene Belastungen durch Geländeverfüllungen

In jeder urbanen Region gibt es Geländeauffüllungen, Deponien und ähnliche Ablagerungen von Fremdmaterial. Dies gilt auch für die Umgebung von Worben, zumal die natürliche Geländemorphologie hier sehr bewegt ist, und eine Geländeeinebnung daher im Interesse der Landwirtschaft liegt. Weiterhin existierten im Seeland zahllose kleine Kiesgruben, die später vielfach wieder verfüllt wurden. Der geringe GW-Flurabstand bedingt, daß diese künstlichen Auffüllungen heute von Grundwasser durchströmt werden. Wenn es sich in den allermeisten Fällen auch um völlig inerte Stoffe und natürliches Aushubmaterial handelt, so sind doch gelegentlich auch andere Materialien zur Ablagerung gekommen (Bauschutt, Straßenbaumaterial, Schrott etc.).

Noch vor einigen Jahren hat man sich wenig Gedanken um Spätfolgen solcher Ablagerungen für das Grundwasser gemacht. Heute müssen solche, im Grunde "zweitrangige" Verunreinigungs-herde, als nicht sanierbar angesehen werden, wenn sie auch lokal die Grundwasserqualität erheblich beeinflussen können (Sulfat- und Calciumbelastung in Worben). Die Kenntnis der Problematik sollte aber zur Verhinderung ähnlicher Maßnahmen in der Zukunft führen. Nutzungsvorschriften innerhalb der GW-Schutzzonen und eine verstärkte Überwachung des gesamten Grundwasservorkommens sind dazu eine geeignete Handhabe.

Natürliche Belastungen der GW-Qualität

Die Sauerstoffarmut sowie die hohen Gesamthärten des Seelandgrundwassers sind natürliche Beeinträchtigungen der GW-Qualität, ausgelöst durch den Kalk- und Humus-Reichtum der Sedimente (teilweise erhöht durch die intensive landwirtschaftliche Aktivität). Diese chemischen Eigenschaften bringt der GW-Strom bereits zu einem großen Teil mit, wie dies beispielsweise die nur wenig tieferen Gesamthärten und die ähnlichen Sauerstoff-Defizite in der mehrere km stromauf gelegenen GW-Fassung Kappelen zeigen.

Im Untersuchungsgebiet treten GW-Zonen mit stark reduzierenden Eigenschaften hinzu, die natürliche Belastungen mit unerwünschten Substanzen wie Eisen, Mangan, Nitrit und Ammonium hervorrufen. In diesen Zonen wird allerdings auch das ebenfalls unerwünschte Nitrat und Sulfat abgebaut. Hier liegt sicherlich ein Grund für die eher niedrigen Nitratwerte in der SWG-Fassung. Für eine Verlagerung der Reduktionszonen (Ausweitung) bei hohen GW-Entnahmemengen liegen keinerlei Anhaltspunkte vor.

Naturgemäß lassen sich diese Grundeigenschaften kaum beeinflussen. Eine regelmäßige Überwachung ist jedoch angezeigt, um eventuelle Veränderungen durch globale Einflüsse (z.B. pH-Wertänderung der Niederschläge; Zunahme der Schwermetalldepositionen) oder durch punktuelle Einflüsse (Temperaturänderungen durch Wärmepumpen; verändertes GW-Dargebot durch erhöhte GW-Entnahmen; Veränderung des GW-Chemismus durch künstliche Infiltrationen) frühzeitig erkennen zu können.

1.7 Organisch-chemische Grundwasser- und Bodenuntersuchungen

1.7.1 URBAN-ANTHROPOGENE BELASTUNGSPARAMETER

Die Überprüfung der qualitativen Beschaffenheit eines oberflächennahen Grundwassers muß in unseren dichtbesiedelten Lebensräumen ein Mindestmaß an charakteristisch urbanen Verunreinigungsparametern beinhalten. Dies gilt auch dann, wenn das Einzugsgebiet vorwiegend landwirtschaftlich genutzt wird.

20% des Untersuchungsgebietes Worben entfallen auf Siedlungsgebiete. Kanalisationen und andere Abwasseranlagen, Landwirtschaftsbetriebe, Gewerbebetriebe, Kleinindustrie, Privathäuser und Verkehrswege bergen dabei die größten anthropogenen GW-Verunreinigungsrisiken.

Die Ergebnisse von Untersuchungen auf anorganische Belastungsparameter wie Bor (Kap. 1.6.10), Sulfat (Kap. 1.6.3) etc. sowie organisch gebundenen Kohlenstoff (Kap. 1.6.8), die urban-anthropogene GW-Beeinflussungen anzeigen können, wurden bereits behandelt.

Als Grundabklärung wurden zu Beginn der GW-Untersuchungen auf PBM-Wirkstoffe in GW-Probenahme A zusätzlich eine Reihe von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen (LHKW) und der Summenparameter AOX in den Analytikumfang aufgenommen.

Organohalogenverbindungen und darunter vor allem chlorierte Kohlenwasserstoffe sind bereits häufig, auch in schweizerischen Grundwässern, nachgewiesen worden (u.a. FAHRNI 1984; LIEVRE 1989; HARSCH 1990). Ihr Vorkommen in der Umwelt ist generell als Zivilisationsschaden zu werten. LHKW's, die als Lösungs-, Entfettungs-, Reinigungs- und Extraktionsmittel in Industrie, Gewerbe und Handwerk breite Anwendung finden (jährliche Emissionen in der Schweiz 43.000 t, nach SCHÜPBACH 1989), sind persistent, oekotoxisch und stehen im Verdacht mutagener und kanzerogener Wirkung beim Menschen.

GW-Verunreinigungen durch halogenierte Kohlenwasserstoffe sind häufig die Folge sorglosen Umgangs, kleiner Undichtigkeiten, permanenter Verluste in den Untergrund und mangelhafter Entsorgung. Ein atmosphärischer Eintrag muß ebenfalls angenommen werden (WALTHER & al. 1985). Im Vergleich zu Wasser, weisen LHKW's eine höhere Dichte sowie eine geringere Viskosität und Oberflächenspannung auf. Ihre Wasserlöslichkeit ist gering. Aus diesen Gründen können sich Belastungen durch halogenierte Kohlenwasserstoffe an der Basis von GW-Leitern bzw. GW-Stockwerken anreichern.

In der schweizerischen Lebensmittelgesetzgebung (Fremd- und Inhaltsstoffverordnung, FIV) gilt derzeit für LHKW's ein Trinkwasser-Toleranzwert von 25 µg/l für Einzelsubstanzen und für die Summe.

1.7.1.1 Adsorbierbare Organische Halogenverbindungen (AOX)

Der Parameter AOX ('adsorbable organic halogen') erfaßt summarisch die an Aktivkohle adsorbierbaren, organisch gebundenen Halogenverbindungen und damit einen großen Teil der Organo-Halogene. AOX-Bestimmungen wurden bereits vielfach mit Erfolg zum Screening auf anthropogene organische Kohlenwasserstoffbelastungen im Grundwasser eingesetzt (ARNETH & al. 1986). AOX-Gehalte von unter 10 µg/l sind diesen Autoren zufolge als background-Belastung anzusehen.

Im Untersuchungsgebiet lagen die AOX-Gehalte an den 31 beprobten GW-Meßstellen - darunter die fünf tiefen Meßstellen - und im Binnenkanal (April 1987) jeweils unter der Nachweisgrenze von 10 µg/l (Analytikbeschreibung 6 in den Anlagen; Ergebnisse in Anhangtabelle 6). Im Hinblick auf die allgemeine Verbreitung dieser Stoffe in Grundwässern und deren mögliche Bedeutung als Lösungsvermittler, z.B. für PBM, erschien eine solche Routineabklärung jedoch angebracht.

1.7.1.2 Leichtflüchtige Halogenierte Kohlenwasserstoffe (Einzelsubstanzen)

In Ergänzung zu den AOX-Messungen wurden, ebenfalls im April 1987, Proben aus 25 GW-Meßstellen - darunter den 5 tiefen Meßstellen - und dem Binnenkanal, auf neun verschiedene LHKW-Verbindungen untersucht (Analytikbeschreibung 7 in den Anlagen; Ergebnisse in Anhangtabelle 6). Es handelte sich bei diesen Substanzen um eine Standardauswahl der am häufigsten verwandten halogenierten Kohlenwasserstoffe, entsprechend der deutschen DIN-Norm (Entwurf 38.407). Die Nachweisgrenzen (vgl. Tab. 1.28) lagen dabei erheblich niedriger als bei dem AOX-Summenverfahren, das zudem die LHKW's nur teilweise erfaßt.

ANALYSIERTE LHKW-VERBINDUNG		NACHWEISGRENZE
Dichlormethan (Methylenchlorid)	CH_2Cl_2	1.0 µg/l
Trichlormethan (Chloroform)	CHCl_3	0.1 µg/l
Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff)	CCl_4	0.1 µg/l
Bromdichlormethan	CHCl_2Br	0.1 µg/l
Dibromchlormethan	CHClBr_2	0.1 µg/l
Tribrommethan (Bromoform)	CHBr_3	0.1 µg/l
1,1,1-Trichlorethan (Trichlorethan)	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	0.1 µg/l
Trichlorethen (Trichlorethylen)	C_2HCl_3	0.1 µg/l
Tetrachlorethen (Perchlorethylen)	C_2Cl_4	0.1 µg/l

Tab. 1.28: Aufstellung der in Grund- und Oberflächenwasserproben aus Worben bestimmten Halogenkohlenwasserstoff-Verbindungen und deren Nachweisgrenzen.

In sämtlichen Grundwasserproben, auch aus den tiefen Meßstellen, wie auch im Binnenkanal, lagen die Konzentrationen aller LHKW-Einzelsubstanzen unter den jeweiligen Nachweisgrenzen.

1.7.1.3 Weitere Kohlenwasserstoff-Untersuchungen

An Sedimentproben eines Sickerschachtes auf dem Gelände der Container-Baumschule (Sickerschacht S 3, Lage vgl. Abb. 1.28) wurden Kohlenwasserstoffbestimmungen durchgeführt, da bereits mit bloßem Auge Verunreinigungen (schwarze Ölschlieren) erkennbar waren. Es ergaben sich erhöhte EOX-Gehalte (extrahierbare organische Halogenverbindungen) von 1.7 mg/kg und massive Gesamt-Kohlenwasserstoffbelastungen (14.000 mg/kg), vermutlich aus Mineralölrückständen. Der Sickerschacht leitete verunreinigtes Oberflächenwasser der betriebseigenen Parkplätze direkt ins Grundwasser ein. Die sofortige Schließung der bestehenden Schächte wurde daher dringend empfohlen.

Beim Abteufen der Meßstellen-Bohrung Nr. 114 an der Tribestraße wurde im Bohrgut ein deutlicher Benzingeruch bemerkt. Nachforschungen ergaben, daß dieser Verschmutzungsfall mindestens auf das Jahr 1975 zurückgeht. Damals war an dieser Stelle ein KFZ-Betrieb geschlossen worden, dessen Treibstofftank geleert und anschließend mit Sand verfüllt worden war (BURGER 1987).

In Wasserproben aus GW-Meßstelle Nr. 114 waren Vergaserkraftstoff-spezifische Inhaltsstoffe in Spuren nachweisbar:

- Schöpfprobe vor Abpumpen	Toluol	:	1.4	µg/l
	Xylole (Summe)	:	0.2	µg/l
	KW-Gesamtbelastung	:	14	µg/l
- Schöpfprobe nach Abpumpen	Toluol	:	0.08	µg/l
	KW-Gesamtbelastung	:	< 1	µg/l

Nach zahlreichen Sondierungsbohrungen in der näheren Umgebung ließ sich eine nur sehr engräumige Belastungszone (Durchmesser von wenigen Metern) erkennen. In Anbetracht des Alters und des geringen Ausmaßes der Verunreinigung sowie wegen der großen Entfernung zum TW-Brunnen (360 m stromab des Brunnens), war kein Sanierungsbedarf erkennbar.

1.7.2 PFLANZENBEHANDLUNGSMITTEL (PBM)

Zentrales Ziel der GW-Untersuchungen 1987/88 in Worben war die Feststellung möglicher, durch die Intensivlandwirtschaft und speziell den Baumschulbetrieb verursachter GW-Belastungen, sowie eine Abschätzung des hiermit verbundenen Risikopotentials. Untersuchungen auf eventuelle PBM-Rückstände in Boden und Grundwasser nahmen darin naturgemäß breiten Raum ein.

Das Grundwasser wurde hierzu im Rahmen der fünf Probenahmen A bis E sowie während des Dauerpumpversuches an zahlreichen Meßstellen auf Rückstände ausgewählter PBM-Substanzen untersucht. Weiterhin wurden in den Probenahmen A, D und E die PBM-Gehalte in den Bodenprofilen der sechs N_{min} -Testparzellen (vgl. Kap. 1.6.2.3) bestimmt. Die vollständigen PBM-Analysenergebnisse finden sich in den Anhangtabellen 4 (Wasser) und 5 (Boden).

Im Bewußtsein, aus finanziellen und technischen Gründen nur einen kleinen Teil der im Einzugsgebiet der GW-Fassung eingesetzten PBM-Substanzen analysieren zu können, mußte eine Vorauswahl getroffen werden. Wegen der geographischen Lage der Container-Baumschulanlage (vgl. Abb. 1.28), im GW-Zustrombereich der SWG-Fassung (150 m stromaufwärts), und wegen der bekannt hohen PBM-Einsatzmengen in Anlagen dieser Art, wurde für die Boden- und GW-Untersuchungen eine Prioritätenliste, vor allem aus dort eingesetzten Wirkstoffen, erstellt. Die Gefahr einer Boden- bzw. GW-Belastung durch PBM erschien im Bereich der Container-Baumschulanlage umso größer (vgl. Kap. 1.5.1.4), da auf diesem Gelände alle PBM-Präparate des Betriebes gelagert und die Spritzmittelbrühen für Container- und Freilandanlagen zubereitet und deren Reste beseitigt wurden. Die dort angewandten PBM-Wirkstoffe waren, im Gegensatz zum PBM-Einsatz der übrigen Landwirtschaft, bereits zu Beginn der Untersuchungen, d.h. vor der landwirtschaftlichen Aufnahme (vgl. Kap. 1.5.1), nach Wirkstoffen, Einsatzmengen und Einsatzzeitpunkten bekannt. Natürlich wird ein Teil dieser Substanzen auch von der übrigen Landwirtschaft verwandt.

1.7.2.1 PBM-Einsatz und Auswahl des Analytikumfangs

Im Rahmen der Aufnahme der landwirtschaftlichen Bewirtschaftungsverhältnisse (vgl. Kap. 1.5.1) wurden auch die PBM-Einsatzmengen im Untersuchungsgebiet erfaßt. Die in den Jahren 1986 und 1987 im Untersuchungsgebiet auf landwirtschaftlich genutzten Flächen (220 ha) ausgebrachten PBM-Mengen sind zusammen mit den Aufnahmeergebnissen der Jahre 1988 und 1989 in Tabelle 2.3 zusammengefaßt. Von den insgesamt 88 eingesetzten PBM-Wirkstoffen (1986 und 1987) waren 42 Herbizide, 30 Fungizide und 16 Insektizid-Wirkstoffe. Mengenmäßig entfielen 62% auf Herbizide (330 kg im Jahr 1987), 36% (197 kg im Jahr 1987) auf Fungizide und nur 2% (8 kg im Jahr 1987) auf Insektizide.

Während Herbizide nahezu in allen Kulturen gleichmäßig eingesetzt wurden, kam ein Großteil der Fungizide und Insektizide nur in einem kleinen Teil der Kulturen zum Einsatz: Fungizide besonders im Kartoffelanbau, bei Obst, Beeren und Gemüse sowie in den Baumschulanlagen; Insektizide bei Zuckerrüben, Raps und vor allem in der Container-Baumschule.

Ein Vergleich zwischen den 1986 im Untersuchungsgebiet (landwirtschaftlich genutzte Flächen) und in den Baumschulanlagen pro Hektar eingesetzten Wirkstoffmengen zeigt dies deutlich:

	UNTERSUCHUNGSGEBIET (220 ha)	CONTAINER-BS (4,5 ha)	CONTAINER+FREILAND-BS (13 ha)
HERBIZIDE	1.54 kg/ha	1.39 kg/ha	0.81 kg/ha
FUNGIZIDE	1.01 kg/ha	4.76 kg/ha	4.73 kg/ha
INSEKTIZIDE	0.05 kg/ha	0.64 kg/ha	0.29 kg/ha

Anders ausgedrückt bedeutet dies, daß in der Container-Anlage, die 2% der landwirtschaftlichen

Gesamtfläche im Untersuchungsgebiet umfaßt, 11% aller Fungizide und 30% aller Insektizide eingesetzt wurden. Nimmt man die Freilandbaumschule hinzu (zusammen 5.1% der Gesamtfläche), so wurden sogar 31% der Fungizide und 38% der Insektizide hier ausgebracht. Der detaillierte PBM-Einsatz in den Baumschulanlagen (Tab. 1.29 und 1.30) konnte zu Beginn des Jahres 1987 aus dem Spritzplan der Baumschulleitung zusammengestellt werden.

Container-Baumschulflächen umfaßten gleichbleibend 4.5 ha des Untersuchungsgebietes, wovon allerdings ein Teil nicht genutzt wurde (Wege, Freiflächen etc.). Die Berechnung der eingesetzten PBM-Mengen erfolgte daher für 3.8 ha. Es wurden bei jeder Sprühbehandlung etwa 800 bis 1000 l/ha PBM-Brühen ausgebracht.

PBM-Präparat	Menge	PBM-Wirkstoff	Gehalt	Wirkstoffmenge
HERBIZIDE	(Behandlung Anfang Februar und September)			
'Gardenurs'	150 kg	Propyzamid Oxyfluorfen	2 % 0.5 %	3.00 kg 0.75 kg
'Gesatop'	3.8 kg	Simazin	50 %	1.90 kg
'Priglone'	1.9 l	Paraquat Diquat	169 g/l 146 g/l	0.32 kg 0.28 kg
FUNGIZIDE	(Behandlung Anfang Juni, Juli, August und September)			
'Dithane Ultra'	13.7 kg	Mancozeb	80 %	10.96 kg
'M-Special'	6.8 kg	Zineb Captan	47 % 25 %	3.20 kg 1.70 kg
'Funginex'	22.2 l	Triforin	200 g/l	4.44 kg
'Cupromaag'	0.3 kg	Kupfer	45 %	0.14 kg
'Rovral'	2.0 kg	Iprodion	50 %	1.00 kg
INSEKTIZIDE	(Behandlung wie Fungizide)			
'Ambush'	1.0 l	Permethrin	250 g/l	0.25 kg
'Kelthane'	5.1 kg	Dicofol	25 %	1.28 kg
'Perfektion'	3.4 l	Dimethoat	400 g/l	1.36 kg
TOTAL				30.58 kg

Tab. 1.29: Jährlicher PBM-Einsatz in der Container-Baumschulanlage Worben (1986 und 1987).

Freiland-Baumschulflächen nahmen ca. 8,5 ha des Untersuchungsgebietes ein. Durch Wechsel zwischen normaler landwirtschaftlicher Nutzung und Baumschulnutzung auf einzelnen Parzellen veränderte sich diese Fläche jahreszeitbedingt geringfügig. Die eingesetzten Wirkstoffmengen entsprachen in etwa dem Hektarverbrauch der sonstigen Landwirtschaft, allerdings war die Wirkstoffpalette größer. Die ausgebrachten Brühemengen betrugen pro Spritzung 800 l/ha.

PBM-Präparat	Menge		PBM-Wirkstoff	Gehalt	Wirkstoffmenge	
	1986	1987			1986	1987
HERBLIZIDE	(Behandlung Anfang August)					
'Anithen-S'	12.0 l	10.0 l	MCPA Flurenolcarbonsäure	333 g/l 100 g/l	4.00 kg 1.20 kg	3.33 kg 1.00 kg
FUNGIZIDE	(Rosen; Behandlung Ende Mai, Ende Juni, Anfang September und Anfang Oktober)					
'Dithane Ultra'	14.4 kg	14.4 kg	Mancozeb	80 %	11.52 kg	11.52 kg
'HortoRose'	14.4 kg	14.4 kg	Dodemorph Dodine	28 % 5.8 %	4.03 kg 0.84 kg	4.03 kg 0.84 kg
FUNGIZIDE	(Obst; Behandlungstermine wie Rosen)					
'Delan'	2.8 kg	2.7 kg	Dithianon	75 %	2.10 kg	2.03 kg
'Sufralo'	28.4 kg	27.0 kg	Schwefel	80 %	22.72 kg	21.60 kg
INSEKTIZIDE	(Obst)					
'Alaxon D'	3.8 l	3.6 l	Diazinon	230 g/l	0.87 kg	0.83 kg

Tab. 1.30: Jährlicher PBM-Einsatz in den Freiland-Baumschulanlagen in Worben (1986 und 1987).

In Kenntnis der in der Container-Baumschule eingesetzten Wirkstoffe wurde nach den technischen Möglichkeiten des beauftragten Untersuchungslabors ein Analytikprogramm auf 9 dieser PBM-Wirkstoffe bzw. deren Metaboliten zusammengestellt (vgl. Tab. 1.31). Es handelte sich um die Wirkstoffe Simazin, Propyzamid, Captan, Triforin, Dimethoat, Dicofol, Permethrin, CS₂-Äquivalent (Mancozeb, Zineb) und den Metaboliten ETU. Diese Liste ließ sich analysetechnisch leicht um mehrere Wirkstoffe erweitern, die außerhalb der Baumschule (Atrazin, Captafol) bzw. im Untersuchungsgebiet gar nicht eingesetzt wurden (Terbutylazin, Thiram, Folpet, Phosalon, Disulfoton, Parathion-methyl, Fenthion).

Eine Bestimmung von Paraquat und Diquat (Bipyridiliumderivate) in den Grundwasserproben erschien aufgrund der extrem niedrigen Mobilität dieser kationischen Herbizide sinnlos.

Einzelstoffbestimmungen auf Mancozeb und Zineb (Dithiocarbamatfungizide) wurde, wegen deren hoher Abbauneigung zu Ethylenthioharnstoff (ETU), eine GW-Untersuchung auf diesen Metaboliten vorgezogen.

Nachweisversuche auf Paraquat, Diquat, Mancozeb und Zineb in Bodenproben (April 1987) scheiterten an zu hohen Nachweisgrenzen (jeweils 50 µg/kg) der speziell entwickelten Bestimmungsverfahren (vgl. Analytikbeschreibungen 2, 3 und 4 in den Anlagen).

Im Einzelnen wurden zur Bestimmung der PBM-Wirkstoffe folgende Detektionssysteme eingesetzt (Ausführliche Analytikbeschreibungen in den Anlagen):

- GC-NPD Triazine, Phosphorsäureester, ETU
- GC-ECD Propyzamid, Thiram, einige Phosphorsäureester, Permethrin, Dicofol
- HPLC-UV Propyzamid, Thiram, Captan, Phosphorsäureester, Permethrin, ETU;
weiterhin: Paraquat und Diquat (Boden); Dithiocarbamate (Boden) als
Summenmethode (CS₂)

Tabelle 1.31 gibt eine Zusammenstellung der analysierten PBM-Wirkstoffe. Aufgeführt werden die Anwendungsmengen in der Container-Anlage und im gesamten Untersuchungsgebiet (1987) sowie die erreichten Nachweisgrenzen für Grundwasser- und Boden-Proben im gesamten Untersuchungszeitraum.

Analysierter PBM-Wirkstoff	Aufwandmengen 1987		Nachweisgrenzen ¹	
	Cont.-8S	Unters.-gebiet	Wasserproben	Bodenproben
HERBIZIDE				
Atrazin	-	21.3 kg	0.003 - 0.02 µg/l	0.05 - 5 µg/kg
Simazin	1.9 kg	1.9 kg	0.002 - 0.02 µg/l	0.05 - 5 µg/kg
Terbutylazin	-	-	0.002 - 0.02 µg/l	0.05 - 5 µg/kg
Propyzamid	3.0 kg	3.0 kg	0.001 - 0.01 µg/l	0.05 - 8 µg/kg
FUNGIZIDE				
Thiram	-	-	0.03 - 3 µg/l	8 - 80 µg/kg
Captan	1.7 kg	2.0 kg	0.002 - 0.02 µg/l	0.1 - 5 µg/kg
Captafol	-	13.9 kg	0.006 - 0.2 µg/l	0.05 - 10 µg/kg
Folpet	-	-	0.002 - 0.02 µg/l	0.1 - 5 µg/kg
Triforin	4.4 kg	4.6 kg	0.009 - 0.2 µg/l	0.22 - 150 µg/kg
CS ₂ -Äquivalent	14.2 kg ³	99.6 kg ³	-	50 µg/kg
ETU ²	14.2 kg ³	99.6 kg ³	0.02 - 0.1 µg/l	0.08 - 40 µg/kg
INSEKTIZIDE				
Dimethoat	1.4 kg	1.5 kg	0.002 - 0.02 µg/l	0.02 - 15 µg/kg
Phosalon	-	-	0.002 - 0.02 µg/l	0.05 - 2 µg/kg
Disulfoton	- ⁴	- ⁴	0.002 - 0.02 µg/l	0.04 - 7 µg/kg
Parathion-methyl	- ⁴	- ⁴	0.001 - 0.02 µg/l	0.02 - 2 µg/kg
Fenthion	- ⁴	- ⁴	0.001 - 0.03 µg/l	0.02 - 8 µg/kg
Permethrin (c/t)	0.25 kg	0.25 kg	0.002 - 0.02 µg/l	0.04 - 8 µg/kg
Dicofol	1.3 kg	1.3 kg	0.002 - 0.02 µg/l	0.22 - 5 µg/kg

¹ Schwankungsbereich der analytischen Nachweisgrenzen über die gesamte Untersuchungsdauer.

² Metabolit der Dithiocarbamat-Fungizide.

³ Die Aufwandmengen gelten für die Summe der Dithiocarbamate.

⁴ Im schweizerischen Pflanzenschutzmittelverzeichnis 1988/89 nicht aufgeführt, d.h. für die landwirtschaftliche Anwendung nicht zugelassen.

Tab. 1.31: Im Rahmen des Untersuchungsprogrammes 1987/88 in Boden und Grundwasser bestimmte PBM-Wirkstoffe, unter Angabe der landwirtschaftlichen Einsatzmengen und der spurenanalytischen Nachweisgrenzen.

Der PBM-Einsatz auf den beprobten Landwirtschaftsparzellen außerhalb der Container-Anlage (Bodenprobenahmepunkte Nr. 5, 107, 111, 116; vgl. Abb. 1.39) wird in Tabelle 1.32 zusammengefaßt. Auf die meisten dieser Wirkstoffe konnte im Rahmen der Fallstudie, aus den oben beschriebenen Gründen, nicht näher eingegangen werden.

Die sonstigen Angaben zur Bewirtschaftung dieser Parzellen können Tabelle 1.20 entnommen werden.

Test-Standort	Eingesetzte Produkte	Wirkstoffinhalt	Landwirtschaftl. Kultur	Einsatz-menge	Einsatz-datum
5	Aricosan	Napropamid, Monolinuron	Bohnen	3 kg/ha	05/86
	Venzar	Lenacil	Erdbeeren	2 kg/ha	04/87
107	Aniten Combi	MCPA, Dicamba, Flurenol-carbonsäure	Winterweizen	3 l/ha	04/86
	Cycocel	CCC, CC	Winterweizen	0.8 l/ha	04/86
	Tiltz	Captafol, Propiconazol	Winterweizen	1 kg/ha	07/86
	Goltix	Metamitron	Zuckerrüben	1.7 kg/ha	04/87
111	Tribunil	Methabenzthiazuron	Winterweizen	2.5 kg/ha	03/86
	Cycocel	CCC, CC	Winterweizen	0.75 l/ha	03/86
	Comodor T	Tebutam, Trifluralin	Raps	5 l/ha	09/86
116	Betanal	Phenmedipham	Zuckerrüben	4 l/ha	04/86
	Goltix	Metamitron	Zuckerrüben	4 kg/ha	04/86
	Arelon	Isoproturon	Winterweizen	3 l/ha	03/87
	Erpanol	MCPP, 2,4D	Winterweizen	5 l/ha	04/87
	Corbel	Fenpropimorph	Winterweizen	1 l/ha	05/87
	Devrinol	Napropamid	Raps	3 kg/ha	08/87

Tab. 1.32 PBM-Einsatz im Beprobungszeitraum auf den vier Testparzellen außerhalb der Baumschulanlage.

1.7.2.2 PBM-Rückstände in Boden und Grundwasser, Allgemeine Bewertung

Die PBM-Rückstandskonzentrationen in Böden und Grundwasser des Untersuchungsgebietes können auf der Basis der analysierten Wirkstoffpalette generell als niedrig bezeichnet werden. Dies gilt besonders in Anbetracht der eher ungünstigen hydrogeologischen Verhältnisse und der massiven Anwendung synthetischer Agrochemikalien. In Abhängigkeit von Probenahmezeitpunkt und -ort konnten für einzelne Wirkstoffe und Wirkstoffgruppen jedoch auch deutliche Konzentrationsänderungen beobachtet werden, die nachfolgend näher erörtert werden sollen.

Erwartungsgemäß lagen die Rückstandskonzentrationen im Boden deutlich über denen des Grundwassers. Allerdings waren erhöhte PBM-Gehalte im Boden zumeist auf die ersten Zentimeter der Bodenprofile beschränkt. Größenordnungsweise kann man, im Falle einer vertikalen PBM-Verlagerung, in sorptionsstarken, tonhaltigen Böden - wie zumeist in der Region Worben - zwei bis drei Zehnerpotenzen höhere PBM-Konzentrationen im Boden als im Sickerwasser erwarten (freundl. Mitt. Dr. H. Spittank, vormals Claytex Consulting GmbH). Erst ab Bodenbelastungen von etwa 5 µg/kg in sandigen und von etwa 100 µg/kg in tonigen Böden ist danach bei ungünstigen Substanzeigenschaften von relevanten Einträgen ins Grundwasser auszugehen.

In dieser Hinsicht sind die festgestellten PBM-Konzentrationen in den untersuchten, vorwiegend lehmigen Bodenprofilen, im Vergleich zu den im Grundwasser gemessenen Konzentrationen, generell als niedrig zu bewerten.

Die beiden Frühjahrs-Probenahmen (April 1987 und März 1988) fielen während der gaschromato-

graphischen und hochdruckflüssigkeits-chromatographischen Untersuchungen durch erhöhte organische Grundbelastungen auf. Dies drückt sich bei den PBM-Ergebnissen durch leicht erhöhte Nachweisgrenzen für diese Probenahmeserien aus.

Die ansonsten erreichten, sehr niedrigen Nachweisgrenzen - für Wasserproben im Nanogramm-bereich und für Bodenproben im Zehntel- bis Hundertstel-Mikrogrammbereich - sollten nicht zu Überinterpretationen der Ergebnisse führen. Zumal bei den angewandten Multikomponentenmethoden besteht die Gefahr von Einbußen bei der Selektivität. Dies gilt besonders bei den vorliegenden niedrigen Stoffkonzentrationen. Eine größere Sicherheit bei der Identifikation wäre unter Hinzuziehung noch aufwendigerer Bestimmungsmethoden zwar möglich gewesen, erschien jedoch in Anbetracht der festgestellten Belastungen nicht sinnvoll und zudem finanziell nicht realisierbar (CLAYTEX CONSULTING 1989).

In Abstimmung mit den bearbeitenden Chemikern werden für die Mehrzahl der PBM-Wirkstoffe nachfolgend nur Einzelbefunde von $\geq 0.05 \mu\text{g/l}$ in Wasserproben und von $\geq 5 \mu\text{g/kg}$ in Bodenproben als gesichert berücksichtigt. Der Spurenanalytik anhaftende Unsicherheiten bleiben auch in diesen immer noch niedrigen Konzentrationsbereichen bestehen (vgl. Wirkstoffe Thiram und Triforin), die Wahrscheinlichkeit von Fehlinterpretationen verringert sich jedoch erheblich (zu dieser Thematik vgl. Kapitel 3.4).

Ein unter diesen Prämissen erhaltener, positiver PBM-Befund in Boden- oder GW-Proben läßt die folgenden Interpretationsmöglichkeiten zu:

A Der Wirkstoff wurde an diesem Standort nach Angabe des Landwirtes angewandt

- a) Die gefundene Substanz stammt aus dem betreffenden PBM-Einsatz oder aus solchen früherer Jahre.
- b) Möglichkeiten unter B, ohne a.

B Der Wirkstoff wurde an diesem Standort nach Angabe des Landwirtes nicht angewandt

- a) Die Angaben des Landwirtes sind unrichtig.
- b) Der Wirkstoff stammt aus Quellen, die dem Landwirt nicht bekannt sind (Herbizideinsatz an Wegrändern; Verunreinigungen im PBM-Produkt; Eintrag bei der Aussaat z.B. über Saatbeizmittel etc.).
- c) Der Wirkstoff wurde vor Beginn des Untersuchungszeitraumes angewandt und noch nicht vollständig abgebaut.
- d) Der Wirkstoff wurde mit dem Grundwasserstrom von außen eingetragen. (Für Bodenbefunde ist dies bei den zumeist niedrigen GW-Flurabständen für Profiltiefen von $\geq 0.5 \text{ m}$ möglich.)
- e) Der Wirkstoff wurde über atmosphärische Immissionen eingetragen. (PBM werden zwar zunehmend in Niederschlägen und Luft nachgewiesen, die Konzentrationen erscheinen jedoch zu niedrig, um signifikante Konzentrationszunahmen im Anschluß an die Bodenpassage zu bewirken.)
- f) Falschpositives Ergebnis durch Fehler bei der Analytik und durch Verunreinigungen (Verunreinigung bei Probenahme oder Laborbehandlung; Überlagerungen, Fehlinterpretationen etc.).

**1.7.2.3 PBM-Rückstände in Boden und Grundwasser, Detailergebnisse
(getrennt nach chemischen Wirkstoffgruppen)**

Zur kurzen Beschreibung der spurenanalytisch bestimmten PBM-Wirkstoffe, die im Untersuchungsgebiet durch die Landwirtschaft eingesetzt wurden, sind zunächst die wichtigsten Stoffeigenschaften tabellarisch zusammengestellt (Tab. 1.33). Neben chemisch-physikalischen Stoffdaten sind, wenn verfügbar, Angaben zur akuten oralen Toxizität (LD_{50}), zur Mobilität (K_{OC} -Wert) und zur Persistenz

in Böden ($t_{1/2}$) aufgeführt. Weitere Wirkstoff-Daten sind Anhangtabelle 7 zu entnehmen.

Die vollständigen Ergebniszusammenstellungen der Grundwasser- und Bodenanalysen auf PBM-Rückstände im Untersuchungsgebiet Worben finden sich in den Anhangtabellen 4 (Wasser) und 5 (Boden) sowie in CLAYTEX CONSULTING (1989).

DITHIOCARBAMAT-FUNGIZIDE

Die Metallsalze des Dithiocarbamats gehen strukturell auf die instabile Ausgangssubstanz Dithiocarbaminsäure zurück. Carbamate sind daher generell gut abbaubar. Die Wirkmechanismen des abgespaltenen fungiziden Dithiocarbamations sind äußerst vielseitig. Fungizide der Dithiocarbamatgruppe haben zu einem großen Teil Schwefel- und Kupferpräparate ersetzt, da sie eine wesentlich bessere Pflanzenverträglichkeit aufweisen (HEITEFUSS 1987).

Aus der Gruppe der Dithiocarbamat-Fungizide wurden im Untersuchungsgebiet die Alkylendis-dithiocarbamate Mancozeb und Zineb eingesetzt. Mancozeb ist eine Komplexverbindung aus Maneb und Zineb und soll eine höhere Stabilität als die beiden Einzelkomponenten aufweisen. Ein Abbau dieser Wirkstoffe in Ethylenthioharnstoff (ETU) ist vielfach beschrieben. ETU entsteht bereits bei Herstellung und Lagerung. Auch im Boden werden Dithiocarbamate rasch zu ETU metabolisiert.

In Grundwässern wurden Maneb, Mancozeb und Zineb bislang nicht nachgewiesen. Aus den Niederlanden sind dagegen Grundwasser-Funde von ETU beschrieben (vgl. Kap. 3.7).

Dithiocarbamat-Analytik

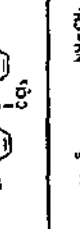
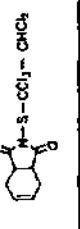
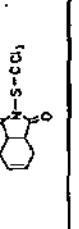
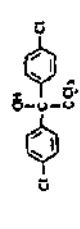
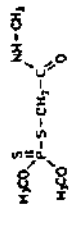
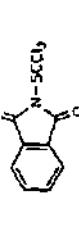
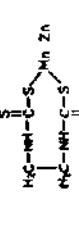
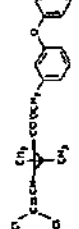
In den ersten beiden Probenahmen A und B (April und Juli 1987) wurden die Dithiocarbamatgehalte (und gleichzeitig die Gehalte an anderen schwefelhaltigen Fungiziden) der Bodenprofile versuchsweise über den Summenparameter 'CS₂-Äquivalent' bestimmt. Bei dieser Methode entspricht 1 g CS₂-unit 1.75 g Maneb, 3.35 g Mancozeb, 1.58 g Thiram und 1.81 Zineb. In Anbetracht der hohen Nachweisgrenze von 50 µg/kg und der nahezu ausschließlich negativen Ergebnisse, wurden diese Bestimmungen später nicht fortgeführt.

HPLC-Einzelstoffbestimmungen in Boden und Grundwasser gelangen lediglich für Thiram (TMTD), ein der Landwirtebefragung zufolge nicht angewandtes Thiuram-Fungizid, das den Dithiocarbamaten strukturell eng verwandt ist. Im Elutionsbereich von Thiram wurden vor allem in den Probenahmen A (April 1987) und B (Juli 1987) höhere Signale registriert (vgl. Anhangtab. 4 und 5), wobei aber Anhaltspunkte dafür vorlagen, daß es sich hierbei um Überlagerungen durch eine andere, nicht untersuchte Substanz gehandelt haben muß.

Die ETU-Bestimmungen wurden an allen Wasser- und Bodenproben mittels HPLC und GC-NPD durchgeführt.

Dithiocarbamat-Input

Dithiocarbamat-Fungizide wurden in großen Aufwandmengen (ca. 100 kg pro Jahr auf 220 ha) in den Baumschulanlagen, sowie im Kartoffel-, Obst- und Gemüsebau eingesetzt. Davon entfielen 31.2 kg auf den Wirkstoff Maneb, 65.6 kg auf Mancozeb und etwa 3 kg auf Zineb (Angaben für 1987). Je ca. 11 kg Mancozeb sowie das gesamte Zineb wurden in den Container- und Freiland-Baumschulanlagen ausgebracht. Thiram wurde nach Angaben der Landwirte nicht verwandt, könnte jedoch unbemerkt als Saatbeizmittel (Gemüse- und Maisbau) in den Boden gelangt sein.

Wirkstoff (common name)	Typ	Summenformel	Stoffgruppe	Chemische Bezeichnung	Strukturformel	Wasserlöslichkeit mg/l	LD ₅₀ (akut oral) mg/kg	KOC	T _{1/2} [d]
Atrazin	H	C ₆ H ₆ ClN ₃	Triazin	2-Chlor-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin		30 mg/l (20°C)	R: 1869 - 3080 mg/kg	163 ± 80	64 - 204
Captafol	F	C ₁₀ H ₆ Cl ₄ NO ₂ S	Phthalimid	N-Tetrachlorethylthio-tetrahydro-phthalimid		14 mg/l (20°C)	R: 5000 - 6300 mg/kg	1 - 300	
Captaon	F/S	C ₉ H ₆ Cl ₃ NO ₂ S	Phthalimid	N-Trichlormethylthio-tetrahydro-phthalimid		33 mg/l (25°C)	R: 9000 mg/kg	33	1 - 6
Dicofol	A	C ₁₄ H ₉ Cl ₅ O	Organochlorverb.	4,4'-Dichlordiphenyl-trichlor-ethanol		nahezu unlöslich	R: 668 - 842 mg/kg		
Dimethoat	I	C ₉ H ₁₂ NDiP ₂ S ₂	Phosphorverb.	O,O-Dimethyl-S-(N-methylcarbamoyl-methyl)-dithiophosphat		25 g/l (20°C)	R: 500 - 680 mg/kg E: 40 mg/kg		29 - 37
Folpet	F	C ₉ H ₄ Cl ₃ NO ₂	Phthalimid	N-Trichlormethylthio-phthalimid		1 mg/l (8°C)	R: > 10000 mg/kg K: > 22600 mg/kg		
Manozeb	F	C ₄ H ₆ N ₂ S ₄ (Mn, Zn)	Carbamat	Mangan(20%)-Zink(2,5%)-ethylen-bisdithio-carbamal		nahezu unlöslich	R: 5000 mg/kg	a. hoch	
Permethrin	I	C ₂₁ H ₂₈ Cl ₂ O ₂	synth. Pyrethroid	3-Phenoxycarbonyl(bis-2,2,2-trichlor-1,1,1-trifluor-2,2-dimethyl-3-cyclopropyl)-1-carboxylat		0,2 mg/l (20°C)	R: 430 - > 4000 mg/kg		

LD₅₀ (lethal dose) Dosis eines Wirkstoffes, die oral verabreicht werden muß, um 50% der Testorganismen in einer definierten Zeiteinheit abzutöten.
KOC Verteilungskoeffizient zwischen Wasser und einem hypothetischen Sorbenten aus 100% Kohlenstoff.
t_{1/2} (Halbwertszeit) Zeit bis zum Erreichen der Hälfte der Ausgangskonzentration (hier: im Boden).

Tab. 1.33: Kurzbeschreibung der wichtigsten spurenanalytisch bestimmten PBM-Wirkstoffe (nach COHEN & al. (1984); BAIER & al. (1985); HEITEFUSS (1987); JURY & al. (1987); QUENTIN & al. (1987); REXILIUS (1987); DVWK (1989); DFG (1990a) und freundl. Mitt. Dr. Mohan, Claytex Consulting, Indien). (Fortsetzung folgende Seite)

Wirkstoff (common name)	Typ	Summenformel	Stoffgruppe	Chemische Bezeichnung	Strukturformel	Wasserlöslichkeit [mg/l]	LD ₅₀ (akut oral) [mg/kg]	KOC	t _{1/2} [d]
Propyrazamid	H	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₂ NO	Amid	N-(1,1-Dimethylpropyl)-3,3-dichlorbenzamid		15 mg/l (25°C)	R: 5620 - 8350 mg/kg		
Simazin	H	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	Triazin	2-Chlor-4,6-bis-(ethylamino)-1,3,5-triazin		5 mg/l (20°C)	R: > 5000 mg/kg	138 ± 17	21 - 125
Terbutylazin	H	C ₉ H ₁₂ ClN ₅	Triazin	2-tert-butylamino-4-chlor-6-ethylamino-1,3,5-triazin		8,5 mg/l (20°C)	R: 2000 mg/kg	100 - 1000	80 - 100
Thiram (TMTD)	P,S	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄	Carbamat	Tetramethylthiuramdisulfid		ca. 30 mg/l (RT) K: 210 mg/kg	R: 780 - 865 mg/kg	300 - 1000	
Triflorin	F	C ₁₀ H ₁₁ Cl ₂ N ₄ O ₂	Heterozykl. Verb.	Piperazin-1,4-diyl-bis(1,2,2,2-trichlorethyl-formamid)		6 mg/l (20°C)	R: 16000 mg/kg M: 6000 mg/kg		
Zineb	F	C ₄ H ₆ N ₂ S ₄ Zn	Carbamat	Zink-ethylen-1,2-bisdiisocarbamat		10-20 mg/l (RT)	R: > 5200 mg/kg	300 - 10000	

Abkürzungen in Spalte LD₅₀: R - Ratte; E - Ente; K - Kaninchen; M - Maus

LD₅₀ (lethal dose) Dosis eines Wirkstoffes, die oral verabreicht werden muß, um 50% der Testorganismen in einer definierten Zeiteinheit abzutöten.
KOC Verteilungskoeffizient zwischen Wasser und einem hypothetischen Sorbenten aus 100% Kohlenstoff.
t_{1/2} (Halbwertszeit) Zeit bis zum Erreichen der Hälfte der Ausgangskonzentration (hier: im Boden).

Tab. 1.33: Kurzbeschreibung der wichtigsten spurenanalytisch bestimmten PBM-Wirkstoffe (nach COHEN & al. (1984); BAIER & al. (1985); HEITEFUSS (1987); JURY & al. (1987); QUENTIN & al. (1987); REXILIUS (1987); DVWK (1989); DFG (1990a) und freundl. Mitt. Dr. Mohan, Claytex Consulting, Inden).

Dithiocarbamat-Untersuchungsergebnisse (vgl. Tab. 1.34)

In den B o d e n - Profilen wurde die CS₂-Bestimmungsgrenze von 50 µg/kg Dithiocarbamat-Summenäquivalent nahezu nicht überschritten. Dies widerspricht den z.T. hohen Thiram-Einzelbefunden (bis 7800 µg/kg) in den beiden ersten Probenahmeserien. Lediglich an Standort 102b (Koniferen) in der Container-Baumschulanlage traten im April 1987 bei Profiltiefen zwischen 1.7 und 2.6 m CS₂-Befunde (0.07 und 0.31 mg/kg) auf.

Die Thiram-Einzelergebnisse wurden in Anbetracht der Schwierigkeiten bei der Identifikation des Signals nicht berücksichtigt. In den letzten Probenahmen D und E lagen die Thiram-Konzentrationen sowohl im Grundwasser als auch im Boden unter den jeweiligen Nachweisgrenzen (mit Ausnahme von Standort 5 in Probenahme C).

Die Bodenuntersuchungen auf den Metaboliten ETU erbrachten kaum signifikante Befunde. Lediglich an Teststandort 5 (Erdbeeren) wurden im Frühjahr 1987 (Probenahme A) in der obersten Bodenschicht mit 6.7 µg/kg ETU höhere Gehalte ermittelt. Dieses Ergebnis könnte, in Verbindung mit den hier jeweils gemessenen hohen Thiram(?) - Gehalten (Probenahmen A und B), auf eine gewisse Dithiocarbamat-Belastung des Bodens hinweisen.

Das Bodenprofil 102a (Sträucher) wies im Frühjahr 1987 (Probenahme A) leicht erhöhte ETU-Gehalte um 1 µg/kg im Profilschnitt zwischen 0.0 und 0.6 m Tiefe auf (5 Proben).

PBM-Wirkstoff	Konzentrationsbereich		Zahl der Befunde	
	Boden [µg/kg]	Wasser [µg/l]	Boden +/n	GW +/n
Thiram	(< 0.09 - 7800)	(< 0.03 - 1.98)	(23)/73	(28)/173
CS ₂	< 0.05 - 0.31	-	4/39	-
ETU	< 0.08 - 6.7	< 0.02 - 0.87	1/81	35/171

Boden +/n: Zahl der Bestimmungen über einer Nachweisgrenze von 5 µg/kg im Verhältnis zur Gesamtzahl der Bestimmungen (Bodenproben).

GW +/n: Zahl der Bestimmungen über einer Nachweisgrenze von 0.05 µg/l im Verhältnis zur Gesamtzahl der Bestimmungen (Wasserproben).

In Klammern Ungenügend abgesicherte Ergebnisse.

Tab. 1.34: Übersicht über die Dithiocarbamat-Meßergebnisse in Boden und Grundwasser.

Im G r u n d w a s s e r wurden bei den Herbstprobenahmen (Probenahme D und Zusatzprobenahmen während des Großpumpversuches) verbreitet ETU-Befunde über 0.05 µg/l gemessen, während im Frühjahr 1987 und 1988 die Nachweisgrenzen nicht überschritten wurden. Die ETU-Befunde dürften auf den massiven Einsatz von Dithiocarbamat-Fungiziden in Frühjahr und Sommer zurückzuführen sein. Der TW-Toleranzwert von 0.1 µg/l, der ja auch für Abbauprodukte gilt, wurde an 15 Meßstellen im gesamten Untersuchungsgebiet überschritten (vgl. Abb. 1.58). Bis zur Probenahme im März 1988 waren die ETU-Gehalte im Grundwasser, wie im April 1987, überall auf Werte von unter 0.1 µg/l abgesunken. Innerhalb von 6 Monaten scheint das Dithiocarbamat-Abbauprodukt ETU also weitgehend metabolisiert worden zu sein.

Die Proben mit den höchsten ETU-Konzentrationen entstammten folgenden Meßstellen:

- GW-Meßstelle Nr. 123, Brunnen auf Baumschulgelände (0.87 µg/l am 14.10.1987)
- GW-Meßstelle Nr. 5, Erdbeerkultur (0.44 µg/l am 15.09.1987)
- GW-Meßstelle Nr. 121, Ackerkultur (0.3 µg/l am 14.10.1987)
- Horizontalfilterrohr 9 (NW-Richtung) des SWG-Brunnens 1950 (Meßstelle Nr. 124) während des Pumpversuches (0.24 µg/l am 1.10.1987)

Die Befunde an den Meßstellen Nr. 123 und 5 lassen sich durch die massive Anwendung von Dithiocarbamaten in der Container-Baumschule (Nr. 123) bzw. im Gemüsebau (Nr. 5) erklären. Die ETU-Funde im nordwestlichen Filterstrang des Horizontalfilterbrunnens scheinen in Zusammenhang zu stehen mit zu gleicher Zeit erhöhten ETU-Werten in den benachbarten GW-Meßstellen Nr. 3 (0.18 µg/l am 1.10.87) und Nr. 109 (0.16 µg/l am 14.10.87). Diesen erhöhten ETU-Konzentrationen ist nach der landwirtschaftlichen Aufnahme keine Dithiocarbamat-Anwendung in der näheren Umgebung als Ursache zuzuordnen.

Auch an der Basis des GW-Leiters wurden in den Herbstmonaten verbreitet deutliche Anstiege der ETU-Konzentrationen auf Werte um 0.1 µg/l festgestellt (mit Ausnahme von GW-Meßstelle Nr. 118 B). Diese tiefreichende ETU-Verbreitung dürfte auf diffuse Einträge, eventuell auch stromauf des Untersuchungsgebietes, zurückzuführen sein.

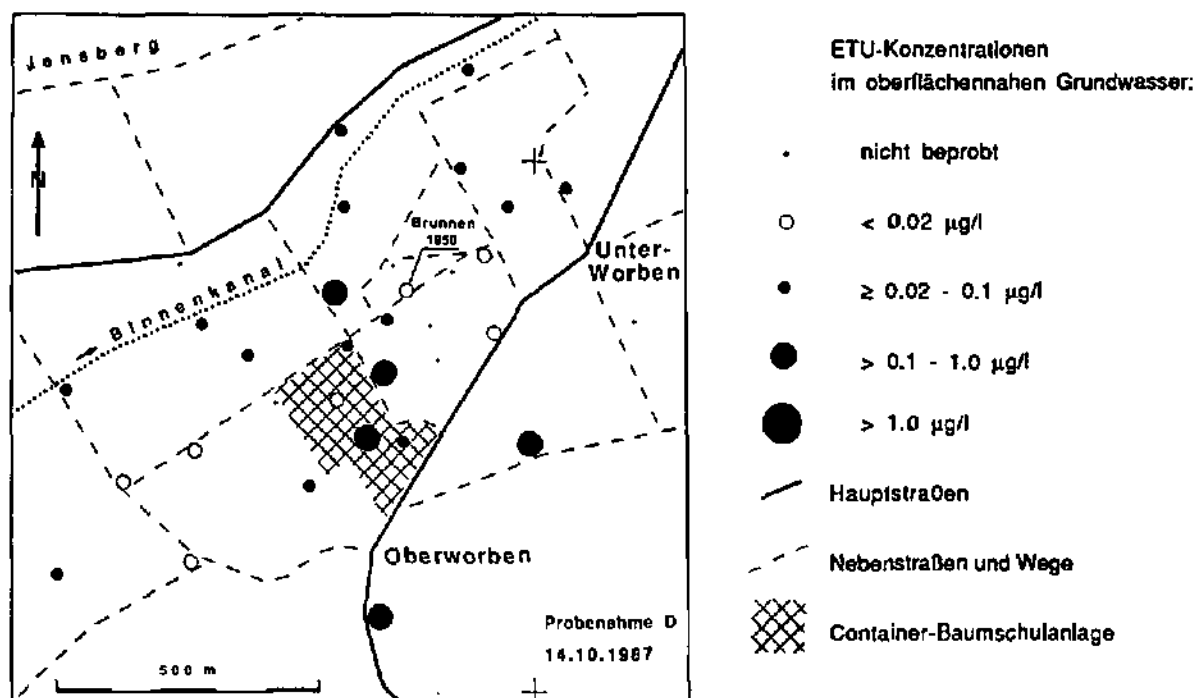


Abb. 1.58: Ethylenthioharnstoff(ETU)-Konzentrationen im Grundwasser des Untersuchungsgebietes Worben am 14.10.1987.

PHTHALIMID-FUNGIZIDE

Die Phtalimid-Wirkstoffe - aus der chemischen Gruppe der Carbonsäurederivate - finden als protektive Fungizide Verwendung. Sie sind kaum phytotoxisch und wirken sich z.T. (Captan) sogar positiv auf die Pflanzenentwicklung aus. Die fungizide Wirkung geht auf die R-S-Bindung in den Molekülen zurück. In Tierversuchen haben sich Phtalimidverbindungen als kanzerogen erwiesen (vgl. Kap. 3.1).

Aus der Gruppe der Phthalimide wurden im Untersuchungsgebiet Grundwasser- und Bodenproben auf die Wirkstoffe Captan, Captafol und Folpet untersucht. Von keinem der drei Wirkstoffe ist in der Literatur ein Vorkommen im Grundwasser beschrieben (vgl. Kap. 3.7).

Phthalimid-Analytik

Zur rückstandsanalytischen Bestimmung wurden gaschromatographische Verfahren (EC-Detektor) eingesetzt, wobei die Captan-Ergebnisse zusätzlich über die HPLC abgesichert werden konnten.

Phthalimid-Input

Wie aus den Tabellen 1.31 und 2.3 zu entnehmen ist, kamen Captan in der Container-Baumschulanlage (1.7 kg) und Captafol (13.9 kg) im Obst- und Getreideanbau zum Einsatz. Folpet wurde in den Jahren 1986 und 1987 im Untersuchungsgebiet nicht verwendet.

Phthalimid-Untersuchungsergebnisse (vgl. Tab. 1.35)

In den B o d e n - Profilen wurden vereinzelt erhöhte Phthalimid-Gehalte - vor allem von Captan - registriert. Auf Testparzelle 102c in der Containeranlage, wo dieser Wirkstoff im Sommer 1987 angewandt worden war (vgl. Tab. 1.29), wurde Captan im Oktober in drei Proben aus der obersten Bodenschicht (0.0 - 0.2 m) in deutlichen Konzentrationen (25 - 62 µg/kg) nachgewiesen. Weiterhin stammen Captan-Befunde aus den Bodenprofilen 116 (April und Juli 1987) und 107 (April 1987), wo ein Phthalimid-Einsatz jedoch nicht angegeben wurde. Die Wirkstoffgehalte gingen, wie dies Abb. 1.59 zeigt, mit zunehmender Bodentiefe zurück. Das gleiche Verhalten zeigten in diesem Fall Phosalon und Parathion-methyl.

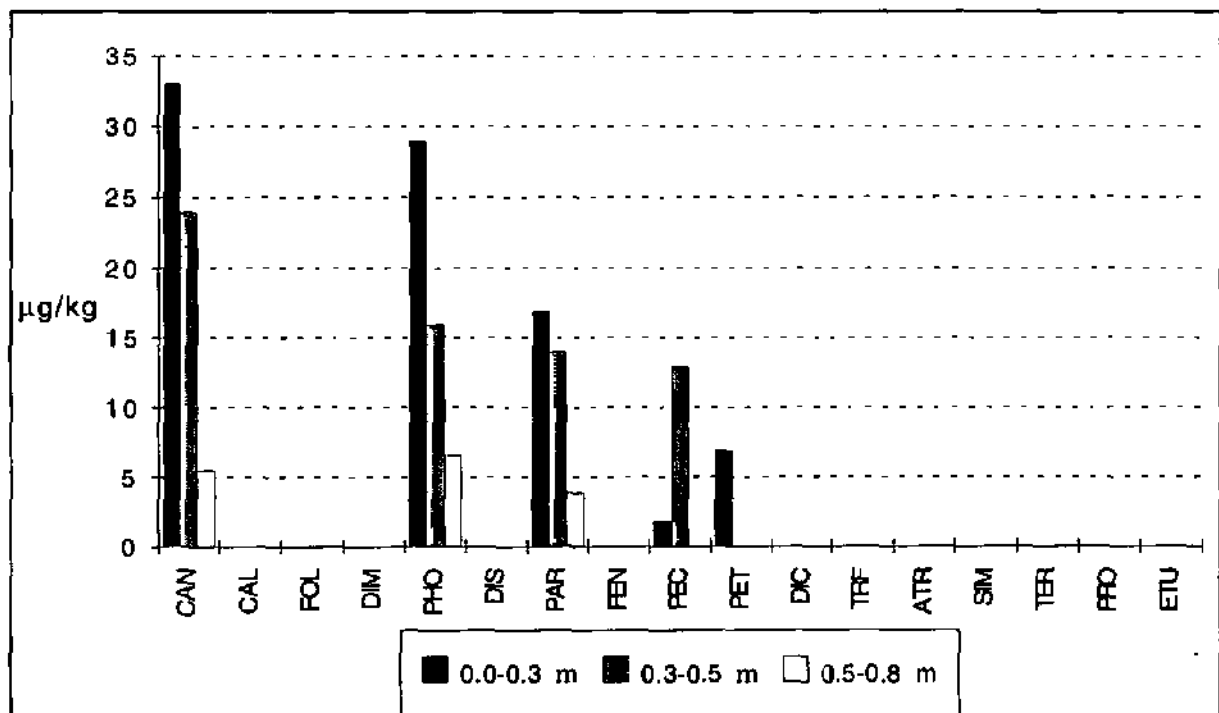


Abb. 1.59: PBM-Konzentrationen im Bodenprofil 116 (April 1987).
Dargestellt: Befunde über 1 µg/kg von Captan, Phosalon, Parathion-methyl, Permethrin-cis und -trans.

In nahezu keiner der über 170 Grundwasser-Proben wurden Rückstände eines der drei Phthalimid-Fungizide in Konzentrationen über 0.05 µg/l festgestellt.

Eine hervorzuhebende Ausnahme bildete das Grundwasser in Sickerschacht S 1 der Container-Baumschulanlage (Lage vgl. Abb. 1.28) mit Captan-Gehalten von 0.29 µg/l (März 1988). Diesem Sickerschacht wird das gesammelte Platzwasser der geteerten Abstell- und Umladeflächen des Baumschulbetriebes direkt zugeführt. Die Captan-Belastung der Wasserprobe dürfte daher auf den Eintrag von verunreinigtem Platzwasser zurückzuführen sein. Dieser Befund deckt sich mit den Resultaten anderer Parameter (vgl. Simazin und Propyzamid). Die Captan-Rückstände können sowohl aus der direkten Anwendung an dort kurzzeitig aufgestellten Pflanzen, aus Auswaschungen früher behandelter Pflanzen oder aus Tropfverlusten an defekten Spritzgeräten herrühren.

PBM-Wirkstoff	Konzentrationsbereich		Zahl der Befunde	
	Boden [µg/kg]	Wasser [µg/l]	Boden +/n	GW +/n
Captan	<0.1 - 53	<0.002 - 0.29	10/81	2/174
Captafol	<0.05 - 24	<0.006 - 0.04	3/81	0/174
Folpet	<0.1 - 18	<0.002 - 0.13	2/81	3/172

Boden +/n: Zahl der Bestimmungen über einer Nachweisgrenze von 5 µg/kg im Verhältnis zur Gesamtzahl der Bestimmungen (Bodenproben).

GW +/n: Zahl der Bestimmungen über einer Nachweisgrenze von 0.05 µg/l im Verhältnis zur Gesamtzahl der Bestimmungen (Wasserproben).

Tab. 1.35: Übersicht über die Phthalimid-Meßergebnisse in Boden und Grundwasser.

PHOSPHORSÄUREESTER-INSEKTIZIDE

Zu den organischen Phosphorverbindungen gehören die gebräuchlichsten selektiven Insektizide und Akarizide. Ihre Wirkung beruht auf Eingriffen in das Nervensystem (Acetylcholinesterase-Hemmung). Häufig ist eine vorherige Aktivierung der Organophosphorverbindung im Organismus nötig, um die insektizide Wirkung auszulösen (HEITEFUSS 1987).

Rückstandsanalytisch bestimmt wurden im Untersuchungsgebiet die Organophosphor-Wirkstoffe Dimethoat, Phosalon, Disulfoton, Parathion-methyl und Fenthion. Lediglich die beiden ersten - Dimethoat und Phosalon - sind in der Schweiz für die landwirtschaftliche Anwendung zugelassen. Beide sind systemische Insektizide (Aufnahme über die Pflanze). Organophosphor-Insektizide weisen durchweg eine geringe Persistenz auf. Dimethoat baut sich in der Pflanze innerhalb von etwa 14 Tagen oxidativ und hydrolytisch ab.

Dimethoat wurde bereits mehrfach in Grundwässern nachgewiesen, u. a. in Deutschland und den Niederlanden (vgl. Kap. 3.7).

Phosphorsäureester-Analytik

Zur Bestimmung von Dimethoat und Disulfoton konnten bei vergleichbaren Nachweisgrenzen drei Methoden parallel eingesetzt werden (HPLC, GC-NPD, GC-ECD). Bestimmungsmethoden der anderen Wirkstoffe: Phosalon (HPLC und GC-ECD), Fenthion (HPLC und GC-NPD), Parathion-methyl (GC-ECD). Die Wirkstoffe Disulfoton, Parathion-methyl und Fenthion, die in der Schweiz nicht zugelassen sind, konnten ohne großen Mehraufwand in das Untersuchungsprogramm aufgenommen werden. Hierdurch war die Möglichkeit gegeben, die Zuverlässigkeit der

Rückstandsbestimmungen zu überprüfen.

Anmerkung: Im Rahmen der Untersuchungen wurde festgestellt, daß Disulfoton im GC-NPD-Chromatogramm ähnliche Retentionszeiten wie der Triazin-Metabolit 4-Hydroxy-atrazin aufwies, sodaß von dieser Seite eine Störung möglich war.

Phosphorsäureester-Input

Der Dimethoat-Einsatz im Untersuchungsgebiet - nahezu ausschließlich in der Container-Baumschule - betrug 1.5 kg (vgl. Tab. 1.31). Phosalon wurde nach Angaben der Landwirte nicht angewandt.

Phosphorsäureester-Untersuchungsergebnisse (vgl. Tab. 1.36)

In Bodenproben wurde Dimethoat in den beiden Baumschul-Profilen 102a und 102b nachgewiesen (vgl. Abb. 1.60 und 1.61). Ansonsten lagen die Konzentrationen unter den jeweiligen Bestimmungsgrenzen. Die Befunde traten ausschließlich im April 1987 und nur in den obersten Bodenhorizonten (0.0 - 0.3 m) auf. Die Höchstkonzentrationen betrugen 22 µg/kg. Das Insektizid Dimethoat war nach Angaben des Bewirtschafters nur Anfang August der Jahre 1986 und 1987 eingesetzt worden. Demnach müßte der Wirkstoff ca. neun Monate im Boden überdauert haben. In Anbetracht der verhältnismäßig geringen Persistenz von Organophosphorverbindungen im Boden sowie in Anbetracht der negativen Untersuchungsergebnisse in den nachfolgenden Probenahmen, erscheint dies jedoch unwahrscheinlich. Es ist daher, entgegen dem Spritzplan, eher von einem Dimethoat-Einsatz im April 1987 auszugehen, zumal eine solche Behandlung, nach Angaben des Bewirtschafters, auch im April 1988 stattfand.

Nennenswerte Phosalonbefunde wurden weiterhin in Bodenprofil 116 (April 1987), mit bis zu 29 µg/kg (vgl. Abb. 1.59) und in Profil 107 (April 1987) mit bis zu 5.8 µg/l ermittelt, obgleich dieses Insektizid angeblich im Untersuchungsgebiet nicht eingesetzt worden war. Die anderen, in der Schweiz nicht zugelassenen Phosphorsäureester-Insektizide, waren bis auf wenige isolierte Befunde in den Bodenprofilen nicht nachweisbar. Einzige Ausnahme bildete wiederum Profil 116, in dem neben Phosalon auch Parathion-methyl in höheren Konzentrationen (bis 17 µg/kg) gemessen wurde (April 1987). Drei Proben zeigten mit der Tiefe abnehmende Konzentrationen (vgl. Abb. 1.59). Die Parathion-methyl-Resultate waren allerdings nur über eine Nachweismethode abgesichert (s.o.).

PBM-Wirkstoff	Konzentrationsbereich		Zahl der Befunde	
	Boden [µg/kg]	Wasser [µg/l]	Boden +/n	GW +/n
Dimethoat	< 0.02 - 22	< 0.002 - 0.20	6/81	2/174
Phosalon	< 0.02 - 120	< 0.002 - 0.015	5/80	0/171
Disulfoton	< 0.04 - 2.9	< 0.002 - < 0.02	0/81	0/174
Parathion-methyl	(< 0.02 - 17)	(< 0.001 - < 0.02)	(2)/81	(0)/174
Fenthion	< 0.02 - 6.1	< 0.001 - 0.03	2/81	0/174

Boden +/n: Zahl der Bestimmungen über einer Nachweisgrenze von 5 µg/kg im Verhältnis zur Gesamtzahl der Bestimmungen (Bodenproben).

GW +/n: Zahl der Bestimmungen über einer Nachweisgrenze von 0.05 µg/l im Verhältnis zur Gesamtzahl der Bestimmungen (Wasserproben).

In Klammern: Ungenügend abgesicherte Ergebnisse.

Tab. 1.36: Übersicht über die Phosphorsäureester-Meßergebnisse in Boden und Grundwasser.

Im Grundwasser lagen die Rückstandskonzentrationen der fünf Organophosphor-Verbindungen nahezu ausschließlich unter den sehr niedrigen Nachweisgrenzen (um $0.002 \mu\text{g/l}$). Lediglich in Meßstelle Nr. 117 A, unterhalb der Container-Baumschule, wurden im Herbst 1987 erhöhte Dimethoatgehalte (bis $0.20 \mu\text{g/l}$) gemessen.

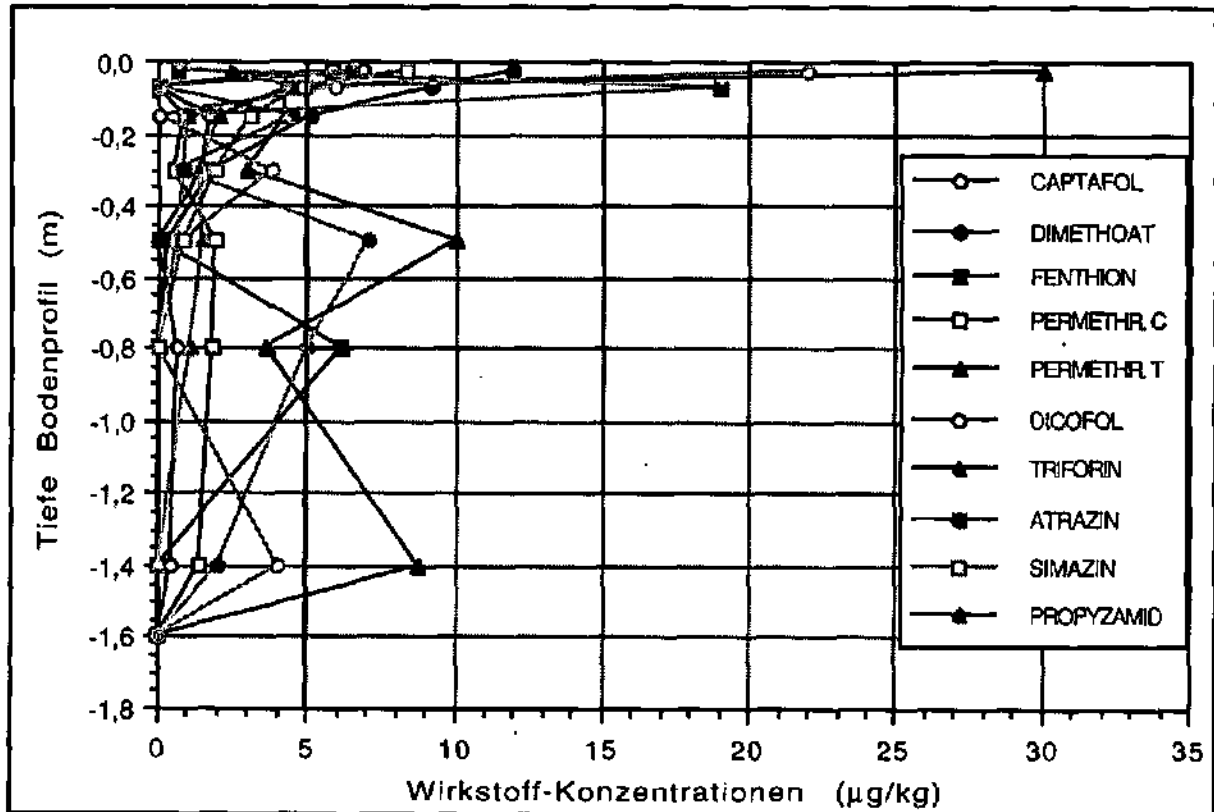


Abb. 1.60: PBM-Konzentrationen im Bodenprofil 102a (Sträucher) der Container-Baumschulanlage am 28.04.1987.

PYRETHROIDE

Permethrin gehört zur Gruppe der synthetischen Pyrethroide, die den natürlich vorkommenden Pyrethroid-Insektiziden nachgebildet sind. Die Chrysanthemumsäure (Dimethylcyclopropan-carbonsäure) ist Ausgangsbaustein dieser Wirkstoffgruppe. Synthetische Pyrethroide wirken bereits in sehr geringen Konzentrationen als Kontakt- und Fraßgifte auf das Nervensystem der Insekten. Die Warmblütertoxizität ist dagegen gering. Eine Bioakkumulation wird nicht beobachtet (HEITEFUSS 1987).

Permethrin wurde in Grundwässern bislang nicht nachgewiesen (vgl. Kap. 3.7).

Permethrin-Analytik

Als Bestimmungsmethoden kamen HPLC und GC-ECD zum Einsatz, wobei mit der HPLC die niedrigeren Nachweisgrenzen erzielt wurden. Analysiert wurde auf die beiden cis- und trans-Isomere des Permethrin, die jeweils gemeinsam (Ausgangsverhältnis cis/trans 40:60) vorkommen.

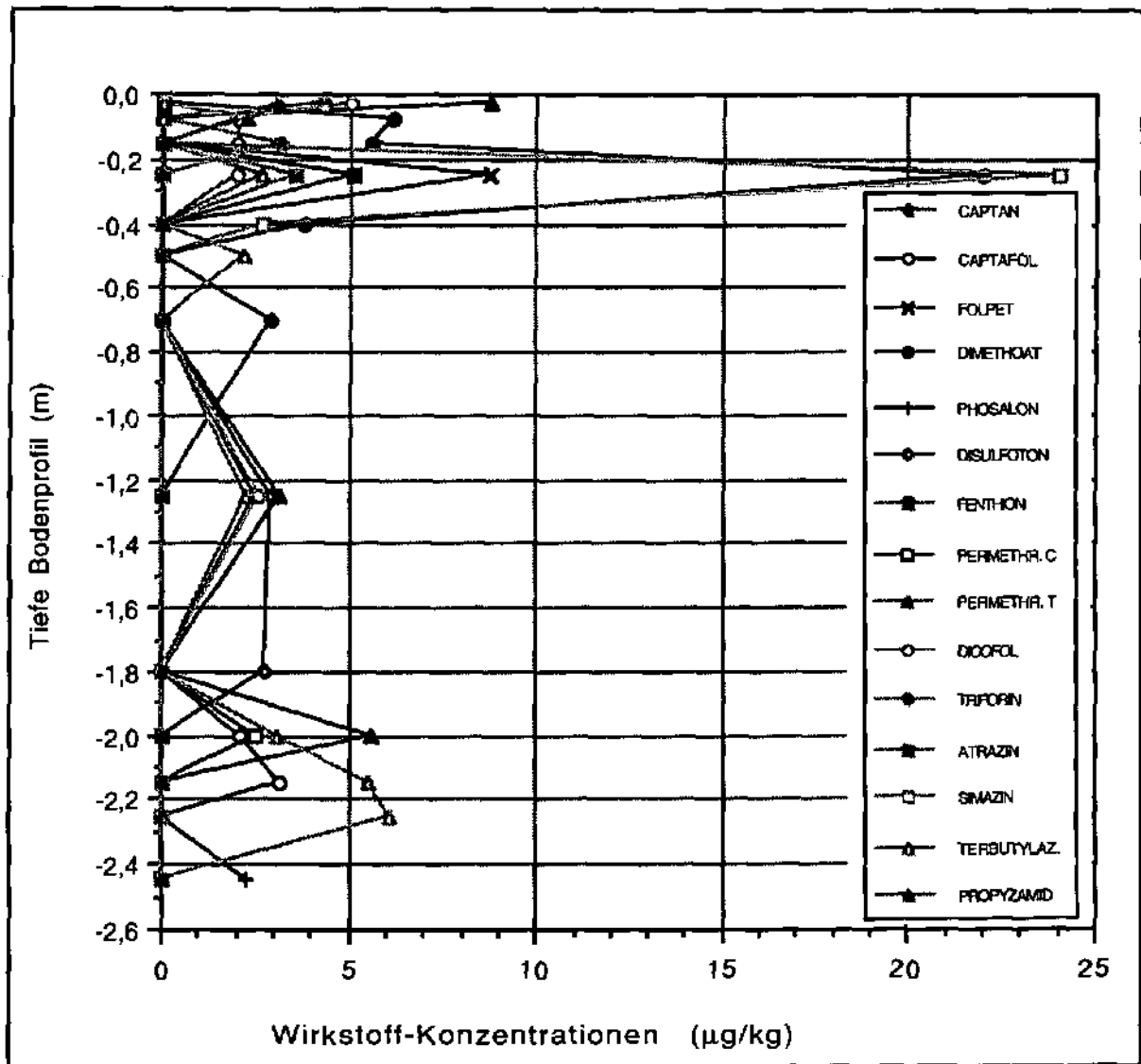


Abb. 1.61: PEM-Konzentrationen im Bodenprofil 102b (Koniferen) der Container-Baumschulanlage am 28.04.1987.

Permethrin-Input

Das Insektizid Permethrin wurde im Untersuchungszeitraum lediglich in der Container-Anlage in kleinen Mengen von 0.25 kg (Monate Juni und Juli) angewendet (vgl. Tab. 1.31).

Permethrin-Untersuchungsergebnisse (vgl. Tab. 1.37)

In den B o d e n - P r o f i l e n wurden erhöhte Permethrin-Konzentrationen ($> 5 \mu\text{g/kg}$) an folgenden Standorten ermittelt:

- Profile 102a und 102b (April 1987) der Container-Baumschulanlage (vgl. Abb. 1.60 und 1.61)
- Oberbodenprobe 103-2 (März 1988) der Koniferenpflanzung nahe GW-Meßstelle Nr. 103 (bei Kontrollbestimmungen auf Simazinrückstände)
- Profil 116 (04/87, Abb. 1.59)

Die höchsten Rückstandskonzentrationen ergaben sich in Profil 102a in Tiefen bis 1.80 m mit bis zu 35 µg/kg Permethrin (cis + trans).

Permethrin war im Grundwasser des Untersuchungsgebietes nicht nachweisbar bzw. die Befunde lagen im Bereich der Nachweisgrenzen (um 0.01 µg/l).

PBM-Wirkstoff	Konzentrationsbereich		Zahl der Befunde	
	Boden [µg/kg]	Wasser [µg/l]	Boden +/n	GW +/n
Permethrin-cis	< 0.04 - 13	< 0.002 - 0.007	3/81	0/174
Permethrin-trans	< 0.04 - 30	< 0.002 - 0.024	6/82	0/174

Boden +/n: Zahl der Bestimmungen über einer Nachweisgrenze von 5 µg/kg im Verhältnis zur Gesamtzahl der Bestimmungen (Bodenproben).

GW +/n: Zahl der Bestimmungen über einer Nachweisgrenze von 0.05 µg/l im Verhältnis zur Gesamtzahl der Bestimmungen (Wasserproben).

Tab. 1.37: Übersicht über die Permethrin-Meßergebnisse in Boden und Grundwasser.

ORGANOCHLORVERBINDUNGEN

Organohalogenverbindungen gehören zu den am schwersten abbaubaren Pflanzenbehandlungsmitteln. Ihre Primär- und Sekundärtoxizität (durch Bildung stabiler toxischer Metaboliten) ist groß; sie neigen zu Bioakkumulation. In der Schweiz sind aus dieser Gruppe nur noch Dicofol und Lindan zugelassen.

Als einziger Wirkstoff aus der großen Familie der hoch-persistenten Organochlorpestizide wurde das Akarizid Dicofol in die Untersuchungen einbezogen.

Dicofol besitzt strukturell große Ähnlichkeit mit dem DDT (H durch OH-Gruppe ersetzt). Dessen insektizide Wirkung geht beim Dicofol jedoch nahezu völlig verloren, auch die toxikologischen Eigenschaften sind verändert.

Grundwasservorkommen von Dicofol sind bislang nicht beschrieben.

Dicofol-Analytik

Die Bestimmung von Dicofol erfolgte gaschromatographisch mit Elektronen-Einfangdetektor (ECD).

Dicofol-Input

Das Akarizid Dicofol wurde innerhalb des Untersuchungsgebietes ausschließlich in der Container-Baumschulanlage mit 1.3 kg pro Jahr an Obstpflanzen (Monat September) eingesetzt (vgl. Tab. 1.31).

Dicofol-Untersuchungsergebnisse (vgl. Tab. 1.38)

In Profil 5 sowie den obersten Boden-Schichten der Profile 102a, 102b und 107 wurden, besonders in Probenahme A (April 1987), Dicofol-Befunde mit Konzentrationen um 5 µg/kg ermittelt. In Anbetracht der bekannt hohen Persistenz von Organochlorverbindungen verwundert es, daß Dicofol in den späteren Probenahmen kaum mehr nachgewiesen wurde.

Im Grundwasser wurde nur in einem Einzelfall - an Meßstelle Nr. 2 im März 1988 - ein nennenswerter Dicofof-Rückstand ($0.21 \mu\text{g/l}$) gemessen. Das Grundwasser in den tiefen Meßstellen Nr. 116 B, 118 B und 120 B wies zum gleichen Zeitpunkt Konzentrationen von 0.03 bis $0.05 \mu\text{g/l}$ auf. Ansonsten lagen die Dicofofgehalte an oder unter den Nachweisgrenzen um $0.003 \mu\text{g/l}$.

PBM-Wirkstoff	Konzentrationsbereich		Zahl der Befunde	
	Boden [$\mu\text{g/kg}$]	Wasser [$\mu\text{g/l}$]	Boden +/n	GW +/n
Dicofof	< 0.02 - 22	< 0.002 - 0.21	6/80	2/171

Boden +/n: Zahl der Bestimmungen über einer Nachweisgrenze von $5 \mu\text{g/kg}$ im Verhältnis zur Gesamtzahl der Bestimmungen (Bodenproben).

GW +/n: Zahl der Bestimmungen über einer Nachweisgrenze von $0.05 \mu\text{g/l}$ im Verhältnis zur Gesamtzahl der Bestimmungen (Wasserproben).

Tab. 1.38: Übersicht über die Dicofof-Meßergebnisse in Boden und Grundwasser.

TRIFORIN

Triforin ist ein systemisches Fungizid mit protektiver und kurativer Wirkung. Es wird zwar zu den Piperazinverbindungen gerechnet, ist jedoch sowohl vom Wirkungsmechanismus (Eingriff in die Ergosterbiosynthese) als auch vom Wirkungsspektrum her den Morpholinderivaten sehr ähnlich (HEITEFUSS 1987).

In Grundwässern ist ein Vorkommen von Triforin, der ausgewerteten Literatur zufolge, bislang nicht beobachtet worden (vgl. Kap. 3.7).

Triforin-Analytik

Die Triforinbestimmungen erfolgten flüssigkeitschromatographisch (HPLC). Nach Laborangaben muß bei den Resultaten mit Überbefunden durch Überlagerung in den Chromatogrammen gerechnet werden.

Triforin-Input

Im Untersuchungsgebiet wurde Triforin nahezu ausschließlich an Obstpflanzen in der Container-Baumschulanlage eingesetzt (vgl. Tab. 1.31). Die Anwendung erfolgte im Sommer monatlich.

Triforin-Untersuchungsergebnisse (vgl. Tab. 1.39)

Erhöhte Triforingehalte in Boden - Profilen traten vorwiegend in der Container-Anlage auf. Vor allem in Profil 102a (Sträucher) waren während der Probenahmen A (April 1987) und B (Juli 1987) Befunde von über $5 \mu\text{g/kg}$ festzustellen (vgl. Abb. 1.60 und 1.61).

Die Interpretation der Triforin-Ergebnisse aus den Grundwasserproben erwies sich aus mehreren Gründen als schwierig. Die Ergebnisse wurden mit nur einer einzigen Bestimmungsmethode erzielt; die Nachweisgrenzen lagen verhältnismäßig hoch (um $0.1 \mu\text{g/l}$). Zusätzlich mußte mit Überbefunden gerechnet werden (s.o.).

Die durchweg hohen Triforin-Befunde im Grundwasser während der Probenahmen A und B, aber auch vereinzelt bei späteren Probenahmen ($0.5 - 1.5 \mu\text{g/l}$), können deshalb bislang nicht als gesichert

angesehen werden (evtl. falsch-positiv). Dies gilt besonders, da Triforin im Untersuchungsgebiet nur sehr lokal eingesetzt wurde (Container-Anlage), aber weiträumig positive Befunde ermittelt wurden. Auch in den versuchsweise als "Nullproben" verwandten Quellwässern von 'La Dôle/Jura' und 'Jensberg/Worben' wurden Triforingehalte gemessen, während die Nachweisversuche auf alle anderen PBM in diesen Wässern negativ verliefen (vgl. Anhangtab. 4).

PBM-Wirkstoff	Konzentrationsbereich		Zahl der Befunde	
	Boden [µg/kg]	Wasser [µg/l]	Boden +/n	GW +/n
Triforin	(< 0.02 - 29)	(< 0.009 - 2.4)	(8)/74	(≥ 36)/138

Boden +/n: Zahl der Bestimmungen über einer Nachweisgrenze von 5 µg/kg im Verhältnis zur Gesamtzahl der Bestimmungen (Bodenproben).

GW +/n: Zahl der Bestimmungen über einer Nachweisgrenze von 0.05 µg/l im Verhältnis zur Gesamtzahl der Bestimmungen (Wasserproben).

In Klammern: Ungenügend abgesicherte Ergebnisse.

Tab. 1.39: Übersicht über die Triforin-Meßergebnisse in Boden und Grundwasser.

TRIAZINE

Aus der wichtigen Herbizid-Gruppe der s-Triazine wurden die verbreitet eingesetzten Vertreter Atrazin, Simazin und Terbutylazin in die Untersuchungen aufgenommen. Gemeinsam ist ihnen strukturell ein Chlorid-Rest in Zweierstellung am Triazinring. Ihre wichtigste Wirkungskomponente bildet die Photosynthese-Hemmung (HEITEFUSS 1987).

Näheres zur Gruppe der Triazin-Wirkstoffe und deren Abbauprodukten siehe in Kapitel 2.4.

Triazinderivate sind die bislang mit Abstand am häufigsten in Grundwässern nachgewiesenen PBM (vgl. Kap. 2.6 und 3.7).

Triazin-Analytik

Die Bestimmungen von Triazin-Rückständen (Atrazin, Simazin und Terbutylazin) im Untersuchungsgebiet wurden gaschromatographisch mit dem stickstoffspezifischen Detektor (NPD) vorgenommen. Hiermit konnten die bei weitem niedrigsten Nachweisgrenzen erzielt werden. Nachweisgenauigkeit und Ergebnisreproduzierbarkeit erwiesen sich als gut und wurden mehrfach auch in Parallelanalysen (Kantonales Laboratorium Bern) überprüft.

Triazin-Input

Der Einsatz von Triazinherbiziden im Untersuchungsgebiet erfolgte sehr spezifisch. Simazin kam ausschließlich in der Container-Anlage zur Anwendung (Anwendungen Anfang Februar, Anfang Mai und Mitte September), während Atrazin nur in einigen Maiskulturen eingesetzt wurde (vgl. Tab. 1.31). Terbutylazin wurde den Angaben der Landwirte zufolge nicht angewandt. Es könnte jedoch zu Verwechslungen zwischen dem eingesetzten Produkt 'Faneron' (Wirkstoff Bromphenoxim) und dem angeblich nicht verwandten Kombinationsprodukt 'Faneron extra' (Wirkstoffe Terbutylazin und Bromphenoxim) gekommen sein.

Triazine werden erfahrungsgemäß im urbanen Bereich massiv zur Unkrautbeseitigung (Straßen, Gärten, Plätze, Gleisanlagen) eingesetzt (Anm.: Inzwischen ist der Einsatz von Atrazin auf Maiskulturen beschränkt worden, vgl. Kap. 3.3).

Triazin-Untersuchungsergebnisse (vgl. Tab. 1.40)

Die Triazin-Belastungen in den untersuchten B o d e n - Profilen erwiesen sich in Anbetracht der erheblichen Triazin-Rückstände im Grundwasser (s.u.) als erstaunlich niedrig.

Atrazin wurde in nur 2 der insgesamt 80 Bodenproben in Konzentrationen von mehr als 1 µg Wirkstoff pro Kilogramm Bodensubstanz nachgewiesen. Im Juli 1987 wurde auch eine Maiskultur (Probenahmestelle 122, ca. 100 m westlich GW-Meßstelle Nr. 122) in die Untersuchungen miteinbezogen. Die Maispflanzen dort wiesen deutliche Spritzschäden auf (Gelbfärbung der Blätter). Im Boden wurden nur minimale Atrazin-Rückstände festgestellt (0.02 - 0.39 µg/kg). Dagegen wies Profil 122 erhöhte Terbutylazin-Konzentrationen auf (2.1 - 2.6 µg/l).

Die in Probenahme E (März 1988) versuchsweise durchgeführten Bestimmungen auf die Atrazin-Abbauprodukte Desethyl- und Desisopropyl-Atrazin in Bodenprofilen verliefen bei Nachweisgrenzen von 0.5 µg/kg ausnahmslos negativ.

Simazin wurde in den Baumschulprofilen 102a und 102b im April 1987 in Konzentrationen von bis zu 24 µg/kg und im Juli von bis zu 2.8 µg/kg gemessen (vgl. Abb. 1.60 und 1.61). Mit der Tiefe war jeweils eine deutliche Konzentrationsabnahme feststellbar.

An allen Boden-Teststandorten wurden trotz Nichtanwendung Terbutylazin-Befunde ermittelt; die Konzentrationen lagen jedoch unter 5 µg/kg.

In der Literatur erwähnte Überlagerungen von Terbutylazin durch Atrazin-Metaboliten können nach umfangreichen Vergleichen mit den Retentionszeiten der bekannten Atrazin-Abbauprodukte und unter Einsatz verschiedener Detektoren ausgeschlossen werden. Allenfalls könnten Störungen aus dem Bereich der Phosphorsäureester (z.B. als PBM und Flammenschutzmittel gebräuchlich) aufgetreten sein (CLAYTEX CONSULTING 1989). Erhöhte Terbutylazingehalte in größeren Profiltiefen (Meßstellen Nr. 111, 102b, 102c) könnten ein Indiz für einen Eintrag über das Grundwasser darstellen.

Triazinwirkstoffe wurden als einzige der untersuchten PBM-Gruppen an nahezu allen G r u n d w a s s e r - Meßstellen nachgewiesen. Es ist bei den vorliegenden Triazin-Befunden zwischen gängigen Grundbelastungen und lokal erhöhten Konzentrationen zu unterscheiden.

Ganzjährig traten im gesamten Untersuchungsgebiet Atrazin-, Simazin- und Terbutylazin-Grundbelastungen von bis zu 0.03 µg/l auf (Nachweisgrenzen im Nanogrammbereich). Im Bereich der Grundbelastungen wurden die höchsten Konzentrationen im September (Atrazin, Simazin) bzw. im April und Juli (Terbutylazin) gemessen.

Wesentlich höhere Triazinkonzentrationen wurden an einzelnen GW-Meßstellen ermittelt. In den Abbildungen 1.62 bis 1.64 sind die Atrazin-, Simazin- und Terbutylazin-Konzentrationsentwicklungen im Untersuchungszeitraum an allen beprobten GW-Meßstellen wiedergegeben.

Die Verteilung der Atrazingehalte (Abb. 1.62) weist punktuelle Maxima vor allem an den Meßstellen Nr. 104 (Straßenrand), Nr. 111 (Straßenrand) und Nr. 102 (Container-Anlage) auf. Die Atrazin-Spitzen an den Meßstellen Nr. 104 und 111 sind auf Unkrautbehandlungen im Straßenrandbereich in den Sommermonaten zurückzuführen. Die Konzentrationen verringerten sich in der anwendungsfreien Zeit um etwa den Faktor 10. Die hohen Werte an Standort Nr. 102 und im Abstrom der Containeranlage (Probenahmen A, B, C und E) erstaunen, da Atrazin in diesem Bereich angeblich nicht eingesetzt wurde. Die erhöhten Atrazin- und auch Simazingehalte an Meßstelle Nr. 101 (Probenahmen A, B und C) könnten auf Bachwasserinfiltration bei Hochwasser zurückzuführen sein, da der Binnenkanal (Meßstelle Nr. 126) zu allen Probenahmezeitpunkten deutliche Triazinrückstände (Atrazin bis 0.12 µg/l, Simazin bis 0.02 µg/l und Terbutylazin bis 0.68 µg/l), vermutlich aus Drainagen und oberflächlichen Abschwemmungen, führte.

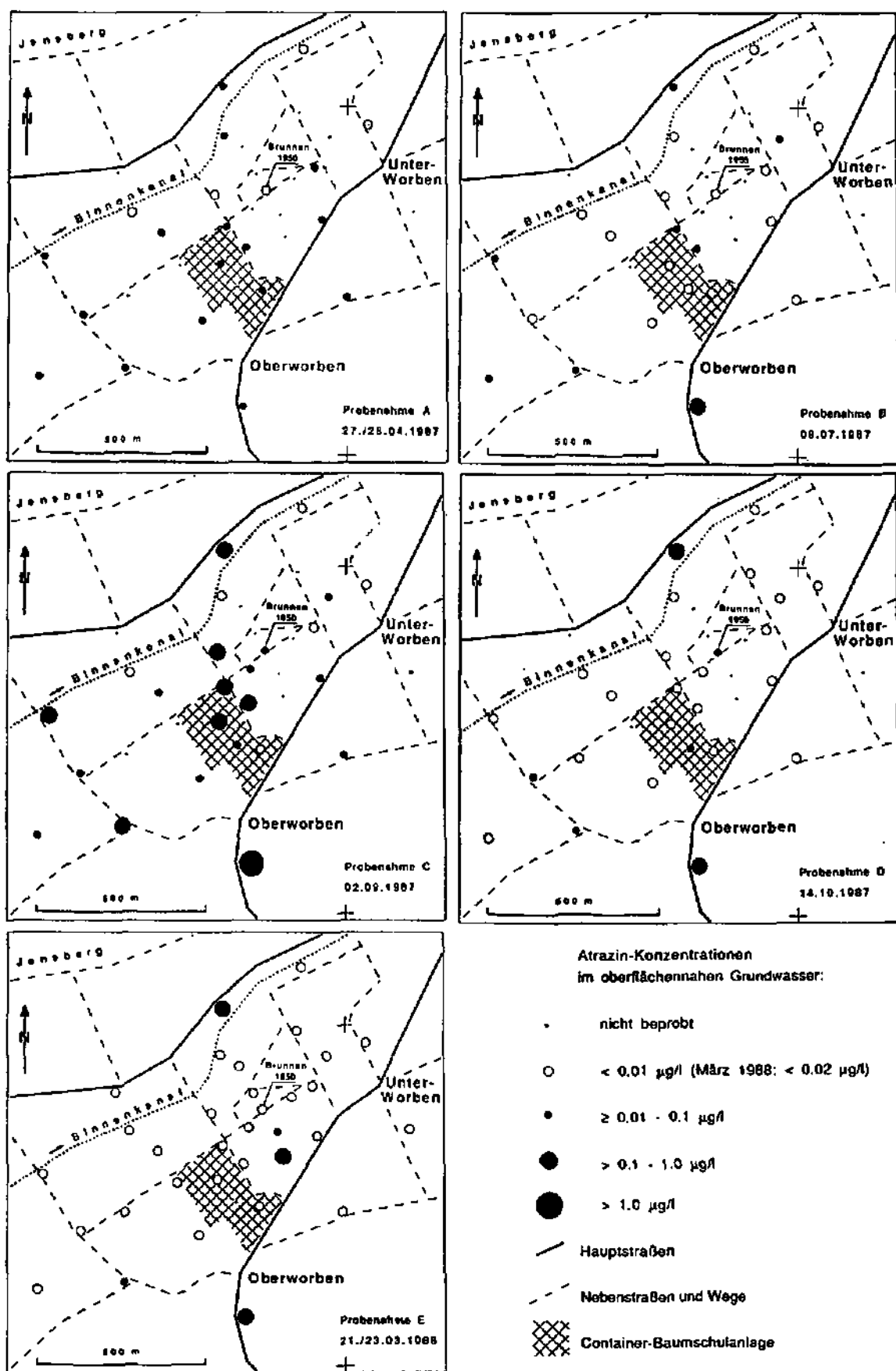


Abb. 1.62: Atrazin-Konzentrationen (µg/l) im Grundwasser des Untersuchungsgebietes zum Zeitpunkt der fünf Probenahmen zwischen April 1987 und März 1988.

PBM-Wirkstoff	Konzentrationsbereich		Zahl der Befunde	
	Boden [µg/kg]	Wasser [µg/l]	Boden +/n	GW +/n
Atrazin	0.02 - 19	< 0.002 - 2.8	1/82	23/174
Simazin	< 0.02 - 24	< 0.002 - 2.6	2/82	50/174
Terbutylazin	< 0.05 - 17	< 0.002 - 0.42	3/82	23/174

Boden +/n: Zahl der Bestimmungen über einer Nachweisgrenze von 5 µg/kg im Verhältnis zur Gesamtzahl der Bestimmungen (Bodenproben).

GW +/n: Zahl der Bestimmungen über einer Nachweisgrenze von 0.05 µg/l im Verhältnis zur Gesamtzahl der Bestimmungen (Wasserproben).

Tab. 1.40: Übersicht über die Triazin-Meßergebnisse in Boden und Grundwasser.

Terbutylazinkonzentrationen von mehr als 0.1 µg/l wurden vereinzelt an den GW-Meßstellen Nr. 107, 110, 111, 113, 123 sowie an den tiefen Meßstellen 118 B, 119 B und 120 B ermittelt (vgl. Abb. 1.63). Eine Erklärung für diese Befunde, die ausschließlich in den Probenahmen A bis D gemessen wurden, fehlt bislang.

Hohe Simazingehalte sind in einer Zone, die die Container-Baumschulanlage selbst (Meßstellen Nr. 102, 123 und 125) und den stromabwärtigen Bereich (Meßstellen Nr. 2, 9, 109, 110, 117 A und SWG-Brunnen 124) umfaßt, erkennbar (vgl. Abb. 1.64). Die Meßstellen A, B und 108 oberhalb der Anlage waren dagegen nie wesentlich durch Simazin beeinflusst. Einzig die Simazinbelastungen an den Meßstellen Nr. 101 (Probenahmen C und D) und Nr. 103 (permanent) liegen außerhalb des Einflußbereiches der Container-Baumschulanlage.

Als Ursache der deutlichen Simazin-Belastungen des Grundwassers scheinen, wegen der niedrigen Simazingehalte in den drei Baumschul-Bodenprofilen (s.o), diffuse Einträge als Folge von Herbizidspritzungen unwahrscheinlich. Dies gilt auch unter Berücksichtigung der hohen Mobilität von Triazinverbindungen in Böden. Eine (oder mehrere) punktuelle Verschmutzungsquelle(n) im Baumschulbereich - dem einzigen Anwendungsort von Simazin im Untersuchungsgebiet - scheint wesentlich eher den markanten Schadstoffeintrag ins Grundwasser erklären zu können.

Die Spritzmittelbrühen des Baumschulbetriebes wurden regelmäßig auf einem Platz östlich des Verwaltungsgebäudes an der Hauptstraße zubereitet. Das gleiche gilt für das Spülen der Geräte im Anschluß an die Anwendung. Reste von Spritzmittelbrühen ("manchmal auch 100 Liter") wurden nach Angaben der Baumschulleitung in die Kanalisation bzw. in eine zum Auffangen von Regen- und Spülwasser umfunktionierte ehemalige Güllegrube des Betriebes (nahe Hauptstraße) gegeben. Undichtigkeiten der z.T. veralteten Kanalisation, der Güllegrube sowie Einträge von belastetem Platzwasser konnten deshalb zu direkten, punktuellen PBM-Verunreinigungen des Grundwassers führen.

Die Güllegrube lief trotz ständiger Einleitungen niemals über; sie wurde aber auch niemals geleert und war nicht an die Kanalisation angeschlossen. Daher ist zu vermuten, daß sie ein Reservoir für einen permanenten Eintrag durch Sickerverluste ins Grundwasser darstellte, was die ganzjährig erhöhten Werte erklären würde. Die Tatsache, daß in diesem Bereich nahezu ausschließlich Simazinbelastungen beobachtet wurden, muß auf die, im Vergleich zu den anderen hier eingesetzten Wirkstoffen, höhere Persistenz des Simazins zurückgeführt werden. (Anmerkung: Im Herbst 1988 wurde diese Güllegrube nach Angaben der Baumschulleitung verfüllt und die Einleitungen an die Kanalisation angeschlossen.)

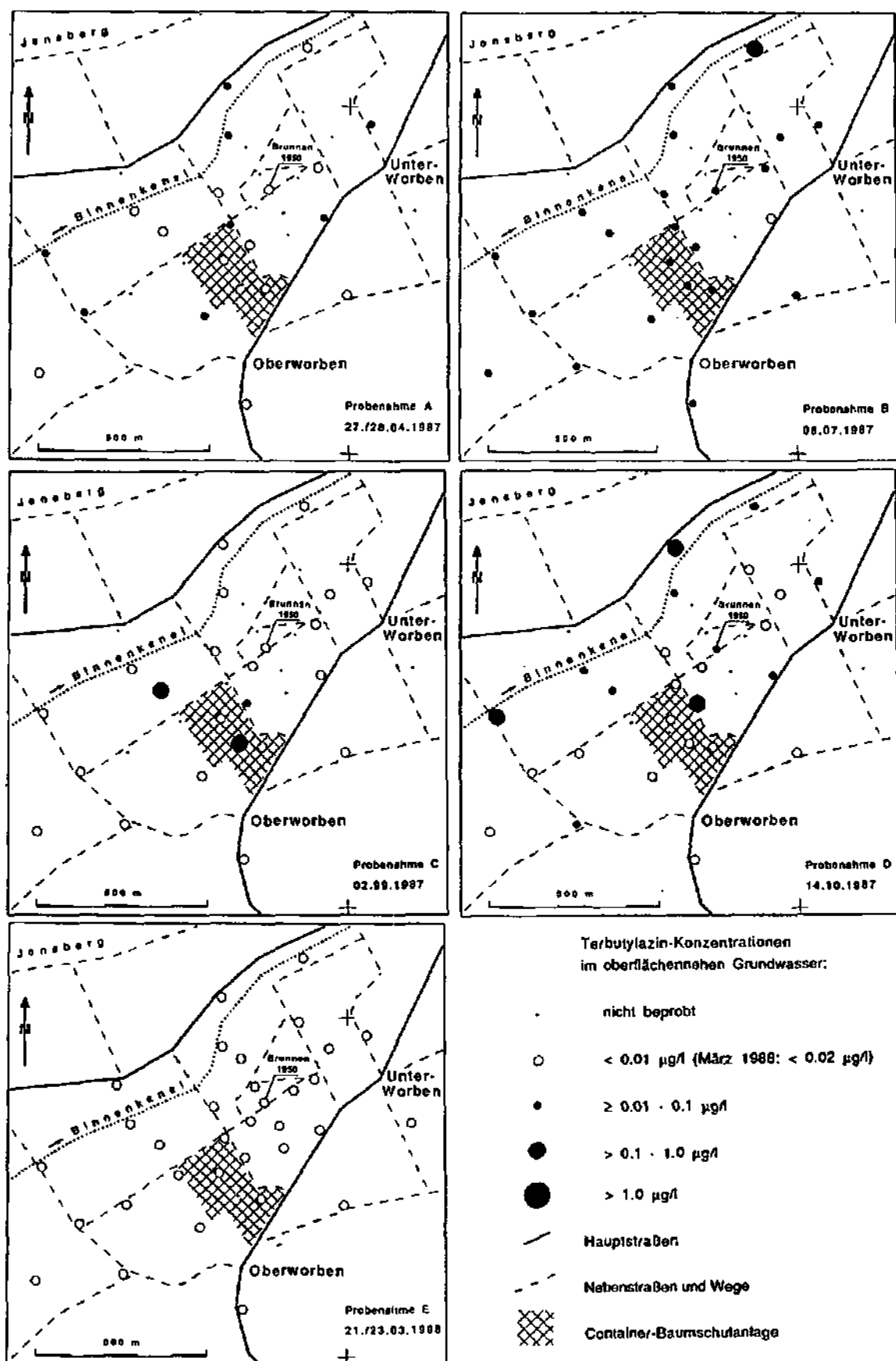


Abb. 1.63: Terbutylazin-Konzentrationen (µg/l) im Grundwasser des Untersuchungsgebietes zum Zeitpunkt der fünf Probenahmen zwischen April 1987 und März 1988.

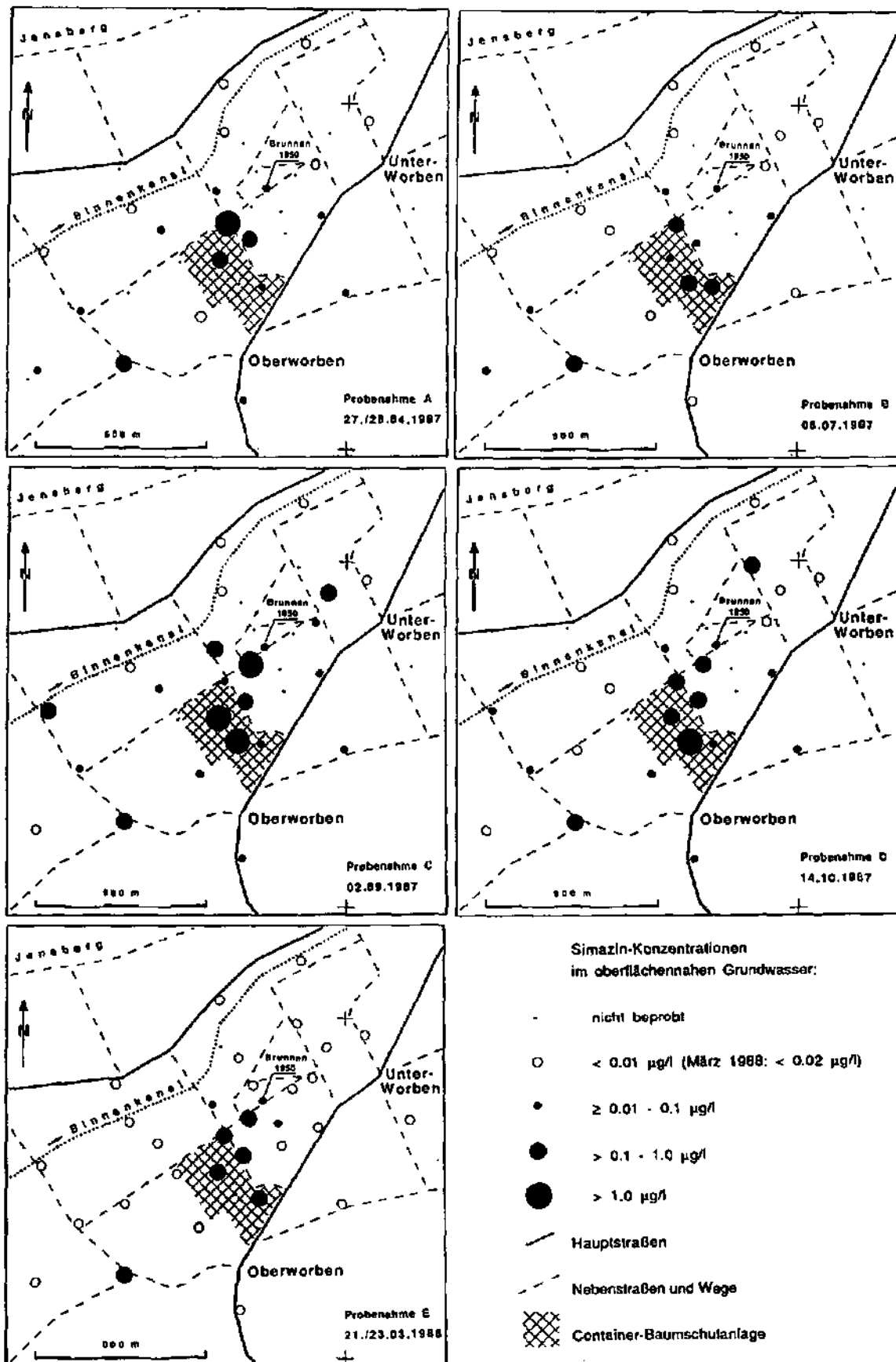


Abb. 1.64: Simazin-Konzentrationen (µg/l) im Grundwasser des Untersuchungsgebietes zum Zeitpunkt der fünf Probenahmen zwischen April 1987 und März 1988.

Die Güllegrube lief trotz ständiger Einleitungen niemals über; sie wurde aber auch niemals geleert und war nicht an die Kanalisation angeschlossen. Daher ist zu vermuten, daß sie ein Reservoir für einen permanenten Eintrag durch Sickerverluste ins Grundwasser darstellte, was die ganzjährig erhöhten Werte erklären würde. Die Tatsache, daß in diesem Bereich nahezu ausschließlich Simazinbelastungen beobachtet wurden, muß auf die, im Vergleich zu den anderen hier eingesetzten Wirkstoffen, höhere Persistenz des Simazins zurückgeführt werden. (Anmerkung: Im Herbst 1988 wurde diese Güllegrube nach Angaben der Baumschulleitung verfüllt und die Einleitungen an die Kanalisation angeschlossen.)

Weitere mögliche Triazin-Verunreinigungsherde im Bereich der Container-Baumschulanlage bilden: Sickerschächte S 1, S 2 und S 3 (vgl. Abb. 1.28; Kap. 1.7.1.3 sowie Captan- und Propyzamid-Ergebnisse); zweite Güllegrube nahe (NE) GW-Fassung Nr. 125; Lager der PBM-Substanzen in unmittelbarer Nähe der beiden Güllegruben (zwischen GW-Fassung Nr. 125 und Hauptstraße); Verluste von Spritzmittelbrühen durch Unfälle oder Unachtsamkeiten bei Transport, Befüllen und Entleeren.

Einziger Standort mit bedeutenden Simazinbelastungen des Grundwassers außerhalb des Einflußbereiches der Container-Anlage war GW-Meßstelle Nr. 103, auf einer im Jahre 1983 angelegten Koniferenkultur. Bis in das Jahr 1984 war auf solchen Freiland-Baumschulanlagen Simazin zur Unkrautvernichtung eingesetzt worden. Seitdem wurde es durch das Produkt 'Anithen S' (Wirkstoffe MCPA und Flurenol) ersetzt. Im März 1988 an der Bodenoberfläche entnommene Proben (Proben 103-1 und 103-2) ergaben keinerlei Hinweis auf Simazinbelastungen. Ob die konstant erhöhten Simazingehalte im Grundwasser an dieser Stelle trotzdem auf die drei Jahre zurückliegenden Anwendungen zurückzuführen sind, bleibt daher ungeklärt.

Die jahreszeitliche Konzentrations-Entwicklung in den GW-Belastungszonen erwies sich, im Unterschied zur räumlichen Verteilung, als sehr ähnlich für die drei Triazinherbizide (vgl. Abb. 1.62 bis 1.64). Die Höchstkonzentrationen wurden nahezu ausnahmslos in der Septemberprobenahme registriert. Dies ist als Folge der Triazinanwendungen in Frühjahr und Sommer sowie der verringerten GW-Neubildung im Sommerhalbjahr zu werten. Aufgrund der hohen Persistenz der Triazin-Wirkstoffe gingen die Konzentrationen an den belasteten Standorten auch im anwendungsfreien Winterhalbjahr nur selten auf die außerhalb der Belastungszonen gemessenen Grundbelastungen zurück (vgl. Probenahme März 1988).

Zu Beginn, in der Mitte und zu Ende des Großpumpversuches im September 1987 (vgl. Kap. 1.4.9.3) wurde jeweils das Grundwasser aus drei Horizontalfiltersträngen des Brunnens 1950 (vgl. Abb. 1.2) auf Triazinrückstände untersucht. Gleichzeitig wurden anorganisch-chemische Analysen durchgeführt (vgl. Kap. 1.6.11). Die Triazin-Ergebnisse (vgl. Tab. 1.41) zeigten im Verlaufe des Pumpversuches kaum Veränderungen und bestätigten den Zustrom stärker simazinbelasteten Grundwassers aus dem Sektor Süd bis Nordwest, in dem die Container-Baumschulanlage angesiedelt ist.

FILTERROHR	DATUM	ATRAZIN	SIMAZIN	TERBUTYLAZIN
4 (Südost)	03.09.1987	n.n.	0.03 µg/l	n.n.
	14.09.1987	n.n.	0.02 µg/l	n.n.
	01.10.1987	n.n.	0.014 µg/l	n.n.
6 (Südsüdwest)	03.09.1987	n.n.	0.07 µg/l	n.n.
	14.09.1987	n.n.	0.08 µg/l	n.n.
	01.10.1987	n.n.	0.078 µg/l	n.n.
9 (Nordwest)	03.09.1987	n.n.	0.14 µg/l	n.n.
	14.09.1987	n.n.	0.07 µg/l	n.n.
	01.10.1987	n.n.	0.15 µg/l	n.n.

n.n. = nicht nachweisbar

Tab. 1.41: Triazinkonzentrationen im Grundwasser dreier Horizontalfilterrohre des Brunnens 1950 im Verlauf des Großpumpversuches im September 1987.

PROPYZAMID

Propyzamid ist ein Bodenherbizid, dessen Wirkung auf Eingriffen in die Proteinsynthese beruht.

Grundwasservorkommen von Propyzamid sind bislang nicht bekannt.

Propyzamid-Analytik

Als Bestimmungsmethoden auf Propyzamid-Rückstände wurden bei vergleichbaren Nachweisgrenzen flüssigkeits(HPLC)- und gaschromatographische Verfahren (GC-ECD) eingesetzt.

Propyzamid-Input

Das Herbizid Propyzamid kam ausschließlich im Monat Februar in der Container-Anlage mit insgesamt 3.0 kg zur Anwendung (vgl. Tab. 1.31).

Propyzamid-Untersuchungsergebnisse (vgl. Tab. 1.43)

Lediglich in den B o d e n - Profilen 102a und 102b der Container-Anlage konnten, vor allem in der April-Probenahme (A), leichte Propyzamid-Rückstände (um 2 µg/kg) festgestellt werden (vgl. Abb. 1.60 und 1.61). Sie nahmen mit der Tiefe deutlich ab, blieben aber in Profil 102a bis ca. 1.0 m meßbar. Den Konzentrationsrückgang im Jahresverlauf zeigt Tabelle 1.42 für jeweils zwei Profilabschnitte der beiden Baumschulstandorte.

Im G r u n d w a s s e r lagen die Propyzamid-Konzentrationen in Zeit und Raum unter bzw. nahe den Nachweisgrenzen, d.h. um 0.002 µg/l. Einzige Ausnahme bildete eine Wasserprobe aus Sickerschacht S 1 auf dem Gelände der Container-Baumschulanlage (Lage vgl. Abb. 1.28) mit einem Propyzamid-Gehalt von 4.3 µg/l (März 1988). Diese deutliche Verunreinigung ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß diesem Schacht das gesamte Oberflächenwasser des Abstell- und Umladeplatzes zugeführt wird (vgl. Captan-Ergebnisse). Vermutlich hiermit in Verbindung stehend war die Propyzamid-Konzentration in Meßstelle Nr. 117A (unterhalb der Container-Baumschulanlage) zu diesem Zeitpunkt ebenfalls erhöht (0.5 µg/l).

Datum	Propyzamid-Konzentrationen im Bodenprofil			
	Profil 102a [µg/kg]		Profil 102b [µg/kg]	
	0.0 - 0.2 m	0.6 - 0.9 m	0.0 - 0.2 m	0.6 - 0.9 m
04.02.1987	Herbizidbehandlung der Baumschulfläche mit Propyzamid (0.8 kg/ha)			
28.04.1987	2.0 - 4.4	0.4 - 1.1	0.78 - 3.1	0.36
08.07.1987	0.6	0.2	n.u.	0.04
14.10.1987	n.n. - 0.3	n.n.	n.u.	n.u.

n.n. = nicht nachweisbar (< 0.05 µg/kg)

n.u. = nicht untersucht

Tab. 1.42: Konzentrationsentwicklung der Propyzamidgehalte in den Bodenprofilen der Teststandorte 102a und 102b in der Container-Baumschulanlage.

PBM-Wirkstoff	Konzentrationsbereich		Zahl der Befunde	
	Boden [µg/kg]	Wasser [µg/l]	Boden +/n	GW +/n
Propyzamid	< 0.01 - 6.0	< 0.001 - 4.3	1/81	2/172

Boden +/n: Zahl der Bestimmungen über einer Nachweisgrenze von 5 µg/kg im Verhältnis zur Gesamtzahl der Bestimmungen (Bodenproben).

GW +/n: Zahl der Bestimmungen über einer Nachweisgrenze von 0.05 µg/l im Verhältnis zur Gesamtzahl der Bestimmungen (Wasserproben).

Tab. 1.43: Übersicht über die Propyzamid-Meßergebnisse in Boden und Grundwasser.

KURZZUSAMMENFASSUNG DER PBM-ERGEBNISSE

Die Ergebnisse der PBM-Untersuchungen des Grundwassers waren generell aussagekräftiger als die der Bodenuntersuchungen. Unsicherheiten in der Interpretation verursachten erhöhte Boden-Befunde, vor allem in Probenahme A (April 1987), die nicht aus der landwirtschaftlichen Anwendung erklärbar waren. Unter anderem lag dies an der im Verhältnis zu den Grundwasserproben hohen Grundbelastung der Bodenproben durch organische Komponenten und den insgesamt sehr niedrigen PBM-Konzentrationen in den untersuchten Bodenprofilen. Hieraus leiteten sich diverse analytische Schwierigkeiten (aufwendiges clean-up, Überlagerungen etc.) ab.

Boden

Die höchsten Bodenbelastungen durch PBM-Rückstände (im 10-er Mikrogramm-Bereich) waren erwartungsgemäß in den obersten Abschnitten der Bodenprofile (0.0 - 0.3 m) erkennbar; darunter gingen die Gehalte meist sprunghaft zurück.

Die Baumschulprofile, darunter vor allem Profil 102a, erwiesen sich als am stärksten durch PBM-Rückstände belastet. Unter den übrigen Bodenprofilen auf konventionell landwirtschaftlich genutzten Parzellen, wies Profil 116 erhöhte Belastungen auf. Die Profile 5, 107 und 111 waren nur gering belastet. Die erhöhten PBM-Konzentrationen in den Baumschulprofilen sind auf den im Vergleich zur normalen Landwirtschaft hohen Einsatz an PBM-Produkten zurückzuführen. Auf Parzelle 116 sind die Ursachen der Belastungen unklar. Allerdings handelt es sich an diesem Standort um aufgeschüttetes Bodenmaterial und um eine Landwirtschaftsparzelle mit vergleichsweise hohen PBM-Anwendungsmengen.

In den Bodenprofilen wurden folgende Wirkstoffe häufiger in relevanten Konzentrationen ($\geq 5 \mu\text{g/kg}$) gemessen: Captan aus der Gruppe der Phthalimidfungizide, die Phosphorsäureester-Insektizide Dimethoat und Phosalon, sowie Permethrin, Dicofol und unter Vorbehalt Triforin. Bemerkenswerterweise sind die durch Grundwasserbelastungen hervorgetretenen Triazinherbizide und der Dithiocarbamat-Metabolit ETU eher selten in den Bodenprofilen nachweisbar.

Die Wirkstoffe Dimethoat, Disulfoton, Fenthion, Atrazin, Simazin und Propyzamid sind in Bodenprofilen außerhalb der Baumschulanlage nie in Konzentrationen über $1 \mu\text{g/kg}$ aufgetreten.

Grundwasser

In den Grundwasserproben traten nur wenige Wirkstoffe mit eindeutigen Befunden in Erscheinung. Während Phthalimide, Phosphorsäureester, Permethrin, Dicofol und Propyzamid nahezu nicht nachweisbar waren, wurden die Triazinherbizide Atrazin, Simazin und Terbutylazin sowie der Dithiocarbamat-Metabolit ETU (Ethylenthioharnstoff) an zahlreichen Standorten in erhöhten Konzentrationen bestimmt.

Den lokalen GW-Belastungen durch Simazin (bis zu $2.6 \mu\text{g/l}$) und Atrazin (bis zu $2.8 \mu\text{g/l}$) wurden räumlich engumgrenzte Belastungsquellen wie Herbizidspritzungen an Straßenrändern (Atrazin) oder PBM-Einsatz und Restabeseitigung innerhalb der Container-Baumschulanlage (Simazin) zugeordnet. Als direkte Eintragsorte von Verunreinigungen ins Grundwasser wurden u.a. verschiedene Sickerschächte und eine ehemalige, anscheinend undichte Güllegrube erkannt.

Die Ursache der verbreitet erhöhten ETU-Gehalte im Grundwasser (bis zu $0.9 \mu\text{g/l}$) wurde dagegen in diffusen Einträgen aus mit Dithiocarbamat-Fungiziden behandelten Kartoffel- und Gemüsekulturen gesehen. Dies wird unterstrichen durch die relativ gleichmäßige Verteilung des Stoffes im GW-Leiter.

Im GW-Brunnen 1950 wurde der TW-Toleranzwert für PBM-Wirkstoffe nicht überschritten. Lediglich die Triazin-Konzentrationen näherten sich diesem Wert (Maxima: Atrazin = $0.045 \mu\text{g/l}$; Simazin = $0.093 \mu\text{g/l}$; Terbutylazin = $0.077 \mu\text{g/l}$). Im Verlaufe des Großpumpversuches wurden in einzelnen Horizontalfilterrohren auch höhere PBM-Konzentrationen gemessen (Folpet = $0.13 \mu\text{g/l}$; Simazin = $0.15 \mu\text{g/l}$; ETU = $0.24 \mu\text{g/l}$).

2 ERGÄNZUNGEN ZUR 'FALLSTUDIE WORBEN'; LANDESWEITE UMFRAGEN

Die in Teil 1 dargestellte 'Fallstudie Worben' (1987-1988) hat gesamthydrogeologische Aspekte, das anthropogen-chemische Kontaminationspotential und den effektiven Belastungszustand des Grundwasserleiters bei Worben zum Inhalt. Ausgangspunkt dieser Untersuchungen war die Abschätzung des Gefährdungspotentials von Container-Baumschulanlagen im engeren Einzugsgebiet der GW-Fassung Worben mit Schwerpunkt auf den dort eingesetzten organisch-synthetischen Pflanzenbehandlungsmittel-Wirkstoffen. Diese relativ enge thematische Festlegung war durch die Aufgabenstellung der vollständig durch das Wasserversorgungsunternehmen SWG finanzierten Abklärungen begründet.

In Teil 2 sollen nun die Folgeuntersuchungen (1989-1991) dieses Projektes behandelt werden (vgl. Abb. 0.2), die eine Weiterbearbeitung und eine erste Verallgemeinerung der dort erzielten Ergebnisse erlauben. Einige bis dahin eher vernachlässigte Aspekte des landwirtschaftlichen PBM-Einsatzes und der Überwachung möglicher Auswirkungen auf die GW-Qualität werden eingehender behandelt.

Für den Bereich der Allgemeinlandwirtschaft, der neben den Baumschulanlagen ebenfalls ein bedeutendes PBM-Einsatzgebiet darstellt, wird eine lokale Detektionsstrategie auf potentielle GW-Belastungen erprobt. Schwierigkeiten und Perspektiven in der Spurenanalytik auf PBM-Rückstände werden anhand von Praxiserfahrungen erläutert. Eine aktuelle Zusammenfassung gibt den Stand der PBM-Analytik auf schweizerischer Ebene wieder.

Folgende Arbeitsschritte werden im einzelnen behandelt:

Gelände- und Laborarbeiten

- Aufnahme der landwirtschaftlichen Aktivität im näheren Einzugsgebiet der GW-Fassungen von Worben (PBM-Einsatz und Fruchtfolgen 1988 und 1989).
- Spurenanalytische GW-Untersuchungen auf ausgewählte PBM-Wirkstoffe der Allgemeinlandwirtschaft und begleitende anorganisch-chemische Analysen.
- Erprobung einer alternativen Bestimmungsmethode von PBM-Rückständen im Grundwasser (ELISA-Verfahren).
- Kleinringversuch zur Triazinanalytik unter Einsatz verschiedener Bestimmungsmethoden.

Umfragen

- Zusammenstellung der PBM-Verbrauchsmengen in der Schweiz (1988).
- Aufnahme zum aktuellen Stand der PBM-Analytik im Grund- und Trinkwasser der Schweiz beruhend auf Angaben der Kantonalen Laboratorien (1988 und 1989).

2.1 Landwirtschaftliche Bewirtschaftungsverhältnisse in der Region Worben in den Jahren 1988 und 1989

Regional begrenzte GW-Untersuchungsprogramme auf mögliche Beeinflussungen durch die landwirtschaftliche Flächennutzung sollten auf der detaillierten Kenntnis der landwirtschaftlichen Bewirtschaftungsverhältnisse basieren. Hierunter sind für den Teilbereich der Pflanzenbehandlungsmittel vor allem die Fruchtfolgen und die damit verbundenen PBM-Anwendungsdaten (Zahl der Wirkstoffe sowie jeweilige Einsatzmengen, -orte und -zeitpunkte) zu verstehen.

Im vorliegenden Fall waren diese Daten zwar für die Jahre 1986 und 1987 genau erhoben worden (vgl. Kap. 1.5.1); für die neuen Grundwasseranalysen im Herbst 1989 waren sie infolge der rasch wechselnden Fruchtfolgen und des veränderten Wirkstoffeinsatzes jedoch bereits überholt und mußten deshalb neu vorgenommen werden. Die Befragung zum Düngemiteleinsatz wurde nicht wiederholt, da davon ausgegangen werden kann, daß diese Zahlen insgesamt keinen bedeutenden Schwankungen unterworfen sind. Eine punktuelle Kenntnis des Düngemiteleinsatzes ist im Gegensatz zum PBM-Einsatz zudem weniger wichtig.

Die erneute Aufnahme der Fruchtfolgen und des PBM-Einsatzes für die Jahre 1988 und 1989 wurde im Sommer 1989 durch einen Landwirt (mit Meisterdiplom) durchgeführt. Das Aufnahmegebiet wurde kleiner gewählt als bei der Erhebung 1986/87 (vgl. Abb. 2.1). Es besaß in etwa die Ausdehnung der projektierten Grundwasserschutzzone S 3 (vgl. Kap. 1.4.12) und umfaßte eine Landwirtschaftsfläche von 117 ha (gegenüber 220 ha im Jahr 1986/87). Damit wurde ein großes Teileinzugsgebiet des Brunnens '1950' durch die Aufnahme erfaßt. Bei Normalbetrieb des Brunnens '1950' (Q_0 = bis 3000 l/min) beträgt die GW-Verweildauer innerhalb dieses Gebietes mindestens mehrere Wochen.

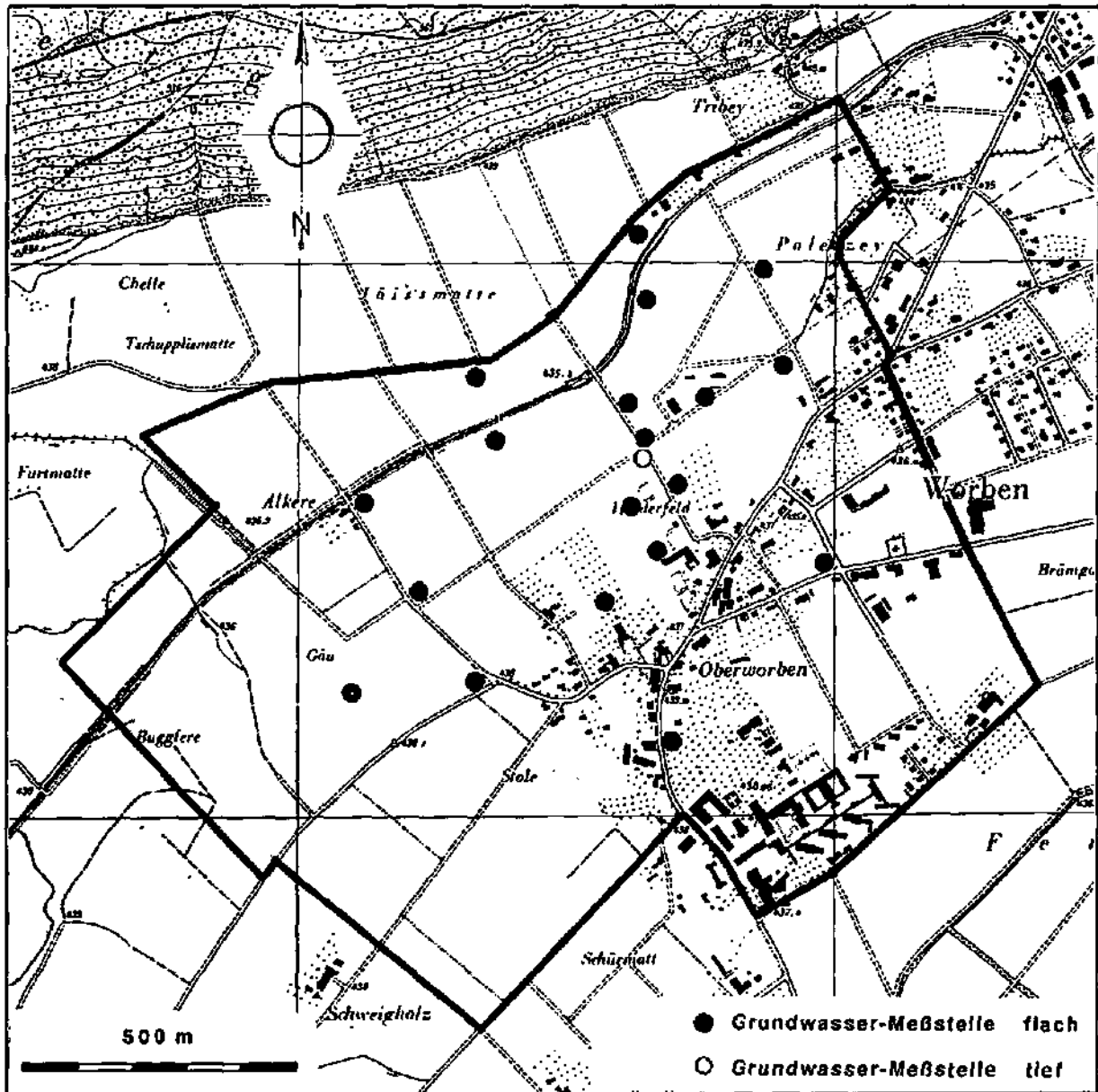


Abb. 2.1: Ausdehnung des Aufnahmegebietes der landwirtschaftlichen Bewirtschaftungsverhältnisse (1988 und 1989) und Lage der GW-Probenahmestellen der PBM-Untersuchungen vom 11.09.1989.

Die 16 Landwirtschaftsbetriebe, die insgesamt 127 Parzellen (Bewirtschaftungsparzellen) in diesem Erhebungsgebiet bewirtschaften, wurden in die Befragung einbezogen. Alle Landwirte waren bereit, die benötigten Auskünfte - Parzellengröße, Fruchtfolge, Zeitpunkt sowie Art und Menge des PBM-Einsatzes - zu erteilen, die an Ort und Stelle in Aufnahmeformulare (Beispiel siehe Abb. 2.2) übertragen wurden. Die Angaben müssen als durchaus glaubwürdig angesehen werden, wenn auch die Zahlen zum PBM-Einsatz in Einzelfällen eher leicht untertrieben sein dürften. Die Notwendigkeit, die Umfrage durch eine im landwirtschaftlichen Hilfsstoffeinsatz erfahrene Person durchführen zu lassen, ist in diesem Zusammenhang leicht verständlich.

2.1.1 LANDWIRTSCHAFTLICHE FLÄCHENNUTZUNG

Das Aufnahmegebiet 1988/89 (Aufstellung der landwirtschaftlichen Flächennutzung in Tab. 2.1) ist geprägt durch Ackerkulturen (60-65% Anteil an Landwirtschaftsfläche). Getreidekulturen, vor allem Wintergetreide, überwiegen; Zuckerrüben, Mais und Raps nehmen jeweils zwischen 5 und 15% der Landwirtschaftsfläche ein. Futterbau (Kunst- und Naturwiesen) wird auf knapp einem Viertel der Flächen betrieben. Der hohe Anteil an Spezialkulturen ist bedingt durch den Baumschulbetrieb (Container- und Freilandanlagen) sowie intensiven Gemüse- und Beerenbau auf zahlreichen Kleinpärzellen.

KULTUR	1988			1989		
	FLÄCHE (Parz.) Ar (Anzahl)		ANTEIL [%]	FLÄCHE (Parz.) Ar (Anzahl)		ANTEIL [%]
ACKERBAU	7160	(72)	61.1	7492	(80)	64.0
- Getreide ¹	4802	(48)	41.0	3043	(38)	26.0
- Zuckerrüben	951	(10)	8.1	1809	(12)	15.4
- Kartoffeln	50	(2)	0.4	350	(7)	3.0
- Mais	592	(6)	5.1	1279	(15)	10.9
- Raps	765	(6)	6.5	849	(6)	7.3
- Soja	-	-	0	162	(2)	1.4
FUTTERBAU	2784	(33)	23.8	2702	(29)	23.1
- Kunstwiesen	1712	(21)	14.6	1708	(18)	14.6
- Naturwiesen ²	1072	(12)	9.2	994	(11)	8.5
SPEZIALKULTUREN	1766	(22)	15.1	1516	(18)	12.9
- Gemüse/Beeren	389	(11)	3.3	389	(9)	3.3
- Obstanlagen	70	(1)	0.6	70	(1)	0.6
- Baumschulanlagen ³	1307	(10)	11.2	1057	(8)	9.0
TOTAL⁴	11710	(127)	100.0	11710	(127)	100.0

¹ 1988 Winterweizen: 34.0 ha; Wintergerste: 7.5 ha; Sommergerste: 1.6 ha; Winterroggen: 0.8 ha; Hafer: 4.1 ha
1989 Winterweizen: 22.2 ha; Wintergerste: 6.9 ha; Sommergerste: 0.8 ha; Hafer: 0.5 ha

² einschließlich Extensivobst

³ einschließlich 4.8 ha Containeranlage

⁴ einschließlich 4.4 ha biologischem Anbau (Acker-, Futter und Gemüsebau) ohne Pflanzenschutz

Tab. 2.1: Aufstellung der landwirtschaftlichen Flächennutzung (Kultur, Gesamtfläche, Parzellenzahl) im Aufnahmegebiet Worben in den Jahren 1988 und 1989.

Im Vergleich zu den Aufnahmeergebnissen von 1987 (vgl. Tab. 1.11) fällt eine veränderte Flächennutzung auf, die zum Teil auf die verringerte Größe des Aufnahmegebietes zurückzuführen ist. In der Nähe der Ortschaft Worben liegt die Bewirtschaftungsintensität höher als in den nicht mehr erfaßten Gebieten um Jens und Werdthof. Dies drückt sich 1989 in einem höheren Prozentsatz an Spezialkulturen aus. Weiterhin gingen Getreidekulturen (Winterweizen und Hafer) von 41% im Jahr 1988 auf 26% im Jahr 1989 zurück, während der Zuckerrüben-, Kartoffel-, Mais- und Sojaanbau kräftig zunahm. Diese Änderungen werden allerdings durch Kulturen der gleichen Bewirtschafteter außerhalb des Aufnahmegebietes zum Teil wieder kompensiert.

2.1.2 PFLANZENBEHANDLUNGSMITTEL-EINSATZMENGEN

Die Angabe der PBM-Einsatzmengen erfolgte durch die Landwirte für jede Bewirtschaftungsparcelle gesondert unter Verwendung der Produktnamen (in kg bzw. l pro ha). Hieraus wurden über die prozentuale chemische Zusammensetzung der Produkte (Angaben aus Pflanzenschutzmittelverzeichnis: EDMZ 1989) die ausgebrachten Mengen jedes Wirkstoffes pro Bewirtschaftungsparcelle ermittelt und nachfolgend für das gesamte Erhebungsgebiet (Tab. 2.3) aufsummiert. Die Gesamteinsatzmengen an PBM sind in Tabelle 2.2 nach Wirkstoffgruppen zusammengestellt.

Wirkstoffgruppe	1986 (220 ha)	1987 (220 ha)	1988 (117 ha)	1989 (117 ha)
FUNGIZIDE (kg)	221.2	196.9	98.37	124.16
Ø Aufnahmegebiet (kg/ha) 1.01	0.90	0.84	1.06	
Anteil an PBM-Gesamtaufwand (%)	38.5	36.8	33.6	42.1
INSEKTIZIDE (kg)*	8.14	8.08	13.81	17.56
Ø Aufnahmegebiet (kg/ha) 0.04	0.04	0.12	0.15	
Anteil an PBM-Gesamtaufwand (%)	1.4	1.5	4.7	5.9
HERBIZIDE (kg)	337.85	322.55	169.40	147.60
Ø Aufnahmegebiet (kg/ha) 1.54	1.47	1.45	1.26	
Anteil an PBM-Gesamtaufwand (%)	58.8	60.4	57.9	50.0
REGULATOREN (kg)	7.80	7.10	11.00	6.00
Ø Aufnahmegebiet (kg/ha) 0.04	0.03	0.10	0.05	
Anteil an PBM-Gesamtaufwand (%)	1.3	1.3	3.8	2.0
PBM-AUFWAND GESAMT (kg)	574.99	534.63	292.58	295.32
Ø Aufnahmegebiet (kg/ha) 2.61	2.43	2.50	2.52	

* einschließlich Akariziden und Molluskiziden.

Tab. 2.2: PBM-Einsatz im Aufnahmegebiet in den Jahren 1986 bis 1989, nach Wirkstoffgruppen gegliedert.
(Summen; Durchschnittswerte pro Hektar Landwirtschaftsfläche; prozentualer Anteil am PBM-Gesamtaufwand)

Der PBM-Einsatz im Erhebungsgebiet lag in den Jahren 1986 bis 1989 mit durchschnittlich 2.5 kg pro ha und Jahr leicht über dem schweizerischen Durchschnitt von von 2.0 bis 2.3 kg pro ha (vgl. Kap. 2.5).

Herbizidbehandlungen wurden außer auf Wiesen in nahezu allen Kulturen mit Schwerpunkt im Getreide- und Hackfruchtanbau durchgeführt. Sie machten in Worben 50 bis 60% (vgl. Tab. 2.2) des Gesamteinsatzes an PBM aus (vgl. Abb. 2.3). Zweithäufigste Wirkstoffgruppe waren Fungizide (34 bis 42%), die vor allem im Kartoffel-, Obst-, Beeren- und Gemüsebau (z.T. mehrmals in einer Vegetationsperiode), in Getreidekulturen und der Baumschulanlage zum Einsatz kamen. In Zuckerrüben-, Mais- und Rapskulturen sowie auf Wiesen waren kaum oder keine Fungizidbehandlungen erforderlich. Insektizide, Akarizide und Molluskizide traten mit 1.5 bis 6% am PBM-Gesamteinsatz mengenmäßig zwar stark zurück, sind wegen allgemein höherer Toxizität jedoch nicht zu vernachlässigen. Insektizide wurden besonders im Zuckerrüben-, Raps-, Gemüse- und Obstbau sowie in der Baumschule eingesetzt.

Die höhere Bewirtschaftungsintensität des kleineren Aufnahmegebietes 1988/89 (s.o.) spiegelt sich in einem höheren Insektizidanteil (vermehrt in Intensivkulturen) und einem niedrigeren Herbizidanteil (vermehrt in konventionellen Kulturen) wieder. Die Einsatzmengen an Regulatoren für die Pflanzenentwicklung (Halmverkürzung im Getreidebau) entsprachen in etwa denen der Insektizide.

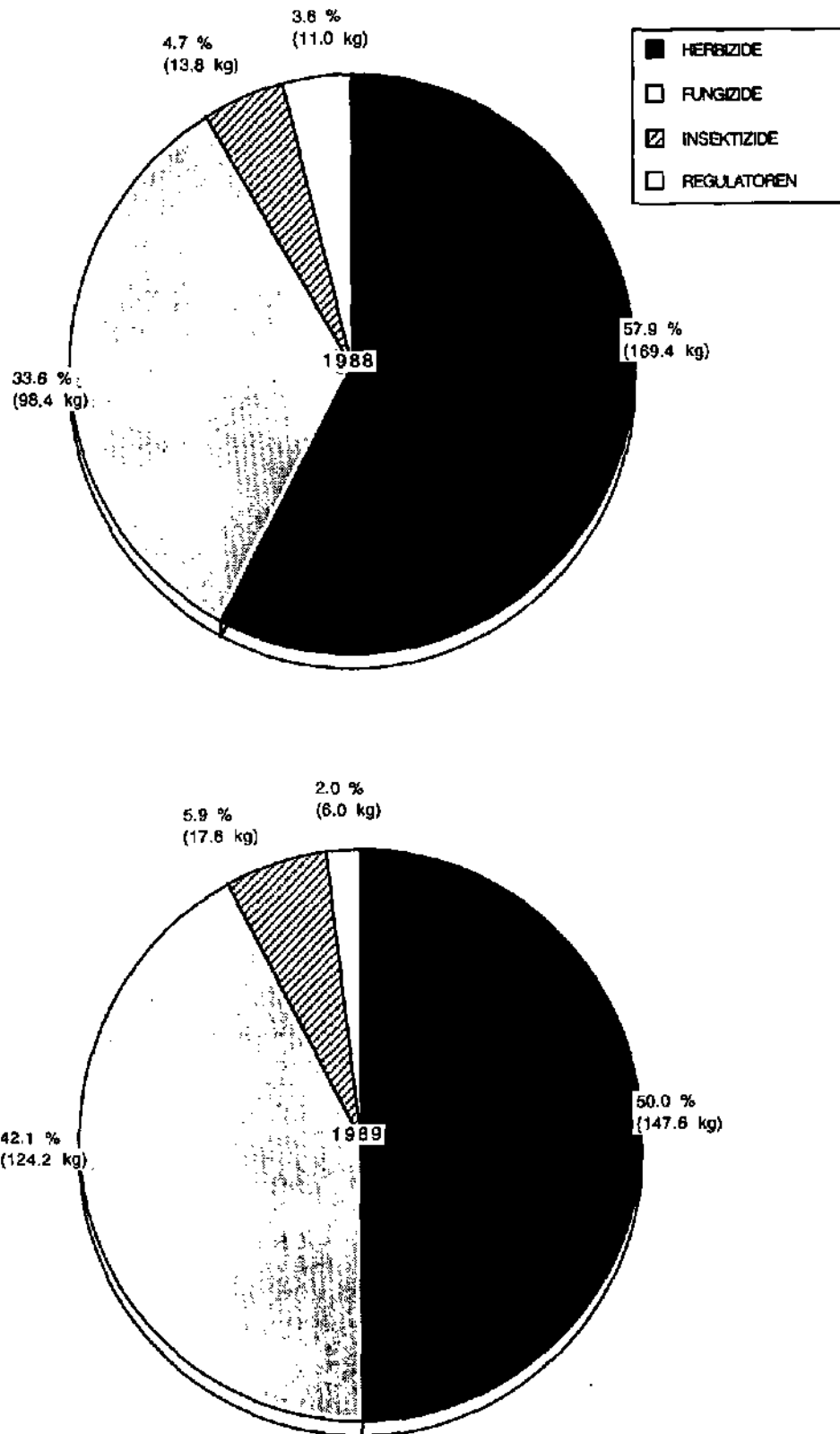


Abb. 2.3: Prozentuale Aufgliederung des PBM-Einsatzes im Untersuchungsgebiet Worben in den Jahren 1988 und 1989.

Wirkstoff	Anwendungs- Typ	1986 (kg)	1987 (kg)	1988 (kg)	1989 (kg)	Anwendungsbereich 1988/89 (1986/87)
Aufnahmefläche		220 ha	220 ha	117 ha	117 ha	
Fungizide						
Anilazin	F	-	-	10.55	23.80	G
Benomyl	F	0.60	0.10	-	-	(G/O/GEM)
Captafol	F	12.60	13.90	13.20	0.55	G/BS/GEM
Captan	F,S	2.80	2.00	6.10	5.20	O/BS
Carbendazim	F,S	1.70	1.00	0.90	1.95	G
Chlorothalonil	F	4.70	4.70	0.20	-	G (K/GEM)
Cymoxanil	F	0.60	0.60	-	0.90	K
Cyproconazol	F	-	-	0.02	-	G
Dichlofluanid	F	3.50	3.50	5.05	5.00	8
Dithianon	F	2.60	2.50	6.30	7.45	O/8S
*Dodemorph	F	4.00	4.00	-	-	(BS)
*Dodine	F	0.80	0.80	-	-	(BS)
Fenpropimorph	F	0.90	8.20	3.40	7.30	G
Fentinacetat	F	8.00	6.90	-	-	(K/GEM)
Fentinhydroxyd	F	5.00	3.60	-	-	(K/GEM)
Flusilazol	F	-	-	0.35	0.05	O/8S
Flutriafol	F	-	-	-	0.95	ZR
Iprodion	F,S	2.40	1.60	2.50	-	O/8S
Kupfer	F	1.70	4.50	4.20	5.80	O/BS
Mancozeb	F	78.10	65.60	27.95	36.95	K/GEM/BS
Maneb	F	38.40	31.20	-	6.00	K (O/GEM)
Metalaxyl	F	2.60	2.00	0.10	0.10	K (O/GEM)
Metiram	F	0.40	0.10	1.10	0.30	O
Nitrotal-Isopropyl	F	0.60	0.60	0.60	0.01	O
Ofurace	F	2.90	2.40	-	0.70	K
Oxychinolin	F	0.50	0.20	-	-	(O/8S)
Prochloraz	F	-	-	0.80	0.35	G
Procymidon	F	2.00	2.00	0.65	1.25	8
Propamocarb-hydrochl.	F,S	3.00	1.00	-	-	(GEM)
Propiconazol	F	2.60	0.50	-	-	(G)
Propineb	F	-	-	-	10.55	K
*Quintozen (PCN8)	F	4.50	1.50	-	-	(GEM)
Schwefel	F,I	24.60	23.50	0.75	1.30	O/BS (GEM)
Triadimefon	F	0.90	1.00	1.55	1.05	G/8S
Triadimenol	F	-	-	0.70	0.70	G
Triflumizol	F	-	-	-	0.10	O/8S
Triforin	F	4.80	4.60	3.25	1.95	8S
Vinclozolin	F	-	-	0.20	-	GEM
Zineb	F	3.40	2.80	7.95	3.90	O/8S
SUMME FUNGIZIDE		221.2	196.9	98.37	124.16	
Untersuchungsgebiet (kg/ha)		1.01	0.90	0.84	1.06	
Insektizide						
Acephat	I	1.00	0.35	0.10	0.25	GEM (ZR/O)
Bifenthrin	I	-	-	0.01	0.01	O
Carbofuran	I,N	0.75	1.85	-	6.75	ZR
Chlorfenvinphos	I	0.23	-	-	-	(GEM)
Cyhalothrin (lambda)	I	-	-	2.30	1.35	8S
Cypermethrin	I	0.15	0.25	0.25	0.30	R/GEM
Deltamethrin	I	0.05	0.05	-	0.01	R (O/GEM)
Diazinon	I,S	2.40	1.60	0.55	0.35	O (GEM)
Dimethoat	I	1.50	1.50	5.80	2.15	O/BS
Endosulfan	I	-	-	1.35	1.00	O/BS/B
Ethiophencarb	I	-	-	-	0.50	GEM
*Flucythrinate	I	0.01	0.01	-	-	(R/O/GEM)
Furathiocarb	I	-	-	-	0.20	GEM
Methidathion	I	-	0.30	0.10	-	GEM
Mevinphos	I	0.35	-	-	-	(O/GEM)
Parathion	I,N	0.55	0.25	-	0.05	GEM (O)
Permethrin	I	0.25	0.25	2.10	-	BS
Phosalon	I	-	-	0.10	-	8
Phosphamidon	I	-	0.20	-	-	(O/GEM)
Pirimicarb	I	0.50	0.15	-	0.25	GEM

Tab. 2.3: Aufwandsmengen an PBM-Wirkstoffen (in kg) und landwirtschaftliche Anwendungsbereiche im Aufnahmegebiet Worben (1986 bis 1989). (Fortsetzung folgende Seite)

Wirkstoff	Anwendungs- Typ	1986 (kg)	1987 (kg)	1988 (kg)	1989 (kg)	Anwendungsbereich 1988/89 (1986/87)
Aufnahmefläche		220 ha	220 ha	117 ha	117 ha	
SUMME INSEKTIZIDE		7.74	6.76	12.66	13.16	
Untersuchungsgebiet (kg/ha)		0.04	0.03	0.11	0.11	
Akarizide						
Dicofol	A	1.30	1.30	1.00	3.40	B/BS
Hexythiazox	A	-	-	0.15	0.45	O/BS
Tetradifon	A	0.10	0.02	-	-	(O)
SUMME AKARIZIDE		1.40	1.32	1.15	3.85	
Untersuchungsgebiet (kg/ha)		0.01	0.01	0.01	0.03	
Molluskizide						
Mercaptodimethur	M	-	-	-	0.55	ZR/GEM
Herbizide						
Asulam-Na	H	-	0.80	-	-	(GRÜ)
Atrazin	H	19.40	21.30	3.70	7.25	M
Aziprotryn	H	-	-	0.30	0.40	GEM
Bentazon	H	-	-	-	1.80	S/GEM
Bromoxynil	H	-	-	0.35	0.80	G
Bromphenoxim	H	11.00	2.60	11.65	5.15	G
Chlorbromuron	H	0.50	0.20	-	-	(GEM)
Chloridazon	H	12.00	15.50	-	-	(ZR)
2,4-D	H	14.40	12.20	9.35	8.95	G
Desmedipham	H	-	-	-	0.30	ZR
Dicamba	H	3.30	3.20	1.20	-	G
Dinitrokresol DNOC	H,I	-	0.50	-	-	(G/K)
Dinoseb DNBP	H	-	11.90	-	-	(G/K/GEM)
Dinoterb	H	2.30	3.10	-	-	(G/K/M)
Diquat	H	20.40	8.40	-	2.00	K (GEM/O/BS)
Ethofumesat	H	2.00	2.00	-	2.05	ZR
Fluoroxypyr	H	-	0.10	0.25	-	G
Flurenolcarbonsäure	H	5.20	4.60	2.05	0.30	G/O/BS
Glyphosate	H	3.60	-	1.45	1.75	T/O/BS
Ioxynil	H	-	-	0.55	1.20	G
Isoproturon	H	2.10	10.90	-	2.90	G
Lenacil	H	1.60	1.60	2.70	-	B
Linuron	H	0.60	0.50	0.50	-	M/GEM
MCPA	H	19.00	19.80	7.80	1.10	G/O/BS
MCPP	H	65.30	58.30	35.00	23.65	G
Metamitron	H	41.60	40.10	16.30	41.90	ZR
Metazachlor	H	0.50	0.20	-	-	(R/GEM)
Methabenzthiazuron	H	27.40	38.60	32.60	20.90	G
Metolachlor	H	-	4.50	-	1.45	M
Metribuzin	H	5.60	3.60	0.15	1.15	K
Mineralöl	H,I	1.65	1.65	5.55	6.60	O/ZR
Monolinuron	H	1.30	1.40	0.25	0.25	M/GEM
Napropamid	H	7.00	16.20	-	1.25	GEM (R/B)
*Oxyfluorfen	H	0.80	0.80	-	-	(BS/T)
*Paraquat	H	4.10	0.40	-	-	(BS/T)
Pendimethalin	H	0.90	2.40	2.60	0.50	M/GEM
Petroldestillat	H	10.1	-	-	-	(GEM)
Phenmedipham	H	7.30	8.10	2.30	2.90	ZR
Propyzamid	H	3.00	3.00	3.40	4.40	BS
Pyridate	H	0.70	5.40	2.65	5.90	G
Simazin	H	1.90	1.90	1.50	-	BS
*TCA	H	25.00	-	-	-	(R/ZR)
Tebutam	H	6.60	11.40	16.35	-	R
Terbutylazin	H	-	-	1.05	0.80	G/M
Terbutryn	H	6.60	-	-	-	(G/M)
Trifluralin	H	3.20	5.40	7.85	-	R
SUMME HERBIZIDE		337.85	322.55	169.40	147.60	
Untersuchungsgebiet (kg/ha)		1.54	1.47	1.45	1.26	

Tab. 2.3: Aufwandsmengen an PBM-Wirkstoffen (in kg) und landwirtschaftliche Anwendungsbereiche im Aufnahmegebiet Worben (1986 bis 1989). (Fortsetzung folgende Seite)

Wirkstoff	Anwendungs- Typ	1986 (kg)	1987 (kg)	1988 (kg)	1989 (kg)	Anwendungsbereich 1988/89 (1986/87)
Aufnahmefläche		220 ha	220 ha	117 ha	117 ha	
Regulatoren für die Pflanzenentwicklung						
Chlorcholinchlorid CCC	R	4.60	4.10	11.00	6.00	G
Cholinchlorid	R	3.20	2.80	-	-	(G)
SUMME REGULATEUREN		7.80	7.10	11.00	6.00	
Untersuchungsgebiet (kg/ha)		0.04	0.03	0.10	0.05	

Anwendungstypen laut Pflanzenschutzmittelverzeichnis (EDMZ 1989): F = Fungizid; S = Saatbeizmittel; I = Insektizid; N = Nematizid; A = Akarizid; M = Molluskizid; H = Herbizid; R = Regulator für die Pflanzenentwicklung

Anwendungsbereiche nach den landwirtschaftlichen Aufnahmeergebnissen: G = Getreide; M = Mais; R = Raps; S = Sojabohnen; ZR = Zuckerrüben; K = Kartoffeln; GEM = Gemüse; O = Obstanlagen einschl. Obstbaumschule; B = Beeren; BS = Container- und Freilandbaumschulanlagen; GRÜ = Grünland; T = Anwendung als Totalherbizid

* = seit 1989 nicht mehr im Pflanzenschutzmittelverzeichnis aufgeführt (EDMZ 1989).

Tab. 2.3: Aufwandmengen an PBM-Wirkstoffen (in kg) und landwirtschaftliche Anwendungsbereiche im Aufnahmegebiet Worben (1986 bis 1989).

Die Einzelergebnisse der landwirtschaftlichen Aufnahme, zusammengefaßt in Tabelle 2.3, zeigen, daß der PBM-Einsatz im selben Aufnahmegebiet von Jahr zu Jahr erheblich schwanken kann. Aktuelles und verlässliches Zahlenmaterial zum PBM-Einsatz ist deshalb unerlässlich für die Konzeption gezielter Untersuchungsprogramme auf potentielle Grundwasserkontaminanten. Die auffälligen Mengenänderungen sind zum einen bedingt durch veränderte Dosierungen, zum anderen wurden neue Wirkstoffe eingesetzt bzw. andere nicht mehr verwandt. Die Gründe hierfür liegen vor allem im regelmäßigen Wechsel der Fruchtfolgen. Ein Produktwechsel wird weiterhin vorgenommen zur Vermeidung von Resistenzproblemen, aus Kostengründen oder wegen der Einführung neuer Produkte auf dem Markt. Jahresabhängige Faktoren, wie ungünstige klimatische Verhältnisse, verbunden mit dem verstärkten Auftreten bestimmter Schädlinge, Pflanzenkrankheiten oder Unkräuter tragen ebenfalls zu Änderungen im PBM-Einsatz bei.

Am Beispiel der Aufnahmeergebnisse von 1988 und 1989 werden nachfolgend einige Gründe für solche Abweichungen kurz erläutert:

- Getreideherbizide: Die Kombination aus 'Trio Agro' (Pyridate/loxylinil/8bromoxynil) bzw. 'Tribunil' (Methabenzthiazuron) zusammen mit 'Duplosan KV combi' (MCP/2,4-D) ersetzt 1989 weitgehend eine Kombination aus 'Erpanol' (MCP/2,4-D) zusammen mit 'Faneron' (Bromphenoxim).
- Getreideherbizide: 'Duplosan KV combi' (MCP/2,4-D) bzw. 'Arelon' (Isoproturon) zusammen mit 'Trio Agro' (Pyridate/loxylinil/Bromoxynil) ersetzen im Jahr 1989 'Anithen combi' (MCPA/Flurenolcarbonsäure/Dicamba).
- Getreideherbizide: Tebutam, Trifluralin (Raps-Vorauflauf) und z.T. Methabenzthiazuron (Vorauflauf Wintergetreide) werden im Herbst eingesetzt und sind deshalb für das Jahr 1989 (Aufnahme fand im Sommer 1989 statt!) nur teilweise erfaßt.
- Getreidefungizide: Die Kombination aus 'Dyrene SC' (Anilazin) und 'Bayfidan 250 CE' (Triadimenol) ersetzt 1989 weitgehend 'Bayleton CF epi' (Captafol/Triadimefon).
- Zuckerrübenherbizide: Die Metamitronzunahme ('Goltix WG 70') im Jahr 1989 ist bedingt durch eine deutliche Zunahme der Zuckerrübenanbauflächen (siehe unter 2.1.1).
- Zuckerrübeninsektizide: 'Curaterr' (Carbofuran) wird 1989 neu eingesetzt.
- Mais: Die Verdopplung der Atrazineinsatzmenge 1989 entspricht der Zunahme der Maisanbaufläche.
- Baumschule: Stärkerer Einsatz des Insektizids Dimethoat ('Roxion', 'Perfektion') in der Containeranlage und den Obstkulturen im Jahr 1988.

- Baumschule: Stärkerer Einsatz des Akarizids (Spinnmilben) Dicofof ('Kelthane') in der Containeranlage im Jahr 1989.

Insgesamt 84 PBM-Wirkstoffe wurden in den Jahren 1988 und 1989 im Untersuchungsgebiet eingesetzt (vgl. Tab. 2.3). Davon entfallen auf Fungizide 30, auf Insektizide, Nematizide, Akarizide und Molluskizide 19, auf Regulatoren für die Pflanzenentwicklung 1 und auf Herbizide 34 Wirkstoffe. Die Anwendungen unterscheiden sich für die gleiche Kultur von Landwirt zu Landwirt, es lassen sich aber zahlreiche Standardbehandlungen erkennen.

Die Landwirtebefragung 1988/89 ließ die folgenden, im Feldbau typischen PBM-Anwendungen erkennen (Produktnamen; Wirkstoffzusammensetzung und angegebene Aufwandmengen der Produkte):

FUNGIZIDE

Getreide

Behandlung Mai-Juni:

- Bayleton CF epi (65% Captafol; 6% Triadimefon) 2 kg/ha,
- Bayleton Total (25% Carbendazim; 12.5% Triadimefon) 0.8 kg/ha,
- Bayfidan 250 EC (250 g/l Triadimenol) 0.5 l/ha,
- Dyrene SC (480 g/l Anilazin) 4 l/ha,
- Corbel (750 g Fenpropimorph) 1 l/ha.

Kartoffeln

bis zu 2 Anwendungen pro Jahr (Mai-Juli):

- Ridomil-Fitorex (64% Mancozeb; 8% Metalaxyl) 2 kg/ha,
- Patafol (64% Mancozeb; 6% Ofurace) 2.5 kg/ha,
- Antracol-combi (70% Propineb; 6% Cymoxanil) 2.5 kg/ha,
- Maneb (80% Maneb) 2.5 kg/ha.

HERBIZIDE

Wintergetreide

Behandlung im Frühjahr (April-Mai):

- Faneron (50% Bromphenoxim) 2 kg/ha,
- Erpanol (400 g/l MCPP; 100 g/l 2,4-D) 4 l/ha,
- Trio Agro (25% Pyridate; 5% Ioxynil; 33% Bromphenoxim) 2.5 kg/ha,
- Tribunil (70% Methabenzthiazuron) 2.5-4 kg/ha, auch Voraufbau im Herbst,
- Anithen combi (219 g/l MCPA; 66 g/l Flurenolcarbonsäure; 44 g/l Dicamba) 3-4 l/ha,
- Duplosan KV combi (374 g/l MCPP; 218 g/l 2,4-D) 3.25 l/ha.

Mais (Herbizide)

Behandlung April-Juni:

- Atrazin (50% Atrazin) 1-3 kg/ha, z.T. Bandspritzung,
- Primafit 400 FW (200 g/l Metolachlor; 100 g/l Pendimethalin; 100 g/l Terbutylazin) 3 l/ha.

Raps

- Comodor T (500 g/l Tebutam; 240 g/l Trifluralin) 5 l/ha vor der Saat im Herbst

Zuckerrüben

Behandlung April-Mai:

- Goltix WG 70 (70% Metamitron) 0.8-5 kg/ha, Bandspritzung zur Saat, z.T. Splitbehandlung,
- Betanal (160 g/l Phenmedipham) 0.6-3 kg/ha kombiniert mit Goltix.

Kartoffeln

- Sencor WG 70 (70% Metribuzin) 0.6 kg/ha im Vor- oder Nachaufbau,
- Reglone (400 g/l Diquat) 3-5 l/ha, im Spätsommer zum Abbrennen der Stauden.

Soja

- Basagran (480 g/l Bentazon) 2 kg/ha.

Totalherbizide

- Roundup (360 g/l Glyphosate) 4-10 l/ha.

INSEKTIZIDE

Zuckerrüben

- Curaterr (5% Carbofuran) 12 kg/ha, Granulatbehandlung zur Saat gegen Bodenschädlinge.

Raps

- Ripcord (10% Cypermethrin) 0.5 l/ha, im Frühjahr.

REGULATOREN

Getreide

- CCC (400 g/l Chlorcholinchlorid) 0.8-1 l/ha, im April gleichzeitig mit Herbizidbehandlung, zur Halmverkürzung.

Spezialkulturen

In Spezialkulturen werden PBM - vor allem Fungizide, Insektizide, Nematizide, Akarizide und Molluskizide - in höheren Mengen und in größerer Zahl als in konventionellen Ackerkulturen z.T. mehrmals im Jahr eingesetzt.

Der PBM-Einsatz in der Baumschule wurde bereits unter 1.7.2.1 eingehend behandelt. In den Jahren 1988 und 1989 wurden in der Containeranlage und den Freilandbaumschulen (u.a. Rosen und Obst) insgesamt 24 Wirkstoffe (12 Fungizide, 6 Insektizide, 6 Herbizide) in ähnlichen Mengen wie in den Jahren 1986/87 ausgebracht.

Im Aufnahmegebiet wird nur in einer kleineren Anlage (0.7 ha) Obstbau betrieben. 11 PBM-Wirkstoffe - 7 Fungizide und 4 Insektizide - kamen hier in den Jahren 1988 und 1989 zum Einsatz. In der Obstbaumschule wurden weitere 7 Wirkstoffe - vornehmlich Herbizide - angewandt.

Im Beeren- und Gemüsebau ist der Bedarf an PBM ebenfalls sehr hoch. Im Untersuchungsgebiet wurden insgesamt 24 Wirkstoffe (5 Fungizide, 10 Insektizide, 1 Molluskizid, 8 Herbizide) eingesetzt, was immerhin mehr als ein Viertel der gesamten aufgenommenen Wirkstoffpalette ausmacht. In Anbetracht der kleinen Anbauflächen von 4.0 ha bleiben die Aufwandmengen zwar gering, die Lage der Kulturen in unmittelbarer Nähe der Fassungen (vgl. Abb. 1.27) ist jedoch problematisch.

KURZZUSAMMENFASSUNG KAP. 2.1

Die landwirtschaftliche Flächennutzung des 117 ha großen Aufnahmegebietes (Teileinzugsgebiet der GW-Fassung Worben 1950) gliedert sich in 64.0% Ackerflächen, 23.1% Grünland und 12.9% Spezialkulturen (1989).

Die jährlichen PBM-Aufwandmengen in diesem Gebiet betragen insgesamt knapp 300 kg, was einem durchschnittlichen Hektaraufwand von 2.5 kg PBM-Wirkstoffe entspricht.

Im Jahr 1989 (1988 in Klammern) umfaßte die ausgebrachte PBM-Menge im Jahr 50.0% (57.9%) Herbizide, 42.1% (33.6%) Fungizide, 5.9% (4.7%) Insektizide, Akarizide und Molluskizide sowie 2.0% (3.8%) Regulatoren für die Pflanzenentwicklung.

Insgesamt wurden im Aufnahmegebiet in den Jahren 1988 und 1989 84 verschiedene PBM-Wirkstoffe mit maximalen jährlichen Aufwandmengen von 41.9 kg (Wirkstoff Metamitron) in der Landwirtschaft eingesetzt.

2.2 Grundwasseruntersuchungen auf PBM-Rückstände aus der Anwendung in allgemein-landwirtschaftlichen Kulturen der Region Worben

Die Grundwasseruntersuchungen im Herbst 1989 auf mögliche Spurenverunreinigungen durch organische PBM umfaßten Wirkstoffe aus der flächigen landwirtschaftlichen Anwendung im Acker-, Obst- und Gemüsebau, auf Grünland sowie in Baumschulanlagen. Zunächst wird dargelegt, wie aus der Vielzahl der für die landwirtschaftliche Anwendung zugelassenen PBM-Wirkstoffe jene Wirkstoffe herausgefiltert werden können, die nach den gegebenen lokalen Verhältnissen und den derzeitigen wissenschaftlichen Erkenntnissen ein erhöhtes Belastungsrisiko aufweisen. Nachfolgend wird für den Nachweis einer möglichst großen Zahl dieser prioritären Wirkstoffe eine flüssigkeitschromatographische Multimethode erprobt.

Die im Rahmen der Fallstudie 1987/88 erzielten Ergebnisse zur Grundwassergefährdung durch PBM-Wirkstoffe aus der Spezialkultur 'Container-Baumschule' (Kap. 1.7.2) sind Grundlage der nachfolgenden Ausführungen. Spezifisch in der Container-Baumschulanlage eingesetzte PBM-Wirkstoffe wurden im Analytikprogramm nur erneut berücksichtigt, wenn sie sich im Laufe der Untersuchungen von 1987/88 als grundwasserrelevant erwiesen hatten. Baumschulanlagen nehmen nämlich nur 4.8 ha oder gut 4% der Landwirtschaftsfläche des näheren Einzugsgebietes der GW-Fassung Worben ein (vgl. Abb. 1.27).

2.2.1 AUSWAHL DER ZU UNTERSUCHENDEN PBM-WIRKSTOFFE

Mit Hilfe der vier nachfolgend dargestellten Auswahlsschritte (vgl. Abb. 2.4) gelang es, die Zahl der zu untersuchenden PBM-Wirkstoffe soweit zu reduzieren, daß ein sinnvolles, finanziell und technisch realisierbares Analytikprogramm auf lokal prioritäre Stoffe zusammengestellt werden konnte. Eine vollkommene Sicherheit, durch ein solches Auswahlverfahren die Gesamtheit der tat-

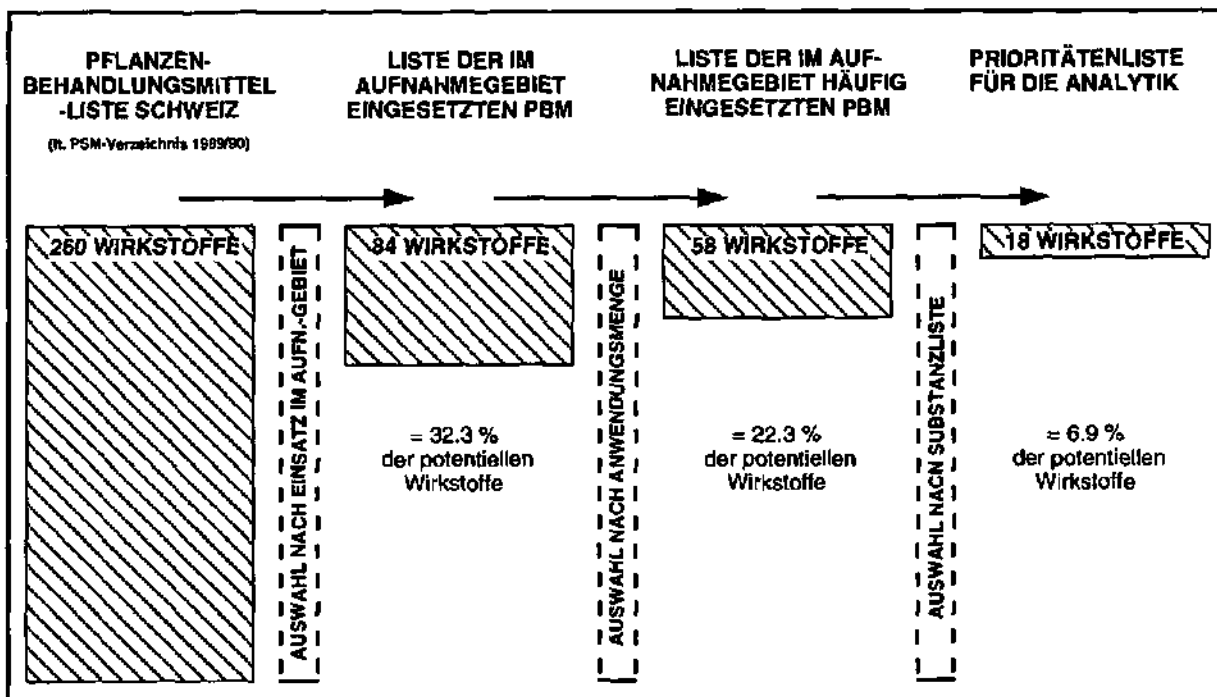


Abb. 2.4: Auswahlsschritte bei der Festlegung des spurenanalytischen Untersuchungsspektrums von PBM-Rückständen aus landwirtschaftlicher Anwendung.

sächlichen Belastungssubstanzen zu erfassen, bleibt aus zahlreichen kurz beschriebenen Gründen (Unsicherheitsfaktoren) illusorisch. Das Ergebnis kann, solange eine organische Vollanalyse des Grundwassers unmöglich ist, bestenfalls sein, das Risiko unerkannter Spurenbelastungen deutlich zu verringern.

Auswahlschritt 1 Ermittlung der im näheren Einzugsgebiet durch die Landwirtschaft eingesetzten PBM-Wirkstoffe
(Erstellen der Anwendungsliste)

Die Erfassung der im gesamten Einzugsgebiet eingesetzten PBM-Wirkstoffe (Idealfall) ist in Anbetracht der Ausdehnung der meisten GW-Einzugsgebiete nur selten durchführbar. In Einzugsgebieten von Porengrundwasserleitern kann jedoch bei gleichmäßig entwickelter Bewirtschaftungsintensität bereits aufgrund von hydrodynamischen Verteilungsprozessen (Dispersion, Verdünnung etc.) davon ausgegangen werden, daß Grundwasserfassungen gefährdende Substanzen aus flächiger Anwendung vornehmlich im näheren Einzugsgebiet eingetragen werden.

Die, wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, ermittelten Daten zur landwirtschaftlichen PBM-Anwendung im näheren Einzugsgebiet der GW-Fassung Worben (Brunnen 'SWG 1950') bildeten somit ein erstes Auswahlkriterium potentiell grundwassergefährdender Wirkstoffe.

In den Jahren 1988 und 1989 wurden im Erhebungsgebiet insgesamt 84 der 260 laut PSM-Verzeichnis 1989/90 (EDMZ 1989) zugelassenen PBM-Wirkstoffe durch die Landwirtschaft eingesetzt (vgl. Tab. 2.3). Dieser Auswahlschritt reduziert die Zahl der weiterhin berücksichtigten Wirkstoffe im vorliegenden Fall bereits auf weniger als ein Drittel.

Unsicherheitsfaktoren:

Durch Auswahlsschritt 1 können nicht erfaßt werden:

- Wirkstoffe, die mit dem Grundwasserstrom und über Oberflächengewässer (Infiltration) in das Aufnahmegebiet "importiert" werden,
- Wirkstoffe, die über atmosphärische Einträge in das Aufnahmegebiet verfrachtet werden,
- Wirkstoffe, die durch den Landwirt nicht oder unrichtig angegeben werden,
- Rückstände von Wirkstoffen aus Anwendungen vor 1988 (sind z.T. erfaßt in der Aufnahme für die Jahre 1986 und 1987 in Tab. 2.3),
- im Untersuchungsgebiet nicht eingesetzte Wirkstoffe durch akzidentelle Einträge bei Lagerhaltung, Transport und Entsorgung,
- Wirkstoffe aus dem Einsatz in nicht-landwirtschaftlichen Einsatzgebieten.

Auswahlschritt 2 Ermittlung der in relevanten Aufwandmengen eingesetzten organisch-chemischen PBM-Wirkstoffe
(Erstellen der gewichteten Anwendungsliste)

Die Einsatzmenge eines PBM-Wirkstoffes ist wegen des extrem unterschiedlichen leaching- und Abbauverhaltens der verschiedenen PBM kein sicheres Kriterium für das Maß der Grundwassergefährdung. Wirkstoffe mit sehr geringen Anwendungsmengen können im Rahmen von Gefährdungsabschätzungen jedoch trotzdem vernachlässigt werden, wenn eine durchschnittliche Einsatzmenge von wenigen Gramm pro Hektar nicht überschritten wird.

Es wurden organische PBM-Wirkstoffe (anorganische Substanzen wie Kupfer- oder Schwefelverbindungen wurden nicht aufgenommen) im Auswahlprozeß weiter berücksichtigt, wenn die Gesamtaufwandmenge für ein Herbizid, Fungizid oder einen Regulator 1.0 kg, d.h. knapp 10 g/ha, und für ein Insektizid, Akarizid oder Molluskizid 0.25 kg, d.h. etwa 2 g/ha, zumindest in einem der beiden Aufnahmejahre überschritt. Dies traf im Aufnahmegebiet Worben auf die 58 in Tab. 2.4 wiedergegebenen Wirkstoffe zu. Es handelt sich dabei um 16 Fungizide, 13 Insektizide, Akarizide und Molluskizide, 28 Herbizide und einen Regulator.

Unsicherheitsfaktoren:

Wirkstoffe in minimalen Aufwandmengen können zu Grundwassergefährdungen führen

- bei extremer Mobilität (in Auswahlverfahren nach Möglichkeit speziell berücksichtigt),
- bei kleinflächiger aber hochdosierter Anwendung,
- bei punktuellen hochkonzentrierten Einträge (Unfällen mit Lagerbeständen und Spritzmittelbrühen, Restebeseitigung, Gerätespülung).

Wirkstoff	PBM-Typ	Aufwandmengen (kg)		Substanzliste		Prioritäten- liste	Analytik- liste
		1988	1989	GW-Fund	Andere		
Fungizide							
Anilazin	F	10.55	23.80		•	•	HPLC-DAD
Captafol	F	13.20	0.55		•	1987	
Captan	FS	6.10	5.20			1987	
Carbendazim	FS	0.90	1.95				
Dichlofluanid	F	5.05	5.00			•	HPLC-DAD
Dithianon	F	6.30	7.45				
Fenpropimorph	F	3.40	7.30	•	•	•	n. b.
Iprodion	FS	2.50	-				
Mancozeb	F	27.95	36.95				
Maneb	F	-	6.00				
Metiram	F	1.10	0.30				
Procymidon	F	0.65	1.25				
Propineb	F	-	10.55				
Triadimefon	F	1.55	1.05		•		
Triforin	F	3.25	1.95			1987	
Zineb	F	7.95	3.90				
Metabolit der Dithiocarbamate: - Ethylenthioharnstoff (ETU)							
				•	•	n. b.	
Insektizide							
Acephat	I	0.10	0.25				
Carbofuran	I,N	-	6.75	•	•	•	HPLC-DAD
Cyhalothrin (lambda)	I	2.30	1.35				
Cypermethrin	I	0.25	0.30				
Diazinon	I,S	0.55	0.35	•	•		
Dimethoat	I	5.80	2.15	•	•	1987	
Endosulfan	I	1.35	1.00	•			
Ethiophencarb	I	-	0.50		•		
Permethrin	I	2.10	-			1987	
Pirimicarb	I	-	0.25		•		
Akarizide							
Dicofol	A	1.00	3.40			1987	
Hexythiazox	A	0.15	0.45				
Molluskizide							
Mercaptodimethur	M	-	0.55				
Herbizide							
Atrazin	H	3.70	7.25	•	•	•	GC-NPD
Bentazon	H	-	1.80	•	•		
Bromphenoxim	H	11.65	5.15			•	n. b.
2,4-D	H	9.35	8.95	•	•	•	n. b.
Dicamba	H	1.20	-	•	•		HPLC-DAD
*Diquat	H	-	2.00		•		

Tab. 2.4: Auswahltabelle der zu analysierenden organischen PBM aus der landwirtschaftlichen Anwendung im Untersuchungsgebiet Worben (1988/89). (Fortsetzung folgende Seite)

Wirkstoff	PBM-Typ	Aufwandmengen (kg) 1988	1989	Substanzliste GW-Fund	Andere	Prioritäten- liste	Analytik- liste
Ethofumesat	H	-	2.05				
Flurenolcarbonsäure	H	2.05	0.30				
Glyphosate	H	1.45	1.75	*			
Ioxynil	H	0.55	1.20				
Isoproturon	H	-	2.90	*	*	*	HPLC-DAD
Lenacil	H	2.70	-				
MCPA	H	7.80	1.10	*	*	*	HPLC-DAD
MCPP	H	35.00	23.65	*	*	*	HPLC-DAD
Metamitron	H	16.30	41.90			*	HPLC-DAD
Methabenzthiazuron	H	32.60	20.90	*	*	*	HPLC-DAD
Metolachlor	H	-	1.45	*	*		HPLC-DAD
Metribuzin	H	0.15	1.15	*	*	*	HPLC-DAD
Mineralöl	H,I	5.55	6.60				
Napropamid	H	-	1.25				
Pendimethalin	H	2.60	0.50				
Phermedipham	H	2.30	2.90	*UF	*		
Propyzamid	H	3.40	4.40				
Pyridate	H	2.65	5.90	*	*	*	HPLC-DAD
Simazin	H	1.50	-	*	*	*	GC-NPD
Tebutam	H	16.35	-			*	HPLC-DAD
Terbuthylazin	H	1.05	0.80	*	*	*	GC-NPD
Trifluralin	H	7.85	-		*	*	HPLC-DAD
s-Triazinmetaboliten:							
- Desethylatrazin				*	*	*	HPLC-DAD
- Desethyl-desisopropylatrazin					*		HPLC-DAD
- Desethyl-desisopropyl-2-hydroxyatrazin							HPLC-DAD
- Desethylterbutylazin					*	*	HPLC-DAD
- 2-Methoxyatrazin							HPLC-DAD
2,4-Metabolit:							
- 2,4-Dichlorphenol					*	*	n. b.
MCPA-Metabolit:							
- 2-methyl-4-chlorphenol (2,4-D)					*	*	n. b.
Regulatoren für die Pflanzentwicklung							
Chlorcholinchlorid CCC	R	11.00	6.00				

* = im Pflanzenschutzmittelverzeichnis 1989/90 nicht aufgeführt (EDMZ 1989).

Zusätzliche Routineanalytik (HPLC-DAD) auf die Wirkstoffe:

Aldicarb, Carbaryl, Chloridazon (1986/87 häufig eingesetzt), Chlortoluron, Dichlorprop, Dinoterb (1986/87 häufig eingesetzt), Diuron, MCPB, 2,4-Methylester, Propazin

Tab. 2.4: Auswahltabelle der zu analysierenden organischen PBM aus der landwirtschaftlichen Anwendung im Untersuchungsgebiet Worben (1988/89).

Aufstellung der eingesetzten Wirkstoffe; Anwendungsmengen dieser Wirkstoffe in den Jahren 1988 und 1989; GW-Relevanz dieser Wirkstoffe gemäß Substanzliste (Anhangtab. 7), aufgrund von GW-Punkten (UF = nur in Uferfiltrat) oder anderer Kriterien; resultierende Prioritätenliste (1987 = Untersuchungen 1987 ohne Befunde); endgültige Analytikliste (Nachweisverfahren; n.b.= nicht bestimmt).

Auswahlschritt 3 Auswahl nach dem GW-Gefährdungspotential (aus Literaturangaben und nach eigenen Ergebnissen) (Erstellen der Prioritätenliste)

Funde von PBM-Wirkstoffen in Grundwässern zeigen, daß zahlreiche Stoffe unter ungünstigen Umständen ins Grundwasser gelangen können. Gesicherte Literaturangaben über Vorkommen von PBM-Rückständen in Grundwässern stellen deshalb ein Kriterium für die Auswahl grundwasserrelevanter PBM-Wirkstoffe dar (vgl. Kap. 3.7). Anhangtabelle 7, nachfolgend als Substanzliste bezeichnet, enthält eine Zusammenstellung solcher Resultate für die in der Schweiz zugelassenen PBM. In der selben Tabelle sind außerdem diverse Angaben über Wirkstoffe mit erhöhtem GW-Gefährdungspotential aufgeführt.

Durch Vergleich der 58 PBM-Wirkstoffe aus Tab. 2.4 mit den Angaben aus der Substanzliste (Anhangtab. 7) ließ sich eine Prioritätenliste aus 18 Wirkstoffen und den Abbauprodukten von vier dieser Substanzen erstellen (Tab. 2.4, Spalte 7). Die 3 Triazinherbizide Atrazin, Simazin und Terbutylazin wurden dabei als bereits früher im Grundwasser von Worben nachgewiesene Wirkstoffe ebenfalls in die Liste aufgenommen.

Um den finanziellen Rahmen des Projektes nicht zu sprengen, wurden einige Wirkstoffe wegen bekannter analysetechnischer Schwierigkeiten, wegen erst später bekannt gewordener GW-Funde bzw. wegen Einsatzmengen knapp über dem Limit aus Schritt 2 nicht berücksichtigt. Dies betrifft die Wirkstoffe Bentazon, Dicamba, Diazinon, Endosulfan, Metolachlor und Phenmedipham.

Unsicherheitsfaktoren:

Angaben über eine tatsächliche GW-Gefährdung durch PBM-Wirkstoffe und deren Abbauprodukte können in der Substanzliste nicht aufgeführt sein

- weil der Wirkstoff in Staaten mit intensiver PBM-Analytik in Grundwässern (D, NL, USA) nicht zugelassen ist und deshalb dort nicht beurteilt und im Grundwasser nicht bestimmt wird,
- weil für den Wirkstoff bislang keine genügend empfindlichen Bestimmungsmethoden zur Verfügung stehen und dadurch ein Nachweis ausgeschlossen ist,
- weil nur ein Teil der umfangreichen Literatur in der Substanzliste erfaßt werden konnte,
- weil die Abbaumechanismen von PBM-Wirkstoffen und damit die entstehende Vielfalt von Abbauprodukten bislang nur sehr unvollständig bekannt ist.

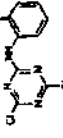
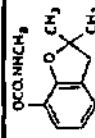
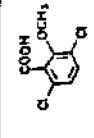
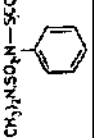
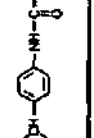
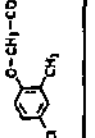
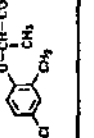
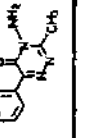
Auswahlschritt 4 Auswahl nach der spurenanalytischen Nachweisbarkeit (Erstellen der Analytikliste)

Da die Prioritätenliste eine Art Wunschliste an das beauftragte Analytiklabor darstellt, muß in Zusammenarbeit mit diesem Labor der endgültige Analytikumfang abgestimmt werden. Das Maß der Übereinstimmung von "Wunsch und Wirklichkeit" hängt weitgehend von der personellen und instrumentellen Ausstattung und der Erfahrung des Labors ab. Weiterhin ist die Bereitschaft des Labors, die heute bereits vielfach angewandten PBM-Routineprogramme an die speziellen Erfordernisse eines zwangsläufigen Sonderfalles anzupassen, von großer Bedeutung.

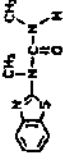
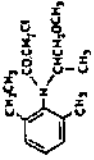
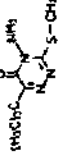
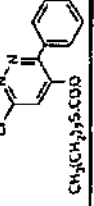
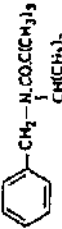
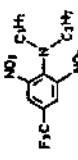
Es war mit dem beauftragten Analytiklabor vereinbart worden, die Untersuchungen auf Triazinwirkstoffe wie bisher mit GC-NPD und alle anderen Bestimmungen wenn möglich mit Hilfe HPLC-DAD durchzuführen. HPLC-DAD eignet sich in besonderer Weise zur Entwicklung von Multimethoden zum PBM-Nachweis (vgl. Kap. 3.4). Von den 18 Wirkstoffen der Prioritätenliste konnten nach Bestimmungsversuchen an Standardsubstanzen 15 Stoffe in die Analytikliste (vgl. Tab. 2.4) übernommen werden. Fenpropimorph, Bromphenoxim und 2,4-D wurden wegen analytischer Unwägbarkeiten nicht berücksichtigt.

Die wichtigsten Wirkstoffdaten der spurenanalytisch bestimmten PBM der Prioritätenliste sind Tabelle 2.5 zu entnehmen (für Atrazin, Simazin und Terbutylazin siehe Tab. 1.33).

Weiterhin enthielt die Prioritätenliste Abbauprodukte von MCPA, 2,4-D, den Dithiocarbamaten und den Triazinwirkstoffen. Leider konnten hiervon ausschließlich Triazin-Metaboliten in den Analytikgang aufgenommen werden. Aus Routineprogrammen des Labors umfaßte die Analytikliste mit Dicamba und Metolachlor zusätzlich 2 im Untersuchungsgebiet angewandte Wirkstoffe (vgl. Tabelle 2.4) sowie 10 weitere in den Jahren 1988/89 im Aufnahmegebiet nicht eingesetzte PBM.

Wirkstoff (common name)	Typ	Summenformel	Stoffgruppe	Chemische Bezeichnung	Strukturformel	Wasserlöslichkeit [mg/l]	LD50 (akut oral) [mg/kg]	KOC	T1/2 [d]
Ailazin	F	$C_9H_9Cl_3N_4$	Triazin	2,4-Dichlor-6-(2-chloranilin)- 1,3,5-triazin		nahezu unlöslich	R: 270 mg/kg K: 460 mg/kg		
Carbendazim	I,N	$C_{12}H_{11}N_3O_3$	Carbamat	2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7- benzo-furanyl-methylcarbamat		700 mg/l (25°C)	R: 8 - 14 mg/kg K: 2500 mg/kg	20 - 62	40
Dicamba	H	$C_9H_6Cl_2O_3$	Carbonsäureverb.	2-Methoxy-3,6-dichlorbenzoesäure		6,5 g/l (25°C)	R: 1700 mg/kg E: 2000 mg/kg	2,2	14
Dichlorsulfamid	F	$C_9H_{11}Cl_2N_2O_2S_2$	Amid	N,N-Dimethyl-N'-phenyl-(N'-fluor- dichlormethylthio)sulfamid		nahezu unlöslich	R: 500 - 2500 mg/kg		
Isoptreuron	H	$C_{12}H_{11}N_2O$	Harnstoffderivat	N-(4-Isopropylphenyl)-N,N'- dimethylharnstoff		170 mg/l (25°C)	R: 1826 - 3600 mg/kg M: 3350 mg/kg	100 - 300	
MCPA	H	$C_9H_9ClO_3$	Carbonsäureverb.	2-Methyl-4-chlor-phenoxyessigsäure		825 mg/l (RT)	R: 700 mg/kg M: 550 mg/kg	100 - 300	30 - 180
Meoprop (MCPP)	H	$C_{10}H_{11}ClO_3$	Carbonsäureverb.	2-(4-Chlor-2-methyl-phenoxy)- propionsäure		620 mg/l (20°C)	R: 930 mg/kg M: 650 mg/kg	1 - 100	9,5 - 11 (90%)
Melamiron	H	$C_{10}H_{10}N_4O$	Triazin	3-Methyl-4-amino-6-phenyl- 1,2,4-triazin-5-(4H)-on		1820 mg/l (20°C)	R: 1833 - 3343 mg/kg M: 1450 - 1663 mg/kg	1 - 100	

Tab. 2.5: Kurzbeschreibung der im September 1989 spurenanalytisch bestimmten PBM-Wirkstoffe (landwirtschaftliche Anwendung in den Jahren 1988/89 im Untersuchungsgebiet). (nach COHEN & al. (1984); BAIER & al. (1985); HEITFUSS (1987); JURY & al. (1987); QUENTIN & al. (1987); REXILIUS (1987); DVWK (1989); DFG (1990a) und freundl. Mitt. Dr. Mohan, Claytex Consulting, Inden) (Fortsetzung folgende Seite)

Wirkstoff (common name)	Typ	Summenformel	Stoffgruppe	Chemische Bezeichnung	Strukturformel	Wasserlöslichkeit [mg/l]	LD ₅₀ (akut oral) [mg/kg]	KOC	T _{1/2} [d]
Methabenzthiazuron	H	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃	Harnstoffverb.	N-(2-Benzothiazolyl)-N,N'-dimethylharnstoff		59 mg/l (20°C)	R: > 2500 mg/kg K: > 1000 mg/kg	300 - 1000	
Metolachlor	H	C ₁₅ H ₁₂ ClNO ₂	Anilid	2-Ethyl-6-methyl-N-(1-methyl-2-methoxymethyl)-chloroacetanilid		530 mg/l (20°C)	R: 2780 mg/kg	181	42
Mebutazin	H	C ₂₀ H ₁₆ N ₄ O ₃	Triazin	4-Amino-6-tert-butyl-3-(methylthio)-1,2,4-triazin-5-(4H)-on		1.2 g/l (20°C)	R: 2200 - 2345 mg/kg M: 698 - 711 mg/kg	24	37
Pyridate	H	C ₁₉ H ₁₃ ClN ₂ O ₂ S	Heterozykl. Verb.	n-Octyl-α-(6-chloro-3-phenylpyridazin-4-yl)-carbothioat		nahezu unlöslich	R: 2000 mg/kg E: > 10000 mg/kg		
Tebutam	H	C ₁₅ H ₁₃ NO	Amid	N-benzyl-N-isopropyl-trimethylacetamid		nahezu unlöslich	R: 6210 mg/kg		
Trifluralin	H	C ₁₃ H ₁₆ F ₃ NO ₄	Anilinderivat	2,6-Dinitro-N,N-dipropyl-4-trifluoromethyl-anilin-1,3,5-triazin		< 1 mg/l (27°C)	R: > 10000 mg/kg M: 500 mg/kg K: 460 mg/kg	7300	120 - 180

Abkürzungen in Spalte 'LD₅₀': R - Ratte; E - Ente; K - Kaninchen; M - Maus

Tab. 2.5: Kurzbeschreibung der im September 1989 spurenanalytisch bestimmten PBM-Wirkstoffe (landwirtschaftliche Anwendung in den Jahren 1988/89 im Untersuchungsgebiet). (nach COHEN & al. (1984); BAIER & al. (1985); HEITEFUSS (1987); JURY & al. (1987); QUENTIN & al. (1987); REXILIUS (1987); DVWK (1989); DFG (1990a) und freundl. Mitt. Dr. Mohan, Claytex Consulting, Indien)

2.2.2 BESTIMMUNG DER AUSGEWÄHLTEN PBM-WIRKSTOFFE (SEPTEMBER 1989)

2.2.2.1 Probenahme

Bei der Auswahl der 20 Probenahmestellen (Lage siehe Abb. 2.1) wurde eine möglichst gleichmäßige räumliche Verteilung unter Beibehaltung der in früheren Untersuchungen erkannten Belastungsschwerpunkte angestrebt. Die hydrogeologischen Abklärungen (Kap. 1.4) hatten die Empfindlichkeit des GW-Leiters gegenüber Verschmutzungseinträgen von der Oberfläche her aufgezeigt. Der oberflächennahe GW-Bereich wurde an 19 GW-Meßstellen beprobt (Filterstrecken zwischen 2 und 8 m unter Flur), an Punkt 117 wurde auch die Basis des GW-Leiters (19 bis 23 m unter Flur) beprobt.

Die Probenahme fand am 11. September 1989 wie unter 1.2.1.5 beschrieben statt. Der GW-Stand war zu diesem Zeitpunkt vergleichsweise hoch (vgl. Abb. 1.30).

Für die PBM-Nachweise wurde pro Entnahmestelle 3 mal 1 Liter unfiltriertes Grundwasser in Glasschliffflaschen abgefüllt und umgehend gekühlt ins Labor transportiert. Die Rückstandsanalytik führte wiederum die Firma Claytex Consulting GmbH (Inden/D) aus. Außerdem wurden Proben für die parallel vorgenommene ELISA-Analytik (siehe Kap. 2.3) und die begleitenden anorganisch-chemischen Untersuchungen (siehe Kap. 2.2.3) entnommen.

2.2.2.2 Probenvorbereitung

(nach schriftl. Mitt. Dr. S. Tobias †, Claytex Consulting GmbH vom 21.02.1990)

Nach den Erfahrungen der vorangegangenen Grundwasseruntersuchungen auf PBM-Rückstände in Worben war anzunehmen, daß die Substanzen der Analytikliste - wenn überhaupt - nur in Spurenkonzentrationen im Wasser vorlagen. Mit dieser Vorgabe mußten die Organika zur Analytik aus der Matrix Wasser extrahiert und zusätzlich aufkonzentriert werden. Hierfür eignen sich insbesondere Extraktionsmethoden, die den chemisch-physikalischen Eigenschaften der Verbindungen Rechnung tragen. Als funktionelle Gruppen tragen die Substanzen der Analytikliste u.a. Carbonsäure-, Nitro-, Chlor-, Hydroxy- und gegebenenfalls Amingruppen. Diese Funktionen haben entscheidenden Einfluß auf die Wasserlöslichkeit und damit die Extraktionsausbeute:

- Phenoxycarbonsäuren (MCPA, MCPB, MCPP, Dicamba, Dichlorprop, 2,4-D-Methylester) liegen in Wasser bei pH 7 weitgehend ionisiert vor und sind somit nicht quantitativ extrahierbar. Erst nach Ansäuern auf pH 2, wobei man einen pK_a von ca. 4 zugrunde legen kann, ist eine annähernd quantitative Extraktion möglich. Aufgrund ihrer dennoch guten Wasserlöslichkeit erweist sich hier die Flüssig/Flüssig-Extraktion als geeignet.
- Zahlreiche Verbindungen weisen als Grundgerüste verschiedenartige aromatische bzw. heteroaromatische Ringsysteme auf. Dieses aromatische System ist für die UV-Aktivität im Bereich > 200 nm hauptverantwortlich.

Nahezu alle mäßig oder schlecht wasserlöslichen organischen Stoffe lassen sich durch zwei prinzipiell verschiedene Verfahren aus der Wasserphase extrahieren, anreichern und aufreinigen:

- Flüssig/Flüssig-Extraktion (Grundlage: Nernstsches Verteilungsgesetz)
- Fest/Flüssig-Extraktion (Grundlage: Adsorption und Desorption)

Die zunehmend angewandte Fest/Flüssig- bzw. Festphasenextraktion ist eine attraktive Alternative zur klassischen Flüssig/Flüssig-Extraktion, da sie auf den Einsatz von ökotoxischen Lösungsmitteln weitgehend verzichtet und zahlreiche Substanzen in einem Arbeitsgang extrahieren kann. Die Festphasenextraktion ist daher preiswerter, umweltschonender und schneller durchführbar. Für

bestimmte schlecht wasserlösliche Substanzgruppen (z.B. Phenoxycarbonsäuren s.o.) kann aber auch eine Flüssig/Flüssig-Extraktion vorteilhaft sein.

2.2.2.3 PBM-Analytik mittels 'HPLC-DAD-Multimethode'

Aus den Charakteristika der in der Analytikliste (vgl. Tab. 2.4) enthaltenen Pflanzenbehandlungsmittel ließen sich zwei HPLC-DAD-Multimethoden zur Quantifizierung der

- Phenoxycarbonsäuren und der
- anderen PBM-Wirkstoffe entwickeln.

Anmerkung: Die Quantifizierung der Triazinherbizide wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit mit früheren Ergebnissen weiterhin über GC-NPD vorgenommen (zur Analytik vgl. Kap. 1.2.2.3). Außerdem lassen sich die s-Triazine im allgemeinen gaschromatographisch über NPD selektiver und empfindlicher bestimmen als mit Hilfe des UV-Detektors.

Analysenvorschriften und analytische Bedingungen (nach Vorschrift der Firma Claytex Consulting GmbH, Inden)

- **Phenoxycarbonsäuren:**
(Dicamba, Dichlorprop, MCPA, MCPB, MCPP, 2,4-D-Methylester)

600 ml der Wasserprobe wurden nach Ansäuern mittels Salzsäure unter Zuhilfenahme einer pH-Elektrode auf pH 2 je dreimal mit 50 ml Dichlormethan extrahiert (Flüssig/Flüssig-Extraktion). Die gesammelten organischen Phasen wurden nach Trocknung über Natriumsulfat im Rotationsverdampfer auf ein Volumen von ca. 1 ml eingeeengt. Nach Überführen des aufkonzentrierten Extraktes in ein Schraubengläschen wurde das Lösungsmittel im Stickstoffstrom verflüchtigt. Der Rückstand wurde in 200 µl n-Hexan/Eisessig (96/4 Vol.%) aufgenommen. Die Wiederfindungsraten lagen über 90%. Aus dieser Probe wurden 20 µl Aliquot flüssigkeitschromatographisch (HPLC) im Eluens n-Hexan/Eisessig (96/4 Vol.%) untersucht.

Chromatographiert wurde bei Raumtemperatur auf einer Kieselgelsäule bei einem Fluß von 2 ml/min. Die Detektion erfolgte bei 270 nm durch einen Dioden-Array-Detektor (DAD) vom Typ SPD-M6A der Fa. Shimadzu. Die erzielte Nachweisgrenze lag bei 250 µg/l.

Durch Injektion größerer Volumina, den Einsatz größerer Wasservolumina bzw. höhere Aufkonzentrierung dürften auch niedrigere Nachweisgrenzen erreichbar sein.

- **Andere PBM-Wirkstoffe:**
(Aldicarb, Anilazin, Carbaryl, Carbofuran, Chloridazon, Chlortoluron, Dichlofluanid, Dinoterb, Diuron, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Metamitron, Metolachlor, Metribuzin, Pyridate, Tebutam, Trifluralin, Desethylatrazin, Desethyldeisopropyl-2-hydroxyatrazin, Desethyldeisopropylatrazin, 2-Methoxyatrazin)

1 Liter der Wasserprobe wurden nach Einstellung des pH-Wertes 8-9 mit einem Flow von 1-15 ml/min zur Extraktion durch eine Octadecylsäule (C-18) gesaugt (Festphasenextraktion). Zuvor war diese Festphase mit Methanol und Leitungswasser konditioniert worden. Die aufkonzentrierten adsorbierten Verbindungen wurden nach Trocknung der C-18-Säule mit dreimal je 1 ml Methanol, gefolgt von 3 ml Hexan, desorbiert. Nach Entfernung der Lösungsmittel im Stickstoffstrom wurde der Rückstand in 200 µl Acetonitril aufgenommen. Die Ausbeuten lagen zwischen 60 und 80%. Ein Aliquot von 20 µl wurde im Gradienten Wasser/Acetonitril bei Raumtemperatur flüssigkeitschromatographisch (HPLC) untersucht. Als stationäre Phase wurde eine Octadecyl-Nucleosil-Säule (250 • 4 mm, 100-7 C-18) in Kombination mit einer Vorsäule verwendet. Die Detektion erfolgte durch einen Dioden-Array-Detektor (DAD) vom Typ SPD-M6A der Fa. Shimadzu.

2.2.2.4 Auswertung von Ergebnissen des Dioden-Array-Detektors (DAD)

Der in Kopplung mit HPLC eingesetzte Dioden-Array-Detektor besitzt gegenüber dem einfachen UV-Vis-Detektor, der jeweils nur bei einer festen Wellenlänge mißt, den großen Vorteil der simultanen Erfassung vollständiger UV-Spektren. Er bietet damit eine wesentlich bessere Strukturzuweisungsmöglichkeit, wenn auch der Informationsgehalt der Massenspektrometrie nicht erreicht wird. Das Meßprinzip beruht auf gleichzeitiger Registrierung definierter Spektralbereiche auf Photodioden als lichtsensitivem Detektionsinstrument.

Den Ausschnitt eines dreidimensionalen DAD-Chromatogramms eines PBM-Eichgemisches zeigt Abb. 2.5. Dargestellt sind in der x-Achse die Wellenlängen zwischen 200 und 290 nm, in der y-Achse die Retentionszeiten zwischen 9 und 12 min (Zeitprogramm) sowie in der z-Achse die spektrale Absorption. Für jeden Wirkstoff sind die optimalen Meßbereiche (Wellenlänge und Retentionszeit) ablesbar. Die meisten PBM-Substanzen weisen um 200 nm die höchste Absorption auf. Allerdings liegen in diesem Bereich auch die Signale von potentiellen Störstoffen, sodaß zur Identifikation die charakteristischen Extinktionen der aromatischen Systeme bis in den Bereich von 240 nm Verwendung finden. Jeder Substanz sind definierte Retentionszeiten und definierte Wellenlängen der maximalen UV-Absorption zuzuordnen, über die u.U. auch unbekannte Substanzen mit Hilfe der angeschlossenen Datenbank indentifiziert werden können.

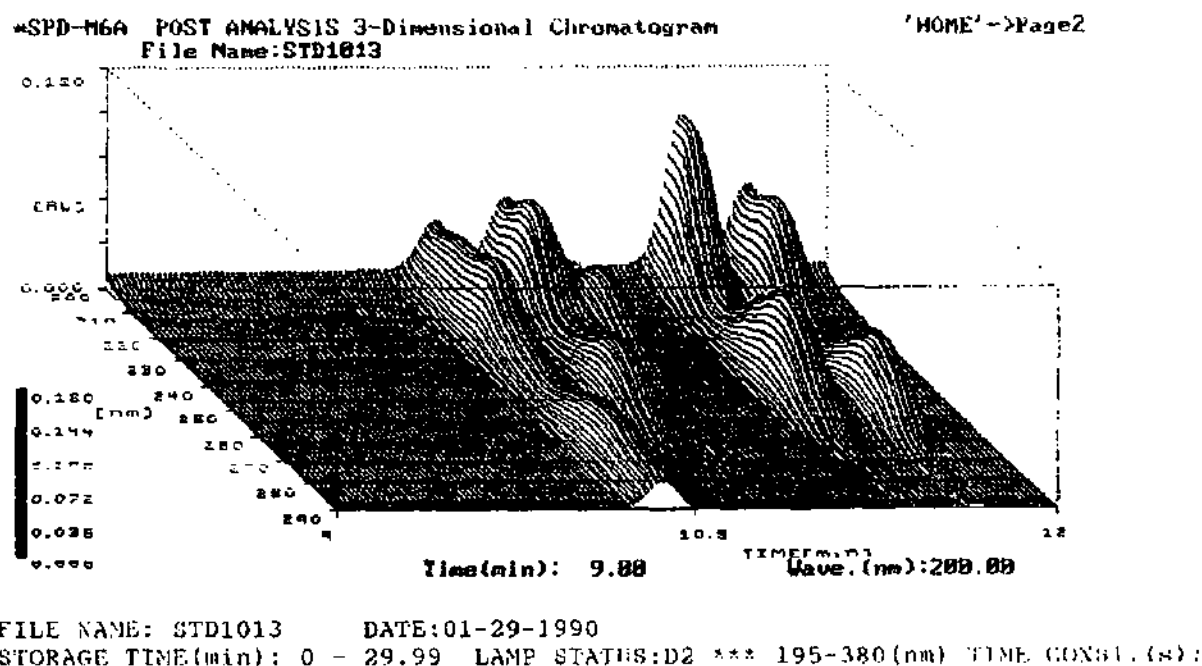


Abb. 2.5: Diodenarray-Chromatogramm eines PBM-Eichgemisches dargestellt im 3D-Plot.

In Abb. 2.6 ist ein 3D-Chromatogramm einer Wasserprobe aus Worben (Brunnen '1950') wiedergegeben. Bei Retentionszeiten zwischen 7 und 10 min und Wellenlängen von 220 bis 240 nm zeigen sich zwar Resonanzen potentieller PBM-Substanzen, eine eindeutige Zuordnung zu den Signalen der Standards gelang jedoch nicht.

Anmerkung: Zur Identifikation und quantitativen Bestimmung werden in der Praxis weniger 3D-Plots als 2-dimensionale Contourplots (Aufsicht) bzw. Chromatogramme bei fester Wellenlänge (Schnitt) verwandt.

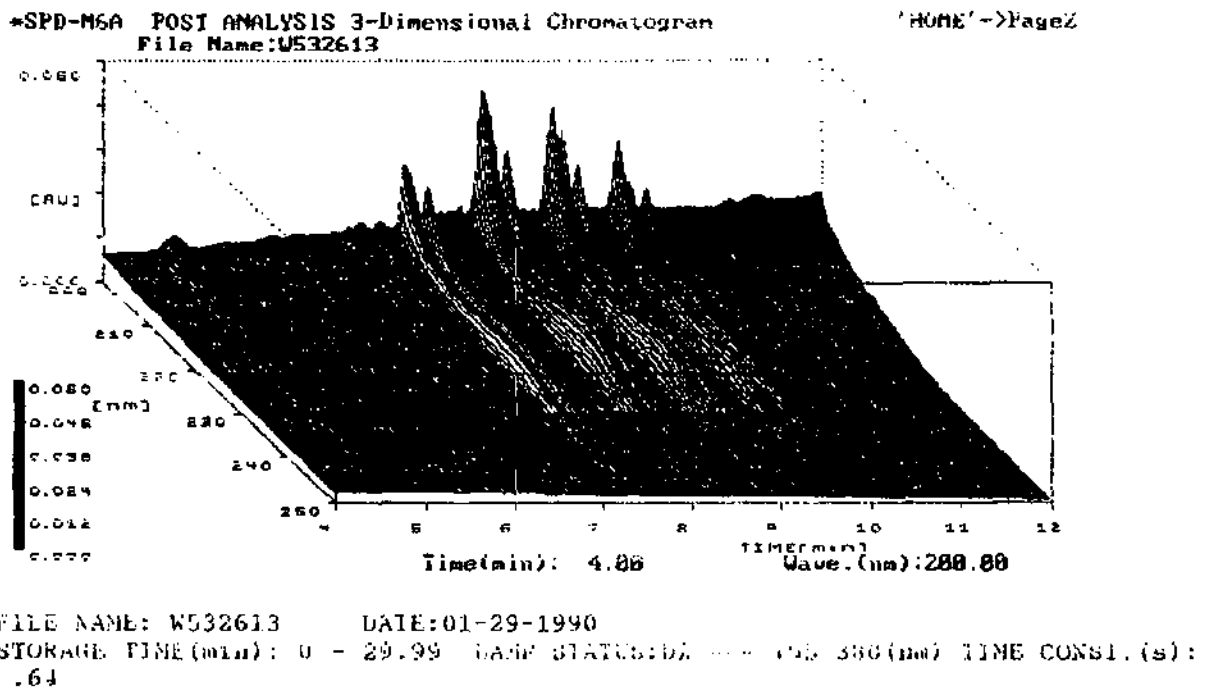


Abb. 2.6: Diodenarray-Chromatogramm einer Wasserprobe aus Worben dargestellt im 3D-Plot.

2.2.2.5 Ergebnisse und Diskussion

Durch die GC-NPD-Analytik auf Triazinrückstände (vgl. Ergebnisse in Tab. 2.6) konnten die in früheren Untersuchungen an verschiedenen Standorten des Untersuchungsgebietes Worben erkannten Spurenbelastungen, vor allem durch Simazin und Atrazin, wiederum bestätigt werden. Eine Diskussion der Triazinergebnisse soll hier nicht erfolgen, da dies bereits an anderer Stelle - in Kap. 1.7.2.3 für die Untersuchungen der Fallstudie und in Kap. 2.4 für ausgewählte Standorte - geschieht.

An zahlreichen Probenahmestellen - so an Nr. 109, 117 A und 117 B, 118 A und 124 - waren gaschromatographisch Propazinrückstände von bis zu 0.1 µg/l gemessen worden. Diese Befunde sind jedoch lediglich durch ein Nachweisverfahren abgesichert (GC-NPD) und stehen weder mit den ELISA-Ergebnissen (vgl. Kap. 2.3) noch mit den Ergebnissen der Triazinvergleichsuntersuchung im Frühjahr 1990 im Einklang (vgl. Kap. 2.4). Sie wurden deshalb nicht berücksichtigt.

Ziel der HPLC-Rückstandsuntersuchungen auf PBM-Substanzen anderer Wirkstoffgruppen (Nicht-Triazine) war es, eine relativ einfache 'Multimethode' zu erproben, durch die eine größere Anzahl von Substanzen unterschiedlicher chemischer Struktur in einem Analytikgang nachzuweisen waren. Für einzelne Wirkstoffe wirkte sich dies auf die Nachweisgenauigkeit aus. Wie aus den Ergebnissen in Tabelle 2.6 abzulesen ist, lagen die Nachweisgrenzen für Phenoxycarbonsäuren bei 0.25 µg/l, was mit der geringen spektralen Absorption dieser Wirkstoffgruppe zu begründen ist. Auch für Aldicarb, Dinoterb, Metolachlor und Desethyl-desisopropylatrazin wurde nur eine Nachweisgrenze von 0.1 µg/l erreicht.

Die mittels HPLC-DAD durchgeführten Bestimmungsversuche ergaben mit einer Ausnahme an allen Probenahmestellen Konzentrationen unter den jeweiligen, z.T. recht hohen (s.o.), Nachweisgrenzen. Dieses unter Grundwasserschutzaspekten positive Ergebnis ist deshalb bemerkenswert, da ein großer Teil der potentiellen organischen Kontaminanten aus dem Landwirtschaftsbereich in die Untersuchungen einbezogen waren und der Standort unter hydrogeologischen Gesichtspunkten - wie beschrieben - äußerst sensibel ist. Allerdings erlauben die Ergebnisse ausschließlich Rückschlüsse

auf die Belastungssituation im Monat September, der sich, was die Triazinkonzentrationen in den Jahren 1987/88 anbelangt, als Belastungsspitze erwiesen hatte (vgl. Kap. 2.4).

Das praktische Vorgehen bei der Ermittlung von Belastungsursachen mit Hilfe der zur Verfügung stehenden Basisdaten (Fruchtfolge, Anwendungszeitpunkt und Einsatzmenge für jeden PBM-Wirkstoff und jede Parzelle) kann in diesem Zusammenhang, wegen des weitgehenden Fehlens von PBM-Befunden im Grundwasser, nicht demonstriert werden.

Den einzigen positiven Befund stellt eine Isoproturonkonzentration von 0.2 µg/l (Nachweisgrenze 0.05 µg/l) in der Wasserprobe aus Meßstelle Nr. 109 (Schützenweg) dar. Isoproturon ist ein reines Getreideherbizid, das entweder im Nachauflaufverfahren gegen Gräser in Wintergetreide (während der Vegetationspause) oder im Frühjahr gegen Gräser, Kamille und Vogelmiere eingesetzt wird. Die Meßstelle Nr. 109 selbst liegt auf einer Kunstwieseparzelle ohne PBM-Einsatz. Auf einer großen Ackerparzelle, die den Grundwasser-stromaufwärtigen Bereich großräumig abdeckt, wurde im Jahr 1988 Winterweizen, ab Herbst 1988 Raps und zu einem kleinen Teil Mais angebaut. Ein Isoproturoneinsatz wurde, wie auf den anderen Kulturen der näheren Umgebung von Meßstelle Nr. 109, im Zeitraum 1988 bis 1989 nicht angegeben. Eine Erklärung des Isoproturonbefundes aus der flächigen landwirtschaftlichen Anwendung der Jahre 1988 und 1989 ist demnach nicht möglich.

2.2.3 ANORGANISCH-CHEMISCHE BEGLEITUNTERSUCHUNGEN

Wie in den Probenahmen der Fallstudie wurde das Grundwasser aller im September 1989 für die PBM-Rückstandsanalytik beprobten Meßstellen begleitend auch auf die gängigen anorganisch-chemischen Beschaffenheitsparameter untersucht. Da aus den neuen Untersuchungsergebnissen (vgl. Anhangtab. 3) kaum Änderungen der bereits zuvor beobachteten Tendenzen abzulesen war, wird zur Interpretation der Ergebnisse vornehmlich auf die Ausführungen in Kap. 1.6 verwiesen.

Neu wurden im Rahmen dieser Untersuchungsreihe die Phosphatgehalte (Orthophosphat als P) im Grundwasser bestimmt. Alle Proben ergaben erwartungsgemäß Konzentrationen unter der Nachweisgrenze von 0.01 mg/l PO_4^{3-} . Im gesamtschweizerischen Durchschnitt werden mit Hofdüngern, Phosphor-Handelsdüngern und Klärschlamm jährlich ca. 50 kg Phosphat (als P) pro ha in die Böden eingetragen (BUS 1987a). Von den Pflanzen nicht aufgenommene Phosphorüberschüsse werden, wenn sie nicht oberflächlich abgeschwemmt werden, größtenteils im Boden sorbiert. Hierfür verantwortlich ist die gegenüber Nitrat, Chlorid und Sulfat wesentlich höhere Bindungsfestigkeit der Phosphationen (MATTHESS 1990).

Wie in der Probenahme im Frühjahr 1987 wurden außerdem TOC-Bestimmungen vorgenommen. Die Konzentrationen im Herbst 1989 stimmten weitgehend mit diesen Ergebnissen (Kap. 1.6.8) überein, was auf eine stabile Verteilung der organischen Kohlenstoffgehalte im Grundwasser hinweist.

Gegenüber den Meßergebnissen der Periode April 1987 bis März 1988 fielen im Herbst 1989 Abweichungen bei den Nitratkonzentrationen auf. Deutlich niedrigere Nitratkonzentrationen als in den früheren Probenahmen waren im Bereich des Alkerenweges (Meßstellen Nr. 103, 116 A und 122), entlang der Hauptstraße Worben (Meßstellen Nr. 119 A und 125) sowie an Meßstelle Nr. 111 festzustellen. In Anbetracht der sehr niedrigen Nitratgehalte (8 bis 14 mg/l) dürfte dies an allen Standorten auf einen verstärkten Nitratabbau durch Reduktion zurückzuführen sein. Ursache für die verstärkte Reduktion könnte sowohl der niedrige Grundwasserstand im Herbst 1989 (fehlende Zufuhr sauerstoffreichen Meteorwassers) als auch die seit November 1988 verringerte Förderrate im Brunnen 1950 (verringerte GW-Fließgeschwindigkeit) sein. Im Bereich der Container-Anlage und in deren Abstrom nahmen die Nitratkonzentrationen dagegen eher zu (Meßstellen Nr. 102, 117 A, 117 B und SWG-Brunnen '1950').

KURZZUSAMMENFASSUNG KAP. 2.2

Durch 3 Auswahlsschritte ließ sich für ein definiertes Untersuchungsgebiet die Zahl der für eine Grundwasserüberwachung auf PBM-Rückstände vorrangig zu analysierenden Wirkstoffe von 260 potentiellen Substanzen auf 18 also um mehr als 90% reduzieren (Prioritätenliste).

Für die Substanzen einer aus der Prioritätenliste abgeleiteten Analytikliste mit insgesamt 27 Wirkstoffen und 5 Triazinmetaboliten wurde eine rückstandsanalytische Multimethode auf Basis von HPLC-DAD mit Erfolg erprobt.

Die bereits bekannten Triazinbefunde wurden bestätigt. Dagegen waren mit Ausnahme des Einzelfalles Isoproturon keine Rückstände zahlreicher erstmals im Grundwasser von Worben bestimmter PBM-Wirkstoffe nachweisbar.

2.3 Biologische bzw. auf biologischer Basis beruhende Verfahren zum Nachweis von PBM-Rückständen in Wasserproben

Biologische Analyseverfahren kommen in der Überwachung des qualitativen Zustandes von Grund- und Oberflächenwässern sowie von Abwasser seit langem zum Einsatz. Durch verfeinerte und neue Methoden (z.B. Verfügbarkeit isolierter Antikörper) sind diese Nachweisverfahren in den letzten Jahren zunehmend auch für die Spurenanalytik auf synthetische Umweltschadstoffe von Interesse geworden.

Klassische biologische Methoden beurteilen den Zustand einer Biozönose anhand einer Reihe spezifischer Indikatoren. Sie basieren auf der Erfassung von Zell- bzw. Organismenzahlen, Spezieszugehörigkeiten, Morphologie sowie ökologischem Vorkommen und Verhalten dieser Organismen als Indikatoren des Verschmutzungszustandes eines Gewässers. So unterschiedliche Methoden wie die mikrobiologische Bestimmung der hygienischen Trinkwasserqualität, das Saprobien-System oder Frühwarntests, wie der Strömungsfischtest oder die Messung der Schwimmaktivität im dynamischen Daphnientest, zählen hierzu.

Moderne biologische Methoden der Wasseranalytik beziehen dagegen vermehrt Prozesse auf molekularer Ebene, wie Antikörperreaktionen oder Veränderungen von Stoffwechselaktivitäten, unter unterschiedlichen physikalischen und chemischen Einflußfaktoren mit in die Beurteilung ein.

Auch in der PBM-Analytik kommen heute zahlreiche Verfahren auf molekularbiologisch-biochemischer Basis zur Anwendung, andere sind noch in der Erprobung. Der große Vorteil dieser Methoden liegt in der einfachen und schnellen Anwendbarkeit und dem vergleichsweise geringen apparativen Aufwand.

Es handelt sich dabei unter anderem um folgende Testverfahren:

- Enzymatische Hemmtests
- Hemmtests der Hill-Reaktion
- Enzym-Immunologische Verfahren

Als alternative Bestimmungsmethode auf Triazin-Rückstände wurde das enzymimmunologische ELISA-Verfahren in die Untersuchungen im Grundwasser des Untersuchungsgebietes Worben miteinbezogen (Kap. 2.3.3 und 2.4).

2.3.1 ENZYMATISCHE HEMMTESTS

Die sogenannten "Selbstreinigungsprozesse" in Gewässern beruhen zu einem Großteil auf mikrobiologischen Stoffumsetzungen, bei denen verwertbare Wasserinhaltsstoffe - also auch Xenobiotika wie synthetische PBM - abgebaut werden. Enzyme katalysieren diese mikrobiellen Stoffumsetzungen. Die biologische Abwasserreinigung und diverse Methoden in der Trinkwasseraufbereitung (z.B. mikrobielle Denitrifikation) basieren ebenfalls auf solchen Prozessen.

Im gesamten Bereich der Wasser- und Abwasserüberwachung und -aufbereitung begleiten enzymatische Testverfahren zur Bestimmung der mikrobiologischen Abbau- und Reinigungsleistung die chemische Analytik. Enzymaktivitätstests werden zunehmend auch zur ökotoxikologischen Beurteilung der Auswirkungen von Schadstoffen auf Gewässerbiozönosen und zum Schadstoffmonitoring verwandt.

Solche Toxizitätstests lassen sich nach ihren Untersuchungskriterien grundsätzlich in zwei Gruppen gliedern (OBST & al. 1987):

Bestimmung mikrobieller Enzymaktivitäten in vivo

Die Auswirkungen von Schadstoffen auf die Biozönose werden durch die Messung der Enzymaktivitäten einer natürlichen Mikroflora im Wasser bestimmt (ökologische Toxizität).

Enzymatische Toxizitätstests in vitro

Die Wirkung unbekannter Schadstoffe wird durch die Messung der Hemmwirkung in einem standardisierten Enzymsystem bestimmt (modellhafte Toxizität).

Die Gruppe der *in-vivo*-Enzymtests erfaßt möglichst zentrale Stoffwechselaktivitäten und besitzt damit den Vorteil, direkte Aussagen über den Zustand einer Biozönose zuzulassen. Eine Abschätzung von Einzelstoffbelastungen ist dagegen in einem natürlichen Wasser mit vielfältigen organischen Inhaltsstoffen nicht möglich. In *in-vivo*-Enzymtests kommen Enzymgruppen zum Einsatz, die den Abbau von polymeren Substraten (Esterasen, Amylasen, Proteasen) und oligomeren Verbindungen (Phosphatasen, Glucosidasen und Aminopeptidasen) vollziehen oder an Stoffwechselendreaktionen (Elektronen-Transportsystem) beteiligt sind (OBST & HOLZAPFEL-PSCHORN 1988). Die Detektion erfolgt nach photometrischen oder fluorometrischen Verfahren.

Enzymatischen Toxizitätstests *in vitro* liegen Enzymreaktionen zugrunde, deren Beeinflussung durch spezifische Hemmstoffe (gruppen- oder substanzspezifische Aussage) genau bekannt ist. Sie können wesentlich sensitiver ausgelegt werden und erlauben damit den Nachweis erheblich niedrigerer Schadstoffkonzentrationen. Ein direkter Rückschluß auf ökotoxische Wirkungen eines Kontaminanten ist dagegen nicht möglich. Enzymhemmtests sind besonders zum Schadstoffmonitoring geeignet und können die chemische Spurenanalytik absichernd begleiten.

Der Urease-Hemmtest zum Nachweis von Schwermetallen basiert auf der Hemmwirkung von Schwermetallsalzen auf das Enzym Urease und erreicht eine Sensitivität, die mit Leuchtbakterien- und Fishtests vergleichbar ist (OBST & HOLZAPFEL-PSCHORN 1988).

Enzymhemmtests *in vitro* zum Nachweis von PBM-Belastungen sind derzeit in der Entwicklung.

So ist eine Hemmwirkung von Phosphorpestiziden und insektiziden Carbamaten auf das Enzym Cholinesterase gesichert. Hemmversuche mit 22 ausgewählten Organophosphaten und 12 Carbamaten auf immobilisierte Acetyl- und Butylcholinesterase ergaben stark variierende Hemmkonstanten (HERZSPRUNG & al. 1989). Dieser enzymatische Hemmtest erscheint als Screening auf cholinesterasehemmende Stoffe in Hinblick auf den summarischen Toleranzwert von 0,5 µg/l für PBM-Wirkstoffe in Trinkwasser anwendbar.

In automatisierter Form könnten Enzymhemmtests zunehmend als sogenannte "Biosensoren" gegenüber biotoxischen Wasserinhaltsstoffen als schnelles und effektives Warnsystem eingesetzt werden. Biosensoren bestehen aus einer analytisch nutzbaren biologischen Komponente wie Enzym oder Antikörper und aus einem optischen oder elektronischen Signalumwandler (transducer). Die bislang beschriebenen Biosensor-Verfahren für den PBM-Nachweis (zusammengefaßt in: KINDERVATER & SCHMID 1989) beruhen auf Cholinesterase- oder Photosynthesehemmprozessen (s.u.).

2.3.2 HEMMUNG DER HILL-REAKTION

Ein weiterer Test, der die summarische Erfassung von PBM-Belastungen in Wässern erlaubt, beruht auf der Photosynthesehemmung bzw. der Verminderung der Sauerstoffproduktion (Hill-Reaktion) von Chloroplasten (ZIMMERMANN & al. 1989). Er erlaubt die Bestimmung des Herbizid-Hemm-potentials einer Wasserprobe ausgedrückt als Atrazin-Äquivalent. Die Erfassungsgrenze für bestimmte PBM-Wirkstoffe liegt hierbei im Bereich des summarischen Toleranzwertes (0.5 µg/l).

2.3.3 ENZYM-IMMUNOLOGISCHE VERFAHREN

Enzym-Immunoassays (EIA's) zum quantitativen Nachweis von PBM-Wirkstoffen sind in der Wasseranalytik bislang noch wenig verbreitet. Die Vorteile dieser Verfahren - Verzicht auf Anreicherungsschritte, Arbeiten ohne Lösungsmittel, Möglichkeit der Automatisierung und dadurch schnelle und einfache Durchführbarkeit bei geringer Infrastruktur und niedrigen Kosten - sollten sie jedoch in Zukunft zu einem interessanten Instrumentarium, besonders beim Screening auf PBM-Belastungen in Grundwässern machen. Sie können die etablierten chromatographischen Verfahren nicht ersetzen, leisten aber auch in der Absicherung von Befunden der klassischen Analytik zunehmend gute Dienste.

In der medizinischen Diagnostik und der biologischen Forschung werden EIA's bereits seit den 60-er Jahren zur Analyse von Hormonen, Enzymen, Vitaminen und anderen hochmolekularen Stoffen routinemäßig verwandt. Enzymimmunologische Verfahren machen sich die natürliche Fähigkeit höherer Organismen zunutze, als Reaktion auf einwirkende, hochmolekulare Fremdsubstanzen (Antigene) spezifische Antikörper zu produzieren. Die Fremdsubstanzen werden durch diese Antikörper mit hoher Affinität gebunden. Da PBM jedoch nicht zu den hochmolekularen, sondern zu den niedermolekularen Substanzen (Molekulargewicht < 5000) gehören, verhalten sie sich nicht als Antigene, sondern als Haptene. Haptene können zwar durch Antikörper gebunden werden, lösen selbst aber keine Antikörperbildung aus. Dies bedeutet, daß die PBM vor der Immunisierung an Makromoleküle gebunden werden müssen, um eine spezifische Antikörperbildung zu ermöglichen. Die Spezifität der PBM-Antikörper leidet unter diesen Manipulationen, zumal PBM häufig eng verwandten chemischen Substanzklassen angehören.

Die Qualität eines Enzym-Immunoassays wird durch die Nachweis- und Bestimmungsgrenze, die Sensitivität und die Spezifität charakterisiert. Entscheidende Einflußfaktoren hierauf sind nach HOCK (1989):

- Bindungsstärke (Affinität) zwischen Antikörper und Hapten (Affinitätskonstante),
- Antikörperkonzentration im Antiserum,
- Enzymtracerkonzentration,
- Spezifität der Antikörper (über Kreuzreaktivität erfaßt).

2.3.3.1 Grundlagen der Triazinbestimmung nach dem ELISA-Verfahren (AVENA 1989; HOCK 1989, 1990)

Theorie

Beim Enzym-Immunoassay unterscheidet man zwischen dem heterogenen EIA, dem ELISA-Verfahren (enzyme-linked immunosorbent assay), bei dem die Antikörper an eine Oberfläche gebunden sind und dem homogenen EIA, dem EMIT-Verfahren (enzyme multiplied immunoassay technique), bei dem sich die Antikörper frei in Lösung befinden.

Die Bestimmung nach dem ELISA-Verfahren basiert auf der Verwendung spezifischer Antikörper, die sowohl Haptene (hier: Triazine) als auch Hapten-Enzymkonjugate (hier: Triazin-Enzymkonjugate) "identifizieren" und diese binden. Die unbekannte Zahl von Hapten-Molekülen in einer zu untersuchenden Probe konkurriert mit der bekannten Zahl zugefügter Hapten-Enzymkonjugatmoleküle um eine begrenzte Zahl (Unterschuß) an Bindungsplätzen der Antikörper. Die sich einstellenden Gleichgewichtsreaktionen zwischen freiem Hapten und Antikörper und zwischen Hapten und Tracer unterliegen dem Massenwirkungsgesetz. Es handelt sich deshalb genau genommen nicht um ein mikrobiologisches, sondern um ein chemisches Verfahren mit in einem biologischen Prozess erzeugten Molekülen (Antikörpern). Die Hapten-Enzymkonjugate werden als Tracer zugefügt, da sich das resultierende Verhältnis von gebundenem zu freiem Hapten nicht direkt bestimmen läßt. Aus der Menge der gebundenen Hapten-Enzymkonjugate kann dieses Verhältnis indirekt ermittelt werden.

Als Nachteil der ELISA-Methode ist die Tatsache zu betrachten, daß eine Verwendung zur Einzelstoffquantifizierung, z.B. zur Atrazinbestimmung, wegen der auftretenden Querempfindlichkeiten zu chemisch engverwandten Spezies (z.B. Simazin, Propazin etc.) nicht möglich ist. Einer Verwendung als Summenparameter, z.B. für die gesamte Gruppe der Triazinherbizide, sind bislang wegen der unterschiedlich starken Querempfindlichkeiten Grenzen gesetzt. Derzeit wird an Mischungen hochspezifischer Seren zur Herstellung solcher Summentests gearbeitet (HOCK 1990).

Als Maß für die Querempfindlichkeit wird die Kreuzreaktivität verwandt. Sie drückt die Affinität der Antikörper zu anderen, als für die Immunisierung eingesetzten Verbindungen aus.

Ablauf (vgl. Abb. 2.7)

Die ELISA-Bestimmung wird in einem Kunststoff-Teströhrchen durchgeführt, dessen Boden mit atrazinspezifischen Antikörpern beschichtet ist. In das Röhrchen werden konstante Mengen einer Probe mit unbekanntem Triazingehalt (Hapten) und einer Lösung mit bekannter Konzentration an Triazin-Enzymkonjugat (Hapten-Enzymkonjugat als Tracer) gegeben. Markierte und unmarkierte Triazine konkurrieren um die Bindungsplätze. Nach einer definierten Inkubationszeit sind die Antikörper abgesättigt. Die Testlösung wird entfernt und das Teströhrchen mit destilliertem Wasser zur Entfernung der nicht gebundenen Komponenten ausgespült. Anschließend wird eine Lösung eines Enzym-Substrates und eines Chromogens zugegeben. Das gebundene Enzym-Konjugat dient als Katalysator für eine Reaktion des Substrates, die eine Blaufärbung des Chromogens bewirkt. Dabei kann ein Enzym-Konjugat-Molekül eine bestimmte Anzahl von Substratmolekülen reagieren lassen.

Da in den Röhrchen im Idealfall eine immer identische Zahl von Antikörper-Bindungsplätzen zur Verfügung steht und jeder Probe die gleiche Menge von Triazin-Konjugat-Molekülen zugesetzt wird, sinkt bei steigender Triazin-Konzentration der Probe der Anteil an gebundenen Triazin-Konjugatmolekülen. Anders ausgedrückt binden die Antikörper umso mehr Tracermoleküle je weniger Triazin im Testansatz vorliegt. Eine geringe Triazin-Konzentration der Probe verursacht deshalb eine dunklere Blaufärbung der Lösung, als eine hohe Triazin-Konzentration. Die Farbe der Lösung ist somit umgekehrt proportional zur Triazin-Konzentration. Durch die Zugabe von Schwefelsäure wird die Farbreaktion gestoppt und schlägt nach gelb um. Die quantitative Bestimmung erfolgt photometrisch bei 450 nm. Die Triazinkonzentration der Probe wird als Atrazinäquivalent angegeben. Sie ergibt sich aus einer Eichkurve, die aus den Quotienten der Extinktionen mindestens zweier Blindwerte und mehrerer unterschiedlicher Atrazinstandards erstellt wird (vgl. Abb. 2.8).

Charakteristisch für ELISA-Tests ist die Zunahme des Meßfehlers sowohl im Bereich sehr geringer als auch sehr hoher Konzentrationen. Der lineare Meßbereich liegt bei 50% der Blindwertextinktion.

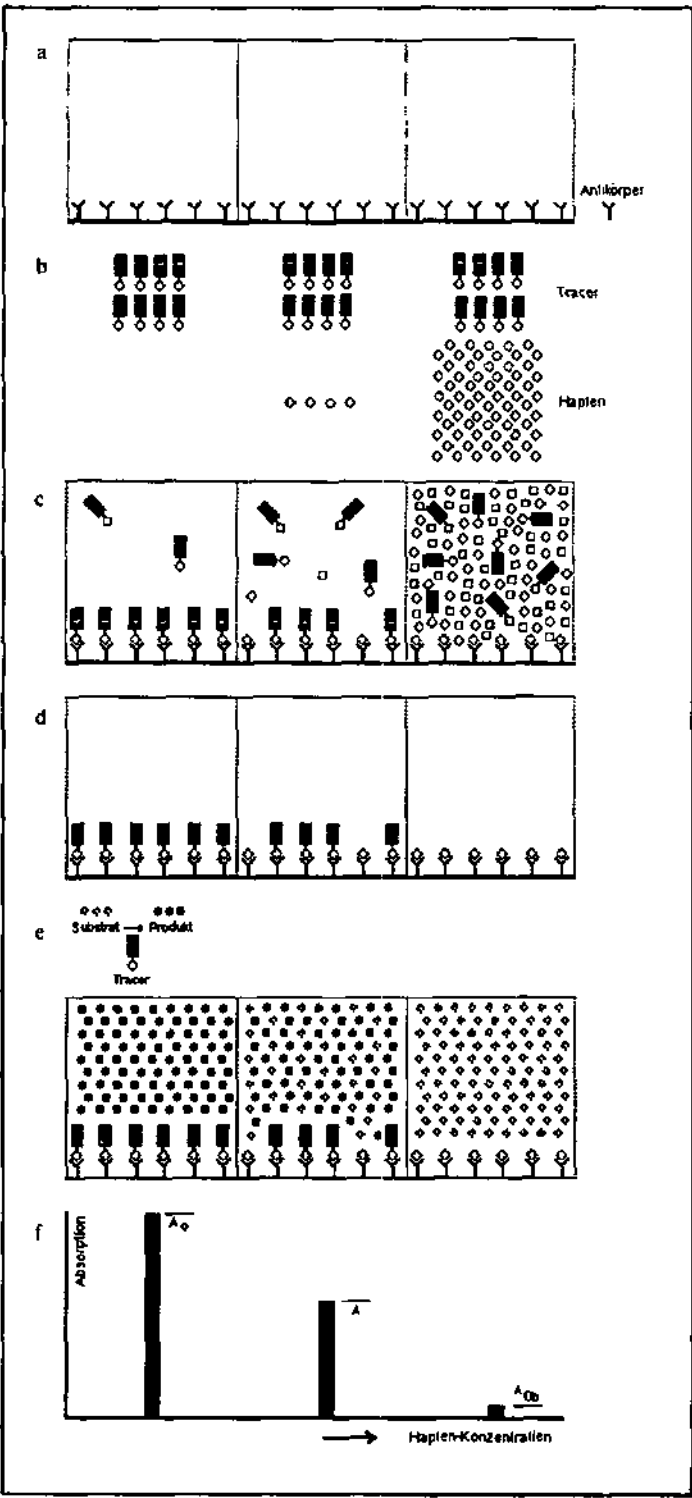


Abb. 2.7: Heterogener Immunoassay am Beispiel des ELISA (aus HOCK 1990).
a) an feste Phase immobilisierte Antikörper, b) Zugabe von Enzymtracer und Hapten (steigende Haptenkonzentration von links nach rechts), c) Bindung von Hapten und Tracer an Antikörper, d) Waschschrift zur Entfernung ungebundener Komponenten, e) Substratzugabe und Reaktion, f) Ergebnis der photometrischen Bestimmung

2.3.3.2 Praxiseinsatz von ELISA-Triazin-Kits

Ziel des Einsatzes von Immunoassays im Rahmen dieses Projektes war es, die Einsatzfähigkeit, d.h. vor allem Nachweisgenauigkeit, Handling und Kosten enzymimmunologischer Tests auf PBM-Belastungen praxisnah zu überprüfen. Da im Untersuchungsgebiet Grundwasserbelastungen durch Triazinherbizide gesichert waren, und da Triazine auch gesamtschweizerisch den größten Anteil der bekannten PBM-Belastungen des Grundwassers stellen (vgl. Kap. 2.6), wurde für die ELISA-Praxisanwendung diese Substanzgruppe ausgewählt.

Die Firma ImmunoSystems (USA) bietet verschiedene nach dem ELISA-Verfahren arbeitende Enzymimmunoassay-Kits zum Nachweis verschiedener PBM-Wirkstoffe (Triazine, 2,4-D, Aldicarb, Chlordiene, Carbofuran, Benomyl und Metalaxyl) in Wasserproben an. Der ausgewählte Triazin-Test wird für die Schweiz unter dem Namen RES-I-MUNE™-Triazin-Testkit durch die Firma AVENA GmbH (D-8015 Markt Schwaben/Bundesrepublik Deutschland) vertrieben.

Untersuchungen an mit Atrazin künstlich dotierten Wässern ergaben für Immunoassays dieser Firma im Vergleich zu HPLC-Messungen Variationskoeffizienten (coefficients of variation) zwischen 4% und 24% (BUSHWAY & al. 1988). Die Streuung nahm mit abnehmenden Atrazinkonzentrationen exponentiell zu (50 µg/l = 4%; 10 µg/l = 10%; 1 µg/l = 24%). Die Herkunft der Wasser (Fluß, Brunnen, Meer, Deponie, See, Regen) beeinflusste die Ergebnisse danach nur unwesentlich.

Ein aus Vergleichsgründen bei der Firma AMBIOTEC BIOANALYTIKA GmbH (D-8084 Inning/Bundesrepublik Deutschland) bestellter BIODETEC-TRIAZIN-ELISA-K-Testkit war nicht lieferbar. Nach Angaben der Firma, die den Test selbst produziert, waren entwicklungstechnische Schwierigkeiten hierfür verantwortlich.

Am Institut für Wasserchemie und chemische Balneologie der TU München konnten Vergleichsmessungen mit Hilfe dort ausschließlich für den Forschungseinsatz hergestellter ELISA-Tests durchgeführt werden. Einzelheiten zu den dort verwandten Immunoassays, aus denen auch die gewöhnlich gute Ergebnisübereinstimmung mit HPLC- und GC-Ergebnissen hervorgeht, können der Literatur (SCHNEIDER & al. 1991; WEIL & al. 1991; ULRICH & al. 1991) entnommen werden. Der Ergebnisvergleich von RES-I-MUNE™- und TU München-Test sollte es uns ermöglichen abzuschätzen, welchen Einfluß die Probenbearbeitung durch mit Immunoassays gut vertrautem Personal besitzt, bzw. mit welchen Verbesserungen (Selektivität, Nachweisgenauigkeit) eventuell in Zukunft auch bei den im Handel befindlichen Tests zu rechnen ist. Dasselbe Institut übernahm außerdem Probenbestimmungen im Rahmen der in Kapitel 2.4 dargestellten Triazin-Vergleichsuntersuchungen.

Messungen mit dem RES-I-MUNE™-Triazin-Testkit

Bei früheren Probenahmen (April 1987 - März 1988) waren im Grundwasser des Untersuchungsgebietes regelmäßig Triazinrückstände (Atrazin, Simazin, Terbutylazin) gaschromatographisch nachgewiesen worden (vgl. Kap. 1.7.2). Gewisse Triazinbelastungen konnten aufgrund der Persistenz von Triazinherbiziden deshalb auch weiterhin erwartet werden. Die Probenahme für die Triazin-Immunoassays fand am 11. September 1989, gleichzeitig mit der Probenahme für die unter 2.3 beschriebenen PBM-Untersuchungen, an 20 GW-Meßstellen mit wahrscheinlicher Triazinbelastung statt. Allerdings waren seit den letzten Triazinbestimmungen im März 1988 18 Monate vergangen. Zur Kontrolle und Vergleichbarkeit mit früheren Messungen wurden die Triazingehalte dieser Proben parallel gaschromatographisch (GC-NPD) bestimmt.

Die Immunoassay-Analytik wurde - wie ein großer Teil der organischen Rückstandsanalytik - im Labor der Firma Claytex-Consulting GmbH, Inden vorgenommen. Eine mit Laborarbeiten gut vertraute Dipl.-Biologin war dort mit der Aufgabe betraut, zunächst den manuellen Analyseablauf einzüben, danach die Triazinbestimmungen durchzuführen und abschließend eine Wertung und Kritik des Verfahrens unter praktischen Gesichtspunkten vorzunehmen.

Zum Nachweis von Triazin-Rückständen in den 20 GW-Proben standen insgesamt 6 RES-I-MUNE™-Triazin-Küvettenkits à 20 Teströhrchen (2 Lieferungen) zur Verfügung. Die große Zahl an Teströhrchen sollte es ermöglichen, Mehrfachbestimmungen durchzuführen, sowie den Meßablauf einzuüben und gegebenenfalls zu modifizieren.

Der Lieferumfang eines RES-I-MUNE™-Testkits umfaßt folgende Bestandteile:

- Gebrauchsanweisung
- 20 Stück mit Antikörpern beschichtete Teströhrchen
- 1 Tropfflasche mit dest. Wasser (Zero Control)
- 1 Tropfflasche mit 1 µg/l Eichlösung (1 ppb Control)
- 1 Tropfflasche mit 0.1 µg/l Eichlösung (0.1 ppb Control)
- 1 Tropfflasche mit Enzym-Konjugat (Enzyme Conjugate)
- 1 Tropfflasche mit Substrat (Substrate)
- 1 Tropfflasche mit Farbindikator (Chromogen)
- 1 Tropfflasche mit 2.5 N Schwefelsäure (Stop Solution)

Der verwendete Triazin-Test weist eine zum Teil erhebliche Querempfindlichkeit verschiedener Triazinwirkstoffe auf (siehe Tab. 2.7). Die Anwesenheit von Ethyl- und Isopropylgruppen sowie deren Position scheint für die Querempfindlichkeit verantwortlich zu sein (BUSHWAY & al. 1988). Aufgrund der unterschiedlichen Kreuzreaktivitäten, kann der RES-I-MUNE™-Test nur unter Einschränkung als gruppenspezifischer Test gegenüber den im Grundwasser vorkommenden s-Triazinen verwandt werden.

Wirkstoff/ Metabolit	50% B ₀	% Kreuz- reaktivität	Wirkstoff/ Metabolit	50% B ₀	% Kreuz- reaktivität
Atrazin	0.4	100	Atraton	-	40
Simazin	2.5	16	Trietazin	-	4
Propazin	0.5	80	Prometon	0.7	58
Prometryn	0.4	100	6-Hydroxyatrazin	28.0	2
Ametryn	0.7	58	Desethylatrazin	10.0	4
Simetryn	2.5	16	DE-desisopropylatr.	>100.0	<0.1
Cyanazin	40.0	1	Hexazinon	-	0.5
Cyprazin	?	58	Procyazin	-	0.4
Terbutylazin	4.0	10	Terbutryn	-	3
Dipropetryn	-	100	Diazinon	-	<0.3

B₀ = Konzentration, die 50% der Blindwert-Extinktion erzeugt (ppm).

Tab. 2.7: Kreuzreaktivität der RES-I-MUNE™-Antikörper mit anderen PBM-Wirkstoffen (aus BUSHWAY & al. 1988 und AVENA 1989).

Keine Querempfindlichkeit tritt bei Konzentrationen < 1000 µg/l durch folgende Substanzen auf: Metribuzin, Maleinsäure, Ethirimol, Anilazin, Alachlor, Metolachlor, Carbofuran, Aldicarb, 2,4-D, Glyphosat, Azinphosmethyl, Carbaryl, Trichlopyr, Methamidophos, Maneb, Mancozeb und Chlorpyrifos.

Die Erfahrungen mit dem Testablauf werden nachfolgend zusammengefaßt, wobei darauf verzichtet wird, auf die Angaben der Gebrauchsanleitung (AVENA 1989) bzw. auf die theoretischen Grundlagen (vgl. Kap. 2.3.3.1) näher einzugehen:

Vor der Durchführung des ersten Assays mußten zunächst die Handgriffe in zahlreichen "Probelaufen" mit Leitungswasser eingeübt werden, denn Zeit-, Temperatur- und Mengenkonstanz sind entscheidende Voraussetzungen für eine gute Nachweisgenauigkeit von Immunoassays. Vor jedem Meßdurchgang wurde die Raumtemperatur kontrolliert und, wenn nötig, korrigiert. Sie betrug bei allen Tests 21 ± 0.3° C. Alle eingesetzten Gerätschaften und Reagenzien wurden mindestens 1 1/2 Stunden temperiert. Die Proben (aus dem Kühlschrank bei 7-9° C) standen zur Beschleunigung in einem Wasserbad.

Bei einer ersten Serie von acht Messungen (Standards) wurde strikt nach dem in der Gebrauchsanweisung vorgeschriebenen Zeitplan verfahren. Da jedoch Schwierigkeiten im Handling auftraten, wurde für die darauffolgenden Durchgänge von zweimal sechs Messungen (Standards und 4 Proben; Meßserie 1 in Tab. 2.8) der Zeittakt unter Wahrung der Inkubationszeiten von 10 auf 15 Sekunden ausgedehnt. Alle folgenden Serien (Meßserien 2 bis 6) wurden mit Hilfe eines Zeitgebers durchgeführt. Dazu wurde mit einem Kassettenrecorder ein akustisches Signal auf Band aufgenommen, das alle 10 Sekunden auslöste. Auch die jeweiligen Arbeitsanweisungen wie "Konjugat zugeben" oder "vier Minuten inkubieren" wurden auf Band gesprochen. Dadurch konnte man sich bei der Testdurchführung rein akustisch orientieren, was das Handling sehr erleichterte und die Rückkehr zum Zehn-Sekunden-Takt ermöglichte.

Die Eichlösungen wurden, für die drei ersten Meßserien jeweils neu, wie vorgeschrieben hergestellt. Der letzte Ansatz konnte für alle folgenden Serien wiederverwendet werden. Die Lösungen wurden wie die Proben im Kühlschrank aufbewahrt und erwiesen sich für einen Zeitraum von vier Wochen als stabil.

Nach Durchführung der ersten Analysereihen brachte die Vertriebsfirma eine neue Gebrauchsanweisung heraus, die eine Reduzierung der Chromogen-Menge auf 80 µl (vorher 160 µl) vorsah. Da sich dadurch die Extinktionswerte um die Hälfte verringerten, wurde die Inkubationszeit nach Rücksprache mit der Vertriebsfirma von zwei auf vier Minuten ausgedehnt.

Mit Ausnahme des ersten Kits wurden alle zwanzig Röhrchen einer Packung jeweils in drei aufeinanderfolgenden Meßreihen (= eine Serie) eingesetzt. Eine Serie aus Tabelle 2.8 enthält jeweils die mit einem Testkit ausgeführten Messungen, sodaß eventuelle Mängel an einem Kit deutlich werden müßten. Von zwanzig Messungen eines Kits waren je drei Blindwertmessungen (0-Probe), fünf Standardmessungen (0.05, 0.1, 0.5, 1.0, und 5.0 µg/l Atrazin) und zwölf Wasserprobenmessungen. Aus dem Mittel der beiden Blindwerte (B_0) und den Standardergebnissen wurde für jeden Testkit eine Eichkurve (vgl. Beispiel in Abb. 2.8) erstellt. Hierin konnten dann die Extinktionswerte der Proben normiert als $\% B/B_0$ eingetragen und das entsprechende Atrazinäquivalent abgelesen werden. Die Nachweisgrenze betrug bei allen Tests 0.03 µg/l Atrazinäquivalent. Der zuverlässigste Meßbereich, in dem die Eichkurve weitgehend eine Gerade bildete, lag zwischen 0.05 und 1.0 µg/l mit einem Optimum (50% B_0) bei ca. 0.3 µg/l.

Zunächst wurde für jede Probe eine Doppelbestimmung (Tab. 2.8) durchgeführt. Für sieben Proben (Meßstellen Nr. 101, 103, 105, 106, 109, 112, 122) mußte wegen abweichender Ergebnisse ein weiterer Durchgang angeschlossen werden. Zur Überprüfung der Ergebnisreproduzierbarkeit wurden an mehreren Proben (Meßstellen Nr. 102, 104, 109) weitere Messungen durchgeführt. Dabei sind vier der sechs Messungen von Probe 102 gleichzeitig, d.h. in einer Serie, ausgeführt worden. Für eine statistische Auswertung reichte die Zahl der Messungen jedoch nicht aus.

Die Reproduzierbarkeit der Resultate (Tab. 2.8) erwies sich als sehr unterschiedlich. Für die Mehrzahl der Proben (15 von 20 Proben) zeigte sich eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung der Ergebnisse aus mehreren Meßdurchgängen (Variationsbreite < 0.05 µg/l). Zumindest in der Tendenz noch zufriedenstellend war auch die Übereinstimmung bei Probe 102 (Variationsbreite 0.09 µg/l). Erhebliche Streuung mit unbrauchbaren Ergebnissen hingegen zeigten Messungen der Proben 101, 103, 104 und 109. Die geringe Reproduzierbarkeit dieser Messungen machte besonders Probe 109 deutlich, bei der die Meßwerte von fünf Bestimmungen zwischen <0.03 µg/l und 0.175 µg/l streuten.

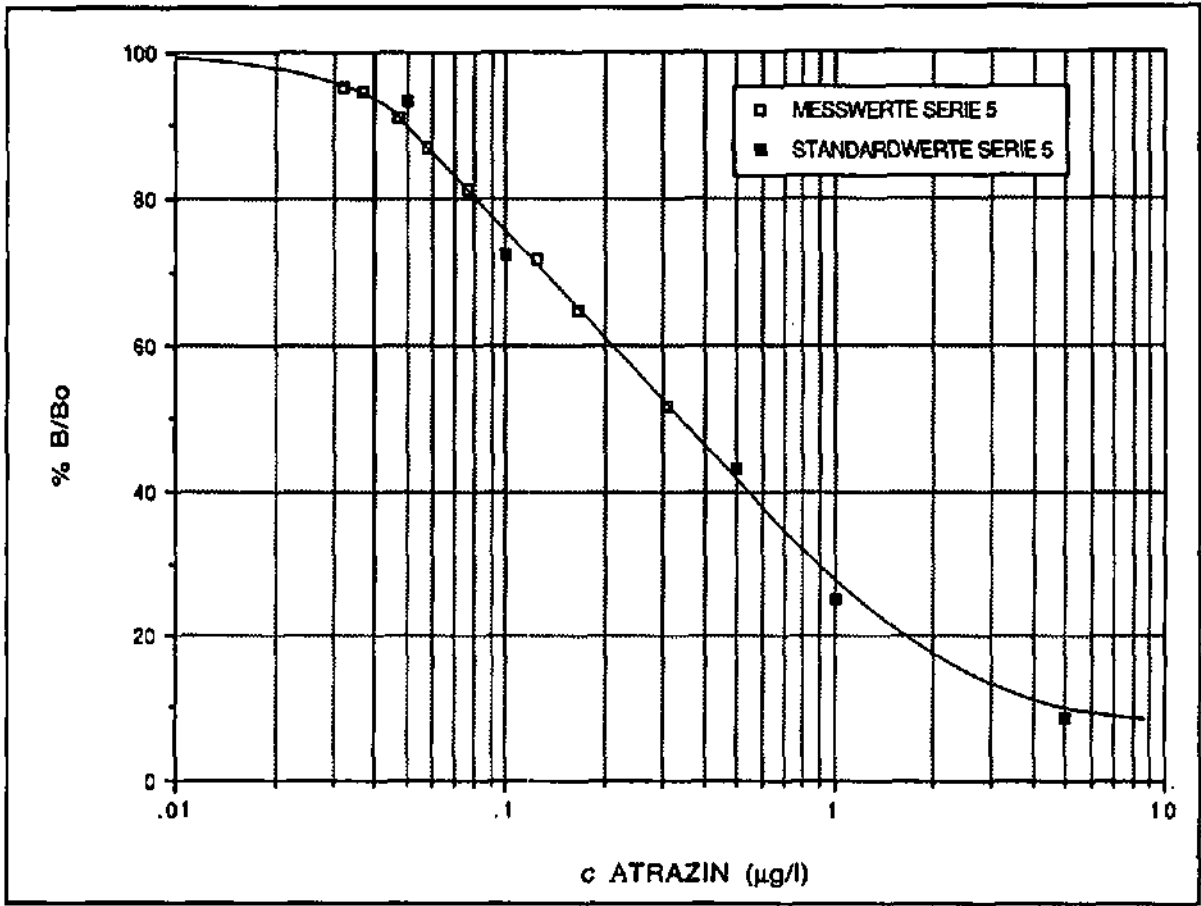


Abb. 2.8: Eichkurve und Meßwerte zur Atrazinbestimmung mittels ELISA (Serie 5).

Probe	Serie 1	Serie 2	Serie 3	Serie 4	Serie 5	Serie 6	Variationsbreite*
Meßdatum	25.10.89	01.12.89	27.12.89	07.01.89	12.01.89	19.01.89	
Einheit	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)
5	-	<0.03	n.n.	-	-	-	0
101	-	-	<0.03	0.13	0.08	-	0.12
102	-	0.08	-	0.10	-	0.08	0.09
						0.17	
						0.11	
						0.08	
103	-	0.03	0.19	-	0.12	-	0.16
104	0.17	-	-	-	0.17	0.34	0.14
					0.31	0.31	
105	-	n.n.	-	0.03	-	<0.03	0.02
106	n.n.	-	-	-	0.04	<0.03	0.03
108	n.n.	-	-	-	n.n.	-	0
109	-	-	<0.03	0.10	0.06	0.18	0.17
						0.11	
110	-	0.04	0.07	-	-	-	0.03
111	-	0.12	-	0.15	-	-	0.03
112	-	0.05	n.n.	-	0.03	-	0.04
116 A	-	-	0.06	-	0.05	-	0.01
117 A	-	-	0.13	0.12	-	-	0.01
117 B	-	-	n.n.	n.n.	-	-	0
118 A	-	-	<0.03	n.n.	-	-	0
121	-	<0.03	-	<0.03	-	-	0
122	-	<0.03	-	0.05	-	0.04	0.04
123	-	0.09	-	0.11	-	-	0.02
124	n.n.	-	-	-	n.n.	-	0

n.n. = Nicht nachweisbar (Nachweisgrenze = 0.03 µg/l)

<0.03 = In Spuren unter der Nachweisgrenze von 0.03 µg/l nachweisbar

* = Zur Berechnung der Variationsbreite wurde für <0.03 und n.n. der Wert 0.015 µg/l eingesetzt.
Dies entspricht der Hälfte der Nachweisgrenze in Anwendung des Vorschlages in DVWK (1990).

Tab. 2.8: Atrazin-Äquivalente (µg/l), ermittelt nach der ELISA-Methode (RES-I-MUNE™) und Variationsbreiten der Messungen (µg/l).
(Probenahme am 11.09.1989; Labormessungen zwischen 25.10.1989 und 19.01.1990)

Zur Überprüfung der Richtigkeit der RES-I-MUNE™-Ergebnisse (Tab. 2.9 Spalte 6) sind die Ergebnisse der Triazin-Bestimmungen mittels GC-NPD (Tab. 2.9, Spalte 2-4) sowie die daraus errechneten Atrazinäquivalente (Tab. 2.9, Spalte 5) wiedergegeben (zur Berechnung verwandte Kreuzreaktivitäten siehe in Tab. 2.7).

Als weiterer Vergleich dienten die ELISA-Ergebnisse der TU München (Tab. 2.9, Spalte 7). Nach anfänglichen Meßschwierigkeiten mit negativen Resultaten sind hier die Ergebnisse einer Wiederholungsmessung vom April 1990 wiedergegeben.

Probe	GC-NPD-MESSERGEBNISSE				ELISA-MESSERGEBNISSE		ÜBEREINSTIMMUNG
	Atrazin (µg/l)	Simazin (µg/l)	Terbutyl. (µg/l)	Atr.-Äquiv. (µg/l)	RES-I-MUNE™ (µg/l)	TU München (µg/l)	
Spalte 1	2	3	4	5	6	7	8
5	0.035	0.010	<0.005	0.04	<0.03	0.04	RR MM
101	<0.005	<0.005	<0.005	0	<0.03 - 0.13	0.76	
102	<0.005	0.100	0.050	0.02	0.08 - 0.17	0.03	MM
103	0.030	0.190	<0.005	0.06	0.03 - 0.19	0.32	R
104	0.190	<0.005	<0.005	0.19	0.17 - 0.34	0.27	R M
105	<0.005	<0.005	<0.005	0	<0.03	0.01	RR MM
106	<0.005	<0.005	<0.005	0	<0.03 - 0.04	0.03	RR MM
108	0.030	0.005	0.005	0.03	<0.03	0.03	RR MM
109	<0.005	0.130	<0.005	0.02	<0.03 - 0.18	0.26	
110	<0.005	0.100	<0.005	0.02	0.04 - 0.07	0.07	R M
111	0.010	<0.005	<0.005	0.01	0.12 - 0.15	0.11	
112	<0.005	0.060	<0.005	0.01	<0.03 - 0.05	0.32	RR
116 A	<0.005	<0.005	<0.005	0	0.05 - 0.06	0.56	R
117 A	<0.005	0.700	<0.005	0.11	0.12 - 0.13	0.09	RR MM
117 B	<0.005	<0.005	<0.005	0	<0.03	0.14	RR
118 A	<0.005	<0.005	<0.005	0	<0.03	0.10	RR
121	<0.005	<0.005	<0.005	0	<0.03	0.02	RR MM
122	0.020	0.150	<0.005	0.04	<0.03 - 0.05	0.06	RR MM
123	0.060	0.200	<0.005	0.09	0.09 - 0.11	0.06	RR MM
124	<0.005	0.140	<0.005	0.02	<0.03	0.04	RR MM

Übereinstimmung zwischen GC-NPD- und ELISA-Ergebnissen (Spalte 8): gut (RR für RES-I-MUNE™ bzw. MM für TU München), mäßig (R bzw. M), schlecht (-)

Tab. 2.9: Vergleich von GC-NPD- und ELISA-Ergebnissen (RES-I-MUNE™-Test und TU München) aus Triazin-Rückstandsbestimmungen und Maß deren Übereinstimmung. (Probenahme am 11.09.1989)

Diskussion der Ergebnisse

Der Wertung der Ergebnisse müssen einige grundsätzliche Bemerkungen vorangestellt werden:

- Die in den GC-NPD-Untersuchungen ermittelten Triazinkonzentrationen können als weitgehend gesichert angesehen werden (vgl. Bemerkungen unter 2.4) und bilden deshalb die Referenzzahlen bei der Bewertung der ELISA-Ergebnisse.
- Ziel der Untersuchungen war es, abzuklären, ob derzeit im Handel befindliche Immunoassays für eine verstärkte Überwachung von Grundwasserbelastungen durch Triazinherbizide geeignet sein könnten. Gedacht war z.B. an Wasserversorgungsunternehmen, die neben regelmäßigen amtlichen Untersuchungen, bereits bekannte Triazinbelastungen auf einfache Weise selbst überwachen oder das Fehlen solcher Belastungen in kürzeren Intervallen absichern wollen.
- Aus dem Spektrum der in der Schweiz eingesetzten Triazinherbizide werden durch den verwandten ELISA-Test lediglich Atrazin (Kreuzempfindlichkeit 100%) und Prometryn (Kreuzempfindlichkeit 100%; kein Einsatz in der Landwirtschaft) voll erfaßt. Andere Triazine kommen durch erheblich niedrigere Kreuzempfindlichkeiten (Simazin 16%; Terbutylazin 10%; Terbutryn 3%) im Atrazinäquivalent nur vermindert zum Ausdruck. Die Atrazinmetaboliten 6-Hydroxy-, Desethyl- und Desethyldeisopropylatrazin besitzen nahezu keine Kreuzreaktivität (2%, 4% und <0.1%). Von dem jüngst im Untersuchungsgebiet nachgewiesenen Desisopropylatrazin (vgl. Kap. 2.4) sowie anderen möglichen Triazinmetaboliten liegen dagegen bislang keine Zahlen zu einer eventuellen Kreuzreaktivität vor.
- Die Qualität der ELISA-Messungen der TU München scheint in diesem Durchgang durch verschiedene Fehlerquellen negativ beeinflusst worden zu sein. Die guten Ergebnisse im zweiten Durchgang (vgl. Kap. 2.4) bestätigen dies. Zum einen bestanden zur Zeit

der Messungen Probleme bei der Antikörperherstellung (freundl. Mitt. T. Ruppert, TU München), was anfänglich sogar vollständig negative Meßergebnisse bedingte. Zum anderen entsprachen weder das Probenalter (Entnahme im September 1989, Messung im April 1990), noch die Art der Probenaufbewahrung und der Transportgefäße dem Standard des Institutes. Diese Unzulänglichkeiten waren durch die Tatsache bedingt, daß die Proben für München erst nachträglich aus den Rückstellproben der im Labor Claytex durchgeführten Bestimmungen zusammengestellt worden waren.

Die Ergebnisse der Proben aus den - räumlich nicht benachbarten - Meßstellen Nr. 101, 103, 109, 112, 116 A, 117 A und 118 A stellen sowohl im Vergleich zu den GC-NPD- als auch den RES-I-MUNETM-Resultaten kraß falsch-positive Resultate dar. Einzig mögliche Erklärung für die Richtigkeit der stark erhöhten Werte könnte die Erfassung einer bislang nicht erkannten Triazinsubstanz (z.B. Propazin) oder eines Metaboliten sein. Die Kreuzempfindlichkeit dieser Substanz müßte im Münchner ELISA-Test hoch und im RES-I-MUNETM-Test niedrig liegen.

Für 13 von 20 Proben waren die RES-I-MUNETM-ELISA-Ergebnisse sowohl was die Reproduzierbarkeit bei Mehrfachbestimmungen (Tab. 2.8) als auch was die Übereinstimmung zu den GC-NPD-Ergebnissen (Tab. 2.9) anbelangt in Ordnung. Es handelt sich dabei um

- Proben mit Triazin-Konzentrationen unter oder an der Nachweisgrenze von 0.03 µg/l:
Nr. 5, 105, 106, 108, 110, 112, 117 B, 118 A, 121, 122 und 124
- Proben mit deutlich erhöhten Triazinkonzentrationen:
Nr. 117 A und 123.

Sieben Proben, deren Ergebnisse entweder im Vergleich zu den GC-NPD-Ergebnissen oder wegen schlechter Reproduzierbarkeit nicht passen, sollen nachfolgend, auch im Licht früherer Triazinkonzentrationen an diesen Standorten, kurz diskutiert werden:

- Probe 101 Ein Meßwert liegt mit <0.03 µg/l richtig (Atr.-Äqu. = 0), zwei Werte sind deutlich falsch-positiv. Meßstelle Nr. 101 hat in früheren Probenahmen stark wechselnde Triazingehalte aufgewiesen, vermutlich zu korrelieren mit kurzzeitigen, belasteten Bachwasserinfiltrationen. Die Anwesenheit von Metaboliten ist daher nicht auszuschließen und könnte das Atrazinäquivalent erhöhen.
- Probe 102 An diesem Punkt innerhalb der Containerbaumschule haben früher wie auch jetzt (0.10 µg/l) regelmäßig hohe Simazinkonzentrationen vorgelegen. Die ELISA-Werte liegen jedoch in Anbetracht der niedrigen Kreuzempfindlichkeit von Simazin (16%) noch um etwa eine Zehnerpotenz höher (AÄ = 0.08 - 0.17 µg/l). Das Vorliegen von Simazinmetaboliten ist wahrscheinlich und könnte sich auf die Atrazinäquivalente auswirken. Dies sollte jedoch dann auch für den benachbarten Punkt 123 zutreffen, für den die Meßwerte stimmen.
- Probe 103 Auch an diesem Punkt liegen die gemessenen Atrazinäquivalente (0.12 - 0.19 µg/l) in drei Fällen im Bereich der Simazinkonzentration (0.19 µg/l) und damit um eine Zehnerpotenz zu hoch. Die Simazinkonzentration beträgt hier seit Jahren extrem stabil zwischen 0.17 und 0.38 µg/l. Simazinmetaboliten, die den Atrazinäquivalentwert erhöhen könnten, liegen daher sicher vor (vgl. auch Kap. 2.4).
- Probe 104 Seit Jahren werden an diesem Punkt erhöhte Atrazinkonzentrationen gemessen. Zwei der ELISA-Messungen (Atrazin-Kreuzempfindlichkeit: 100%) stimmen mit den GC-Ergebnissen überein (0.17 µg/l), drei liegen aus unerklärlichen Gründen doppelt so hoch (0.31 - 0.34 µg/l). Simazin ist an diesem Standort nur in Spuren nachgewiesen (Maximum 0.03 µg/l).

- Probe 109 Nur eine ELISA-Messung stimmt mit dem niedrigen errechneten Atrazinäquivalent von $0.02 \mu\text{g/l}$ überein. Vier Werte ($0.06 - 0.18 \mu\text{g/l}$) liegen wiederum im Bereich der Simazinkonzentration an diesem Standort ($0.13 \mu\text{g/l}$) und damit um ca. eine Zehnerpotenz zu hoch.
- Probe 111 Die zwei ELISA-Werte liegen deutlich zu hoch. An diesem Punkt wurden jedoch früher Atrazinkonzentrationen ($0.05 - 0.23 \mu\text{g/l}$) im Bereich der jetzigen Atrazinäquivalente ($0.12 - 0.15 \mu\text{g/l}$) gemessen. Die Anwesenheit von Atrazinmetaboliten könnte deshalb zu den hohen Atrazinäquivalenten führen. Auch ein Fehler bei der GC-NPD-Bestimmung ist an diesem Standort nicht völlig auszuschließen.
- Probe 116 A Die beiden ELISA-Werte ($0.05 - 0.06 \mu\text{g/l}$) sind zu hoch, wurden doch an diesem Standort niemals erhöhte Simazin- oder Atrazinkonzentrationen gemessen. Es waren also auch keine Metaboliten zu erwarten.

Insgesamt gesehen, sind die mit Hilfe des RES-I-MUNETTM-Tests erzielten Ergebnisse nicht immer zufriedenstellend. Die Abweichungen von den GC-NPD-Ergebnissen (meist falsch-positiv), deren Richtigkeit durch ältere Untersuchungen weitgehend gesichert ist, war häufig deutlich und bei mehrmaligen Messungen nicht reproduzierbar. In Anbetracht der stark streuenden Ergebnisse bei den 5- und 6-fach bestimmten Proben, muß sogar die Verlässlichkeit derjenigen Werte in Frage gestellt werden, die nach einer Doppelbestimmung gesichert schienen.

Die möglichen Fehlerquellen sind vielfältig und sollen im Folgenden kurz erläutert werden:

Zu Beginn der Untersuchungen erschien das Handling des Testablaufs als das größte Problem, da die Abstände zwischen den Pipettierschritten sehr kurz sind und der Zeitplan genau eingehalten werden muß. Es zeigte sich jedoch, daß durch Einübung der Handgriffe der Ablauf schnell zur Routine wird und so ein zügiges und genaues Arbeiten möglich wird. Die Messungen durch eine mit diesen Handgriffen vertraute Fachkraft in einem volleingerichteten Chemielabor durchführen zu können, war sicherlich ein großer Vorteil, der nicht jedem Anwender - etwa einem kleinen Wasserwerk - zur Verfügung steht.

In der Praxis erwiesen sich kleine Hilfsmittel, wie etwa der akkustische Zeitgeber, der vom Blick auf die Stoppuhr unabhängig macht, als besonders wertvoll. Trotz aller Routine lassen sich Pipettierfehler jedoch nicht ausschließen, was gewisse Abweichungen der Meßwerte nach sich ziehen kann. Der kritischste Schritt war regelmäßig das Pipettieren des Konjugats, da es sich hierbei um eine viskose Flüssigkeit handelt, die zur Bläschenbildung neigt. Es wurde hier besonders sorgfältig pipettiert und eher eine Verzögerung von ein bis zwei Sekunden in Kauf genommen als ein Volumenfehler. Ersteres hat keine meßbaren Fehler zur Folge. Insgesamt dürften aber die Pipettierfehler, wie auch Zeitabweichungen oder andere Handling-Probleme nur in geringem Maße zur Streuung der Meßwerte beigetragen haben. Eine systematische Verbesserung der Ergebnisse von Test zu Test hätte zudem die Folge sein müssen. Selbst in der letzten Meßserie differieren jedoch die Ergebnisse bei der Mehrfachbestimmung von Probe 102 um 100%.

Volumenfehler können außer durch fehlerhaftes Pipettieren auch durch die Waschvorgänge entstehen. Nach dem letzten Spülen werden die Röhrchen auf saugfähigem Papier kräftig ausgeklopft. Dabei bleibt jedoch immer eine Restmenge Wasser an der Röhrchenwand zurück. Das Wiegen von sieben verschiedenen Röhrchen ergab Restwassermengen zwischen 7.2 und $27.5 \mu\text{l}$. Dies entspricht bezogen auf das theoretische Gesamtvolumen im Röhrchen von $280 \mu\text{l}$ ($80 \mu\text{l}$ Chromogen, $160 \mu\text{l}$ Substrat, $40 \mu\text{l}$ Stop Solution) einer nicht unerheblichen Verdünnung von bis zu 10%. Noch größere Abweichungen sind nicht auszuschließen. Aus einer Verdünnung bzw. geringeren Farbindensität resultiert bei der Photometermessung ein überhöhter Triazingehalt.

Schwankungen der Umgebungstemperatur haben mit großer Wahrscheinlichkeit keinen Einfluß auf die Meßergebnisse gehabt. Durch die kurze Periodendauer dürfte eine Temperaturänderung der Proben und Reagenzien kaum in meßbarem Ausmaß stattgefunden haben. Die Röhrchen standen zudem während des Tests in einem Schaumstoffblock (zusätzlicher Temperaturpuffer), der als Reagenzglasständer diente.

Eine mögliche Kontamination von Reagenzien oder Geräten mit Triazinen wurde mehrfach überprüft und kann ebenfalls nahezu ausgeschlossen werden.

Fehler bei den Testkits, wie zum Beispiel Schwankungen von Qualität, Konzentration oder Verteilung der Antikörper können im Rahmen der Untersuchungen schlecht beurteilt werden. Tab. 2.8 zeigt, daß nicht ein bestimmter Testkit (= eine Serie) fehlerhaft war, sondern daß allenfalls die Qualität der Teströhrchen innerhalb der Kits nicht gleichmäßig war. Die abweichenden Ergebnisse bei mehrmaligem Messen der gleichen Probe innerhalb einer Serie (Probe Nr. 104 in Serie 5, Proben Nr. 102 und 109 in Serie 6) könnten auf solche Qualitätsschwankungen hinweisen. Ein Transport der Kits während der Sommermonate, könnte aufgrund der Temperaturempfindlichkeit von Antikörpern einen negativen Einfluß auf die Haltbarkeit besitzen. Verfallsdaten waren auf den ersten vier der verwendeten Kits zudem nicht angebracht. Die Qualität der angebotenen ELISA-Tests dürfte in der nächsten Zeit bei steigender Nachfrage weiter verbessert werden können. Die guten Ergebnisse von derzeit noch zu Forschungszwecken hergestellten Test-Kits (vgl. Kap. 2.4) und neue, vereinfachte Herstellungsmethoden lassen dies erwarten (HOCK 1990).

Das Probenalter von zwischen 6 Wochen (erste Meßserie) und 4 Monaten (letzte Meßserie) sollte keinen Einfluß auf die Ergebnisse gehabt haben. In Anbetracht der hohen Persistenz vor allem von Atrazin und Simazin in Wasserproben ist bei fachgerechter Probenaufbewahrung in diesem Zeitraum nicht mit wesentlichem Abbau zu rechnen. Ein solcher Einfluß müßte sich außerdem in einer Änderungstendenz der Ergebnisse mit der Zeit ausdrücken, die nicht zu erkennen ist. Vielmehr finden sich richtige, falsch-positive und falsch-negative Meßwerte sowohl zu Anfang, in der Mitte als auch zu Ende der Messungen. Die GC-NPD-Messungen wurden zudem erst im Januar 1990 durchgeführt.

Eine eindeutige Ursache für die zum Teil fehlende Genauigkeit und schlechte Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist also nicht erkennbar. Fehler während des Meßvorganges scheinen allenfalls bei hohem Probendurchsatz und entsprechend erfahrener Personal zu verringern zu sein. Neuerdings angebotene Plattentests mit 96 Meßkavitäten sind in diesem Falle vorzuziehen, da dort zumindest ein Teil der Arbeitsgänge automatisiert werden kann. Dies ist zwar zunächst mit apparativem Aufwand verbunden, die Materialkosten sind aber deutlich geringer als bei den Röhrchentests (ca. sFr. 9.- gegenüber sFr. 20.- pro Messung). Ein automatisiertes ELISA-Labor mit Washer kostet etwa sFr. 40.000.-

Bei Röhrchentests müssen bei halbquantitativem Arbeiten einschließlich Blindwert- und Eichmessungen Kosten von etwa sFr. 40.- pro doppelt bestimmter Wasserprobe veranschlagt werden (etwa sFr. 80.- bei quantitativem Arbeiten). Es ist dabei zu bedenken, daß ein Kit jeweils 20 Röhrchen enthält und wenn möglich in einem Meßdurchgang verbraucht werden sollte. Meßkits können ungeöffnet bis zu 6 Monate lang aufbewahrt werden.

Die Vorteile der dargestellten Methode liegen in erster Linie in dem geringen Zeitaufwand und der im Vergleich zur Gas- oder Flüssigkeits-Chromatographie leichten Durchführbarkeit. Halbquantitatives Arbeiten für das Probenscreening im Feld oder im Wasserwerk scheint trotz der festgestellten Mängel bzw. Meßschwierigkeiten unter gewissen Vorsichtsmaßnahmen (Mehrfachmessungen, Temperatur- und Mengenkonzanz) lohnend. Der Triazintest gibt einen ersten Anhaltspunkt über eine mögliche Triazinkontamination des Grundwassers bzw. ermöglicht es, eine bereits bekannte Kontamination in kurzen Abständen relativ kostengünstig zu überwachen. Ein Nachteil des Triazintests ist es einerseits, nicht selektiv die Bestimmung einer Substanz zu erlauben und andererseits als Summentest für die Gesamtriazinkonzentration die einzelnen Triazinsubstanzen sehr unterschied-

lich zu gewichten. Die Entwicklung von Tests, die selektiv Atrazin, Simazin oder Terbutylazin messen, wäre deshalb von großem Interesse. Das gleiche gilt für einen Triazinsummentest, der zumindest auf die wichtigsten Triazine und einige Metaboliten gleichermaßen ansprechen müßte.

KURZZUSAMMENFASSUNG KAP. 2.3

Enzymhemmtests und enzymimmunologische Verfahren erlangen beim Nachweis auf Rückstände von Umweltschadstoffen und deren Auswirkungen auf Biozöten zunehmende Bedeutung. Vor allem der geringe apparative Aufwand, die schnelle Durchführbarkeit, der hohe Probendurchsatz und die vergleichsweise geringen Kosten lassen diese Nachweisverfahren als Parallelmethoden zur klassischen Analytik und für Screening-Tests interessant erscheinen.

Enzym-Immunoassays der Firma ImmunoSystems, USA, wurden im Rahmen der GW-Probenahme September 1989 als alternative Methode zum Nachweis auf Triazin-Rückstände (RES-I-MUNETM-Triazin-Test) neben der klassischen Gaschromatographie (GC-NPD) eingesetzt. Ziel war es die Vor- und Nachteile von ELISA's in der Praxisanwendung zu erproben.

Die Ergebnisse waren trotz sorgfältiger Probenbearbeitung entsprechend der Firmenanalysevorschriften nur teilweise zufriedenstellend. Wechselnde Ergebnisreproduzierbarkeiten und zahlreiche gegenüber den GC-Messungen falschpositive Resultate wurden festgestellt. Die Gründe hierfür konnten nicht eindeutig ermittelt werden, doch dürften Handling-Probleme sowie Temperaturempfindlichkeit und Qualitätsschwankungen der Test-Kits zumindest mitverantwortlich sein. Der Analyseablauf gestaltete sich eindeutig schwieriger, als nach Herstellerangaben zu erwarten war.

Als halbquantitative Feldmethode zum Vorscreening auf einzelne PBM-Wirkstoffe bzw. einzelne Wirkstoffgruppen erscheint das Verfahren derzeit geeigneter als zur vereinfachten quantitativen Bestimmung im Labor. Jüngste Forschungsergebnisse lassen aber erwarten, daß sich die Nachweissicherheit in nächster Zukunft auch bei den im Handel befindlichen Produkten weiter verbessern läßt.

2.4 Triazin-Rückstände im Grundwasser

2.4.1 ALLGEMEINE BEMERKUNGEN ZU DEN WIRKSTOFFEN DER TRIAZINGRUPPE

Substituierte Diamino-s-chlorotriazine werden bereits seit mehr als einem Vierteljahrhundert zur Unkrautbekämpfung eingesetzt. Im Rahmen des Gesamtherbizideinsatzes nehmen Triazine in der Schweiz mit über 16% eine bedeutende Stellung ein (vgl. Tab. 2.11). Atrazin, Simazin und Terbutylazin sind dabei mit großem Abstand die meistverwandten Triazinherbizide.

Die physiko-chemischen Eigenschaften der Triazine - hohe Persistenz und zumindest mittlere Mobilität - sowie verbreitete Anwendung haben vielerorts zu Verunreinigungen des Grund- und Oberflächenwassers durch Spurenrückstände aus dieser Substanzgruppe geführt. Überschreitungen des Toleranz(CH)/Grenz(EG)-Wertes für Trinkwasser sind häufig. Dies wiederum hat zur Folge, daß Triazine die heute bei weitem meistbestimmte (vgl. Kap. 2.6) PBM-Gruppe darstellen. In den schweizerischen Kantonalen Laboratorien betrug der Anteil von Triazinanalysen (insgesamt 14 verschiedene Triazinwirkstoffe) an der gesamten PBM-Analytik in GW-Proben im Jahre 1988 50% und im Jahre 1989 60% (vgl. Tab. 2.16). In 31.3% (1988) bzw. 40.5% (1989) dieser Proben konnten Triazine nachgewiesen werden, was 97.3% (1988) bzw. 94% (1989) der positiven PBM-Befunde in GW-Proben der Schweiz entspricht. Diese Sonderstellung der Triazine hat zu deren augenblicklicher "Medienwirksamkeit" geführt (vgl. Abb. 0.1). In der Bundesrepublik Deutschland wurde die Anwendung atrazinhaltiger Produkte ab März 1991 sogar gänzlich verboten.

Im Vergleich zu anderen PBM werden Triazin-Herbizide allgemein als humantoxikologisch wenig bedenklich eingestuft. Für Atrazin ist allerdings neuerdings ein zumindest bedingter Karzinogenitätsverdacht aufgetaucht (vgl. Kap. 3.1); für Simazin liegen bislang keine ausreichenden Langzeituntersuchungen zur Säugertoxizität vor (DIETER 1989).

Aus der umfangreichen chemischen Gruppe der Triazine sind in der Schweiz neun Wirkstoffe für die folgenden landwirtschaftlichen Anwendungsgebiete zugelassen (EDMZ 1991):

- Anilazin	1,3,5-Triazin	Fungizid (Getreide)
- Atrazin	1,3,5-Triazin	Herbizid (Mais)
- Aziprotryn	1,3,5-Triazin	Herbizid (Gemüse)
- Cyromazin	1,3,5-Triazin	Insektizid (Champignons)
- Metamitron	1,2,4-Triazin	Herbizid (Rüben)
- Metribuzin	1,2,4-Triazin	Herbizid (Tomaten, Kartoffeln)
- Simazin	1,3,5-Triazin	Herbizid (Obst, Weinreben, Spargeln, Mais)
- Terbutryn	1,3,5-Triazin	Herbizid (Getreide, Mais, Kartoffeln)
- Terbutylazin	1,3,5-Triazin	Herbizid (Obst, Weinreben, Getreide, Mais)

Neben der landwirtschaftlichen Anwendung wurden Triazinherbizide massiv bei der Unkrautbekämpfung auf und an Bahngleisen sowie im Straßenunterhalt eingesetzt. Weniger bekannt ist, daß Triazinverbindungen auch in zahlreichen anderen Bereichen zum Einsatz kommen, so z.B. als Schauminhibitoren in Waschmitteln (BERTH & SCHWURER 1979) oder als Schwermetall-Komplexbildner (Trimerkapto-s-Triazin) in der Abwasserreinigung und versuchsweise bei der in-situ-Bodensanierung (KELLER 1990).

Der Einsatz atrazinhaltiger Herbizide auf Bahngleisen ist wegen zunehmender, auf diesen Einsatzbereich zurückzuführender, GW-Belastungen in der Schweiz zu Beginn 1990 eingestellt worden (BRENNEISEN 1989). (Näheres zur Anwendung von Herbiziden an Bahngleisen siehe in Kap. 3.3.)

Seit dem Inkrafttreten der Verordnung über umweltgefährdende Stoffe (StoV) am 1. September 1986 ist ferner die Anwendung von Herbiziden und Regulatoren für die Pflanzenentwicklung an weiteren Orten, wie unter 3.3 näher ausgeführt, reglementiert.

Der Atrazineinsatz in der Landwirtschaft ist seit 1988 wesentlich eingeschränkt worden (vgl. Kap. 3.3). Hierdurch konnte der Atrazin-Gesamtumsatz um etwa 40% gesenkt werden (GRÜTTER 1991).

2.4.2 CHEMISCHE STRUKTUR, ABBAUPRODUKTE UND ANALYTIK VON TRIAZINEN

Strukturell sind die drei wichtigsten 1,3,5-Triazine - Atrazin, Simazin und Terbutylazin - eng verwandt, wie an den Summenformeln abzulesen ist (weitere Wirkstoffdaten vgl. Kap. 1.7.2.3):

Atrazin	$C_8H_{14}ClN_5$	2-Chlor-4-ethylamino-6-isopropylamino-s-triazin
Simazin	$C_7H_{12}ClN_5$	2-Chlor-4,6-bis(ethylamino)-s-triazin
Terbutylazin	$C_9H_{16}ClN_5$	2-Chlor-4-ethylamino-6-tert.butylamino-s-triazin

Sie unterscheiden sich lediglich durch den Alkylsubstituenten der Aminogruppe in 6-Stellung des 1,3,5-Triazinrings. Ihre Hauptabbauwege sind deshalb ähnlich (vgl. Abb. 2.9).

In Standardböden werden für Atrazin, Simazin und Terbutylazin Halbwertszeiten (50%-iger Abbau) von bis zu 2 Monaten angegeben (COHEN & al. 1984). Für das Kompartiment Boden/Grundwasser sind aus Felduntersuchungen dagegen Abbauprodukte von mehreren Jahren bekannt (STAEHELIN 1983; MEINERT & HÄFNER 1987; HURLE & al. 1987). Dies gilt besonders für den bislang weniger untersuchten Grundwasserbereich, wo der hydrolytische Abbau überwiegt (vgl. Abb. 2.9 und Abb. 3.7).

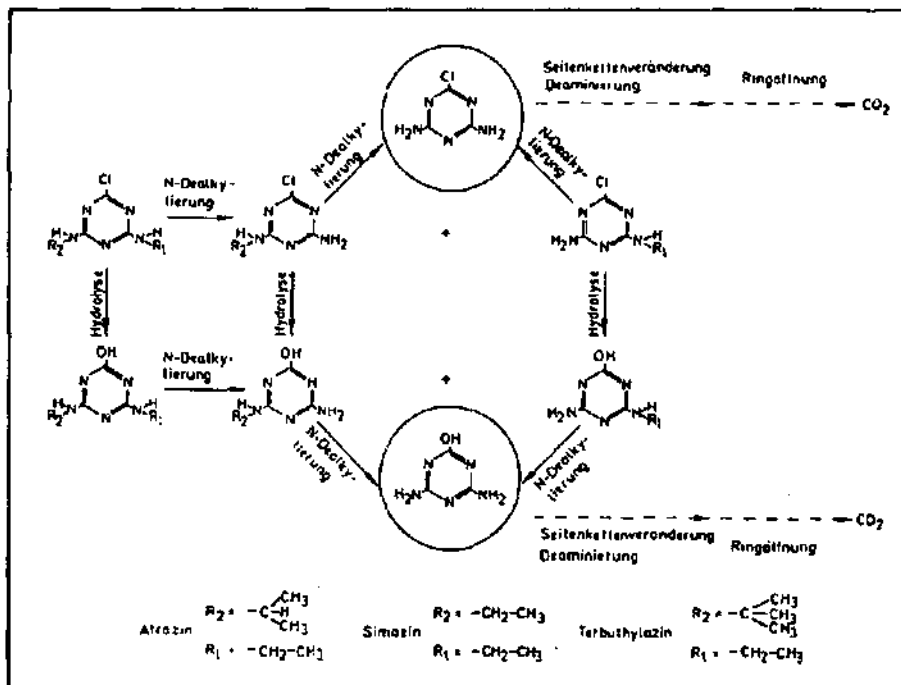


Abb. 2.9: Hauptabbauwege der Wirkstoffe Atrazin, Simazin und Terbutylazin im Boden (aus HÄFNER 1989).

Trotz der strukturellen Ähnlichkeit bestehen zwischen Atrazin, Simazin und Terbutylazin sowohl hinsichtlich der phytotoxischen Wirkung als auch bezüglich der Mobilität deutliche Unterschiede. So sind Atrazin und Simazin im Boden wesentlich mobiler als Terbutylazin. In sorptionsschwachen

Böden und Grundwassergerinnen wird Atrazin nur unwesentlich retardiert (NORDMEYER & PESTEMER 1989).

Durch Abspaltung einer oder beider Seitenketten entstehen aus den Triazinen Atrazin, Simazin und Terbutylazin deren chlorhaltige Abbauprodukte:

Desalkylierte Abbauprodukte (eine Seitenkette abgespalten):

Desethyl-Atrazin	2-Chlor-4-amino-6-isopropylamino-s-triazin
Desethyl-Terbutylazin	2-Chlor-4-amino-6-tert.butylamino-s-triazin
Desethyl-Simazin = Desisopropyl-Atrazin	2-Chlor-4-ethylamino-6-amino-s-triazin

Desethylatrazin und Desethylterbutylazin sollten nach strukturellen Überlegungen stabilere Abbauprodukte als Desethylsimazin sein, da eine Ethylgruppe mikrobiell wesentlich schneller abgebaut wird als eine Isopropylgruppe oder gar eine tertiäre Butylgruppe (HÄFNER 1989). Monodesalkylierte Triazinverbindungen besitzen eine gegenüber den Ausgangsverbindungen leicht erhöhte Warmblüttoxizität mit LD₅₀-Werten um 800 mg/kg (RAMSTEINER & al. 1972).

Didesalkyliertes Abbauprodukt (zwei Seitenketten abgespalten):

Desethyldeisopropyl-Atrazin	2-Chlor-4,6-bis(amino)-s-triazin
-----------------------------	----------------------------------

Mit dem zweiten Desalkylierungsschritt nimmt die Warmblüttoxizität der Triazinabbauprodukte stark ab (LD₅₀ > 5000 mg/kg) (RAMSTEINER & al. 1972).

Mit dem Ersatz des Chloratoms durch eine OH-Gruppe sowie Desalkylierung der Aminogruppen entstehen die polaren hydrolysierten Abbauprodukte (Hydroxytriazine):

- Hydroxy-Atrazin, Hydroxy-Simazin, Hydroxy-Terbutylazin
- Hydroxydesethyl-Atrazin, Hydroxydesethyl-Simazin, Hydroxydesethyl-Terbutylazin
- Hydroxydesisopropyl-Atrazin = Hydroxydesethyl-Simazin
- Hydroxydesethyldeisopropyl-Atrazin

Hydroxytriazine sind weder phyto- noch warmblüttoxisch (RAMSTEINER & al. 1972).

Aus den Desethyldeisopropyl-Metaboliten können durch Deaminierung und Ringöffnung weitere Metaboliten bis zum Endprodukt CO₂ entstehen. Ob noch andere Abbauprodukte gebildet werden, ist bislang wenig bekannt.

In der Regel treten Desethylatrazin und Desisopropylatrazin gleichzeitig mit erhöhten Atrazin-konzentrationen im Grundwasser auf. Desethyldeisopropylatrazin wurde dagegen bislang kaum nachgewiesen. Die Konzentrationen von Desethylatrazin liegen nicht selten wenig unter der des Atrazins, während die Desisopropyl-Konzentrationen geringer sind (WERNER 1987; LOCH & HOEKSTRA 1987). STAEHELIN (1983) und WALKER (1989) beschreiben in schweizerischen Grundwässern Desethylatrazinkonzentrationen zwischen 10 und 50% der Atrazinkonzentrationen.

Die relative Mobilität von Atrazin, Simazin und Terbutylazin sowie ihrer Desethylabbauprodukte (im Boden) wird wie folgt beschrieben (HÄFNER 1989):

Desethylatrazin ≈ Desethylsimazin > Atrazin ≈ Simazin ≈
Desethylterbutylazin > Terbutylazin

Für die Triazinwirkstoffe stehen die nachfolgenden, erprobten Bestimmungsmethoden zur Verfügung, wovon die GC-NPD-Methode die gebräuchlichste darstellt:

- Gaschromatographische Bestimmung (GC) mit
 - selektivem Stickstoff-Phosphor-Detektor (NPD)
 - Massenspektrometer (MS)
 - Mikrocoulometer mit Chlorzelle
 - flammenphotometrischem Detektor mit S-Filter
- Hochleistungsflüssigkeitschromatographische Bestimmung (HPLC) mit
 - UV/VIS- bzw. Dioden-Array-Detektor (DAD)
- Enzymimmunoassays (ELISA und EMIT)
- Dünnschichtchromatographie

Einen aktuellen Überblick über diese Bestimmungsmethoden und weiterführende Literaturhinweise geben u.a. GRANDET & al. (1988), GUTH (1991) sowie WEIL & HÖRMANN (1991).

2.4.3 TRIAZIN-VERGLEICHSUNTERSUCHUNGEN

Bereits seit Beginn des Jahres 1987 waren im Untersuchungsgebiet Triazinbelastungen des Grundwassers festgestellt worden (vgl. Kap. 1.7.2.3). In insgesamt sechs Untersuchungsgängen (Probenahmen A bis F: 04/87, 07/87, 08/87, 10/87, 03/88 und 09/89) auf P8M-Rückstände hatte sich seitdem umfangreiches Datenmaterial angesammelt. Als Hauptbelastungssubstanzen hatten sich Simazin aus dem landwirtschaftlichen Anwendungsbereich (Baumschule) und Atrazin aus Anwendungen an Straßenrändern und diffusen Einträgen (Mais) klar herausgebildet. Allerdings waren - wie häufig in der Spurenanalytik - auch Fragezeichen aufgetaucht. In einer enggefaßten Triazin-Untersuchung sollten deshalb zum Abschluß der Gelände- und Laborarbeiten verschiedene Nachweismethoden verglichen, frühere Ergebnisse abgesichert und noch bestehende Unklarheiten ausgeräumt werden.

In Form eines Kleinringversuches wurde im Juni 1990 der Triazingehalt in Grundwasserproben aus sechs bislang stets belasteten Meßstellen des Untersuchungsgebietes (Lage vgl. Abb. 2.10) parallel mit drei verschiedenen Bestimmungsmethoden - GC, HPLC und Immunoassay - ermittelt (Ergebnisse siehe Tab. 2.10). Ein Probenahmetermin im Spätsommer bis Herbst hätte wahrscheinlich höhere Triazinkonzentrationen ergeben (vgl. Ergebnisse in Kap. 1.7.2.3), war aber aus zeitlichen Gründen nicht realisierbar.

Folgende drei Laboratorien nahmen unter Einsatz der angegebenen Bestimmungsmethoden an den Untersuchungen teil:

CLAYTEX CONSULTING GmbH - Institut für Umweltanalytik - Waidmühlenweg 1, D-5176 INDEN

- GC-NPD Kontinuierliche Extraktion mittels Essigsäureethylester, Aufkonzentration im Stickstoffstrom; GC-Säule: SE 54 Kapillarsäule.
Nachweisgrenze: 10 ng/l
- HPLC-DAD Extraktion mittels C-18-Festphase und Elution mit Acetonitril, Aufkonzentration mit N₂; HPLC-Säule: Nucleosil 100-7 C-18 (250 x 4 mm).
Nachweisgrenze: 30 ng/l

INTERLABOR Belp AG, Birkenweg 6, CH-3123 Belp

- HPLC-DAD Extraktion mittels C-18-Festphase und Desorption mit org. Lösungsmittel.
Nachweisgrenze: 10 ng/l

INSTITUT FÜR WASSERCHEMIE UND CHEMISCHE BALNEOLOGIE DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT, Marchioninistr. 17, D-8000 MÜNCHEN 70

- ELISA Messung mit zu Forschungszwecken dort hergestellten Antikörpertests.

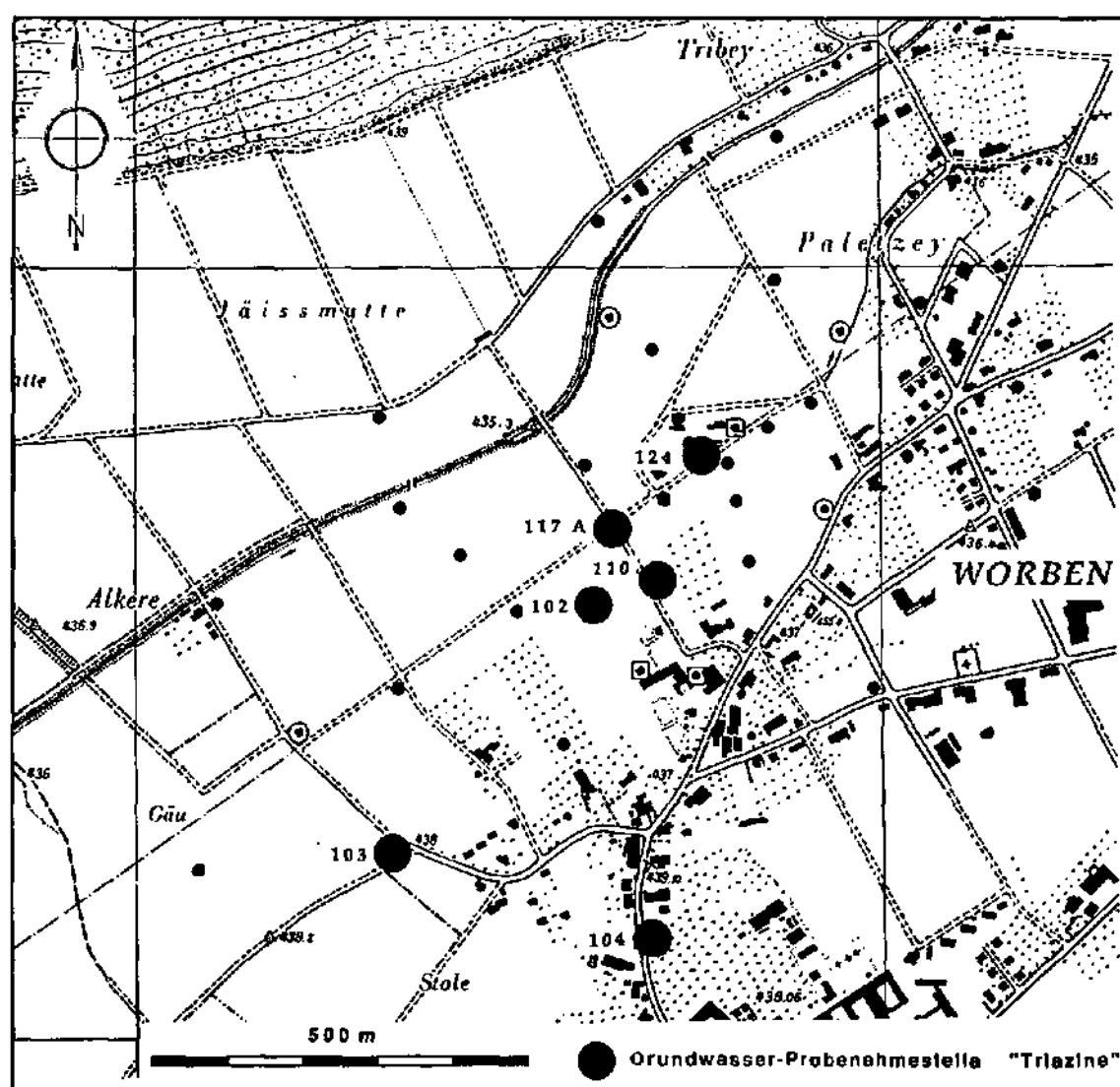


Abb. 2.10: Probenahmestellen der Triazinvergleichsuntersuchungen.
(Probenahme 20.06.1990)

Die Probenahme vollzog sich analog wie unter 1.2.2.5 beschrieben. Die gekühlten Wasserproben wurden noch am Tag der Probenahme (Interlabor: in 2-Liter-Flaschen) bzw. am darauffolgenden Tag (Claytex: in je zwei ausgeglühten 1-Liter-Glasschliff-Flaschen) bei den betreffenden Labors eingeliefert. Die Proben für die ELISA-Analytik gelangten auf dem Postweg in 10 ml-Glasfläschchen mit PTFE(Teflon)-beschichteten Deckeln nach München.

Konventionell-analytisch bestimmt wurden wie in den vorangegangenen Analysereihen die im Arbeitsgebiet eingesetzten und im Grundwasser des Arbeitsgebietes nachgewiesenen Wirkstoffe Atrazin, Simazin und Terbutylazin (landwirtschaftliche Einsatzmengen vgl. Tab. 2.3). Zusätzlich konnten auch die Hauptmetaboliten Desethylatrazin, Desethylterbutylazin, Desisopropylatrazin und 2-Methoxyatrazin einbezogen werden.

Die Untersuchungen schlossen bei geringem analytischem Mehraufwand weitere Triazinsubstanzen mit ein (vgl. Tab. 2.10):

- Die im Arbeitsgebiet vereinzelt angewandten (vgl. Tab. 2.3) Triazinwirkstoffe Metribuzin und Terbutryn,
- sowie die für den landwirtschaftlichen Einsatz in der Schweiz nicht zugelassenen Triazine Ametryn, Atraton, Cyanazin, Prometryn, Prometon und Propazin.
- Von Ametryn, Atraton, Cyanazin und Prometon ist in der Schweiz keine Anwendung bekannt.
- Prometryn ist zumindest bis 1988 als Kombinationspräparat zusammen mit Atrazin (Produktname: Primatol) zur Unkrautbekämpfung auf Bahndämmen der SBB eingesetzt worden (BUNDESAMT FÜR VERKEHR 1988). Es wurde vereinzelt im Grundwasser nachgewiesen (vgl. Tab. 2.16 und WALKER 1989).
- Propazin ist sowohl in der Schweiz wie in der Bundesrepublik Deutschland für die landwirtschaftliche Anwendung nicht zugelassen. Propazin kann jedoch in Spuren (1 - 3 Vol.-%) als produktionsbedingte Verunreinigung in Atrazinpräparaten enthalten sein (mündl. Mitteilung Dr. W.D. Hörmann, Ciba-Geigy AG, Basel). Das gleiche gilt für Simazinpräparate (WALKER 1989). In Grundwässern ist Propazin vereinzelt nachgewiesen worden (vgl. Tab. 2.16; Anhangtab. 7; STAEHELIN 1983; WALKER 1989). Die Herkunft dieser Rückstände ist bislang nicht eindeutig geklärt, da das Auftreten von Propazin nicht immer an erhöhte Atrazin- bzw. Simazinkonzentrationen gebunden zu sein scheint. Für die HPLC-DAD-Analytik wurden Überlagerungen von Propazin und Desisopropylatrazin (WERNER 1987) bzw. von Propazin und Ametryn (STAHL & al. 1989) aufgrund ähnlicher Elutionszeiten beschrieben. Die GC-Chromatogramme von Proben aus dem Untersuchungsgebiet ließen verschiedentlich den Verdacht auf Propazinrückstände aufkommen (vgl. Kap. 2.2.2.5). Eine eindeutige Identifikation gelang jedoch nicht.

Probenahmestelle
Bestimmungsmethode
Ausführendes Labor

WIRKSTOFF

AMMETRYN

ATRAZIN

CYANAZIN

METRIBUZIN

PROMETRYN (Clay + PROMETON)

PROPAZIN

PRIMAZIN

TERBUTHYN

TERBUTHYLZIN

DESETHYLATRAZIN

DESISOPROPYLATRAZIN

DESETHYLTERBUTHYLZIN

P-METHOXYATRAZIN + ATRATON

ATRAZINAQUIVALENT ERRECHNET

ATRAZINAQUIVALENT GEMESSEN

DIURON

LINURON

METAZACHLOR

METOLACHLOR

METOLURON

AMMETRYN

ATRAZIN

CYANAZIN

METRIBUZIN

PROMETRYN (Clay + PROMETON)

PROPAZIN

PRIMAZIN

TERBUTHYN

TERBUTHYLZIN

DESETHYLATRAZIN

DESISOPROPYLATRAZIN

DESETHYLTERBUTHYLZIN

P-METHOXYATRAZIN + ATRATON

ATRAZINAQUIVALENT ERRECHNET

ATRAZINAQUIVALENT GEMESSEN

DIURON

LINURON

METAZACHLOR

METOLACHLOR

METOLURON

AMMETRYN

ATRAZIN

CYANAZIN

METRIBUZIN

PROMETRYN (Clay + PROMETON)

PROPAZIN

PRIMAZIN

TERBUTHYN

TERBUTHYLZIN

DESETHYLATRAZIN

DESISOPROPYLATRAZIN

DESETHYLTERBUTHYLZIN

P-METHOXYATRAZIN + ATRATON

ATRAZINAQUIVALENT ERRECHNET

ATRAZINAQUIVALENT GEMESSEN

DIURON

LINURON

METAZACHLOR

METOLACHLOR

METOLURON

AMMETRYN

ATRAZIN

CYANAZIN

METRIBUZIN

PROMETRYN (Clay + PROMETON)

PROPAZIN

PRIMAZIN

TERBUTHYN

TERBUTHYLZIN

DESETHYLATRAZIN

DESISOPROPYLATRAZIN

DESETHYLTERBUTHYLZIN

P-METHOXYATRAZIN + ATRATON

ATRAZINAQUIVALENT ERRECHNET

ATRAZINAQUIVALENT GEMESSEN

DIURON

LINURON

METAZACHLOR

METOLACHLOR

METOLURON

AMMETRYN

ATRAZIN

CYANAZIN

METRIBUZIN

PROMETRYN (Clay + PROMETON)

PROPAZIN

PRIMAZIN

TERBUTHYN

TERBUTHYLZIN

DESETHYLATRAZIN

DESISOPROPYLATRAZIN

DESETHYLTERBUTHYLZIN

P-METHOXYATRAZIN + ATRATON

ATRAZINAQUIVALENT ERRECHNET

ATRAZINAQUIVALENT GEMESSEN

DIURON

LINURON

METAZACHLOR

METOLACHLOR

METOLURON

AMMETRYN

ATRAZIN

CYANAZIN

METRIBUZIN

PROMETRYN (Clay + PROMETON)

PROPAZIN

PRIMAZIN

TERBUTHYN

TERBUTHYLZIN

DESETHYLATRAZIN

DESISOPROPYLATRAZIN

DESETHYLTERBUTHYLZIN

P-METHOXYATRAZIN + ATRATON

ATRAZINAQUIVALENT ERRECHNET

ATRAZINAQUIVALENT GEMESSEN

DIURON

LINURON

METAZACHLOR

METOLACHLOR

METOLURON

AMMETRYN

ATRAZIN

CYANAZIN

METRIBUZIN

PROMETRYN (Clay + PROMETON)

PROPAZIN

PRIMAZIN

TERBUTHYN

TERBUTHYLZIN

DESETHYLATRAZIN

DESISOPROPYLATRAZIN

DESETHYLTERBUTHYLZIN

P-METHOXYATRAZIN + ATRATON

ATRAZINAQUIVALENT ERRECHNET

ATRAZINAQUIVALENT GEMESSEN

DIURON

LINURON

METAZACHLOR

METOLACHLOR

METOLURON

AMMETRYN

ATRAZIN

CYANAZIN

METRIBUZIN

PROMETRYN (Clay + PROMETON)

PROPAZIN

PRIMAZIN

TERBUTHYN

TERBUTHYLZIN

DESETHYLATRAZIN

DESISOPROPYLATRAZIN

DESETHYLTERBUTHYLZIN

P-METHOXYATRAZIN + ATRATON

ATRAZINAQUIVALENT ERRECHNET

ATRAZINAQUIVALENT GEMESSEN

DIURON

LINURON

METAZACHLOR

METOLACHLOR

METOLURON

AMMETRYN

ATRAZIN

CYANAZIN

METRIBUZIN

PROMETRYN (Clay + PROMETON)

PROPAZIN

PRIMAZIN

TERBUTHYN

TERBUTHYLZIN

DESETHYLATRAZIN

DESISOPROPYLATRAZIN

DESETHYLTERBUTHYLZIN

P-METHOXYATRAZIN + ATRATON

ATRAZINAQUIVALENT ERRECHNET

ATRAZINAQUIVALENT GEMESSEN

DIURON

LINURON

METAZACHLOR

METOLACHLOR

METOLURON

AMMETRYN

ATRAZIN

CYANAZIN

METRIBUZIN

PROMETRYN (Clay + PROMETON)

PROPAZIN

PRIMAZIN

TERBUTHYN

TERBUTHYLZIN

DESETHYLATRAZIN

DESISOPROPYLATRAZIN

DESETHYLTERBUTHYLZIN

P-METHOXYATRAZIN + ATRATON

ATRAZINAQUIVALENT ERRECHNET

ATRAZINAQUIVALENT GEMESSEN

DIURON

LINURON

METAZACHLOR

METOLACHLOR

METOLURON

AMMETRYN

ATRAZIN

CYANAZIN

METRIBUZIN

PROMETRYN (Clay + PROMETON)

PROPAZIN

PRIMAZIN

TERBUTHYN

TERBUTHYLZIN

DESETHYLATRAZIN

DESISOPROPYLATRAZIN

DESETHYLTERBUTHYLZIN

P-METHOXYATRAZIN + ATRATON

ATRAZINAQUIVALENT ERRECHNET

ATRAZINAQUIVALENT GEMESSEN

DIURON

LINURON

METAZACHLOR

METOLACHLOR

METOLURON

AMMETRYN

ATRAZIN

CYANAZIN

METRIBUZIN

PROMETRYN (Clay + PROMETON)

PROPAZIN

PRIMAZIN

TERBUTHYN

TERBUTHYLZIN

DESETHYLATRAZIN

DESISOPROPYLATRAZIN

DESETHYLTERBUTHYLZIN

P-METHOXYATRAZIN + ATRATON

ATRAZINAQUIVALENT ERRECHNET

ATRAZINAQUIVALENT GEMESSEN

DIURON

LINURON

METAZACHLOR

METOLACHLOR

METOLURON

AMMETRYN

ATRAZIN

CYANAZIN

METRIBUZIN

PROMETRYN (Clay + PROMETON)

PROPAZIN

PRIMAZIN

TERBUTHYN

TERBUTHYLZIN

DESETHYLATRAZIN

DESISOPROPYLATRAZIN

DESETHYLTERBUTHYLZIN

P-METHOXYATRAZIN + ATRATON

ATRAZINAQUIVALENT ERRECHNET

ATRAZINAQUIVALENT GEMESSEN

DIURON

LINURON

METAZACHLOR

METOLACHLOR

METOLURON

AMMETRYN

ATRAZIN

CYANAZIN

METRIBUZIN

PROMETRYN (Clay + PROMETON)

PROPAZIN

PRIMAZIN

TERBUTHYN

TERBUTHYLZIN

DESETHYLATRAZIN

DESISOPROPYLATRAZIN

DESETHYLTERBUTHYLZIN

P-METHOXYATRAZIN + ATRATON

ATRAZINAQUIVALENT ERRECHNET

ATRAZINAQUIVALENT GEMESSEN

DIURON

LINURON

METAZACHLOR

METOLACHLOR

METOLURON

AMMETRYN

ATRAZIN

CYANAZIN

METRIBUZIN

PROMETRYN (Clay + PROMETON)

PROPAZIN

PRIMAZIN

TERBUTHYN

TERBUTHYLZIN

DESETHYLATRAZIN

DESISOPROPYLATRAZIN

DESETHYLTERBUTHYLZIN

P-METHOXYATRAZIN + ATRATON

ATRAZINAQUIVALENT ERRECHNET

ATRAZINAQUIVALENT GEMESSEN

DIURON

LINURON

METAZACHLOR

METOLACHLOR

METOLURON

AMMETRYN

ATRAZIN

CYANAZIN

METRIBUZIN

PROMETRYN (Clay + PROMETON)

PROPAZIN

PRIMAZIN

TERBUTHYN

TERBUTHYLZIN

DESETHYLATRAZIN

DESISOPROPYLATRAZIN

DESETHYLTERBUTHYLZIN

P-METHOXYATRAZIN + ATRATON

ATRAZINAQUIVALENT ERRECHNET

ATRAZINAQUIVALENT GEMESSEN

DIURON

LINURON

METAZACHLOR

METOLACHLOR

METOLURON

AMMETRYN

ATRAZIN

CYANAZIN

METRIBUZIN

PROMETRYN (Clay + PROMETON)

PROPAZIN

PRIMAZIN

TERBUTHYN

Tab. 2.10: Ergebnisse der Triazin-Vergleichsuntersuchungen mittels GC-NPD, HPLC-DAD, HPLC-UV und ELISA. (Probenahme am 20.06.1990)

DISKUSSION DER ERGEBNISSE DER TRIAZIN-VERGLEICHSUNTERSUCHUNGEN

Mit den Wirkstoffen Atrazin und Simazin wurden die Hauptbelastungssubstanzen der seit April 1987 laufenden Untersuchungen bestätigt. Von den anderen Triazinsubstanzen des Untersuchungsprogrammes - einschließlich Terbutylazin und Propazin - überschritt keine die Nachweisgrenzen.

Desethylatrazin, das desalkylierte Abbauprodukt von Atrazin, trat in zwei Proben zusammen mit Atrazin auf. Die Desethylatrazin-Konzentration lag bei etwa 50% der Atrazinkonzentration, wie auch vielfach in der Literatur beschrieben (vgl. Kap. 2.4.2).

Das Auftreten von Desisopropylatrazin war vornehmlich an die Anwesenheit von Simazin gebunden. Es dürfte sich deshalb um das desalkylierte Abbauprodukt von Simazin handeln. Dabei bewegten sich die Konzentrationen von Desisopropylatrazin zwischen 25 und 75% der gleichzeitig gemessenen Simazin-Konzentrationen. Möglicherweise ist die Relation zwischen Ausgangssubstanz und Metabolit abhängig vom Alter der Belastungen und vom Abstand zwischen Belastungsquelle und Meßstelle.

Rückstände der Triazin-Abbauprodukte 2-Methoxyatrazin und Desethylterbutylazin wurden in den Grundwasserproben ebenfalls festgestellt.

Vergleich der eingesetzten Bestimmungsmethoden

Die Resultatübersicht des Kleinringversuches (Tab. 2.10) zeigt gute Übereinstimmungen der Befunde aus den vier vollständig unabhängigen Triazin-Bestimmungsgängen dreier Untersuchungslaboratorien. Dies ist in Anbetracht der häufig beobachteten erheblichen Abweichungen in Ringversuchen (u.a. GUTH 1991) bemerkenswert und spricht für die spurenanalytische Erfahrung und die gute technische Ausstattung der beteiligten Laboratorien.

In jüngsten Veröffentlichungen (WEIL & HÖRMANN 1991; GUTH 1991) wird für Wasseranalysen bereits im sub-mg/kg-Bereich die Annahme von Zufallsstreuungen (rel. Standardabweichung) von ca. 50% als gerechtfertigt bezeichnet.

HPLC - HPLC

Die drei Triazinwirkstoffe Atrazin, Simazin und Propazin wurden in zwei Analytiklabors parallel durch HPLC-DAD (UV-Detektor) bestimmt. Die Ergebnisse stimmen bis hinab in den Bereich der Nachweisgrenzen von 10 - 30 ng/l deckungsgleich überein. Geringfügige Abweichungen bestehen lediglich bei den Proben Nr. 124 (Atrazinkonzentration 0.046 bzw. <0.03 µg/l) und Nr. 117 A (Simazinkonzentration 0.035 bzw. 0.044 µg/l).

HPLC - GC-NPD

Mittels GC-NPD und HPLC-UV konnten insgesamt acht Triazin-Wirkstoffe bzw. -Abbauprodukte parallel analysiert werden. Auch hier zeigte sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung - diesmal zwischen zwei verschiedenen Nachweismethoden. Lediglich scheinen die GC-NPD-Ergebnisse für Atrazin systematisch etwas tiefer und für Simazin sowie Desisopropylatrazin etwas höher zu liegen als die HPLC-Resultate. Die Abweichungen betragen maximal 100% (Ausnahme), was im 10-er Nanogrammbereich sicherlich vertretbar ist. Da Triazinrückstände in allen früheren Untersuchungsgängen mittels GC-NPD bestimmt worden sind, ist dieser Tatsache beim langjährigen Vergleich jedoch Rechnung zu tragen.

HPLC/GC - ELISA

Aus den chemisch-analytischen Ergebnissen errechnete und mittels ELISA-Verfahren gemessene Atrazinäquivalente stimmten ohne Ausnahme überein. Leichte Überbestimmungen um 0.01 bis 0.03 µg/l bei den ELISA-Messungen sind wahrscheinlich auf Verluste bei der Anreicherung zur instrumentellen Analytik zurückzuführen, da ELISA-Messungen direkt - ohne Anreicherung - durchgeführt werden. Die Berechnung der Atrazinäquivalente erfolgte, wegen der sehr guten Reproduzierbarkeit der HPLC-Ergebnisse, aus den Mittelwerten von jeweils zwei HPLC-Resultaten. Einfluß auf die Atrazinäquivalente hatten lediglich Atrazin (100% Querempfindlichkeit) und Simazin (16% Querempfindlichkeit). Die gute Ergebnisübereinstimmung und die niedrige Nachweisgrenze der an der TU München zu Forschungszwecken hergestellten ELISA-Tests läßt erwarten, daß in absehbarer Zeit auch die im Handel erhältlichen ELISA-Tests weitere Verbesserungen erfahren werden.

Kurzinterpretation der Einzelergebnisse

Die Ergebnisse des Triazinringversuches (GC-NPD-Resultate) werden für die sechs ausgewählten GW-Standorte in Relation zu den früheren Untersuchungsergebnissen nachfolgend kurz kommentiert (vgl. hierzu auch Abb. 1.62 bis 1.64).

(Hinweis zu den Abbildungen 2.11 bis 2.16: Der Maßstab der Ordinate wechselt aus Darstellungsgründen bei 0.2 µg/l. Auf der Abszisse fehlt zwischen dem Monat 06/88 und dem Monat 07/89 ein Jahr, da in diesem Zeitraum keine PBM-Untersuchungen erfolgten.)

Meßstelle Nr. 102 - Innerhalb der Container-Baumschulanlage Hinderfeld (Abb. 2.11)

Simazin (0.2 µg/l): Die Konzentration an diesem Standort war unverändert erhöht, auch wenn die wahrscheinliche punktuelle Belastungsquelle im Bereich der Containeranlage seit Herbst 1988 beseitigt zu sein schien (vgl. Kap. 1.7.2.3). Simazin wurde angeblich im Baumschulbereich nicht mehr eingesetzt; simazinhaltige Spritzmittel wurden jedoch nach wie vor auf dem Gelände der Container-Baumschule gelagert, und vermutlich wurden Simazinbrühen zur Anwendung in Freiland-Rosenkulturen dort auch zubereitet. Seit April 1987 waren in sechs Untersuchungen Konzentrationen zwischen 0.1 und 0.3 µg/l und zweimal deutlich höhere Werte (September 1987 und März 1988) ermittelt worden.

Desisopropylatrazin (0.14 µg/l): Rückstände in Höhe von etwa 70% der aktuellen Simazinkonzentration.

Atrazin (<0.01 µg/l): Konzentrationen an oder unter der Nachweisgrenze (mit einer Ausnahme in 09/87) wurden wiederum bestätigt.

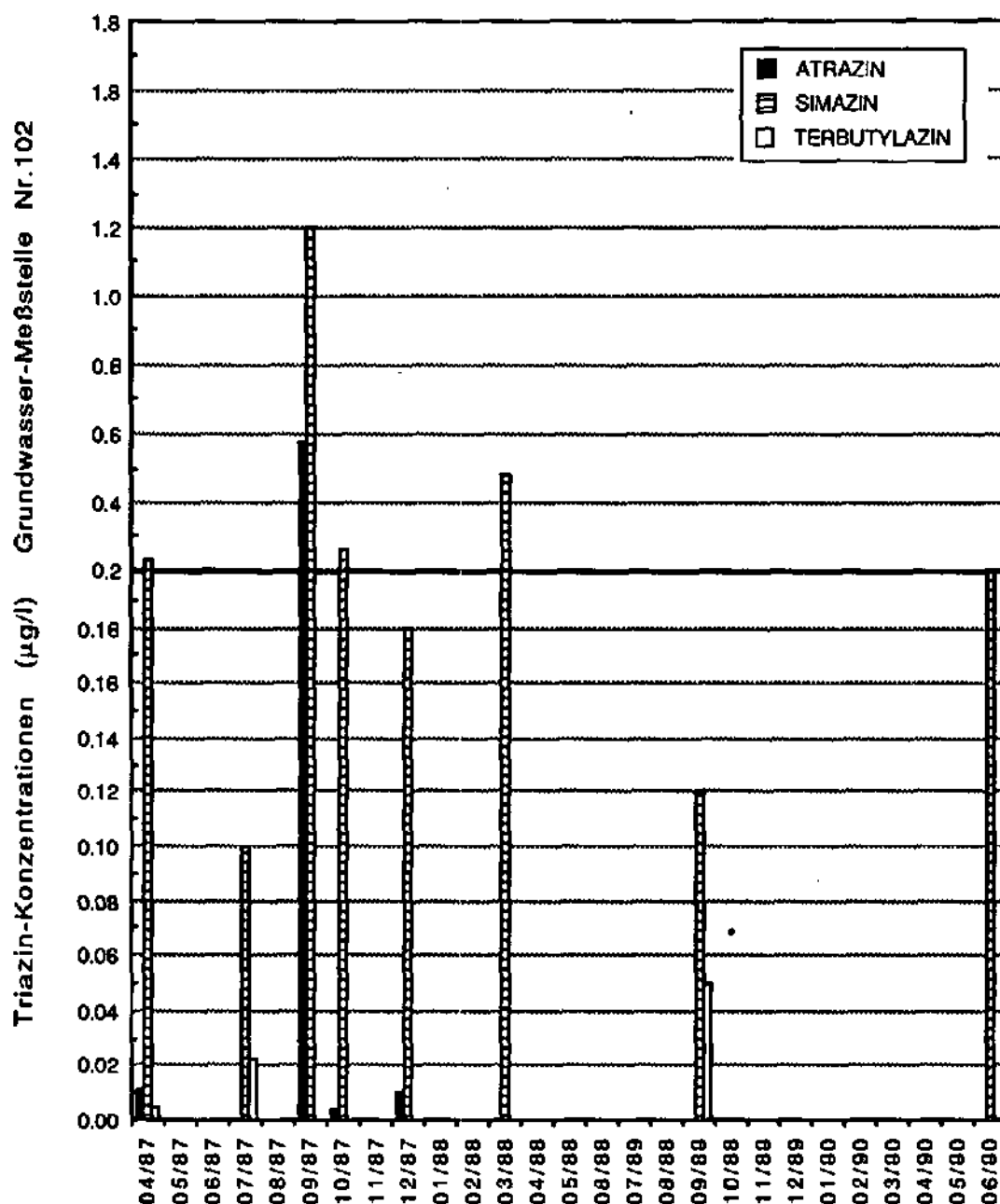


Abb. 2.11: Entwicklung der Triazinkonzentrationen (Atrazin, Simazin, Terbutylazin) an GW-Meßstelle Nr. 102 zwischen April 1987 und Juni 1990.

Meßstelle Nr. 103 - Alkerenweg, Nähe Koniferenkultur (Abb. 2.12)

Simazin (0.18 µg/l): Der Standort war nach wie vor belastet. Die Konzentrationen lagen mit größter Konstanz bei 0.17 bis 0.19 µg/l (GC-Werte); Ausnahmen bildeten erneut September 1987 (0.37 µg/l) und März 1988 (0.38 µg/l). Die Verunreinigungsquelle blieb unklar (vgl. Kap. 1.7.2.3). Sie ist wahrscheinlich in einer sehr alten Belastung (angeblich seit 1984 keine Anwendung mehr) im Bereich der benachbarten Koniferenkultur zu suchen.

Desisopropylatrazin ($0.07 \mu\text{g/l}$): Die Konzentration war mit 30 - 40% der des Simazins vergleichsweise niedrig.

Desethylterbutylazin ($0.12 \mu\text{g/l}$): Einziger Befund im Untersuchungsgebiet. Terbutylazin war an Standort 103 bislang kaum in Erscheinung getreten.

Atrazin ($0.02 \mu\text{g/l}$): Konzentrationen im Bereich der Nachweisgrenze weisen auf einen Rückgang der in früheren Untersuchungen an diesem Standort erhöhten Werte (bis $1.2 \mu\text{g/l}$) hin. Eine ähnliche Entwicklung war bereits an den benachbarten Standorten 101, 116 und 122 zu beobachten gewesen. Ein sparsamerer Atrazineinsatz seit 1988 in den Maiskulturen oberhalb des Alkerenweges dürfte hierfür verantwortlich gewesen sein.

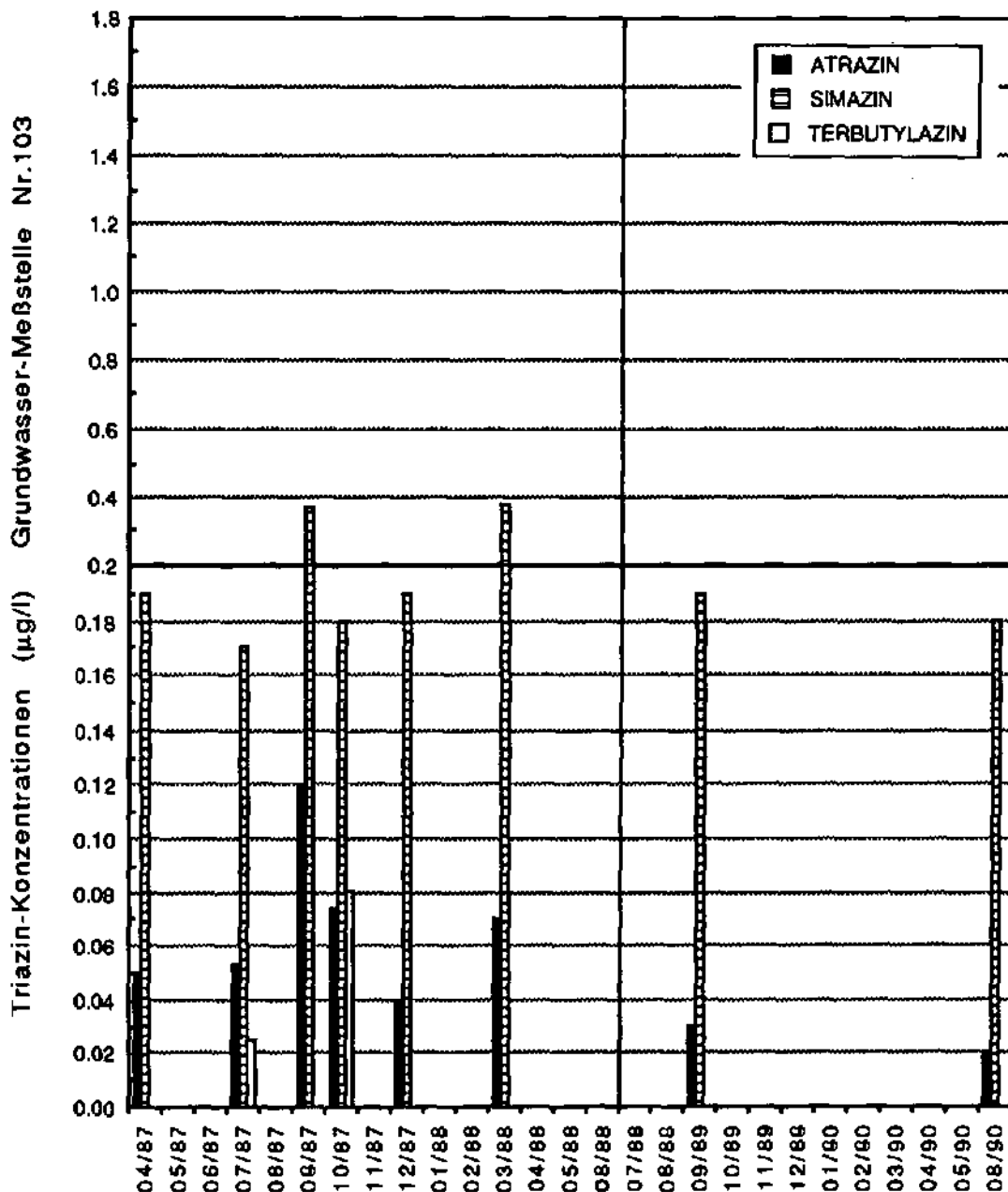


Abb. 2.12: Entwicklung der Triazinkonzentrationen (Atrazin, Simazin, Terbutylazin) an GW-Meßstelle Nr. 103 zwischen April 1987 und Juni 1990.

Meßstelle Nr. 104 - Oberworben, Kantonalstraße Worben-Lyss (Abb. 2.13)

Simazin (<0.01 µg/l): Konzentrationen unter den Nachweisgrenzen bestätigten die geringen Belastungen aus den früheren Untersuchungen (Maximum: 0.028 µg/l im April 87).

Atrazin (0.10 µg/l): Der Konzentrationsrückgang seit September 1987 (2.8 µg/l) setzte sich fort. Eine Straßenrandbehandlung mit Atrazin scheint seit diesem Zeitpunkt nicht mehr stattgefunden zu haben.

Desethylatrazin (0.06 µg/l): Rückstände in Höhe von etwa 50% der aktuellen Atrazinkonzentration.

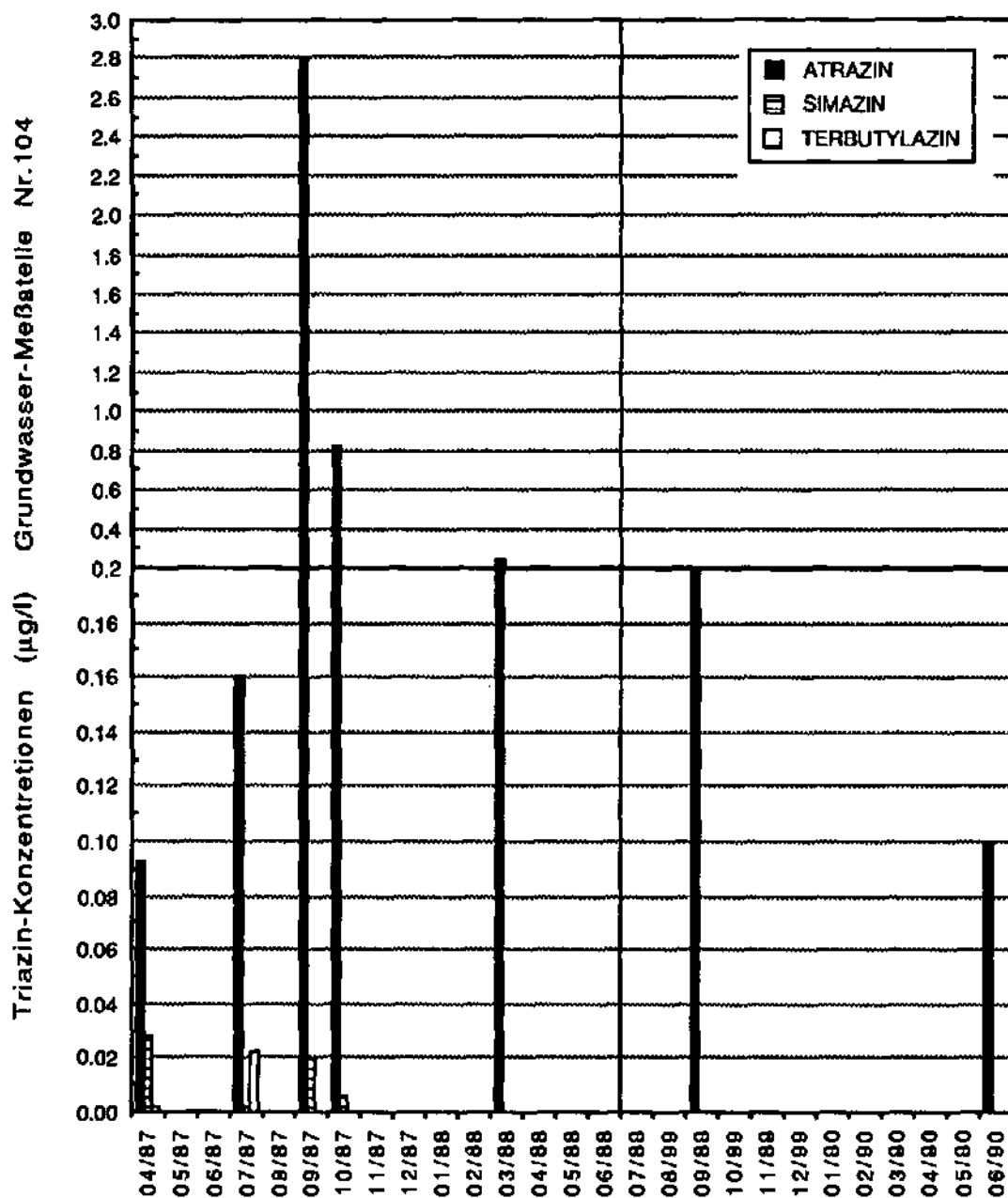


Abb. 2.13: Entwicklung der Triazinkonzentrationen (Atrazin, Simazin, Terbutylazin) an GW-Meßstelle Nr. 104 zwischen April 1987 und Juni 1990.

Desisopropylatrazin ($0.01 \mu\text{g/l}$): Rückstände in Höhe von 10% der aktuellen Atrazinkonzentration.

Prometryn + Prometon und 2-Methoxyatrazin + Atraton (je $0.01 \mu\text{g/l}$): Spuren im Konzentrationsbereich der Bestimmungsgrenze könnten auf Rückstände der Anwendung eines Kombinationspräparates Atrazin/Prometryn (z.B. Primatol 848) bzw. auf die Anwesenheit des Atrazinmetaboliten 2-Methoxyatrazin hinweisen.

Meßstelle Nr. 110 - Stromab der Container-Baumschulanlage Hinderfeld (Abb. 2.14)

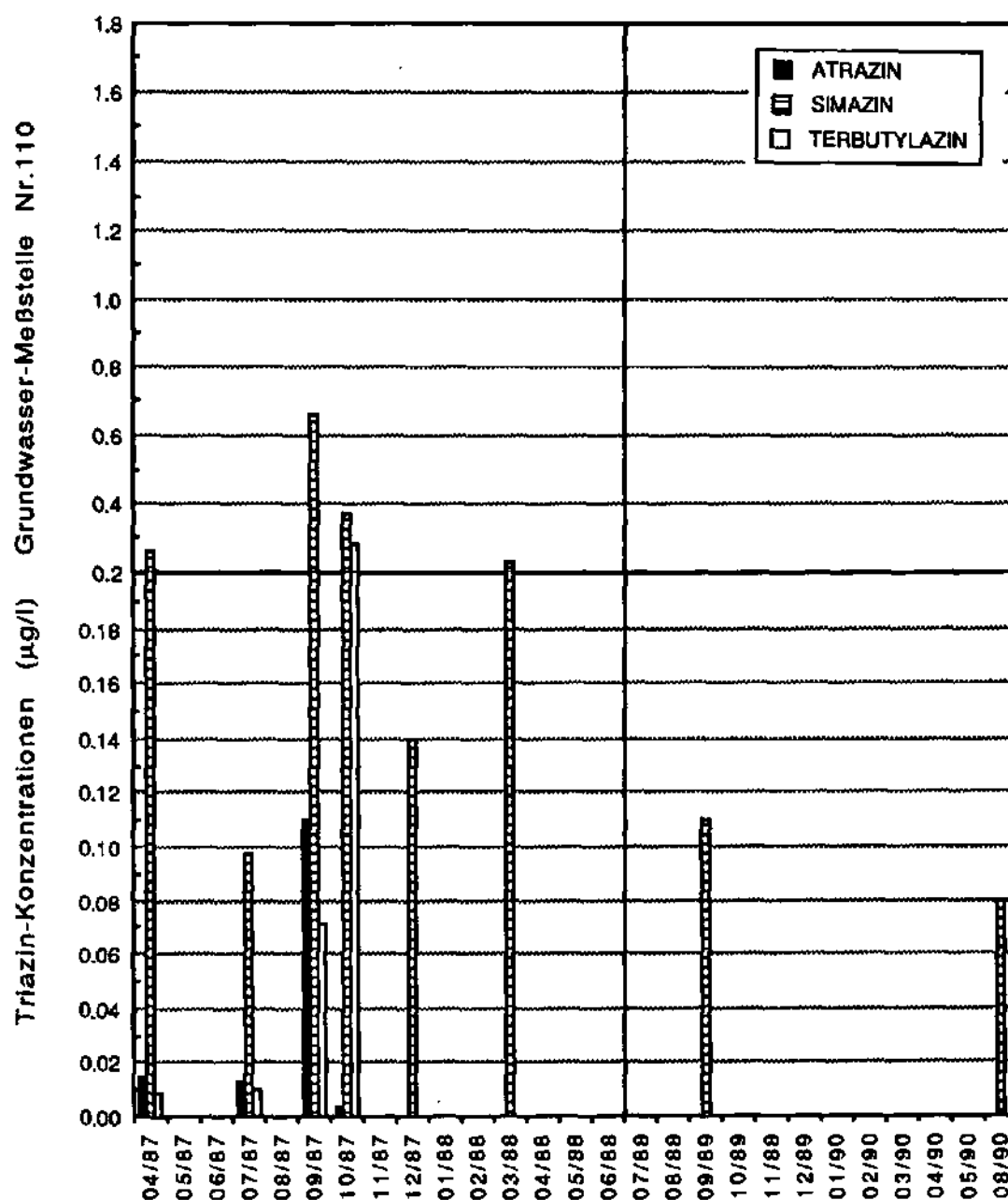


Abb. 2.14: Entwicklung der Triazinkonzentrationen (Atrazin, Simazin, Terbutylazin) an GW-Meßstelle Nr. 110 zwischen April 1987 und Juni 1990.

Simazin (0.08 µg/l): Ein langsamer Konzentrationsrückgang seit August 1987 (0.66 µg/l) schien sich fortzusetzen. Es bestand nach wie vor eine recht gute Übereinstimmung mit den Werten an der benachbarten stromaufwärtigen Meßstelle Nr. 102; beide GW-Meßstellen sind dem selben Belastungsbereich zuzuordnen (s.o.).

Desisopropylatrazin (0.06 µg/l): Rückstände von 50 - 75% (je nach Bestimmungsmethode) der aktuellen Simazinkonzentration.

Atrazin (<0.01 µg/l): Seit Oktober 1987 wurden keine Befunde mehr ermittelt.

Meßstelle Nr. 117 A - Stromab der Container-Baumschulanlage Hinderfeld, NW-Ecke (Abb. 2.15)

Simazin (0.32 µg/l): Weiterhin Belastungen über den Konzentrationen im mittleren Teil der Baumschulanlage (Meßstellen Nr. 102 und 110). Dies und die Tatsache, daß die Meßstelle Nr. 117 nicht im Bereich der Simazinfahne unterhalb der vermuteten punktuellen Belastungsquellen liegt (vgl. Kap. 1.7.2.3), ist ein Hinweis auf ehemalige oder noch andauernde (?) Simazinanwendungen im Bereich des Stockbrünnenweges.

Desisopropylatrazin (0.24 µg/l): Rückstände von 50 - 75% (je nach Bestimmungsmethode) der aktuellen Simazinkonzentration.

Atrazin (0.01 µg/l): Seit August 1987 (0.48 µg/l) wurden keine Befunde mehr ermittelt.

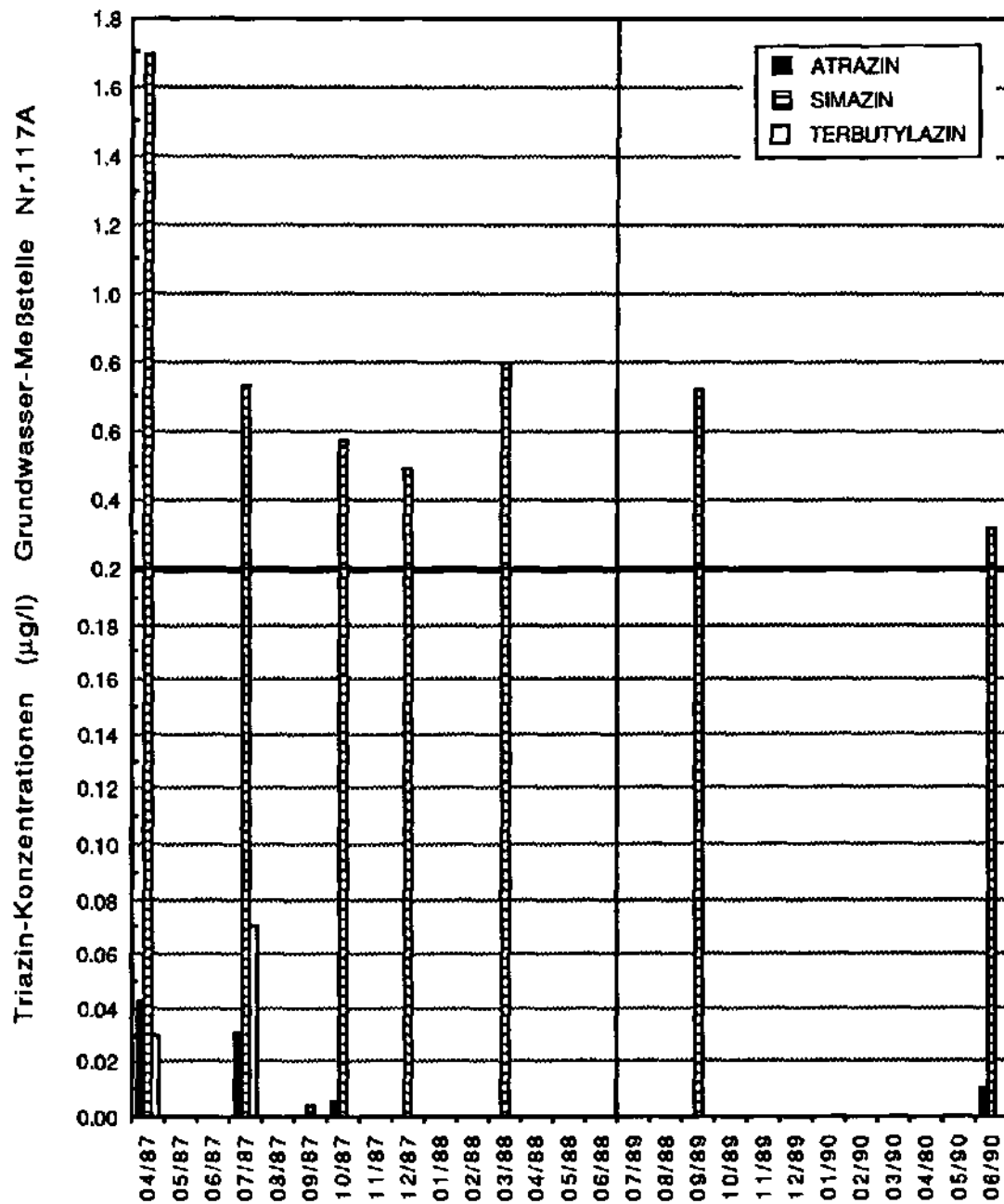


Abb. 2.15: Entwicklung der Triazinkonzentrationen (Atrazin, Simazin, Terbutylazin) an GW-Meßstelle Nr. 117 A zwischen April 1987 und Juni 1990.

Meßstelle Nr. 124 - Grundwasserbrunnen 1950 SWG (Abb. 2.16)

Simazin ($0.08 \mu\text{g/l}$): Seit April 1987 wurden konstant Konzentrationen zwischen 0.04 und $0.14 \mu\text{g/l}$ gemessen. Verdünnungseffekte reichten bislang nahezu immer aus, um das im Abstrom der Containerbaumschulanlage simazinbelastete Grundwasser im Trinkwasserbrunnen auf Konzentrationen unter dem TW-Toleranzwert zu reduzieren.

Desisopropylatrazin ($0.04 \mu\text{g/l}$): Rückstände von 25 - 50% (je nach Bestimmungsmethode) der aktuellen Simazinkonzentration.

Atrazin ($<0.01 \mu\text{g/l}$): Außer erhöhten Konzentrationen während des Dauerpumpversuches 1987 (vgl. Kap. 1.7.2.3 und Ergebnisse in Anhangtab. 4) waren nie nennenswerte Rückstände meßbar.

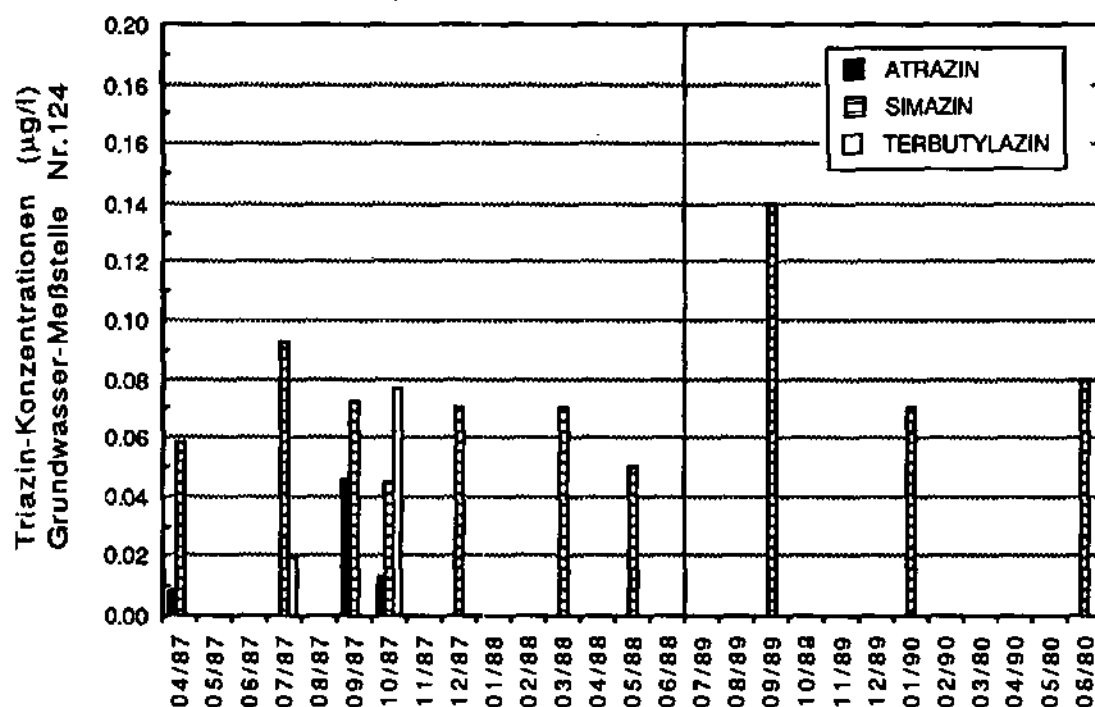


Abb. 2.16: Entwicklung der Triazinkonzentrationen (Atrazin, Simazin, Terbutylazin) an GW-Meßstelle Nr. 124 (SWG-Brunnen 1950) zwischen April 1987 und Juni 1990.

2.4.4 UNTERSUCHUNGEN AUF WEITERE PBM-WIRKSTOFFE

Neben Triazinwirkstoffen wurden die gleichen sechs Proben im Routineprogramm des Labors Claytex auch auf andere Herbizidrückstände untersucht. Metazachlor, Metolachlor und die Harnstoffderivate Diuron, Linuron und Metoxuron konnten bei einer Bestimmungsgrenze von 30 ng/l in keiner der Proben nachgewiesen werden. Bereits in der Probenahme vom September 1989 waren Diuron und Metolachlor nicht nachweisbar gewesen (vgl. Kap. 2.2.2).

KURZZUSAMMENFASSUNG KAP. 2.4

Die bereits langjährig beobachteten Triazin-Spurenbelastungen (Atrazin und Simazin) im Grundwasser von Worben konnten exemplarisch an sechs ausgewählten GW-Meßstellen in einem Ringversuch mittels dreier unabhängiger Nachweismethoden in drei verschiedenen Untersuchungslaboratorien abgesichert werden.

Die Ergebnisse der analytisch-chemischen HPLC-DAD- und GC-NPD-Bestimmungen sowie des enzym-immunologischen ELISA-Verfahrens stimmten mit großer Genauigkeit überein.

Erstmals konnten im Grundwasser von Worben auch mehrere Triazinmetaboliten - vor allem Desethylatrazin (Atrazinmetabolit) und Desisopropylatrazin (Simazinmetabolit) - nachgewiesen werden. Nachweisversuche auf Propazin verliefen dagegen ausnahmslos negativ.

2.5 Jährliche PBM-Einsatzmengen in der Schweiz

Eine fundierte Umweltgefährdungsabschätzung durch Xenobiotika setzt die Kenntnis der effektiv in die Biosphäre gelangenden Substanzmengen voraus. Für den Bereich der PBM bedeutet dies, daß zumindest die jährlichen Verbrauchsmengen von im landwirtschaftlichen Bereich eingesetzten Wirkstoffen, und besser auch jene aus anderen Anwendungsbereichen, erfaßt werden müßten. Diese Daten würden zusammen mit den Basisdaten zu Toxikologie und Umweltverhalten eine erste Einschätzung des Risikopotentials dieser Stoffe auch für Grundwasservorkommen erlauben.

Auf Grundlage dieser Angaben ließen sich,

- Wirkstoffe, die in großen Mengen ausgebracht werden, einer sorgfältigeren Umweltüberwachung unterziehen,
- Wirkstoffe, die nur in sehr kleinen Mengen bzw. in Spezialgebieten eingesetzt werden, eher lokal und nur bei begründetem Verdacht in spezielle Untersuchungen einbeziehen.

Die Höhe des Inlandsabsatzes von PBM ist für die Schweiz jedoch nur ungenau bekannt. Die Bauernverbände, die PBM-Hersteller sowie die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) geben nur unvollständige, vorwiegend summarische Verkaufsdaten, jedoch nahezu keine Verkaufsmengen von Einzelwirkstoffen, bekannt. Nach SGCI-Angaben liegen keine detaillierteren Daten vor; sie werden z.T. auch aus Konkurrenzgründen zurückgehalten.

In Zukunft ist deshalb von Seiten des Grundwasserschutzes mit großem Nachdruck die Offenlegung der jährlichen Verkaufsmengen für alle PBM-Wirkstoffe (einschließlich eventueller Trägersubstanzen) in sämtlichen Anwendungsbereichen zu fordern (vgl. zu ähnlichen Forderungen in der Bundesrepublik Deutschland: HABERER & al. 1988). In Ermangelung zuverlässiger Daten hat sich beispielsweise das Kantonale Laboratorium Aargau dazu entschlossen, eine eigene 'Umsatzstatistik von PBM und deren Wirkstoffen im Kt. Aargau' zu erstellen (freundl. Mitt. Dr. P. Grütter, Kantonschemiker AG).

2.5.1 LANDWIRTSCHAFTLICHER BEREICH

Die Liste der für den landwirtschaftlichen Bereich zugelassenen Substanzen wird jährlich revidiert und im Verzeichnis für 'Pflanzenbehandlungsmittel' (früher: 'Pflanzenschutzmittel und weitere Hilfsstoffe, bewilligt für die Landwirtschaft') veröffentlicht. Im Verzeichnis 1989/90 (EDMZ 1989) waren 260 Einzelwirkstoffe (einschließlich zahlreicher Kupferverbindungen, Mittel zum Schutz von Erntegütern, Stallinsektiziden und Saatbeizmitteln) aufgeführt, die unter insgesamt 778 Handelsnamen als Ein- oder Mehrstoffpräparate angeboten wurden. Im Jahre 1991 (EDMZ 1991) waren es insgesamt 263 Wirkstoffe unter 874 Produktbezeichnungen. Weiterhin sind noch diverse lebende Organismen, Veredlungswachse und Beistoffe (Netz- und Haftmittel, Aktivatoren und Farbstoffe) in dem Verzeichnis enthalten.

Der landwirtschaftliche Sektor setzt nach Schätzungen mit 2100 t (SCHWEIZERISCHES BAUERNSEKRETARIAT 1989) bzw. 2400 t (SGCI 1990) pro Jahr den weitaus größten Teil der in der Schweiz verbrauchten PBM ein. Bei einer landwirtschaftlichen Nutzfläche der Schweiz von 1.075.000 ha (ohne Sömmerungsweiden) entspricht dies einem mittleren Pflanzenbehandlungsmittelaufwand von 2.0 bis 2.2 kg pro Hektar und Jahr (zum Vergleich Bundesrepublik Deutschland: 2.5 kg/ha laut AMANN & al. 1989). Legt man ausschließlich die Landwirtschaftsfläche ohne Natur- und Kunstwiesen, Streu und Torfland (hier erfolgt in der Regel wenig bzw. kein PBM-Einsatz) zugrunde (310.000 ha), so errechnet sich für diese Flächen sogar ein durchschnittlicher PBM-Einsatz von 6.8 bzw. 7.7 kg/ha und Jahr.

Die Ausgaben für den PBM-Einsatz beliefen sich laut Schätzungen des Schweizerischen Bauernsekretariates für das Jahr 1987 auf rund 120 mio Schweizer Franken (SCHWEIZERISCHES BAUERNSEKRETARIAT 1989). Bei den Talbetrieben entsprach dies einem durchschnittlichen finanziellen Aufwand von sFr. 190.- pro ha und Jahr. Die Kosten verteilten sich dabei folgendermaßen: Getreidebau 32%, Kartoffel- und anderer Hackfruchtbau 23%, Weinbau 19%, Obstbau 14%, Gartenbau 7% und Bodenbehandlung 5%.

Die Aufgliederung des landwirtschaftlichen PBM-Einsatzes nach chemischen Wirkstoffgruppen (in Tab. 2.11 und Abb. 2.17) geht aus einer Statistik der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie für das Jahr 1988 (SGCI 1990) hervor. Zum Vergleich ist zusätzlich eine ältere Schätzung des Schweizerischen Bauernverbandes für das Jahr 1981 (SCHWEIZERISCHES BAUERNSEKRETARIAT 1989; Tab. 2.12) wiedergegeben.

In der SGCI-Statistik ist der inländische PBM-Absatz aus Angaben der SGCI-Mitgliedsfirmen und aus Schätzungen für die Nichtmitglieder zusammengestellt. Angegeben sind hauptsächlich chemische Wirkstoffgruppen, jedoch kaum Einzelwirkstoffe. Die wichtigsten Vertreter der einzelnen Wirkstoffgruppen wurden in der letzten Spalte in Tabelle 2.11 eingefügt. Laut der SGCI-Statistik entfallen auf Fungizide 63%, auf Herbizide 24%, auf Insektizide 10% und auf Rodentizide, Nematizide, Saatbeizmittel und Regulatoren zusammen die restlichen 3% des Gesamtaufwandes. Ein Vergleich mit den PBM-Absatzmengen in der Bundesrepublik für das Jahr 1988 zeigt ein abweichendes Spektrum mit einer Umkehrung der Proportionen für Fungizide und Herbizide: Fungizide 24%, Herbizide 62%, Insektizide 7%, Sonstige 7% (IVA 1989 in: DFG 1990a).

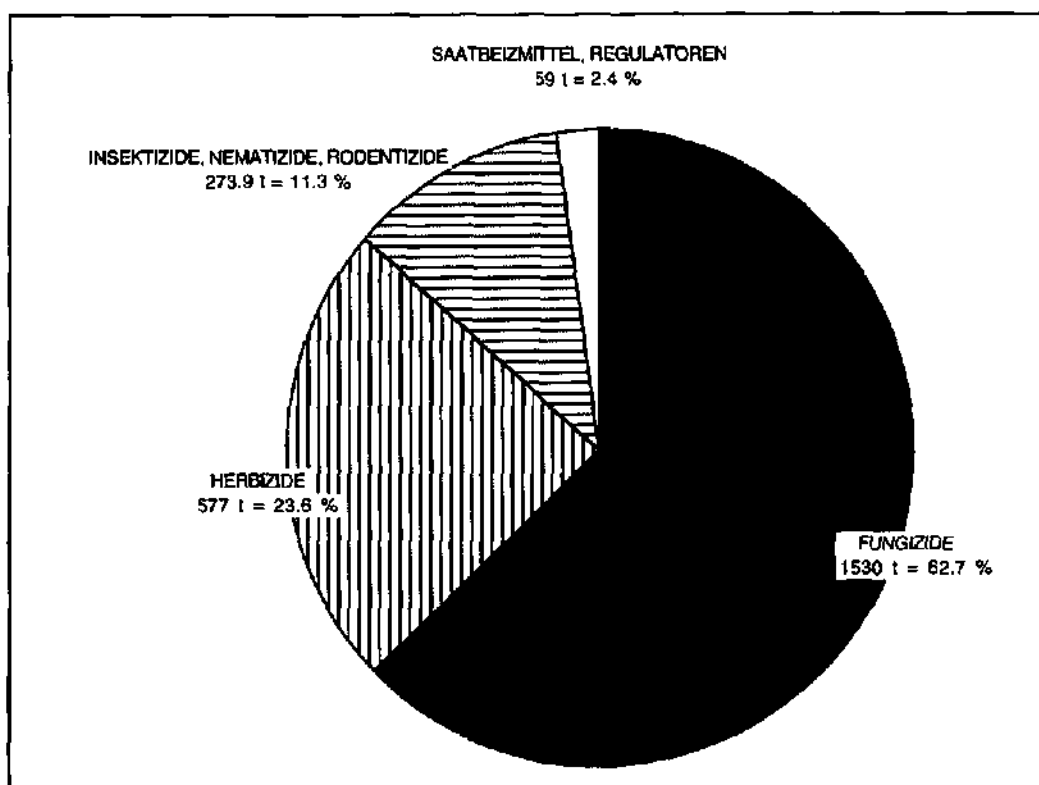


Abb. 2.17: Aufgliederung des PBM-Verbrauchs in der schweizerischen Landwirtschaft im Jahre 1988 (nach Daten aus SGCI 1990).

PBM-Wirkstoffgruppen	Typ	Verkaufsmengen 1988 (t Wirkstoff)	Häufig angewandte Wirkstoffe dieser Gruppen
FUNGIZIDE			
Schwefel	F, I	3 0 0	Bordeauxbrühe Kupferammoniak, -oxychlorid, -oxydul, -oxysulfat, -sulfat Mancozeb, Maneb, Metiram, Propleneb, Thiram, Zineb, Ziram Captafol, Captan, Dichlofluanid, Folpet
Kupferkalkbrühe	F	1 0	
Kupferverbindungen	F	2 0 0	
Dithiocarbamate	F	2 0 0	
Aromatische Verbindungen	F	4 1 0	
Aliphatische Verbindungen	F	1 0	
Andere Fungizide	F	4 0 0	zahlreiche Fungizidwirkstoffe
SUMME FUNGIZIDE		1 5 3 0 (= 62.7 %)	
INSEKTIZIDE			
ORGANOCHLORVERBINDUNGEN			
Lindan	I	1	Dicofol, Endosulfan
Andere Organochlor-Insektizide	I, A	0.1	
ORGANOPHOSPHORVERBINDUNGEN			
Parathion	I	6	Acephal, Chlorpyrifos, Diazinon, Dimethoat, Mevinphos
Fenitrothion	I	2	
Andere Organophosphor-Insektizide	I	5 5	
PFLANZLICHE INSEKTIZIDE			
Pyrethrum	I, E	2	Cyhalothrin, Cypermethrin, Nikotin, Permethrin
Andere pflanzliche Insektizide	I	0.5	
Mineralföl	I, H	1 0 0	
ANDERE			
Carbamal-Insektizide	I	2 0	Bendiocarb, Carbofuran, Carbosulfan, Ethionphencarb Dinitrokresol (DNOC) Amitraz, Azocyclotin, Tetradifon, Hexythiazox, Propargit
Dinitril-Verbindungen	I	4 5	
Andere Insektizide	I	2 1	
SUMME INSEKTIZIDE		2 5 2.6 (= 10.4 %)	
NEMATIZIDE			
Nematizide	N	6	Aldicarb, Carbofuran, Dazomet
SUMME NEMATIZIDE		6 (= 0.3 %)	
RODENTIZIDE			
Aluminiumphosphid	O, E	1 3	Calciumphosphid, Kaliumnitrat und Schwefel Brodifacum, Bromadiolol, Chlorophacinon Zinkphosphid
Andere gaserzeugende Präparate	O, E	0.5	
Fertigköder (Blutgerinnungshemmer)	O	1.5	
Andere Rodentizide	O	0.3	
SUMME RODENTIZIDE		1 5.3 (= 0.6 %)	
SAATBEIZMITTEL			
Organische Hg-haltige Saatbeizmittel	S	1	Quecksilbersalze Benomyl, Fenfuram, Fenpiclonil, Guazatine, Iprodion, Lindan
Andere Saatbeizmittel	S	3 0	
SUMME SAATBEIZMITTEL		3 1 (= 1.3 %)	
HERBIZIDE			
2,4-D	H	4 0	Atrazin, Metribuzin, Simazin, Terbutylazin, Terbutryn Asulam, Chlorbutam, Eptam, Phenmedipham, Pyridate Chlortoluron, Diuron, Isoproturon, Linuron, Methabenzthiazuron, Metobromuron, Metoxuron, Monolinuron zahlreiche Herbizidwirkstoffe
MCPA	H	1 7	
Triazin-Herbizide	H	9 5	
Carbamal-Herbizide	H	4 0	
Harnstoff-Derivate	H	8 5	
Andere Herbizide	H	3 0 0	
SUMME HERBIZIDE		5 7 7 (= 23.6 %)	
REGULATOREN			
Regulatoren für die Pflanzenentwicklung	R	2 8	CC, CCC
SUMME REGULATOREN		2 8 (= 1.1 %)	
GESAMTSUMME PBM-WIRKSTOFFE		2 4 3 9.9 (= 100 %)	

Tab. 2.11: PBM-Verkaufs- bzw. -Verbrauchsmengen (in t, landwirtschaftliche Anwendung) in der Schweiz für das Jahr 1988 (nach SGCI 1990).

PBM-WIRKSTOFFGRUPPEN	VERBRAUCHSMENGEN (t)
FUNGIZIDE	
- Schwefelpräparate	300
- Kupferpräparate	195
- Organische Fungizide	580
Summe Fungizide	1075 (= 52.0%)
INSEKTIZIDE, AKARIZIDE, NEMATIZIDE, RODENTIZIDE, MOLLUSKIZIDE	
- Bakterienpräparate	1
- Ölpräparate	30
- Chlorierte Kohlenwasserstoffe	3
- Phosphorsäureester	85
- Carbamate	14
- Übrige	5
Summe Insektizide usw.	138 (= 6.7%)
SAATBEIZMITTEL	
- Fungizide	2
- Insektizide	3
Summe Saatbeizmittel	5 (= 0.2%)
HERBIZIDE	
- Kontaktmittel	260
- Translokale Blattherbizide	260
- Bodenherbizide	330
Summe Herbizide	850 (= 41.1%)
PFLANZENBEHANDLUNGSMITTEL GESAMT	2068 (= 100%)

Tab. 2.12: Verbrauch von PBM (in t, landwirtschaftliche Anwendung) in der Schweiz im Jahr 1981 (nach SCHWEIZERISCHES BAUERNSEKRETARIAT 1989).

Weitere, zum Teil widersprüchliche Angaben:

- Herbizidverbrauch der Landwirtschaft (ca. 1988): 700 t (BRENNEISEN 1989)
- Triazinverbrauch der Landwirtschaft (ca. 1988): 115 t (BRENNEISEN 1989)
- Atrazinverbrauch in Maiskulturen (1986): ca. 100 t (BOSSHARDT 1989)

2.5.2 NICHT-LANDWIRTSCHAFTLICHER BEREICH

Unkrautbeseitigung auf Bahntrassen, an Straßen, auf Plätzen, in Parkanlagen und Privatgärten stellt das Hauptanwendungsgebiet von PBM außerhalb des landwirtschaftlichen Bereiches dar. Die eingesetzten PBM-Mengen sind vergleichsweise gering. Verlässliche Zahlenangaben sind nur schwer erhältlich. Die Größenordnungen zeigt eine Zusammenstellung der nichtlandwirtschaftlichen Verbrauchsmengen an Herbiziden in Tab. 2.13 sowie eine Graphik (Abb. 2.18) des Anteils der einzelnen Wirkstoffgruppen am Gesamtverbrauch.

ANWENDUNGSBEREICH	PBM-AUFWANDSMENGEN	
	1980-1982	1988-1989
STRASSENUNTERHALT * (Gemeinde-, Kantons- und Nationalstraßen)	35 t (KLEIN 1984)	12 t (BRENNEISEN 1989) (davon 3 t Atrazin)
GELEISANLAGEN ** (SBB und Privatbahnen)	16 t (STAEHELIN 1983) (davon ca. 15 t Atrazin)	
RASENFLÄCHEN * (Sport- und Parkanlagen etc.)	40 t (STAEHELIN 1983)	30 t (BRENNEISEN 1989) (davon 10 t Atrazin)
PRIVATGELÄNDE * (Gärten, Wege, Straßen und Plätze)	unbekannt	
BAUMSCHULEN ETC.	unbekannt	

* Anwendung seit Inkrafttreten der STOV vom 9. Juni 1986 stark eingeschränkt (vgl. Kap. 3.3).
** Seit Beginn 1990 wird auf Bahntrassen der SBB kein Atrazin mehr eingesetzt.

Tab. 2.13: Jährlicher Herbizidaufwand (Wirkstoffmengen) im nichtlandwirtschaftlichen Bereich der Schweiz.

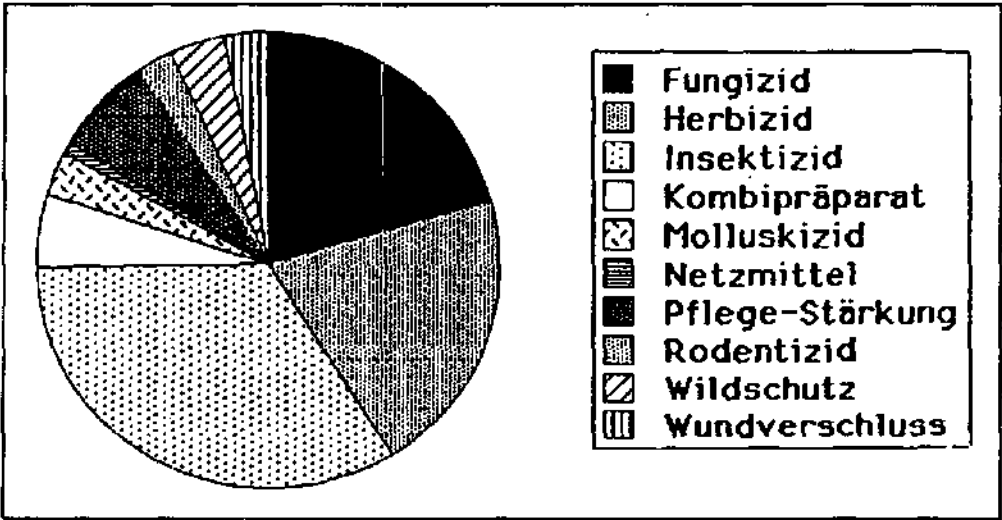


Abb. 2.18: PBM-Anwendung im nichtlandwirtschaftlichen Bereich, dargestellt als relative Häufigkeit der einzelnen Produktkategorien (aus MÜLLER 1988).

Im schweizerischen Straßenunterhalt sind im Jahr 1980 laut einer Umfrage des Bundesamtes für Umweltschutz (KLEIN 1984) insgesamt 31 PBM-Wirkstoffe eingesetzt worden. Der Herbizideinsatz konnte in den vergangenen Jahren - nicht zuletzt seit Inkrafttreten der Stoffverordnung - erheblich reduziert werden (vgl. Tab. 2.13). Neben den durch die Stoffverordnung unberührten Anwendungen auf Kantons- und Nationalstraßen werden auch auf Gemeindestraßen, -wegen und -plätzen und nicht zuletzt auf privaten Anlagen verbotenerweise auch heute noch Herbizide verwandt (von ARX 1989). Eine Motion verlangt in Zukunft auch an Nationalstraßen auf den Herbizideinsatz zu verzichten (SIEBER 1988).

Näheres zur PBM-Anwendungspraxis auf Bahntrassen ist Kapitel 3.3 zu entnehmen.

KURZZUSAMMENFASSUNG KAP. 2.5

Die jährlichen Verkaufs- bzw. Verbrauchsmengen an PBM sind in der Schweiz nur summarisch bekannt. Es fehlen vor allem Angaben über Einzelwirkstoffmengen, die bereits eine erste Risikoabschätzung erlauben würden.

Der Gesamtverbrauch an PBM in der Landwirtschaft beträgt in der Schweiz ca. 2400 t Wirkstoff jährlich (1988).

260 Einzelwirkstoffe (einschließlich zahlreicher Kupferverbindungen, Mittel zum Schutz von Erntegütern, Stallinsektiziden und Saatbeizmitteln) sind für die landwirtschaftliche Anwendung zugelassen (1989/90). Sie werden unter insgesamt 778 Handelsnamen als Ein- oder Mehrfachwirkstoffe angeboten.

Fungizide machen 62.7%, Herbizide 23.6%, Insektizide 10.4%, Rodentizide 0.6%, Nematizide 0.3%, Saatbeizmittel 1.3% und Regulatoren für die Pflanzenentwicklung 1.1% des landwirtschaftlichen Gesamtverbrauches aus.

2.6 Untersuchungen auf PBM-Rückstände in Grundwässern der Schweiz

Zu den ersten Funden von PBM-Rückständen in Grundwässern der Schweiz gehören die Untersuchungsergebnisse des Kantonalen Laboratoriums Freiburg an einer Trinkwasserfassung in Courtepin/FR im Jahre 1979 (STAEHELIN 1983; HOSBACH 1986). Das Grundwasser des Brunnens 'Foyer St. Joseph' nahe einer Geleisanlage wies damals Atrazinrückstände von knapp 30 µg/l und Prometryn-Rückstände von 2 µg/l auf. Der Verzicht auf die Anwendung von Atrazin bewirkte an diesem Standort innerhalb von 4 Jahren einen Rückgang auf den Konzentrationsbereich des heutigen TW-Toleranzwertes.

Ähnlich wie in den meisten westlichen Industriestaaten, sind seitdem auch in schweizerischen Grundwässern verschiedentlich Vorkommen von PBM-Spuren konstatiert worden. Diese werden nachfolgend näher beschrieben.

2.6.1 SGCI-UNTERSUCHUNG 1987/88

Im Zeitraum zwischen Februar 1987 und Februar 1988 führte die 'Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI)' landesweite Untersuchungen auf PBM-Rückstände in Grundwässern durch (42 Probenahmestellen in 10 Kantonen bzw. Halbkantonen). Insgesamt wurden 17 Wirkstoffe und 11 Metaboliten - allerdings nur 3 bis 12 Substanzen pro Probenahmestelle - rückstandsanalytisch bestimmt. Die Ergebnisse sind im 'Bericht über das SGCI-Untersuchungsprogramm - Pflanzenbehandlungsmittel im Grundwasser' (KÜHNLI 1988) zusammengefaßt. Die Untersuchungen wurden in Abstimmung mit dem Bundesamt für Gesundheitswesen (BAG), der Eidgenössischen Forschungsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau in Wädenswil und den Kantonalen Laboratorien durchgeführt. Sie beschränkten sich auf 'worst-case-Standorte' in landwirtschaftlichen Anwendungsbereichen. Die Auswahl der analysierten Substanzen erfolgte nach den jährlichen Verkaufsmengen (mindestens 10 t) und den vorhandenen bzw. zu erwartenden analytischen Möglichkeiten (Nachweisgrenze ≤ 0.05 µg/l). Einige anfänglich in die Liste aufgenommene Wirkstoffe mußten später wegen fehlender Nachweismethoden aus dem Programm gestrichen werden (vgl. Tab. 2.14, 'nicht bestimmt' in Spalte 'Analytik')

In Konzentrationen über 0.05 µg/l wurden die Herbizide Atrazin, Isoproturon und TCA sowie die Triazin-Metaboliten Desethyl- und Desisopropylatrazin nachgewiesen. 23 andere Wirkstoffe bzw. Metaboliten waren dagegen nicht nachweisbar.

Tabelle 2.14 gibt eine Übersicht über die Wirkstoffauswahl und über die Untersuchungsergebnisse. Im Laufe der SGCI-Untersuchungen nachgewiesene Wirkstoffe sind fett gedruckt.

Wirkstoff bzw. Metabolit (M)	Analytik	Ergebnisse		
		Nicht nachweisbar ($< 0.05 \mu\text{g/l}$)	Anzahl der Nachweis-Standorte	Gemessene Höchstkonzentration
Atrazin	bestimmt		7	0.5 $\mu\text{g/l}$
Hydroxiatrazin (M)	bestimmt	n.n.		
Desisopropylatrazin (M)	bestimmt		1	0.08 $\mu\text{g/l}$
Desethylatrazin (M)	bestimmt		8	0.38 $\mu\text{g/l}$
Carbofuran	bestimmt	n.n.		
Chloridazon	bestimmt	n.n.		
Diazinon	bestimmt	n.n.		
2-Isopropyl-4-methyl-pyrimidin-6-ol (M)	bestimmt	n.n.		
Dithiocarbamat	nicht bestimmt	-		
ETU (M)	nicht bestimmt	-		
DNOC	bestimmt	n.n.		
Phenole (M)	bestimmt	n.n.		
Etrifos	bestimmt	n.n.		
2-Ethyl-4-ethoxy-6-hydr.-pyrimidin (M)	bestimmt	n.n.		
Folpet	bestimmt	n.n.		
Glyphosat	nicht bestimmt	-		
Aminomethylphosphorsäure (M)	nicht bestimmt	-		
Isoproturon	bestimmt		1	0.06 $\mu\text{g/l}$
zu 4-Isopropylanilin hydrolisierb. Met. (M)	bestimmt	n.n.		
MCPP	bestimmt	n.n.		
Metaxyl	bestimmt	n.n.		
Metaxylsäure (M)	bestimmt	n.n.		
Metamitron	bestimmt	n.n.		
Desaminometamitron (M)	bestimmt	n.n.		
Metolachlor	bestimmt	n.n.		
Pendimethalin	bestimmt	n.n.		
Phenmedipham	bestimmt	n.n.		
zu m-Toluidin hydrolisierbare Metab. (M)	bestimmt	n.n.		
Simazin	bestimmt	n.n.		
Hydroxisimazin (M)	bestimmt	n.n.		
TCA	bestimmt		5	4.7 $\mu\text{g/l}$
Terbufos	bestimmt	n.n.		

Tab. 2.14: Zur Untersuchung ausgewählte Wirkstoffe (bzw. Metaboliten), Analytikumfang und Ergebnisse der SGCI-Untersuchungen 1987/88 auf PBM-Rückstände in Grundwässern (KÜHN 1988).

2.6.2 PBM-UNTERSUCHUNGEN DER KANTONALEN LABORATORIEN

Die Kontrolle des Trinkwassers auf Einhaltung des eidgenössischen Toleranzwertes von $0.1 \mu\text{g/l}$ für die Einzelsubstanz und von $0.5 \mu\text{g/l}$ für die Summe von 'Pestiziden und ähnlichen Substanzen' (Näheres zur Trinkwassergesetzgebung in Kap. 3.2.1), stellt mit ca. 30% der Untersuchungen an einheimischen Lebensmitteln einen bedeutenden Teil der Arbeit der Kantonalen Laboratorien dar (ANONYM 1990). Eine einheitliche Untersuchungsvorschrift oder Untersuchungsstrategie ist auf gesamtschweizerischer Ebene jedoch nicht etabliert. Die Entscheidung, auf welche Wirkstoffe, in welcher Zahl und in welcher Form Rückstandsbestimmungen durchgeführt werden, obliegt den zuständigen Kantonschemikern. Auch infolge der unterschiedlichen instrumentellen Ausstattung der Kantonalen Laboratorien hat sich infolgedessen eine kleine Gruppe von Kantonalen Laboratorien gebildet, die ein relativ breites Spektrum an PBM routinemäßig analysiert. Die meisten anderen Kantone beschränken sich dagegen auf einige wenige, zumeist bereits aus anderen Regionen als Belastungssubstanzen bekannte Wirkstoffe.

Anmerkung: Wasserversorgungsunternehmen, Getränkehersteller und andere von qualitativ hochwertigem Wasser abhängige Unternehmen lassen die Roh- bzw. Trinkwasserqualität parallel zur amtlichen Kontrolle häufig in Dienstleistungslaboratorien überwachen. Besondere Aufmerksamkeit gilt hierbei ebenfalls PBM-Rückständen. Einen Überblick über diese Ergebnisse zu erlangen, ist jedoch äußerst schwierig, da die meisten Unternehmen sorgsam darauf bedacht sind, diese Ergebnisse nicht an die Öffentlichkeit gelangen zu lassen. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, wie empfindlich Medien und Öffentlichkeit bereits auf die bloße Tatsache von PBM-Untersuchungen oder sogar von Ultraspurennachweisen im Trinkwasser reagieren.

2.6.2.1 Ergebnis-Zusammenstellungen des Bundesamtes für Gesundheitswesen

Die Ergebnisse der amtlichen Wasseruntersuchungen der Kantonalen Laboratorien werden im einzelnen nicht veröffentlicht. Lediglich im 'Bulletin des Bundesamtes für Gesundheitswesen (BAG)' werden einmal jährlich die von den Kantonalen Laboratorien auf freiwilliger Basis an das BAG gemeldeten Ergebnisse von Untersuchungen auf 'Rückstände von Pestiziden und anderen Fremdstoffen in/auf Lebensmitteln sowie in Gebrauchs- und Verbrauchsgegenständen' in Tabellenform publiziert. Ergebnisse von Wasserproben (Trink-, Quell- und Grundwasser) sind in den Aufstellungen unter 'Verschiedenes' mit zahlreichen anderen Lebensmitteln (z.B. Fisch, Gewürze, Pilze, Tee, Wein etc.) zusammengefaßt. Beim Betrachter der Tabellen könnte daher der Eindruck entstehen, daß in allen analysierten Wasserproben die große Zahl von PBM-Wirkstoffen der Gruppe 'Verschiedenes' bestimmt wurde. Dies ist jedoch nicht der Fall.

Die Zusammenstellungen des BAG geben keine oder nur unvollständige Antwort auf folgende wichtige Fragen zum Stand der PBM-Analytik in Grund- und Trinkwässern:

- Auf Rückstände welcher der 238 in der Landwirtschaft zugelassenen organischen PBM-Wirkstoffe (im Jahr 1989/90) wird das Grundwasser durch die Kantonalen Laboratorien derzeit untersucht?
- Für welche dieser Wirkstoffe haben die Untersuchungen flächendeckenden Charakter, für welche sind sie nur punktuell? Wie groß ist die untersuchte Probenzahl?
- Welche der untersuchten PBM-Wirkstoffe wurden im Grundwasser nachgewiesen, bei welchen werden Überschreitungen des Toleranzwertes beobachtet und in welcher Größenordnung liegen diese Überschreitungen?

Abzuleiten sind aus den BAG-Aufstellungen für das Jahr 1988 (ANONYM 1989) und das Jahr 1989 (ANONYM 1990) lediglich die in Tabelle 2.15 wiedergegebenen Daten. (In der Probenzahl enthalten sind Mehrfachbeprobungen einzelner, vor allem herbizidbelasteter, GW-Fassungen.)

Jahr	Anzahl der untersuchten Proben		PBM-Konzentrationen in Wasserproben		
	Lebensmittel	Wasser	n.n.	< 0.1 µg/l	> 0.1 µg/l
1988	4497	1512 (33.5%)	251 (17%)	647 (43%)	614 (40%)*
1989	4572	1350 (29.5%)	52 (4%)	794 (59%)	504 (37%)**

* 1988 nachgewiesen in Trink-, Quell- oder Grundwasser: Atrazin und Metaboliten, Bromacil, Isoproturon, Metolachlor, Metribuzin, Prometryn, Simazin, Terbutylazin, TCA

** 1989 nachgewiesen in Trink-, Quell- oder Grundwasser: Atrazin und Metaboliten, Bromacil, Diuron, Isoproturon, Metolachlor, Prometryn, Propazin, Simazin, Terbutylazin

Tab. 2.15: PBM-Untersuchungen der Kantonalen Laboratorien an Lebensmittel- und Wasserproben (Trink-, Quell- und Grundwasser) in den Jahren 1988 und 1989 nach Zusammenstellungen des Bundesamtes für Gesundheitswesen (nach ANONYM 1989, 1990).

2.6.2.2 Umfrage bei den Kantonalen Laboratorien (1988 und 1989)

Zur Beantwortung der oben genannten offenen Fragen führten wir am Ende des Jahres 1989 eine Umfrage bei allen Kantonschemikern zum Stand und den Ergebnissen der PBM-Analytik in schweizerischen Grund- und Trinkwässern durch. Den zwanzig Kantonalen Laboratorien¹ wurde hierzu eine Fragebogentabelle (vgl. Anhangtab. 8) mit allen 260 gemäß Pflanzenschutzmittelverzeichnis 1989/90 (EDMZ 1989) zugelassenen PBM-Wirkstoffen zugestellt. Hierin waren die Anzahl der durch das jeweilige Kantonale Laboratorium auf jeden einzelnen Wirkstoff untersuchten Grundwasserproben (Trink-, Quell- und Grundwasser) und die ermittelten Ergebnisse in 4 Klassen einzutragen. Klasse 1 umfaßte Konzentrationen kleiner $0.01 \mu\text{g/l}$ (entspricht in etwa der Nachweisgrenze), Klasse 2 Konzentrationen zwischen 0.01 und $0.1 \mu\text{g/l}$, Klasse 3 Konzentrationen zwischen 0.1 und $1.0 \mu\text{g/l}$ und Klasse 4 Konzentrationen über $1.0 \mu\text{g/l}$. Die Umfrage betraf ausschließlich die Jahre 1988 und 1989. Umfangreichere Untersuchungsprogramme auf PBM-Rückstände vor oder nach diesem Zeitraum (z.B. Bern 1987, Urkantone 1987 und 1990) konnten deshalb nicht berücksichtigt werden.

Die Kantonschemiker von 25 Kantonen und Halbkantonen der Schweiz kamen unserer Bitte nach und übermittelten die Ergebnisse in der gewünschten standardisierten Form. In vier kleinen Kantonen (Urkantone) wurde diesen Angaben zufolge in den Jahren 1988 und 1989 keine PBM-Bestimmungen an Grundwasserproben durchgeführt. Das Kantonale Laboratorium Zürich (Kt. ZH: 4.2% der Fläche und 17.6% der Einwohnerzahl der Schweiz) stellte leider keine Resultate zur Verfügung. Allerdings werden 75% des Trinkwassers der Region Zürich aus Oberflächenwasser gewonnen. Die nachfolgenden Angaben zum Stand der PBM-Analytik gelten daher für 25 der 26 Schweizer Kantone und Halbkantone.

Es muß betont werden, daß aus den Ergebnissen weder eine exakte Bewertung der PBM-Gesamtbelastung des schweizerischen Grundwassers noch des aus Grundwasser gewonnenen Trinkwassers abgeleitet werden kann. Es ist z.B. üblich, belastete Standorte mehrmals jährlich zu beproben, was in den Zusammenstellungen zu einer Überbewertung positiver PBM-Befunde führt. Andererseits untersuchen die Kantonalen Laboratorien nahezu ausschließlich Trinkwasserfassungen, nicht aber das zugehörige Einzugsgebiet bzw. gesamte Grundwasservorkommen. Dies führt infolge von bereits wirksamen Grundwasserschutzmaßnahmen dort häufig zu einer, gegenüber den Gesamtgrundwasservorkommen, verbesserten Belastungssituation.

Vergleicht man den Untersuchungsumfang der einzelnen Kantonalen Laboratorien in den Jahren 1988 und 1989 untereinander (vgl. Abb. 2.19), so fällt auf, daß sich 19 von 25 Laboratorien auf die Untersuchung von höchstens 5 Wirkstoffen - vornehmlich Triazinherbiziden - beschränken oder keine regelmäßige PBM-Bestimmungen durchführen. Ein größeres Substanzspektrum decken dagegen mit zwischen 6 und 23 untersuchten Wirkstoffen die Laboratorien der Kantone Aargau, Bern, Neuenburg sowie z.T. Jura (1988) und St. Gallen (1989) ab. Nur Aargau und Bern untersuchen dabei weitgehend flächendeckend. Eine Sonderstellung nehmen die Kantone Basel-Stadt und Gené ein, wo eine Palette von über 30 PBM-Wirkstoffen allerdings in sehr geringen Probenzahlen bestimmt wird (Begründung s.u., unter IV).

Die vollständige Ergebnisübersicht der Kantonschemiker-Umfrage zeigt Anhangtabelle 8. Hieraus ergibt sich, daß in den Jahren 1988 und 1989 insgesamt 66 Wirkstoffe bzw. Abbauprodukte der 238 im Pflanzenschutzmittelverzeichnis aufgeführten organischen PBM spurenanalytisch bestimmt wurden. Weitere 14 PBM-Substanzen, die in diesem Verzeichnis nicht enthalten sind, wurden aus vorwiegend analysetechnischen Gründen (Auswertung im gleichen Chromatogramm möglich) miteinbezogen. Die Kantonschemiker führten im Jahre 1988 insgesamt 10.212 und im Jahre 1989 insgesamt 7.048 Einzelbestimmungen auf PBM-Rückstände in schweizerischen Trinkwässern durch.

¹ Anmerkung: Die Kantonschemiker von Appenzell Innerrhoden und Außerrhoden sowie Glarus lassen die PBM-Analytik im Kant.-Lab. St. Gallen durchführen; die Kantone Uri, Schwyz, Nidwalden und Obwalden sind zum 'Laboratorium der Urkantone' zusammengeschlossen; im Kanton Jura wird die GW-Analytik auf PBM im 'Laboratoire cantonal des eaux' ausgeführt.

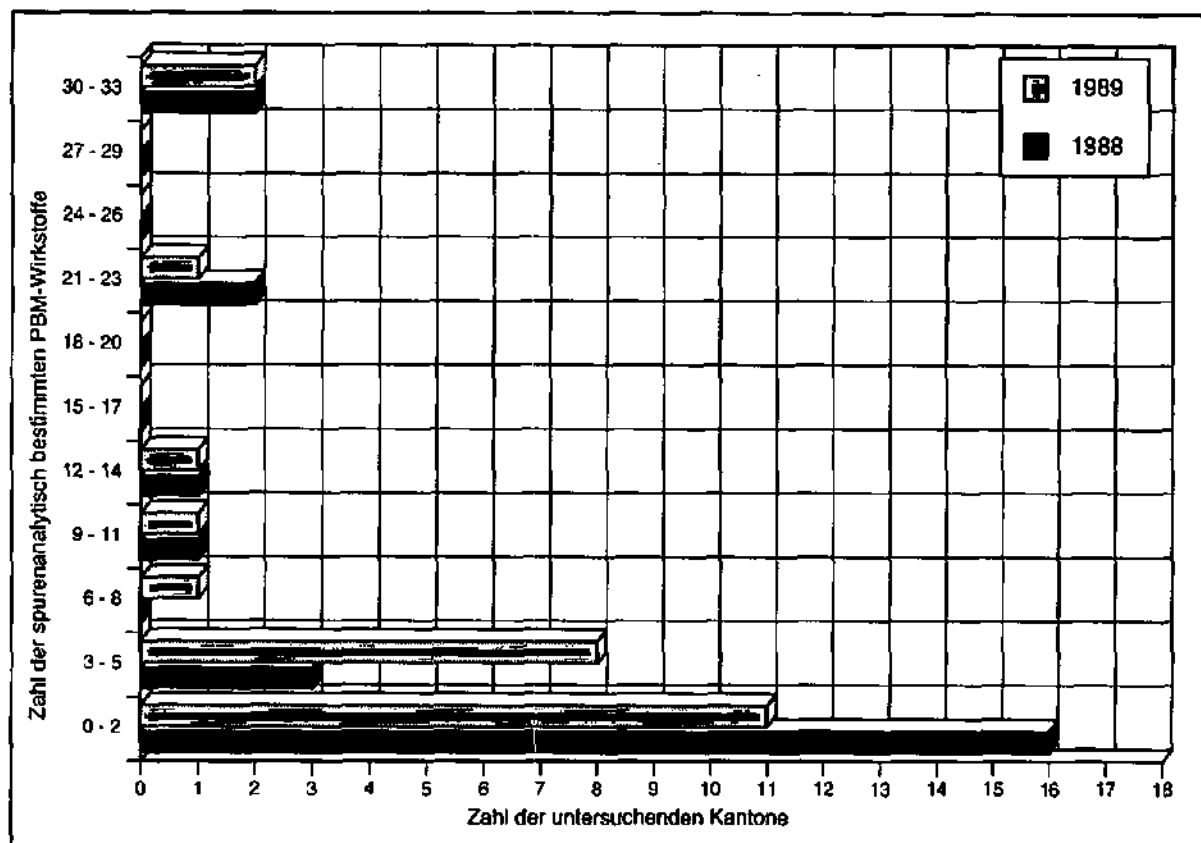


Abb. 2.19: Darstellung der Größe des durch die Kantonalen Laboratorien in Grundwasserproben bestimmten PBM-Spektrums (1988 und 1989).

Auf den ersten Blick scheinen diese Zahlen einen guten Untersuchungsstand des Grundwassers auf diese Gruppe von organischen Spurenstoffen wiederzuspiegeln. Auf die meisten Wirkstoffe wird jedoch nur engräumig und in kleiner Probenzahl untersucht (Abb. 2.20). Solche stichpunktartige Analysen sind infolge stark variierender Anwendungspraktiken (Klima-, Boden- und Kulturabhängigkeit des PBM-Einsatzes) und von Standort zu Standort wechselnder hydrogeologischer Rahmenbedingungen kaum zu verallgemeinern. In Tabelle 2.16 sind die Ergebnisse der Kantonschemiker-Untersuchungen deshalb aufgegliedert nach dem Grad der Flächendeckung der Analytik wiedergegeben.

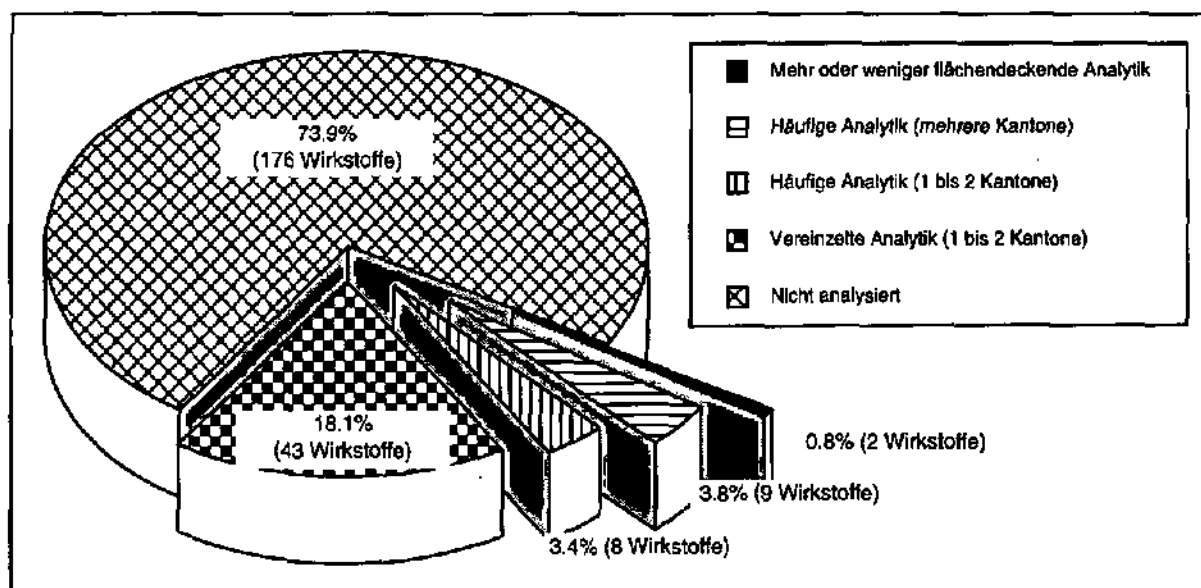


Abb. 2.20: Untersuchungsintensität der durch die Kantonalen Laboratorien durchgeführten PBM-Bestimmungen in Grundwasserproben (1988 und 1989).

Die fünf Gruppen unterschiedlicher spurenanalytischer Untersuchungsintensität (von I nach V abnehmend) werden nachfolgend kurz kommentiert (vgl. Tab. 2.16; vgl. auch Abb. 2.20):

I Rückstandsbestimmungen mehr oder weniger flächendeckend

Lediglich auf Rückstände der beiden Triazinherbizide Atrazin und Simazin werden für die Trinkwassergewinnung genutzte Grund- und Quellwässer weitgehend flächendeckend untersucht. Erwartungsgemäß ist das Mais- und Bahnherbizid Atrazin (seit 1990 keine Bahnanwendung mehr) mit etwa 1350 bestimmten Proben pro Jahr die meistuntersuchte PBM-Substanz der Schweiz. 1988 wiesen 51.7% und 1989 41.5% der untersuchten GW-Proben Atrazinkonzentrationen über dem Toleranzwert auf. In über 70% der Proben war Atrazin nachweisbar. Im Kanton Aargau liegen die Atrazinkonzentrationen beispielsweise bei ca. 20% der TW-Fassungen über dem Toleranzwert (GRÜTTER 1991). Simazinrückstände waren in 34.4% (1988) bzw. 43.2% (1989) der Proben meßbar, knapp 10% der Proben überschritten den Toleranzwert.

II Häufige Rückstandsbestimmungen in mehreren Kantonen

Auf weitere 12 PBM-Wirkstoffe wurde das Grundwasser in mindestens drei, jedoch weniger als der Hälfte der Kantone, in größerer Zahl untersucht. Es handelt sich um die Insektizide Carbofuran (Carbamat) und Diazinon (Phosphorsäureester), die Harnstoffherbizide Chlortoluron, Diuron und Isoproturon, die Triazinherbizide Metamitron, Prometryn, Propazin, Terbutylazin und den Triazinmetaboliten Desethylatrazin sowie die beiden Anilide Metalaxyl (Fungizid) und Metolachlor (Herbizid). Die Ergebnisse der Kantone Aargau und Bern erlauben aufgrund einer hohen Probendichte eine genauere Abschätzung der Belastungssituation durch diese 12 Substanzen. Die Wirkstoffe Prometryn und Propazin sind im Pflanzenschutzmittelverzeichnis 1989/90 (EDMZ 1989) nicht aufgeführt. Prometryn wurde zumindest bis zum Jahr 1988 gemeinsam mit Atrazin auf Bahntrassen eingesetzt (vgl. Kap. 2.4) und deshalb in die Untersuchungen einiger Kantonschemiker einbezogen. Propazin ist analysentechnisch relativ leicht mitzubestimmen (ähnliche Retentionszeit wie andere Triazinherbizide) und tritt als Verunreinigung in Atrazinpräparaten auf (vgl. Kap. 2.4).

Toleranzwertüberschreitungen (vgl. Tab. 2.16 und 2.17) wurden bei den Wirkstoffen Diuron (2% der analysierten Proben), Isoproturon (1%), Prometryn (2-6%), Propazin (eine Probe), Terbutylazin (5-9%) sowie dem Metaboliten Desethylatrazin (42-54%) festgestellt. Daneben waren die Wirkstoffe Metalaxyl, Metamitron und Metolachlor in einzelnen Proben in Konzentrationen unterhalb des Toleranzwertes nachweisbar.

Die Wirkstoffe Carbofuran, Chlortoluron und Diazinon wurden in keiner der Proben nachgewiesen.

III Häufige Rückstandsbestimmungen in ein bis zwei Kantonen

Auf Rückstände einer weiteren Gruppe von 15 PBM-Wirkstoffen und einem Metaboliten wurde in ein bis zwei Kantonen (meist AG, BE oder NE) häufiger untersucht. Es handelt sich dabei um die für die landwirtschaftliche Anwendung zugelassenen Herbizide Chloridazon, 2,4-D, Glyphosat, MCPA, MCPB, Metribuzin, Terbutryn, Trifluralin und den Glyphosat-Metaboliten Aminomethyl-Phosphorsäure (AMPA).

Von den fünf Triazin-Substanzen Ametryn, Desmetryn, Profluarin, Prometon und Simetryn ist in der Schweiz keine Anwendung bekannt. Die Analytik dieser Stoffe durch das Kantonale Laboratorium Neuenburg ist deshalb eher analysetechnisch bedingt (ähnliche Retentionszeiten wie andere Triazinwirkstoffe). Die Negativnachweise bestätigen dies.

Ebenfalls nicht im Pflanzenschutzmittelverzeichnis 1989/90 geführt werden die Herbizid-Wirkstoffe Bromacil und TCA. Bromacil wird zusammen mit Diuron (Produkt 'Herbex spezial': 66.4% Diuron, 13.6% Bromacil) zur Unkrautbekämpfung auf Bahntrassen eingesetzt (vgl. Kap. 3.3). Das hochmobile Salz der Trichloressigsäure TCA war bis Ende 1989 außerhalb von Grundwasserschutzzonen zur Queckenbekämpfung in Raps- und Rübenkulturen zugelassen. Die landwirtschaftliche Anwendung ist inzwischen wegen des ungünstigen leaching-Verhaltens von TCA untersagt. Es ist jedoch davon auszugehen, daß TCA als atmosphärisches Abbauprodukt von leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen weiterhin ins Grundwasser gelangt (freundl. Mitt. R. Camenzind, Interlabor AG, Belp).

Vereinzelte Überschreitungen des Toleranzwertes (vgl. Tab. 2.17) waren in dieser Gruppe für das hochpersistente Bromacil (vgl. Abb. 3.6), das Triazinherbizid Metribuzin, das zunehmend als Bahnherbizid eingesetzte Glyphosat und das TCA zu beobachten. Weiterhin wurde die im Boden persistente Anilinverbindung Trifluralin (vgl. Abb. 3.6) in Konzentrationen unter 0.1 µg/l nachgewiesen.

IV Vereinzelte Rückstandsbestimmungen in ein bis zwei Kantonen

Auf 48 Wirkstoffe und 2 Metaboliten einer vierten Gruppe sind während der Jahre 1988 und 1989 vereinzelt Rückstandsbestimmungen (je Substanz weniger als 15 Proben) in GW-Proben vorgenommen worden. Diese Einzelergebnisse von zum großen Teil in der Landwirtschaft kaum angewandten Substanzen lassen sich in keiner Weise verallgemeinern. Sie entstammen überwiegend den Kantonalen Laboratorien von Genf und Basel-Stadt, wo ein großer Anteil des Trinkwassers aus Uferfiltrat, mit Oberflächenwasser angereichertem Grundwasser oder Oberflächenwasser gewonnen wird. Die Überwachung auf organische Spurenstoffe auch industrieller Herkunft ist daher hier besonders ausgeprägt. Die Rückstandsanalytik auf zahlreiche Phosphorinsektizide, Organochlorinsektizide und Phtalimidfungizide wurde z.B. im Kantonallabor Genf durchgeführt, das solche Analysen routinemäßig an Oberflächenwässern (Genfer See) durchführt. Einige Grundwasserproben lassen sich leicht in diese Analyseserien einfügen.

Überschreitungen des Toleranzwertes wurden von den insgesamt 50 bestimmten Wirkstoffen dieser Gruppe nur in einem Einzelfall (Trietazin) registriert (vgl. Tab. 2.17). Der Triazin-Wirkstoff

Trietazin ist nicht im PSM-Verzeichnis enthalten; ein anderer Anwendungsbereich ist nicht bekannt.

Sieben weitere Wirkstoffe wurden in Konzentrationen unter 0.1 µg/l nachgewiesen. Es handelt sich dabei um die Herbizide Dichlobenil (Benzonitril), Metazachlor (Amid), Methabenzthiazuron, Metobromuron und Metoxuron (Harnstoffderivate) sowie die Fungizide Fenpropimorph (Morpholin-derivat) und Vinclozolin (Dicarboximidderivat).

V Keine Rückstandsbestimmungen

Insgesamt 176 der 238 für die landwirtschaftliche Anwendung zugelassenen organischen PBM wurden durch die Kantonalen Laboratorien nicht rückstandsanalytisch bestimmt (vgl. Abb. 2.20 und Anhangtab. 8). Allerdings wird eine größere Zahl dieser Wirkstoffe nur in sehr geringen Mengen bzw. in sehr spezifischen Anwendungsformen und Anwendungsgebieten eingesetzt.

Untersuchungen auf bereits bekannte Abbauprodukte von PBM (vgl. Anhangtab. 8) fanden mit wenigen Ausnahmen (Desethylatrazin, Desisopropylatrazin, AMPA und DDT-Metaboliten) nicht statt.

		PBM-UNTERSUCHUNGEN CH 1988					PBM-UNTERSUCHUNGEN CH 1989				
PBM-WIRKSTOFF	TYP	ANZAHL	1	2	3	4	ANZAHL	1	2	3	4
(Klasse 1: <0.01 µg/l; Klasse 2: 0.01-0.1 µg/l; Klasse 3: 0.1-1.0 µg/l; Klasse 4: >1.0 µg/l)											
GRUPPE I: PBM-Wirkstoffe, die im Grundwasser mehr oder weniger flächendeckend bestimmt wurden											
Atrazin	H	1359 (19)	279/+42	336	577	125	1277 (21)	327/+46	373	468	63
Simazin	H	926 (12)	563/+45	231	87	0	854 (18)	438/+47	295	74	0
GRUPPE II: PBM-Wirkstoffe, die im Grundwasser mehrerer Kantone (mehr als zwei) häufig bestimmt wurden											
Carbofuran	LN	411 (4)	324/+87	0	0	0	188 (3)	110/+78	0	0	0
Chlorthaluron	H	409 (3)	324/+85	0	0	0	180 (2)	110/+70	0	0	0
Diazinon	LS	105 (4)	23/+82	0	0	0	81 (3)	11/+70	0	0	0
Diuron	H	742 (5)	311/+114	2	15	0	353 (3)	103/+243	2	5	0
Isoproturon	H	412 (4)	321/+85	2	4	0	188 (3)	108/+70	9	1	0
Metolachlor	H	411 (4)	324/+85	2	0	0	188 (3)	110/+70	8	0	0
Metolachlor	H	107 (3)	24/+82	1	0	0	78 (2)	8/+70	0	0	0
Metolachlor	H	114 (3)	20/+82	12	0	0	78 (2)	0/+70	8	0	0
* Prometryn		476 (4)	379/+80	7	9	1	369 (5)	211/+73	62	21	2
* Propazin		411 (2)	0/+411	0	0	0	246 (3)	1/+243	1	1	0
Terbutylazin	H	743 (5)	555/+83	66	39	0	552 (9)	304/+70	129	46	3
HAUPTABBAUPRODUKTE											
Desethylatrazin		120 (3)	23/+2	30	65	0	276 (6)	105/+2	54	106	7
GRUPPE III: PBM-Wirkstoffe, die im Grundwasser von ein bis zwei Kantonen häufig bestimmt wurden											
* Ametryn		329 (1)	0/+329	0	0	0	173 (1)	0/+173	0	0	0
* Bromacil		406 (2)	323/+82	0	1	0	180 (2)	107/+70	0	3	0
Chloridazon	H	102 (2)	20/+82	0	0	0	70 (1)	0/+70	0	0	0
2,4-D	H	102 (2)	20/+82	0	0	0	70 (1)	0/+70	0	0	0
* Desmetryn		329 (1)	0/+329	0	0	0	173 (1)	0/+173	0	0	0
Glyphosat	H	197 (2)	115/+82	0	0	0	134 (2)	56/+70	0	0	8
MCPA	H	102 (2)	20/+82	0	0	0	70 (1)	0/+70	0	0	0
MCPB	H	102 (2)	20/+82	0	0	0	70 (1)	0/+70	0	0	0
Metribuzin	H	44 (2)	41	2	1	0	16 (2)	16	0	0	0
* Proflumarin		329 (1)	0/+329	0	0	0	173 (1)	0/+173	0	0	0
* Prometon		329 (1)	0/+329	0	0	0	173 (1)	0/+173	0	0	0
* Simetryn		329 (1)	0/+329	0	0	0	173 (1)	0/+173	0	0	0
* TCA (Trichloressigsäure)		123 (2)	40/+82	0	1	0	70 (1)	0/+70	0	0	0
Terbutryn	H	2 (1)	2	0	0	0	65 (2)	65	0	0	0
Trifluralin	H	331 (2)	2/+329	0	0	0	181 (2)	0/+173	8	0	0
HAUPTABBAUPRODUKTE											
Aminomethyl-Phosphorsäure		197 (2)	115/+82	0	0	0	70 (1)	0/+70	0	0	0

Tab. 2.16: Umfang der Rückstandsbestimmungen der Kantonalen Laboratorien auf organische PBM: Wirkstoffe und Resultate für die Jahre 1988 und 1989. (Fortsetzung folgende Seite)

PBM-WIRKSTOFF		TYP	PBM-UNTERSUCHUNGEN CH 1988					PBM-UNTERSUCHUNGEN CH 1989				
			ANZAHL	1	2	3	4	ANZAHL	1	2	3	4
(Klasse 1: <0.01 µg/l; Klasse 2: 0.01-0.1 µg/l; Klasse 3: 0.1-1.0 µg/l; Klasse 4: >1.0 µg/l)												
GRUPPE IV: PBM-Wirkstoffe, die im Grundwasser von ein bis zwei Kantonen vereinzelt bestimmt wurden												
Captafol		F	3 (1)	3	0	0	0	5 (1)	5	0	0	0
Caplan		FS	3 (1)	3	0	0	0	5 (1)	5	0	0	0
Chlorfenvinphos		I	3 (1)	3	0	0	0	5 (1)	5	0	0	0
Chlorothalonil (TCFN)		F	3 (1)	3	0	0	0	5 (1)	5	0	0	0
Chlorpyrifos		I	3 (1)	3	0	0	0	5 (1)	5	0	0	0
* DDT			6 (1)	6	0	0	0	4 (1)	4	0	0	0
Dichlobenil		H	2 (1)	0	2	0	0	8 (1)	0	8	0	0
Dichlofluand		F	3 (1)	3	0	0	0	5 (1)	5	0	0	0
Dichlorphos (DDVP)		LE	1 (1)	1	0	0	0	3 (1)	3	0	0	0
Dicofol		A	3 (1)	3	0	0	0	5 (1)	5	0	0	0
Dimethoat		I	2 (1)	2	0	0	0	8 (1)	8	0	0	0
Endosulfan		I	9 (2)	9	0	0	0	13 (2)	13	0	0	0
Etrinfos		I	3 (2)	3	0	0	0	11 (2)	3/+8	0	0	0
Fealbrothion		I	1 (1)	1	0	0	0	3 (1)	3	0	0	0
Fenprothimorph		F	2 (1)	0	2	0	0	8 (1)	0	8	0	0
Folpet		F	3 (1)	3	0	0	0	5 (1)	5	0	0	0
Fonofos		I	1 (1)	1	0	0	0	3 (1)	3	0	0	0
Formothion		H	1 (1)	1	0	0	0	3 (1)	3	0	0	0
Heptenophos		I	1 (1)	1	0	0	0	3 (1)	3	0	0	0
Iprodion		FS	3 (1)	3	0	0	0	5 (1)	5	0	0	0
Lindan		LS	3 (1)	3	0	0	0	5 (1)	5	0	0	0
Metasachlor		H	5 (1)	3	2	0	0	8 (1)	8	0	0	0
Methabenzthiazuron		H	2 (1)	0	2	0	0	8 (1)	0	8	0	0
Methidathion		I	1 (1)	1	0	0	0	3 (1)	3	0	0	0
Metobromuron		H	2 (1)	0	2	0	0	8 (1)	8	0	0	0
Melexuron		H	2 (1)	0	2	0	0	8 (1)	0	8	0	0
Mevinphos		I	1 (1)	1	0	0	0	3 (1)	3	0	0	0
Monelluron		H	2 (1)	0/+2	0	0	0	8 (1)	0/+8	0	0	0
Oxadixyl		F	2 (1)	2	0	0	0	8 (1)	8	0	0	0
Parathion		I,N	1 (1)	1	0	0	0	3 (1)	3	0	0	0
* Parathion-ethyl			2 (1)	2	0	0	0	8 (1)	8	0	0	0
* Parathion-methyl			2 (1)	2	0	0	0	8 (1)	8	0	0	0
Pendimethalin		H	2 (1)	2	0	0	0	8 (1)	8	0	0	0
Phosalone		I	1 (1)	1	0	0	0	3 (1)	3	0	0	0
Phosmet		I	1 (1)	1	0	0	0	3 (1)	3	0	0	0
Phosphamidon		I	1 (1)	1	0	0	0	3 (1)	3	0	0	0
Procymidon		F	3 (1)	3	0	0	0	5 (1)	5	0	0	0
Propetamphos		I	2 (1)	2	0	0	0	8 (1)	8	0	0	0
Pyrazophos		F	1 (1)	1	0	0	0	3 (1)	3	0	0	0
Quinalphos		I	1 (1)	1	0	0	0	3 (1)	3	0	0	0
* Sebutylazin			-	-	-	-	-	1 (1)	1	0	0	0
Tetrachlorvinphos		I	1 (1)	1	0	0	0	3 (1)	3	0	0	0
Tetradifon		A	1 (1)	1	0	0	0	3 (1)	3	0	0	0
Triadimefon		F	2 (1)	2	0	0	0	8 (1)	8	0	0	0
Triadimenol		F	2 (1)	2	0	0	0	8 (1)	8	0	0	0
Trichlorphon		I	1 (1)	1	0	0	0	3 (1)	3	0	0	0
* Trietazin			-	-	-	-	-	2 (1)	1	0	1	0
Vindoxollin		F	5 (2)	3	2	0	0	13 (2)	5	8	0	0
HAUPTABBAUPRODUKTE												
Desisopropylatrazin			2 (1)	2	0	0	0	8 (1)	8	0	0	0
DDT-Metaboliten			6 (1)	6	0	0	0	4 (1)	4	0	0	0

LEGENDE:												
TYP		Wirkstoffe, die nicht im PSM-Verzeichnis 1989/90 (EDMZ 1989) verzeichnet sind. Anwendung laut PSM-Verzeichnis 1989/90 als F Fungizid, I Insektizid, A Akarizid, N Nematizid, M Molluskoizid, O Rodentizid, S Saatbeizmittel, H Herbizid, R Regulator für die Pflanzenentwicklung, E Mittel zum Schutz von Erntegütern (ohne Beistoffe und Veredlungswachse).										
ANZAHL		Zahl der insgesamt auf diesen Wirkstoff analysierten Wasserproben; in Klammern: Zahl der Kantone in denen solche Untersuchungen stattfanden.										
1,2,3,4		Ergebnisse der Untersuchungen wiedergegeben in 4 Ergebnisklassen: Klasse 1: <0.01 µg/l; Klasse 2: 0.01-0.1 µg/l; Klasse 3: 0.1-1.0 µg/l; Klasse 4: >1.0 µg/l (Werte mit "+" in Klasse 1: Nachweisgrenze >0.01 µg/l)										

Tab. 2.16: Umfang der Rückstandsbestimmungen der Kantonalen Laboratorien auf organische PBM: Wirkstoffe und Resultate für die Jahre 1988 und 1989.

In Tabelle 2.17 sind die PBM-Nachweise der Kantonalen Laboratorien aus den Jahren 1988 und 1989 mit den bekannten Anwendungsgebieten zusammenfassend dargestellt.

Wirkstoff	Befund ²	Anwendungsbereich ^{3,4}
GRUPPE I¹ (Rückstandsbestimmungen mehr oder weniger flächendeckend)		
Atrazin (H)	T	Landwirtschaft: Mais; Bahn (bis 1989); Straßenunterhalt
Simazin (H)	T	Landwirtschaft: Mais, Obst, Wein, Spargel; Straßenunterhalt
GRUPPE II¹ (Häufige Rückstandsbestimmungen in mehreren Kantonen)		
Diuron (H)	T	Landwirtschaft: Obst, Wein, Spargel; Bahn (zusammen mit Bromacil in Produkt 'Herbex spezial'); Straßenunterhalt
Isoproturon (H)	T	Landwirtschaft: Getreide
Metalaxyl (F)	B	Landwirtschaft: Obst, Wein, Gemüse, Kartoffeln, Tabak
Metamitron (H)	B	Landwirtschaft: Rüben, Gemüse
Metolachlor (H)	B	Landwirtschaft: Mais, Rüben, Soja
Prometryn (H)	T	Bahn (bis 1989); Straßenunterhalt
Propazin (H)	T	Verunreinigung (1-3%) in Atrazin- bzw. Simazinpräparaten
Terbutylazin (H)	T	Landwirtschaft: Getreide, Mais, Wein, Obst, Kartoffeln; Straßenunterhalt
Desethylatrazin	T	Metabolit von 1,3,5-s-Triazinen
GRUPPE III¹ (Häufige Rückstandsbestimmungen in ein bis zwei Kantonen)		
Bromacil (H)	T	Bahn (zusammen mit Diuron in Produkt 'Herbex spezial'); Straßenunterhalt
Glyphosat (H)	T	Bahn (Produkt 'Roundup'); Landwirtschaft: Obst, Wein, Getreide, Wiesen, Zierpflanzen; Wege, Plätze
Metribuzin (H)	T	Landwirtschaft: Gemüse, Kartoffeln
TCA (H)	T	Landwirtschaft (seit 1989 verboten): Raps, Rüben
Trifluralin (H)	B	Landwirtschaft: Raps
GRUPPE IV¹ (Vereinzelte Rückstandsbestimmungen in ein bis zwei Kantonen)		
Dichlobenil (H)	B	Landwirtschaft: Obst, Wein, Wiesen; Straßenunterhalt
Fenpropimorph (F)	B	Landwirtschaft: Getreide
Metazachlor (H)	B	Landwirtschaft: Obst, Gemüse, Raps
Methabenzthiaz. (H)	B	Landwirtschaft: Mais, Getreide, Obst
Metobromuron (H)	B	Landwirtschaft: Gemüse, Kartoffeln, Tabak
Metoxuron (H)	B	Landwirtschaft: Getreide, Wiesen
Trietazin (?)	T?	Kein Anwendungsgebiet bekannt
Vinclozolin (F)	B	Landwirtschaft: Gemüse, Obst, Wein

¹ Gruppen entsprechend vorangehender Gliederung im Text

² T = Toleranzwertüberschreitung, B = Befund < 0.1 µg/l

³ Angaben zu Anwendungen im Straßenunterhalt nach KLEIN (1984)

⁴ Angaben zu landwirtschaftlichem Einsatz laut Pflanzenschutzmittelverzeichnis 1989/90 (EDMZ 1989)

Tab. 2.17: Flächendeckungsgrad der Analytik und Anwendungsgebiete von in schweizerischen Grundwässern in den Jahren 1988 und 1989 nachgewiesenen PBM-Wirkstoffen.

2.6.2.3 Schlußfolgerungen aus der Umfrage bei den Kantonalen Laboratorien

Grundsätzlich kennen wir bisher lediglich die Belastungen des Grundwassers durch solche PBM-Stoffe, die spurenanalytisch nachweisbar sind und auf die flächendeckend untersucht wird (ZULLEI-SEIBERT 1990).

Der Untersuchungszustand des schweizerischen Grundwassers auf Rückstände von PBM-Wirkstoffen erwies sich als von Kanton zu Kanton äußerst unterschiedlich. Dies betraf sowohl die Beprobungsdichte als auch das untersuchte Substanzspektrum. Mit Ausnahme von zwei Wirkstoffen (Atrazin und Simazin) ist der Kenntnisstand lückenhaft, auf 74% der organischen PBM-Wirkstoffe wurden keine Untersuchungen durchgeführt.

Trotz umfangreicher Meßdaten ist eine flächendeckende Aussage zum Belastungszustand des schweizerischen Grundwassers äußerst schwierig. Dies liegt neben der Heterogenität der Daten an der Vielzahl der zu untersuchenden PBM, an der Unmenge von GW-Fassungen, an der unterschiedlichen instrumentellen Ausstattung der Laboratorien und an der generell schwierigen Interpretierbarkeit spurenanalytischer Einzelergebnisse. Von bedeutenden Meßfehlern bei der Spurenanalytik ist zudem auch bei vergleichsweise "einfachen Stoffgruppen", wie Triazinen, nach wie vor auszugehen (WEIL & HÖRMANN 1991; GUTH 1991).

Es kann bei den derzeitigen technischen Möglichkeiten der PBM-Analytik nicht darum gehen, auf möglichst viele Substanzen zu untersuchen, sondern vielmehr die Belastungssituation durch erwiesenermaßen grundwassergefährdende Stoffe genau zu überwachen. Durch stärker vereinheitlichte Untersuchungsprogramme (zeitliche und räumliche Probenahmedichte, Substanzspektrum, Analytik) auf solche potentiellen Kontaminanten ließe sich die Vergleichbarkeit der ermittelten Daten verbessern, was wiederum einen wesentlich homogenen Überblick über die Gesamtbelastungssituation erlauben würde. Vereinheitlichte Bestimmungsverfahren würden zusätzlich den erheblichen Kosten- und Zeitaufwand bei der Verfahrensentwicklung deutlich verringern.

Die hierzu in der Analysepraxis zunehmend eingesetzten Standard-Bestimmungsprogramme auf - nach bisherigen Kenntnissen - grundwasserrelevante PBM-Wirkstoffe müssen jederzeit an spezifisch regionale Fragestellungen angepaßt werden können. Weiterhin sind sowohl das ausgewählte Substanzspektrum wie auch die eingesetzten Bestimmungsverfahren ständig auf dem neuesten Stand zu halten.

Ein Blick auf die an schweizerischen Grundwässern ausgeführten PBM-Bestimmungen zeigt, daß nur auf einen Teil der nach heutigem Wissensstand potentiell grundwassergefährdenden PBM-Wirkstoffe untersucht wurde. Zumeist sind die ermittelten Daten zudem nur regional aussagekräftig bzw. basieren auf sehr kleinen Probenzahlen.

Auf die nach derzeitigen Erkenntnissen problematischste Wirkstoffgruppe - die Triazinherbizide - wurde folgerichtig am umfassendsten untersucht. Die verbreitet erheblichen Spurenbelastungen, vor allem durch Atrazin und Simazin, aber auch durch andere Triazine und deren Abbauprodukte, bestätigen die Sonderstellung dieser Wirkstoffgruppe. Die Spitze eines Eisberges an Belastungen durch weitere weniger gut untersuchte Substanzen - wie vielfach befürchtet - scheinen diese Ergebnisse jedoch nicht darzustellen.

So konnten 8 weitere für die landwirtschaftliche Anwendung zugelassene Wirkstoffe (Carbofuran, Chlortoluron, Diazinon, Diuron, Isoproturon, Metalaxyl, Metamitron, Metolachlor), die in größerer Zahl und in mehreren Kantonen spurenanalytisch bestimmt wurden, nur sehr vereinzelt nachgewiesen werden, obwohl es sich hierbei um als potentiell grundwassergefährdend geltende Harnstoff- und Carbonsäurederivate, Amide bzw. Carbamate handelte. Das Gleiche gilt für verschiedene Wirkstoffe der Klasse III (vgl. Tab. 2.16).

Andererseits wurden mindestens 18 nach derzeitigem Kenntnisstand als problematisch einzustufende Wirkstoffe bzw. Abbauprodukte in den Untersuchungen nicht oder nur unzureichend erfaßt.

Die oben geschilderten Verhältnisse sind in Tabelle 2.18 durch eine Gegenüberstellung einer aktuellen Analytik-Prioritätenliste mit der Untersuchungspraxis der Kantonalen Laboratorien dargestellt. Die Prioritätenliste basiert auf Gefährdungslisten verschiedener europäischer Staaten (Kap. 3.8; vgl. auch Tab 2.16, 3.6 und Anhangtab. 7), PBM-Funden in Grundwässern (Kap.3.7) und Angaben zu PBM-Anwendungsmengen in der Schweiz (Kap. 2.5). Zwei verschiedene Prioritätenstufen ('sehr hoch' und 'hoch') werden dabei unterschieden. Gegenübergestellt ist die Analysepraxis für diese Stoffe in der Schweiz entsprechend den 5 Stufen der Untersuchungsintensität aus diesem Kapitel.

	EMPFOHLENE UNTERSUCHUNGSPRÄFERENZ		UNTERSUCHUNGSPRAXIS KANT. LABORATORIEN				
	sehr hoch	hoch	I	II	III	IV	V
HERBIZID-WIRKSTOFFE							
Triazinverbindungen							
- Atrazin	x		x				
- Metamitron		x		x			
- Metribuzin		x			x		
- Propazin		x		x			
(- Prometryn		x		x)			
- Simazin	x		x				
- Terbutylazin	x			x			
Triazin-Metaboliten							
- Desethylatrazin	x			x			
- Desisopropylatrazin	x					x	
- Desethyldeisopropylatrazin		x					x
Heterocyclische Verbindungen							
- Bentazon		x					x
(- Bromacil		x			x)		
- Chloridazon		x			x		
- Dichlobenil		x				x	
- Pyridate		x					x
(- Trichloressigsäure TCA		x			x)		
Harnstoffderivate							
- Chlortoluron	x			x			
- Diuron	x			x			
- Isoproturon	x			x			
- Methabenzthiazuron	x					x	
- Metobromuron		x				x	
- Metoxuron		x				x	
Carbonsäurederivate							
- 2,4-D	x				x		
- 2,4-DP	x						x
- Diazinon		x		x			
- Dicamba		x					x
- MCPA	x				x		
- MCPP	x						x

Tab. 2.18: PBM-Spurenanalytik im schweizerischen Grund- und Trinkwasser: Vergleich zwischen der Untersuchungspraxis der Kantonalen Laboratorien in den Jahren 1988 und 1989 sowie den nach den derzeitigen Erkenntnissen (theoretische und empirische Anhaltspunkte) zu empfehlenden Untersuchungspräferenzen. (Fortsetzung folgende Seite)

	EMPFOHLENE UNTERSUCHUNGSPRÄFERENZ		UNTERSUCHUNGSPRAXIS KANT. LABORATORIEN				
	sehr hoch	hoch	I	II	III	IV	V
Amide/Anilide							
- Alachlor		x					x
- Metazachlor	x					x	
- Metolachlor	x			x			
Andere Verbindungen							
- Glyphosate		x			x		
- Pendimethalin		x				x	
FUNGIZID-WIRKSTOFFE							
Amide							
- Metalaxyl		x		x			
- Oxadixyl		x				x	
Dithiocarbamatverbindungen							
- Metabolit ETU		x					x
INSEKTIZID-WIRKSTOFFE							
Carbamatverbindungen							
- Aldicarb	x						x
(einschl. -sulfon und -sulfoxid)							
- Carbofuran		x		x			
- Methomyl		x					x

I Rückstandsbestimmungen mehr oder weniger flächendeckend

II Häufige Rückstandsbestimmungen in mehreren Kantonen

III Häufige Rückstandsbestimmungen in ein bis zwei Kantonen

IV Vereinzelte Rückstandsbestimmungen in mehreren Kantonen

V Keine Rückstandsbestimmungen

In Klammern: Im Pflanzenschutzmittelverzeichnis (EDMZ 1989) nicht aufgeführte Wirkstoffe.

Tab. 2.18: PBM-Spurenanalytik im schweizerischen Grund- und Trinkwasser: Vergleich zwischen der Untersuchungspraxis der Kantonalen Laboratorien in den Jahren 1988 und 1989 sowie den nach den derzeitigen Erkenntnissen (theoretische und empirische Anhaltspunkte) zu empfehlenden Untersuchungspräferenzen.

KURZZUSAMMENFASSUNG KAP. 2.6

- Die Herbizide Atrazin, Isoproturon und TCA sowie die Triazin-Metaboliten Desethyl- und Desisopropylatrazin wurden im Rahmen der SGCI-Untersuchungen 1987/88 auf PBM-Rückstände in Grundwässern in Konzentrationen über 0.05 µg/l nachgewiesen.
- Die Kantonalen Laboratorien der Schweiz (ohne Kt. Zürich) untersuchten das Grundwasser (Trink-, Quell- und Grundwasser) während der Jahre 1988 und 1989 mit 10.212 bzw. 7.048 Einzelstoffanalysen auf insgesamt 80 organische PBM-Wirkstoffe. 66 davon sind laut dem PSM-Verzeichnis 1989/90 (EDMZ 1989) für die landwirtschaftliche Anwendung zugelassen.
- Mehr oder weniger flächendeckend wurde das Grundwasser auf 2 Wirkstoffe - Atrazin und Simazin - untersucht.
- Auf 28 weitere PBM-Substanzen (19 davon für die landwirtschaftliche Anwendung zugelassen) wurde zumindest in einem Kanton flächendeckend untersucht.
- Die Untersuchungen der Kantonschemiker haben Überschreitungen des schweizerischen Trinkwasser-Toleranzwertes von 0.1 µg/l für 13 PBM-Wirkstoffe bzw. deren Abbauprodukte ergeben. Es handelt sich dabei um die Wirkstoffe Atrazin, Bromacil, Diuron, Glyphosat, Isoproturon, Metribuzin, Prometryn, Propazin, Simazin, TCA, Terbutylazin, Trietazin und das Abbauprodukt Desethylatrazin.
- Weitere 11 PBM-Wirkstoffe wurden in Rückstandskonzentrationen unter dem Toleranzwert nachgewiesen: Dichlobenil, Fenpropimorph, Metalaxyl, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Metobromuron, Metolachlor, Metoxuron, Trifluralin, Vinclozolin.
- Auf Rückstände von 176 der für die landwirtschaftliche Anwendung zugelassenen organischen PBM und nahezu die Gesamtheit der Metaboliten wurde das Grundwasser in den Jahren 1988 und 1989 nicht untersucht.

3 PFLANZENBEHANDLUNGSMITTEL UND GRUNDWASSER - GRUNDLAGEN

Im Anschluß an die experimentellen Teile 1 (Fallstudie) und 2 (Ergänzende PBM-Untersuchungen) sollen in diesem Kapitel - gestützt auf Literaturangaben - die wichtigsten Grundlagen zum Themenkreis 'PBM-Rückstände im Grundwasser' zusammengefaßt werden. Die Kapitel 1 bis 3 bilden damit die Basis für die in Kapitel 4 vorgestellte Methodik zur Grundwasserüberwachung auf PBM-Rückstände (vgl. Abb. 0.2).

3.1 Toxikologische Bewertung von PBM-Rückständen im Trinkwasser

Bei den zur landwirtschaftlichen Anwendung zugelassenen PBM-Wirkstoffen handelt es sich um eine toxikologisch äußerst heterogene Gruppe von anorganischen, vor allem aber organischen Syntheseprodukten, deren größte Gemeinsamkeit bestimmungsgemäß eine ausgeprägte biologische Aktivität darstellt. Durch ihre Anwendung können daher die menschliche Gesundheit und die Umwelt gefährdet werden.

Aufgabe einer toxikologischen Bewertung von PBM-Wirkstoffen sind

- die experimentelle Erfassung des toxischen Profils
- und die Abschätzung der Gefährdungswahrscheinlichkeit.

Im Trinkwasser ist eine **a k u t t o x i s c h e W i r k u n g**, ausgelöst durch organische Xenobiotika und speziell durch PBM, kaum von Bedeutung (SAUVEGRAIN 1981; WHO 1984). Derart hohe Konzentrationen können lediglich bei massiven lokalen Verunreinigungen erreicht werden; organoleptische Befunde machen das Trinkwasser jedoch in solchen Fällen bereits weitgehend ungenießbar.

Für den anwendenden Landwirt können PBM dagegen, vor allem in Pulverform, akute gesundheitliche Risiken in sich bergen. Nach dem Bundesgesetz über den Verkehr mit Giften (GiftG) sind die einzelnen Produkte daher in 5 verschiedene Giftklassen eingeteilt und mit entsprechenden Anwendungshinweisen versehen. Grundlage von Abschätzungen der akuten Toxizität sind in Tierversuchen ermittelte LD₅₀-Werte (Definition s.u.). Stoffe, die reversibel und allein durch ihre Masse bzw. ihre Molekülzahl wirken (Mengengifte), sind unterhalb von 1/100 bis 1/1000 ihrer LD₅₀ nicht mehr giftig (DIETER 1989).

Die Diskussionen um die Gefährlichkeit von PBM-Rückständen in Lebensmitteln gehen auf mögliche **c h r o n i s c h e b z w . L a n g z e i t - t o x i s c h e W i r k u n g e n** geringster PBM-Konzentrationen zurück. Hierzu zählen auch kanzerogene (krebsauslösende), mutagene (erbgutverändernde) und teratogene (Mißbildungen auslösende) oder allgemeiner genotoxische (die genetische Information verändernde) Eigenschaften.

Bei als kanzerogen erkannten Stoffen wird zwischen direkt bzw. nach metabolischer Umwandlung krebsauslösenden Substanzen (initiiierend, solitärkanzerogen) und bedingt krebsauslösenden Stoffen (nicht initiierend) unterschieden. Diese Unterscheidung ist insofern wichtig, als für nicht initiierende Karzinogene wie auch für teratogene Substanzen eine unwirksame Dosis festlegbar ist, während dies für Solitärkarzinogene und mutagene Stoffe unmöglich ist (DFG 1990b). Niedrige Konzentrationen von initiierenden Karzinogenen stellen ein zwar geringes, aber definiertes Risiko dar, während niedrige Dosierungen von nicht initiierenden Karzinogenen reversibel sein können (LINGK 1990).

Als eindeutige Karzinogene haben sich im Tierversuch beispielsweise das Anilid-Herbizid Alachlor, die Phthalimidfungizide Captafol, Captan und Folpet und die Dithiocarbamatfungizide Maneb, Mancozeb, Metiram und Zineb erwiesen. Die Kanzerogenität der Dithiocarbamate geht auf die quasi simultane Bildung des Abbauproduktes ETU zurück (DIETER 1989). Für das Harnstoff-Herbizid Linuron besteht ein Verdacht auf Kanzerogenität.

In tierexperimentellen Untersuchungen auf allergisierende Eigenschaften von Pflanzenbehandlungsmitteln wurden bislang unsichere, individuell schwankende Dosis-Wirkung-Beziehungen festgestellt. Erkenntnisse über Verbrauchergefährdungen liegen für die derzeitigen Rückstandskonzentrationen bislang nicht vor (DFG 1990a).

Vorgehen bei der toxikologischen Bewertung eines Stoffes

Unzählige Untersuchungen zur Bewertung der Langzeittoxizität organischer Substanzen sind dokumentiert. Eingangs werden dazu physikalische und chemische Wirkstoff-Daten toxikologisch ausgewertet. Die wesentlichen Grundlagen liefern jedoch Tierexperimente, die zum Ziel haben, diejenige Dosis zu ermitteln, bei der keiner der beobachteten Parameter (chronische, kanzerogene, mutagene, teratogene etc. Wirkung) mehr pathologische Wirkung zeigt. Außerdem kommen in-vitro-Methoden und toxikologische Modelle zum Einsatz.

Nach dem Konzept der Weltgesundheitsbehörde (WHO 1984) ermitteln diese Untersuchungen eine sogenannte Dosis ohne Wirkung, als NEL (no effect level), NOEL (no observed effect level) oder NOAEL (no observed adverse effect level). Man geht also davon aus, daß eine Schwellendosis existiert, unter der eine Substanz keinerlei nachteilige Wirkung mehr ausübt und über der eine eindeutige Dosis-Wirkung-Beziehung besteht. Das Vorhandensein einer solchen Schwellendosis ist allerdings nicht allgemein anerkannt. Für Solitärkarzinogene und mutagene Stoffe können aus diesem Grunde keine NOEL's aufgestellt werden (s.o.).

Zur Extrapolation der tierexperimentellen NOEL-Daten auf den Menschen werden (Un-) Sicherheitsfaktoren in die Risikoabschätzung einbezogen. Bei ausreichender Datenlage wird ein empirischer, nicht wissenschaftlich begründeter Faktor von 100, bei schwerwiegenden Effekten oder Unsicherheiten auch von bis zu 500 (DFG 1990c) bzw. von bis zu 1000 (WHO 1984, 1987) verwandt. Durch Division des jeweiligen NOEL durch den zugehörigen Sicherheitsfaktor ergibt sich der nach WHO-Nomenklatur als ADI (acceptable daily intake; WHO 1984) bezeichnete Schwellenwert (mg/kg·d) der für den Menschen tolerierbaren täglichen Gesamtexposition (vgl. auch Tab. 3.1). ADI-Werte werden durch das jährlich beratende JMPR der WHO (joint meeting on pesticide residues) festgelegt. Im Jahr 1988 lagen ADI-Werte für 133 PBM vor. Je nach PBM-Substanz beträgt die höchstzulässige Aufnahme (WHO-Werte) von in der Schweiz zugelassenen PBM (vgl. Anhangtab. 7, Spalte 14) zwischen 0.15 µg (MCPA) und 300 µg (2,4-D, Dichlofluamid, Glyphosat, Iprodion und Thibendazol) pro kg Körpergewicht und Tag.

ADI-Werte stellen weder eine unveränderliche Größe (ständige Anpassung an neue wissenschaftliche Kenntnisse), noch einen absoluten Schutz des Verbrauchers dar, sondern sind eine konservative, vorsichtige Annahme (LINGK 1990).

Das Beispiel von Atrazin, das in Tierversuchen in hohen Dosen bedingt krebsauslösende Wirkung zeigte (DFG 1990b), illustriert das differenzierte Vorgehen bei der ADI-Wert-Ermittlung. Da eine Übertragbarkeit des kanzerogenen Wirkmechanismus auf den Menschen unter praxisrelevanten Expositionsbedingungen nicht wahrscheinlich erscheint, wurde Atrazin nicht als kanzerogen eingestuft. Gleichzeitig wurde aber der WHO-Richtwert vorsorglich um den Faktor 30 gesenkt.

Für zahlreiche PBM-Substanzen bestanden bislang in Ermangelung von zuverlässigen toxikologischen Daten (die Vorlage von Toxizitätsstudien ist nur im Rahmen des Zulassungsverfahrens für neue PBM-Wirkstoffe Pflicht) oder wegen Hinweisen auf kanzerogene Wirkung keine WHO-ADI-Werte. Die Senatskommission für Pflanzenschutz-, Pflanzenbehandlungs- und Vorratsschutzmittel

der DFG hat jüngst zahlreiche weitere Schwellenwerte erarbeitet (DFG 1990a). Sie wurden analog dem WHO-Prinzip, allerdings nach neuen Verfahrensgrundsätzen zur Ermittlung von Sicherheitsfaktoren erstellt und werden deshalb als DTA-Werte (duldbare tägliche Aufnahmemenge) bezeichnet (DTA-Werte für die in der Schweiz zugelassenen PBM siehe Kap. 3.8 bzw. Anhangtab. 7, Spalte 14).

Viele Spurenstoffe werden nicht über das Trinkwasser sondern über andere Lebensmittel aufgenommen. Durch das JMPR werden daher für zahlreiche PBM-Wirkstoffe maximale Rückstandsmengen in landwirtschaftlichen Lebensmittelprodukten, sogenannte MRL-Werte (maximum residue limits), definiert. Die Mehrzahl dieser Werte wird von den Mitgliedstaaten der Vereinten Nationen übernommen, u.a. um den Handelsverkehr mit Agrarprodukten zu erleichtern (PIETERS 1990). Die Gesamtexposition aus MRL's in Lebensmitteln und höchstzulässiger PBM-Konzentration im Trinkwasser (Richtwerte bzw. guideline-values: Anhangtab. 7, Spalte 15; Tab. 3.1; Kap. 3.2.1) hat nach dem WHO-Konzept für einen bestimmten Wirkstoff den ADI-Wert nicht zu überschreiten, um eine risikofreie Lebensmittelaufnahme zu gewährleisten. Die von der WHO vorgeschlagenen Höchstwerte gehen von der Einhaltung der definierten GAP (good agricultural practice) bzw. GLP (gute landwirtschaftliche Praxis) aus.

Wirkstoff	Akute Toxizität	Chronische Toxizität		
	LD ₅₀ Ratte (mg/kg)	No effect level (mg/kg•d)	Acceptable Daily Intake (mg/kg•d)	TW-Richtwert (µg/l)
Benomyl	>9590	30	0.02	70
Carbendazim	15000	25	0.01	35
Ethiophencarb	411-499	10	0.1	350
Iprodion	3500	25	0.3	1050
Metalaxyl	669	2.5	0.03	105
Parathion	6-15	0.05	0.005	2
Pirimicarb	147	9	0.02	70
Prochloraz	1600-2400	1.3	0.01	35
Triadimefon	363-568	2.5	0.03	105

Tab. 3.1: Beispiele für Angaben zur akuten und chronischen Toxizität (NEL, ADI-Wert, TW-Richtwert) ausgewählter PBM-Wirkstoffe (nach HEITEFUSS 1987).

Zusammenfassung der in der WHO-Terminologie gebräuchlichen Begriffe:

- LD₅₀** (akute orale) *lethal dose*
Dosis eines Wirkstoffes, die oral verabreicht werden muß, um 50% der Testorganismen in einer definierten Zeiteinheit abzutöten.
- NOEL** *no effect level*
Höchste Dosierung eines Stoffes, bei der innerhalb des Versuchszeitraumes gegenüber den Kontrollen keine statistisch nachweisbare Änderung einer definierten Meßgröße beobachtet wird.
- ADI/DTA** *acceptable daily intake / duldbare tägliche Aufnahme*
Menge eines Stoffes (mg/kg Körpergewicht•Tag), die der Verbraucher unter Berücksichtigung aller vorhandenen wissenschaftlichen Kenntnisse ohne erkennbares Risiko täglich ein Leben lang aufnehmen kann.

MRL *maximum residue limit*
Höchstmenge (mg/kg), die von einem bestimmten Pflanzenbehandlungsmittel in einem landwirtschaftlichen Produkt vorhanden sein darf.

Weiterhin sind folgende, aus MRL-Werten abgeleitete Größen gebräuchlich (nach unten hin zunehmend realistisch):

TMDI *theoretical maximum daily intake*
Theoretische maximale tägliche Aufnahme - nach spezifischer Lebensmittelaufnahme und zugehörigen MRL-Werten maximal erreichbare tägliche PBM-Aufnahme.

EMDI *estimated maximum daily intake*
Geschätzte maximale tägliche Aufnahme - TMDI unter Berücksichtigung der PBM-Verluste bei Transport, Zubereitung etc.

EDI *estimated daily intake*
Geschätzte tägliche Aufnahme - zusätzliche Berücksichtigung des unterschiedlichen PBM-Vorkommens in verschiedenen Lebensmitteln.

3.2 Gesetzliche Bestimmungen zur Beurteilung von Pflanzenbehandlungsmittel-Rückständen in Trinkwässern

3.2.1 TRINKWASSER-GRENZWERTKONZEPTE

Eine besonders im Hinblick auf chronische Toxizitätswerte von Xenobiotika unvollständige Datenlage spiegelt sich in der Praxis durch die Anwendung zweier grundverschiedener Grenzwertkonzepte für PBM-Rückstände im Trinkwasser wieder. Das in zahlreichen Staaten, darunter auch den USA, angewandte WHO-Konzept legt für den einzelnen Wirkstoff auf der Grundlage von ADI-Werten toxikologisch begründete Richtwerte fest. Die Staaten der Europäischen Gemeinschaft (EG) einschließlich der Schweiz haben sich dagegen als Vorsorgemaßnahme für einen einheitlichen, extrem niedrigen Grenz- bzw. Toleranz-Wert entschieden (EG-Konzept).

W H O - K o n z e p t

Die wie oben beschrieben (Kap. 3.1) ermittelten ADI-Vorschläge bilden die Basis für die Festlegung von Trinkwasser-Richtwerten (guideline-values). Diese Richtwerte sollen aus toxikologischen Gründen im Trinkwasser nicht überschritten werden. Bei der WHO-Richtwertberechnung geht man davon aus, daß neben der Aufnahme über Nahrung und Atemwege 10% des ADI (10%-Regel) über das Trinkwasser aufgenommen werden (WHO 1987). In Abhängigkeit vom toxikologischen Profil des jeweiligen PBM-Wirkstoffes bewegen sich die vorgeschlagenen Richtwerte in einer enorm großen Konzentrationsspanne von vier Zehnerpotenzen zwischen 100 Nanogramm und mehr als 1 Milligramm pro Liter Trinkwasser (Richtwerte für die in der Schweiz zugelassenen PBM zusammengestellt in Anhangtab. 7). In diesem Zusammenhang ist anzufügen, daß das WHO-Konzept effektiven Vermeidungsstrategien den Vorrang einräumt, indem es sich darum bemüht, PBM-Konzentrationen auch unterhalb des Richtwertes weiter zu reduzieren (DIETER 1989).

E G - K o n z e p t

Die 'EG-Richtlinie vom 15. Juli 1980 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch' (EG 1980), legt für "Pestizide und ähnliche Produkte" Höchstkonzentrationen von 0.1 µg/l für die Einzelsubstanz und 0.5 µg/l für die Summe fest. Die Richtlinie sollte innerhalb von 5 Jahren in die nationale Gesetzgebung der Mitgliedstaaten aufgenommen werden. Es wurden jedoch weitere Fristen gewährt, um Analysemethoden zu entwickeln, die die Überprüfbarkeit der neuen Grenzwerte gewährleisten sollten. So gelten die Grenzwerte für "chemische Stoffe zur Pflanzenbehandlung und Schädlingsbekämpfung einschließlich toxischer Hauptabbauprodukte" in der Bundesrepublik Deutschland erst seit dem 01.10.1989 verbindlich (entsprechend Trinkwasserverordnung vom 22. Mai 1986).

S c h w e i z

Das Eidg. Departement des Innern (EDI) hat in der 'Verordnung über Fremd- und Inhaltsstoffe in Lebensmitteln' vom 27. Februar 1986 (Fremd- und Inhaltsstoffverordnung, FIV 1989) einen einheitlichen Trinkwasser-Toleranzwert¹ für "Pestizide und ähnliche Substanzen" von 0.1 µg/l für die Einzelsubstanz und von 0.5 µg/l für die Summe festgelegt. Grenzwerte² sind dagegen für PBM-

¹ Toleranzwert Toleranzwerte sind Höchstkonzentrationen von Stoffen, bei deren Überschreiten das Lebensmittel von der Vollzugsbehörde beanstandet wird (FIV 1989 Art. 2).

² Grenzwert Grenzwerte sind Höchstkonzentrationen von Stoffen, bei deren Überschreiten das Lebensmittel für die menschliche Ernährung ungeeignet ist (FIV 1989 Art. 2).

Rückstände in Schweizer Trinkwasser nicht festgelegt. Diese Regelung lehnt sich eng an die EG-Richtlinie aus dem Jahre 1980 an (s.o.).

Die amtliche Lebensmittelkontrolle, und damit auch die Überwachung von Stoffkonzentrationen bezüglich der Toleranz- und Grenzwerte im Trinkwasser, untersteht den Kantonalen Laboratorien. Die FIV legt die Höchstkonzentrationen von Stoffen fest, die in oder auf einem bestimmten Lebensmittel im Zeitpunkt der Abgabe an den Konsumenten noch vorhanden sein dürfen.

Der Aufbau der schweizerischen Trinkwassergesetzgebung innerhalb der Lebensmittelgesetzgebung kann zusammengefaßt folgendermaßen dargestellt werden (nach GRÜTTER 1991):

Bundesverfassung Art. 69 bis (1896)

Der Bund kann gesetzliche Bestimmungen über den Verkehr mit Nahrungs- und Genussmitteln erlassen.

↓ Lebensmittelgesetz Art. 54 und Art. 55 (LMG, 1905)

Der Bund erläßt Vorschriften zum Schutze der Gesundheit und zur Verhütung von Täuschung.

Der Bundesrat stellt Bestimmungen über Untersuchungsmethoden und Grundsätze zur Beurteilung auf (Lebensmittelbuch).

↓ Lebensmittelverordnung Art. 7 (LMV, 1936)

Das Eidg. Departement des Innern (EDI) kann die Beurteilung von Fremdstoffen regeln und Höchstkonzentrationen festlegen (Fremd- und Inhaltsstoffverordnung).

↓ Fremd- und Inhaltsstoffverordnung Art. 55 (FIV, 1986)

↓ Lebensmittelbuch

EG-Konzept - Grundgedanken

Das Konzept eines einheitlichen, extrem niedrigen Grenzwertes für PBM-Rückstände in Trinkwässern, wie es in Europa - mit Erfolg - angewandt wird, ist ein eindeutiges Vorsorgekonzept, das auf politischen und nicht auf wissenschaftlichen Entscheidungen beruht. Es war zunächst technisch bestimmt, da der 0.1 µg-Wert Mitte der 70-er Jahre als eine 5 bis 10 Jahre später für die meisten PBM nachweisbare Minimalkonzentration angesehen wurde. Eine Konzentration von 0.1 µg/l sollte daher eine analysetechnisch verifizierbare Abwesenheit von PBM-Rückständen im Trinkwasser (Nullkonzept) garantieren. Erst mit der, auch durch die 0.1-µg/l-Forderung bedingten, raschen Entwicklung der Spurenanalytik sind heute Diskussionen um die human- und ökotoxikologische Relevanz von Mikrospuren im Nanogramm-Bereich möglich geworden.

Die Grenzwertproblematik bewegt sich in einem Spannungsfeld zwischen den Forderungen von Umwelthygiene, Humantoxikologie und Nutzungsinteressen. In Anbetracht der z.T. kontroversen Diskussionen um den PBM-Toleranz- bzw. Grenz-Wert und einer häufig geäußerten Empfehlung zur Einführung des WHO-Konzeptes auch für die europäischen Staaten sollen nachfolgend wichtige Argumente für die Berechtigung des auch in der Schweiz gültigen EG-Konzeptes zusammengefaßt werden. Sie unterstreichen den besonderen Schutzanspruch des Trinkwassers (DIETER 1988, 1989, 1990; RUCHAY 1989; SCHLATTER 1988; KLEIN 1989; LINGK 1990; DFG 1990a):

- Trinkwasser ist neben der Luft das einzige Lebensmittel, welches gleichzeitig Teil der Biosphäre ist. Es ist deshalb eine umwelthygienische Verpflichtung, Einträge ins Grundwasser, aus dem der größte Teil des Trinkwassers entnommen wird, zu verhindern, anstatt Kontaminationen bis zu einem bestimmten Grade zu akzeptieren. Dies gilt insbesondere, da Schadstoffe im Grundwasser in der Regel lange Verweilzeiten zwischen Eintrag und Entnahme aufweisen.

- Trinkwasser ist neben der Luft das einzige Lebensmittel, zu dem der Verbraucher keine gleichwertige Alternative hat und zu dessen Aufnahme er daher gezwungen ist. Die Verwendung von Mineralwässern als Trinkwasserersatz ist bekanntlich problematisch. An das besondere Lebensmittel Trinkwasser sind deshalb besonders strenge Anforderungen in Bezug auf Reinheit und gesundheitliche Unbedenklichkeit zu stellen. Anthropogene Einflüsse sollten soweit irgend möglich vom Grundwasser ferngehalten werden.
- Der Einfluß von PBM-Spuren auf die Grundwasserbiozönose (Mikro- und Makroorganismen) ist bislang weitgehend unbekannt. Vergleiche von Stoffmassenkonzentrationen im Interstitialwasser zwischen natürlichen Biomassekonzentrationen und PBM-Konzentrationen im ADI-Bereich zeigen jedoch die Relevanz der PBM-Rückstände für eine mögliche Entstabilisierung des Systems. Ein niedriger Vorsorgewert ist daher auch eine ökosystemare bzw. ökotoxikologische Forderung (KLEIN 1989).
- PBM sind im Trinkwasser nutzlos, was ein wichtiger Unterschied zu PBM-Rückständen auf landwirtschaftlichen Produkten ist, wo die PBM einen ertragssteigernden bzw. ertragssichernden Effekt besitzen.
- Bei strikter Anwendung des WHO-Konzeptes wären unter - hypothetischer - Ausschöpfung der tolerierbaren Höchstkonzentrationen nur einiger weniger bereits im Grundwasser der Schweiz nachgewiesener Herbizide Gesamtgehalte von mehreren hundert Mikrogramm pro Liter möglich. In Anbetracht der derzeitigen Belastungssituation ist eine solche Überlegung zwar illusorisch. Weiß man aber, ob ähnliche Anstrengungen wie heute im Grundwasserschutz unternommen würden, wenn solche Konzentrationen "zulässig" wären? Auf jeden Fall wird durch den niedrigen Toleranzwert ein "Rechtsanspruch" auf ein gewisses Maß an Verunreinigung verhindert.
- Befundunsicherheit:
Die im WHO-Konzept eingesetzten (Un-)Sicherheitsfaktoren von 10 bis 1000 beim Übergang von der tierexperimentell ermittelten wirkungslosen Schwellendosis (NOEL) zur humantoxikologisch duldbaren täglichen Aufnahmemenge (ADI) haben sich in der Vergangenheit für organische Substanzen bereits mehrmals als unzureichend erwiesen (DIETER 1990). ADI-Richtwerte geben immer nur den Stand der Forschung wieder und mußten daher bereits mehrmals nach unten korrigiert werden (z.B. Atrazin und Aldicarb). Tierexperimentelle Ergebnisse werden auch bei toxikologisch gut erforschten Wirkstoffen von verschiedenen Instanzen unterschiedlich beurteilt, wie dies die z.T. stark abweichenden Richtwerte von WHO, EPA, BAG und DFG beweisen.
- Toxikologische Berechtigung:
 - Für immerhin sechs der in der Schweiz zugelassenen PBM-Wirkstoffe (Alachlor, Dialifos, Dinocap, Haloxypop-aethoxyaethylester, MCPA, MCPB) sind TW-Richtwerte der WHO bzw. DFG zwischen 0.1 und 1.0 µg/l vorgeschlagen (WHO 1987; DFG 1990a). Für diese Substanzen ist der Trinkwasser-Toleranzwert von 0.1 µg/l daher voll bzw. nahezu toxikologisch begründet. Der Richtwert für Terbufos liegt mit 0.04 µg/l sogar unterhalb des Toleranzwertes.
 - Zahlreiche bei der anaeroben Bodenpassage oder der oxidativen TW-Aufbereitung (Ozonung, Chlorierung, UV-Behandlung und Aktivkohlebehandlung) entstehende Abbauprodukte von PBM sind toxikologisch bedenklich und können ausgeprägte mutagene oder karzinogene Wirkung besitzen. Im WHO-Konzept sind lediglich im Säugetier gebildete Metaboliten berücksichtigt, die nicht unbedingt mit diesen Abbauprodukten identisch sein müssen. Zu den verdächtigen chemischen Gruppen gehören chlorierte Aromaten, Nitroaromaten (z.B. Dinosebacetat, DNOC, Pendimethalin, Trifluralin etc.), chlorierte Phenole, chlorierte und alkylierte Aniline und Anilide (z.B. die Chloranilin-Herbizide Propanil, Diuron, Linuron, Monuron etc.) sowie halogenierte Verbindungen und Seitenketten. Abbauprodukte von PBM sind bislang erst sehr unvollständig erfaßt.

- **Additive und synergistische Wirkungen:**
PBM-Produkte sind häufig Wirkstoffmischungen bzw. sie kommen im Boden oder Grundwasser untereinander und mit anderen Xenobiotika in Kontakt. Die entstehenden Wirkstoffgemische oder Kopplungsprodukte können additive und synergistische (sich gegenseitig fördernde) Wirkung im menschlichen Organismus besitzen. Das Ergebnis können die Entstehung nicht-linearer Dosis-Wirkung-Beziehungen und die Herabsetzungen von Wirkungsschwellen sein. Die Problematik ist bislang erst sehr unzureichend erforscht, da diese Effekte im Tierversuch nicht überprüfbar sind. Die Gesamtexposition des Verbrauchers gegenüber xenobiotischen Schadstoffen aus Lebensmitteln und der Luft ist zudem weitgehend unbekannt.
- **Risikogruppen:**
Ein staatliches Schutzkonzept soll nicht nur das Kollektiv, sondern auch das Individuum schützen. Grenzwerte gelten aber gleichermaßen für gesunde Erwachsene, wie auch für Säuglinge, Kranke und andere Risikogruppen. Im WHO-Konzept wird von einem täglichen Pro-Kopf-Verbrauch von 2 l Trinkwasser ausgegangen; neuere Berechnungen legen 1.5 l/Tag zugrunde. Die Exposition der Verbraucher ist jedoch extrem unterschiedlich. So konsumieren Säuglinge bis zu 150 ml/kg Körpergewicht, Hitzearbeiter bis zu 100 ml/kg Körpergewicht und Dialysepatienten bis zur 700-fachen normalen Wassermenge.

3.2.2 TRINKWASSER-TOLERANZ-/GRENZWERT-ÜBERSCHREITUNGEN

In Anbetracht des niedrigen Trinkwasser-Toleranz- bzw. Grenzwertes für Pflanzenbehandlungsmittel und in Anbetracht des massiven Einsatzes dieser Stoffe (Schweiz: durchschnittlich 2.2 kg Wirkstoff pro ha der gesamten Landwirtschaftsfläche bzw. mehr als 7 kg Wirkstoff pro ha der direkt mit PBM behandelten Flächen) ist es in zahlreichen europäischen Staaten zu Überschreitungen des Schwellenwertes gekommen. Immerhin reichen theoretisch 100 g eines PBM-Wirkstoffes aus, um 1.000.000 m³ Wasser mit Konzentrationen in Höhe des 0.1 µg/l-Wertes zu belasten.

Eine häufig angewandte, sehr vereinfachte Überschlagsrechnung, die aber die Dimension des Problems gut verdeutlicht, lautet folgendermaßen:

Geht man von einer durchschnittlichen jährlichen Sickerwassermenge von 300 l/m² (30% bei 1000 mm/a) aus, so wird im neugebildeten Grundwasser eine PBM-Konzentration von 0.1 µg/l theoretisch bereits bei einer Auswaschung von 0.3 g PBM-Wirkstoff pro Hektar erreicht. Bei einer mittleren Wirkstoffdosierung von 2.2 kg PBM pro ha bzw. von 0.22 g/m² (in Realität ist der Wirkstoffaufwand um mehr als dreimal höher, vgl. Kap. 2.5.1) bedeutet dies, daß bereits die vollständige Versickerung der auf 6.8 m² ausgebrachten Wirkstoffmenge oder 1.5 g/ha Wirkstoff ausreichen, um das gesamte Sickerwasser eines Hektars auf Höhe des Summenwertes von 0.5 µg/l zu belasten. Dies bedeutet wiederum, daß die durchschnittlich ausgebrachte Wirkstoffmenge (2.2 kg/ha) in Atmosphäre, Pflanzendecke und Boden um 99.93% reduziert werden muß, damit die mittlere PBM-Konzentration im Sickerwasser den Summenwert nicht überschreitet. Eine Vergleichsrechnung für Nitrat zeigt, daß lediglich 84.2% der durchschnittlichen jährlichen Einsatzmenge an Gesamtstickstoff eliminiert werden muß, um den Trinkwasser-Toleranzwert von 40 mg/l einzuhalten.

Schweiz

Bei Toleranzwertüberschreitungen werden Lebensmittel entsprechend Fremd- und Inhaltsstoffverordnung (FIV 1989) lediglich beanstandet, jedoch nicht aus dem Verkehr gezogen (vgl. Kap. 3.2.1). Wie weit und für wie lange Zeit der Toleranzwert überschritten werden darf, ist nicht definiert. Es liegt daher im Ermessen des betreffenden Kantonschemikers ab welchen PBM-Konzentrationen er ein Trinkwasser als "für die menschliche Ernährung ungeeignet" erklärt. Die Kantonschemiker entscheiden z.T. in Anlehnung an Richtwerte, wie sie von WHO, EPA oder BGA etabliert wurden (GRÜTTER 1991). Dieser gesetzlich nicht geregelte Ermessensspielraum führt zu Verunsicherungen bei den Konsumenten. In Presseberichten ist oft völlig undifferenziert bereits bei toxikologisch

unrelevanten, geringfügigen Toleranzwert-Überschreitungen von "GW-Verseuchungen, GW-Vergiftungen etc." die Rede. Eine solche Situation dient weder dem Konsumenten noch GW-Schutzbemühungen und sollte baldmöglichst unter Einhaltung des derzeitigen Toleranzwertes geregelt werden. Eine Möglichkeit hierzu würde die Zulassung zeitlich befristeter, toxikologisch legitimer Grenzwert-Überschreitungen darstellen, wie dies in der Bundesrepublik Deutschland seit kurzem praktiziert wird (s.u.).

Europäische Gemeinschaft

Da Wasser mit PBM-Spurenrückständen oberhalb des 0.1 µg/l-Grenzwertes nicht mehr ins TW-Netz abgegeben werden darf, werden derzeit in verschiedenen Staaten der europäischen Gemeinschaft Ausnahmeregelungen erarbeitet, die eine befristete Überschreitung des Grenzwertes erlauben. In dieser Zeit müssen verpflichtend Sanierungsmaßnahmen durchgeführt werden. Die Ausnahmeregelungen stellen einen gangbaren Kompromiß zwischen toxikologischer Vorsorge und TW-Nutzungsinteressen dar.

In der Bundesrepublik Deutschland enthält die derzeit gültige Regelung über befristete Abweichungen vom Grenzwert folgende zentrale Punkte (BGA 1989; DIETER 1990):

- Es sind je nach Gefährdungsgrad 4 Konzentrationsobergrenzen (1.0, 3.0, 5.0 und 10.0 µg/l) für jeden zugelassenen Einzelwirkstoff (und Metaboliten) sowie Summen festgelegt (Einzelheiten siehe in Kap. 3.8 und Anhangtab. 7). Es wird hierbei davon ausgegangen, daß bei einer Grenzwertüberschreitung von bis zu 1.0 µg/l Gesundheitsgefährdungen nach derzeitigem Wissensstand nicht beobachtet wurden. Weiterhin sollten aus Vorsorgegründen Konzentrationen von 10 µg/l für Einzelstoffe und die Summe nicht überschritten werden.
- Bei Einhaltung der Ausnahmeregelungen wird eine Ausschöpfung der ADI-Zuteilungen von 10% nicht überschritten.
- Mutmaßlich genotoxische bzw. mutagene oder karzinogene Stoffe dürfen den Grenzwert von 0.1 µg/l nicht überschreiten.
- Normale Bildungsraten von Metaboliten (1-10%) sind im Konzept berücksichtigt.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) hat jüngst ebenfalls ein Konzept zur Beurteilung von befristeten Grenzwertüberschreitungen vorgelegt (DFG 1990a). Auch hier wird die Notwendigkeit von Sanierungsmaßnahmen während der Zeit der Ausnahmegenehmigung als vorrangig betont. Grundlage bei der Erstellung der toxikologisch begründeten DFG-Richtwerte waren bereits bestehende WHO-ADI-Werte sowie neu erarbeitete DTA-Werte (durchschnittliche tägliche Aufnahme) des BGA (Bundesgesundheitsamt) oder der DFG. Die Richtwerte ergeben sich aus einer 10-prozentigen Zuteilung der ADI/DTA-Werte auf die tägliche Trinkwasseraufnahme. Sie liegen für die in Deutschland zugelassenen PBM bei Konzentrationen zwischen 0.1 µg/l (= Grenzwert) und 1750 µg/l. Aus Vorsorgegründen wird jedoch einschränkend nur eine Überschreitung des Grenzwertes von bis zu höchstens 10 µg/l (Einzelstoff und Summe) als tolerierbar erachtet.

Die DFG-Richtwerte für die in der Schweiz zugelassenen PBM-Wirkstoffe sind in Anhangtab. 7, Spalte 15 zusammengestellt; Erläuterungen hierzu finden sich in Kap. 3.8.

3.3 Gesetzliche Grundlagen zur PBM-Anwendung

Der Umgang mit PBM ist zum Schutz des Menschen und der Umwelt durch ein umfangreiches gesetzliches Instrumentarium geregelt (vgl. Abb. 3.1). Einen Überblick über die gültigen Bestimmungen geben zwei Publikationen aus der Schriftenreihe Umweltschutz des Bundesamtes für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL) mit den Titeln 'Rechtliche Schranken beim Verkehr mit Pestiziden' (BALMER 1983) und 'Rechtliche Grundlagen bei der Anwendung von Pflanzenbehandlungsmitteln' (SCHMID & SCHMIDLI 1990).

Gemäß dem 'Verzeichnis für Pflanzenbehandlungsmittel' (vor 1991: 'Pflanzenschutzmittel und weitere Hilfsstoffe, bewilligt für die Landwirtschaft') der Eidgenössischen Forschungsanstalten (EDMZ 1991) werden folgende Anwendungsgruppen von PBM unterschieden:

- | | |
|----------------|--------------------------------------|
| - Akarizide | Mittel zur Bekämpfung von Milben |
| - Fungizide | Mittel zur Bekämpfung von Pilzen |
| - Herbizide | Mittel zur Bekämpfung von Unkraut |
| - Insektizide | Mittel zur Bekämpfung von Insekten |
| - Molluskizide | Mittel zur Bekämpfung von Schnecken |
| - Nematizide | Mittel zur Bekämpfung von Würmern |
| - Rodentizide | Mittel zur Bekämpfung von Nagetieren |

Weiterhin kommen lebende Organismen (Nutzorganismen), Präparate mit kombinierter Wirkung, Veredlungswachse und Wundverschlußmittel, Saatbeizmittel, Regulatoren für die Pflanzenentwicklung, Mittel zum Schutz von Erntegütern und Wildschutzmittel zum Einsatz.

PBM werden häufig auch als Pestizide oder Biozide bezeichnet.

Die PBM-Anwendung regelnde Gesetze und wichtigste Anwendungsbeschränkungen werden nachfolgend kurz zusammengefaßt:

Das Bundesgesetz über den Umweltschutz (Umweltschutzgesetz, USG) vom 7. Oktober 1983 hat zum Ziel, Menschen und Umwelt gegen schädliche Einwirkungen zu schützen. Es enthält in den Artikeln 26 bis 29 Vorschriften über umweltgefährdende Stoffe. Umgesetzt ist das Umweltschutzgesetz in der Verordnung über umweltgefährdende Stoffe (Stoffverordnung, StoV) (s.u.).

Das Bundesgesetz über den Schutz der Gewässer gegen Verunreinigung (Gewässerschutzgesetz, GSchG) vom 8. Oktober 1971 bezweckt die güte- und mengenmäßige Erhaltung bzw. Verbesserung der Gewässer im Interesse von Mensch und Umwelt. Es schreibt u.a. die Erstellung von Gewässerschutzbereichen, Grundwasserschutz-zonen und -arealen vor und enthält Bestimmungen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen. Die Stoffverordnung (s.u.) und die Verordnung über den Schutz der Gewässer vor wassergefährdenden Flüssigkeiten (VWF) vom 28. September 1981 stützen sich auf das Gewässerschutzgesetz.

Weitere Gesetze und aus diesen abgeleiteten Verordnungen bilden rechtliche Grundlagen für die PBM-Anwendung:

- Bundesgesetz über den Verkehr mit Giften (Giftgesetz, GiftG).
- Bundesgesetz über die Förderung der Landwirtschaft und die Erhaltung des Bauernstandes (Landwirtschaftsgesetz, LandwG).
- Bundesgesetz über den Natur- und Heimatschutz (NHG).
- Bundesgesetz betreffend den Verkehr mit Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen (Lebensmittelgesetz, LMG).
- Bundesgesetz betreffend die eidgenössische Oberaufsicht über die Forstpolizei (Forstpolizeigesetz, FoPolG).
- Schweizerisches Strafgesetzbuch (StGB).

Die wichtigsten Bestimmungen zu Herstellung, Zulassung, Anwendung und Entsorgung von Pflanzenbehandlungsmitteln enthält die Verordnung über umweltgefährdende Stoffe (Stoffverordnung, StoV) vom 9. Juni 1986.

- Die folgenden Begriffsdefinitionen werden darin vorgenommen (Anhang 4.3, Kap. 1):
 - 1 Pflanzenbehandlungsmittel (PBM) sind Pflanzenschutzmittel, Unkrautvertilgungsmittel und Regulatoren für die Pflanzenentwicklung.
 - 2 Pflanzenschutzmittel sind Erzeugnisse und Gegenstände, die Pflanzen und ihr Vermehrungsmaterial vor Krankheiten, Schädlingen usw. schützen. Ihnen gleichgestellt sind Mittel, die an geschlagenem Holz im Wald verwendet werden.
 - 3 Unkrautvertilgungsmittel sind Erzeugnisse und Gegenstände zur Beseitigung unerwünschter Pflanzen.
 - 4 Regulatoren für die Pflanzenentwicklung sind Erzeugnisse und Gegenstände, welche die Entwicklung von Pflanzen beeinflussen, aber nicht deren Ernährung dienen.
 - 5 Vorratsschutzmittel gelten nicht als Pflanzenbehandlungsmittel.
- Pflanzenschutzmittel, Phytohormone und Ernteschutzmittel dürfen in der Schweiz nur dann in den Verkehr gebracht werden, wenn sie zuvor von der Eidgenössischen Forschungsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau in Wädenswil bewilligt worden sind (Art. 22). Seit der Revision der Stoffverordnung gilt dies auch für Pflanzenbehandlungsmittel, die im nichtlandwirtschaftlichen Bereich eingesetzt werden (Art. 73).
- Verwendung und Entsorgung von Pflanzenbehandlungsmitteln (Anhang 4.3, Ziffer 3):
 - Pflanzenbehandlungsmittel dürfen (unter Vorbehalt) nicht verwendet werden
 - a. in Gebieten, die gestützt auf eidgenössisches oder kantonales Recht unter Naturschutz stehen, soweit die dazugehörigen Vorschriften nichts anderes bestimmen;
 - b. in Riedgebieten und Mooren;
 - c. in Hecken und Feldgehölzen;
 - d. in und an Oberflächengewässern;
 - e. im Fassungsgebiet von Grundwasserschutzzonen (Zone S 1).
 - Unkrautvertilgungsmittel und Regulatoren für die Pflanzenentwicklung dürfen zudem nicht verwendet werden
 - a. auf Dächern und Terrassen;
 - b. auf Lagerplätzen;
 - c. auf und an öffentlichen und mit Subventionen des Bundes errichteten privaten Straßen, Wegen und Parkplätzen, ausgenommen National- und Kantonsstrassen;
 - d. auf Böschungen von Strassen und Geleisen; ausgenommen ist das Beseitigen einzelner Pflanzen, deren Samen die Nutzung benachbarter landwirtschaftlicher Flächen erheblich erschweren oder die Ausläufer auf die Geleisebankette bilden.
 - Für die Verwendung von Pflanzenbehandlungsmitteln im Wald und am Waldrand gilt die Verordnung vom 16. Oktober 1956 über den forstlichen Pflanzenschutz.
 - Auf und an Geleisen im Fassungsgebiet von Grundwasserschutzzonen (Zone S 1) dürfen Pflanzenbehandlungsmittel nicht verwendet werden. Für die übrigen Geleiseabschnitte legt das Bundesamt für Verkehr mit Zustimmung des Bundesamtes für Umweltschutz die zum Schutz der Umwelt erforderlichen Einschränkungen spätestens bis zum 31. August 1991 fest. Es berücksichtigt dabei die örtlichen Verhältnisse und hört vor dem Entscheid die betroffenen Kantone an.
 - Auf und an National- und Kantonsstrassen dürfen Pflanzenbehandlungsmittel nicht vorbeugend, nicht auf Hartbelägen und nicht im Fassungsgebiet von Grundwasserschutzzonen (Zone S 1) verwendet werden. Für die übrigen Abschnitte dieser Strassen bestimmen die Kantone, ob und wie Pflanzenbehandlungsmittel verwendet werden dürfen.
 - Hersteller und Händler müssen die von ihnen abgegebenen Pflanzenbehandlungsmittel, die nicht mehr verwendet werden, vom Verbraucher zurücknehmen und sachgemäß entsorgen; im Kleinverkauf abgegebene Pflanzenbehandlungsmittel müssen sie unentgeltlich zurücknehmen.

	Zone S 1	Zone S 2	Übrige Flächen
<u>Landwirtschaft</u>		Auflagen gemäss Bewilligung	
<u>Wald, Waldrand</u>			Kant. Anwendungs- bewilligung
- Forstliche Pflanzgärten			
- Übriger Wald			
<u>Zierpflanzenbau</u>		Auflagen gemäss Bewilligung	
<u>Gewässer, Ufer, Naturschutzgebiete</u>			
<u>Verkehrsanlagen</u>		Kantonale Vorschriften	
- National- und Kantonsstrassen			
- Gemeindestrassen			
- Geleise		Wegleitung BAV/BUS	
- Böschungen an Geleisen und Strassen			
- Park- und Lagerplätze			
<u>Dächer und Terrassen</u>			

Abb. 3.1: Übersichtgraphik zu den geltenden PBM-Anwendungsverboten (aus BARBEN 1988).

Der Einsatz von PBM ist in der Schweiz gemäß weiterer Verordnungen und Bestimmungen (unter gewissen Bedingungen) eingeschränkt oder verboten:

- Die für die landwirtschaftliche Anwendung zugelassenen PBM sind in dem jährlich erscheinenden Verzeichnis für Pflanzenschutzmittel¹ und weitere Hilfsstoffe, bewilligt für die Landwirtschaft aufgelistet.

Gemäß dem Verzeichnis für 1990/91 (EDMZ 1990) gilt:

- Der Einsatz von Präparaten, die die Wirkstoffe Aldicarb, Alloxydimedon, Carbetamid, Cycloxydim, Dazomet (DMTT), Dimethuron, Metazachlor, Oryzalin, Oxadixyl, Sethoxidim und Triclopyr enthalten, ist in der gesamten Schutzzone S von Wasserfassungen verboten. Neuerdings gilt dies auch für den Wirkstoff Bromacil (EDMZ 1991).

¹ Anmerkung: Der Begriff 'Pflanzenschutzmittel' war irreführend, da es sich im Sinne der Stoffverordnung in Wahrheit um 'Pflanzenbehandlungsmittel' handelte; die Berichtigung erfolgte mit Erscheinen des Verzeichnisses 1991/1992 (EDMZ 1991).

- Vom Verkehr ausgeschlossen sind folgende Grundstoffe und daraus hergestellte Produkte:
 - Arsen und seine Verbindungen in Schädlingsbekämpfungsmitteln.
 - Quecksilber und seine Verbindungen als Fungizide und für Algenvertilgungs- und Wasseraufbereitungsmittel.
 - Benzol und Tetrachlorkohlenstoff für Publikums- und gewerbliche Produkte.
 - Thallium und seine Verbindungen zur Nagerbekämpfung.
 - Persistente Pestizide wie Aldrin, Chlordan, Endrin, Heptachlor, DDT, DDE, Dicofol, Hexachlorbenzol, Hexachlorcyclohexan u.a.m. (für Dicofol und Lindan sind einige Verwendungsarten ausdrücklich bewilligt).

- Landwirtschaftliche Anwendung

- Die Landwirtschaftlichen Forschungsanstalten haben als Bewilligungsinstanz für Pflanzenbehandlungsmittel die Bedingungen für den Triazin-Einsatz zur Unkrautbekämpfung wesentlich eingeschränkt (BARBEN & BOSSHARDT 1987):

Atrazin	Anwendung zugelassen ausschließlich im Maisbau, einmal jährlich vor dem 30. Juni
Anwendungsmenge:	1.0-1.5 kg/ha (früher bis zu 5 kg/ha, im Herbst bis zu 7 kg/ha auch im Wein- und Spargelbau)
Simazin	Anwendung zugelassen vor dem 30. Juni
Obst- und Weinbau	Anwendungsmenge: 1.5-2.5 kg/ha
Spargelbau	Anwendungsmenge: 1.0-2.5 kg/ha
Maisbau	Anwendungsmenge: 1.0-1.5 kg/ha

- Geleisanwendung

- Das Bundesamt für Verkehr ordnete im Jahr 1987 eine Halbierung der früheren Aufwandmengen auf maximal 4.5 kg/ha Atrazinwirkstoff an.
- Seit Beginn 1990 wird auf den Bahntrassen der Schweiz kein Atrazin mehr eingesetzt.
- Der Bericht 'Grundlagen über das Freihalten der Bahnanlagen von störendem Pflanzenaufwuchs' (BUS 1988) hat wichtige Empfehlungen über den Einsatz von PBM auf Gleisanlagen vorgelegt. Gemäß der Studie werden derzeit Ersatzpräparate auf ihre Eignung zum langfristigen Einsatz untersucht. Alternative Methoden zur Aufwuchsbekämpfung auf Bahnanlagen wie Böschungspflege, thermische Behandlung sowie der Einsatz von elektromagnetischen Wellen und Strom sind in der Erprobung.
- Als Übergangsmaßnahme (s.o.) erläßt das Bundesamt für Verkehr im Einvernehmen mit dem Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft sowie den landwirtschaftlichen Forschungsanstalten jährlich einen Maßnahmenkatalog über den PBM-Einsatz auf Bahntrassen. Danach zeichnet sich derzeit als Übergangslösung ein Verbot der Anwendung von Bodenherbiziden auf Bahnanlagen ab. Mittelfristig ist innerhalb von Grundwasserschutzzonen (Zone S) ohne spezielle Maßnahmen kaum mehr mit dem Einsatz von Herbiziden zu rechnen. Langfristig strebt das BUWAL einen Verzicht auf den Herbizideinsatz auf Bahnanlagen an.

Folgende Produkte waren bzw. sind für die Bahnanwendung zugelassen (BUNDESAMT FÜR VERKEHR 1990, 1991):

1990	Hauptgeleise: 'Herbex spezial' (Bodenherbizid-Wirkstoffe Diuron und Bromacil) mit 5.0 bis 7.5 kg/ha und 'Roundup' (Blattherbizid-Wirkstoff Glyphosate) mit 6 l/ha. Nebengeleise: Ausschließlich 'Roundup' mit 6 l/ha. GW-Schutzzonen S 2 und S 3 und GW-Schutzareale: Ausschließlich 'Roundup'.
1991	Hauptgeleise: Wie oben, zusätzlich 'Touchdown' (Blattherbizid-Wirkstoffe Trimethylsulphonium = Sulfosate und N-Phosphonomethylglycin = Glyphosate) mit 6 l/ha. Nebengeleise: 'Roundup' mit 6 l/ha und 'Touchdown' mit 6 l/ha. GW-Schutzzonen S 2 und S 3 und GW-Schutzareale: 'Roundup' und 'Touchdown'.
1992	Einsatz von 'Herbex spezial' nicht mehr gestattet.

3.4 Spurenanalytik auf PBM-Rückstände

Die Einführung des 0.1 µg/l-Grenz- bzw. Toleranzwertes hat sich weitgehend an den bereits im Jahre 1980 in dieser Größenordnung gut analysierbaren, heute weitgehend verbotenen "Festiziden der ersten Generation", den Organochlor-Insektiziden (DDT, Lindan etc.), orientiert. Aus dieser verhältnismäßig einfach bestimmbar Gruppe kamen damals die Hauptproblemsubstanzen. Für die meisten Stoffgruppen modernerer PBM-Wirkstoffe mußten die Verfahren zur Rückstandsbestimmung dagegen seitdem erst entwickelt werden.

Die Forderung des Grenz- bzw. Toleranz-Wertes auf Nachweisbarkeit von PBM-Spuren in Wasser im 1/10-Mikrogramm-Bereich hat die Analytik vor große Schwierigkeiten gestellt, aber auch zu einer raschen analysetechnischen Entwicklung geführt. Eine kurze Gegenüberstellung der Situation in der deutschen Analysepraxis zwischen Beginn 1987 und Beginn 1990 verdeutlicht dies: Im Jahre 1987 waren von den knapp 300 durch die Biologische Bundesanstalt zugelassenen Pflanzenbehandlungsmittelwirkstoffen lediglich für 10% der Wirkstoffe ausreichend empfindliche Methoden verfügbar, für ca. 40% erschienen solche Methoden in Zukunft realisierbar und für die Hälfte waren überhaupt keine Methoden zur Bestimmung im Bereich des Grenzwertes in Sicht (QUENTIN & al. 1987). Im Oktober 1989 konnten dagegen bereits, wenn auch mit zum Teil großem Aufwand, 80% der zugelassenen PBM im geforderten Meßbereich bestimmt werden (DFG 1990a).

Die Entwicklung immer empfindlicherer Nachweisverfahren hat PBM-Ultraspuren bis in den unteren Nanogramm- und Pikogramm-Bereich in den Umweltkompartimenten Luft, Boden und Grundwasser detektierbar werden lassen. Mit der Fortentwicklung der Analytik und dem Einsatz systematischer Untersuchungsprogramme sind weitere PBM-Funde in der Umwelt zu erwarten. Es wird deshalb zunehmend erforderlich werden, die öko- und humantoxikologische Bedeutung solcher Ultraspurenbefunde möglichst objektiv und emotionslos zu bewerten.

Bestimmungen von PBM-Rückständen im Spurenbereich sind ausschließlich in spezialisierten Laboratorien mit entsprechender spurenanalytischer Erfahrung und modernsten Arbeitstechniken sowie unter hohem apparativem Aufwand möglich. PBM-Analysen sind dementsprechend teuer und nur eine gezielte Vorauswahl der Probenahmezeitpunkte und -orte sowie des zu untersuchenden Substanzspektrums erlaubt einen sinnvollen Einsatz dieses Instrumentariums.

Derartige Umwelt-Spurenanalysen umfassen gewöhnlich folgende fünf Arbeitsschritte unter Anwendung einer oder mehrerer der angegebenen Methoden:

- **Probenahme**
- **Transport und Lagerung**
- **Probenvorbereitung (vgl. Tab. 3.2)**
 - (Abtrennung störender Begleitstoffe (Clean-Up); Aufkonzentrierung der Zielstoffe)
 - Flüssig/Flüssig-Extraktion (vorwiegend schwer wasserlösliche Substanzen)
 - Festphasen-Extraktion (vorwiegend an C18-Phase)
 - Anreicherung flüchtiger, schwer wasserlöslicher Verbindungen
 - Derivatisierung (Verringerung der Wasserlöslichkeit, Verbesserung der Chromatographierbarkeit)
 - Chromatographische Vorreinigung (Gelchromatographie, Extraktion an Adsorberharzen)
- **Identifizierung und quantitative Bestimmung (vgl. Tab. 3.2)**
 - Ausreichend flüchtige PBM-Wirkstoffe: Gaschromatographische Trennung (GC) gekoppelt mit
 - Elektroneneinfangdetektor (ECD)
 - Stickstoff-Phosphor-Detektor (NPD)
 - Massenspezifischem Detektor (MSD)
 - Microcoulometrischem Detektor (MCD)
 - Flammenionisationsdetektor (FID)
 - Schwer oder nicht flüchtige PBM-Wirkstoffe: Hochleistungsflüssigkeitschromatographische Trennung (HPLC) gekoppelt mit
 - UV-Vis-Detektor
 - DAD-Detektor (UV-Detektor mit veränderlicher Wellenlänge)
 - Massenspezifischem Detektor (LC/MS)
 - Elektrochemischem Detektor

- **Auswertung und Interpretation der Resultate**

Als Screening-Methoden kommen weiterhin zum Einsatz:

- Serologische Verfahren (OBST & HOLZAPFEL-SCHORN 1988; HOCK 1989, 1990)
- DC/AMD-Technik (automatisierte Mehrfachentwicklung von Dünnschichtchromatogrammen) (BURGER 1988; WEBER 1989)

Substanzklassen	Probenvorbereitung	Bestimmungsverfahren
Triazine	Festphasenextraktion (C18)	GC/NPD, GC/NSD
Phosphorsäureester	Festphasenextraktion (C18)	GC/NPD
Phenylharnstoffverb.	Festphasenextraktion (C18)	GC/NPD, GC/MS, HPLC/DAD
Anilide	Festphasenextraktion (C18)	GC/NPD (ECD)
Phenoxyalkancarbonsäuren	Festphasenextraktion bei pH 2	GC/ECD, GC/MS, DC/AMD
Organochlorverbindungen	Extraktion mit n-Hexan	GC/ECD
Carbamate	Festphasenextraktion (C18)	HPLC/DAD, GC/NPD
Phenolderivate	Festphasenextraktion bei pH 2	GC/ECD, GC/MS
N- und S-Heterocyklen		HPLC/DAD, GC/NPD, GC/MS

Tab. 3.2: Methoden zur Probenvorbereitung und analytischen Bestimmung einzelner PBM-Substanzklassen (nach FRIMMEL & BRAUCH 1989).

Da Einzelstoffbestimmungen sehr aufwendig sind, wird in der PBM-Analytik vermehrt angestrebt, Einzelkomponenten in sogenannten Multiverfahren zusammenzufassen. Häufig umfassen solche Multimethoden (gleiches Clean-up bis zur Quantifizierung) Substanzen ähnlicher physikalisch-chemischer Eigenschaften; es werden zunehmend auch Verfahren beschrieben, die Wirkstoffe unterschiedlicher chemischer Stoffgruppen beinhalten. Eine unübersehbare Zahl an Analysemethoden ist publiziert. Die Methodensammlung der Arbeitsgruppe 'Analytik' der DFG-Pflanzenschutzmittelkommission führt z.B. 55 Einzel- und 5 Multimethoden (Fungizide, Organochlorinsektizide, Phenoxycarbonsäure-Herbizide und Triazin-Herbizide) auf (DFG 1969-1989).

Für schwer oder wenig flüchtige und thermisch labile Verbindungen wird als Multimethode häufig eine Kombination aus Festphasenextraktion und flüssigkeitschromatographischer Trennung (HPLC) eingesetzt. Die gegenüber der Gaschromatographie schlechtere Auftrennung kann maßgeblich durch ein breites Spektrum verschiedenartiger stationärer Phasen (Kieselgelsäule bis 'reversed-phase'-Säule) mit angepaßter Eluentenwahl (wenig bis stark polar) verbessert werden.

PUTZIEN (1986) schlug eine solche Kombination für den spurenanalytischen Nachweis von 19 PBM unter Einsatz von C-18-Säulen (Extraktion und Anreicherung) und HPLC (Trennung) vor. UV-, Fluoreszenz- und elektrochemische Detektoren wurden erprobt und verglichen. Die Bestimmungsgrenzen lagen seinerzeit bei etwa 500 ng/l. FRIEGE & van BERK (1989) beschreiben eine Multimethode auf Basis von HPLC-DAD. 28 PBM bzw. Metaboliten konnten danach mit Nachweisgrenzen um 50 ng/l in Rohwässern bestimmt werden. Untersuchungen von WERNER (1989) zeigen, daß sich etwa 80% aller PBM bereits ohne Derivatisierung mit HPLC-DAD nachweisen lassen (Nachweisgrenzen zwischen 10 und 100 ng/l). Durch Verbesserungen bei der Festphasenextraktion und der flüssigkeitschromatographischen Trennung können heute für bestimmte Substanzgruppen (z.B. Triazine) Nachweisgrenzen von unter 10 ng/l erreicht werden (STAHL & al. 1989). Eine Methode zur simultanen Anreicherung chemisch sehr unterschiedlicher PBM-Wirkstoffe (unpolare, mittelpolare und polare) aus Wasserproben mittels Festphasen-Extraktion und anschließender fraktionierter Elution beschreibt WEBER (1989).

Zu den nach wie vor (noch) nicht mit genügender Empfindlichkeit nachweisbaren Wirkstoffen gehören vor allem stark polare und ionare Substanzen (Phenole, Phenoxycarbonsäuren etc.), Dithiocarbamat-Fungizide und Wirkstoffe mit ungenügend charakteristischen Bausteinen (DFG 1990a). Weiterhin gehören PBM-Abbauprodukte zu den bislang kaum detektierbaren Substanzen. Der Grund hierfür ist weniger analysetechnischer Natur, sondern liegt in der unübersehbaren Vielfalt möglicher Abbauprodukte begründet. Es wird deshalb vorgeschlagen, nur im Verdachtsfalle, d.h. bei massivem Einsatz der Muttersubstanz bzw. bei Nachweis der Muttersubstanz im Grundwasser, weitere Abklärungen auf Abbauprodukte vorzunehmen (DFG 1990a).

Für polare PBM-Wirkstoffe wie Phenoxyalkancarbonsäuren, Chlorphenole, Chlorbenzole, Hydroxynitrile und Thiadiazinderivate, die z.T. hohe Mobilitäten und lange Halbwertszeiten aufweisen und damit potentiell grundwassergefährdend sind, werden Multi-Nachweismethoden nach entsprechender Derivatisierung vorgeschlagen (WEBER 1987; GIESSL 1988; SCHLETT 1990). Im Rahmen der Untersuchungen in Worben wurden solche Multimethoden angewandt (vgl. Kap. 2.2).

Angaben zur analytischen Nachweisbarkeit von PBM-Wirkstoffen finden sich weiterhin in Kap. 3.8 bzw. in Anhangtab. 7, Spalte 16.

Analytik - Fehler

Bei Messungen im Ultraspurenbereich (sub- $\mu\text{g}/\text{kg}$) muß, wie zahlreiche Vergleichsuntersuchungen und Ringversuche gezeigt haben, auch beim Einsatz modernster Methoden mit Streubreiten von $\pm 100\%$ und erheblich darüber gerechnet werden (WHO 1984; GUTH & HÖRMANN 1987; DFG 1990a). Im Sub-mg/kg-Bereich ist immerhin noch von Streubreiten bis zu 50% auszugehen (GUTH 1991; WEIL & HÖRMANN 1991). Für eine Erfassung des Grenz-/Toleranzwertes von $0.1 \mu\text{g}/\text{l}$ ist daher eine Bestimmungsgrenze von mindestens $0.05 \mu\text{g}/\text{l}$ Voraussetzung. In diesen niedrigen Konzentrationsbereichen sind Resultate eher unter Einbeziehung quasi statistischer Überlegungen und weniger im Sinne einer Richtig/Falsch-Entscheidung zu bewerten.

Infolge der häufig notwendigen hohen Anreicherungsfaktoren können im Grunde unbedeutende Störstoffe zu erheblichen Interferenzen führen. Besonders beim Einsatz nur eines Nachweisverfahrens (z.B. weil nur ein Detektionssystem die erwünschten Nachweisgrenzen erbringt) sind Fehlinterpretationen aufgrund von Überlagerungen möglich. Zur Ergebnisabsicherung sollten daher, wenn irgend möglich, mehrere unabhängige Nachweisverfahren zum Einsatz kommen.

Als mögliche Hauptfehlerquellen in der Spurenanalytik sind anzusehen:

- Probenahme (fehlende Repräsentativität, Kontamination, Verflüchtigung)
- Transport (ungeeignete Temperatur, verunreinigte Probengefäße, Adsorption an ungeeigneten Schlauch- und Behältermaterialien)
- Lagerung (ungeeignete Temperatur, Lichteinfluß)
- Nachträgliche Kontamination der Probe im Labor (Laborluft, Kleidung, Reagenzien, Geräte)
- Systematische Meßfehler (Adsorption an Säulenwänden, fehlerhafte Signale, Eichfehler, Interpretationsfehler, Auswertungsfehler)
- Störungen durch natürliche Begleitstoffe (organische Substanz aus Boden oder Grundwasser)

Forderungen an die Agrochemische Industrie

Nach wie vor stehen für zahlreiche PBM-Wirkstoffe keine zuverlässigen Nachweisverfahren zur Verfügung. Eine effektive Grundwasserüberwachung ist jedoch nur möglich, wenn für jeden auf dem Markt befindlichen PBM-Wirkstoff und dessen wichtigste Abbauprodukte zumindest ein praxisgerechtes Analyseverfahren mit einer Mindestnachweisgrenze von $0.05 \mu\text{g}/\text{l}$ dokumentiert ist. Die verschiedenen agrochemischen Unternehmen sind als Produzenten von PBM-Wirkstoffen aufgefordert, diese Verfahren zu erarbeiten und zugänglich zu machen. Substanzen für die die Industrie diese Forderung nicht erfüllen kann, sollten nicht zugelassen werden (gehört bereits zur Zulassungsbedingung gemäß Stoffverordnung) bzw. sollten keine Verlängerung der Handelsbewilligung erhalten, da die notwendige Überwachung des Trinkwassers auf diese Stoffe unmöglich ist.

3.5 Chemische Wirkstoffgruppen der PBM

Bei den zur landwirtschaftlichen Anwendung im Jahr 1989 zugelassenen 260 Pflanzenbehandlungsmitteln (vgl. Kap. 2.5.1) handelt es sich neben wenigen Substanzen natürlichen Ursprungs vor allem um synthetische Wirkstoffe. Hierzu zählen eine Reihe von anorganischen Stoffen wie Kupfer- und Schwefelverbindungen. Die organisch-synthetischen Wirkstoffe haben beim PBM-Einsatz aber bei weitem die größte Bedeutung (238 Wirkstoffe).

Aufgrund der Vielfalt der chemischen Strukturen ist eine einheitliche Gliederung für diese organischen Stoffe weitgehend unmöglich. Es ist üblich, entweder nach dem Grundgerüst (z.B. Triazinring) oder nach den funktionellen Gruppen (z.B. Nitroverbindungen) einzuteilen. Zur Bezeichnung der PBM werden gewöhnlich Kurzformen, sogenannte 'common names', verwendet, deren Endsilbe Rückschlüsse auf die chemische Struktur erlauben sollte (z.B. *-uron* für Phenylharnstoffderivate, *-azin* für Triazine oder *-fos* für Phosphorverbindungen). In Tabelle 3.3 sind die gebräuchlichsten chemischen Wirkstoffgruppen und -untergruppen mit ihren wichtigsten Vertretern zusammengestellt. Die verwendeten Symbole (A, An, H etc.) entsprechen den in der vollständigen Auflistung der PBM (Anhangtab. 7) benutzten Kürzeln und erlauben so eine Einordnung der zugelassenen Wirkstoffe.

Es ist einleuchtend, daß die PBM-Wirkstoffe, entsprechend ihrer vielfältigen chemischen Strukturen, äußerst verschiedene physiko-chemische Eigenschaften aufweisen. Auch innerhalb der einzelnen Wirkstoffgruppen können diese Eigenschaften erheblich variieren. In Bezug auf eine mögliche Grundwassergefährdung sind vor allem die Parameter Mobilität und Abbauverhalten von Interesse, wobei hohe Persistenz (große $t_{1/2}$) und hohe Mobilität (niedriger K_{OC}) ein hohes Gefährdungspotential bedeuten können (vgl. auch Kap. 3.6 und Tab. 3.5). Die große Variationsbreite dieser Parameter zeigt für einzelne Wirkstoffgruppen Tabelle 3.4.

Die Ladungseigenschaften der in Wasser gelösten PBM-Wirkstoffe sind für das Sorptionsverhalten bestimmend (vgl. Kap. 3.6). Man unterscheidet vor allem folgende Ladungseigenschaften: Nicht ionisierbare PBM sind nicht geladen und folgen daher anderen Adsorptionsmechanismen als ionisierbare. Bei den nicht ionisierbaren PBM sind polare von unpolaren Wirkstoffen zu unterscheiden. Polare PBM besitzen aufgrund ungleicher Ladungsverteilung im Molekül Ladungsschwerpunkte. Diese Ladungen erreichen aber bei weitem nicht die Stärke von ionaren Ladungen.

CHEMISCHE WIRKSTOFFGRUPPEN	SYMBOL	TYP	UNTERGRUPPEN UND WICHTIGSTE VERTRETER
Anilide/Amide	A	F H H	Acylalaninverbindungen: Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl Anilide: Metolachlor Amide: Alachlor, Metazachlor, Napropanil, Propachlor, Propyzamid
Anorganische Verbindungen	An	F	Kupferverbindungen; Schwefel und Schwefelverbindungen
Aromatische Nitroverbindungen	N	H F, H, I, A	Dinitroaniline: Butralin, Trifluralin, Pendimethalin Dinitrophenole: Dinoseb (DNBP), Dinoterb (DNTP), Dinitrokresol (DNOC)
Carbamate	Ca	F F F	Thiocarbamate: Maneb, Mancozeb, Propineb, Zineb, Ziram Thiurame: Thiram (TMTD) Carbaminsäurederivate: Asulam, Phenmedipham
Carbonsäurederivate	C	H H F H	Phenoxyalkan-Carbonsäuren: 2,4-D, MCPA, MCPB, MCPP; Dicamba, Flurenol Benzonitrile: Bromoxynil, Bromphenoxim, Chlortiamid, Dichlobenil, Isoxynil Phthalimide: Captan, Captafol, Dichlofuanid, Folpet Derivate aliphatischer Säuren: Glufosinat, Glyphosat, TCA
Harnstoffderivate	H	H	Chlortoluron, Diuron, Isoproturon, Linuron, Methabenzthiazuron, Monolinuron
Heterocyclische Verbindungen	He	F F F F H H	Pyrimidinverbindungen: Fenarimol, Nuaimol Morpholin- und Piperazinverbindungen: Fenpropimorph, Tridemorph, Triforin Triazolverbindungen: Bifenox, Trifluralin, Propiconazol Imidazolverbindungen: Imazalil, Prochloraz Diazine: Chloridazon, Lenacil, Terbacil Bipyridiliumderivate: Diquat
Organochlorverbindungen	O	L, A	(DDT), Dicofol, Endosulfan, Lindan
Organophosphorverbindungen	P	I I I	Monothiophosphorester: Demeton-S-methylsulfoxid, Diazinon, Parathion Dithiophosphorsäureester: Azinphos-methyl, Dialifos, Dimethoat, Phosalon Phosphorsäure- und Phosphonsäureester: Dichlorphos, Mevinphos
Triazinderivate	T	H H H	Triazine: Atrazin, Simazin, Terbutylazin Triatryne: Aziprotyn, Terbutryn, Prometryn Triazinone: Metribuzin, Metamitron
Verbindungen natürlicher Herkunft und synthetische Pyrethroide	Na	I I	natürlich: Nikotin, Pyrethrum, Rotenon synthetisch: Bifenthrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, Fenvalerat, Permethrin
Sonstige	S	F I	Metallorganische Fungizide: Aluminiumfosetyl, Fentin Ölpräparate: Mineralöl, Anthracenöl Weitere organische Verbindungen: Alloxidim, Ethofumesat etc.

Tab. 3.3: Chemische Wirkstoffgruppen von PBM und wichtigste Vertreter dieser Gruppen (nach HEITEFUSS 1987; QUENTIN & al. 1987; HABERER & al. 1988; EDMZ 1989).

Chemische Wirkstoffgruppen	Adsorption (K _{OC})	Abbau (t _{1/2})	
		Boden [d]	Wasser [d]
Ionare PBM			
- kationisch - Bipyridiliumderivate	94 - 2040	4000 - 5000	
- basisch - Uracile - Triazine	19 - 690 19.4 - 2700	56 - 149 22 - 381	56 - 2460
- sauer - Nitrophenole - Phenoxyalkan-Carbonsäurederivate	124 - 497 250 - 1160	15.3 < 7 - 924	
Nicht-ionare PBM			
- Organochlorverbindungen	250 - 1250000	194 - 4380	3.5 - > 400
- Carbamate	5.8 - 405	2 - 650	14 - 4550
- Aniline, Anilide, Amide	24 - 2040	1.5 - 321	
- Harnstoffderivate	19.4 - 2040	22.3 - 710	
- Organophosphorverbindungen	1458 - 91400	6 - 602	< 1 - 8460

K_{OC}: Verteilungskoeffizient zwischen organischer Substanz und C-Sorbenten

t_{1/2}: Halbwertszeit (Zeit bis zum Erreichen der Hälfte der Ausgangskonzentration)

Tab. 3.4: Adsorptions- und Abbauverhalten der wichtigsten chemischen PBM-Wirkstoffgruppen (zusammengestellt nach COHEN & al. 1984; MATTHESS & al. 1985; VRBA & ROMIJN 1986).

3.6 Umweltverhalten von PBM-Wirkstoffen

(GIGER & al. 1983; MATTHESS & al. 1985; VRBA & ROMIJN 1986; FÜHR & al. 1989; PESTEMER 1988; MATTHESS 1990)

Das Verhalten von PBM-Wirkstoffen in Boden und Grundwasser ist charakterisiert durch ein komplexes Wechselspiel aus Sorptions-, Desorptions- und Abbauprozessen in Abhängigkeit von wirkstoffspezifischen, klimatischen, bodeneigenen und biologischen Parametern. Innerhalb eines Agrarökosystems sind fünf verschiedene Bereiche zu unterscheiden, innerhalb denen Pflanzenbehandlungsmittel-Wirkstoffe verlagert, angereichert, immobilisiert oder entzogen werden können (FÜHR & al. 1989): Atmosphäre, oberirdische Pflanzenzone, ungesättigte Wurzelzone, ungesättigte nicht durchwurzelte Zone und Grundwasserbereich. Zwischen diesen Zonen kann es, vornehmlich unter dem Einfluß der Sickerwasserbewegung, zu Verlagerungen kommen. Es gilt, daß die Verlagerung eines Wirkstoffes aus den beiden Ziel- und Wirkungszone 'oberirdische Pflanzenzone' und 'Wurzelzone' in tiefere Bodenschichten umso unwahrscheinlicher ist, je sorptiver ein Boden oder/und je stärker sorbierbar ein Wirkstoff ist. Einen schematisierten Überblick über Einflußfaktoren auf die Wasserbewegung, den PBM-Transport und den Rückgang von PBM-Konzentrationen gibt Abbildung 3.2.

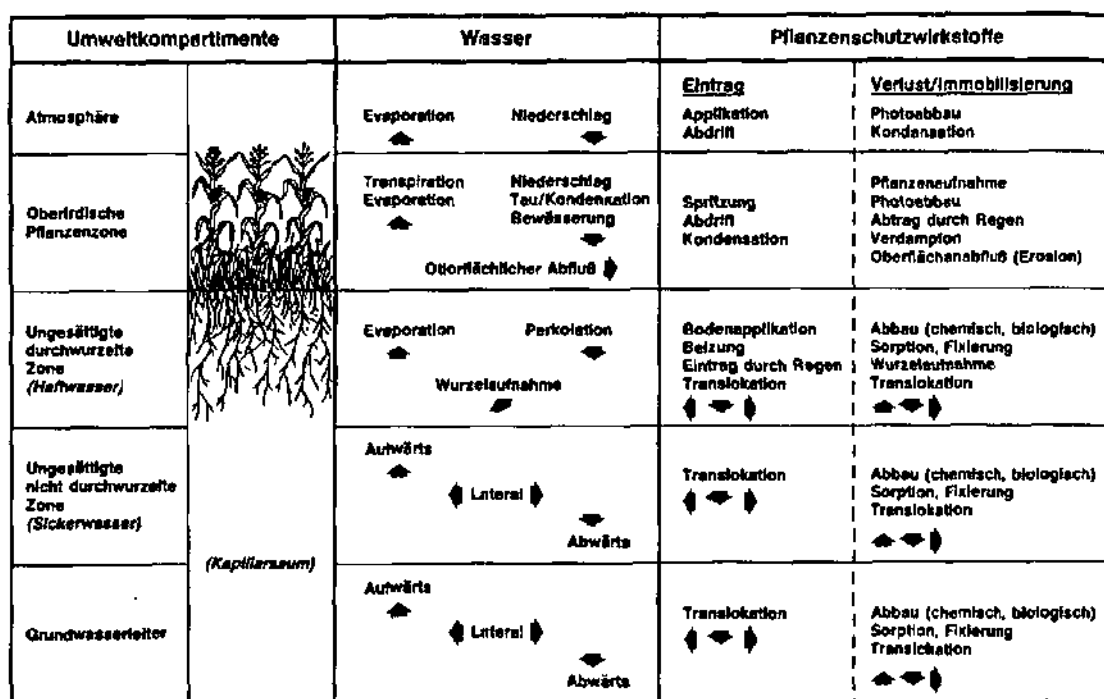


Abb. 3.2: Wasser- und PBM-Dynamik innerhalb des Agrarökosystems (aus FÜHR & al. 1989).

Mobilität und Abbauverhalten sind die entscheidenden Einflußgrößen auf das diffuse Eintragsverhalten von PBM-Wirkstoffen. Dies ist in Form von Gefährdungsdiagrammen schematisch darstellbar (siehe Abb. 3.4). 2,4-D steht in diesem Beispiel für einen hochmobilen, schnell abbaubaren Wirkstoff und Paraquat für ein hochpersistentes und immobiles Pflanzenbehandlungsmittel.

Zahlreiche Transportmodelle wurden zur Voraussage des Verhaltens von Pflanzenbehandlungsmittelrückständen in Böden und der ungesättigten Zone entwickelt (u.a. JURY & al. 1987; VILLENEUVE & al. 1987; DEAN & al. 1989).

Generell vollzieht sich in der ungesättigten Bodenzone der bei weitem größte Teil der Immobilisierungs- und Abbauprozesse bei der Untergrundpassage. Die wichtige Rolle der Bodenzone für die Reduzierung von Schadstofffrachten im Sickerwasser ist dargestellt in Abbildung 3.3.

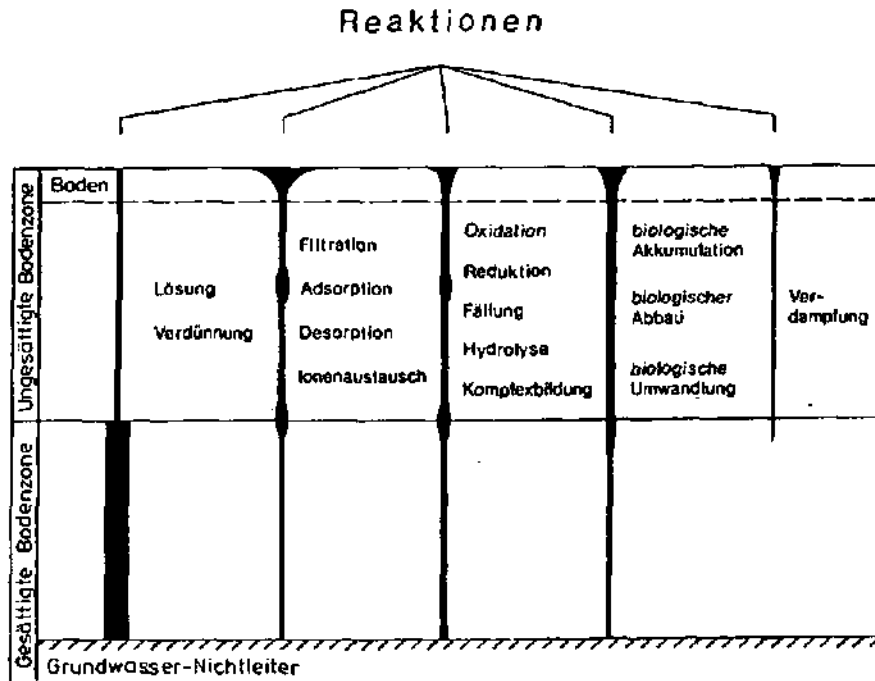


Abb. 3.3: Relative Größen physikalischer, biologischer und hydrochemischer Einflußfaktoren bei der Schadstoffreduktion in der ungesättigten und gesättigten Zone (aus RICHTER 1989).

Mobilität und Abbauverhalten werden maßgeblich beeinflusst durch das Zusammenwirken zahlreicher Faktoren:

- Anwendungsspezifische Faktoren (Applikationsmenge, -zeitpunkt, -häufigkeit, -form etc.)
- Meteorologische Faktoren (Niederschlag, Temperatur, Wind etc.)
- Hydrogeologische Faktoren (Flurabstand, Aufbau und Mächtigkeit der Überdeckung, Durchlässigkeit, Sickerwassermenge, GW-Fließgeschwindigkeit etc.)
- Pedologische Faktoren (pH, Wassergehalt, Sauerstoffgehalt, Kornverteilung, Humusgehalt etc.)
- Biologische Faktoren (Mikrobielle Besiedlungsdichte, Artenvielfalt etc.)

Punktueller Einträge von PBM-Wirkstoffen unter Umgehung des Bodenfilters stellen auch bei vorschriftsgemäßer landwirtschaftlicher Anwendung eine nicht zu vernachlässigende Gefahrenquelle für das Grundwasser dar. Hierzu zählen direkte Infiltrationen (hydraulischer Kurzschluß) über Makroporen (Trockenrisse, Wurmgänge etc.), Drainagen und Fenster in den humosen Deckschichten der Grundwasserleiter (AMMON 1988; ISENSEE & al. 1988). Auch die flächige Abschwemmung von PBM-Wirkstoffen in Oberflächengewässer, verbunden mit nachträglicher Infiltration, kann eine solche Kontaminationsquelle bilden.

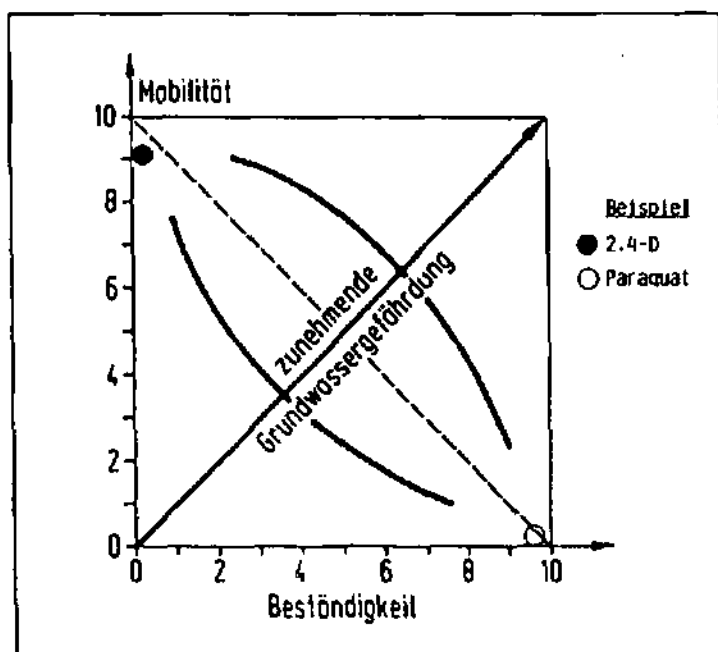


Abb. 3.4: Schematische Darstellung grundwassergefährdender Eigenschaften von PBM (HERZEL 1987 in: PESTEMER 1988).

SORPTION

PBM unterliegen wie andere organische und anorganische Wasserinhaltsstoffe im Boden und im Grundwasserleiter Adsorptions- und Desorptionsprozessen. Diese retardieren die Stoffausbreitung bzw. verringern die Mobilität von organischen PBM-Wirkstoffen im Untergrund. Sorption beruht auf unterschiedlichen Bindungsmechanismen in Abhängigkeit von den Ladungseigenschaften der zu sorbierenden Wirkstoffe (vgl. Tab. 3.4). Folgende Sorptionsmechanismen werden beobachtet (nach HOUZIM & al. in: VRBA & ROMIJN 1986):

- Kationenaustausch (kationische, basische PBM, wie Paraquat und Diquat)
- Dipol-Dipolwechselwirkung (polare und ionare PBM)
- Hydrophobe Bindung (unpolare PBM an organische Bodensubstanz)
- VAN DER WAALS-Bindung (vor allem unpolare und nicht ionare PBM)
- Wasserstoffbrückenbindung (polare, nicht ionare PBM an Tonminerale; s-Triazine an organische Substanz)
- Ladungsübertragung (s-Triazine an Tonminerale und organische Substanz)

Als Sorbenten fungieren vor allem Tonminerale, Zeolithe, Fe- und Mn-Hydroxide und -Oxihydrate, Al-Hydroxid und organische Substanz (Huminstoffe, Pflanzen, Mikroorganismen etc.). Für einen bestimmten Wirkstoff wird die Beziehung zwischen der sorbierten (c_a) und der gelösten (c_w) Stoffmenge beschrieben durch die aus dem Gas-Gesetz abgeleitete HENRY-Sorptions-Isotherme

$$c_a = K_d \cdot c_w \quad (\text{mit } K_d \text{ als Verteilungskoeffizient})$$

bzw. durch die empirisch gewonnene, bei der Beschreibung von Sorptionsgleichgewichten bewährte, FREUNDLICH-Isotherme

$$c_a = K \cdot c_w^{1/n} \quad (\text{mit } K \text{ und } 1/n \text{ als stoffspezifischen Konstanten}).$$

K_d -Werte können in Labor- und Feldversuchen ermittelt werden. Die Verwendung der Isothermen eignet sich zur Beschreibung von Wechselwirkungen zwischen Porenlösung und Festphase, wenn auch die Werte in Abhängigkeit vom verwendeten Sorbenten (Aktivkohle, Standardböden etc.) und den Stoffkonzentrationen erheblich differieren können. Zahlreiche Sorptionsvorgänge, vor allem organischer Substanzen, sind nicht vollständig reversibel. Der Effekt einer verzögerten Desorption wird als Hysterese bezeichnet.

Unpolare und schwach polare, nicht ionare organische Verbindungen werden umso stärker sorbiert, je fettlöslicher (lipophiler) sie sind und umso höher der Gehalt an fester organischer Substanz im Untergrund ist. Als Maß der Lipophilie findet der n-Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{OW}) Verwendung. Für zahlreiche unpolare organische Substanzen kann der Verteilungskoeffizient zwischen Wasser und einem hypothetischen Sorbenten aus 100% Kohlenstoff (K_{OC}) aus dem n-Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten nach

$$\log K_{OC} = a \cdot \log K_{OW} + b \quad \text{und} \quad K_{OC} = K_d / C_{OC}$$

(mit a und b als stoffspezifischen Konstanten und C_{OC} als organischem Kohlenstoffgehalt)

näherungsweise abgeschätzt werden. Ein hoher K_{OC} entspricht einer geringen Mobilität bzw. einer hohen Adsorptionsrate.

MATTHESS & al. (1985) gaben außerdem Regressionsbeziehungen an, mit Hilfe derer K_{OC} -Werte aus der Löslichkeit bestimmt werden können. Die Abschätzung gilt für unpolare organische Stoffe und nur näherungsweise für polare und ionisierbare Substanzen.

Verschiedene Methoden wurden zur Abschätzung der Mobilität von PBM entwickelt (z.B. GUTH & HÖRMANN 1987). Als Beispiel sind nachfolgend die Mobilitätsklassen nach HELLING mit den entsprechenden K_{OW} - und K_{OC} -Bereichen aufgeführt (Tab. 3.5).

Klasse	Faktor	K_{OW}	K_{OC}	PBM-Wirkstoffe
1 immobil	0.00 - 0.09	> 3.78	> 398	Chloroxuron, Diquat, DDT, Paraquat, Trifluralin
2 wenig mobil	0.10 - 0.34	3.78 - 2.39	398 - 74	Azinphos-methyl, Dichlobenil, Diuron, Prometryn, Propanil
3 mittel mobil	0.35 - 0.64	2.39 - 1.36	74 - 29	Atrazin, Prometon, Propachlor, Propazin, Propham, Simazin
4 mobil	0.65 - 0.89	1.36 - 0.08	29 - 4.5	Bromacil, 2,4-D, MCPA,
5 stark mobil	0.90 - 1.00	< 0.08	< 4.5	Dicamba, TCA

Tab. 3.5: Mobilitätsklassen ausgewählter PBM und Beziehungen zu K_{OW} - und K_{OC} -Werten (HELLING 1971 in: MATTHESS & al. 1985).

ABBAUVERHALTEN

Die meisten organischen Stoffe (natürliche und anthropogene) können im Untergrund durch heterotrophe oder chemotrophe Mikroorganismen abgebaut werden. Weitere, allerdings weniger wichtige Abbauprozesse bilden Oxidation (schwefelhaltige PBM), Isomerisation, Photolyse (in der obersten Bodenschicht) und Hydrolyse. Unter idealen Bedingungen entstehen als Endprodukte der Abbauprozesse CO_2 , H_2O , NH_4^+ , N_2 , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} etc. (Mineralisierung). Häufig fallen einfacher als die Ausgangssubstanz gebaute organische Zwischenprodukte an, die in der Regel weniger, z.T. aber auch stärker toxisch wirken.

Als Maß für die Abbaugeschwindigkeit findet die aus dem Zerfall von Radionukliden übernommene 'Halbwertszeit' ($t_{1/2}$) Anwendung. Die Daten werden gewöhnlich in Laborversuchen an Bodensäulen unter standardisierten Bedingungen gewonnen und sind, wie sich gezeigt hat, nicht immer auf Feldbedingungen übertragbar.

Als 'Persistenz' wird die Verweilzeit einer bestimmten Substanz in einem spezifisch definierten Umweltkompartiment bezeichnet (nach IUPAC - International Union of Applied Chemistry, Oxford). Bekanntlich stellen Organochlorinsektizide (Lindan, Endosulfan etc.) die persistentesten PBM dar, während Organophosphor-Insektizide (Diazinon, Parathion etc.) im Boden relativ rasch abbaubar sind. Die Abbaueiten der anderen Stoffgruppen liegen innerhalb dieser Spanne (vgl. Abb. 3.5).

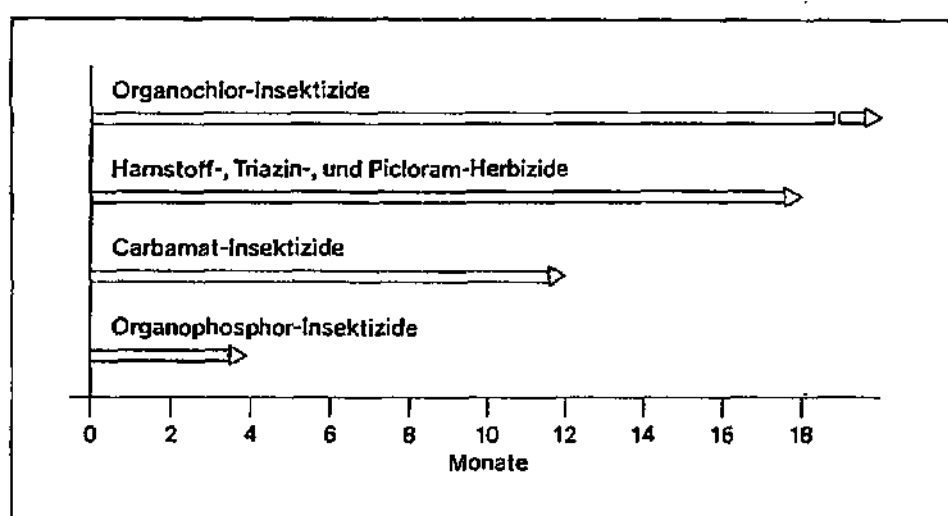


Abb. 3.5: Abbaueiten einiger Herbizid- und Insektizidklassen im Boden (HULPKE 1987).

Eine Zusammenstellung der Persistenzen einiger Herbizid-Wirkstoffe in Böden zeigt Abbildung 3.6. Triazine (Atrazin, Simazin, Propazin etc.) und Harnstoffderivate (Methabenzthiazuron, Isoproturon, Chlortoluron etc.) fallen durch hohe Halbwertszeiten auf. Es wird in der Graphik zwischen der Persistenz der biologischen Aktivität und der Persistenz der Gesamtrückstände unterschieden. So besitzen z.B. die beiden Bipyridiliumderivate Diquat und Paraquat (kationische Kontaktherbizide) eine sehr geringe biologische Persistenz, da sie im Boden sofort adsorbiert werden. Dort verhalten sie sich allerdings extrem stabil.

Carbamate, Triazine, Phosphorsäureester und halogenierte Kohlenwasserstoffe können auf rein chemischem Wege durch saure oder basische *Hydrolyse* abgebaut werden. Voraussetzung hierfür ist allerdings die Anwesenheit von Sauerstoff, Sauerstoff-haltigen Stoffen oder organischer Substanz. Die Adsorption an Tonmineralen wirkt dabei katalytisch beschleunigend (vgl. Abb. 3.7), während sich die Adsorption an Huminstoffe hemmend auswirken kann (z.B. Dichlobenil, Heptachlor, Endrin).

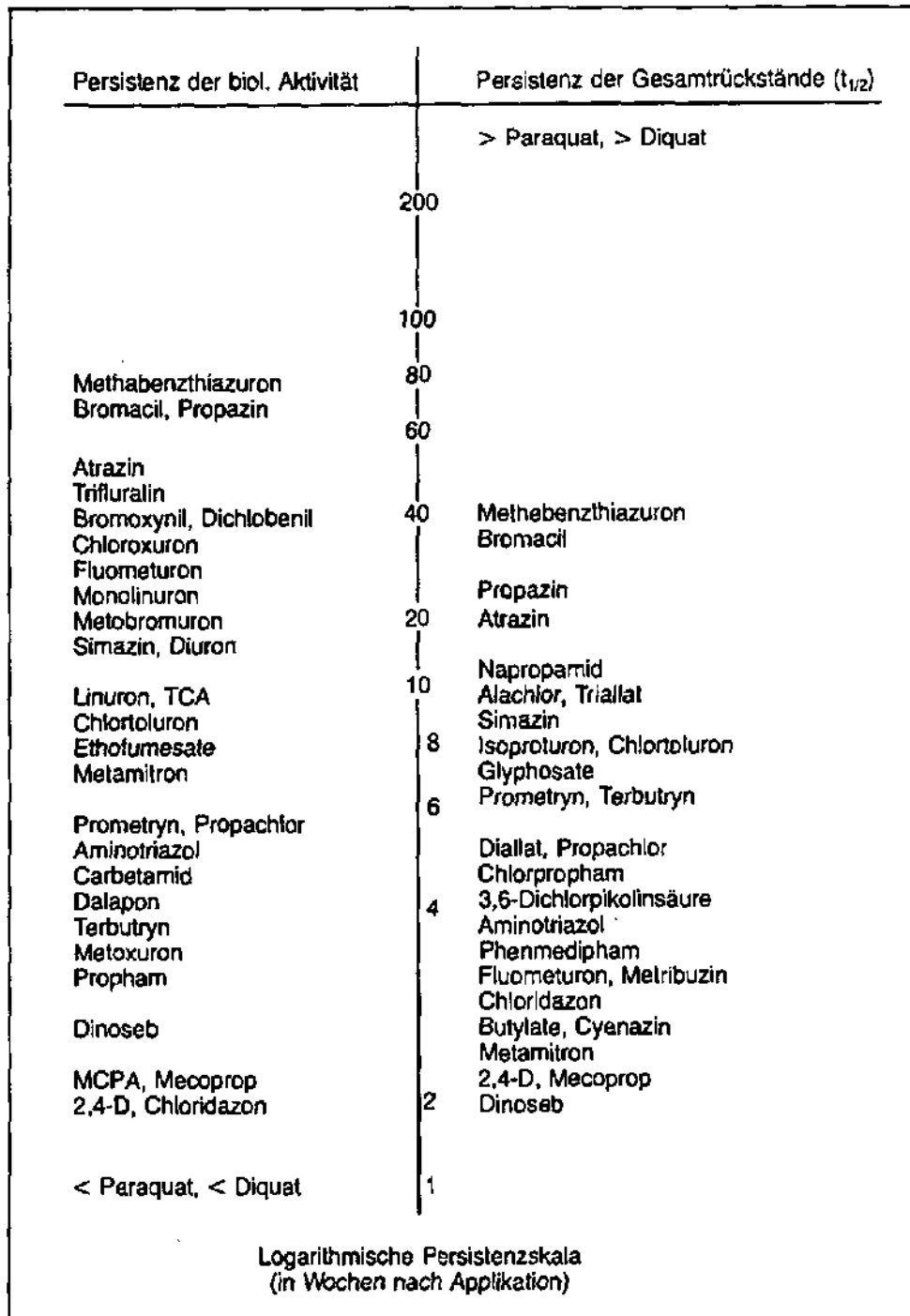


Abb. 3.6: Persistenz der Gesamtrückstände bzw. der biologischen Aktivität (in Wochen) von Herbiziden im Boden (nach PESTEMER 1985 in: HEITEFUSS 1987).

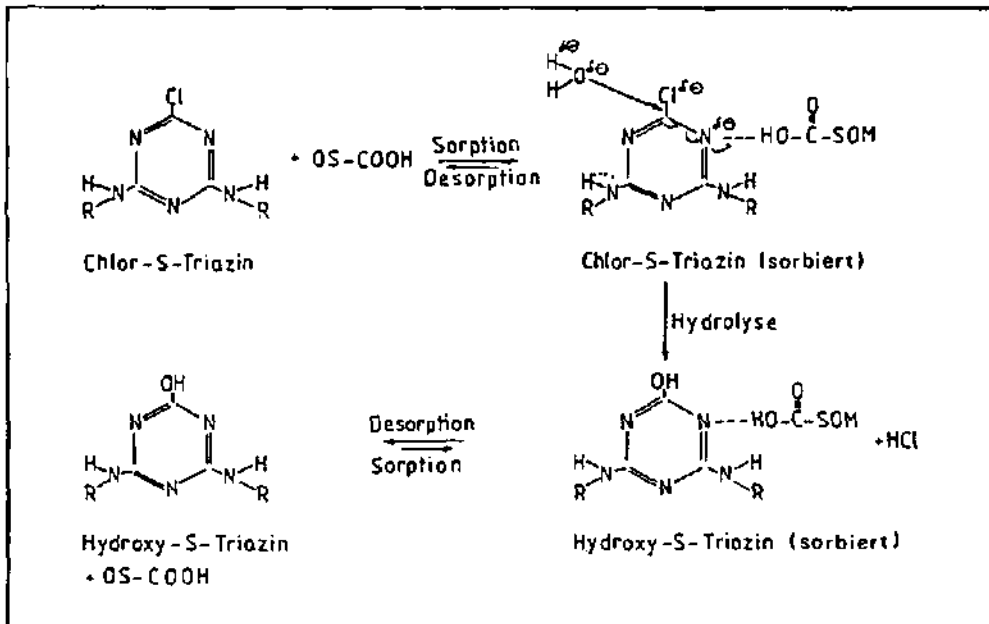


Abb. 3.7: Hydrolytischer Abbau von s-Triazinen (Atrazin, Simazin) in saurem Milieu zu Hydroxy-Triazinen in Anwesenheit katalytisch wirkender Austauscher (ARMSTRONG & KONRAD in: MATTHESS 1990). (SOM = soil organic matter)

Mikrobieller Abbau wirkt sich in Böden und im Grundwasser allgemein wesentlich stärker aus als die zuvor genannten hydrolytischen Prozesse. Abbauraten von organischen Substanzen sind abhängig von den Stoffeigenschaften und den Milieubedingungen (Sauerstoffgehalt, Wassergehalt, Temperatur, bodenbiologische Population, Applikationsform). Wechselnde Bedingungen können den Abbau stimulieren. Es wird zwischen aerobem Abbau, bei dem molekularer Sauerstoff zur Umsetzung verwandt wird, und dem langsamer ablaufenden anaeroben Abbau über Methangärung oder Reduktion von Nitraten und Sulfaten unterschieden. Mikrobieller Abbau führt gewöhnlich nicht zu direkter Mineralisierung, sondern eher zu Metabolisierung.

Im Grundwasser ist die mikrobielle Populationsdichte und damit die Abbauleistung generell um etwa zwei Zehnerpotenzen geringer als im Oberboden (FRIESEL 1987). Im Grundwasser sind pH, Temperatur und Wassergehalt weitgehend konstant und beeinflussen daher den Abbau nicht wesentlich. Anaerobe Bedingungen können auftreten.

Mikroorganismen beweisen eine große Anpassungsfähigkeit an die allermeisten organischen Stoffe und ermöglichen dadurch erst deren Abbau. Meist dauert es allerdings eine zeitlang bis sich die entsprechend angepasste Flora entwickelt hat (lag-Phase). Dies bedeutet, daß für plötzlich eintretende und hoch konzentrierte Verschmutzungen die Abbauleistung zunächst gering ist. Andererseits gibt es Hinweise auf eine zum Einleiten der Abbauphase nötige Schwellenkonzentration unter der kein Abbau beobachtet wird (CAVALIER & al. 1991).

Die Einwirkung organischer Chemikalien und dabei besonders die Kombination mehrerer Substanzen kann zu Veränderung und Schädigung von Mikroorganismenpopulationen sowie zu Veränderungen der Abbauraten führen.

Im allgemeinen verläuft der Abbau am schnellsten in der belebten Bodenzone unter leicht sauren bis neutralen Milieubedingungen (pH 5-7), bei erhöhten Temperaturen und unter Anwesenheit von Bodenwasser und Sauerstoff. Allerdings treten auch Ausnahmen auf. So ist anscheinend der

Isoproturonabbau wenig temperaturabhängig. Dies bedeutet, daß Isoproturon unter gemäßigttem Klima auch nach einer Voraufauf-Anwendung im Herbst weiter abgebaut werden kann (freundl. Mitt. Dr. H.U. Ammon, FAP ZH-Reckenholz), was für die meisten anderen Pflanzenbehandlungsmittel in der kalten Jahreszeit kaum der Fall ist.

Neben chemischem und mikrobiellem Abbau können PBM-Verluste außerdem von Verdampfung, Verflüchtigung und Verdunstungs-Abdrift von Boden und Pflanzenoberfläche ausgehen. Nach jüngsten Untersuchungen der deutschen Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft (BBA) können die Verdunstungsraten innerhalb von 24 Std. für Atrazin 38%, für Simazin 31%, für Lindan 28%, für Deltamethrin 24% und für Mevinphos sogar 93% betragen (Mitt. in gwf-Wasser-Abwasser 9/1990). Weiterhin kann bei PBM-Spritzapplikation die direkte Abdrift in Abhängigkeit vom Tropfenspektrum und der Windgeschwindigkeit zu erheblichen PBM-Verlusten führen. Weitere PBM-Senken bilden die Aufnahme durch Pflanzen und andere Bodenlebewesen sowie die Abschwemmung mit dem Oberflächenwasser (run-off) besonders in Hanglagen und infolge von Gewitter-Niederschlägen.

3.7 Vorkommen von PBM-Rückständen in Grundwässern

In der Literatur dokumentierte Nachweise von PBM-Wirkstoffen in Grundwässern sind ein wichtiges Element bei der empirischen Abschätzung des Grundwassergefährdungspotentials dieser Substanzen. PBM sollten, auch unter ungünstigen hydrogeologischen Verhältnissen (günstige Eintragsverhältnisse), erst ab einer gewissen Persistenz und Mobilität ins Grundwasser gelangen und dort verbleiben können. Es ist wahrscheinlich, daß diese Stoffeigenschaften dann unter vergleichbaren Bedingungen ebenfalls zu Grundwasserbelastungen führen. Risikolisten potentiell grundwassergefährdender Wirkstoffe können auf diese Weise erstellt werden (Substanzliste, vgl. Kap. 3.8).

Einschränkungen erfährt dieses Vorgehen durch verschiedene Unwägbarkeiten, die auch in den Literaturangaben nicht immer eindeutig zu klären sind:

- Der entscheidende Einfluß des Untersuchungsumfanges (Untersuchungshäufigkeit und Flächendeckung) auf die Wahrscheinlichkeit von Wirkstoff-Funden.
- Die Möglichkeit von Konzentrationsveränderungen in den Wasserproben (nachträgliche Kontaminationen und Abbauvorgänge) sowie Analytikfehler, die zu falsch-positiven und falsch-negativen Ergebnissen führen können.
- Punktuelle, hochkonzentrierte PBM-Einträge (Unfälle, Sickerschächte, Deponiesickerwässer etc.), die lokale PBM-Belastungen auslösen können, ohne daß daraus Aussagen über das diffuse Eintragsverhalten eines Wirkstoffes abgeleitet werden könnten.

Bei der Risikoabschätzung hat die Verwendung von Daten über PBM-Funde aus den obengenannten Gründen mit der entsprechenden Vorsicht zu geschehen. Isolierte GW-Befunde eines Wirkstoffes sollten nur nach genauer Literaturabklärung der Eintragsbedingungen zu einer Einstufung des Wirkstoffes als potentiell grundwassergefährdend führen. Andererseits können Wirkstoffe, die bislang nie im Grundwasser nachgewiesen wurden, nicht ohne weiteres als gefahrlos angesehen werden, da auf zahlreiche Wirkstoffe nach wie vor nur unzureichend oder garnicht untersucht wird. Zusätzlich sind in der Schweiz Wirkstoffe zugelassen, die in anderen Staaten (USA, D, NL) nicht eingesetzt werden und auf die daher dort auch keine Bestimmungsversuche durchgeführt werden.

Erste isolierte Funde von PBM-Rückständen in Grundwässern wurden Mitte der 70-er Jahre vor allem aus den USA bekannt. Es handelte sich dabei hauptsächlich um Wirkstoffe aus der Gruppe der heute in Europa kaum noch gebräuchlichen hochpersistenten Organochlorverbindungen wie DDT, Aldrin, Lindan etc. (z.B. ACHARI & al. 1975). Es wurden allerdings zu dieser Zeit, zumindest in Drainagewässern, bereits auch Vorkommen von Triazinherbiziden beschrieben (SCHIAVON & JACQUIN 1973). Seit Beginn der 80-er Jahre haben landesweite Monitoring-Programme zunächst der 'US environmental protection agency (EPA)' und später des niederländischen 'Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne (rivm)' und des deutschen 'Institutes für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes (WaBoLu, BGA)' eine zunehmende Zahl von Grundwasserbelastungen durch PBM-Spuren festgestellt. Eine Untersuchung der 'Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI)' in den Jahren 1987 und 1988 wies auch in schweizerischen Grundwässern einige PBM-Wirkstoffe nach (KÜHNI 1988).

Eine umfangreiche Literaturzusammenstellung zu PBM-Funden in Drainagewässern landwirtschaftlich genutzter Gebiete, in Oberflächenwässern und in Niederschlagswässern gibt GIESSL (1988).

Bundesrepublik Deutschland

Zunehmendes Umweltbewußtsein hat in der Bundesrepublik Deutschland in den letzten Jahren zu einer ausgeprägten Sensibilisierung der Verbraucher auch in Bezug auf PBM-Rückstände in Trinkwässern geführt. Eine intensive, in verschiedenen Bundesländern systematische Untersuchungstätigkeit, die sich bis heute in zahlreichen PBM-Funden niedergeschlagen hat, war die Folge (MILDE & al. 1982; BIERL & al. 1984; FRIESEL & al. 1987; HERZEL & SCHMIDT 1987; IVA 1987; KURZ 1987; WINTER & LINDNER 1987; van BERK 1988; FOCKEN 1988; GIESSL 1988; LWA 1988; AHLSDORF & al. 1989; AMANN & al. 1989; FRIMMEL 1989; FRIMMEL & BRAUCH 1989; KÖTTER & SCHLETT 1989; LWA 1989; MÜLLER-WEGENER & MILDE 1989; ROTH 1989; SCHMITZ 1989; ZULLEI-SEIBERT 1990).

Eine Zusammenstellung von im Jahre 1988 verfügbaren Analysedaten (ZULLEI-SEIBERT 1990) ergab 54 in Grund- und Quellwässern der Bundesrepublik Deutschland nachgewiesene PBM-Wirkstoffe. Insgesamt 29 davon (sowie 4 Metaboliten) sind auch für die landwirtschaftliche Anwendung in der Schweiz (EDMZ 1989 bis 1991) zugelassen (vgl. Tab. 3.6).

U S A

Nach zunächst isolierten PBM-Funden in Grundwässern der USA (ACHARI & al. 1975; HEBB & WHEELER 1978; SPALDING & al. 1980; WEHTJE & al. 1981) begannen Anfang der 80-er Jahre systematische EPA-Untersuchungen auf sogenannte 'priority pollutants'. Es wurden zunächst 12 Wirkstoffe in Grundwässern von 18 Bundesstaaten ermittelt (COHEN & al. 1984), später 17 Wirkstoffe in 23 Staaten (COHEN & al. 1987). Zuletzt sind insgesamt 63 Einzelwirkstoffe nachweislich landwirtschaftlicher Herkunft im Grundwasser nachgewiesen worden (EPA 1989; DOMAGALSKI & DUBROVSKY 1992). 21 dieser Wirkstoffe sind auch in der Schweiz zugelassen (vgl. Tab. 3.6).

Niederlande

Aufgrund intensiver landwirtschaftlicher Bodennutzung, geringer GW-Flurabstände und unter GW-Schutzaspekten ungünstiger Bodenverhältnisse sind in den Niederlanden zahlreiche Belastungen des Grundwassers durch PBM bekannt geworden (LOCH & HOEKSTRA 1987; LAGAS & al. 1989; LOCH & VERDAM 1989; LAGAS & CORNELESE 1990). Insgesamt wurden Rückstände von 36 Wirkstoffen und Abbauprodukten ermittelt. Eine Teilmenge von 15 Wirkstoffen und 7 Abbauprodukten dieser Stoffe ist in der Schweiz zur landwirtschaftlichen Anwendung zugelassen (vgl. Tab. 3.6).

Weitere Staaten

Aus zahlreichen weiteren Staaten sind Vorkommen von PBM-Rückständen beschrieben, so unter anderem aus Österreich (SELTENHAMMER-MALINA & al. 1991), Italien (BERRI & al. 1983; GALASSI & LEONI 1987), aus Schweden (JERNLÅS & KLINGSPOR 1981), aus Großbritannien (CROLL 1986), aus Frankreich (LEGRAND & al. 1991; UIPP 1992), aus Kanada (FRANK & al. 1979; KRAWCHUK & WEBSTER 1987), aus Australien (AWRC 1990) sowie Ungarn und der Tschechoslowakei (AURAND 1985).

Einen Überblick über die Situation von GW-Belastungen in Europa geben LEISTRA & BOESTEN (1989).

Schweiz

Die ersten PBM-Funde in schweizerischen Grundwässern gehen mit größter Wahrscheinlichkeit auf Herbizid-Anwendungen an Bahngleisen zurück (STAEHELIN 1983). Es handelte sich dabei um im Jahre 1979 entdeckte massive Atrazinbelastungen im freiburgischen Courtepin (vgl. Kap. 2.6). Untersuchungen von GUTH & HÖRMANN auf Triazinrückstände in GW-Proben von 2 Standorten im Kanton Tessin (1981/82) blieben ohne Ergebnis (GUTH & HÖRMANN 1987). Im Rahmen des SGCI-Untersuchungsprogrammes 'im Grundwasser' (KÜHNI 1988) wurden Proben von 42 GW-Standorten (10 Kantone) auf jeweils einige von insgesamt 17 PBM-Wirkstoffen und 11 Abbauprodukten untersucht (vollständiger Untersuchungsumfang vgl. Anhangtab. 7, Spalte 11). Es wurden dabei 3 Wirkstoffe (Atrazin, Isoproturon, TCA) und 2 Abbauprodukte (Desethylatrazin und Desisopropylatrazin) in Konzentrationen von über 0.05 µg/l nachgewiesen. Die Untersuchungen waren auf landwirtschaftlich genutzte Standorte beschränkt gewesen. Triazinbefunde beschreiben weiterhin ROMANN (1988), WALKER (1989) und LIEVRE (1989).

Ergebnisse von Trink- und Grundwasseruntersuchungen auf PBM-Rückstände der diversen Kantonalen Laboratorien werden z.T. in internen Jahresberichten festgehalten. Das Bundesamt für Gesundheitswesen (BAG) veröffentlicht jährlich eine Teilzusammenfassung dieser Ergebnisse im Bulletin des Bundesamtes für Gesundheitswesen (vgl. hierzu die Ausführungen in Kap. 2.6.2). Die Zusammenstellung der Kantonschemiker-Untersuchungsergebnisse (in diesem Band) hat den Nachweis von insgesamt 12 PBM-Wirkstoffen und Abbauprodukten in Konzentrationen von mehr als 0.1 µg/l und von weiteren 11 Wirkstoffen mit Spurennachweisen unter dem Toleranzwert im schweizerischen Grundwasser ergeben (vgl. Kap. 2.6.2).

Datenzusammenstellung

Tabelle 3.6 enthält eine auf Literaturrecherchen und eigene Untersuchungen gestützte Aufstellung von Pflanzenbehandlungsmittel-Wirkstoffen und Abbauprodukten, die bereits im Grundwasser nachgewiesen wurden. Nach Angaben der Autoren handelt es sich in den meisten Fällen um Belastungen aus diffusen Quellen (Flächenanwendung und Flußwasserinfiltration). Mehr oder weniger punktförmige Infiltrationen, etwa über Makroporen oder Fenster in den Deckschichten, dürften jedoch eine wesentliche Rolle bei der Entstehung solcher GW-Belastungen spielen (vgl. Kap. 3.6). Die Aufstellung ist gegliedert in PBM-Funde in der Bundesrepublik Deutschland, in den USA, in den Niederlanden, in weiteren Staaten sowie in der Schweiz. Aus den Literaturzitaten lassen sich nötigenfalls nähere Angaben zurückverfolgen.

Wie aus Tabelle 3.6 ersichtlich, sind insgesamt 55 PBM-Wirkstoffe und 8 Abbauprodukte bereits in Konzentrationen von mehr als 0.05 µg/l in Grundwässern nachgewiesen worden. Zusätzlich zu den laut Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis (EDMZ 1989) für die landwirtschaftliche Anwendung in der Schweiz zugelassenen Wirkstoffen wurden einige Stoffe aufgenommen, die bereits in schweizerischen Grundwässern nachgewiesen wurden, aber nicht in diesem Verzeichnis geführt werden.

Zu den Ergebnissen ist anzumerken, daß nahezu ausschließlich Trinkwasserfassungen auf PBM-Rückstände untersucht werden. Echte Grundwasserdaten, die außerhalb von Fassungsgebieten bzw. außerhalb von Schutzzonen erhoben werden, sind dagegen selten. In Anbetracht der von Wirkstoff zu Wirkstoff und von Land zu Land äußerst unterschiedlichen Untersuchungsintensität ist es bemerkenswert, daß immerhin ca. 20% der in der Schweiz zugelassenen PBM bereits in Grundwässern nachgewiesen wurden. Zwei Drittel dieser PBM-Wirkstoffe sind Herbizide. Chemisch gesehen sind mit Carbonsäurederivaten, Triazinen, Phosphorsäureestern, Aniliden und Anilinen, Carbamaten und Heterocyclen bereits Vertreter zahlreicher Stoffgruppen als Grundwasserkontaminanten erkannt. Häufige Befunde sind für die Triazinherbizide Atrazin, Simazin und Terbutylazin, für die Harnstoffherbizide Chlortoluron, Isoproturon und Methabenzthiazuron, für die Anilid-Herbizide Metazachlor und Metolachlor sowie für das Carbonsäure-Herbizid MCPP zu erkennen. Als einzige Abbauprodukte wurden die Triazinmetaboliten Desethylatrazin und Desisopropylatrazin häufiger nachgewiesen.

PBM-WIRKSTOFF	TYP	CHEM. WIRKSTOFFGRUPPE	D (UP)	D (GW,QW,TW)	USA	NL	AL	CH
Alachlor	H	Amid			22	23		
Aldicarb	NJ	Carbamat			22	23		
Atrazin	H	s-Triazine			22	23	24	25,26,27
Bentazon	H	Pentothiadiazinon	4,6,7,8,10,11,15,16,21	3,4,5,8,9,10,11,12,13,15,16,17,18,20,21	22	23		
• Bromacil	-	Uracil-Derivat	21	4,21	22	23		26
Carbendazim (MBC)	FS	Benzimidazol-Derivat			22	23		
Carbofuran	JN	Carbamat			22	23	24	
Chlorfenvinphos	I	Phosphorsäureester			22			
Chloridazon	H	Pyridazinon			22			
Chlorothalonil (TCCPN)	F	Benzol-Derivat			22		24	
Chlorthaluron	H	Phenylharnstoff-Derivat	7,8,11,16,21	8,11,16,20,21				
Cypermethrin	I	Pyrethroid					24	
2,4-D	H	Carbonsäure-Derivat	19	2,9	22		24	
2,4-DP (Dichlorprop-P)	H	Carbonsäure-Derivat		4,15,21	22		24	
Desmedipham	H	Carbamat		21	22			
Diazinon	IS	Phosphorsäureester			22			
Dicamba	H	Carbonsäure-Derivat	21	8,21	22	23		26
Dichlobenil	H	Benzonitril	7	19		23	24	
Dimethoat	I	Phosphorsäureester			22			
Dinoseb (DNBP)	H	Dinitrophenol-Derivat			22	23		
Diuron	H	Phenylharnstoff-Derivat	7,11	8,16	22	23		26
Endosulfan	I	Chlorkohlenwasserstoff		21	22			
Ethofumesat	H	Sulfonat					24	
Fenprophimorph	F	Morpholin		21				26
Fluazifop-buthyl	H	Carbonsäure-Derivat				23		
Fonfosis	I	Phosphorsäureester			22			
Glyphosat	H	Aliphatische Säure						26
Isoproturon	H	Phenylharnstoff-Derivat	1,16	4,11,15,21				25,26,27
Lindan	IS	Chlorkohlenwasserstoff	19	9	22			
Linuron	H	Phenylharnstoff-Derivat	21	8	22			
MCPA	H	Carbonsäure-Derivat		15		23	24	
Metoprop (MCPP)	F	Carbonsäure-Derivat		4,9,15,21				
Metolachlor	H	Acylalaninverbindung						26
Metolachlor	H	Triazin				23		26
Methabenzthiazuron	H	Chloracetamid	6,7,8,11,15,21	8,15,16,18,21				26
Methomyl	I	Methylharnstoff-Derivat	7,11	11,16,21				26
Metobromuron	H	Carbamat			22			
Metolachlor	H	Phenylharnstoff-Derivat	7,11	19				26
Metoxuron	H	Chloracetamid	6,7,8,11,15,21	8,10,15,16,21	22	23	24	26
Metribuzin	H	Phenylharnstoff-Derivat	7	11,16				26
Oxadixyl	F	Triazin		21	22			26
Parathion(ethyl)	JN	Anilid		14				
Pendimethalin	H	Phosphorsäureester			22			
Phenmedipham	H	Nitroanilin-Derivat		4,15,21				
• Prometryn	-	Carbamat		8				26
• Propazin	-	Triazin	6,7,11	8,10,11	22			26
Propetaphos	(I)	s-Triazin		14				
Pyridate	H	Phosphorsäureester		4				
Simazin	H	Pyridazin-Derivat	6,7,8,10,11,15,21	4,8,9,10,11,12,14,16,18,20,21	22	23	24	26,27
Terbutylazin	H	s-Triazin	8,11,15,21	8,11,15,18,20,21				26,27

Tab. 3.6: Vorkommen von in der Schweiz für die landwirtschaftliche Anwendung zugelassenen PBM in Grundwässern diverser Staaten (Befunde mit Konzentrationen über 0.05 µg/l).
(Fortsetzung folgende Seite)

PBM-WIRKSTOFF	TYP	CHEM. WIRKSTOFFGRUPPE	D (UF)	D (GW,QW,TW)	USA	NL	AL	CH
Terbutryn	H	s-Triazin		8				
* Trichloressigsäure TCA	H	Aliphatische Säure					24	25
Trifluralin	H	Nitroanilin-Derivat			22			26
Vinclozolin	F	Dicarboximid		4			24	26

ABBAUPRODUKTE

Aldicarb (Carbamat)								
Aldicarb-sulfon				12,17		23		
Aldicarb-sulfoxid						23		
Atrazin (s-Triazin)								
Desethylatrazin			15,21	9,13,15,20,21		23		25,26,27
Desisopropylatrazin (DIA)				9,14		23		25,27
Desethyl-desisopropylatrazin						23		
Dichlobenil (Benzonitril)								
2,6-Dichlorbenzamid (BAM)						23		
Dithiocarbamate (Carbamat)								
ETU						23		27
Simazin (s-Triazin)								
Desethylsimazin=DIA				9,14		23		25,27
Terbutylazin (s-Triazin)								
Desethylterbutylazin								27

Tab. 3.6: Vorkommen von in der Schweiz für die landwirtschaftliche Anwendung zugelassenen PBM in Grundwässern diverser Staaten (Befunde mit Konzentrationen über 0.05 µg/l).

Legende und Quellenverzeichnis zu Tabelle 3.6:

TYP Anwendung laut Pflanzenschutzmittelverzeichnis 1989/90 (EDMZ 1989) als F = Fungizid, I = Insektizid, A = Akarizid, N = Nematizid, M = Molluskizid, O = Rodentizid, S = Saatbeizmittel, H = Herbizid, R = Regulator für die Pflanzenentwicklung, E = Mittel zum Schutz von Erntegütern (ohne Beistoffe und Veredlungswachse)

* Im Pflanzenschutzmittelverzeichnis 1989/90 (EDMZ 1989) nicht aufgeführt.

D (UF) = Vorkommen in Uferfiltratwässern der Bundesrepublik Deutschland

D (GW, QW, TW) = Vorkommen in Grund-, Quell- und Trinkwässern der Bundesrepublik Deutschland

- | | | |
|--------------------------|-------------------------|---------------------------------|
| 1) MILDE & al. 1982 | 8) FOCKEN 1988 | 15) FRIMMEL & BRAUCH 1989 |
| 2) BIERL & al. 1984 | 9) GIESSEL 1988 | 16) LWA 1989 |
| 3) FRIESEL & al. 1987 | 10) LWA 1988 | 17) MÜLLER-WEGENER & MILDE 1989 |
| 4) IVA 1987 | 11) van BERK 1988 | 18) ROTH 1989 |
| 5) HERZEL & SCHMIDT 1987 | 12) AHLSDORF & al. 1989 | 19) SCHMITZ 1989 |
| 6) KURZ 1987 | 13) AMANN & al. 1989 | 20) KÖTTER & SCHLETT 1989 |
| 7) WINTER & LINDNER 1987 | 14) FRIMMEL 1989 | 21) ZULLEI-SEIBERT 1990 |

USA = Vorkommen in Grundwässern der USA

- 22) EPA 1989; DOMAGALSKI & DUBROVSKY 1992

NL = Vorkommen in Grundwässern der Niederlande

- 23) LOCH & HOEKSTRA 1987; LAGAS & al. 1989; LOCH & VERDAM 1989; LAGAS & CORNELESE 1990

AL = Vorkommen in Grundwässern weiterer Staaten

- 24) FRANK & al. 1979; JERNLÅS & KLINGSPOR 1981; BERRI & al. 1983; GALASSI & LEONI 1983; AURAND 1985; CROLL 1986; KRAWCHUK & WEBSTER 1987; SELTENHAMMER-MALINA & al. 1991; LEGRAND & al. 1991; UIPP 1992

CH = Vorkommen in Grundwässern der Schweiz

- 25) KÜHNI 1988
 26) Untersuchungen der Kantonalen Laboratorien 1988 und 1989 (vgl. Kap. 2.6.2)
 27) Untersuchungen der Fallstudie Worben (in diesem Band)

3.8 Substanzliste zur Gefährdungsabschätzung und gezielten GW-Überwachung von PBM-Kontaminationen

Gesundheits- und Grundwasserschutzbehörden diverser Staaten haben Strategien zur Gefährdungsabschätzung von PBM-Rückständen in Grundwässern entwickelt. Aufgrund der niedrigen Trinkwasser-Grenz-/Toleranzwerte für diese Substanzgruppe, verfolgen die meisten Strategien das Ziel der Eintragsverhinderung. Die zugelassenen Substanzen werden dazu in Abhängigkeit von ihrem Umweltverhalten in verschiedene Risikoklassen eingeteilt und mit entsprechenden Anwendungsbeschränkungen versehen.

Verstärkt stellen bereits anderswo im Grundwasser beobachtete Vorkommen von PBM-Wirkstoffen ein Kriterium für die Festlegung des Untersuchungsumfanges von GW-Analysen dar.

In Anbetracht der zunehmend konstatierten Grenz-/Toleranzwertüberschreitungen werden neuerdings auch Konzepte für zeitlich befristete Genehmigungen zur Überschreitung dieser Werte diskutiert und angewandt. Ausgangspunkt dieser Regelungen sind Einstufungen der zugelassenen PBM-Wirkstoffe nach ihrer Warmblüter-Toxizität.

In der Schweiz ist bislang lediglich die Anwendung weniger Wirkstoffe reglementiert (vgl. Kap. 3.3). Allerdings ist eine Reihe von Wirkstoffen, die in anderen Staaten als grundwassergefährdend eingestuft sind, in der Schweiz für die landwirtschaftliche Anwendung nicht zugelassen.

Konzepte, Verordnungen, Empfehlungen bzw. Auflagen zur Verhinderung von PBM-Einträgen ins Grundwasser wurden entweder auf Grundlage empirischer Erfahrungen oder nach Detailuntersuchungen im Labor und im Feld erstellt. In Kenntnis der Untersuchungsbedingungen können solche Angaben sowohl zu einer fundierten Risikoabschätzung als auch zu einer sinnvoll ausgerichteten Grundwasserüberwachung auf PBM-Spuren beitragen.

In der Substanzliste in Anhangtabelle 7 sind verfügbare Daten dieser Art zusammengestellt. Grundlage der Substanzliste ist die vollständige Auflistung der entsprechend dem Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis 1989/90 (EDMZ 1989) für die landwirtschaftliche Anwendung zugelassenen PBM-Wirkstoffe. Eingefügt wurden verfügbare Risikolisten aus der Bundesrepublik, aus den Niederlanden und der Schweiz, die Liste der PBM-Vorkommen in Grundwässern aus Kapitel 3.7¹, sowie Angaben zur Toxikologie und zur analytischen Nachweisbarkeit von Pflanzenbehandlungsmitteln. Weiter unten sind die einzelnen Rubriken detailliert aufgeführt und besprochen. Da derartige Substanzlisten bestenfalls den aktuellen Kenntnisstand widerspiegeln können ist eine regelmäßige Anpassung an die neuesten Ergebnisse aus Forschung und Überwachungspraxis dringend notwendig. Dies gilt für die PBM in verstärktem Maße, wegen der derzeit rasanten Entwicklung auf diesem Gebiet (verbesserte analytische Bestimmungsmöglichkeiten, verstärkte Grundwasserüberwachungstätigkeit, Neuentwicklung von PBM-Wirkstoffen etc.).

Diese Substanzliste erlaubt - zumindest teilweise - Gefährdungsabschätzungen nach folgenden Fragestellungen:

- Welche PBM-Wirkstoffe können bei normal-landwirtschaftlicher Anwendung möglicherweise ins Grundwasser gelangen?

¹ Über die meisten der Wirkstoffe, die zwar in der Schweiz, nicht aber in anderen Staaten zugelassen sind, liefern diese Literaturquellen naturgemäß keine Angaben. Aus diesem Grunde sind die in der Bundesrepublik Deutschland zugelassenen Stoffe, aus der die meisten Angaben stammen, besonders markiert (Anhangtabelle 7, Spalte 4).

- Wie sind die toxikologischen Eigenschaften der einzelnen PBM-Wirkstoffe einzuschätzen (wichtig bei Toleranzwertüberschreitungen)?
- Auf welche Wirkstoffe sollte eine Grundwasserüberwachung vorrangig ausgerichtet werden?
- Auf welche Wirkstoffe können spurenanalytische Bestimmungen vorgenommen werden?

Es bestehen jedoch erhebliche Defizite bei den Grundlagedaten, deren Behebung eine weitaus vollständigere Gefährdungsabschätzung durch Substanzlisten erlauben würde. Hierzu gehören die nachfolgenden Angaben, die vor allem die Agrochemische Industrie zur Verfügung stellen könnte:

- Akute Toxizität (LD₅₀) aller zugelassener PBM-Wirkstoffe.
- Chronische Toxizität aller zugelassener PBM-Wirkstoffe.
- Adsorptions- und Sickerverhalten (K_{OW}, K_{OC} usw.) aller zugelassener PBM-Wirkstoffe.
- Abbauverhalten (t_{1/2}) aller zugelassener PBM-Wirkstoffe.
- Zuverlässige und praktikable Bestimmungsmethoden (Nachweisgrenze ≤ 0.05 µg/l) für alle zugelassenen PBM-Wirkstoffe (vgl. Kap. 3.4).

Erläuterungen und Legende zur Substanzliste in Anhangtabelle 7:

A Anwendungsdaten

Grundlegende Angaben zu für die schweizerische Landwirtschaft zugelassenen Pflanzenbehandlungsmittel-Wirkstoffen.

Spalte 1	PBM-WIRKSTOFF Zugelassene PBM-Wirkstoffe, laut Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis 1989/90 (EDMZ 1989).																								
Spalte 2	TYP Zulässige Anwendungsgebiete der Wirkstoffe, laut Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis 1989/90 (EDMZ 1989): <table border="0"> <tr> <td>F Fungizid</td><td>I Insektizid (einschl. Stallinsektizide)</td></tr> <tr> <td>A Akarizid</td><td>N Nematizid</td></tr> <tr> <td>M Molluskizid</td><td>O Rodentizid</td></tr> <tr> <td>S Saatbeizmittel</td><td>H Herbizid</td></tr> <tr> <td>R Regulator für die Pflanzenentwicklung (ohne Beistoffe und Veredlungswachse)</td><td>E Mittel zum Schutz von Erntegütern</td></tr> </table>	F Fungizid	I Insektizid (einschl. Stallinsektizide)	A Akarizid	N Nematizid	M Molluskizid	O Rodentizid	S Saatbeizmittel	H Herbizid	R Regulator für die Pflanzenentwicklung (ohne Beistoffe und Veredlungswachse)	E Mittel zum Schutz von Erntegütern														
F Fungizid	I Insektizid (einschl. Stallinsektizide)																								
A Akarizid	N Nematizid																								
M Molluskizid	O Rodentizid																								
S Saatbeizmittel	H Herbizid																								
R Regulator für die Pflanzenentwicklung (ohne Beistoffe und Veredlungswachse)	E Mittel zum Schutz von Erntegütern																								
Spalte 3	CHEM Chemische Stoffgruppenzugehörigkeit der Wirkstoffe nach HEITEFUSS (1987), QUENTIN & al. (1987) und EDMZ (1989): <table border="0"> <tr><td>A</td><td>Anilide und Amide</td></tr> <tr><td>An</td><td>Anorganische Verbindungen</td></tr> <tr><td>C</td><td>Carbonsäurederivate</td></tr> <tr><td>Ca</td><td>Carbamate</td></tr> <tr><td>H</td><td>Harnstoffderivate</td></tr> <tr><td>He</td><td>Heterocyclische Verbindungen</td></tr> <tr><td>N</td><td>Aromatische Nitroverbindungen</td></tr> <tr><td>Na</td><td>Verbindungen natürlicher Herkunft und synthetische Pyrethroide</td></tr> <tr><td>O</td><td>Organochlorverbindungen</td></tr> <tr><td>P</td><td>Organophosphorverbindungen</td></tr> <tr><td>S</td><td>Sonstige Verbindungen</td></tr> <tr><td>T</td><td>Triazine und Triazinone</td></tr> </table>	A	Anilide und Amide	An	Anorganische Verbindungen	C	Carbonsäurederivate	Ca	Carbamate	H	Harnstoffderivate	He	Heterocyclische Verbindungen	N	Aromatische Nitroverbindungen	Na	Verbindungen natürlicher Herkunft und synthetische Pyrethroide	O	Organochlorverbindungen	P	Organophosphorverbindungen	S	Sonstige Verbindungen	T	Triazine und Triazinone
A	Anilide und Amide																								
An	Anorganische Verbindungen																								
C	Carbonsäurederivate																								
Ca	Carbamate																								
H	Harnstoffderivate																								
He	Heterocyclische Verbindungen																								
N	Aromatische Nitroverbindungen																								
Na	Verbindungen natürlicher Herkunft und synthetische Pyrethroide																								
O	Organochlorverbindungen																								
P	Organophosphorverbindungen																								
S	Sonstige Verbindungen																								
T	Triazine und Triazinone																								

Spalte 4 D

In Deutschland für die landwirtschaftliche Anwendung zugelassene Wirkstoffe (nach Auskunft der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Berlin und Braunschweig, vom 14.12.1989).

Anmerkung: Die Zulassung neuer Wirkstoffe erfolgt in der Bundesrepublik Deutschland in einem mehrstufigen Verfahren unter Beteiligung der Biologischen Bundesanstalt (BBA), des Bundesgesundheitsamtes (BGA) und des Umweltbundesamtes (UBA). Die Zulassung ist u.a. abhängig vom Grundwassergefährdungspotential eines Wirkstoffes, das nach festgelegten Kriterien (physikochemische Eigenschaften, Laborversuche, Felddaten) ermittelt wird (vgl. Kriterien in Kap. 3.9.2).

B Grundwasser - Gefährdungsdaten

Folgende Wirkstofflisten weisen auf Grundlage diverser theoretischer und praktischer Gefährdungsabschätzungen auf ein erhöhtes Grundwasser-Verunreinigungspotential hin. Die darin enthaltenen PBM-Wirkstoffe und einige Abbauprodukte sind unter den in der Literatur näher angegebenen Bedingungen als Risikostoffe zu betrachten. Diese Substanzen und Abbauprodukte sind daher sowohl bei Routineuntersuchungen der Grundwasserqualität als auch bei gezielten Untersuchungen im Verdachtsfalle vorrangig zu berücksichtigen.

Spalte 5 AV-D

Wirkstoffe mit Anwendungsbeschränkungen gemäß der deutschen Pflanzenschutzmittel-Anwendungsverordnung, PSM-AV (Verordnung über Anwendungsverbote für Pflanzenschutzmittel vom 27. Juli 1988, BGBl., Jahrgang 1988, Teil I, S. 1196-1202).

Die Anwendung von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen, die mit einer der folgenden Ziffern versehen sind, ist verboten bzw. eingeschränkt:

- 1 Vollständiges Anwendungsverbot, auch außerhalb von Wasserschutzgebieten (PSM-AV, Anl. 1),
- 2 Eingeschränktes Anwendungsverbot, d.h. Anwendung nur außerhalb von Wasserschutzgebieten und auch dort nur eingeschränkt (PSM-AV, Anl. 2),
- 3 Genau festgelegte Anwendungsbeschränkungen innerhalb von Wasserschutzgebieten, die auch auf Bereiche außerhalb von Wasserschutzgebieten, z.B. Einzugsgebiete, ausgedehnt werden können (PSM-AV, Anl. 3A und B).

Alle diese Wirkstoffe dürfen in Naturschutzgebieten und Nationalparks nicht angewandt werden.

Anmerkung: Die Zusammenstellung von Wirkstoffen mit erhöhtem Grundwasser-Gefährdungspotential aus der Pflanzenschutzmittel-Anwendungsverordnung wurde bereits in der Broschüre 'Pflanzenschutzmittel im Feldbau' (KANT. ZENTRALSTELLEN FÜR PFLANZEN-SCHUTZ ARENBERG/TG UND STRICKHOF/ZH 1989) als Kriterium für eine mögliche GW-Gefährdung verwandt.

Spalte 6 BGA-D

Empfehlung des deutschen Bundesgesundheitsamtes (BGA) zur Überwachung des Grundwassers auf Verunreinigungen durch PBM und deren toxische Metaboliten (BGA 1989).

GW-Untersuchungen auf PBM-Rückstände sollen im Verdachtsfalle vor allem auf die im folgenden aufgeführten Wirkstoffe durchgeführt werden, sofern diese im Einzugsgebiet der Wasserversorgungsanlage verwendet werden bzw. verwendet worden sind:

- 1 Wirkstoffe mit deren Auftreten nach den bisher vorliegenden Erfahrungen vor allem zu rechnen ist,
- 2 Wirkstoffe auf die Untersuchungen im Rahmen einer flächendeckenden Grundwasserüberwachung ausgedehnt werden sollten,
- 3 Wichtigste Hauptabbauprodukte, die in die Untersuchungsprogramme einzu beziehen sind,
- 4 Abbauprodukte, auf die die Untersuchungen aus Vorsorgegründen ausgedehnt werden sollten (aufgrund theoretischer Überlegungen zur Molekularstruktur).

- Spalte 7 W-D**
 Wirkstoffe mit Wasserschutzauflagen der deutschen Biologischen Bundesanstalt BBA (nach Auskunft der Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Berlin und Braunschweig, Stand vom 11.06.1990).
- Wirkstoffe, die nach Untersuchungen der BBA als besonders zur Versickerung neigend angesehen werden, erhalten die W-Auflage. Die Anwendung ist durch den folgenden Text auf den Verpackungen reglementiert:
- W "Keine Anwendung in Zufließbereichen (Einzugsgebieten) von Grund- und Quellwassergewinnungsanlagen, Heilquellen und Trinkwassertalsperren sowie sonstigen grundwasserempfindlichen Gebieten",
- (W* Wasserschutzauflage nur unter bestimmten Bedingungen).
- Anmerkung: Mit der Wasserschutzauflage, die allerdings für den anwendenden Landwirt lediglich Hinweisscharakter besitzt, wird beabsichtigt, auch das außerhalb von Wasserschutzgebieten gewonnene Trinkwasser sowie besonders empfindliche Grundwasservorkommen zu schützen.
- Spalte 8 IVA-D**
 Prioritäre Wirkstoffe der IVA-Rohwasser-Untersuchungsreihe (IVA 1987).
- Der deutsche Industrieverband Agrar IVA (vormals Industrieverband Pflanzenschutz IPS) hat zwischen 1984 und 1987 ein großangelegtes Untersuchungsprogramm auf PBM-Rückstände in 206 nach einer 'worst case'-Suchstrategie festgelegten deutschen Trinkwasserfassungen durchgeführt. Die Liste der 35 untersuchten PBM-Wirkstoffe wurde nach einer GW-Gefährdungsabschätzung des IVA unter Anwendung folgender Kriterien erstellt:
- Erhöhtes Mobilitätspotential im Boden,
 - und/oder möglichst lange Halbwertszeit,
 - und/oder mengen- und flächenmäßig bedeutende Anwendung.
- Spalte 9 NL**
 Wirkstoffe der niederländischen 'black list' (ANONYM 1987).
- In dieser Liste sind 31 PBM-Wirkstoffe zusammengefaßt, deren Sickerverhalten ein Eindringen ins Grundwasser ermöglicht. Ihre Anwendung ist daher in den Wasserschutzgebieten der Niederlande verboten.
- Spalte 10 CH**
 Wirkstoffe mit Anwendungsverbot in schweizerischen GW-Schutzzonen (EDMZ 1990).
- Der Einsatz der in dieser Rubrik erfaßten Wirkstoffe ist in den Schutzzonen S 2 und S 3 (engere und weitere Schutzzone) verboten. Bei den betreffenden Wirkstoffen würde nach Angaben des Pflanzenschutzmittelverzeichnisses "wegen der Perkolationseigenschaften der Wirkstoffe, der Abbaugeschwindigkeit im Boden, der Aufwandmenge, des Einsatzbereiches oder des Zeitpunktes der Anwendung die Gefahr einer Kontamination von Quell- oder Grundwasser bestehen". Innerhalb der schweizerischen Grundwasserschutzzonen S 1 (Fassungsbereich) ist die Anwendung von PBM generell verboten.

Spalte 11 SGCI

Prioritäre Wirkstoffe des SGCI-Untersuchungsprogrammes (KÜHNI 1988).

Die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) hat in den Jahren 1987 und 1988 in Zusammenarbeit mit dem Bundesamt für Gesundheitswesen (BAG), der Eidgenössischen Forschungsanstalt Wädenswil (FAW) und den Kantonalen Laboratorien GW-Untersuchungen auf PBM-Rückstände durchgeführt. Es wurden 42 Probenahmestellen in Grundwässern landwirtschaftlich geprägter Regionen unter 'worst-case'-Kriterien ausgewählt. Für die Untersuchungen wurden durch die Ad-hoc-Kommission 'Agrar' der SGCI insgesamt 19 Wirkstoffe und 13 Abbauprodukte nach folgenden Kriterien ausgewählt:

- Jährliche Verkaufsmenge ≥ 10 t.
- Physikalisch-chemische Eigenschaften, die die Erarbeitung von Analysemethoden mit genügend tiefer Nachweisgrenze ($\geq 0.05 \mu\text{g/l}$) erlauben.

Spalte 12 GW-VK

Vorkommen von PBM in Grundwässern (nach Kap. 3.7).

In Spalte 12 sind PBM-Funde in Grundwässern als empirisches Kriterium für das Grundwasser-Gefährdungspotential von PBM zusammengefaßt. Der Übersichtlichkeit halber ist nicht unterschieden zwischen häufig und selten vorkommenden Wirkstoffen. Diese Angaben können in Kapitel 3.7 näher eingesehen werden.

C Toxikologische Daten

Treten PBM in Konzentrationen oberhalb des Toleranzwertes im Trinkwasser auf, so können toxikologische Erwägungen das weitere Vorgehen bestimmen. Hierzu zählt vor allem die Entscheidung, ob das belastete Wasser zur Aufrechterhaltung der öffentlichen Wasserversorgung ohne erkennbare gesundheitliche Risiken weiter als Trinkwasser verwandt werden kann, ob die Trinkwasser-Gewinnungsanlage geschlossen werden muß oder ob gegebenenfalls Aufbereitungsmaßnahmen einzuleiten sind. Die folgenden Listen erlauben eine Abschätzung der Humantoxizität einzelner Wirkstoffe auf dem derzeitigen Stand der wissenschaftlichen Kenntnis. Die Angaben sind zur Gefährdungsabschätzung, besonders von geringfügigen Toleranzwertüberschreitungen geeignet.

Spalte 13 Ü-D

Befristet zulässige Grenzwertüberschreitungen nach der Liste des deutschen Bundesgesundheitsamtes BGA (BGA 1989)

Um die Trinkwasserversorgung nach Einführung des $0.1 \mu\text{g/l}$ -Grenzwertes für PBM im Trinkwasser nicht zu gefährden, wurde in der Bundesrepublik Deutschland im Juli 1989 eine Regelung zur befristeten Grenzwertüberschreitung eingeführt. Eine vorübergehende Überschreitung kann danach unter der Voraussetzung, daß die menschliche Gesundheit nicht gefährdet wird und unter den folgenden Bedingungen toleriert werden:

- Hydrogeologische und wassergewinnungstechnische Begründung der Ausnahmeregelung.
- Erstellung eines Sanierungsplanes und Verhinderung weiterer Kontaminationen.
- Befristung der Ausnahmegewilligung auf höchstens 2 Jahre (außer Ausnahmefälle).
- PBM mit erhöhtem Versickerungspotential sind nach gesundheitlichen Gesichtspunkten Kategorien zugeordnet. Die für diese Kategorien festgelegten Grenzwerte (s.u.) dürfen nicht überschritten werden.
- Unterrichtung der Verbraucher über die Ausnahmegewilligung.
- Unterrichtung der zuständigen Landesgesundheitsbehörden über die Gründe, die zur Ausnahmegewilligung geführt haben und über den Sanierungsplan.

Kategorien befristet zulässiger Grenzwertüberschreitungen (BGA 1989):

- 0 = Keine Grenzwertüberschreitung zulässig.
 - A = Grenzwertüberschreitung bis zu 0.001 mg/l oder 1.0 µg/l zulässig.
 - A* = Wie oben, jedoch für Abbauprodukte mit genotoxischem Potential keine Grenzwertüberschreitung zulässig.
 - B = Grenzwertüberschreitung bis zu 0.003 mg/l oder 3.0 µg/l zulässig.
 - C = Grenzwertüberschreitung bis zu 0.010 mg/l oder 10.0 µg/l zulässig.
- Treten mehrere Stoffe gleichzeitig in einem Trinkwasser auf, so darf die Summe der Konzentrationen der einzelnen Stoffe 0.010 mg/l nicht überschreiten; sind unter diesen Stoffen mehrere der Kategorie A, so darf die Summe ihrer Konzentrationen 0.003 mg/l nicht überschreiten; sind unter diesen mehreren der Kategorie B, so darf die Summe ihrer Konzentrationen 0.005 mg/l nicht überschreiten.

Anmerkung: Bei den Substanzen, für die keinerlei Grenzwertüberschreitungen zulässig sind (Kategorie 0), handelt es sich, was in der Schweiz zugelassene Stoffe anbetrifft, ausschließlich um Aniline, die als Abbauprodukte aus Harnstoffderivaten bzw. Anilid- und Amidverbindungen entstehen können. Ein Auftreten der Ausgangssubstanzen sollte daher ein möglichst restriktives Vorgehen bei der Erteilung von eventuellen Ausnahmegenehmigungen bei Grenzwertüberschreitungen zur Folge haben.

Spalte 14 ADI/DTA
ADI- und DTA-Werte für PBM-Wirkstoffe (WHO 1987; DFG 1990a).

Für die Berechnung von Richtwerten bilden toxikologisch begründete ADI(acceptable daily intake)-Werte bzw. DTA(duldbare tägliche Aufnahme)-Werte die Grundlage (WHO 1984; vgl. Kap. 3.1). Die Aufstellung in Spalte 14 enthält maximale tägliche Aufnahmemengen nach Untersuchungen der WHO, ausgedrückt als ADI-Werte (WHO 1984, 1987) bzw. in Form von vergleichbaren DTA-Werten (DFG 1990a) des deutschen Bundesgesundheitsamtes (BGA) und der Arbeitsgruppe Toxikologie der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG). Bestehen mehrere, voneinander abweichende Werte, so sind sie in der Reihenfolge WHO-DFG-BGA wiedergegeben. Zahlreiche Richtwerte stellen noch vorläufige Daten dar.

Spalte 15 RW-D
Trinkwasser-Richtwerte für PBM-Wirkstoffe (DFG 1990a).

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) hat kürzlich für zahlreiche PBM-Wirkstoffe toxikologisch begründete tolerierbare Trinkwasser-Richtwerte erarbeitet. Diese Daten stellen die derzeit vollständigste und aktuellste Zusammenstellung dieser Art dar.

Die Ableitung der Richtwerte erfolgte weitgehend nach dem WHO-Konzept (WHO 1984, 1987) auf der Basis von ADI- bzw. DTA-Werten (vgl. Kap. 3.1).

Nach Angaben der Autoren eignen sich die Richtwerte zur Erteilung befristeter Ausnahmegenehmigungen bei Grenzwertüberschreitungen. Die in der Tabelle angegebenen Richtwerte, die "mit praktischer Gewißheit mit einem umfassenden vorsorglichen Gesundheitsschutz vereinbar sind", sollten nicht überschritten werden. Konzentrationen von über 10 µg/l eines Stoffes oder der Summe aller PBM sollten aus Vorsorgegründen nicht toleriert werden.

Anmerkung: Im Vergleich mit der Liste der befristet zulässigen Grenzwertüberschreitungen des BGA fallen unterschiedliche Einschätzungen des Toxizitätspotentials ins Auge. So ist nach dem BGA-Überschreitungskonzept für die Wirkstoffe Chlorfenvinphos, Chlorthiamid, Dicamba, DNOC und Parathion eine Überschreitung bis zu 10 µg/l zulässig, während die DFG-Richtwerte für diese Stoffe zwischen 2 und 5 µg/l liegen.

D Analytische Nachweisbarkeit

Wichtige Voraussetzung für Überwachungen des Grundwassers auf PBM-Rückstände ist es, daß zuverlässige Nachweismethoden und ausreichende Analytikkapazitäten in Untersuchungslabors zur Verfügung stehen.

Das durch die Kantonalen Laboratorien abgedeckte Substanzspektrum ist aus den Angaben in Kapitel 2.6.2.2 zu ersehen.

Auftragslaboratorien bieten die Möglichkeit den Untersuchungsumfang an die spezifischen Fragestellungen eines Projektes anzupassen. Über das Spektrum der durch schweizerische Auftragslaboratorien bestimmbaren Stoffe liegen keine Angaben vor. Die Angaben für deutsche Laboratorien (s.u.) dürften jedoch z.T. auf spurenanalytische Laboratorien der Schweiz übertragbar sein.

Spalte 16 LAB-D

Nachweisbarkeit von PBM in deutschen Untersuchungslabors nach einer Studie von ZULLEI-SEIBERT (1990).

Nach einer Umfrage bei 88 deutschen Auftragslabors, die für insgesamt 287 Wasserwerke PBM-Untersuchungen durchführen, können insgesamt 259 Wirkstoffe, Isomere und Metaboliten bestimmt werden. Zahlreiche der in dieser Studie aufgeführten Wirkstoffe sind allerdings in der Schweiz nicht zugelassen. Ca. 80 Wirkstoffe wurden zudem jeweils nur von einem Labor als nachweisbar genannt. Die Zahl der Nennungen für jeden Wirkstoff (in wieviel Labors nachweisbar) kann als Anhaltspunkt für die Verfügbarkeit von Bestimmungsmöglichkeiten dienen. In Spalte 16 sind die Wirkstoffe daher nach der Zahl der Labors, die eine Analytik auf den jeweiligen Wirkstoff anbieten, in 5 Gruppen eingeteilt:

- 0 Wirkstoff kann in keinem der 88 Labors bestimmt werden
- 1 Wirkstoff kann in 1 bis 3 Labors (von 88) bestimmt werden
- 2 Wirkstoff kann in 4 bis 10 Labors (von 88) bestimmt werden
- 3 Wirkstoff kann in 11 bis 20 Labors (von 88) bestimmt werden
- 4 Wirkstoff kann in mehr als 20 (von 88) Labors bestimmt werden

3.9 Überwachungs- und Detektionsstrategien auf Pflanzenbehandlungsmittel-Rückstände im Grundwasser

Die im Rahmen der 'Fallstudie Worben' (Kapitel 1) und der 'Ergänzenden PBM-Untersuchungen' (Kapitel 2) angewandte Vorgehensmethodik war maßgeblich geprägt durch in der Literatur beschriebene Monitoring-Konzepte und Detektionsstrategien auf GW-Kontaminationen.

3.9.1 LANDESWEITE MONITORING-KONZEPTE

Im allgemeinen werden wichtige Trinkwasserfassungen im Rahmen der staatlichen Lebensmittelüberwachung routinemäßig auch auf PBM-Rückstände untersucht. Es handelt sich bei den hierbei erzielten landesweiten Ergebnissen zumeist um sowohl zeitlich (1 bis 2 Untersuchungen pro Jahr) als auch räumlich (Trinkwasserfassung repräsentiert das ganze bzw. zumindest einen Teil des Einzugsgebietes) isolierte Daten. Die Auswahl der zu bestimmenden PBM-Wirkstoffe erfolgt in den meisten Fällen nach den (geschätzten) globalen Einsatzmengen, nach dem GW-Gefährungsgrad (sofern bekannt) und nach den analytischen Möglichkeiten der Untersuchungslaboratorien.

Zahlreiche Vorschläge und Anwendungsbeispiele zur Durchführung hierüber hinausgehender Überwachungsprogramme auf landwirtschaftlich bedingte qualitative Grundwasserbeeinflussungen sind in der Literatur dokumentiert. Einige Beispiele werden kurz aufgeführt:

In den 'guidelines for drinking-water quality' der Weltgesundheitsbehörde (WHO 1984) wird in allgemeiner Form das Vorgehen bei der qualitativen Überwachung von Trinkwasser-Standorten dargestellt. Zahlreiche Summenparameter (total organic carbon, TO chlorine, TO sulfur, TO phosphorus; Cholinesterase-Hemmtests; Mutagenitätstests etc.) gehören zum durch die WHO vorgeschlagenen Untersuchungsumfang für eine schnelle und kostengünstige Routineüberwachung. Die Auswahl der zur Untersuchung empfohlenen PBM beschränkt sich hier noch weitgehend auf Organochlorinsektizide.

Die OECD-Studie 'pollution des eaux par les engrais et pesticides' (OECD 1986) weist auf die generelle Problematik hin, daß GW-Untersuchungen meist erst infolge von konstatierten Verschmutzungen und nur selten präventiv eingeleitet werden. Als Forderung wird hieraus die Einrichtung von geeigneten Überwachungsstandorten für die Grundwasserqualität abgeleitet. Vermehrte Feldstudien, die das Verhalten und den Abbau von PBM-Wirkstoffen beim Ausbringen, im Boden und im Grundwasser zum Gegenstand haben, werden als unbedingt notwendig bezeichnet, die volle Übertragbarkeit solcher Ergebnisse auf andere Standorte jedoch bezweifelt.

VRBA (in: VRBA & ROMIJN 1986) beschreibt im Detail das Vorgehen bei der Abgrenzung von Untersuchungsgebieten, beim Ausbau von Grundwassermeßstellen und bei der Datenverarbeitung von Monitoringstudien auf landwirtschaftlich bedingte GW-Beeinflussungen. Bei der Überwachung von PBM-Rückständen wird vor allem die Analytik von Triazinen, Phenoxy-carbonsäuren, Carbamaten und Organometallverbindungen als Standard bezeichnet.

Nachdem zahlreiche PBM-Wirkstoffe in den Grundwässern der USA nachgewiesen worden waren (vgl. Kap. 3.7), erarbeitete die 'environmental protection agency EPA' Monitoring-Konzepte mit drei verschiedenen Untersuchungsansätzen (COHEN & al. 1987): Großflächig-retrospektive Untersuchungen, um das landesweite Ausmaß von Belastungen durch bereits bekannte Verunreinigungssubstanzen zu erkennen; kleinflächig-retrospektive Untersuchungen, um die Ursachen für das Auftreten bereits bekannter GW-Belastungen an ausgewählten Standorten näher zu klären; kleinflächig-prospektive Untersuchungen, um das Verhalten eines bestimmten PBM-Wirkstoffes vom Ausbringen bis zum vollständigen Abbau an einem definierten Feldstandort abzuklären. Detailliertere Kriterien zur Bewertung von Mobilität und Persistenz im Rahmen solcher Studien finden sich in EIDEN (1989).

PARKER & POSTER (1986) weisen auf die Tatsache hin, daß klassische Monitoring-Konzepte (Beprobung von Förderbrunnen und durchgehend verfilterten GW-Meßstellen) für die Detektion organischer Spurenstoffe weitgehend unbrauchbar sind. Vertikale Konzentrationsänderungen, wie sie häufig bei organischen Spurenverunreinigungen beobachtet werden, können auf diese Weise nicht erfaßt werden. Die Autoren schlagen u.a. eine intensive Beprobung des oberflächennahen Grundwassers und gegebenenfalls der ungesättigten Zone vor, um Verunreinigungen diffuser Herkunft frühzeitig zu erkennen.

Das niederländische Gesundheitsamt 'rivm' hat sich für eine dreistufige landesweite Überwachungsstrategie auf PBM-Rückstände entschieden (LOCH & VERDAM 1989). Zunächst wurden nach worst-case-Kriterien ausgewählte Standorte (vor allem Kartoffel-, Mais- und Blumenzwiebelkulturen) in flachen Grundwasserleitern auf insgesamt 18 PBM-Substanzen untersucht (LOCH & HOEKSTRA 1987). Im Anschluß wurden auch weniger gefährdete Grundwässer (tiefgründige Böden; tiefe Grundwasserleiter) in das Programm einbezogen. In einem weiteren Schritt sollen dann Meßstellen des nationalen Grundwasserüberwachungsnetzes ebenfalls auf ausgewählte PBM-Wirkstoffe untersucht werden.

3.9.2 VERFAHREN ZUR BEURTEILUNG DES GW-GEFÄHRDUNGSPOTENTIALS VON PBM

In der Praxis leicht anwendbare Bewertungsverfahren des GW-Gefährdungspotentials von PBM-Wirkstoffen sollten eine wichtige Komponente bei Konzeption und Durchführung von GW-Untersuchungsprogrammen darstellen.

Das deutsche Umweltbundesamt hat Kriterien erarbeitet, nach denen PBM-Wirkstoffe mit einem Potential zur Grundwasserverunreinigung identifiziert werden können (HERTEL 1989). Als Kriterien für ein erhöhtes GW-Gefährdungspotential werden genannt:

- Wasserlöslichkeit $> 30 \text{ mg/l}$
- Adsorptionskonstante $K_{OC} < 500$ bzw.
- Adsorptionskoeffizient $K_f < 10$
- Eluat aus Bodensäulen $> 10\%$ des aufgegebenen Wirkstoffes (internes Verfahren)
- und
- Aerober Metabolismus im Boden $t_{1/2} > 3$ Wochen
- Anaerober Metabolismus im Boden $t_{1/2} > 3$ Wochen
- Dissipation $t_{1/2} > 3$ Wochen
- Hydrolyse $t_{1/2} > 6$ Monate
- Photolyse $t_{1/2} > 3$ Tage
- und
- Hohe Aufwandmengen oder/und häufige Applikation des Wirkstoffes
- oder
- Wirkstoff wurde an mindestens zwei unterschiedlichen Standorten im Grundwasser $> 0.1 \text{ µg/l}$ gefunden.

Ein mathematisches Screening-Modell zur Gefährdungsabschätzung, wie es z.B. auch von PBM-Zulassungsbehörden verwandt wird (Modelle: PRZM, VADOFT, SAFTMOD, SESOIL etc.), wurde von JURY & al. (1987) vorgestellt. Das Potential eines PBM-Wirkstoffes unter normalen landwirtschaftlichen Anwendungsbedingungen durch Versickerung ins Grundwasser zu gelangen wird dabei auf Basis der Parameter Mobilität (K_{OC}) und biochemische Halbwertszeit ($t_{1/2}$) berechnet. Für insgesamt 50 Wirkstoffe wurden unter zwei realistischen Annahmen ('high' und 'low pollution potential scenario') computergestützte Modellrechnungen durchgeführt. Die Ergebnisse (für das 'high pollution scenario' siehe Tab. 3.7) können als Anhaltspunkte für das relative GW-Gefährdungspotential dieser Wirkstoffe untereinander verwandt werden. Interessanterweise weisen unter high-pollution-Bedingungen (sandiger, humusarmer Boden; geringe Bodenfeuchte; geringmächtiger biologisch aktiver Horizont) Wirkstoffe diverser chemischer Substanzgruppen (Triazine, Carbamate, Phosphorsäureester, Harnstoffverbindungen, Organochlorverbindungen) in 3 m Tiefe Restkon-

zentrationen von über 1% auf. Ein Beispiel für unter 'high pollution'-Bedingungen errechnete theoretische Restkonzentrationen für die drei Wirkstoffe Aldicarb, Atrazin und 2,4-D gibt Abb. 3.8.

Pesticide	Residual mass	Time to reach $Z = H$
	percent	
	%	yr
Chlorpyrifos	0.00	137.2
DDT	0.00	5 400.1
Disulfoton	0.00	36.6
Malathion	0.00	41.0
Methyl parathion	0.00	115.3
Parathion	0.00	248.1
Pentachlorophenol	0.00	322.1
Propachlor	0.00	10.0
Trifluralin	0.00	164.8
Toxaphene	0.00	473.1
Chlorthal dimethyl	0.00	90.6
Triallate	0.00	81.6
Chlorothalonil	0.00	31.6
Capta	0.00	1.3
Fenamiphos	0.00	4.4
Cyanazine	0.00	4.4
Dieldrin	0.00	270.6
Heptachlor	0.00	540.5
linuron	0.00	20.0
Carbaryl	0.00	5.8
Chlordane	0.00	855.5
Prometryn	0.00	14.3
EPTC	0.00	6.9
Phorate	0.00	15.4
Alachlor	0.00	3.37
2,4-D	0.00	1.0
Dichloropropene	0.01	2.1
Oxamyl	0.02	0.7
Lindane	0.04	29.8
Metolachlor	0.04	4.7
Napropamide	0.06	7.3
Diazinon	0.40	2.5
2,4,5-T	0.60	2.4
Ethoprophos	0.97	3.3
Atrazine	0.99	4.2
Simazine	2.88	3.7
Dicamba	3.84	0.6
Fonofos	8.25	2.1
Metribuzin	11.47	1.1
Carbofuran	11.52	1.2
Terbacil	11.76	1.5
Propylene dichloride	13.49	1.6
Menuron	13.96	4.6
Diuron	14.08	9.1
Aldicarb	24.27	1.4
Picloram	30.70	1.7
DBCP	50.70	2.2
Bromacil	64.03	2.2
EDB	95.98	1.6

Tab. 3.7: Benötigte Zeit bis zum Erreichen einer Bodentiefe von 3 m und prozentuale Rückstandskonzentrationen ausgewählter PBM-Wirkstoffe modelliert unter 'high-pollution-Annahmen' (aus JURY & al. 1987).

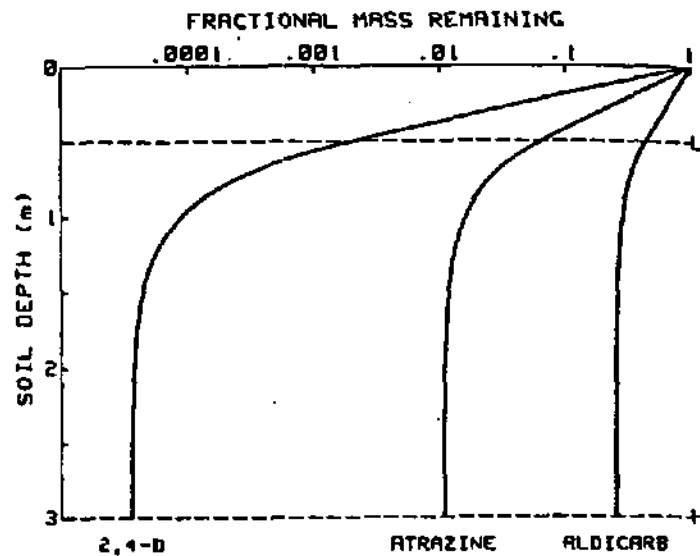


Abb. 3.8: Rückstandskonzentrationen von 2,4-D, Atrazin und Aldicarb im Bodenprofil modelliert unter 'high-pollution-Annahmen' (aus JURY & al. 1987).

Eines der wenigen verfügbaren Verfahren für eine realistische Abschätzung des Verhaltens organischer Chemikalien - und im besonderen von PBM - in Böden will der Deutsche Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V. (DVWK) etwa 1991/92 vorstellen (Entwurf: DVWK 1989). In dem Konzept wurden die aktuellen Kenntnisse über Mobilität und Abbauverhalten von Umweltchemikalien in Böden sowie über den Einfluß der Bodeneigenschaften auf Mobilität und Abbau verarbeitet. Durch die Verwendung von relativen Kennwerten (Bindungsintensität, Eliminierungsintensität etc.) sowie Bewertungsstufen (Löslichkeit, Abbau etc.) in einem verhältnismäßig einfachen Beurteilungsschema lassen sich Spezialuntersuchungen zur Ermittlung dieser Größen weitgehend vermeiden.

Zur Durchführung eines DVWK-Bewertungsvorganges sind folgende Angaben erforderlich:

WIRKSTOFF (Daten für 92 PBM-Wirkstoffe sind dort zusammengestellt)

- Löslichkeit (4 Löslichkeitsstufen)
- mittlere Bindungsstärke an Humus (K_{OC}) und an Ton (K_{TON}) (je 5 Bindungsstufen)
- pH-Einfluß auf die Bindung (negativer oder positiver Einfluß)
- aerober und anaerober Abbau (je 5 Abbaustufen)
- Flüchtigkeit (4 Flüchtigkeitsstufen)

BODENART (Einstufung nach einfachen, standardisierten Feldmethoden)

- Humusgehalt (6 Stufen)
- Bodenart
- pH-Wert
- Feuchte-, Luft- und Nährstoffverhältnisse
- GW-Stand und GW-Bewegung

KLIMA

- mittlere Lufttemperatur
- klimatische Wasserbilanz

Durch die Anwendung des Beurteilungsschemas läßt sich unter gegebenen Standortverhältnissen die wahrscheinliche Bindung, Eliminierung und Grundwassergefährdung eines Wirkstoffes unter normalen Anwendungsbedingungen prognostizieren.

Ein weiter vereinfachtes Verfahren zur Beurteilung der Grundwassergefährdung durch Pflanzenbehandlungsmittel schlägt AMMON (1988) vor. Grundlagen des Konzeptes sind wiederum Mobilität - K_{OC} -Werte in drei Klassen - sowie Abbauprodukt - doppelte $t_{1/2}$ in drei Klassen - der PBM-Wirkstoffe.

Die Beurteilung erfolgt als Parameter 'Eindringtiefe' in Abhängigkeit von diesen Basisdaten und dem Anwendungszeitpunkt. Das Beurteilungsschema für insgesamt zehn Wirkstoffe ist in Abb. 3.9 wiedergegeben. Die Wirkstoffe werden darin jeweils für Herbst- und Frühlingsanwendung getrennt beurteilt.

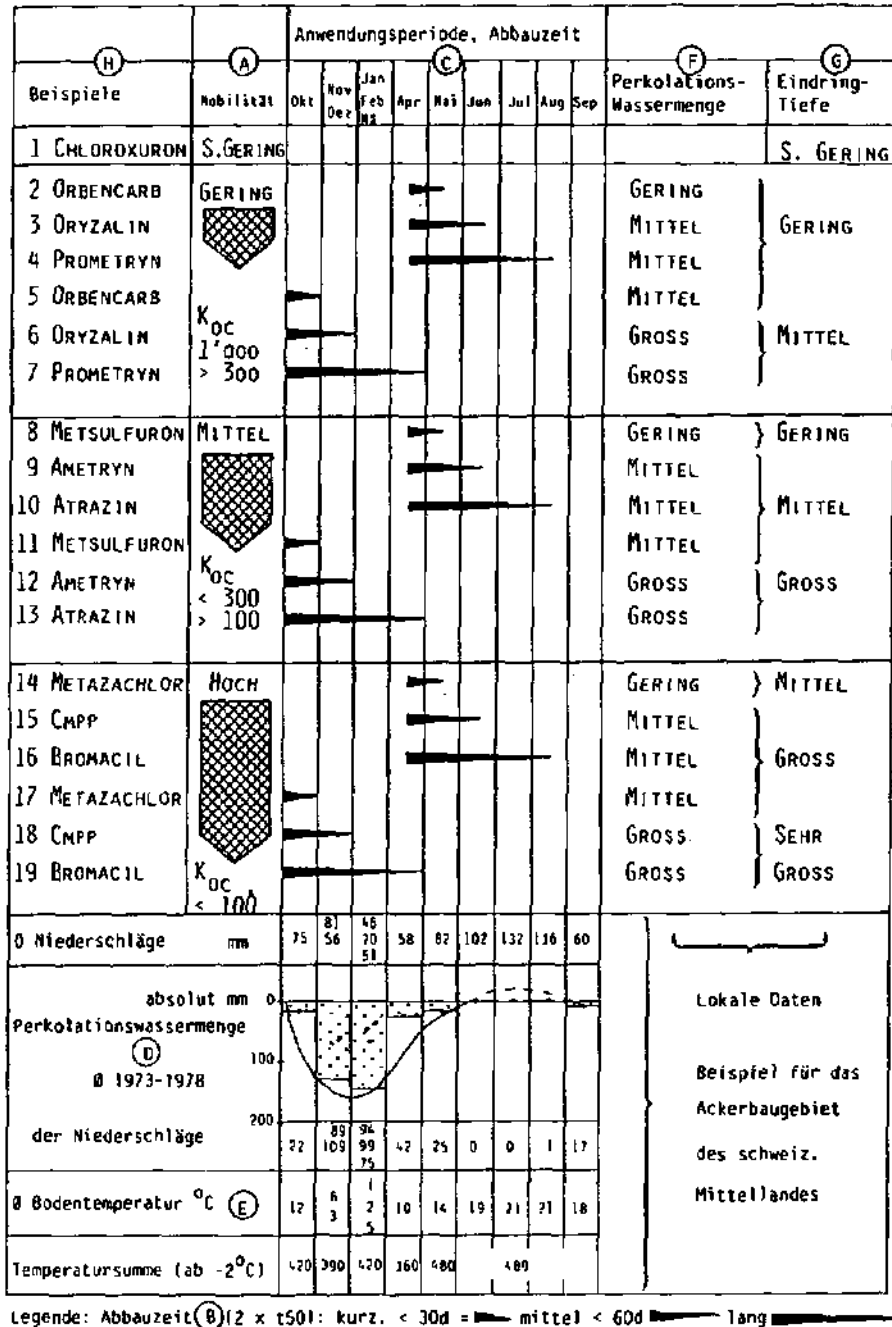


Abb. 3.9: Faktoren, welche die Verlagerung von Pflanzenschutzmitteln im Boden beeinflussen - Entscheidungshilfe für die Beurteilung der Grundwassergefährdung (aus AMMON 1988).

Anmerkung zu Abb. 3.9: Es wird bei dieser Gefährdungsbeurteilung von dem schematisierten Ansatz ausgegangen, daß Sickerwasserbildung nahezu ausschließlich in den Wintermonaten stattfindet (Abb. 3.9 unten) und deshalb nur bei Herbst- oder Winteranwendung ein erhöhtes Grundwassergefährdungsrisiko durch

PBM-Auswaschung besteht. Hierzu ist anzumerken, daß vor allem in wenig tiefgründigen und grundwasser-nahen Mittellandböden auch in den anderen Jahreszeiten, zumindest kurzzeitig, bedeutende Grundwasser-neubildungsraten durch Sickerwasserzuflüsse beobachtet werden (vgl. auch Kap. 1.6.2.3). Ein wenn auch vermindertes Eintragsrisiko besteht daher bei ungünstigen Standortverhältnissen während des ganzen Jahres.

3.9.3 BEURTEILUNG DER ANALYTISCHEN NACHWEISBARKEIT VON PBM-SUBSTANZEN

Wenn auch die spurenanalytischen Bestimmungsverfahren fortwährend weiterentwickelt werden (vgl. Kap. 3.4), so ist die analytische Nachweisbarkeit doch nach wie vor ein begrenzender Faktor in Untersuchungsprogrammen auf PBM-Rückstände im Grundwasser. Zahlreiche Wirkstoffe sind auch heute noch nicht in den geforderten Konzentrationen nachweisbar, oder der finanzielle und analysentechnische Aufwand ist gegenüber dem Untersuchungsziel disproportioniert. Aktuelle Beurteilungen der analytischen Nachweismöglichkeiten geben QUENTIN & al. (1987) und ZULLEI-SEIBERT (1990).

3.9.4 REGIONAL BEGRENZTE DETEKTIONSSTRATEGIEN

Die Zahl regional begrenzter, prospektiv ausgerichteter Studien, die den Belastungszustand eines Grundwasserfeldes oder eines Brunneneinzugsgebietes durch PBM zum Inhalt haben, ist nach wie vor klein. Vor allem in der Bundesrepublik Deutschland werden aber, aufgrund einer gegenüber der Schweiz verschärften Belastungssituation, zunehmend gezielte Untersuchungen eingeleitet. Um eine den lokalen Verhältnissen bestmöglich angepaßte Vorgehensstrategie zu erstellen, werden derzeit diverse Strategien erprobt:

Das 'Institut für Wasserchemie und Wassertechnologie der Universität Duisburg' definierte z.B. folgende Kriterien, zur Auswahl von PBM-Wirkstoffen, aus der Zahl der insgesamt etwa 1000 Wirkstoffen und Metaboliten, nach denen vorrangig gesucht werden sollte (IWW 1988):

- Nachweis derjenigen PBM, mit denen nach den bisherigen Erfahrungen vor allem zu rechnen ist.
- Nachweis derjenigen Stoffe, die im Wasserschutzgebiet und/oder im Wassereinzugsgebiet bekanntermaßen eingesetzt werden.
- Nachweis derjenigen Stoffe, die nach der neuen Pflanzenschutzverordnung in Wasserschutzgebieten nicht mehr oder nur noch in eingeschränktem Umfang eingesetzt werden dürfen (vgl. Kap. 3.8).
- Nachweis von (toxischen) Hauptabbauprodukten.

AURAND (1987) schlug vor, als Kontrolle der tatsächlich auf die landwirtschaftliche Fläche ausgebrachten Stoffmenge, generell eine "agrathydrogeochemische Analyse" durchzuführen. Eine solche Bewertung sollte nach folgendem Schema erfolgen:

AGRARFAKTOREN

- Wie groß ist die Anbaufläche im Einzugsgebiet?
- Was wird angebaut?
- Welche PBM kommen in welcher Menge und wie oft zur Anwendung?
- Seit wieviel Jahren findet die Anwendung statt?
- Stoffeigenschaften der PBM: Wasserlöslichkeit, Dampfdruck, chemische Stabilität, Adsorptionsverhalten an Böden, Abbaugeschwindigkeit, Abbauprodukte.
- Toxische Eigenschaften: Human- und Ökotoxizität.

HYDROLOGISCHE FAKTOREN

- Welcher Anteil des Niederschlages gelangt, bezogen auf eine definierte Anbaufläche, in welcher Zeit ins Grundwasser?
- Grundwasserfließrichtung und -geschwindigkeit?
- Wo findet die erste Nutzung des Grundwassers für Trinkwasser statt?

GEOCHEMISCHE FAKTOREN

- Wie sind Oberboden und Untergrund beschaffen im Hinblick auf Beweglichkeit, Festlegung und Abbaubarkeit von PBM? (z.B. Humusgehalt, Tongehalt, pH-Wert, organische Schichten u.a.)

Aufnahmen der Sensibilität von Grundwasserleitern gegenüber Verschmutzungen ('vulnerability mapping') stellen ein wichtiges Element in Gefährdungsabschätzungen dar. Praktikable Verfahren zur Klassifikation landwirtschaftlich genutzter Flächen stellen z.B. CARTER & al. (1987) und GOOSENS & van DAMME (1987) vor. Im Rahmen der Arbeiten am Nitrat-Naturlabor Dottikon (BAUDEPARTEMENT KT. AARGAU 1986) wurden Infiltrationsmessungen mit Erfolg für solche Aufnahmen eingesetzt.

Nach Untersuchungen von COHEN & al. (1984) sowie PIONKE & al. (1988) können Chlorid und Nitrat unter bestimmten Umständen als Indikatoren für erhöhte PBM-Konzentrationen - besonders Atrazin - im Grundwasser verwandt werden. Das Sickerverhalten von in der Landwirtschaft eingesetztem Chlorid (KCl) und Nitrat scheint danach Ähnlichkeiten zu dem des Atrazins aufzuweisen. Ebenfalls empfiehlt sich nach diesen Feldergebnissen eine hohe landwirtschaftliche Bearbeitungsintensität als Indikator für mögliche PBM-Belastungen.

In großangelegten Feldstudien in norddeutschen Lockergesteinsgrundwasserleitern wird durch das 'Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes' eine von diesem Institut entwickelte "Methodik zur Erfassung von Grundwasserkontaminationen durch landwirtschaftliche Pflanzenschutzmittelanwendung" erprobt (STOCK & al. 1987; AHLSDORF & al. 1989). Das Ziel dieser Untersuchungsstrategie ist es, exemplarisch zu ermitteln, welche PBM unter - vor allem ungünstigen - Feldbedingungen das Grundwasser erreichen können. In einem ersten Schritt umfaßte das Untersuchungsspektrum die PBM-Wirkstoffe 1,3-Dichlorpropen, Aldicarb, Atrazin und Simazin. Eine Beprobung von Trinkwasserbrunnen wird in diesem Programm als nicht vorrangig betrachtet, da die Auswirkungen zunächst in brunnenfernen Grundwasserneubildungsgebieten zu untersuchen sind.

Das nachfolgend dargestellte Untersuchungsschema ist z.T. auch für regionale Detektionsstudien anwendbar (vor allem Punkte I, II und V):

I VORUNTERSUCHUNG

- Substanzeigenschaften (Physikalische Daten, Mobilität, Persistenz, Einordnung nach Anwendungsbeschränkungen, bereits dokumentierte Grundwasserfunde)
- Anwendungsbedingungen für PBM-Substanz (regionale Bedeutung bestimmter Kulturen, Fruchtfolgen, typische Böden, Bewässerung, Art und Zeitpunkt der Anwendungen, Aufwandsmengen)
- Analytische Erfassbarkeit (in der Regel Chromatographie)

II ERSTE FELDSTUDIE

- Einrichtung von Dauerbrunnen auf Flächen mit geringem Grundwasserflurabstand und durchlässigen Deckschichten - 'worst case' (2-4 Stellen mit je 1-3 Probenahmebrunnen)
- 3 bis 6 Beprobungen zu verschiedenen Jahreszeiten

III HAUPTUNTERSUCHUNG

- Einmalige Beprobung in Gebieten mit großflächiger Ausbringung des betreffenden PBM's
- Erstellung und Erprobung von 50 bis 100 Brunnen
- Unterschiedliche Bodentypen, unterschiedliche Grundwasserflurabstände, Unterschiede in der Häufigkeit der Anwendung

IV BEWERTUNG DER ERGEBNISSE

- Ermittlung repräsentativer Belastungen und Vergleich mit Grenzwerten
- Regionale Bedeutung (Wasserwerke, private Wasserversorgungsanlagen)
- Welche Faktoren führen zu den gemessenen PBM-Konzentrationen?

V MÖGLICHE KONSEQUENZEN

- Untersuchung tiefer gelegenen Grundwassers
- Untersuchung des Wassers von Wasserwerksbrunnen und privater TW-Brunnen
- Empfehlungen für Landwirte
- Einschränkung der Anwendung von PBM
- Erwägung des Einsatzes alternativer Mittel

Ein in methodologischer Hinsicht beispielhafter Leitfaden für die Erkennung von Grundwasserbelastungen ist ebenfalls am 'Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes' in Berlin erarbeitet worden (KERNDORFF & al. 1985; ARNETH & al. 1986). Es handelt sich hierbei zwar um den Problembereich der 'Aussonderung grundwassergefährdender Problemstandorte bei Altablagerungen', allerdings lassen sich die Grundzüge der dort verwandten Untersuchungsmethodik durchaus auf das Gebiet der landwirtschaftlich beeinflussten Grundwasserbelastungen übertragen. Weiterhin sind zahlreiche Elemente dieses Leitfadens auch in einer einleitenden Abschätzung des Gesamtbelastungszustandes eines GW-Standortes einsetzbar. Das Vorgehensschema des fünfstufigen Untersuchungsprogrammes (Vorerkundung - Screening - Problemstoffanalytik - Detailuntersuchungen - Beurteilung) ist in Abb. 3.10 wiedergegeben.

Die gleiche Problematik hat die von EGGERS & WOLFF (1989) vorgestellte "Geowissenschaftliche Methodenkombination zur Gefährdungsabschätzung von Grundwasserkontaminationen durch Altablagerungen und Hausmülldeponien" zum Inhalt.

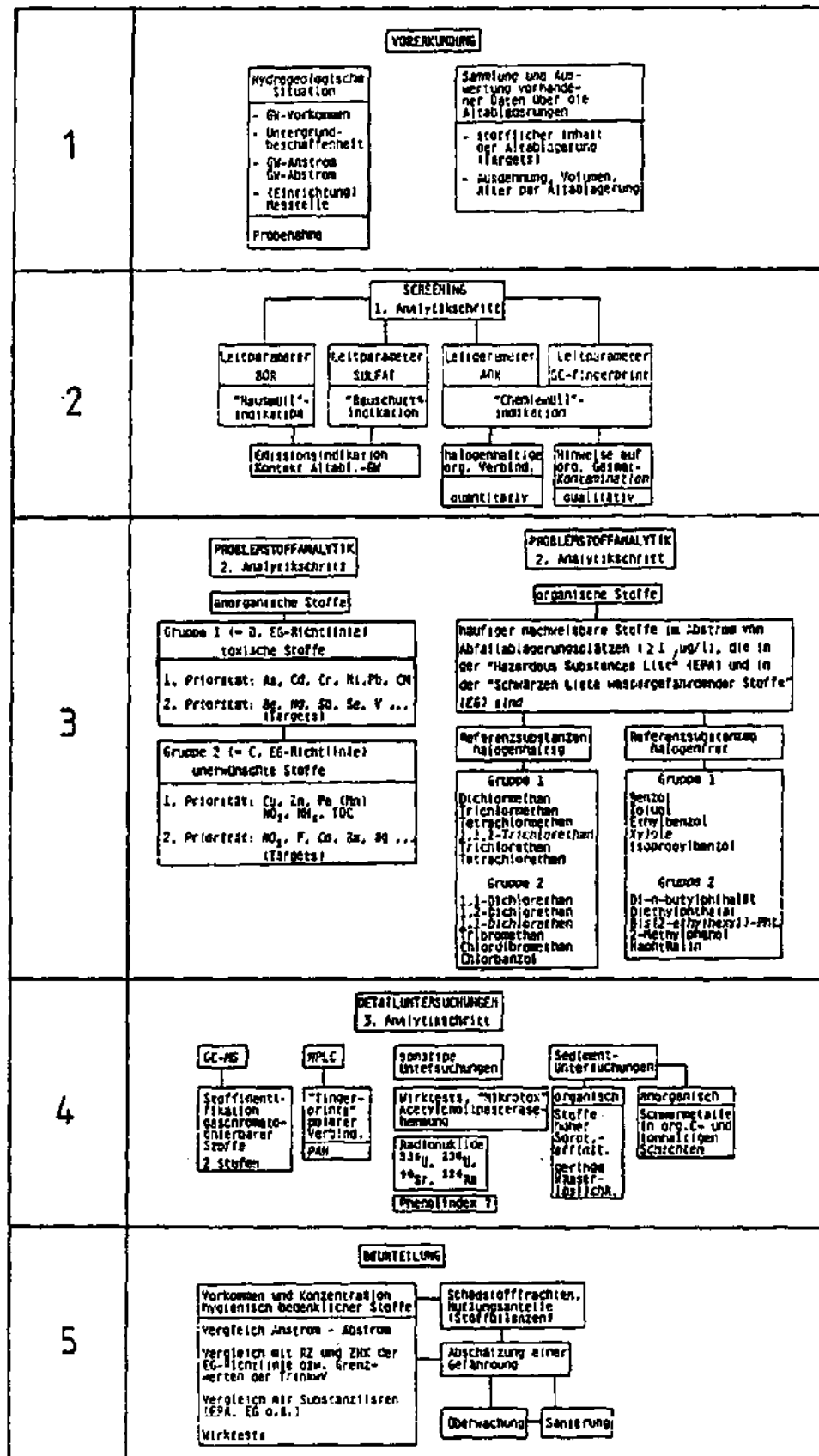


Abb. 3.10: Untersuchungsmethodik zur Aussonderung und Untersuchung grundwassergefährdender Problemstandorte bei Altablagerrungen (aus ARNETH & al. 1986).

3.10 Möglichkeiten der Verhinderung von landwirtschaftlich bedingten PBM-Einträgen ins Grundwasser

Auch wenn weder herstellungs- noch landwirtschaftstechnische Details der Pflanzenbehandlungsmittelproblematik Gegenstand dieser Ausführungen sind, so soll nachfolgend doch kurz das Spektrum der zur Verfügung stehenden Maßnahmen zur Reduzierung des landwirtschaftlichen PBM-Eintrages zusammengefaßt werden. Gemeinsam können die an der Entstehung des Problems beteiligten Gruppen - Landwirtschaft, Agroindustrie, Gerätehersteller und Gesetzgeber - zu einer signifikanten Verringerung von Umweltbelastungen durch die PBM-Anwendung beitragen:

Die Angaben stützen sich u.a. auf eine Auswahl aus der umfangreichen Literatur zu diesem Thema (AMMON & BOHREN 1988; MÜLLER-WEGENER & MILDE 1989; HURLE 1989; MEINERT 1989; NIGGLI 1989; NOLTING 1990; DFG 1990a).

MASSNAHMEN DER LANDWIRTSCHAFT

- A Anwendung von PBM entsprechend den Grundsätzen der 'Guten Landwirtschaftlichen Praxis' (GLP)
 - Ständige Bestandsüberwachung (Auftreten von Schadorganismen, Dichte)
 - Einschränkung des PBM-Einsatzes auf absolut nötige Aufwandmengen
 - Einschränkung des PBM-Einsatzes auf ideale Anwendungszeitpunkte
 - Einschränkung des PBM-Einsatzes auf genau definierte Anwendungsgebiete
 - Vermeidung von prophylaktischen Behandlungen
- B Teilflächen- anstatt Ganzflächenbehandlung
 - Bandbehandlung (z.B. Herbizid-Bandspritzung im Rübenanbau)
 - Teilflächenbehandlung von mit Unkräutern oder Schadorganismen befallenen Ackerbereichen
 - Saatgutbehandlung anstatt Flächenbehandlung
- C Verzicht auf Wirkstoffe mit bekannt erhöhtem GW-Gefährdungspotential
- D PBM-Einsatz bevorzugt im Nachauflauf im Frühjahr anstatt im Voraufbau im Herbst (günstigere Abbaubedingungen und geringere Sickerrate)
- E Weitgehender Verzicht auf Misch- und Zweitbehandlungen
- F Nur flaches Einarbeiten von Ernterückständen (höhere biologische Aktivität der obersten Bodenschicht zum Abbau der Rückstände)
- G Vermeidung von Bracheflächen, besonders im Winter (Verringerung der Sickerrate und Verhinderung oberflächlicher Abschwemmungen), durch Zwischenfrüchte, Untersaaten und pfluglose Anbauverfahren (breitflächiges Fräsen oder Grubbern, Streifen-Fräsaaßen oder Schlitzsaaten)
- H Mechanische oder kombinierte (Hacken und Bandspritzung) Unkrautbehandlung
- I Ausschöpfen der Alternativen zum chemischen Pflanzenschutz
 - Integrierter Pflanzenschutz
 - Biologischer Pflanzenschutz
- J Fortbildung der Landwirte in Pflanzenschutzfragen; kompetente Pflanzenschutzberatung

- K Anlegen dichtbewachsener Ackerrandstreifen, die ein Abschwemmen von PBM in Oberflächengewässer deutlich verringern
- L Genaues Befolgen der Vorschriften bezüglich Gerätebefüllung, Gerätespülung, Resteentsorgung, Verpackungsentsorgung etc.

MASSNAHMEN DER AGRO-INDUSTRIE

- M Entwicklung von Wirkstoffen kurzer Wirkungsdauer und kurzer Abbauprodukte bei gleichzeitiger Kenntnis der entstehenden Abbauprodukte
- N Möglichst ausschließliche Verwendung der biologisch wirksamen Isomere in PBM-Produkten (ermöglicht Verringerung der Anwendungsmengen), Verhinderung von Verunreinigungen der Wirksubstanzen
- O Entwicklung von Zubereitungsformen mit retardierter Wirkstofffreigabe (Mikroverkapselung)
- P Reduzierung von Abwassereinleitungen aus der PBM-Produktion in Oberflächengewässer
- Q Genaue Unterrichtung der Anwender über Zubereitung, Einsatz und Abfallbeseitigung von PBM sowie über Minimierungsstrategien, besonders unter Grundwasserschutzaspekten. Solche Anwendungshinweise sollten sowohl auf Verpackungen vermerkt sein als auch im Rahmen von Beratungen und Schulungen erteilt werden.

GERÄTE TECHNIK

- R Rückführung (Recycling) des die Zielflächen nicht erreichenden Mittelanteils (bis zu 50%)
- S Vermeidung von Resten in Spritzgeräten, z.B. durch Doppelkammersysteme (Wasser und PBM getrennt)
- T Vermeidung von Waschwasseranfall
- U Höchstmögliche Vermeidung von Verdunstung und Abdrift beim Spritzen von Pflanzenbehandlungsmitteln

MASSNAHMEN DES GESETZGEBERS

- V Genaue Angabe von Anwendungsbereichen, Höchstanwendungsmengen, Anwendungshäufigkeit und Anwendungszeitpunkten für alle PBM-Wirkstoffe sowohl im PSM-Verzeichnis als auch auf den Verpackungen
- W Anwendungsbeschränkungen bzw. Anwendungsverbote in den klassischen Grundwasserschutzzonen (bzw. gegebenenfalls in speziellen Xenobiotika-Schutzzonen) für Wirkstoffe mit erhöhtem human- und ökotoxischem sowie grundwassergefährdendem Potential auf Grundlage repräsentativer Mittelprüfungen im Labor und im Feld (einschließlich Abbaustudien auch im wassergesättigten Milieu)
- X Aufzeichnungspflicht oder Meldepflicht von PBM-Anwendungen (Welche Wirkstoffe auf welcher Parzelle? Welche Einsatzmengen? Welche Anwendungszeitpunkte?), zumindest für in Grundwasserschutzzonen angewandte PBM-Wirkstoffe
- Y Finanzielle Anreize für biologische und integrierte Anbauverfahren mit weitgehendem Verzicht auf organisch-synthetische PBM-Wirkstoffe

MASSNAHMEN VON GEMEINDEN UND WASSERWIRTSCHAFT

- Z** Ausweisung von klassischen Grundwasserschutzzonen (bzw. gegebenenfalls Xenobiotika-Schutzzonen) mit angepaßt restriktiven PBM-Anwendungsbeschränkungen und -verboten für alle zur Trinkwasserbereitung genutzten Grundwasserfassungen; Ermittlung der Trinkwassereinzugsgebiete und Ausscheidung von Grundwasserschutzarealen und Gewässerschutzbereichen; Information der Nutzer und Überwachung auf Einhaltung der Anwendungsbeschränkungen und -verbote.

4 UNTERSUCHUNGSMETHODIK

- ERFASSUNG VON PFLANZENBEHANDLUNGSMITTEL-RÜCKSTÄNDEN, INSBESONDERE LANDWIRTSCHAFTLICHER HERKUNFT, IN OBERFLÄCHENNAHEN LOCKERGESTEINS-GRUNDWÄSSERN -

4.1 Einführung

Rückstände aus der Anwendung von PBM sind heute in zahlreichen Grundwasservorkommen nachweisbar. Eine zumindest sanitär-ästhetische Qualitätsbeeinträchtigung von Trinkwässern geht hiervon aus, wenn auch die festgestellten Spurenkonzentrationen in den allermeisten Fällen keine toxikologische Relevanz besitzen. Die bislang verfügbaren Daten stammen nahezu ausschließlich von Trinkwasserfassungen und umfassen ein nur sehr eingeschränktes Substanzspektrum. Eine intensivere Überwachungstätigkeit auf die zumeist organisch-synthetischen PBM erscheint notwendig, um sowohl lokal als auch regional und landesweit einen repräsentativen Überblick über die tatsächliche Belastungssituation in den Grundwasservorkommen zu erhalten (vgl. Kap. 2.6).

In Anbetracht der Verweilzeiten von PBM-Spuren in Grundwasserleitern von bis zu mehreren Jahren, ist die Kenntnis des Belastungszustandes im gesamten Grundwasserfeld und nicht nur in der Trinkwasserfassung von Bedeutung. Dies gilt sowohl, wenn

- in der TW-Fassung bereits eine Belastung festgestellt wurde, um eine weiträumige Ursachenforschung und Sanierung betreiben zu können (retrospektiv), als auch, wenn
- in der TW-Fassung bislang keine Belastung festgestellt wurde, um weiträumig zukünftige Risiken zu erkennen und auszuschalten (prospektiv).

Das Verhalten von PBM-Rückständen im gekoppelten Ökosystem Boden/Grundwasser ist abhängig von dem komplexen Zusammenwirken aus Standortverhältnissen und wirkstoffspezifischem Abbau- und Sickerverhalten der einzelnen PBM-Substanzen. Die große Zahl an Einflußfaktoren, die zu diesem spezifischen Verhalten beiträgt, ist im Rahmen einer Abschätzung des Belastungszustandes unmöglich erfaßbar. Wesentliche Vereinfachungen müssen daher notwendigerweise in ein praktikables Untersuchungskonzept integriert werden.

Der vorliegende Beitrag stellt eine hierarchisch organisierte Untersuchungsmethodik vor (vgl. Abb. 4.1), durch die eine verhältnismäßig einfache Erfassung des Belastungszustandes eines Grundwasserstandortes, ausgehend von landwirtschaftlicher PBM-Anwendung, ermöglicht wird. Es wird ein praxisnahes Vorgehen in mehreren Untersuchungsphasen vorgeschlagen, bei dem erst nach gründlichen Vorarbeiten mit einer gezielten Analytik auf potentielle PBM-Rückstände begonnen wird. Diese ist bekanntlich sehr aufwendig und dementsprechend teuer.

Der Möglichkeit urban-anthropogener Parallelkontaminationen des Grundwassers in landwirtschaftlich genutzten Regionen wird in der Untersuchungsmethodik Rechnung getragen. Ebenso wird auf die Tatsache Wert gelegt, daß sich der Untersuchungsumfang in einem zeitlich und finanziell vertretbaren Rahmen bewegen muß.

Untersuchungsgegenstand ist der oberflächennahe Bereich von Lockergesteinsgrundwasserleitern, da dieses Kompartiment durch PBM in besonderer Weise gefährdet ist und da oberflächennahe Grundwässer für die Trinkwasserversorgung herausragende Bedeutung besitzen.

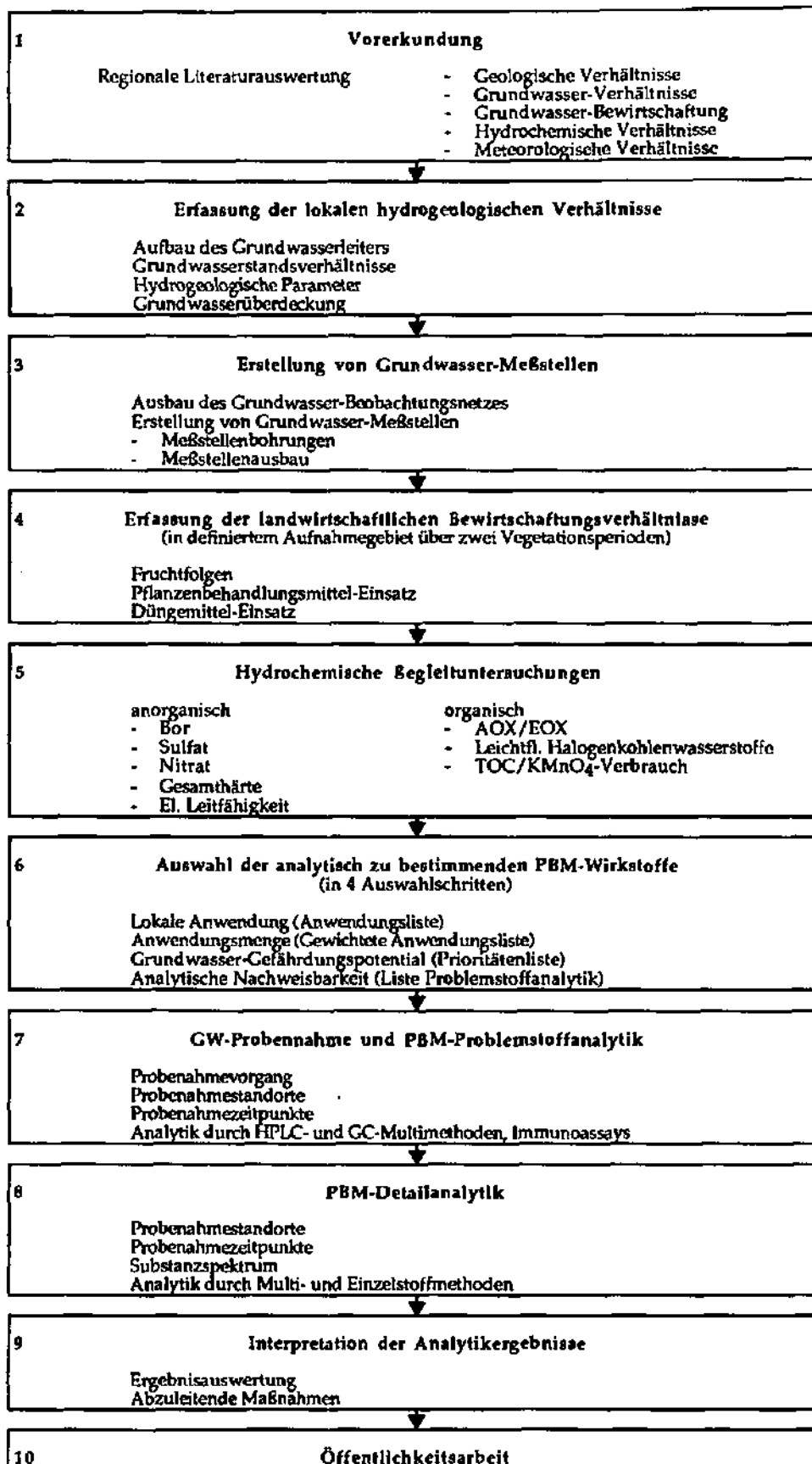


Abb. 4.1: Aufbau der Untersuchungsmethodik zur Ermittlung von Grundwasserbelastungen durch PBM aus landwirtschaftlicher Anwendung.

Das vorgeschlagene Konzept richtet sich vor allem an die mit der Grund-/Trinkwasserqualitätsüberwachung betrauten kantonalen und kommunalen Behörden, an Wasserversorgungsunternehmen und an mit GW-Qualitätsuntersuchungen beauftragte Ingenieurbüros und Analytiklaboratorien.

Die im folgenden vorgestellte Untersuchungsmethodik zur Erfassung von Pflanzenbehandlungsmittelrückständen in Grundwässern stützt sich auf vielfältige Erfahrungen, die im Rahmen des Grundwasserschutzprojektes im bernischen Seeland - 'Fallstudie Worben', dargestellt in Kap. 1 und 2 - gewonnen werden konnten (vgl. Abb. 0.2). In besonderen Maße gilt dies für die Bereiche 'Aufnahme der landwirtschaftlichen Bewirtschaftungsverhältnisse' (Kap. 4.5), 'Auswahl der analytisch zu bestimmenden PBM-Wirkstoffe' (Kap. 4.7) sowie für die Ausführungen zur PBM-Analytik (Kap. 4.8 und 4.9). Wesentliche Untersuchungsschritte konnten am Beispiel der Fallstudie mit Erfolg auf ihre praktische Anwendbarkeit überprüft werden. Weiterhin wurde bei der Erstellung der Untersuchungsmethodik auf die Ergebnisse umfangreicher Literaturrecherchen - zusammengefaßt in Kap. 3 - zurückgegriffen. Die Bemerkungen zum Auf- und Ausbau von Meßstellennetzen und zur Probenahme für die Spurenanalytik (Kap. 4.4 und 4.8), zur Erfassung von lokalen hydrogeologischen Verhältnissen (Kap. 4.3) und zur Konzeption von hydrochemischen Begleituntersuchungen (Kap. 4.6) gehen maßgeblich auf solche Literaturangaben zurück.

4.2 Untersuchungsphase 1: Vorerkundung

Ziel: • Feststellung der hydrogeologischen und hydrochemischen Rahmenbedingungen auf Grundlage der für das Untersuchungsgebiet bereits vorhandenen Unterlagen.

Grundlage für gezielte Untersuchungen des Grundwassers auf Beeinflussungen durch Pflanzenbehandlungsmittel ist die fundierte Kenntnis der Grundwasserleitereigenschaften und der generellen chemischen Grundwasserbeschaffenheit. Solche Basisinformationen liegen heute für die meisten schweizerischen Grundwasservorkommen, zumindest teilweise, vor. In der Phase der Vorerkundung sollten verfügbare Unterlagen, die thematisch mit dem Untersuchungsgegenstand in Verbindung stehen, erfaßt und zusammengestellt werden. Hierzu zählen vor allem den Untersuchungsraum betreffende Veröffentlichungen, Berichte, Protokolle, Pläne, Rohdaten etc., die erstellt wurden im Rahmen von:

- Hydrogeologischen, geologischen und geotechnischen Untersuchungen (insbesondere von Grundwasser-Schutzzonenausscheidungen und Umweltverträglichkeitsprüfungen),
- Sondierungs- und Erschließungsbohrungen,
- kontinuierlichen Aufzeichnungen der kantonalen und eidgenössischen hydrogeologischen, hydrologischen und meteorologischen Dienste,
- Daten von GW-Beschaffenheitsüberwachungen der Kantonalen Laboratorien.

Die Unterlagen sollten im besonderen zu folgenden Themenkreisen Auskunft geben:

GEOLOGIE

- Art des Grundwasserleiters (Kluft/Porengrundwasser; einheitlicher/Stockwerks-Grundwasserleiter; gespanntes/freies Grundwasser)
- Abgrenzung des Grundwasserleiters (Sohle/Überdeckung; seitliche Ausdehnung; Einzugsgebiet)
- Lithologischer Aufbau und Mächtigkeit des Grundwasserleiters
- Aufbau und Mächtigkeit der GW-Überdeckung (Bodenbildungen, Deckschichten, ungesättigte Zone)

GRUNDWASSER-HYDRAULIK UND GRUNDWASSER-HYDRODYNAMIK

- Grundwasser-Isohypsenpläne (bei hohem und niedrigem GW-Stand)
- Großräumige Grundwasserstromrichtung
- Grundwasser-Ganglinien
- Hydraulische Parameter (aus Pump- und Markierungsversuchen)
- Hydraulische Verbindungen zu Oberflächengewässern (In- und Exfiltrationszonen)

GRUNDWASSER-BEWIRTSCHAFTUNG

- Art der Grundwasserneubildung
- Grundwassernutzung
- Grundwasseraufschlüsse (Ausbaudaten von Fassungen, Quellen, Beobachtungsstellen etc.)

HYDROCHEMIE

- Geogene anorganisch-chemische Grundwasserbeschaffenheit (natürlicher background)
- Eventuell dokumentierte, landwirtschaftlich bedingte Grundwasserbeeinflussungen (Nitrat, Sulfat, Kalium etc.)
- Ergebnisse amtlicher Untersuchungen auf PBM-Rückstände
- Weitere anthropogene Grundwasserbeeinflussungen, sofern dokumentiert

METEOROLOGIE

- Jahresniederschlagsverteilung
- Temperatur
- Verdunstung

4.3 Untersuchungsphase 2: Erfassung der lokalen hydrogeologischen Verhältnisse

In dieser Untersuchungsphase wird die lokale Situation des Grundwasserleiters sowie der Deckschichten weitestmöglich erfaßt. Dabei werden die in Untersuchungsphase 1 gewonnenen Ergebnisse verwandt. Eine gleichzeitige Durchführung in Verbindung mit Untersuchungsphase 3 (Erstellung von Grundwasser-Meßstellen) bietet sich in vielen Fällen an.

Im Hinblick auf mögliche diffuse Schadstoffeinträge (von der Oberfläche, mit dem Grundwasserstrom) sollte in Untersuchungsphase 2 das Niederschlagswasser-Sickerverhalten und das Grundwasser-Strömungsverhalten erfaßt werden. Im weiteren Untersuchungsgang bilden diese Ergebnisse wichtige Grundlagen zur Beurteilung des lokalen GW-Gefährungsgrades.

4.3.1 AUFBAU UND MÄCHTIGKEIT DES GRUNDWASSERLEITERS

Ziel: • Erstellen geologischer Profile durch den (die) Grundwasserleiter

Die exakte Kenntnis der lokalen Aquiferverhältnisse ist für alle weiteren Untersuchungsschritte unerlässlich. Zur Erstellung geologischer Profile (Längs- und Querprofile) durch den oberflächennahen Grundwasserbereich werden die folgenden Angaben benötigt:

- Lithologie und sedimentologische Architektur der/des Grundwasserleiter(s)
- Mächtigkeit(en) und Geometrie(n) der grundwasserführenden Schicht(en)
- Lage und Aufbau grundwasserstauender Horizonte

Bohrungen stellen bekanntlich das sicherste Instrumentarium zur Erkundung der geologischen Verhältnisse dar. Eine sorgfältige geologische Aufnahme von Aufschlußbohrungen (Erstellung von Grundwassermeßstellen und Grundwasserbrunnen, vgl. auch Untersuchungsphase 3) sollte daher eine Selbstverständlichkeit sein. Die Ausführung spezieller Sondierbohrungen ist aus Kostengründen auf ein Minimum zu beschränken. Besonders Rotationsbohrverfahren ohne Spülung (mit air-lift) in seichten GW-Leitern sowie Kernbohrverfahren gestatten eine zuverlässige lithologische Sedimentansprache und die Erfassung von Schichtgrenzen (für eine Bewertung verschiedener Bohrverfahren siehe auch BLAU & al. 1984). Sie ermöglichen die Gewinnung von Sedimentproben für sedimentpetrographische (Tonmineralogie, Korngrößenanalyse etc.) und ingenieurgeologische Untersuchungen (Wassergehalt, Permeabilität etc.).

Ein schnelles und kostengünstiges Instrumentarium zur Untergrunderkundung im Rahmen von Gefährdungsabschätzungen stellen weiterhin geophysikalische Verfahren dar. Diverse seismische, geoelektrische und elektromagnetische Methoden erlauben eine indirekte Erfassung geologischer Strukturen (Wechsel der geophysikalischen Gesteinseigenschaften), Abschätzungen der Gesteinslithologien (Erfahrungswerte) sowie Abschätzungen von Durchlässigkeitsverteilungen. Diese Verfahren sind vor allem beim Fehlen von Bohrungen und zur Vervollständigung von Bohrnetzen besonders wertvoll. Die Ausdehnung des Grundwasservorkommens auch außerhalb des Untersuchungsgebietes läßt sich durch geophysikalische Prospektionen verhältnismäßig einfach erfassen.

4.3.2 GRUNDWASSERSTANDSV ERHÄLTNISSE

Ziel: • Erfassung von GW-Fließrichtung und GW-Flurabstand

Aus GW-Standsmessungen konstruierte Grundwassergleichenpläne geben die Lage der GW-Druckfläche wieder. Diese entspricht bei freien GW-Verhältnissen der GW-Oberfläche. Grundwasser-

gleichenpläne geben Auskunft über GW-Fließrichtungen, GW-An- und Abstrombereiche, GW-Gefälle und GW-Flurabstände (siehe auch unter 4.3.4). Einen ersten Anhaltspunkt liefert bereits das hydrologische Dreieck, zu dessen Erstellung mindestens drei GW-Aufschlüsse (GW-Meßstellen, GW-Brunnen, GW-Blänken etc.) erforderlich sind.

Besonders in oberflächennahen GW-Leitern sind wiederholte (z.B. monatliche) GW-Standsmessungen an allen verfügbaren Meßstellen zur Konstruktion von GW-Differenzenkarten wichtig, die die Größenordnung der GW-Spiegelschwankungen im Jahresverlauf wiedergeben.

4.3.3 HYDRAULISCHE UND HYDRODYNAMISCHE PARAMETER

Ziel: • Bestimmung der spezifischen Grundwasserleitereigenschaften

Die für einen GW-Leiter charakteristischen hydrogeologischen Parameter Durchlässigkeit, Transmissivität, Abstandsgeschwindigkeit, nutzbares Porenvolumen und GW-Neubildungsrate sollten zumindest annähernd bekannt sein. Als Hilfsmittel zur Ermittlung dieser Parameter stehen vor allem GW-Standsbeobachtungen, Pumpversuche, Markierungsversuche und Laboruntersuchungen an Sedimentproben zur Verfügung.

Mit Hilfe von Durchlässigkeits-Tests lassen sich lokale Durchlässigkeitsverhältnisse bestimmen. Pump- und Auffüllversuche, open-end-Tests etc. in Bohrlöchern oder fertiggestellten GW-Meßstellen liefern Punkt-, Bereichs- oder Profil-k-Werte. Flowmetermessungen erlauben die Erfassung vertikaler Heterogenitäten innerhalb der Sedimentabfolge und deren Quantifizierung.

In Groß- bzw. Dauerpumpversuchen werden dagegen die großräumigen Eigenschaften eines Grundwasserleiters ermittelt. Die Reaktion des Aquifers auf eine konstante GW-Entnahme in einem Förderbrunnen wird hierzu an mehreren GW-Meßstellen innerhalb des Entnahmetrichters registriert. Auswertungen im instationären und stationären Strömungsregime erlauben die Ermittlung von Permeabilität (Gebiets-k-Wert), Transmissivität, Speicherkoeffizient und GW-Neubildungsverhältnissen. Praktische Hinweise zur Durchführung und Auswertung von hydrogeologischen Pumpversuchen finden sich z.B. in:

Handbuch zur quantitativen Erkundung von Lockergesteins-Grundwasserleitern am Beispiel Emmental (BLAU & al. 1984)

Hydrogeologische Methoden (LANGGUTH & VOIGT 1980)

Arbeitsblatt W 111 des DVGW: Technische Regeln für die Ausführung von Pumpversuchen bei der Wassererschließung (DVGW 1975)

Merkblatt EW 110 des DVGW: Untersuchungen in Bohrlöchern und Brunnen zur Erschließung von Grundwasser (DVGW 1988a)

Die Ermittlung von Abstandsgeschwindigkeiten durch Markierungsversuche ist eines der zuverlässigsten Hilfsmittel bei hydrogeologischen Abklärungen und besonders bei Schutzzonenausscheidungen. Die empirisch ermittelten Fließgeschwindigkeiten bilden Obergrenzen in bezug auf mögliche Schadstoff-Transportgeschwindigkeiten im Grundwasser. Zur praktischen Ausführung von Markierungsversuchen wird verwiesen auf:

Leitfaden für den Gebrauch künstlicher Tracer in der Hydrogeologie (PARRIAUX & al. 1988).

Geohydrologische Markierungstechnik (KÄSS 1992)

4.3.4 AUFBAU UND MÄCHTIGKEIT DER GRUNDWASSERÜBERDECKUNG

Ziel: • Abschätzung des Retentions- und Eliminationspotentials der GW-Überdeckung

Der Bereich der Grundwasserüberdeckung (Bodenhorizonte, bindige Deckschichten und evtl. ungesättigter GW-Leiterabschnitt) besitzt zentrale Bedeutung für die physikalische, chemische und biologische Elimination von Schadstoffen im Verlaufe der Untergrundpassage. Die Kenntnis des Aufbaus und der Mächtigkeit dieses Kompartimentes sowie möglicher hydraulischer Verbindungen unter Umgehung der Grundwasserüberdeckung ist deshalb von besonderer Wichtigkeit. Im allgemeinen ist der Schutz des Grundwassers vor diffusen Schadstoffeinträgen umso größer, je mächtiger die GW-Überdeckung ausgebildet ist. Organische Xenobiotika wie PBM-Wirkstoffe werden vor allem an Tonmineralen und organischer Bodensubstanz sorbiert. Humusreiche, bindige Böden weisen deshalb die größte Retentionskapazität für solche Stoffe auf, wenn auch die Mobilität von PBM-Wirkstoffen in Abhängigkeit von deren chemischer Struktur sehr unterschiedlich ist. Kies- und Sandböden bewirken dagegen eine wesentlich geringere Retention. Im weiteren spielt die mikrobiologische Aktivität der Böden eine große Rolle bei der Schadstoffelimination. Sie ist abhängig von einem ausreichenden Nährstoffangebot für die Mikroorganismen. Hierzu trägt vor allem eine gute Bodendurchlüftung und ein hoher Gehalt an organischer Substanz bei.

Die Mächtigkeit der Grundwasserüberdeckung ergibt sich als GW-Flurabstand aus den Wasserstandsmessungen (siehe unter 4.3.2). Die Darstellung in Form von GW-Flurabstandskarten (unter Angabe des GW-Schwankungsbereiches) hilft besonders sensible Bereiche mit geringen GW-Flurabständen auszugrenzen. Größenordnungsweise besitzen Gebiete mit GW-Flurabständen von unter 5 Metern ein erhöhtes GW-Gefährdungspotential. Solche Bereiche sind im Rahmen der weiteren Untersuchungen besonders aufmerksam zu verfolgen.

Der grobe Aufbau der GW-Überdeckung läßt sich aus den Profilaufnahmen der Bohrungen ablesen. Reichen diese Angaben nicht aus, so ist der Einsatz geophysikalischer Methoden (siehe unter 4.3.1) sowie das Abteufen von zusätzlichen Flachbohrungen zu empfehlen. Hierzu eignen sich bei geringmächtigen GW-Überdeckungen vor allem Handbohrungen, Penetrometermessungen und mechanische Schnecken- und Rammbohrungen. Zusätzlich können pedologische Profile erstellt werden und Bodenklassierungen vorgenommen werden. Die Zusammenstellung dieser Ergebnisse in einer Karte der kumulierten humosen und bindigen Deckschichtenmächtigkeiten bildet ein gutes Hilfsmittel zur Abschätzung der Grundwassergefährdung. Auch hier sind Mächtigkeiten von unter 5 m als Indiz für eine erhöhte GW-Gefährdung anzusehen.

Eine standardisierte Form der Grundansprache von Böden (Horizont- und Schichtaufbau, Bodenwasserhaushalt, Substratkennzeichnung) ist hilfreich und kann z.B. dem

Merklblatt 115 des DVWK: Bodenkundliche Grunduntersuchungen im Felde zur Ermittlung von Kennwerten meliorationsbedürftiger Standorte - Teil I: Grundansprache der Böden (DVWK 1980)

entnommen werden.

Infiltrationsversuche, evtl. auch mit Markierungsfarbstoffen, und Sickerversuche in verschiedenen Bodentiefen (zur Ausführung siehe z.B. BAUDEPARTEMENT KT. AARGAU 1986) erlauben punktuelle Durchlässigkeitsbestimmungen der Grundwasserüberdeckung. Allerdings ist bei solchen Versuchen immer die Heterogenität von Deckbildungen zu beachten. Bereits relativ kleine, schwer erfaßbare Zonen erhöhter Durchlässigkeit oder Zonen mit direktem hydraulischem Kontakt Grund/Oberflächenwasser (Trockenrisse, Makroporen, GW-Blänken, Fenster in den Deckschichten) können zur Entstehung von erheblichen PBM-Belastungen ausreichen.

4.4 Untersuchungsphase 3: Grundwasser-Meßstellen

Ziel: • Erstellung einer geeigneten Infrastruktur zur Grundwasserstandsmessung und zur Grundwasserprobenahme

In Zahl und Ausstattung an den Untersuchungsgegenstand angepaßte Grundwassermeßstellen (Meßstellennetz) sind Voraussetzung für eine exakte Erfassung der lokalen Grundwasserspiegelverhältnisse und für die Entnahme repräsentativer, unbeeinflusster Grundwasserproben.

4.4.1 AUSBAU DES MESSSTELLENNETZES

Die Erfassung qualitativer Grundwasserbeeinflussungen ist naturgemäß in Einzugsgebieten von Trinkwasserfassungen von besonderer Bedeutung. In der Regel sind daher zu Beginn von weiterführenden Untersuchungen neben der Grundwasserfassung bereits auch einige Grundwassermeßstellen eingerichtet (Informationen aus Untersuchungsphase 1). Eine erste Aufgabe ist deshalb die sinnvolle Vervollständigung des bestehenden Meßstellennetzes, vor allem im oberflächennahen Aquiferbereich.

Die Ausdehnung des Meßstellennetzes und die Zahl der zu installierenden Meßstellen hängt entscheidend von den Aquifereigenschaften sowie von der finanziellen Ausstattung und vom Projektziel ab.

Sind umfangreiche Abklärungen vorgesehen, so kann die Ausdehnung der Grundwasserschutzzone S 3 als Anhaltspunkt für die Größe des Untersuchungsgebietes dienen. Bestehen Schutzzonen für die betreffende Fassung noch nicht, so lassen sich die hydrogeologischen Arbeiten zu deren Einrichtung gut mit Untersuchungen auf den GW-Belastungszustand kombinieren. Der Umfang des Untersuchungsgebietes kann auch indirekt aus den in den Erkundungsphasen 1 und 2 (Kap. 4.2 und 4.3) ermittelten Daten abgeschätzt werden, wenn vorerst keine GW-Schutzzonen vorgesehen sind.

Da das Untersuchungsziel die Erfassung vor allem diffuser Belastungen ist, sollte eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Meßstellen im Untersuchungsgebiet angestrebt werden, sofern eine genügende Homogenität des Aquifers sowohl klein- als auch großräumig vorausgesetzt werden kann (Anhaltspunkte aus den Untersuchungsphasen 1 und 2). Im allgemeinen läßt sich natürlich die chemische Grundwasserbeschaffenheit mit Hilfe einer zunehmenden Anzahl von Meßpunkten differenzierter beurteilen. Dies gilt vor allem für die Erkennung lokaler und punktueller Belastungen, während flächenhafte Belastungen häufig auch mit nur wenigen Meßstellen ermittelt werden können.

Für Spurenuntersuchungen auf PBM allein wird aus finanziellen Gründen nur selten ein sehr umfangreiches Meßnetz aufgebaut werden. COHEN & al. (1987) geben daher als Mindestausstattung derartiger Meßnetze vier Meßstellen - Oberstrombereich, Abstrombereich und beiderseits der Fassung - an. LOCH & HOEKSTRA (1987) verwenden zur GW-Überwachung auf PBM-Rückstände unter Ackerstandorten fünf Meßstellen. Natürlich sind hierbei die lokalen hydrogeologischen und agronomischen Verhältnisse zu berücksichtigen. Es ist besonders darauf zu achten, daß die Meßstellen die im Untersuchungsgebiet angesiedelten Nutzungsformen (Ackerkulturen, Gemüse- und Obstkulturen, Grünland, Baumschulanlagen, landwirtschaftliche Gebäude etc.) so vollständig wie möglich, jeweils im Abstrombereich erfassen. Aus Vergleichsgründen sollten nach Möglichkeit auch der Grundwasserzustrom von außerhalb des Untersuchungsgebietes, Oberflächenwasser-Infiltrationszonen und nicht landwirtschaftlich genutzte Bereiche (Siedlungsgebiete, Waldgebiete etc.) mit GW-Meßstellen ausgestattet sein.

Beim Aufbau eines umfangreicheren Meßnetzes hat sich in homogenen GW-Leitern eine Anordnung der Meßstellen auf Profilachsen in Richtung des Grundwasserstromes und quer dazu als sinnvoll

erwiesen. Jeweils eine Achse sollte dabei durch die Grundwasserfassung verlaufen. Zur genaueren Ursachenforschung punktueller, in einem ersten Schritt ermittelter Belastungen, kann natürlich in einem späteren Untersuchungsstadium eine lokal größere Dichte an GW-Meßstellen erforderlich werden.

Sind bedeutende lokale (10-er-Meterbereich) bzw. regionale (100-er bis 1000-er-Meterbereich) Heterogenitäten des Aquifers anzunehmen, so sollte der Einfluß dieser Heterogenitäten auf die hydrochemische Konzentrationsverteilung mit statistischen Mitteln abgeschätzt werden können. Hierzu eignet sich besonders der Aufbau eines für die 'Varianzanalyse mit Schachtelmodell' geeigneten Meßstellennetzes (freundl. Mitt. Prof. L. Király, Neuchâtel). Mit Hilfe von insgesamt 27 GW-Meßstellen läßt sich damit die Varianz der hydrochemischen Ergebnisse auf z.B. 3 unterschiedlichen räumlichen Ebenen ermitteln und nachfolgend untereinander vergleichen. Im Vergleich zu dem gebräuchlichen 'Stichprobenmodell' erlauben nach dem 'Schachtelmodell' erhobene Proben eine wesentlich fundiertere Aussage zur Repräsentativität von Einzelergebnissen:

- Niveau 1: - 3 eng benachbarte GW-Meßstellen
 (lokale Varianz; 3 Meßstellen)
- Niveau 2: - 3 Gruppen aus Niveau 1, verteilt in einem Teilbereich des Untersuchungsgebietes
 (regionale Varianz; $3 \times 3 = 9$ Meßstellen)
- Niveau 3: - 3 Gruppen aus Niveau 2, verteilt im gesamten Untersuchungsgebiet
 (überregionale Varianz; $3 \times 3 \times 3 = 27$ Meßstellen)

4.4.2 EINRICHTUNG DER MESSSTELLEN

Die Erfassung von Grundwasserinhaltsstoffen in Spurenkonzentrationen (Mikro- bis Nannogrammbe- reich) stellt generell erhöhte Anforderungen an die Materialauswahl und das Vorgehen bei Erstel- lung und Beprobung von GW-Meßstellen (vgl. auch Kap. 4.8.1). Wechselwirkungen zwischen Bohrgerät, Ausbau- und Probenahmematerial auf der einen sowie Grundwasser und Grundwasser- leitermaterial auf der anderen Seite, können die Probenqualität entscheidend beeinflussen. Durch geeignete Maßnahmen kann dies weitgehend verhindert werden. Eine Reihe wichtiger Einflußfak- toren auf die Probenbeschaffenheit ist in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

Die allgemeinen Baumerkmale von Grundwassermeßstellen sind in der Literatur hinreichend dokumentiert. Es wird besonders verwiesen auf:

Merkblatt W 121 des Deutschen Vereins des Gas- und Wasserfaches e.V., DVGW:
'Bau und Betrieb von Grundwasserbeschaffenheitsmeßstellen' (DVGW 1988b)

Mitteilung 20 des Deutschen Verbandes für Wasserwirtschaft und Kulturbau, DVWK:
'Einflüsse von Meßstellenausbau und Pumpenmaterialien auf die Beschaffenheit einer Wasserprobe' (REMMLER 1990).

Um Fremdeinflüsse auf die Probenqualität weitgehend auszuschließen und eine repräsentative Probenahme zu ermöglichen, sind bei der Erstellung von GW-Meßstellen zur Probenahme für PBM- Rückstandsbestimmungen die folgenden Punkte besonders zu beachten:

Arbeitsschritte	Einflußfaktoren	Art der Beeinflussung
Bohrvorgang	- Bohrgerät - Bohrspülung	- Verunreinigung, Abrieb - Verunreinigung
Meßstellenausbau	- Ringraummaterial - Filter- und Vollrohre - Technischer Ausbau - Meßstellenentwicklung	- Wechselwirkung, Verunreinigung - Wechselwirkung, Verunreinigung - Eindringen von Verunreinigungen - Verunreinigung (Bohrspülung)
Probenahme	- Abpumpen - Gerät (Schlauch, Pumpe) - Mechanismus - Probengefäß - Zeitpunkt	- Verunreinigung - Wechselwirkung, Verunreinigung - Verlust durch Entgasung - Wechselwirkung, Verunreinigung - Konzentrationsänderung
Probentransport und Lagerung	- Lichteinfluß - Zeiteinfluß - Temperatureinfluß - Lufteinfluß - Entgasung	- Abbau, Metabolisierung - Abbau, Metabolisierung - Abbau, Metabolisierung - Abbau, Metabolisierung - Verlust

Tab. 4.1: Mögliche Einflußfaktoren auf die Probenbeschaffenheit bei den verschiedenen Schritten der Probengewinnung.

MESSSTELLENBOHRUNG

(BARCELONA & al. 1984; COHEN & al. 1987; REMMLER 1990)

- Kontaminationen des Bohrloches durch Organika wie Treibstoffe, Hydraulik- und Schmieröle etc. der Bohrausrüstung sind zu verhindern.
- Die mit dem Untergrund in Berührung kommenden Teile des Bohrgerätes sind zur Vermeidung von Kontaminationen sorgfältig zu reinigen (z.B. Reinigung mit Methanollösung und nachfolgend mit H₂O_{dest}).
- Zur Verhinderung von Verschmutzungen der wasserführenden Schichten durch Spülflüssigkeiten sind nach Möglichkeit verrohrte Trockenbohrverfahren einzusetzen. Diese Verfahren sind - in Verbindung mit air-lift - besonders in flachen Lockergesteins-Grundwasserleitern bis zu einer Tiefe von etwa 50 m gut anwendbar. Trockenbohrverfahren erlauben zudem eine gute Sedimentansprache.
- Ist die Verwendung von verrohrten Spülbohrverfahren unerlässlich, so sollte auf die Entfernbarkeit der Spülgusätze bei der Brunnenentwicklung geachtet werden. Auf künstliche und natürliche Polymere als Spülgusätze und auf den Einsatz standortfremden Spülwassers sollte verzichtet werden.
- Ein Einfallen von Bodenmaterial in das Bohrloch ist durch geeignete Maßnahmen (z.B. Abgraben des Bodenprofils am Bohrstandort) zu verhindern.

MESSSTELLEN AUSB AU

(ARNETH & al. 1986; COHEN & al. 1987; LOCH & HOEKSTRA 1987; REMMLER 1990)

- Als geeignetester Durchmesser von dauerhaft installierten GW-Meßstellen haben sich 4"-Rohre erwiesen. Auch 2"-Rohre können unter bestimmten Bedingungen genügen.

- Die Meßstellen sollten mit einer Ringraumschüttung aus Filterkies versehen werden. Der Einbau rostfreier Kiesbelagfilter (nicht aufgeklebt) ist zu empfehlen. Auf ein Sumpfrohr ist zu verzichten, um die Ansammlung von Feinmaterial in der Meßstelle zu verhindern.
- Kurze Filterstrecken (etwa 0,5 - 4 m Länge) erlauben eine gezielte Probenahme. Der an Sickerwasser reiche oberste Abschnitt eines Grundwasserleiters - ab etwa 1 - 1,5 m unter dem mittlerem GW-Spiegel - ist vorrangig zu verfiltern. Einheitliche, besonders mächtigere Grundwasserleiter können auch ganz verfiltert und mit Packern horizontweise beprobt werden. Ein Ausbau als Mehrfachmeßstelle (Multilevelbrunnen) ist in diesem Fall jedoch vorzuziehen. Bei geschichteten Grundwasserleitern sollte vorrangig das oberste GW-Stockwerk verfiltert werden (vgl. Abb. 4.2).
- Den Einsatz von Rammfiltern zur einmaligen Beprobung des oberflächennahen Grundwassers auf PBM-Rückstände beschreiben STOCK & al. (1987).

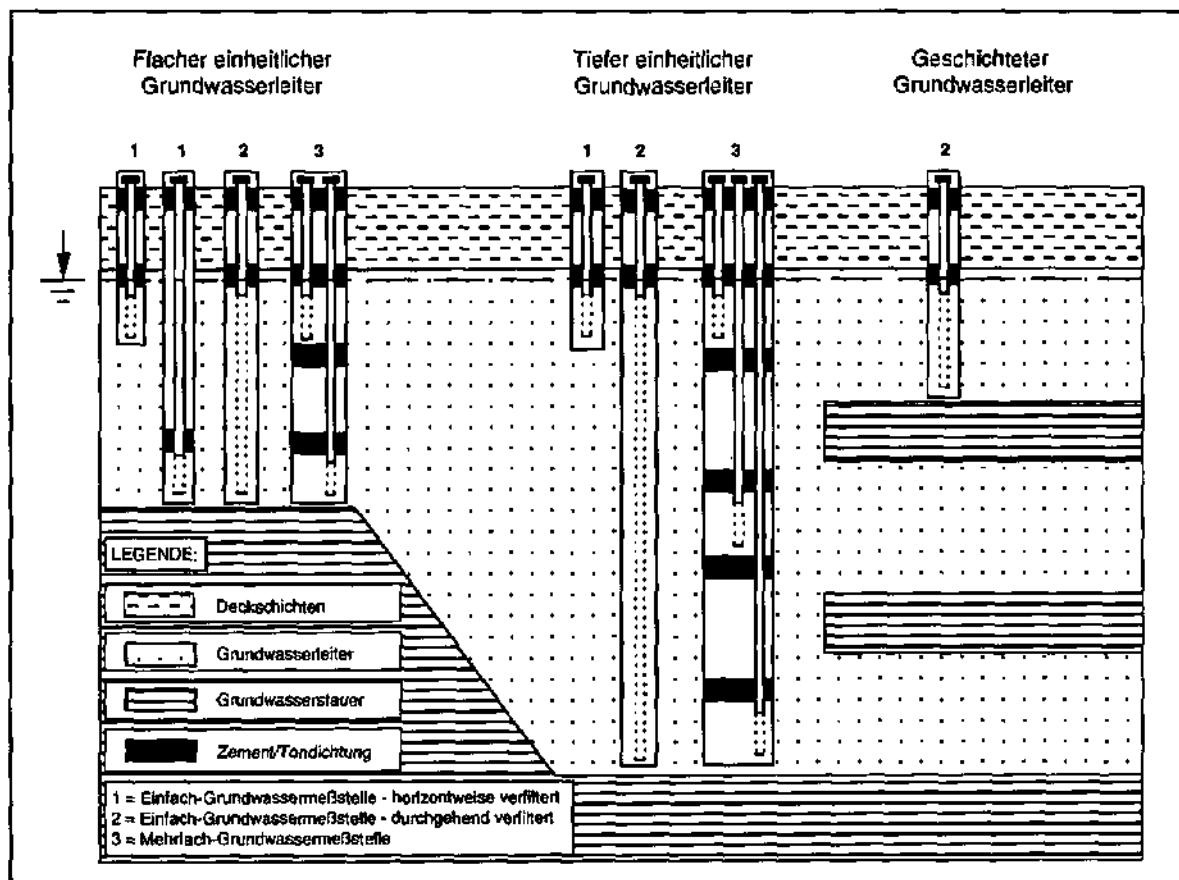


Abb. 4.2: Schematische Darstellung möglicher Filtereinbauvarianten in Grundwassermeßstellen zur Erfassung von PBM-Rückständen. Drei verschiedene Grundwasserleiterverhältnisse.

Meßstellenausbaumaterialien (Ringraummaterialien, Filter- und Vollrohre) kommen mit dem Grundwasser in Kontakt. Sie sollten deshalb beim Einbau frei von Verunreinigungen sein und sich gegenüber dem Grundwasser möglichst inert verhalten.

- Auf die Verwendung von Lötmetall, Klebmaterialien, Fetten, Ölen etc. ist beim Ausbau zu verzichten.
- Ringraumabdichtungen sollten oberhalb und unterhalb jeder Filterstrecke sowie an der Erdoberfläche sorgfältig eingebaut werden. Auf genügenden Abstand zu den Filterstrecken ist zu achten, um Einflüsse von Adsorptions- und Ionenaustauschvorgängen an den Tonmineralen zu verhindern.
- Als Material für Ringraumabdichtungen ist vorzugsweise nicht volumenvergrößernder Zement, aber auch Bentonit zu verwenden. Bentonit erlaubt bis zu einem gewissen Grad Migrationsvorgänge von organischen Komponenten.
- Der Einsatz des meistverwandten PVC (Polyvinylchlorid) in GW-Meßstellen für PBM-Untersuchungen ist in Anbetracht des hohen Adsorptionsvermögens von PVC und wegen der Freisetzung von organischen Produktbestandteilen problematisch. In der wasserungesättigten Zone ist ein Einbau von PVC dagegen zu empfehlen. Bei der Auswahl von mit dem Grundwasser in Kontakt tretenden Rohrmaterialien ist auf unverzinkte und verzinkte Stahlrohre sowie auf die Verwendung von Polypropylen (PP), Polyamid (PA) und Polystyrol (PS) möglichst zu verzichten (vgl. Abb. 4.3).
- Als geeignetestes Material für Voll- und Filterrohre im Rahmen von Untersuchungen auf PBM-Rückstände in niedrigen Konzentrationen ist rostfreier Stahl anzusehen (vgl. Abb. 4.3). Auch Teflonrohre (PTFE) werden bei solchen Untersuchungen eingesetzt, allerdings ist anscheinend ebenfalls mit Sorptionsvorgängen zu rechnen. Beide Materialien sind erheblich teurer als PVC-Rohre, deshalb sollten sie ausschließlich in der gesättigten Zone verwandt werden.
- Bereits bestehende Meßstellen sollten nur benutzt werden, wenn geeignete Unterlagen über den geologischen Aufbau, das eingesetzte Bohrverfahren, den Filtereinbau und die verwandten Konstruktionsmaterialien vorliegen. Anhand dieser Unterlagen kann dann die Eignung für eine weitere Nutzung abgeschätzt werden.

EIGNUNG VON FILTER- UND VOLLROHRMATERIALIEN ZUM AUSBAU VON GRUNDWASSERMEßSTELLEN ZUR CHEMISCHEN UNTERSUCHUNG BESTIMMTER PARAMETER UND PARAMETERGRUPPEN										
○ Einsatz geeignet ● Einsatz mit Unsicherheiten behaftet ▼ Einsatz nicht geeignet										
Angaben, die durch ein zusätzliches A gekennzeichnet sind, beruhen auf Analogieschlüssen										
AUSBAUMATERIAL BESCHAFFENHEITS- PARAMETER	Stahl		Edelstahl		Polyvinylchlorid (PVC-U)	Polytetrafluorethylen (PTFE)	Polyethylen (PE)	Polypropylen (PP)	Polyamid (PA)	Polysulfon (PS)
	unverzinkt	verzinkt	niedriglegiert	hochlegiert						
Korrosive Verhältnisse (reduzierende und oxidierende Bedingungen)	▼	▼	▼	●	○	○	○	●	○	○
Schwermetalle	▼	▼	▼	▼	●	●	●	●	●	●
Phenole	● _A	● _A	●	●	●	●	●	▼	▼	▼
Aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe	● _A	● _A	○ _A	○ _A	▼	○	▼	▼	▼	▼
Tenhalde	○ _A	○ _A	○ _A	○ _A	●	○	▼	▼	▼	●
Chlornitroverbindungen	● _A	● _A	● _A	● _A	●	○	▼	▼	▼	▼
Pflanzenschutzmittel	● _A	● _A	○ _A	○ _A	▼	●	●	▼	▼	▼
Chlorierte Kohlenwasserstoffe	● _A	● _A	○ _A	○ _A	▼	●	▼	▼	▼	▼
Ketone, Ester, Aldehyde	● _A	● _A	○ _A	○ _A	▼	●	▼	▼	▼	▼
Bakteriologische Parameter	● _A	● _A	○ _A	○ _A	●	○	●	●	▼	●

Abb. 4.3: Eignung verschiedener Rohrmaterialien zum Ausbau von Grundwassermeßstellen in Abhängigkeit von den hydrochemischen Untersuchungsparametern (aus REMMLER 1990).

4.5 Untersuchungsphase 4: Aufnahme der landwirtschaftlichen Bewirtschaftungsverhältnisse

Ziel: • Quantifizierung des PBM-Einsatzes mit lokaler Zuweisungsmöglichkeit

Wichtigste Voraussetzung für eine realistische Beurteilung des von der Landwirtschaft ausgehenden GW-Kontaminationspotentials ist eine genaue Erfassung der landwirtschaftlichen Bewirtschaftungspraxis im Untersuchungsgebiet. Die Ermittlung der tatsächlich eingesetzten PBM-Wirkstoffe und deren Anwendungsmengen sollten dabei im Mittelpunkt stehen. Die Angaben sind einerseits für eine fundierte Auswahl der im weiteren Untersuchungsprogramm analytisch zu bestimmenden Wirkstoffe unerlässlich. Andererseits erlauben sie, im Falle von PBM-Nachweisen im Grundwasser, retrospektiv die direkte Verantwortlichkeit einzelner Anwendungen für diese Belastungen (Kausalität) zu etablieren bzw. in Frage zu stellen.

Als bestes Verfahren zur Ermittlung der landwirtschaftlichen Bewirtschaftungspraxis hat sich die direkte Befragung der Landwirte erwiesen (siehe hierzu auch LOCH & VERDAM 1989). Die Leiter der Betriebe, die Landwirtschaftsparzellen im Aufnahmegebiet bewirtschaften, werden hierzu nach einem Standardschema befragt. Dabei wird für jede Bewirtschaftungsparzelle eine Reihe von Daten erhoben (siehe unten), aus denen später die für eine Gefährdungsabschätzung benötigten Angaben zusammengestellt werden können.

Das ideale Erhebungsgebiet stellt natürlich das Einzugsgebiet der betreffenden Grundwasserfassung dar. Die Größe der Einzugsgebiete, vor allem mittelländischer GW-Fassungen, dürfte dies jedoch in den meisten Fällen unmöglich machen und eine Beschränkung auf ein Teileinzugsgebiet erfordern. Dieses ist wesentlich größer als das hydrogeologische Untersuchungsgebiet zu wählen (vgl. Kap. 4.4.1) und sollte das landwirtschaftliche Bewirtschaftungsspektrum des Einzugsgebietes (Grünland, Ackerkulturen, Intensivkulturen, Baumschulen etc.) bestmöglich erfassen. Ein Parzellenplan des Aufnahmegebietes im Maßstab 1:5000 sollte hierzu vorliegen.

Die Befragung hat durch einen im Hilfsstoffeinsatz erfahrenen Fachmann zu erfolgen, so daß an Ort und Stelle die Richtigkeit der Angaben größenordnungsmäßig beurteilt und mögliche Versäumnisse und Irrtümer korrigiert werden können. Die Akzeptanz der Landwirte ist erfahrungsgemäß groß, wenn der Befrager mit den regionalen Landwirtschaftsverhältnissen vertraut ist und den Sinn der Befragung als präventive Maßnahme für die TW-Qualitätssicherung zu verdeutlichen weiß.

Als Aufnahmezeitpunkt ist der Sommer (vor Ernteperiode) besonders geeignet, da in dieser Zeit sowohl Angaben über die vorangehende als auch vollständige Angaben über die laufende Bewirtschaftungsperiode zu erhalten sind. Dadurch können in ein und derselben Aufnahme sowohl das aktuelle wie auch das residuelle Belastungspotential erfaßt werden.

Folgende Angaben sollten für jede Bewirtschaftungsparzelle für die beiden Aufnahmejahre vom bewirtschaftenden Landwirt erfragt und in vorbereitete Formulare (siehe Beispiel in Abb. 4.4) übertragen werden:

- Name des Parzellen-Bewirtschafters
- Lage der Parzelle und Parzellennummer (Parzellenplan 1:5000)
- Größe der Bewirtschaftungsparzelle
- Vollständige Fruchtfolge einschließlich Brachezeiten, Zwischenfrüchten etc.
- Zeitpunkt(e) der PBM-Anwendungen
- Name der eingesetzten PBM-Produkte und Aufwandmengen pro Hektar für jeden Einsatz

Zusätzlich können erfragt werden (in Abhängigkeit vom Untersuchungsziel):

- Zeitpunkt(e) der Düngemittelanwendungen
- Art und Menge der eingesetzten Düngemittel (Gülle, Mist, Klärschlamm, Handelsdünger)
- Tierbestand des Landwirtschaftsbetriebes in Düngergroßvieheinheiten (DGVE)

Blatt Nr.:

LANDWIRTSCHAFTLICHE AUFNAHME

LANDWIRT:		PARZELLE NR.:		FLÄCHE:																				
JAHR	19...												19...											
MONAT	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D
KULTUR																								
HILFS-																								
STOFF-																								
EINSATZ																								

LANDWIRT:		PARZELLE NR.:		FLÄCHE:																				
JAHR	19...												19...											
MONAT	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D
KULTUR																								
HILFS-																								
STOFF-																								
EINSATZ																								

LANDWIRT:		PARZELLE NR.:		FLÄCHE:																				
JAHR	19...												19...											
MONAT	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D
KULTUR																								
HILFS-																								
STOFF-																								
EINSATZ																								

Abb. 4.4: Formblatt zur Aufnahme der landwirtschaftlichen Bewirtschaftungspraxis im Rahmen von GW-Untersuchungen auf PBM-Rückstände.

Aus den so erhobenen Daten können sowohl für die einzelnen Parzellen als auch für das gesamte Aufnahmegebiet zahlreiche wertvolle Angaben zusammengestellt werden (vgl. Tab. 4.2). Hierzu sind die Angaben zur Produktzusammensetzung im Pflanzenbehandlungsmittelverzeichnis (z.B. EDMZ 1991) heranzuziehen.

Rohdaten	Aufnahmeergebnisse (gültig für das Erhebungsgebiet)
Parzellengröße	- Größe der insgesamt erfaßten Landwirtschaftsfläche - Umfang der nicht-landwirtschaftlich genutzten Flächen
Fruchtfolge	- Aufgliederung der landwirtschaftlichen Flächennutzung - Erfassung des Bracheanteils (Brache-Index)
PBM-Produkte	- Wirkstoffnamen aller eingesetzten PBM - Zeitpunkt und Ort jeder PBM-Anwendung - Kulturspezifische PBM-Anwendungen
PBM-Produktmengen	- jährlicher Gesamtaufwand jedes einzelnen PBM-Wirkstoffes
Weiterhin eventuell: Düngemittel	- Anteil der verschiedenen Düngemittelarten am Gesamtdüngereinsatz - Nährstoffeinsatz (Gesamt-N, kurzfristig wirksamer N, P_2O_5, K_2O etc.)
DGVE	- Tierbestand in DüngergröÙvieheinheiten pro Hektar

Tab. 4.2: Im Rahmen der landwirtschaftlichen Befragung zu erhebende Rohdaten und daraus abzuleitende Aufnahmeergebnisse.

Der finanzielle Aufwand für Erhebungen dieser Art ist im Verhältnis zu dem Wert der Aufnahmeergebnisse gering. Ausgaben von etwa sFr. 30.- pro Hektar für die Aufnahmearbeit und die nachfolgenden Auswertungen sind zu veranschlagen.

Eine andere Möglichkeit, den regionalen landwirtschaftlichen Aufwand von Pflanzenbehandlungsmitteln zu erfassen, bilden Erhebungen bei landwirtschaftlichen Genossenschaften. Weder das Anwendungsgebiet (evtl. außerhalb des Einzugsgebietes) noch der Anwendungszeitpunkt (evtl. längerfristige Lagerung) und die Anwendungsmengen von PBM sind bei diesem Vorgehen jedoch mit zufriedenstellender Genauigkeit zu ermitteln.

Die Erfassung des PBM-Einsatzes außerhalb der Landwirtschaft ist wegen der Vielzahl der Anwendungsbereiche (Bahn, Straßen, Plätze, Grünanlagen, Privatgärten etc.) wesentlich schwieriger. Nützliche Angaben (Spritzpläne, eingesetzte Wirkstoffe und Verkaufsmengen) können u.a. PBM-Hersteller- und Vertriebsfirmen, Gemeindeverwaltungen, Straßenämter und Bahnbehörden liefern. Besonders für den privaten Anwendungsbereich sind zuverlässige Daten kaum zu erhalten.

Im Rahmen einer konsequenten GW-Qualitätsüberwachung und zur Vermeidung aufwendiger Datenerfassungen scheint es sinnvoll, in Zukunft die Einführung einer Aufzeichnungspflicht bzw. Meldepflicht von PBM-Anwendungen zumindest innerhalb von GW-Schutzzonen (Zone S1 bis S3) zu erwägen (vgl. hierzu auch VORREYER 1989).

4.6 Untersuchungsphase 5: Hydrochemische Begleituntersuchungen

Ziel: • Feststellung des generellen GW-Belastungszustandes im Untersuchungsgebiet mit Hilfe einfacher Screening-Parameter

Vor Beginn der eigentlichen Bestimmungen von PBM-Rückständen im Grundwasser sollte die Grundwasserbeschaffenheit zunächst auf ihren generellen Belastungszustand untersucht werden. Es soll hierdurch verhindert werden, daß massive Belastungen aus anderen chemischen Stoffgruppen unerkannt bleiben, während Ultraspurenkonzentrationen durch PBM mit großem Aufwand bestimmt werden. Die Kenntnis organischer Begleitbelastungen kann auch im Rahmen der PBM-Analytik von Interesse sein (Kohlenwasserstoffe als Lösungsvermittler für PBM; organische Störstoffe in Chromatogrammen etc.).

Der in Untersuchungsphase 5 vorgeschlagene hydrochemische Untersuchungsumfang auf Problemstoffe (ohne PBM-Wirkstoffe) umfaßt die gängigsten anthropogenen Screening-Parameter (KERNDORFF & al. 1985; ARNETH & al. 1986; EGGERS & WOLFF 1989). Die einmalige Bestimmung einer Reihe anorganischer und organischer Parameter (vgl. Tab. 4.3) zu Beginn der hydrochemischen Untersuchungen erfordert einen vergleichsweise geringen finanziellen Aufwand, zumal die bestehende Probenahmeinfrastruktur genutzt werden kann. Es sollten Proben möglichst vieler GW-Standorte einbezogen werden. Dadurch sind Konzentrationsunterschiede innerhalb des Untersuchungsgebietes leicht zu erkennen.

Parameter	Indikator für GW-Belastungen durch
anorganisch • Bor • Sulfat • Nitrat (Nitrit, Ammonium) • Gesamthärte • Elektrische Leitfähigkeit	Deponien (Hausmüll), Abwässer Deponien (Bauschutt) Landwirtschaftliche Düngung Deponien (Bauschutt), Landwirtschaft, Diverse Deponien (Bauschutt), Landwirtschaft, Diverse
organisch • AOX/EOX (Adsorbierbare/eluierbare organische Halogenverbindungen, vorwiegend Chlorverbindungen) • LHKW (Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe) • TOC/KMnO ₄ -Verbrauch (Summe organisch gebundener Kohlenstoff)	Deponien (chemische Abfälle) (Background-Belastung < 10 µg/l) Chem. Reinigungen, metallverarb. Gewerbebetriebe Massive organische Belastungen (Background-Belastung ungefähr < 4 mg/l TOC)

Tab. 4.3: Hydrochemische Kontrollparameter auf anthropogene GW-Belastungen und deren Anwendungsbereiche.

Erhöhte Nitratgehalte im Grundwasser können auf die gleichzeitige Anwesenheit von Pflanzenbehandlungsmittel-Rückständen hinweisen. Nitrat bildet deshalb einen wichtigen Kontrollparameter, zumal Ergebnisse von Nitratanalysen aus nahezu allen GW-Vorkommen bereits vorliegen. Zur Kontrolle von Auswirkungen landwirtschaftlicher Aktivität auf die Grundwasserbeschaffenheit werden weiterhin mit Erfolg die Parameter Carbonathärte, Na⁺, K⁺, Ca²⁺ und Cl⁻ eingesetzt. Dies kann besonders bei Nitrat-reduzierenden GW-Verhältnissen von Vorteil sein, wo niedrige Nitratkonzentrationen einen landwirtschaftlichen Einfluß auf den ersten Blick auszuschließen scheinen.

Werden im Verlauf der Untersuchungen Parameter nicht-geogenen Ursprungs (Bor, AOX, LHKW etc.) nachgewiesen, so ist dies gleichzeitig ein Indiz für einen möglichen Eintrag von PBM-Rückständen auf ähnlichen Kontaminationspfaden. Fallen die Nachweisversuche negativ aus bzw. bewegen sich die Ergebnisse in normalem back-ground-Rahmen, so brauchen die meisten Parameter im folgenden nicht mehr berücksichtigt zu werden. Wie in den vorangegangenen Untersuchungsschritten können die lokalen Gegebenheiten (spezifische Kontrollparameter auf Oberflächenwasserinfiltrationen, Deponiesickerwässer, Industriebetriebe etc.) natürlich zu einer Veränderung oder Ausweitung des oben aufgeführten Substanzspektrums führen.

Es ist von Vorteil, einige physikalische und anorganisch-chemische Parameter bei jeder Probenahme, also auch im Rahmen der nachfolgenden PBM-Untersuchungen, zu bestimmen. Hierzu zählen die in-situ erfaßbaren Parameter Temperatur, el. Leitfähigkeit, pH, Sauerstoffgehalt (vgl. hierzu auch Abb. 4.6) sowie die im Labor zu bestimmenden Parameter Gesamthärte, Nitrat und Sulfat. Auch auf Wasserstandsmessungen in der Probenahmestelle sollte nicht verzichtet werden, um später die Grundwasserstandsverhältnisse zum Zeitpunkt der Probenahme rekonstruieren zu können.

Als kostengünstige Alternative zur Laborbestimmung vor allem anorganisch-chemischer GW-Parameter bietet sich die Bestimmung mit Hilfe auf spektrophotometrischer Grundlage arbeitender Feldmeßgeräte an (Herstellerfirmen z.B.: Dr. Lange; Hach; WTW; Merck).

4.7 Untersuchungsphase 6: Auswahl der analytisch zu bestimmenden PBM-Wirkstoffe

Ziel: • Erstellung einer PBM-Analytikliste nach anwendungsspezifischen und substanzspezifischen Kriterien

Wenn die vorangegangenen Untersuchungen, vor allem der lokalen hydrogeologischen Verhältnisse (Untersuchungsphase 2), eine mittlere bis hohe Empfindlichkeit des Grundwasserleiters gegenüber diffusen PBM-Einträgen ergeben haben, so sind im folgenden Bestimmungen von PBM-Wirkstoffen einzuleiten. Da, von wenigen Ausnahmen abgesehen (vgl. Kap. 3.4), keine zuverlässigen Summenverfahren zur Bestimmung von PBM-Spuren zur Verfügung stehen, bleiben Einzelstoffbestimmungen unumgänglich. Es ist aber technisch und finanziell ausgeschlossen und zudem in keiner Weise sinnvoll, das Grundwasser auf Spurenrückstände aller möglichen PBM-Wirkstoffe untersuchen zu wollen. Um die aufwendigen Einzelstoffbestimmungen auf das absolut Notwendige zu beschränken, ist eine sorgfältige Auswahl des zu bestimmenden Wirkstoffspektrums notwendig. Hierzu werden in Untersuchungsphase 6 anwendungs- und wirkstoffspezifische Daten herangezogen.

Insgesamt werden vier Auswahlsschritte vorgeschlagen (vgl. Abb. 4.5), um aus den etwa 240 organisch-synthetischen PBM-Wirkstoffen, die nach den jährlichen Angaben im Pflanzenbehandlungsmittel-Verzeichnis für die landwirtschaftliche Anwendung zugelassen sind, eine endgültige Analytikliste zu erstellen.

Auswahlschritt 1 Ermittlung der lokal eingesetzten PBM-Wirkstoffe
(Erstellen der Anwendungsliste)

Die Ergebnisse der landwirtschaftlichen Aufnahme in Untersuchungsphase 4 (Kap. 4.5) erlauben es, alle im Aufnahmegebiet innerhalb der vergangenen 18 bis 24 Monate tatsächlich eingesetzten PBM-Wirkstoffe zu ermitteln. Hieraus ergibt sich eine erste Liste (Anwendungsliste), die die Zahl der Wirkstoffe, die potentiell im Grundwasser des Untersuchungsgebietes auftreten können, gegenüber der Wirkstoffliste des Pflanzenbehandlungsmittel-Verzeichnisses erheblich reduziert.

Wenn es sich bei dem Aufnahmegebiet um das gesamte Einzugsgebiet handelt, so sind damit alle theoretisch möglichen Kontaminanten des landwirtschaftlichen Anwendungsspektrums erfaßt (Ausnahmen siehe unten). Stellt das Aufnahmegebiet dagegen lediglich ein Teileinzugsgebiet dar (zur Abgrenzung siehe Kap. 4.5), so wird davon ausgegangen, daß sich die Konzentrationen außerhalb dieser Zone angewandter Wirkstoffe bis zum Erreichen der Fassungszone signifikant verringert haben. Zu dieser Reduzierung tragen vor allem Abbauvorgänge, die hydrodynamische Dispersion und Verdünnungsprozesse im Grundwasserleiter bei. Im weiteren ist bei einigermaßen gleichmäßig verteilter Bewirtschaftungspraxis außerhalb des Untersuchungsgebietes mit einem ähnlichen Anwendungsspektrum an PBM-Wirkstoffen wie innerhalb zu rechnen.

Mögliche Fehlerquellen:

Durch Auswahlsschritt 1 können in der Anwendungsliste nicht erfaßt werden:

- Wirkstoffe, die mit dem Grundwasserstrom oder über Oberflächengewässer (Infiltration) in das Aufnahmegebiet "importiert" werden (wenn Aufnahmegebiet ≠ Einzugsgebiet),
- Wirkstoffe, die über atmosphärische Einträge in das Aufnahmegebiet verfrachtet werden,
- Wirkstoffe aus PBM-Anwendungen vor dem Aufnahmezeitraum (Persistenz),
- Wirkstoffe, die durch die Landwirte nicht oder unrichtig angegeben werden (einschl. nicht zugelassener Importprodukte),
- Wirkstoffe aus dem PBM-Einsatz in nicht-landwirtschaftlichen Einsatzgebieten (sollten, wie in Kap. 4.5 ausgeführt, nach Möglichkeit miterfaßt werden),
- im Untersuchungsgebiet nicht eingesetzte Wirkstoffe durch akzidentelle Einträge bei Lagerhaltung, Transport und Entsorgung,
- den PBM chemisch eng verwandte Umweltchemikalien aus den verschiedensten Einsatzbereichen.

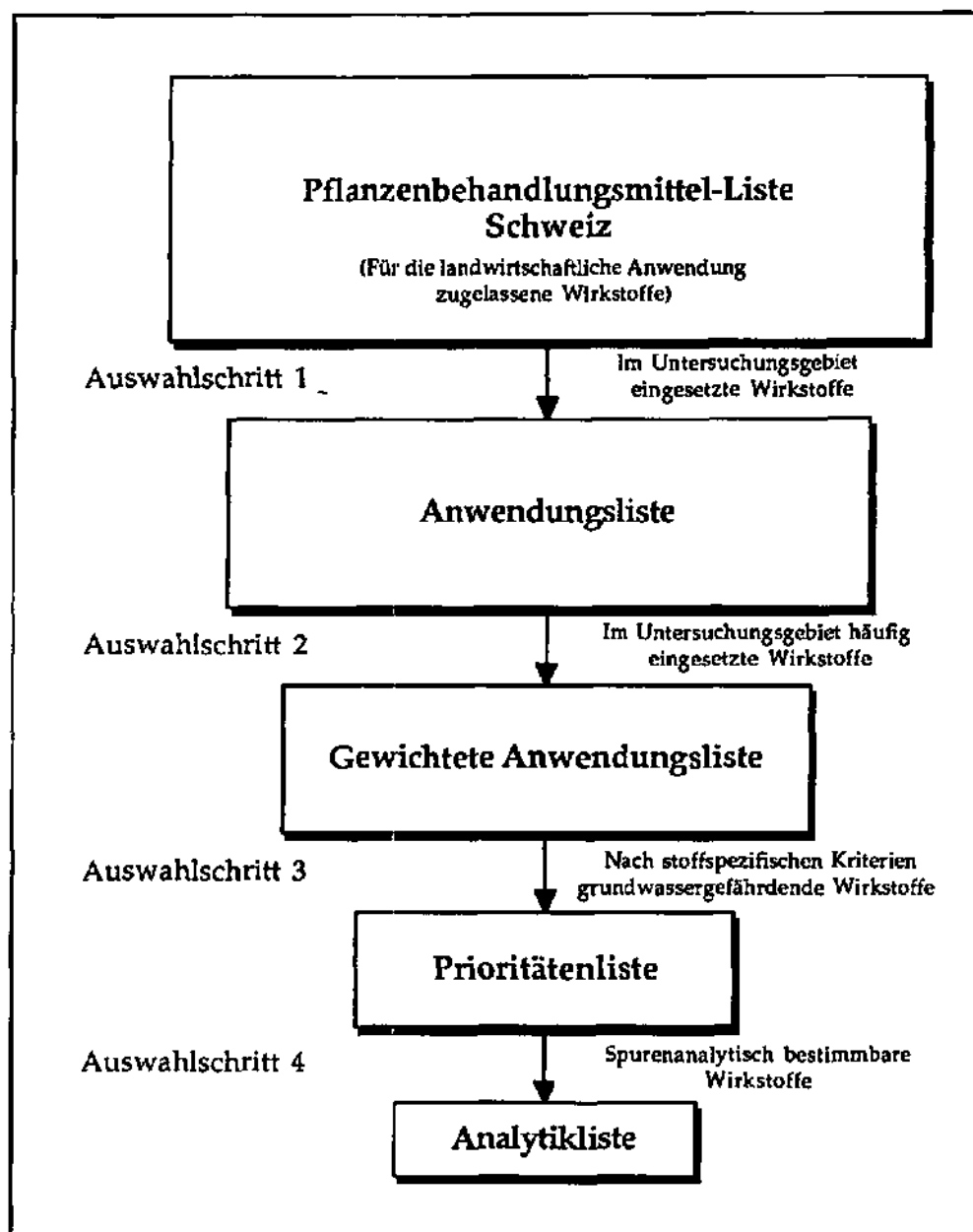


Abb. 4.5: Schematische Darstellung der Auswahl von PBM-Wirkstoffen mit erhöhtem Grundwassergefährdungspotential nach anwendungs- und stoffspezifischen Kriterien.

Auswahlschritt 2 Ermittlung von in relevanten Anwendungsmengen eingesetzten organisch-chemischen PBM-Wirkstoffen (Erstellen einer gewichteten Anwendungsliste)

Auf Grundlage der wie oben beschrieben erstellten Anwendungsliste wird die Zahl der potentiell grundwassergefährdenden PBM-Wirkstoffe in Auswahlschritt 2 weiter eingeeengt. Wirkstoffe mit zu vernachlässigenden Gesamteinsatzmengen im Aufnahmegebiet werden für die Untersuchungen nicht weiter berücksichtigt, da das von ihnen ausgehende GW-Gefährdungspotential als sehr gering eingestuft werden kann.

Es ist die Tatsache zu beachten, daß Anwendungsmengen im Grunde genommen kein taugliches Beurteilungskriterium für den GW-Gefährungsgrad eines PBM darstellen. Das sehr unterschiedliche Sicker- und Abbauverhalten der auf dem Markt befindlichen PBM-Wirkstoffe kann durchaus zu einer Grundwasserkontaminationen durch in geringen Mengen eingesetzte Stoffe führen, während gleichzeitig in wesentlich höheren Mengen ausgebrachte Stoffe ohne Einfluß auf das Grundwasser bleiben. Es sollten deshalb ausschließlich Wirkstoffe mit extrem niedrigen Aufwandmengen ausgeschieden werden. Bei diesen Substanzen handelt es sich größtenteils um sehr niedrigkonzentrierte Begleitstoffe in Kombinationsprodukten. Es wird vorgeschlagen, Wirkstoffe mit durchschnittlichen Einsatzmengen von unter etwa 5 g pro ha nicht weiter zu berücksichtigen, sofern deren Anwendung nicht in Fassungsnähe und nicht hochkonzentriert auf kleinen Flächen erfolgt. Die in sehr geringen Mengen wirksamen Sulfonyl-Harnstoffherbizide sind aus toxikologischen Gründen weiterhin zu berücksichtigen.

Anorganische Wirkstoffe der Anwendungsliste - vor allem Kupfer- und Schwefelverbindungen - können in diesem Auswahlschritt ebenfalls aus der Liste gestrichen werden, da es sich im folgenden um ein Nachweisprogramm auf organisch-synthetische Stoffe handelt.

Mögliche Fehlerquellen:

Wirkstoffe in minimalen Aufwandmengen können zu Grundwassergefährdungen führen

- bei extremer Mobilität (speziell zu berücksichtigen),
- bei besonders hoher Persistenz (speziell zu berücksichtigen),
- bei kleinflächiger aber hochdosierter Anwendung (speziell zu berücksichtigen),
- bei punktuellen hochkonzentrierten Einträgen (Unfälle mit Lagerbeständen und Spritzmittelbrühen, Restebeseitigung, Gerätespülung).

Auswahlschritt 3

Auswahl nach GW-Gefährungspotential
(Erstellen der Prioritätenliste)

Substanzspezifische Daten für eine einfache Beurteilung des GW-Gefährungspotentials von PBM-Wirkstoffen stehen bislang kaum zur Verfügung. Für Wirkstoffe, die bereits lange auf dem Markt sind, wurden diese Daten nie erarbeitet, für jüngere bestehen sie zwar, sind aber im allgemeinen nicht zugänglich. Einige KOC-Werte (Beurteilung der Mobilität) sind publiziert. Halbwertszeiten (Beurteilung der Persistenz) sind zwar für Böden, kaum aber für das Grundwasser (wesentlich höhere Halbwertszeiten) verfügbar.

Nach den anwendungsspezifischen Auswahlritten 1 und 2 kann aber trotzdem eine weitere Auswahl nach wirkstoffspezifischen Eigenschaften vorgenommen werden. Hierzu wurde eine Substanzliste (Anhangtab. 7) erarbeitet, in der alle derzeit in der Schweiz zugelassenen PBM-Wirkstoffe aufgeführt sind. Aus verschiedenen in- und ausländischen Quellen wurden darin, soweit verfügbar, für jeden dieser Wirkstoffe Angaben, die dessen GW-Gefährungspotential charakterisieren können, zusammengestellt. Es handelt sich dabei um staatliche Anwendungsbeschränkungen und Anwendungsverbote von PBM in GW-Gewinnungsgebieten sowie um Ergebnisse von theoretischen GW-Gefährungsabschätzungen (Spalten 5 - 11). Eine wichtige Beurteilungsmöglichkeit des tatsächlichen Sickerverhaltens von PBM-Wirkstoffen bildet weiterhin die Angabe von gesicherten PBM-Funden in Grundwässern (Spalte 12). Zusätzlich sind in der Substanzliste eine Reihe von bislang bekannten Abbauprodukten einzelner PBM-Wirkstoffe aufgeführt.

Im Anschluß an die Auswahlritte 1 und 2 kann für die verbliebenen Wirkstoffe mit Hilfe der Substanzliste beurteilt werden, welche dieser Stoffe ein erhöhtes GW-Gefährungspotential aufweisen, d.h. welche dieser Wirkstoffe im Grundwasser des Untersuchungsgebietes bestimmt werden sollten. (In Tab. 2.18 sind entsprechend der Substanzliste nach stoffspezifischen Kriterien prioritär zu bestimmende Stoffe zusammengestellt.)

Natürlich können die Angaben der Substanzliste nur den derzeitigen Kenntnisstand wiedergeben. So werden in einigen Jahren manche Wirkstoffe anders beurteilt werden als heute, u.a. auch weil man weitere Wirkstoffe in Grundwässern nachgewiesen haben wird. In diesem Zusammenhang muß erwähnt werden, daß eine Reihe von Wirkstoffen in der Schweiz, nicht aber in anderen Staaten wie Deutschland, Niederlande und USA zugelassen sind. Deshalb erfolgt für diese Wirkstoffe dort auch keine Beurteilung, und es stehen damit keine Informationen für die Substanzliste zur Verfügung. Umgekehrt sind zahlreiche im Ausland als GW-Kontaminanten etablierte PBM-Wirkstoffe in der Schweiz nicht auf dem Markt.

Ausführliche Erläuterungen zu der Substanzliste finden sich in Kap. 3.8.

Mögliche Fehlerquellen:

Angaben über eine tatsächliche GW-Gefährdung durch PBM-Wirkstoffe und deren Abbauprodukte können in der Substanzliste nicht aufgeführt sein:

- Weil der Wirkstoff in Staaten mit intensiver PBM-Analytik in Grundwässern (D, NL, USA) nicht zugelassen ist und deshalb dort nicht beurteilt und im Grundwasser nicht bestimmt wird,
- weil für den Wirkstoff bislang keine genügend empfindlichen Bestimmungsmethoden zur Verfügung stehen und dadurch ein Nachweis ausgeschlossen ist,
- weil nur ein Teil der umfangreichen Literatur in der Substanzliste erfaßt werden konnte,
- weil die Abbaumechanismen von PBM-Wirkstoffen und damit die entstehende Vielfalt von Abbauprodukten bislang nur sehr unvollständig bekannt ist.

Eine genauere, jedoch wesentlich aufwendigere Möglichkeit zur Auswahl von PBM-Wirkstoffen nach deren Grundwassergefährdungsgrad bildet die in Kap. 3.9.2 näher erläuterte DVWK-Methode (DVWK 1989).

Auswahlschritt 4

Auswahl nach spurenanalytischer Nachweisbarkeit
(Erstellen der Analytikliste)

Ein Teil der organischen PBM-Wirkstoffe sind bekanntlich im Wasserproben nach wie vor nicht in Spurenkonzentrationen nachweisbar, andere nur unter unverhältnismäßig großem Aufwand, wenn z.B. eine Methodenentwicklung nötig wird. Aus diesen Gründen muß ein Kompromiß zwischen dem Wunsch alle nach Anwendung und Stoffeigenschaften potentiell grundwassergefährdenden Stoffe (Problemstoffe) zu erfassen sowie den tatsächlich vorhandenen spurenanalytischen Bestimmungsmöglichkeiten gefunden werden.

Die nach den Auswahlritten 1 bis 3 erstellte 'Prioritätenliste' ist deshalb zunächst dem beauftragten Analytiklabor (besser mehreren) vorzulegen. In Abhängigkeit von der instrumentellen Ausstattung und der spurenanalytischen Erfahrung des Labors sowie den finanziellen Möglichkeiten des Projektes wird ein mehr oder weniger großer Teil der in der Prioritätenliste aufgeführten Wirkstoffe dann auch wirklich bestimmbar sein. Die Nachweisgrenze für die Stoffe dieser 'Analytikliste' für die Problemstoffanalytik (vgl. Kap. 4.8.2) sollte mindestens bei 0.05 µg/l oder tiefer liegen.

In die Analytikliste sollten neben den ausgewählten Wirkstoffen auf jeden Fall auch solche PBM-Wirkstoffe integriert werden, deren Auftreten in Grundwässern - zumindest in Ultraspuren - bereits als mehr oder weniger ubiquitär bezeichnet werden kann. Hierunter sind beim heutigen Kenntnisstand ausschließlich einige Wirkstoffe der Triazingruppe zu verstehen.

4.8 Untersuchungsphase 7: GW-Probenahme und PBM-Problemstoff-analytik

4.8.1 ENTNAHME VON GRUNDWASSERPROBEN FÜR DIE ORGANISCHE SPUREN-ANALYTIK (ARNETH & al. 1986; COHEN & al. 1987; LOCH & HOEKSTRA 1987; REMMLER 1990)

Ziel: • Entnahme repräsentativer, unbeeinflusster Grundwasserproben

Einflüsse von Schlauch- und Pumpenmaterialien, ungenügendes Abpumpen von Meßstellen sowie direkte Kontaminationen können zu Verfälschungen von Grundwasserbeschaffenheitsparametern führen. Das strikte Einhalten gewisser Vorsichtsmaßregeln und eine an den Untersuchungsgegenstand angepaßte Auswahl der Probenahmematerialien ist Voraussetzung für eine unbeeinflusste Probenqualität.

Grundlagen der Probenahmetechnik können u.a. den beiden Publikationen entnommen werden:

Arbeitsblatt W 112 des Deutschen Vereins des Gas- und Wasserfaches DVGW zur 'Entnahme von Wasserproben bei der Wassererschließung' (DVGW 1983)

Regeln des Deutschen Verbandes für Wasserwirtschaft und Kulturbau DVWK zu 'Entnahme und Untersuchungsumfang von Grundwasserproben' (DVWK 1992)

Folgende Maßnahmen zur Verringerung möglicher Material- und Fremdeinflüsse sind bei der GW-Beprobung für Spurennachweise auf PBM-Wirkstoffe besonders zu beachten:

- Nach Fertigstellung der Grundwassermeßstelle sowie vor jeder Probenahme ist die Meßstelle sorgfältig klarzupumpen. Das Klarpumpen sollte maßvoll (kein Trockenpumpen), aber genügend lange erfolgen und zur Entfernung von gelösten Fremdstoffen und von Feinmaterial führen. Üblich ist sowohl die Entnahme eines bestimmten Wasservolumens (z.B. 10-facher Meßstelleninhalt) wie auch das Abpumpen über einen festgelegten Zeitraum (etwa 30 min). Andere Varianten empfehlen das Abpumpen bis zur Konstanz eines gewählten Wasserbeschaffenheitsparameters (pH, Temperatur, el. Leitfähigkeit etc.). Hierbei haben sich Apparaturen zur in-situ-Simultanmessung, wie in Abb. 4.6 dargestellt, bewährt. Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse trägt es bei, wenn ein einmal gewähltes Abpumpverfahren an allen Probenahme-standorten beibehalten wird.
- Es ist auf absolute Sauberkeit der mit der Wasserprobe in Berührung kommenden Materialien (Schlauch- und Rohrmaterialien, Pumpendurchlauf, Probenahmebehälter etc.) zu achten. Alle Materialien sollten gründlich mit Pumpwasser gespült werden, um ein Verschleppen von Verunreinigungen von einer zur anderen Meßstelle zu verhindern.
- Grundsätzlich können sowohl Saugpumpen als auch Unterwasserpumpen zur Probenahme verwandt werden. Um ein Ausgasen flüchtiger Verbindungen zu verhindern, sind Unterwasserpumpen vorzuziehen. Besonders geeignet ist der Einsatz spezieller Probenahmepumpen bzw. Unterwasser-Probenahmegeräte aus Teflon oder Edelstahl.
- Bei der Auswahl von Schlauch- und Pumpenmaterialien ist auf die Verwendung von Weich-PVC, Polypropylen (PP), Polyvinylacetat (PVAC), Tygon, Perbunan, Silikon- und Naturkautschuk zu verzichten (vgl. Abb. 4.7). Nach den derzeitigen, wenig umfangreichen Erkenntnissen sind Edelstahl- und Teflonmaterialien am besten geeignet.

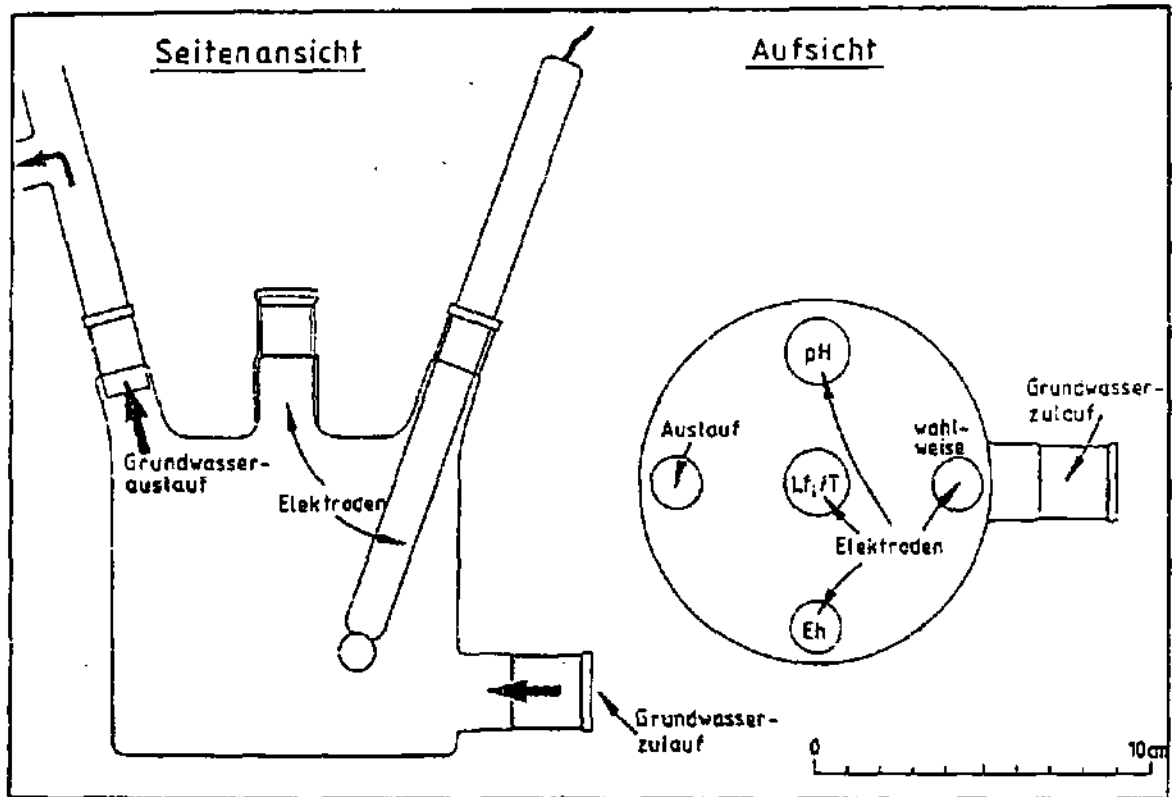


Abb. 4.6: Meßapparatur zur in-situ-Simultanmessung verschiedener GW-Beschaffenheitsparameter bei der Probenahme (aus ARNETH & al. 1986).

- Als Probenahmebehälter empfiehlt sich die Verwendung ausgeheizter, brauner Glasschliffflaschen, u.a. um photochemische Reaktionen zu verhindern. Die Zwischenlagerung vor dem Transport ins Analytiklabor hat an einem dunklen, gekühlten Ort zu erfolgen. Im Gelände hat sich hierzu die Verwendung von Kühlboxen mit Kühlelementen bewährt.

Auf die weitere Probenbehandlung und den Probentransport wird im weiteren nicht näher eingegangen, da diese Tätigkeiten im Rahmen von Spurenuntersuchungen nach genauer Vorschrift bzw. unter Mitwirkung des beteiligten Analytiklabors zu erfolgen haben.

EIGNUNG VON ROHR- UND SCHLAUCHMATERIALIEN ZUR GRUNDWASSERPROBENAHME BEI DER CHEMISCHEN UNTERSUCHUNG BESTIMMTER PARAMETER UND PARAMETERGRUPPEN													
○ Einsatz geeignet ● Einsatz mit Unsicherheiten behaftet ▼ Einsatz nicht geeignet Angaben, die durch ein zusätzliches A gekennzeichnet sind, beruhen auf Analogieschlüssen													
ROHR- UND SCHLAUCHMATERIAL	Edelstahl		Kupfer	Polytetrafluorethylen (PTFE)	Polyvinylchlorid (PVC, weich)	Polyethylen (PE)	Polypropylen (PP)	Polyvinylacetat (PVAc)	Tygon	Viton	Silikon- und Naturkautschuk	Perbunan	Schlauchschelle Messing
BESCHAFFENHEITS-PARAMETER	Stahl verzinkt	niedriglegiert	hochlegiert										
Korrosive Verhältnisse (reduzierende und oxidierende Bedingungen)	▼	▼	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Anorganische Parameter	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Schwermetalle	▼	▼	▼	▼	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Phenole	●	●	●	●	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	○
Aromatische Kohlenwasserstoffe	●	●	○	●	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	▼	○
Tension	○	○	○	○	▼	○	○	○	○	○	○	○	○
Chloro-Kohlenverbindungen	●	●	●	○	▼	○	○	○	○	○	○	○	○
Pflanzenschutzmittel	●	●	●	○	▼	○	○	○	○	○	○	○	○
Chlorierte Kohlenwasserstoffe	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Bakteriologische Parameter	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

Abb. 4.7: Eignung verschiedener Rohr- und Schlauchmaterialien zur Grundwasserprobenahme in Abhängigkeit von den hydrochemischen Untersuchungsparametern (aus REMMLER 1990).

4.8.2 PFLANZENBEHANDLUNGSMITTEL-PROBLEMSTOFFANALYTIK

Ziel: • Suche nach Rückständen von PBM-Wirkstoffen mit nach anwendungs- und stoffspezifischen Kriterien erhöhtem GW-Gefährdungspotential

• **Räumliche Verteilung der Probenahmepunkte**

Im Rahmen der Problemstoffanalytik ist eine gleichmäßige Verteilung der Probenahmepunkte im Untersuchungsgebiet anzustreben, sofern eine ausreichende Homogenität des Aquifers vorausgesetzt werden kann. Dabei ist vorrangig der oberflächennahe Abschnitt des Grundwasserleiters zu beproben. Haben die Abklärungen in den Untersuchungsphasen 1 (Vorerkundung) und 3 (Lokale Hydrogeologie) gegenüber Schadstoffeinträgen besonders empfindliche Zonen festgestellt, so sind diese natürlich bei der Probenahme zu erfassen. Dasselbe gilt für Bereiche mit besonders intensiver oder aus anderen Gründen problematischer PBM-Anwendung nach den Ergebnissen aus Untersuchungsphase 4 (Landwirtschaftliche Bewirtschaftungsverhältnisse). Bei ausgeprägten Heterogenitäten des GW-Leiters kann die Repräsentativität von Einzelergebnisse mit dem Schachtelmodell (vgl. Kap. 4.4.1) statistisch abgeschätzt werden.

• **Probenahmezeitpunkte**

Probenahmen sind in dieser Phase der Untersuchungen zu mehreren Zeitpunkten des Jahres durchzuführen, da die Retardation möglicher PBM-Einflüsse im Grundwasser gegenüber den PBM-Anwendungen kaum im voraus abzuschätzen ist. Je nach leaching-Mechanismus und Stoffeigenschaften können nahezu unverzögerte Infiltration, aber auch monatelange und sogar jahrelange Retardation auftreten.

Geeignet ist eine Beprobung in zweimonatigem Rhythmus, zumindest während eines Jahres. In den meisten Fällen werden aber auch vier Probenahmen während eines Jahres ausreichen. Dabei sind die Probenahmezeitpunkte an die landwirtschaftliche Bewirtschaftung (Angaben aus Untersuchungsphase 4) anzupassen. Geeignete Probenahmezeiträume können darstellen:

- Ende April/Anfang Mai (nach Frühjahrsanwendung, mittlere Sickerwasserrate)
- Ende August/Anfang September (geringe Sickerwasserrate, aber isolierte, heftige Niederschlagsereignisse)
- Ende Oktober/Anfang November (nach Herbstanwendung, mittlere Sickerwasserrate)
- Januar - März (Vegetationspause, hohe Sickerwasserrate)

Das statistische Hilfsmittel der 'Varianzanalyse mit Schachtelmodell' (vgl. Kap. 4.4.1.) kann natürlich gleichermaßen für eine fundierte Abschätzung des Einflusses der Probenahmezeitpunkte auf die Ergebnisse angewandt werden (Niveau 1: 3 dicht aufeinanderfolgende Probenahmen [kurzfristige Varianz]; Niveau 2: Wiederholungen von Niveau 1 nach längeren Zeitabständen [mittelfristige Varianz]; Wiederholung von Niveau 2 nach weiter vergrößerten Zeitabständen [langfristige Varianz]).

• **Analytik**

Durch das in Kapitel 4.7 beschriebene Auswahlverfahren (Untersuchungsphase 6) wird eine Liste von analysierbaren Problemstoffen aus der Gesamtheit der auf dem Markt befindlichen PBM-Wirkstoffe herausgefiltert. Dabei fließen wirkstoff- und anwendungsspezifische Kriterien in den Auswahlprozess ein.

Die Stoffe der 'Analytikliste' sind nun im Rahmen der Problemstoffanalytik in den erhobenen Wasserproben zu bestimmen. Um eine Bewertung der PBM-Konzentrationen in bezug auf den Trinkwasser-Toleranzwert vornehmen zu können, sind Nachweisgrenzen von 0.05 µg/l oder darunter anzustreben.

Mit der analytischen Rückstandsbestimmung ist ein Labor mit modernster instrumenteller Ausrüstung und entsprechender Erfahrung in der organischen Spurenanalytik zu beauftragen. Diesen Anforderungen genügen derzeit in der Schweiz verschiedene Kantonale Laboratorien,

einige Auftragslaboratorien und diverse Hochschul- bzw. Universitätsinstitute. Ein hoher Qualitätsstandard der Laborleistungen wird bei Erfüllung der OECD-GLP-Grundsätze (Gute Laborpraxis) gewährleistet.

Auf die anzuwendenden Extraktions- und Bestimmungsverfahren soll hier nicht speziell eingegangen werden, da es Aufgabe des beauftragten Labors und nicht des Hydrogeologen sein wird, für die ausgewählte Substanzpalette ein geeignetes (Preis/Leistung) Untersuchungsprogramm zusammenzustellen. Gebräuchlichste Bestimmungsmethoden in der PBM-Spurenanalytik sind flüssigkeitschromatographische sowie gaschromatographische Verfahren unter Einsatz diverser Detektoren (HPLC-UV; GC-NPD, -ECD, -FID etc.). Im Rahmen der Problemstoffanalytik sind Multimethoden, etwa mittels des HPLC-DAD-Verfahrens, zu bevorzugen, bei denen mehrere Wirkstoffe in einem Meßvorgang bestimmt werden können. In Anbetracht der sehr raschen Fortentwicklung auf dem Gebiet der Spurenanalytik, ist in den nächsten Jahren auch mit dem Einsatz weiterer Verfahren zu rechnen.

Die Ermittlung von Wiederfindungsraten in verschiedenen Konzentrationsbereichen ist in der spurenanalytischen Arbeit selbstverständlich. Aus den Wiederfindungsraten lassen sich die entsprechenden Nachweisgrenzen und Bestimmungsgrenzen (im allgemeinen fünfmal höher als Nachweisgrenze) festlegen.

Positive Befunde müssen auf jeden Fall durch ein zweites, unabhängiges Nachweisverfahren abgesichert werden. Steht ein solches nicht zur Verfügung, so sollte das chromatographische Ergebnis zumindest auf einer zweiten Säule abgesichert werden.

Es ist nicht selten, daß im Rahmen der chromatographischen Auswertung weitere, nicht in der Analytikliste enthaltene Wirkstoffe ohne zusätzlichen Aufwand in den gleichen Elutionsbereichen mitbestimmt werden können. Hiermit ist eine gute Gelegenheit geboten, die Zuverlässigkeit der Analytikergebnisse zu überprüfen, da diese Stoffe im Prinzip nicht in den Proben enthalten sein sollten. Allerdings sind beim Positivnachweis solcher Stoffe diverse Möglichkeiten, von im Auswahlverfahren nicht berücksichtigten Querkontaminationen (atmosphärischer Eintrag, Eintrag aus nicht-landwirtschaftlichen Quellen etc.), zu berücksichtigen.

Serologische Methoden zur Erfassung von PBM bieten sich sowohl zur Ergebnisabsicherung wie auch zum Probenscreening an. Enzymimmunoassays stellen wegen der relativ einfachen Durchführbarkeit, dem hohen Probendurchsatz und der verhältnismäßig geringen Kosten eine Alternative zu den klassischen Nachweisverfahren dar. Allerdings ist nach eigenen Erfahrungen auch bei peinlich genauem Arbeiten die Ergebnisreproduzierbarkeit nicht immer gewährleistet. Der Einsatz von Immunoassays muß deshalb durch diverse Vorsichtsmaßnahmen begleitet werden (Näheres in Kap. 2.3).

4.9 Untersuchungsphase 8: PBM-Detailanalytik

Ziel: • Absicherung von PBM-Befunden aus Untersuchungsphase 7 und Ursachenforschung

Haben die Ergebnisse der Problemstoffanalytik (Untersuchungsphase 7) Anhaltspunkte für ein Vorkommen von PBM-Rückständen im Grundwasser des Untersuchungsgebietes ergeben, so sind diese Ergebnisse im folgenden abzusichern. Untersuchungsphase 8 umfaßt daher die eindeutige Ergebnisbestätigung, die räumliche Erfassung der Belastung, die Erfassung möglicher Parallelkontaminanten und die Bestimmung von Abbauprodukten der gefundenen PBM-Wirkstoffe.

- **Räumliche Verteilung der Probenahmepunkte**

Im Rahmen der Detailanalytik sind Bereiche, in denen GW-Belastungen festgestellt wurden, gezielt zu beproben, um Belastungsmaxima und dadurch wennmöglich Verunreinigungsquellen zu lokalisieren. Hierzu sind alle in der Belastungszone befindlichen GW-Meßstellen zu nutzen, die den Ansprüchen gemäß Kapitel 4.4.2 genügen. Ist die Zahl der für eine lokale Abklärung zur Verfügung stehenden GW-Probenahmestellen unzureichend, so können Rammfilter zur einmaligen Beprobung des oberflächennahen Grundwassers eine kostengünstige Alternative zur Neuerstellung von dauerhaften GW-Meßstellen bilden.

- **Probenahmezeitpunkte**

Die Untersuchungsphase 8 kann bereits nach dem ersten Nachweis von PBM in Untersuchungsphase 7 integriert werden. Hierzu ist lediglich eine lokale Verdichtung des Meßstellennetzes (s.o.) und eine Erweiterung des Substanzspektrums (s.u.) notwendig. Die in Kap. 4.8 vorgeschlagenen Probenahmezeitpunkte können zunächst übernommen werden. Im weiteren sind sie dann zur genaueren Erfassung des PBM-Eintragsverhaltens ins Grundwasser an die Analytikergebnisse anzupassen (Erfassung der Jahresminima und -maxima).

- **Substanzspektrum**

Die Analytikliste (entsprechend Untersuchungsphase 6) ist nach Möglichkeit um die bekannten Abbauprodukte der im Grundwasser des Untersuchungsgebietes nachgewiesenen PBM-Wirkstoffe zu erweitern. Beim Vorkommen von Triazinherbiziden im Grundwasser ist z.B. gleichzeitig mit dem Auftreten von desalkylierten Triazinabbauprodukten zu rechnen. Eine Reihe möglicher Abbauprodukte ist in Anhangtabelle 7 zusammengestellt.

Handelt es sich bei den festgestellten PBM-Vorkommen um Belastungen, deren Herkunft eindeutig gesichert ist, so sollten Abklärungen auf mögliche Parallelkontaminanten durchgeführt werden. Auf Grundlage der Ergebnisse aus Untersuchungsphase 4 können z.B. Wirkstoffe, die unter gleichen Umständen (gleichzeitig, gleiches Anwendungsgebiet) wie die Belastungssubstanz eingesetzt wurden, in die Analytikliste aufgenommen werden, auch wenn sie ein nur geringes GW-Gefährdungspotential aufweisen. Dieser Empfehlung liegt die Tatsache zugrunde, daß PBM-Einträge sehr häufig auf quasi-lokale Eintragsursachen (hydraulische Kurzschlüsse, Lecks, Unfälle usw.) zurückgehen, und diese Ursachen auch zum Eintrag weniger mobiler oder persistenter Wirkstoffe an diesen Problemstandorten führen können.

- **Analytik**

Über die Bemerkungen in Kap. 4.8.2 hinaus, sind in Untersuchungsphase 8 alle verfügbaren analytischen Nachweismethoden zu nutzen, die dazu beitragen können, die festgestellten PBM-Vorkommen im Grundwasser weiter abzusichern. In Zweifelsfällen ist in dieser Phase auch der Einsatz aufwendigerer Einzelstoff-Bestimmungsverfahren, wie der GC/MS-Kopplung, zu erwägen.

Bezüglich der Bestimmung von Abbauprodukten, sind die Nachweismöglichkeiten derzeit noch begrenzt, da erprobte Bestimmungsverfahren fehlen.

4.10 Untersuchungsphase 9: Interpretation der Analytikergebnisse

Ziel: • Bewertung und praktische Umsetzung der Untersuchungsergebnisse

4.10.1 AUSWERTUNG DER ERGEBNISSE

Die vorgeschlagene Untersuchungsmethodik auf PBM-Rückstände in Grundwässern stützt sich vor allem auf folgende Erfassungskriterien:

- Mittlere bis hohe lokale Anwendungshäufigkeit
- Ungünstiges Abbau- und/oder Mobilitätsverhalten
- Nachweisbarkeit mit Hilfe spurenanalytischer Methoden

Aus diesem Ansatz folgt, daß die Untersuchungsergebnisse lediglich über den Belastungszustand des Grundwassers durch prioritäre Stoffe und nicht durch alle denkbaren Stoffe Auskunft geben können.

Negative Befunde, d.h. Konzentrationen der untersuchten Wirkstoffe unter den jeweiligen Nachweisgrenzen, schließen daher nicht völlig aus, daß andere Stoffe dennoch vorkommen können. Dies gilt vor allem für die in der gegenwärtigen internationalen GW-Überwachungspraxis noch wenig oder nicht bestimmten Stoffe.

Als **positive Befunde** sind in den Untersuchungsphasen 7 und 8 über den jeweiligen Nachweisgrenzen bestimmte Stoffkonzentrationen anzusehen. Allerdings hat die Interpretation von Spurennachweisen generell mit großer Vorsicht zu geschehen. Bei spurenanalytischen Bestimmungen ist mit erheblichen Meßfehlern zu rechnen, die durchaus 100% und mehr betragen können (vgl. Kap. 3.4). Publiziert werden sollten ausschließlich eindeutig abgesicherte Ergebnisse.

Bei der Auswertung spurenanalytischer Ergebnisse (ng-µg-Bereich) können daher nicht die gleichen Maßstäbe angelegt werden, wie bei der Interpretation von Resultaten der klassischen Hydrochemie (mg-Bereich). So ist etwa die Diskrepanz zwischen zwei Nitratmessungen von 20 und 40 mg/l (100% Differenz) verständlicherweise anders zu bewerten, als zwischen zwei Isoproturonbefunden von 0.05 und 0.10 µg/l (100% Differenz). Im einen Fall kann man von zwei grundverschiedenen Konzentrationen sprechen (Nitrat), während es sich im anderen (Isoproturon) um eine ähnliche, weitgehend vergleichbare Konzentration handelt.

Besonders bei der Bewertung räumlicher oder zeitlicher PBM-Konzentrationsschwankungen ist dieser Tatsache Rechnung zu tragen. Dies ist einer der Gründe, warum Isolinien-Darstellungen von PBM-Ergebnissen unüblich sind.

Bei Mittelwertbildungen mehrerer PBM-Resultate tritt häufig das Problem der Bewertung von Ergebnissen unter der Nachweisgrenze auf. Es wird empfohlen, in diesen Fällen den halben Wert der betreffenden Nachweisgrenze einzusetzen (DVWK 1990).

Zur Auswertung von Ergebnissen von Grundwasseranalysen wird verwiesen auf:

DVWK-Schrift 89: Methodensammlung zur Auswertung und Darstellung von Grundwasserbeschaffenheitsdaten (DVWK 1990)

4.10.2 ABZULEITENDE MASSNAHMEN

Im Falle von vollständig negativen Ergebnissen der Bestimmungen auf prioritäre Wirkstoffe, sind die Untersuchungen im folgenden auf jährliche Routineuntersuchungen in der GW-Fassung und evtl. einigen ausgewählten GW-Meßstellen zu beschränken.

Sind dagegen PBM im Grundwasser des Untersuchungsgebietes nachgewiesen worden, so sind in Zusammenarbeit mit den zuständigen Kantonalen Behörden folgende Maßnahmen zu treffen:

- Erforschung der Belastungsursache unter Zuhilfenahme der landwirtschaftlichen Aufnahmeergebnisse aus Untersuchungsphase 4 (vgl. auch Kap 4.9)
- Wenn die GW-Fassung durch die Belastungen nicht erreicht wurde:
 - > Abschätzung der Gefährdung der Wasserfassung durch die festgestellten Belastungen (gegründet auf Ergebnisse der hydrogeologischen Untersuchungen in Untersuchungsphase 2).
- Wenn die GW-Fassung durch die Belastungen erreicht wurde:
 - > Wurde der Trinkwasser-Toleranzwert erreicht oder überschritten?
 - > Wenn ja:
 - > Toxikologische Bewertung der festgestellten Konzentrationen mit Hilfe der Angaben aus der Substanzliste in Anhangtabelle 7
 - > Entscheidung über weitere Nutzung der GW-Fassung zur TW-Entnahme
- Regelmäßige Überwachung der Belastung bis zu deren vollständigem Abklingen (dauerhafter Konzentrationsrückgang unter die Nachweisgrenze)
- Erstellen eines Konzeptes zur Verhinderung weiterer GW-Belastungen durch
 - Kompetente agrikulturtechnische Beratung der Landwirte mit dem Ziel der Verringerung von Anwendungsmengen und Anwendungshäufigkeit von PBM-Wirkstoffen
 - unter besonderer Berücksichtigung solcher Wirkstoffgruppen, die sich im Rahmen der Untersuchungen als problematisch erwiesen haben und
 - unter besonderer Berücksichtigung solcher Zonen, die sich im Rahmen der hydrogeologischen Untersuchungen als gegenüber Schadstoffeinträgen sensibel erwiesen haben (evtl. Ausscheidung besonders sensibler Zonen mit gesonderten Bestimmungen).
 - Administrative Maßnahmen
 - Aufnahme von geeigneten Bestimmungen in das bestehende oder neu zu erstellende Schutzzonenreglement der GW-Fassung (PBM-Anwendungseinschränkungen, PBM-Anwendungsverbote, anwendungstechnische und bauliche Vorschriften) und sofortige Umsetzung dieser Bestimmungen in die Praxis.
 - Einführung einer Meldepflicht von PBM-Anwendungen (Landwirte an Wasserversorgung) zumindest innerhalb der GW-Schutzzonen S 2 und S 3 zur Aufstellung von Überwachungskonzepten und zur vereinfachten Ursachenforschung bei künftigen Verunreinigungsfällen.
 - Regelmäßige Überwachung des Grundwasserfeldes - auch außerhalb des Kontaminationsbereiches - auf die nachgewiesenen Wirkstoffe und andere anwendungs- und stoffspezifisch prioritäre Stoffe.

4.11 Untersuchungsphase 10: Öffentlichkeitsarbeit

Ziel: • Sachlich-korrekte Darstellung von GW-Schutzstudien in der Öffentlichkeit

Bevölkerung und Medien sind heute gegenüber Umweltbelastungen in ihrem Lebensraum besonders sensibilisiert. In verstärktem Maße gilt dies für Belastungen, die der Mensch mit seinen Sinnesorganen nicht wahrnehmen kann und für Belastungen, die aus der Anwendung moderner, hochtechnisierter Prozesse herrühren (Kernenergie, organisch-synthetische Spurenbelastungen usw.). Pflanzenbehandlungsmittelrückstände fallen in diese Rubrik, der für ein Großteil der Bevölkerung "unheimlichen Stoffe". In Anbetracht der Tatsache, daß es sich bei PBM-Rückständen im Lebensmittel 'Trinkwasser' um Spuren hochaktiver toxischer Substanzen handelt, ist die Sorge der Öffentlichkeit durchaus verständlich. Wenn die Bevölkerung von Untersuchungen des Grundwassers auf Pflanzenbehandlungsmittel erfährt, führt dies daher oftmals zu Befürchtungen und Verunsicherungen in der betroffenen Region, der Konsum von Trinkwasser berge akute Gefahren für die menschliche Gesundheit.

Aus dieser Sachlage entspringt eine besondere Verantwortung bei der Darstellung von Grundwasseruntersuchungen auf anthropogene Verunreinigungen in der Öffentlichkeit. Allerdings verfügen Journalisten, die sich mit der schwierigen Thematik von Umwelt-Spurenbelastungen zu befassen haben, nicht immer über das nötige Sachwissen und über genügend Zeit für umfassende Recherchen. So ist es zu verstehen, daß Umweltprobleme, die in den Medien einen immer höheren Stellenwert einnehmen, bisweilen tendenziös, verzerrt oder gar falsch dargestellt werden.

Es liegt daher im Interesse des Grundwasserschutzes aktiv zu einer sachlich korrekten und verständlichen Informationspolitik gegenüber den Medien beizutragen. Die Bevölkerung und besonders die Landwirtschaft hat ein Anrecht darauf, über Untersuchungen an einem ihrer wichtigsten Lebensmittel wahrheitsgemäß informiert zu werden und ist dann auch eher dazu bereit, GW-Schutzmaßnahmen aktiv zu unterstützen. Diese Informationsaufgabe ist im Rahmen von Grundwasserschutzstudien durch die hydrogeologischen Bearbeiter, durch die Wasserversorgungsunternehmen oder durch die Behörden (Umweltschutzbehörde, Gewässerschutzamt, Kantonales Laboratorium etc.) wahrzunehmen. Untersuchungen auf Spurenrückstände landwirtschaftlicher Bewirtschaftung verlangen eine gewissenhafte, ausgewogene Darstellung, wobei weder eine Verharmlosung des konstatierten Grundwasserzustandes noch eine pauschale Verurteilung der Landwirte hilfreich ist.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, kurze und prägnante Presseinformationen schriftlich zu formulieren. Dabei sollte vor allem auf folgende Punkte eingegangen werden:

Allgemein

- Enger Zusammenhang zwischen Grundwasser- und Trinkwasserqualität
- Wichtigkeit von Vorsorgeuntersuchungen aufgrund des Langzeiteffektes im Grundwasser
- Hinweise auf Anstrengungen der großen Mehrzahl der Landwirte für Schonung der Umwelt
- Trinkwasser-Grenz/Toleranzwerte für Nitrat und PBM
- PBM-Toleranzwert (0.1 µg/l) als Vorsorgewert und nicht als toxikologische Größe
- Anschauliche Erläuterung der Dimension von Spurenkonzentrationen (g - mg - µg - ng)

Konkret

- Betroffenes Grundwasserfeld und dadurch betroffenes Trinkwasserversorgungsgebiet
- Auslöser der Untersuchungen (konkreter Verunreinigungsfall oder präventive Maßnahme)
- Eingesetzte Untersuchungsmethoden
- Ziel der Untersuchungen
- Auf welche Stoffgruppen wurde das Grundwasser untersucht?
- Wurden, und wenn ja in welchen Konzentrationen (Größenordnung), PBM im Grundwasser nachgewiesen?
- Wie hoch liegen die Nitratwerte im Grundwasser der Region?
- Mögliche Beiträge der verschiedenen Bevölkerungsgruppen für eine Verbesserung der Grundwasserqualität (Industrie, Gewerbe, Landwirtschaft, Gemeinden, Privathaushalte)

LITERATURVERZEICHNIS

- ACHARI G., SANDHU S.S. & WARREN W.J. (1975)
Chlorinated hydrocarbon residues in groundwater.
Bull. Environm. Contam. Toxicol., 13, 94-96.
- AHLSDORF B., STOCK R., MÜLLER-WEGENER U. & MILDE G. (1989)
Zum Verhalten ausgewählter Pflanzenschutzmittel in oberflächennahen Grundwässern heterogener Lockersedimente.
Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 79, 375-385, G. Fischer Verlag, Stuttgart.
- AMANN W., SCHUSTER M., GILSBACH W., KEES H. & RAPPL A. (1989)
Auftreten von Pflanzenschutzmitteln im Grundwasser in Bayern.
Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 79, 159-181, G. Fischer Verlag, Stuttgart.
- AMMON H.U. (1988)
Beurteilung der Grundwassergefährdung durch Pflanzenbehandlungsmittel und Maßnahmen zur Reduktion der Grundwasserbelastung.
Mitt. Schweiz. Landwirtschaft, 1/2, 22-29.
- AMMON H.U. & BOHREN C. (1988)
Ökologische Aspekte des Maisbaus aus der Sicht der Unkrautbekämpfung.
Mitt. Schweiz. Landwirtschaft, 1/2, 51-60.
- AMMON H.U., BOHREN C. & ANKEN T. (1990)
Breitband-Frassaat von Mais in Wiesen- und Gründüngungsbestände mit Mulch-Schnitt zwischen den Reihen.
Z. PflKrankh. Pflschutz, Sonderh. XII, 229-235.
- ANONYM (1990)
Rückstände von Pestiziden und anderen Fremdstoffen in/auf Lebensmitteln sowie in Gebrauchs- und Verbrauchsgegenständen.
Bulletin des Bundesamtes für Gesundheitswesen BAG, 29, 426-431, Bern.
- ANONYM (1989)
Rückstände von Pestiziden und anderen Fremdstoffen in/auf Lebensmitteln sowie in Gebrauchs- und Verbrauchsgegenständen.
Bulletin des Bundesamtes für Gesundheitswesen BAG, 34, 436-441, Bern.
- ANONYM (1987)
Bestrijdingsmiddelen en waterwingebieden.
4 S., Plant Protection Service, Bericht 3, Wageningen/NL.
- ARNETH J.-D., KERNDORFF H., BRILL V., SCHLEYER R., MILDE G. & FRIESEL P. (1986)
Leitfaden für die Aussonderung grundwassergefährdender Problemstandorte bei Altablagerungen.
Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, WaBoLu-Heft 5/1986, 86 S., Berlin.
- ARX R. von (1989)
Was ist nach dem Herbizidverbot zu tun?
BUS-Bulletin, 1/89, 27-28, Bern.
- AURAND K. (1987)
Zur Verbesserung des Grundwasserschutzes bei der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln.
Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 68, 71-80, G. Fischer Verlag, Stuttgart.
- AURAND K. (1985)
Perspektive der Bodenbewirtschaftung im Hinblick auf die Wasserqualität.
Unser Boden - 70 Jahre Agrarforschung der BASF AG, 85-103, Verl. Wissensch. u. Politik, Köln.
- AVENA (1989)
Gebrauchsanweisung RES-I-Mune Pestizid-Kits: Triazine, 2,4-D, Carbofurane, Aldicarb, Chlordiene.
12 S., AVENA GmbH, D-8015 Markt Schwaben.
- AWRC (Australian Water Resources Council) (1990)
The status of groundwater contamination and regulation in Australia.
Water Resource Management Committee, Occ. Paper WRMC, 1, report.
- BAIER C., HURLE K. & KIRCHHOFF J. (1985)
Datensammlung zur Abschätzung des Gefährdungspotentials von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen für Gewässer.
294 S., DVWK Schriften, 74, Parey, Hamburg/Berlin.
- BALMER U. (1983)
Rechtliche Schranken beim Verkehr mit Pestiziden (unter besonderer Berücksichtigung des ökologischen Aspektes).
44 S., BUS, Schriftenreihe Umweltschutz, 12, Bern.
- BARBEN H. (1988)
Zielsetzung und Instrumente der Stoffverordnung.
Fachtagung "Vollzug der Stoffverordnung", BUS, Schr.-Reihe Umweltschutz 97, 13-20, Bern.
- BARBEN H. & BOSSHARDT H.P. (1987)
Einschränkungen für Atrazin.
BUS-Bulletin, 3/87, 13-14, Bern.

- BARCELONA M.J., GIBB J.P. & MILLER R.A. (1984)
A Guide to the Selection of Materials for Monitoring Well Construction and Ground-Water Sampling.
US Environmental Protection Agency Report, EPA-600/2-84-024, Champaign/IL.
- BAUDEPARTEMENT KANTON AARGAU (1986)
Untersuchungen im Zusammenhang mit der Nitratbelastung des Grundwassers in Dottikon/AG - 3 Teilberichte
(Einführung, Hydrogeologische Untersuchungen, Agronomische Untersuchungen).
Kanton Aargau, Abtlg. Umweltschutz, Selbstverlag (unveröff.).
- BERK W. van (1988)
Belastung der Gewässer in Nordrhein Westfalen mit Pflanzenschutz- und Pflanzenbehandlungsmitteln.
Referat, 3. Mülheimer Wassertechnisches Seminar.
- BERRI A., ALLIEVI C. & BURZI F. (1983)
Residui di atrazina e molinate nelle acque di falda di zone agricole sottoposte a diserbo.
Acqua-Aria, 3, 259-264.
- BERTH P. & SCHWURER M.J. (1979)
Chemische Aspekte beim Waschen und Reinigen.
Tenside Deterg., 16, 4 (Sonderdruck).
- BGA (Bundesgesundheitsamt) (1989)
Empfehlung des Bundesgesundheitsamtes zum Vollzug der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) vom 22. Mai 1986 (BGBl. I S. 760).
Bundesgesundhbl. 32, 7, 290-295, Heymanns, Köln-Berlin-Bonn-München.
- BIAGGI D. (1992)
Zur Beziehung zwischen Grundwasser und Binnenkanal im Raum Worben.
Dipl.-arbeit, Centre d'Hydrogéologie de l'Université de Neuchâtel (unveröff.).
- BIERL R., KAA W. & THOMAS W. (1984)
Spatial and temporal concentration gradients of PAH (Fluoranthene, Benzo(a)pyrene, g-BHC and 2,4-D in samples of soil, soil water and groundwater in an agricultural research area.
Fresenius Z. Anal. Chem., 319, 172-179.
- BLASCHE R. (1969)
Aus der Praxis des Horizontalbrunnenbaues.
Schweizerische Bauzeitung, 87, 44, Sonderdruck.
- BLAU R.V., MUCHENBERGER F., TRÜEB E., WERNER A. & WÜRSTEN M. (1984)
Quantitative Erkundung von Lockergesteins-Grundwasserleitern am Beispiel Emmental - Handbuch.
Gas-Wasser-Abwasser, 64, 5, 249-388, Sonderdruck.
- BOSSHARDT H.P. (1989)
Atrazin in der Umwelt.
Fachtagung "Atrazin in der Umwelt", BUWAL, Schr.-Reihe Umweltschutz, 109, 1-4, Bern.
- BOSSHARDT U. (1985)
Einfluß der Stickstoffdüngung und der landwirtschaftlichen Bewirtschaftungshinweise auf die Nitratauswaschung ins Grundwasser am Beispiel Naturlabor Buechberg/SH.
Beiträge zur Geologie der Schweiz, Hydrologie Nr. 32, Bern.
- BOSSHARDT U., KICKUTH R. & VOGTMANN H. (1984)
Einfluss konventioneller Landbaumethoden auf die Nitratauswaschung (Untersuchung an einem natürlichen Objekt).
13 S., Vortragsunterlagen IFOAM-Tagung, 27.-30.08.1984, Witzenhausen/D.
- BRENNEISEN H.P. (1989)
Weiterer Einsatz von Atrazin und anderen Herbiziden aus der Sicht der Chemischen Industrie.
Fachtagung "Atrazin in der Umwelt", BUWAL, Schr.-Reihe Umweltschutz 109, S. 67-88, Bern.
- BUNDESAMT FÜR VERKEHR (1991)
Chemische Unkrautbekämpfung der Eisenbahnen im Jahr 1991.
Weisung des Bundesamtes für Verkehr vom Januar 1991.
- BUNDESAMT FÜR VERKEHR (1990)
Chemische Unkrautbekämpfung der Eisenbahnen im Jahr 1990.
Weisung des Bundesamtes für Verkehr vom 26.01.1990.
- BUNDESAMT FÜR VERKEHR (1988)
Chemische Unkrautbekämpfung der Eisenbahnen im Jahr 1988.
Weisung des Bundesamtes für Verkehr vom 19. Januar 1988.
- BURGER A. (1987)
Bericht bezüglich der Grundwasserverschmutzung durch Benzin, entdeckt im Verlauf des Abteufens einer Piezometerbohrung auf Parz. Nr. 300 des Katasters der Gemeinde Worben.
3 S., Neuenburg (unveröff.).
- BURGER A. (1986)
Untersuchungsprogramm zur Überprüfung der Schutzzonen für die Brunnen der SWG bei Worben und zur Abschätzung der von der Baumschule Seeland AG ausgehenden Verschmutzungsgefahr.
13 S., Neuchâtel (unveröff.).

- BURGER K. (1988)
Multimethode zur Ultraspurenbestimmung: Pflanzenschutzmittelwirkstoffe in Grund- und Trinkwasser analysiert durch DC/AMD (Automated Multiple Development).
Pflanzenschutznachrichten Bayer, 41, 2.
- BUS (Bundesamt für Umweltschutz) (1988)
Grundlagen über das Freihalten der Bahnanlagen von störendem Pflanzenaufwuchs.
BUS, Schriftenreihe Umweltschutz, 89, 65 S., Bern.
- BUS (Bundesamt für Umweltschutz) (1987a)
Bericht über die Phosphorbelastung durch die Düngung in der Landwirtschaft.
BUS, Schriftenreihe Umweltschutz, 71, 60 S., Bern.
- BUS (Bundesamt für Umweltschutz) (1987b)
Nitrat-Untersuchung bei einer Hofquelle (Nitrat-Naturlabor) - Müswangen am Lindenberg, Kanton Luzern.
BUS, Schriftenreihe Umweltschutz, 78, 108 S., Bern.
- BUS (Bundesamt für Umweltschutz) (1982)
Begleitung zur Ausscheidung von Gewässerschutzbereichen, Grundwasserschutzzonen und Grundwasserschutzzonen.
86 S., BUS, Oktober 1977, teilweise revidiert 1982, Bern.
- BUSHWAY R.J., PERKINS B., SAVAGE S.A., LEKOUSI S.J. & FERGUSON B.S. (1988)
Determination of Atrazine Residues in Water and Soil by Enzyme Immunoassay.
Bull. Environ. Contam. Toxicol., 40, 647-654.
- BUWAL (1990)
Situation der Trinkwasserversorgung (Zwischenbericht).
29 S., Bericht Basler & Partner AG im Auftrage des BUWAL, Abt. Gewässerschutz, Bern.
- CARTER A.D., PALMER R.C. & MONKHOUSE R.A. (1987)
Mapping the vulnerability of groundwater to pollution from agricultural practice, particularly with respect to nitrate.
In: DIJFENBOODEN W. van & WAGENINGH G.H. van: Vulnerability of soil and groundwater to pollutants. - Proc. a. Inform., 38, 333-342, The Hague (TNO).
- CAVALIER T.C., LAVY T.L. & MATTICE J.D. (1991)
Persistence of selected pesticides in ground-water samples.
Ground Water, 29, 2, 225-231.
- CHYN (Centre d'Hydrogéologie de l'Université de Neuchâtel) (1981)
Etudes hydrogéologiques destinées à connaître les conditions hydrodynamiques et hydrochimiques de la nappe d'eau souterraine dans la région de Worben.
41 S., rapport 1077, 6 rapports partiels, Neuchâtel (unveröff.).
- CLAYTEX CONSULTING (1989)
Organisch-chemische GW- und Bodenuntersuchungen.
In: KOZEL & BURGER: Interdisziplinäre Untersuchungen zum Schutz der Grundwasser-Qualität in den Fassungen der SWG bei Worben/BE 1987/88. Mitbericht E, 7 S. u. Anl. (unveröff.).
- COHEN S.Z., EIDEN C. & LORBER M.N. (1987)
Monitoring Ground Water for Pesticides in the USA.
Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 68, 265-294, G. Fischer Verlag, Stuttgart.
- COHEN S.Z., GREEGER S.M., CARSEL R.F. & ENFIELD C.G. (1984)
Potential Pesticide Contamination of Groundwater from Agricultural Uses.
Amer. Chem. Soc., Symp. Series, 259, 297-326.
- CROLL B.T. (1986)
The effect of the agricultural use of herbicides on fresh water.
In: J.F. de L.C. SOLBE (ed.), effects of land use on fresh waters, 201-209, Horwood, Chichester.
- DEAN J.D., VOSS K.A. & AL-HASSAN S. (1989)
Model for Simulating the Effects of Management Practices on Pesticide Concentrations in Groundwater.
Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 79, 527-580, G. Fischer Verlag, Stuttgart.
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) (1969-1989)
Methodensammlung zur Rückstandsanalytik von Pflanzenbehandlungsmitteln, 1. - 10. Lieferung.
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) (1990b)
Kriterien zur Beurteilung von Kanzerogenitätsstudien mit Pflanzenschutzmitteln.
104 S., Mitt. XVII, Kommission für Pflanzenschutz-, Pflanzenbehandlungs- und Vorratsschutzmittel, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) (1990a)
Pflanzenschutzmittel im Trinkwasser.
82 S., Mitt. XVI, Kommission für Pflanzenschutz-, Pflanzenbehandlungs- und Vorratsschutzmittel, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) (1990d)
Analytik für Mensch und Umwelt.
188 S., Bericht über das gleichnamige Kolloquium, VCH-Verlag, Weinheim.

- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) (1990c)
Kriterien zur Beurteilung von Studien zur Reproduktionstoxizität mit Pflanzenschutzmitteln.
54 S., Mitt. XVIII, Kommission für Pflanzenschutz-, Pflanzenbehandlungs- und Vorratsschutzmittel, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) (1984)
Nitrat - Nitrit - Nitrosamine.
240 S., Mitt. III, Kommission f. Wasserforsch., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- DIETER H.H. (1990)
Trinkwasserversorgung, Pestizide und Besorgnisgrundsatz.
16 S., Manuskript, zur Publikation vorgesehen in Sonderheft 'August 1990' Zeitschrift Öffentl. Gesundheitswesen.
- DIETER H.H. (1989)
Toxikologische Aspekte bei der Bewertung von Pflanzenschutzmittelkontaminationen.
Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 79, 607-635, G. Fischer Verlag, Stuttgart.
- DIETER H.H. (1988)
Grenzwerte für Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel im Trinkwasser: Toxikologische contra hygienisch-ästhetische Qualitätskriterien?
Bundesgesundhbl., 31, 1, 16-24, Heymanns, Köln-Berlin-Bonn-München.
- DOMAGALSKI J.L. & DUBROVSKY N.M. (1992)
Pesticide residues in ground water of the San Joaquin Valley, California.
Journal of Hydrology, 130, 299-338.
- DVGW (Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.) (1988b)
Bau und Betrieb von Grundwasserbeschaffenheitsmeßstellen.
DVGW-Regelwerk, Merkblatt W 121, Eschborn.
- DVGW (Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.) (1988a)
Untersuchungen in Bohrlöchern und Brunnen zur Erschließung von Grundwasser - Zusammenstellung von Methoden.
DVGW-Regelwerk, Merkblatt W 110, Eschborn.
- DVGW (Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.) (1984)
Nitrat - ein Problem für unsere Wasserversorgung?
182 S., DVGW-Schriftenreihe, 38, Eschborn.
- DVGW (Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.) (1983)
Entnahme von Wasserproben bei der Wassererschließung.
DVGW-Regelwerk, Technische Regeln, Arbeitsblatt W 112, Eschborn.
- DVGW (Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.) (1975)
Technische Regeln für die Ausführung von Pumpversuchen.
DVGW-Regelwerk, Technische Regeln, Arbeitsblatt W 111, Eschborn.
- DVWK (Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V.) (1992)
Entnahme und Untersuchungsumfang von Grundwasserproben.
36 S., DVWK-Regeln zur Wasserwirtschaft 128, Parey, Hamburg und Berlin.
- DVWK (Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V.) (1990)
Methodensammlung zur Auswertung und Darstellung von Grundwasserbeschaffenheitsdaten.
216 S., DVWK-Schriftenreihe, 89, Parey, Berlin.
- DVWK (Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V.) (1989)
Filtereigenschaften des Bodens gegenüber Schadstoffen - Teil II: Abschätzen des Verhaltens organischer Chemikalien in Böden.
31 S., Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V., Entwurf, Bonn.
- DVWK (Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V.) (1988)
Filtereigenschaften des Bodens gegenüber Schadstoffen - Teil I: Beurteilung der Fähigkeit von Böden zugeführte Schwermetalle zu immobilisieren.
8 S., DVWK-Merkblatt zur Wasserwirtschaft 212/1988, Parey, Hamburg und Berlin.
- DVWK (Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V.) (1982)
Entnahme von Proben für hydrogeologische Grundwasser-Untersuchungen.
32 S., DVWK, Fachausschuß "Grundwasserchemie", Merkblatt 203, Bonn.
- DVWK (Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V.) (1980)
Bodenkundliche Grunduntersuchungen im Felde zur Ermittlung von Kennwerten meliorationsbedürftiger Standorte - Teil I: Grundansprache der Böden.
18 S., DVWK-Regeln zur Wasserwirtschaft 115, Parey, Hamburg und Berlin.
- EDMZ (Eidgenössische Drucksachen- und Materialzentrale) (1991)
Pflanzenbehandlungsmittel - Verzeichnis 1991/92.
284 S., Bern.
- EDMZ (Eidgenössische Drucksachen- und Materialzentrale) (1990)
Pflanzenschutzmittel und weitere Hilfsstoffe, bewilligt für die Landwirtschaft - Verzeichnis 1990/91.
246 S., Bern.

- EDMZ (Eidgenössische Drucksachen- und Materialzentrale) (1989)
Pflanzenschutzmittel und weitere Hilfsstoffe, bewilligt für die Landwirtschaft - Verzeichnis 1989/90.
244 S., Bern.
- EG (Europäische Gemeinschaft) (1980)
Richtlinie des Rates vom 15. Juli 1980 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (80/778/EWG).
Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften, 23. Jahrg., Nr. L 229.
- EGGERS B. & WOLFF J. (1989)
Geowissenschaftliche Methodenkombination zur Gefährdungsabschätzung von Grundwasserkontaminationen durch
Altablagerungen und Hausmülldeponien.
gwf-Wasser/Abwasser, 130, 10, 537-545.
- EIDEN C. (1989)
A Strategy for Reducing the Impact of Pesticides on Groundwater in the U.S.
Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 79, 341-363, G. Fischer Verlag, Stuttgart.
- EPA (1989)
Pesticides in Ground Water, Data Base - 1988 Interim Report.
US Environmental Protection Agency, Office of Pesticide Programs, EPA-Report 540/09-89-036.
- FAHRNI H.-P. (1984)
Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoff in Schweizer Gewässern.
Gas-Wasser-Abwasser, 64, 11, 689-694.
- FAP (Eidgenössische Forschungsanstalt für landwirtschaftlichen Pflanzenbau) (1984)
Bodenkarte Lyss (Blatt 1146), mit Erläuterungen.
Karte und 64 S., Zürich-Reckenholz.
- FAUTH H. (1969)
Feldmethoden der Untersuchungen.
In: HÖLTING B. (1984): Hydrogeologie.
- FOCKEN B. (1988)
Wo liegen die derzeitigen Probleme und deren mögliche Ursachen - Aus Sicht der Wasserversorgung.
Sauberes Wasser und moderne Landwirtschaft, DLG, 1988, 7-22, Frankfurt.
- FRANK R., SIRONI G.J. & RIPLEY B.D. (1979)
Herbicides contamination and the decontamination of well water in Ontario, Canada, 1969-1978.
Pesticides Monitor. J., 13, 120-127.
- FRJEGE H. & van BERK W. (1989)
Pestizide in Oberflächen- und Rohwässern in Nordrhein-Westfalen: Meßstrategie, Analytik und Ergebnisse.
Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 79, 397-414, G. Fischer Verlag, Stuttgart.
- FRIESEL P. (1987)
Vulnerability of groundwater in relation to subsurface behavior of organic pollutants.
In: DUIJVENBOODEN W. van & WAEGENINGH G.H. van: Vulnerability of soil and groundwater to pollutants. - Proc. a.
Inform., 38, 729-740, The Hague (TNO).
- FRIESEL P., STOCK R., AHLSDORF B., VON KUNOWSKI J., STEINER B. & MILDE G. (1987)
Untersuchung auf Grundwasserkontamination durch Pflanzenbehandlungsmittel - eine Bestandsaufnahme an
ausgewählten Grundwasserlagerstätten.
Umweltbundesamt, Materialien 3/87, Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- FRIMMEL F. & BRAUCH H.-J. (1989)
Verhalten ausgewählter Pflanzenschutzmittel im Grund- und Trinkwasser.
Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 79, 481-500, G. Fischer Verlag, Stuttgart.
- FRIMMEL F.H. (1989)
Ziele der Wasserforschung.
gwf-Wasser/Abwasser, 130, 106-112.
- FÜHR F., BRUMHARD B., MITTELSTAEDT W. & PÜTZ T. (1989)
Möglichkeiten und Grenzen von Untersuchungen mit ¹⁴C-markierten Herbizidwirkstoffen zur Vorhersage der
Auswaschungsneigung in Böden.
Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 79, 107-127, G. Fischer Verlag, Stuttgart.
- FURRER O.J. & STAUFFER W. (1986)
Stickstoff in der Landwirtschaft.
Gas-Wasser-Abwasser, 66, 7, 460-472.
- FUSTEC E., MARIOTTI A., GRILLO X. & SAJUS J. (1991)
Nitrate removal by denitrification in alluvial ground water: Role of a former channel.
J. Hydrol., 123, 337-354.
- GALASSI S. & LEONI Y. (1987)
The problem of atrazine in drinking water.
In: Papers Europ. Conf. "Impact of agriculture on water resources", 219-230, DVGW, Eschborn.

- GEOTEST (1986)**
Grundlagen für Schutz und Bewirtschaftung der Grundwasser des Kantons Bern - Hydrogeologie Kappelen/Werdthof.
36 S., Bericht, Wasser- u. Energiewirtschaftsamt des Kantons Bern (WEA), Bern.
- GISSL H. (1988)**
Über das Vorkommen ausgewählter Pflanzenschutzmittel in Wasser unter besonderer Berücksichtigung des Grundwassers.
139 S., Dissertation, Inst. für Phytomedizin, Univ. Hohenheim.
- GIGER W., SCHWARZENBACH R., HOEHN E., SCHELLENBERG K., SCHNEIDER J.K., WASMER H.R., (1983)**
Das Verhalten organischer Wasserinhaltsstoffe bei der Grundwasserneubildung und im Grundwasser.
Gas-Wasser-Abwasser, 63, 517-531.
- GOOSSENS M. & DAMME M. van (1987)**
Vulnerability mapping in Flanders, Belgium.
In: van DUIVENBOODEN & van WAEGENINGH: Vulnerability of soil and groundwater to pollutants proceedings and information No.38, 355-360, the Hague.
- GRANDET M., WEIL L. & QUENTIN K.-E. (1988)**
Gaschromatographische Bestimmung der Triazin-Herbizide und ihrer Metabolite im Wasser.
Z. Wasser-Abwasser-Forsch., 21, 21-24.
- GRÜTTER P. (1991)**
Gesetzliche Bestimmungen zur Beurteilung von Trinkwasser.
gwa-Gas/Wasser/Abwasser, 71, 4, 286-289.
- GUTH J.A. (1991)**
Bestimmung von Atrazin-Spuren im Wasser.
gwa-Gas/Wasser/Abwasser, 71, 12, 835-840.
- GUTH J.A. & HÖRMANN W.D. (1987)**
Problematik und Relevanz von Pflanzenschutzmittel-Spuren im Grund (Trink)-Wasser.
Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 68, 91-106, G. Fischer Verlag, Stuttgart.
- HABERER K., NORMANN S. & SCHMITZ M. (1988)**
Pflanzenschutzmittel aus der Sicht der öffentlichen Wasserversorgung. Teil 1 und 2.
Wasser + Boden, 40, 4 und 5 (Sonderdruck).
- HÄFNER M. (1989)**
Wichtige Aspekte zum Schutz des Grundwassers vor Pflanzenschutzmittel-Rückständen - dargestellt am Beispiel der Chlortriazine, Atrazin, Simazin und Terbutylazin.
Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 79, 261-293, G. Fischer Verlag, Stuttgart.
- HANTUSH M.S. & PAPADOPULOS I.S. (1962)**
Flow of ground water to collector wells.
Proc. A.S.C.E., HY 5, paper 3284, 221-244.
- HARSCH W. (1990)**
Chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW).
Gas-Wasser-Abwasser, 70, 12, 857-863.
- HEBB E.A. & WHEELER W.B. (1978)**
Bromacil in lakeland soil and groundwater.
J. Environm. Qual., 7, 598-601.
- HEITEFUSS R. (1987)**
Pflanzenschutz - Grundlagen der praktischen Phytomedizin.
342 S., 2. Aufl., Thieme, Stuttgart - New York.
- HERTEL W. (1989)**
Gesichtspunkte des Grundwasserschutzes beim Vollzug des Pflanzenschutzgesetzes.
Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 79, 77-83, G. Fischer Verlag, Stuttgart.
- HERZEL F. & SCHMIDT G. (1987)**
Zum Auftreten von Atrazin in Grund- und Oberflächenwasser.
Bundesgesundheitsbl. 30, 11, 396-399, Heymanns, Köln-Berlin-Bonn-München.
- HERZSPRUNG P., WEIL L. & QUENTIN K.-E. (1989)**
Bestimmung von Phosphorherbiziden und insektiziden Carbamaten mittels Cholinesterasehemmung Mitt. 1:
Hemmwirkung von Phosphorpest- und insekt. Carb. auf immobilisierte Cholinesterase.
Z. Wasser-Abwasser-Forsch., 22, 67-72.
- HOCK B. (1990)**
Immunologische Methoden.
In: DFG: Analytik für Mensch und Umwelt - Rundgespräche und Kolloquien, 59-66, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- HOCK B. (1989)**
Enzymimmunoassays zur Bestimmung von Pflanzenschutzmitteln im Wasser.
Z. Wasser-Abwasser-Forsch., 22, 77-84.

- HÖLTING B. (1984)
Hydrogeologie.
370 S., 2. Aufl., Enke-Verlag, Stuttgart.
- HOSBACH H. (1986)
Unkrautbekämpfung im Gleisunterhalt.
Wasser Boden Umweltschutz, 1/86, 22-23.
- HULPKE H. (1987)
Untersuchungen von Grundwasserproben aus einem Anbaugebiet mit intensiver und kontrollierter Pflanzenbehandlungsmittel-Anwendung.
Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 68, 297-307, G. Fischer Verlag, Stuttgart.
- HURLE K. (1989)
Pflanzenschutz und Grundwasser.
Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 79, 129-135, G. Fischer Verlag, Stuttgart.
- HURLE K., GIESSL H. & KIRCHHOFF J. (1987)
Über das Vorkommen einiger ausgewählter Pflanzenschutzmittel im Grundwasser.
Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 68, 169-190, G. Fischer Verlag, Stuttgart.
- INGENIEURBUREAU LEVY (1989)
Untersuchung des Betriebes der Seeland-Baumschulen AG, Worben, in Bezug auf GW-Gefährdung/Verschmutzung.
In: KOZEL & BURGER: Interdisziplinäre Untersuchungen zum Schutz der Grundwasser-Qualität in den Fassungen der SWG bei Worben/BE 1987/88. Mitbericht G, 15 S. u. Anl. (unveröff.).
- ISENSEE A.R., HELLING C.S., GISH T.G., KEARNEY P.C., COFFMAN C.B. & ZHUANG W. (1988)
Groundwater residues of atrazine, alachlor and cyanazine under no-tillage practices.
Chemosphere, 17, 1, 165-174.
- IVA - Industrieverband Agrar (1987)
Pflanzenschutzwirkstoffe und Trinkwasser.
Industrieverband Agrar (ehemals: IPS, Industrieverband Pflanzenschutz) e.V., 36 S., Frankfurt.
- IWW (1988)
Informationen zur Analytik organischer Wasserinhaltsstoffe - insbesondere von Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmitteln (PSM).
Institut für Wasserchemie und Wassertechnologie, 3. Mülheimer Wassertechn. Seminar, 20 S.
- JATON J.-F. (1986)
Les grandes retenues de plaine: gestion et impact sur l'agriculture.
Soc. hydrotechn. de France, XIX Journ. de l'hydraul. Paris, rapport V.6.1-6.6.
- JERNLÅS R. & KLINGSPOR P. (1981)
Leaching of TCA from arable fields.
Weeds Weed Control, 22, 120-128.
- JURY W.A., FOCHT D.D. & FARMER W.J. (1987)
Evaluation of pesticide groundwater pollution potential from standard indices of soil-chemical adsorption and biodegradation.
J. Environ. Qual., 16, 4, 422-428.
- KANTONALE ZENTRALSTELLEN FÜR PFLANZENSCHUTZ ARENENBERG UND STRICKHOF (1989)
Pflanzenschutzmittel im Feldbau.
Separatdruck aus "Thurgauer Bauer" vom 10. März 1989.
- KANTONSCHENIKER BERN (1989)
Anorganisch-chemische, physikalische und bakteriologische GW-Untersuchungen.
In: KOZEL & BURGER: Interdisziplinäre Untersuchungen zum Schutz der Grundwasser-Qualität in den Fassungen der SWG bei Worben/BE 1987/88. Mitbericht D, 7 S. u. Anl. (unveröff.).
- KÄSS W. (1992)
Geohydrologische Markierungstechnik.
519 S., Lehrbuch der Hydrogeologie Band 9, Borntraeger, Berlin-Stuttgart.
- KELLER R. (1990)
Untersuchungen zur in-situ-Sanierung von Schwermetall-Kontaminationen im Boden und Grundwasser.
77 S., Diss. Univ. Kiel.
- KELLER W., MÄRKI E. & WEILENMANN H.R. (1982)
Schlußbericht über die Untersuchungen zur Abklärung der Herkunft der Nitrate im Grundwasser, Testgebiet Büntzal.
Aarau.
- KELLERHALS P. & HAEFELI CH. (1989)
Grundlagen für Schutz und Bewirtschaftung der Grundwasser des Kantons Bern - Seeland: Infiltration aus Hagneckkanal und Alter Aare.
93 S., Bericht Wasser- u. Energiewirtschaftsamt des Kantons Bern (WEA), Bern.
- KELLERHALS P. & TRÖHLER B. (1976)
Grundlagen für die siedlungswasserwirtschaftliche Planung des Kantons Bern - Hydrogeologie Seeland.
149 S., Bericht Wasser- u. Energiewirtschaftsamt des Kantons Bern (WEA), Bern.

- KERNDORFF H., BRILL V., SCHLEYER R., MILDE G. & FRIESEL P. (1985)
Erfassung grundwassergefährdender Altablagerungen - Ergebnisse hydrogeochemischer Untersuchungen.
175 S., Institut f. Wasser-, Boden- und Lufthygiene, WaBoLu-Hefte, 5/1985, Berlin.
- KINDERVATER R. & SCHMID R. D. (1989)
Biosensoren zur Analytik von Wasser und Abwasser.
Z. Wasser-Abwasser-Forsch., 22, 84-90.
- KLEIN A. (1984)
Herbizide im Straßenunterhalt.
BUS, Schriftenreihe Umweltschutz, 10, 111 S., Bern.
- KLEIN G. (1989)
Ökodynamische Prozesse in Böden und Grundwasserleitern unter dem Einfluß von Pflanzenschutzmitteln.
Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 79, 511-525, G. Fischer Verlag, Stuttgart.
- KÖLLE W. (1984)
Auswirkungen von Nitrat in einem reduzierenden Grundwasserleiter.
DVGW-Schriftenreihe, 38, 156-167.
- KÖLLE W. (1982)
Auswirkungen von Nitrat in einem reduzierenden Grundwasserleiter.
Wasserfachliche Aussprachetagung, Hamburg 1982, DVGW-Schriftenreihe, 31, 109-126.
- KÖTTER K. & SCHLETT C. (1989)
Herbizide in Roh- und Trinkwässern eines Wasserversorgungsunternehmens - Analytik und Befunde.
Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 79, 457-480, G. Fischer Verlag, Stuttgart.
- KOZEL R. & BURGER A. (1989)
Interdisziplinäre Untersuchungen zum Schutz der Grundwasser-Qualität in den Fassungen der SWG bei Worben/BE
1987/88.
Abschlußbericht (3 Teilberichte, 7 Mitberichte, 9 Anlagen), 314 S., Neuenburg (unveröff.).
- KRAWCHUK B.P. & WEBSTER G.R.B. (1987)
Groundwater Contamination with the pesticides Chlorothalonil, Carbofuran and 2,4-D under an irrigated Canadian prairie farm.
In: DUIJVENBOODEN W. van & WAEGENINGH G.H. van: Vulnerability of soil and groundwater to pollutants. - Proc. a. Inform., 38, 767-774, The Hague (TNO).
- KÜHNI H.R. (1988)
Pflanzenbehandlungsmittel im Grundwasser.
41 S., Bericht über das SGCI-Untersuchungsprogramm (Febr. 1987-Febr. 1988), Fachgruppe Agrar.
- KUMMERT W. & STUMM R. (1989)
Gewässer als Ökosysteme - Grundlagen des Gewässerschutzes.
331 S., Verl. der Fachvereine, 2. Aufl., Zürich.
- KÜNDIG U. & LINIGER M. (1990)
Hydrogeologische Karte der Schweiz 1 : 100.000, Blatt Nr. 4 Biel-Bienne.
Schweizerische Geotechnische Kommission, Vorabdruck.
- KURZ R. (1987)
Pestiziduntersuchungen im Rhein und Rheinuferfiltrat.
44. Bericht der Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V., 92-102.
- LACAS P. & CORNELESE A.A. (1990)
Residues of Pesticides in Dutch Groundwater.
im Druck.
- LAGAS P., VERDAM B. & LOCH J.P.G. (1989)
Bedreiging van de grondwaterkwaliteit door bestrijdingsmiddelen.
H₂O, 22, 421-427.
- LANGGUTH H.-R. & VOIGT R. (1980)
Hydrogeologische Methoden.
486 S., Springer, Berlin-Heidelberg-New York.
- LEGRAND M.F., COSTENTIN E. & BRUCHET A. (1991)
Occurrence of 38 pesticides in various french surface and ground waters.
Environmental Technology, 12, 985-996.
- LEISTRA M. & BOESTEN J.J.T.L. (1989)
Pesticide Contamination of Groundwater in Western Europe.
Agriculture, Ecosystems and Environment, 26, 369-389.
- LEU D., BIEDERMANN R., DETTWILER J., HOIGNE J. & STADELMANN F.X. (1986)
Bericht über Nitrate im Trinkwasser - Standortbestimmung 1985.
Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg., 77, 227-315.

- LEUCHS W. (1985)
Mikrobiell beeinflusste Stoffverschiebungen zwischen Grundwasser und Grundwasserleiter in einem pleistozänen Aquifer.
Z. dt. geol. Ges., 136, 553-561.
- LIEVRE A. (1989)
Evolution de la qualité de la source karstique du Betteraz à Porrentruy.
Gas-Wasser-Abwasser, 69, 1, 5-14.
- LINGK W. (1990)
Interpretation von Analysenergebnissen und Festlegung von Grenzwerten (Lebensmittelbereich, Wasser).
In: DFG: Analytik für Mensch und Umwelt - Rundgespräche und Kolloquien, 103-106, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- LOCH J.P.G. & VERDAM B. (1989)
Pesticide Residues in Groundwater in the Netherlands: State of Observations and Future Directions of Research.
Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 79, 349-361, G. Fischer Verlag, Stuttgart.
- LOCH J.P. & HDEKSTRA R. (1987)
Spuren von Pflanzenbehandlungsmitteln im Grundwasser - Konzeption und erste Ergebnisse von Untersuchungen in Böden hoher Durchlässigkeit in den Niederlanden.
Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 68, 247-264, G. Fischer Verlag, Stuttgart.
- LWA (1989)
Rheingütebericht NRW 1988.
Landesanstalt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen, P&W-Druck, Essen.
- LWA (1988)
Gewässergütebericht 1987.
Landesanstalt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf.
- MATTHESS G. (1990)
Die Beschaffenheit des Grundwassers.
398 S., 2. Aufl., Borntraeger, Berlin-Stuttgart.
- MATTHESS G., ISENBECK M., PEKDEGER A., SCHENK D. & SCHRÖTER J. (1985)
Der Stofftransport im Grundwasser und die Wasserschutzgebietsrichtlinie W 101 - Statusbericht und Problemanalyse.
181 S., Berichte Umweltbundesamt 7/85, Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- MEINERT G. (1989)
Gute fachliche Praxis der Landwirtschaft in Wasserschutzgebieten.
Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 79, 137-150, G. Fischer Verlag, Stuttgart.
- MEINERT, G. & HÄFNER, M. (1987)
Möglichkeiten und Probleme bei der Anwendung von Pflanzenbehandlungsmitteln auf ihre Grundwassergefährdung.
Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 68, 51-63, G. Fischer Verlag, Stuttgart.
- MERKEL B., FREITAG J., GROSSMANN J., UDLUFT P. & ULLSPERGER I. (1987)
Auswirkungen urbaner Besiedlung auf oberflächennahe Grundwasserleiter.
Z. dt. geol. Ges., 138, 273-286.
- MEYER-WOLFARTH B. (1986)
Das Jüngere Quartär im Westschweizer Seeland.
Diss. Univ. Köln, publ. in: Revue de Paléobiologie, 5, 2, 337-374 und Revue de Paléobiologie, 6, 1, 55-80, Genève.
- MILDE G., PRIBYL J., KIPER M. & FRIESEL P. (1982)
Problems of Pesticide Use and the Impact on Groundwater.
In: Int. Sympos. IAH "Impact of Agricultural Activity on Ground Water", Memoires Vol. XVI, 1, 249-260, Prague.
- MÜLLER W. (1988)
Die Mitwirkung der landwirtschaftlichen Forschungsanstalten: Vollzugs- und Forschungsaufgaben.
Fachtagung "Vollzug der Stoffverordnung", BUS. Schr.-Reihe Umweltschutz, 97, 89-92, Bern.
- MÜLLER-WEGENER U. & MILDE G. (1989)
Pflanzenschutzmittelanwendungen und Grundwasserschutz - Eine Einführung zu den aktuellen Fragen.
Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 79, 9-24, G. Fischer Verlag, Stuttgart.
- NIGGLI U. (1989)
Optimierung des Einsatzes von Herbiziden in der Landwirtschaft.
Fachtagung "Atrazin in der Umwelt", BUWAL, Schr.-Reihe Umweltschutz, 109, S. 33-42, Bern.
- NOLTING H.-G. (1990)
Die Zukunft des Pflanzenschutzes - Berücksichtigung des Grundwasserschutzes bei der Zulassung.
gwf-Wasser/Abwasser, 131, 11, 597-602.
- NORDMEYER H. & PESTEMER W. (1989)
Untersuchungen an naturnahen Grundwassergerinnen und Laborsäulen für die Beurteilung der Grundwassergefährdung durch Pflanzenschutzmittel.
Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 79, 239-260, G. Fischer Verlag, Stuttgart.

- OBERMANN P. (1982)
Hydrochemische/hydronechanische Untersuchungen zum Stoffgehalt von Grundwasser bei landwirtschaftlicher Nutzung.
217 S., Bes. Mitt. dtsh. gewässer. Jb., 42, 2. Aufl., Bonn.
- OBST U. & HOLZAPFEL-PSCHORN A. (1988)
Enzymatische Tests für die Wasseranalytik.
86 S., Oldenbourg Verlag, München.
- OBST U., HOLZAPFEL-PSCHORN A. & WIEGAND-RÖSINUS M. (1987)
Anwendung enzymatischer Verfahren in der Wassertoxikologie.
Z. Wasser-Abwasser-Forsch., 20, 151-155.
- OECD (1986)
Pollution des eaux par les engrais et pesticides.
159 S., Publications de l'OCDE, Paris.
- OTZ H. (1989)
Markierungsversuche.
In: KOZEL & BURGER: Interdisziplinäre Untersuchungen zum Schutz der Grundwasser-Qualität in den Fassungen der SWG bei Worben/BE 1987/88. Mitbericht F, 11 S. u. Anl. (unveröff.).
- PARKER J.M. & FOSTER S.S.D. (1986)
Groundwater monitoring for early warning of diffuse pollution.
Proceedings of the Budapest Symposium, Int. Ass. Hydrol. Sci. Publ., 157, 37-46.
- PARRIAUX A., LISZKAY M., MÜLLER I. & DELLA VALLE G. (1988)
Leitfaden für den Gebrauch künstlicher Tracer in der Hydrogeologie.
49 S., Veröff. Schweiz. Geolog. Gesellsch. - Gruppe der Hydrogeologen, GEOLEP, Lausanne.
- PESTEMER W. (1988)
Ausbreitung und Abbau von Herbiziden im Boden.
Mitt. Schweiz. Landwirtschaft, 1/2, 2-17.
- PESTEMER W. (1985)
Herbiziddynamik im Boden.
Berichte über Landwirtschaft: Pflanzenschutzmittel und Boden., Sonderh., 198, 69-80, Parey, Hamburg/Berlin.
- PIETERS J. (1990)
Festsetzung von MRLs (Maximum Residue Limits) durch das CCPR (Codex Committee on Pesticide Residues).
In: DFG: Analytik für Mensch und Umwelt - Rundgespräche und Kolloquien, 107-111, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- PIONKE H.B., GLOTFELTY D.E., LUCAS A.D. & URBAN J.B. (1988)
Pesticide Contamination of Groundwater in the Mahantango Creek Watershed.
J. Environm. Qual., 17, 76-84.
- PORTMANN J.-P. (1966)
Pétrographie des formations glaciaires à l'est du lac de Bienne (Suisse).
Eclogae geol. Helv., 59, 2, 697-722.
- PUGIN A. (1991)
Séquences sédimentaires glaciaires dans le Seeland et le Mittelland bernois et soleurois.
Eclogae geol. Helv., 84, 1, 177-205.
- PUTZIEN J. (1986)
Über die Bestimmung von Pflanzenschutzmittel in Trinkwasser mit Hilfe der HPLC.
Z. Wasser-Abwasser-Forsch., 19, 228-236.
- QUENTIN K.E., GRANDET M. & WEIL L. (1987)
Pestizide und Trinkwasserversorgung.
245 S., DVGW-Schriftenreihe Wasser, 53, ZfGW-Verlag, Eschborn.
- RAMSTEINER K.A., HÖRMANN W.D. & EBERLE D. (1972)
Rückstände von Atrazin, Simazin und einigen ihrer Metaboliten im Boden nach langjähriger Applikation.
Z. PflKrankh. PflSchutz, Sonderheft VI, 417-424.
- REMMER F. (1990)
Einflüsse von Meßstellenausbau und Pumpenmaterialien auf die Beschaffenheit einer Wasserprobe.
141 S., Dt. Verb. für Wasserwirtschaft u. Kulturbau, Mitt., 20, Bonn.
- REXILIUS L. (1987)
Anwendung von Bodenentseuchungsmitteln im Baumschulengebiet des Kreises Pinneberg im Hinblick auf Kontaminationsmöglichkeiten von Grund- und Trinkwasser - Eine Bestandsaufnahme.
Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 68, 225-243, G. Fischer Verlag, Stuttgart.
- RICHTER D. (1989)
Ingenieur- und Hydrogeologie.
605 S., Walter de Gruyter, Berlin - New York.

- ROMANN E. (1988)
Ausbreitung von Herbiziden im Grundwasser - aus der Sicht des Kantonalen Laboratoriums Zürich.
Mitt. Schweiz. Landwirtschaft, 1/2, 18-21.
- ROTH M. (1989)
Pflanzenschutzmittelkontaminationen in Grund- und Trinkwasser - Eine Übersicht für Baden-Württemberg.
Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 79, 365-373, G. Fischer Verlag, Stuttgart.
- RUCHAY D. (1989)
Pflanzenschutzmittelanwendung ohne Grund- und Trinkwassergefährdung - Aspekte des Umweltschutzes.
Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 79, 39-44, G. Fischer Verlag, Stuttgart.
- RUTSCH R.F. (1974a)
Pumpwerk SWG Worben - I Errichtung einer Grundwasserschutzzone für den bestehenden Horizontalfilterbrunnen.
Bericht Nr. 74-02, 33 S., 9 Anl. (unveröff.).
- RUTSCH R.F. (1974b)
Grundwassererschließung Worben - II Möglichkeiten zur Erstellung eines weiteren Grundwasserfilterbrunnens.
Bericht Nr. 74-21, 25 S., 3 Anl. (unveröff.).
- SAUVEGRAIN P. (1981)
Les Micropolluants Organiques dans les Eaux Superficielles Continentales, Rapport 2: Les pesticides organochlorés et autres.
225 S., Association française pour l'étude des eaux, Paris.
- SCHEFFER B. & WALTHER W. (1988)
Stickstoffumsetzungen im Boden und Folgen für die Nitratauswaschung.
gwf-Wasser/Abwasser, 129, 7, 451-456.
- SCHIAVON M. & JACQUIN F. (1973)
Etude de la présence d'atrazine dans les eaux de drainage.
Compte rendus journées d'études sur les herbicides, 35-43, coloma, Versailles.
- SCHLATTER C. (1988)
Problematik von Grenzwerten.
Fachtagung "Vollzug der Stoffverordnung", BUS, Schr.-Reihe Umweltschutz 97, 135-146, Bern.
- SCHLETT C. (1990)
Gaschromatographische Bestimmung polarer Pflanzenschutzmittel in Trink- und Rohwässern.
Z. Wasser-Abwasser-Forsch., 23, 32-35.
- SCHMID M. & SCHMIDLI S. (1990)
Rechtliche Grundlagen der Anwendung von Pflanzenbehandlungsmitteln.
36 S., BUWAL, Schriftenreihe Umweltschutz 118, Bern.
- SCHMITZ M. (1989)
Erkenntnisse zur Gewässerbelastung durch Pflanzenschutzmittel bei den Wasserwerken in der Bundesrepublik Deutschland.
Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 79, 443-456, G. Fischer Verlag, Stuttgart.
- SCHNEIDER R.J., RUPPERT T., WELLER M., WEIL L. & NIESSNER R. (1990)
Comparison of results obtained from enzyme immunoassay and gas chromatography in the determination of some herbicide residues in both water and soil.
Presenius J. Anal. Chem., 337, 74-75.
- SCHÜPBACH M.R. (1989)
Wir müssen jetzt handeln! Anregungen und Erfahrungen aus dem Kanton Basel-Stadt.
Fachtagung "Vollzug der Stoffverordnung", BUS, Schr.-Reihe Umweltschutz 97, 45-50, Bern.
- SCHWEIZERISCHES BAUERNSEKRETARIAT (1989)
Mitteilung des Schweizerischen Bauernsekretariats.
Aus: Jahressheft "Statistische Erhebungen und Schätzungen über Landwirtschaft und Ernährung".
- SELTENHAMMER-MALINA B., ARNDORFER M., EILMSTEINER W., HARTL W., HEINRICH M., LORBEER (1991)
Pestizidrückstände in Boden- und Grundwasserproben des Bezirks Gänserndorf (Österreich).
Steir. Beitr. z. Hydrogeologie, 42, 199-222.
- SGCI (Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie) (1990)
Mitteilung der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie an die Welternährungsorganisation.
Aus: FAO - Questionnaire pour l'annuaire de la production - 1988.
- SIEBER O. (1988)
Erfahrungen mit der Stoffverordnung im Kanton Bern.
Fachtagung "Vollzug der Stoffverordnung", BUS, Schr.-Reihe Umweltschutz 97, 35-44, Bern.
- SONTHEIMER H. (1988)
Der "Kalk-Kohlensäure-Mythos" und die instationäre Korrosion.
Z. Wasser-Abwasser-Forsch., 21, 219-227.
- SPALDING R.F., JUNK G.A. & RICHARD J.J. (1980)
Pesticides in groundwater beneath irrigated Farmland in Nebraska.
Pesticides Monitor. J., 14, 70-73.

- STADELMANN F.X. (1988)
N in der Landwirtschaft: Kreislauf, Probleme, Verluste, Synthese, Schlussfolgerungen.
51 S., FAC-Oktobertagung: Stickstoff in Landwirtschaft, Luft und Umwelt, Liebefeld.
- STADELMANN F.X., HÄCKI A. & TROXLER H. (1985)
Nitratbelastung im Grundwasservorkommen der Gemeinde Oberkirch.
Kantonales Amt für Umweltschutz Luzern, 60 S. (unveröff.).
- STAEHELIN J. (1983)
Beitrag zur Beurteilung der Grundwassergefährdung durch Pestizide in der Schweiz.
76 S., Bericht der EAWAG in Auftrag des BUS, (unveröff.).
- STAHL M., LÜHRMANN M., KICINSKI H.-G. & KETTRUP A. (1989)
Festphasenextraktion von Triazin-Herbiziden aus Wasser mit anschließender Bestimmung durch
Hochleistungsflüssigkeitschromatographie.
Z. Wasser-Abwasser-Forsch., 22, 124-127.
- STAUFFER W. (1989)
Nitratuntersuchungen im Boden.
In: KOZEL & BURGER: Interdisziplinäre Untersuchungen zum Schutz der Grundwasser-Qualität in den Fassungen der
SWG bei Worben/BE 1987/88. Mitbericht A, 22 S. u. Anl. (unveröff.).
- STOCK R., FRIESEL P., MILDE G. & AHLSDORF B. (1987)
Grundwasserqualitätsbeeinflussung durch Pflanzenschutzmittel.
Europäische Konferenz, DVGW - Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches, 239-265.
- STREBEL O., BÖTTCHER J. & KÖLLE W. (1985)
Stoffbilanzen im Grundwasser eines Einzugsgebietes als Hilfsmittel bei der Klärung und Prognose von
Grundwasserqualitätsproblemen (Beispiel Fuhrberger Feld).
Z. dt. geol. Ges., 136, 2, 533-541.
- STRUBELT O. (1989)
Gifte in unserer Umwelt.
294 S., Deutsche Verlagsanstalt DVA, Stuttgart.
- STUMM W. (1956)
Calcium Carbonate Deposition at Iron Surface.
J. Awwa, 48, 300-310.
- SWG (Seeländische Wasserversorgung Gemeindeverband) (1989)
Aufnahme potentieller urbaner Verschmutzungsquellen.
In: KOZEL & BURGER: Interdisziplinäre Untersuchungen zum Schutz der Grundwasser-Qualität in den Fassungen der
SWG bei Worben/BE 1987/88. Mitbericht C, 5 S. u. Anl. (unveröff.).
- SYRING K.M. & SAUERBECK D. (1985)
Ein Modell zur quantitativen Beschreibung des Stickstoffumsatzes im System Boden-Pflanze.
Z. dt. geol. Ges., 136, 461-472.
- THEADOSSADIS D. (1966)
Injektionen, Durchlässigkeitsprüfung im Kontrollbrunnen für die Abnahme des Dichtschrimes.
Wasserwirtschaft, 10.
- TILLMANS J. & HEUBLEIN O. (1912)
Über die kohlen-sauren Kalk angreifende Kohlensäure der natürlichen Wasser.
Gesundh. Ing., 35, 669-677.
- TOUSSAINT B. (1989)
Die Kanalisation als Ursache von Grundwasserkontamination durch leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe - Beispiele
aus Hessen.
gwf-Wasser/Abwasser, 130, 299-311.
- TRUEB E. (1988)
Nitratprobleme und konkrete Lösungsansätze in der Schweiz.
Wiener Mitt., Wasser-Abwasser-Gewässer, 75, 36 S.
- UDLUFT P., MERKEL B. & NEMETH G. (1983)
Einfluß urbaner Besiedlung auf Quantität und Qualität der Grundwasserneubildung im Bereich quartärer
Karbonatschotter.
Z. dt. geol. Ges., 134, 621-639.
- UIPP (Union des industries de la protection des plantes) (1992)
Protection des Plantes et Qualité des Eaux.
15 S., UIPP, Boulogne-Billancourt.
- ULRICH P., WELLER M., WEIL L. & NIESSNER R. (1991)
Optimierung der immunologischen Bestimmung von Triazin-Herbiziden im Wasser mit Hilfe unterschiedlicher
Enzymtracer.
Vom Wasser, 76, 251-266.

- VANDERLAAN M., WATKINS B.E. & STANKER L. (1988)
Environmental monitoring by immunoassay.
Environ. sci. Technol., Vol. 22, 3, 247-254.
- VILLENEUVE J.-P., BANTON O., LAFRANCE P. & CAMPBELL P.G.C. (1987)
A new model for the evaluation of groundwater vulnerability to non-point source contamination by pesticides.
In: DUIJVENBOODEN W. van & WAEGENINGH G.H. van: Vulnerability of soil and groundwater to pollutants. - Proc. a. Inform., 38, 1097-1109, The Hague (TNO).
- VOGEL H. (1989)
Aufnahme der landwirtschaftlichen Aktivität in einem Teileinzugsgebiet der Wasserfassung.
In: KOZEL & BURGER: Interdisziplinäre Untersuchungen zum Schutz der Grundwasser-Qualität in den Fassungen der SWG bei Worben/BE 1987/88. Mitbericht B, 43 S. u. Anl. (unveröff.).
- VOIGT H.-J. (1990)
Hydrogeochemie.
310 S., Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York.
- VORREYER C. (1989)
Überblick über die Situation und die Massnahmen im Bereich Pflanzenschutzmittel in der Bundesrepublik Deutschland.
In: Fachtagung "Atrazin in der Umwelt", BUWAL, Schr.-Reihe Umweltschutz 109, S. 49-66, Bern.
- VRBA J. & ROMIJN E. (1986)
Impact of Agricultural Activities on Ground Water.
Internat. Assoc. of Hydrogeologists, Contributions to hydrogeology, Vol. 5, 332 S.
- WALKER H.S. (1989)
Messresultate vom Bahnabschnitt Matran und vom Murtensee.
In: Fachtagung "Atrazin in der Umwelt", BUWAL, Schr.-Reihe Umweltschutz, 109, 7-13, Bern.
- WALTHER W. & SCHEFFER B. (1988)
Ergebnisse langjähriger Versuche zur Stickstoffauswaschung landbaulich genutzter Böden und Bedeutung für die Anlieferung an das Grundwasser.
gwf-Wasser/Abwasser, 129, 12, 794-799.
- WALTHER W., TEICHGRÄBER B., SCHÄFER W. & DÄHNE M. (1985)
Messungen ausgewählter organischer Spurenstoffe in der Bodenzone, eine Bestandsaufnahme an einem Ackerbaugebiet.
Z. dt. geol. Ges., 136, 613-625.
- WEBER W. (1989)
Pflanzenschutzmittel und ähnliche Stoffe in Grund- und Trinkwässern: Tendenzen bei der Analytik aus der Sicht chemischer Untersuchungsanstalten.
Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 79, 183-216, G. Fischer Verlag, Stuttgart.
- WEBER W. (1987)
Ergebnisse und Tendenzen der Analytik von Pflanzenbehandlungsmitteln und ähnlichen Stoffen sowie deren Metaboliten in Grund- und Trinkwässern.
Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 68, 109-134, G. Fischer Verlag, Stuttgart.
- WEHRMANN J. & SCHARPF H.C. (1979)
Der Mineralstickstoffgehalt des Bodens als Maßstab für den Stickstoffdüngerbedarf (N-min-Methode).
Plant and Soil, 52, 109-126.
- WEHTJE G., LEAVITT J.R.C., SPALDING R.F., MIELKE L.N. & SHEPERS J.S. (1981)
Atrazine Contamination of groundwater in the Platte Valley of Nebraska from non-point sources.
Sci. Total Environ., 21, 47-51.
- WEIL L. & HÖRMANN W.D. (1991)
Atrazinbestimmung im Wasser - Gegenwärtiger Stand.
UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox., 3 (5), 306-309.
- WEIL L., SCHNEIDER R.J., SCHÄFER O., ULRICH P., WELLER M., RUPPERT T. & NIESSNER R. (1991)
A heterogeneous immunoassay for the determination of triazine herbicides in water.
Fresenius J. Anal. Chem., 339, 468-469.
- WERNER G. (1989)
Zur Entwicklung von Nachweismethoden für Pflanzenschutzmittelgruppen - Erfahrungen aus einem Wasserwerklabor.
Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 79, 217-226, G. Fischer Verlag, Stuttgart.
- WERNER G. (1987)
Strategien und Ergebnisse der Überwachung von Grundwasserförderanlagen auf Kontaminationen durch Pflanzenbehandlungsmittel.
Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 68, 149-167, G. Fischer Verlag, Stuttgart.
- WHO (World Health Organization) (1987)
Drinking-Water Quality: Guidelines for Selected Herbicides.
23 S., Environmental Health Series, 27, WHO - Regional Office for Europe, Copenhagen.
- WHO (World Health Organization) (1984)
Guidelines for Drinking-Water Quality - Vol. 1. Recommendations.
130 S., WHO, Geneva.

WINTER H.-G. & LINDNER K. (1987)

Die Trinkwasserversorgung am Rhein nach dem Sandoz-Unfall.
gwf-Wasser/Abwasser, 128, 525-532.

WOLFARTH-MEYER B. (1989)

Der Solothurner See: Ein geologischer Mythos?
Beitr. zur Archäozool., Archäol., Anthropol., Geol. und Paläontol., Festschrift Hans R. Stampfli, 319-325.

WOLFF J., EBELING J. & NÄVEKE R. (1985)

Abiotische und biotische Stoffumsatzprozesse in pleistozänen Grundwasserkörpern.
Z. dt. geol. Ges., 136, 563-574.

ZIMMERMANN G. M., WEIL L., HERZSPRUNG P. & QUENTIN K.-E. (1989)

Biotest als Summenparameter zur Bestimmung von Herbiziden im Wasser.
Z. Wasser-Abwasser-Forsch., 22, 73-77.

ZULLEI-SEIBERT N. (1990)

Vorkommen und Nachweisbarkeit von Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel-Wirkstoffen in Roh- und Trinkwässern der Bundesrepublik Deutschland.
102 S., Dortmunder Beiträge zur Wasserforschung, Heft 39, Dortmund.

ANLAGEN

ANHANGTABELLEN

- ANHANGTABELLE 1: Meßstellendaten
- ANHANGTABELLE 2: Daten Dauerpumpversuch September 1987
- ANHANGTABELLE 3: Resultate Anorganisch-chemische Analytik (Wasser)
- ANHANGTABELLE 4: Resultate der Pflanzenbehandlungsmittelanalytik (Wasser)
- ANHANGTABELLE 5: Resultate der Pflanzenbehandlungsmittelanalytik (Boden)
- ANHANGTABELLE 6: Resultate der hydrochemischen Sonderparameter (Wasser)
- ANHANGTABELLE 7: Pflanzenbehandlungsmittel-Substanzliste
- ANHANGTABELLE 8: *Liste der durch die Kantonalen Laboratorien analysierten organischen PBM-Wirkstoffe*

ANALYTIKBESCHREIBUNGEN

- ANALYTIKBESCHREIBUNG 1: Pestizide
- ANALYTIKBESCHREIBUNG 2: Deiquat
- ANALYTIKBESCHREIBUNG 3: Paraquat
- ANALYTIKBESCHREIBUNG 4: Thiram und andere schwefelhaltige Pestizide
- ANALYTIKBESCHREIBUNG 5: TOC
- ANALYTIKBESCHREIBUNG 6: AOX
- ANALYTIKBESCHREIBUNG 7: LHKW
- ANALYTIKBESCHREIBUNG 8: Bor

Meß- stelle Nr.	WEA-Nr.	OK Gelände Niveau ü.M.	OK Meßrohr Niveau ü.M.	Baujahr	Tiefe Meßstelle (m)	Koordinaten der Meßstellenstandorte	
						x	y
1=117 A	588.216/42	437.03	436.93	1973	7,00	216.657	588.633
2	588.216/47	436.51	436.39	1973	11,00	216.704	588.701
3	588.216/17	435.72	435.49	1973	8,00	216.892	588.690
4	588.216/18	436.07	435.87	1973	7,90	216.795	588.839
5	588.216/23	435.76	435.59	1987	6,00	216.827	588.896
6	588.216/33	435.71	435.58	1973	8,50	216.800	588.728
7	588.216/19	436.45	436.33	1973	216.769	216.769	588.744
8	588.216/26	436.03	435.89	1973	9,50	216.745	588.785
9	588.216/20	436.19	435.94	1973	9,50	216.696	588.796
10	588.216/21	436.44	436.28	1973	9,50	216.620	588.816
A	588.216/14	437.39	437.25	1973	29,60	216.461	588.357
8	588.216/13	437.26	437.00	1973	24,00	216.554	588.503
101	588.216/39	436.76	436.63	1987	6,00	216.564	588.100
102	588.216/48	437.03	436.86	1987	8,00	216.559	588.609
103	588.216/40	437.84	437.75	1987	6,00	216.248	588.365
104	588.216/45	437.90	437.82	1987	8,50	216.137	588.679
105	588.216/30	436.26	436.12	1987	6,00	216.818	588.331
106	588.216/35	436.22	436.03	1987	6,00	216.692	588.350
107	588.216/36	436.77	436.53	1987	6,00	216.628	588.434
108	588.216/41	437.39	437.25	1987	8,00	216.378	588.571
109	588.216/34	436.55	436.40	1987	6,00	216.791	588.545
110	588.216/43	436.98	436.83	1987	7,00	216.574	588.687
111	588.217/4	436.14	435.99	1987	6,00	217.070	588.618
112	588.216/22	435.88	435.69	1987	6,00	216.984	588.846
113	588.217/3	435.24	435.05	1987	6,00	217.168	588.862
114	588.216/17	435.95	435.83	1987	6,00	216.933	589.061
115	588.216/18	436.09	435.99	1987	8,00	216.704	589.196
116	588.216/37	437.39	A = 437.26 B = 437.24 S = 436.93	1987	25,00	216.388	588.207
117	588.216/16	437.14	437.14	1987	23,00	216.658	588.632
118	588.216/31	435.68	A = 433.48 B = 435.48	1987	6,00	216.934	588.635
119	588.216/32	435.68	B = 435.48	1987	14,00		
120	588.216/27	436.71	A = 436.52 B = 436.55	1987	9,00	216.679	588.931
121	588.216/28	436.71	B = 436.55	1987	23,00		
122	588.216/23	435.34	A = 435.15 B = 435.17	1987	6,00	216.915	588.953
123	588.216/24	435.34	B = 435.17	1987	15,00		
124	588.216/29	436.41	436.33	1987	8,00	216.442	589.002
125	588.216/46	0 = 437.78 O = 437.50 *FP = 436.90	437.38	1987	6,90	216.229	588.079
126	588.216/44	0 = 437.50		1987		216.475	588.669
127	588.216/4	*FP = 436.90	**435.95	1990	7,91	216.756	588.754
128	588.216/7	0 = 437.70				216.470	588.752
129	588.216/6	ΔPL = 437.15	***435.95	1939	20,50	216.785	588.796

ANHANGTABELLE 2

PIEZOMETERART	DIMENSION	BEZUGSSTUFE
		PIEZO-OBERKANTE

2	m. O. M.	436.89
3	m. O. M.	435.49
4	m. O. M.	435.87
5	m. O. M.	435.59
6	m. O. M.	435.58
7	m. O. M.	436.33
8	m. O. M.	435.89
9	m. O. M.	435.94
10	m. O. M.	436.23
A	m. O. M.	437.25
B	m. O. M.	437.00
101	m. O. M.	436.85
102	m. O. M.	436.56
103	m. O. M.	437.75
104	m. O. M.	437.82
105	m. O. M.	436.12
106	m. O. M.	436.05
107	m. O. M.	436.55
108	m. O. M.	437.25
109	m. O. M.	436.40
110	m. O. M.	436.35
111	m. O. M.	435.99
112	m. O. M.	435.68
113	m. O. M.	435.05
114	m. O. M.	435.63
116	m. O. M.	436.99
116 A	m. O. M.	437.26
116 B	m. O. M.	437.24
117 A	m. O. M.	436.93
117 B	m. O. M.	436.93
118 A	m. O. M.	435.43
118 B	m. O. M.	435.48
119 A	m. O. M.	436.52
119 B	m. O. M.	436.59
120 A	m. O. M.	436.15
120 B	m. O. M.	435.17
121	m. O. M.	436.33
122	m. O. M.	437.38
123	m. O. M.	437.50
124	m. O. M.	437.95
126	m. O. M.	433.40
128	m. O. M.	430.95
129	m. O. M.	433.32
130	m. O. M.	433.52
131	m. O. M.	431.80

Q BRAUNNEN 1950	l/min
Q BRAUNNEN 1939	l/min
Q SUMME	l/min

Q830RNEN ANLEKEA	m3/taq
------------------	--------

OLUTERIBACH	m3/Tag
NEDERSCHLAG	mm/24h

ANHANGTABELLE 2
Daten Dauerpumpversuch September 1987

DATUM	19.05.00	10.07.00	10.10.00	10.15.00	10.20.00	10.25.00	10.30.00	10.40.00	10.50.00	11.00.00	11.30.00	12.00.00	13.00.00	14.00.00	15.00.00
BAROMETERNR.															
2	434.92	434.79	434.75	434.71	434.68	434.66	434.65	434.62	434.69	434.57	434.52	434.47	434.39	434.33	434.27
3	434.88	434.86	434.87	434.80	434.85	434.84	434.83	434.82	434.81	434.80	434.77	434.75	434.71	434.69	434.65
4	434.78	434.76	434.73	434.70	434.67	434.66	434.65	434.62	434.59	434.57	434.53	434.48	434.42	434.37	434.32
5	434.83	434.81	434.79	434.77	434.75	434.74	434.73	434.72	434.69	434.67	434.63	434.58	434.54	434.49	434.44
6	434.70	434.67	434.64	434.60	434.58	434.56	434.54	434.51	434.48	434.46	434.40	434.35	434.26	434.20	434.15
7															
8	434.65	434.61	434.56	434.54	434.50	434.48	434.45	434.42	434.39	434.37	434.31	434.28	434.18	434.12	434.08
9	434.98	434.87	434.95	434.92	434.90	434.88	434.88	434.84	434.81	434.78	434.73	434.69	434.60	434.56	434.48
10	435.16	435.15	435.14	435.14	435.13	435.12	435.11	435.10	435.09	435.07	435.03	435.01	434.96	434.91	434.86
A										435.33	435.32	435.31	435.29	435.27	435.25
101															
102															
103															
104															
105															
106															
107															
108															
109															
110										435.02	435.00	434.97	434.83	434.80	434.87
111										434.80	434.87	434.84	434.78	434.75	434.71
112															
113										434.78	434.77	434.75	434.71	434.69	434.66
114															
115															
116 A															
116 B															
117 A	435.18	435.18	435.18	435.17		435.16	435.15	435.14	435.13	435.12	435.08	435.08	435.00	434.98	434.92
117 B										435.13	435.11	435.09	435.07	435.03	435.00
118 A										434.92	434.90	434.78	434.75	434.72	434.70
118 B										434.86	434.84	434.92	434.79	434.78	434.74
119 A										434.94	434.91	434.89	434.88	434.79	434.82
119 B										434.98	434.95	434.94	434.91	434.89	434.87
120 A										434.72	434.71	434.68	434.68	434.64	434.62
120 B										434.76	434.78	434.74	434.71	434.68	434.67
121															
122															
123															
124	433.80	433.76	433.71	433.87	433.84	433.81	433.59	433.55	433.51	433.48	433.43	433.38	433.29	433.21	433.18
128															
129	434.71	434.68	434.65	434.61	434.58	434.55	434.54			484.45	434.40	434.35	434.27	434.21	434.16
130															
131															
Q BRUNNEN 1950															
Q BRUNNEN 1938															
Q SUMME															
Q BRUNNEN ANLIEGER															
Q LUTTERBACH															
NIEDERSCHLAG (STATION AARBERG)															
DATUM / UHRZEIT	10.05.00	10.07.00	10.10.00	10.15.00	10.20.00	10.25.00	10.30.00	10.40.00	10.50.00	11.00.00	11.30.00	12.00.00	13.00.00	14.00.00	15.00.00

ANHANGTABELLE 2
Daten Dauerpumpversuch September 1987

DATUM UNRZEIT	17.09.00	20.09.00	03.09.1987	04.09.1987	05.09.1987	06.09.1987	07.09.1987	08.09.1987	09.09.1987	10.09.1987	11.09.1987	12.09.1987	13.09.1987	14.09.1987
PEZOMETERNR.	08.00.00	08.00.00	08.00.00	08.00.00	08.00.00	08.00.00	08.00.00	08.00.00	08.00.00	08.00.00	08.00.00	08.00.00	08.00.00	08.00.00
2	434.19	434.09	433.97	433.82	433.57	433.46	433.44	433.42	433.41	433.39	433.37	433.37	433.37	433.37
3	434.59	434.56	434.41	434.21	434.15	434.08	434.05	434.04	434.03	434.02	434.01	434.01	434.01	434.01
4	434.22	434.16	433.97	433.82	433.69	433.61	433.58	433.54	433.52	433.50	433.49	433.49	433.49	433.49
5	434.38	434.31	434.13	434.00	433.82	433.79	433.78	433.77	433.76	433.75	433.74	433.73	433.73	433.73
6	434.05	434.00	433.75	433.52	433.47	433.43	433.36	433.35	433.33	433.32	433.31	433.30	433.29	433.28
7	433.54	433.48	433.22	433.05	432.83	432.81	432.77	432.75	432.73	432.72	432.71	432.70	432.69	432.68
8	433.97	433.91	433.69	433.53	433.39	433.35	433.32	433.30	433.29	433.28	433.27	433.26	433.25	433.24
9	434.40	434.32	434.12	433.88	433.83	433.78	433.73	433.69	433.67	433.66	433.65	433.64	433.63	433.62
10	434.78	434.71	434.53	434.32	434.26	434.23	434.16	434.13	434.11	434.09	434.08	434.07	434.06	434.05
A	435.51	435.44	435.31	435.39	435.35	435.32	435.28	435.24	435.21	435.20	435.19	435.18	435.17	435.16
B	435.22	435.19	435.09	434.93	434.88	434.84	434.78	434.74	434.71	434.70	434.69	434.68	434.67	434.66
101	435.06	435.01	434.96	434.82	434.77	434.73	434.68	434.64	434.61	434.59	434.58	434.57	434.56	434.55
102	434.81	434.78	434.68	434.53	434.47	434.43	434.38	434.34	434.31	434.29	434.28	434.27	434.26	434.25
103	434.59	434.56	434.46	434.31	434.26	434.22	434.18	434.14	434.11	434.09	434.08	434.07	434.06	434.05
104	434.32	434.28	434.21	434.06	434.00	433.96	433.91	433.87	433.84	433.82	433.81	433.80	433.79	433.78
105	434.07	434.02	433.95	433.80	433.74	433.69	433.64	433.59	433.54	433.51	433.49	433.48	433.47	433.46
106	433.81	433.76	433.69	433.54	433.48	433.43	433.38	433.33	433.28	433.24	433.21	433.19	433.18	433.17
107	433.56	433.51	433.44	433.29	433.23	433.18	433.13	433.08	433.04	433.01	432.99	432.98	432.97	432.96
108	433.31	433.26	433.19	433.04	432.98	432.93	432.88	432.83	432.78	432.74	432.71	432.69	432.68	432.67
109	433.06	433.01	432.94	432.79	432.73	432.68	432.63	432.58	432.54	432.51	432.49	432.48	432.47	432.46
110	432.81	432.76	432.69	432.54	432.48	432.43	432.38	432.33	432.28	432.24	432.21	432.19	432.18	432.17
111	432.56	432.51	432.44	432.29	432.23	432.18	432.13	432.08	432.04	432.01	431.99	431.98	431.97	431.96
112	432.31	432.26	432.19	432.04	431.98	431.93	431.88	431.83	431.78	431.74	431.71	431.69	431.68	431.67
113	432.06	432.01	431.94	431.79	431.73	431.68	431.63	431.58	431.54	431.51	431.49	431.48	431.47	431.46
114	431.81	431.76	431.69	431.54	431.48	431.43	431.38	431.33	431.28	431.24	431.21	431.19	431.18	431.17
115	431.56	431.51	431.44	431.29	431.23	431.18	431.13	431.08	431.04	431.01	430.99	430.98	430.97	430.96
116 A	431.31	431.26	431.19	431.04	430.98	430.93	430.88	430.83	430.78	430.74	430.71	430.69	430.68	430.67
116 B	431.06	431.01	430.94	430.79	430.73	430.68	430.63	430.58	430.54	430.51	430.49	430.48	430.47	430.46
117 A	430.81	430.76	430.69	430.54	430.48	430.43	430.38	430.33	430.28	430.24	430.21	430.19	430.18	430.17
117 B	430.56	430.51	430.44	430.29	430.23	430.18	430.13	430.08	430.04	430.01	429.99	429.98	429.97	429.96
118 A	430.31	430.26	430.19	430.04	429.98	429.93	429.88	429.83	429.78	429.74	429.71	429.69	429.68	429.67
118 B	430.06	430.01	429.94	429.79	429.73	429.68	429.63	429.58	429.54	429.51	429.49	429.48	429.47	429.46
119 A	429.81	429.76	429.69	429.54	429.48	429.43	429.38	429.33	429.28	429.24	429.21	429.19	429.18	429.17
119 B	429.56	429.51	429.44	429.29	429.23	429.18	429.13	429.08	429.04	429.01	428.99	428.98	428.97	428.96
120 A	429.31	429.26	429.19	429.04	428.98	428.93	428.88	428.83	428.78	428.74	428.71	428.69	428.68	428.67
120 B	429.06	429.01	428.94	428.79	428.73	428.68	428.63	428.58	428.54	428.51	428.49	428.48	428.47	428.46
121	428.81	428.76	428.69	428.54	428.48	428.43	428.38	428.33	428.28	428.24	428.21	428.19	428.18	428.17
122	428.56	428.51	428.44	428.29	428.23	428.18	428.13	428.08	428.04	428.01	427.99	427.98	427.97	427.96
123	428.31	428.26	428.19	428.04	427.98	427.93	427.88	427.83	427.78	427.74	427.71	427.69	427.68	427.67
124	428.06	428.01	427.94	427.79	427.73	427.68	427.63	427.58	427.54	427.51	427.49	427.48	427.47	427.46
126	427.81	427.76	427.69	427.54	427.48	427.43	427.38	427.33	427.28	427.24	427.21	427.19	427.18	427.17
128	427.56	427.51	427.44	427.29	427.23	427.18	427.13	427.08	427.04	427.01	426.99	426.98	426.97	426.96
128	427.31	427.26	427.19	427.04	426.98	426.93	426.88	426.83	426.78	426.74	426.71	426.69	426.68	426.67
130	427.06	427.01	426.94	426.79	426.73	426.68	426.63	426.58	426.54	426.51	426.49	426.48	426.47	426.46
131	426.81	426.76	426.69	426.54	426.48	426.43	426.38	426.33	426.28	426.24	426.21	426.19	426.18	426.17
Q BRUNNEN 1950			12690	12610	12520	12470	12400	12370	12330	12300	12270	12250	12230	12230
Q BRUNNEN 1939			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4600
Q SUMME			12690	12610	12520	12470	12400	12370	12330	12300	12270	12250	12230	16830
Q BRUNNEN ANLIEGER			282	334	304	334	334	334	334	334	334	334	334	376
Q LUTTERSACH			0	0	0	0	0	0	0	40	10	30	20	0
NIEDERSCHLAG (STATION AARBERG)			0	3	2	0	0	0	0	0	0	0	0.1	0
DATUM / UNRZEIT	17.09.00	20.09.00	03.09.08	04.09.08	05.09.08	06.09.08	07.09.08	08.09.08	09.09.08	10.09.08	11.09.08	12.09.08	13.09.08	14.09.08

ANHANGTABELLE 2
Daten Dauerpumpversuch September 1987

DATUM	10.11.00	10.11.30	10.12.00	10.13.00	10.14.00	10.16.00	10.17.00	10.20.00	10.30.00	10.40.00	10.55.00	11.10.00	11.40.00	12.10.00	13.10.00
UHRZEIT															
PIEZOMETERNR.															
2										433.35	433.35	433.34	433.32	433.31	433.29
3	433.48		433.44	433.43		433.42		433.40	433.37	433.35	433.32	433.30	433.28	433.23	433.22
4															
5															
6	433.28		433.25	433.25		433.24		433.23	433.22	433.21	433.20	433.18	433.17	433.15	433.12
7															
8	433.21		433.19	433.18		433.15		433.13	433.10	433.09	433.07	433.05	433.02	432.98	432.96
9										433.83	433.82	433.80	433.58	433.57	433.55
10													434.08		434.05
A															
B															
101															
102															
103															
104															
105															
106															
107															
108															
109															
110														434.16	434.16
111														434.11	434.11
112														433.96	433.95
113															
114															
115															
116 A															
116 B															
117 A															
117 B															
118 A															
118 B															
119 A															
119 B															
120 A															
120 B															
121															
122															
123															
124	432.23		432.22	432.21		432.20		432.18	432.15	432.14	432.11	432.09	432.07	432.05	432.02
128															
129	432.66	432.72	432.61	432.47	432.38	432.33	432.25	432.21	432.15	432.12	432.08	432.07	432.04	432.01	431.87
130															
131															
Q BRUNNEN 1950															
Q BRUNNEN 1939															
Q SUMME															
Q BRUNNEN ANLUER															
Q LUTTERBACH															
NIEDERSCHLAG (STATION AARBERG)															
DATUM / UHRZEIT	10.11.00	10.11.30	10.12.00	10.13.00	10.14.00	10.15.00	10.17.00	10.20.00	10.30.00	10.40.00	10.55.00	11.10.00	11.40.00	12.10.00	13.10.00

ANHANGTABELLE 2
Daten Dauerpumpversuch September 1987

DATUM UNZEIT	14.10.90	15.10.00	17.10.00	20.00.00	15.09.1987 08.00.00	16.09.1987 06.00.00	17.09.1987 08.00.00	19.09.1987 08.00.00	11.45.00	14.30.00	19.09.1987 06.00.00	20.09.1987 08.00.00	21.09.1987 08.00.00	22.09.1987 06.00.00	23.09.1987 08.00.00
PROZENTENR.															
2	433.27	433.28	433.23	433.20	433.12	433.05	433.01	432.87	433.01	433.03	433.11	433.12	433.09	433.05	433.04
3	433.92	433.91	433.90	433.86	433.83	433.78	433.72	433.69	433.73	433.73	433.73	433.74	433.72	433.70	433.69
4	433.18	433.11	433.07	433.04	432.95	432.88	432.84	432.78	432.87	432.91	433.04	433.04	433.00	432.93	432.92
5	433.49	433.47	433.45	433.42	433.34	433.27	433.23	433.19	433.23	433.26	433.29	433.28	433.35	433.28	433.27
6	433.10	433.08	433.05	433.03	432.94	432.86	432.84	432.81	432.86	432.87	433.00	433.06	432.93	432.89	432.88
7			432.98	432.95	432.82	432.75	432.73	432.69	432.73	432.76	432.79	432.86	432.81	432.75	432.74
8	432.93	432.91	432.89	432.85	432.75	432.69	432.65	432.60	432.70	432.73	432.83	432.84	432.79	432.75	432.74
9	433.54	433.52	433.50	433.47	433.38	433.32	433.29	433.25	433.29	433.31	433.37	433.38	433.36	433.33	433.32
10	434.04	434.04	434.03	434.03	433.93	433.86	433.84	433.82	433.86	433.88	433.86	433.86	433.86	433.85	433.86
A			433.18	433.16	433.15	433.13	433.11	433.10	433.11	433.09	433.09	433.09	433.08	433.08	433.07
B			434.68	434.68	434.64	434.60	434.57	434.55	434.60	434.58	434.58	434.55	434.55	434.54	434.54
101			435.29	435.28	435.28	435.28	435.25	435.24	435.24	435.25	435.23	435.22	435.22	435.21	435.20
102			434.34	434.34	434.28	434.23	434.20	434.18	434.21	434.21	434.21	434.21	434.20	434.19	434.19
103			435.62	435.62	435.61	435.56	435.56	435.55	435.56	435.56	435.54	435.53	435.53	435.52	435.51
104			435.26	435.26	435.26	435.24	435.21	435.20	435.21	435.21	435.20	435.20	435.20	435.19	435.18
105			434.77	434.77	434.75	434.73	434.71	434.69	434.71	434.69	434.69	434.68	434.67	434.66	434.65
106			434.81	434.81	434.79	434.77	434.75	434.73	434.75	434.73	434.73	434.73	434.75	434.72	434.71
107			434.72	434.72	434.69	434.65	434.63	434.61	434.63	434.61	434.61	434.60	434.60	434.59	434.59
108			435.00	435.00	434.97	434.94	434.91	434.89	434.91	434.89	434.90	434.89	434.89	434.89	434.88
109	434.16	434.15	434.14	434.14	434.07	434.01	433.98	433.95	434.01	433.98	434.00	433.99	433.99	433.97	433.96
110	434.10	434.10	434.08	434.08	434.00	433.95	433.91	433.89	433.91	433.89	433.90	433.89	433.89	433.88	433.87
111			434.27	434.27	434.24	434.20	434.16	434.13	434.16	434.13	434.12	434.11	434.10	434.09	434.08
112	433.94	433.94	433.93	433.93	433.87	433.81	433.77	433.74	433.77	433.74	433.78	433.78	433.78	433.74	433.73
113			434.01	434.01	433.98	433.94	433.90	433.87	433.90	433.87	433.88	433.86	433.85	433.83	433.82
114			434.03	434.03	433.99	433.94	433.91	433.89	433.91	433.89	433.90	433.89	433.89	433.88	433.87
115			434.19	434.19	434.17	434.13	434.11	434.09	434.11	434.09	434.08	434.09	434.09	434.08	434.08
116 A			435.51	435.51	435.50	435.48	435.46	435.44	435.46	435.44	435.44	435.43	435.42	435.41	435.41
116 B			435.48	435.48	435.48	435.48	435.48	435.48	435.48	435.48	435.48	435.48	435.48	435.48	435.48
117 A	433.99	433.99	433.97	433.97	433.86	433.80	433.79	433.78	433.78	433.79	433.83	433.84	433.82	433.80	433.79
117 B	434.34	434.33	434.31	434.31	434.28	434.21	434.18	434.16	434.17	434.18	434.21	434.21	434.20	434.18	434.17
118 A	434.02	434.02	434.01	434.01	433.95	433.90	433.86	433.83	433.86	433.83	433.85	433.85	433.84	433.82	433.81
118 B	434.06	434.05	434.05	434.05	434.00	433.94	433.89	433.86	433.89	433.86	433.90	433.91	433.88	433.87	433.87
119 A	434.09	434.09	434.07	434.07	434.00	433.95	433.92	433.89	433.92	433.89	433.94	433.95	433.93	433.92	433.91
119 B	434.24	434.24	434.23	434.23	434.17	434.13	434.10	434.09	434.13	434.14	434.13	434.14	434.12	434.11	434.11
120 A	433.85	433.85	433.84	433.84	433.86	433.83	433.79	433.77	433.79	433.77	433.79	433.79	433.78	433.77	433.77
120 B	434.01	434.00	433.99	433.99	433.94	433.89	433.85	433.83	433.85	433.83	433.86	433.87	433.85	433.84	433.83
121			434.53	434.53	434.51	434.47	434.44	434.43	434.44	434.44	434.45	434.45	434.44	434.44	434.43
122			435.97	435.97	435.98	435.94	435.92	435.91	435.91	435.92	435.89	435.87	435.88	435.86	435.87
123															
124	431.89	431.87	431.85	431.85	431.83	431.78	431.72	431.69	431.76	431.80	431.80	431.82	431.81	431.80	431.79
126			433.83	433.83	433.84	433.83	433.83	433.83	433.83	433.83	433.83	433.83	433.83	433.83	433.83
128	431.95	431.92	431.89	431.86	431.77	431.70	431.67	431.62	432.05	432.07	432.19	432.22	432.18	432.10	432.09
129			433.77	433.77	433.76	433.77	433.77	433.75	433.75	433.75	433.75	433.75	433.74	433.74	433.75
130					433.95	433.95	433.95	433.96	434.95	434.95	434.94	434.94	434.94	434.93	434.94
131					434.22	434.22	434.22	434.22	434.22	434.22	434.22	434.22	434.21	434.21	434.20
Q BRUNNEN 1950			11780		11840	11580	11470	11420	11450	11520	11590	11650	11690	11600	11610
Q BRUNNEN 1959			4560		4800	4850	4850	4800	3160	3160	3200	3200	3200	3200	3200
Q SUMME			16350		16240	16230	16120	16020	14810	14060	14720	14850	14830	14800	14810
Q BRUNNEN ANLEGER					378	334	304	334			304	334	378		
Q LUTTERBACH					20	20	90	40			570	610	180	0	0
NIEDERSCHLAG (STATION AARBURG)					0	0	0	0			0	0	0	0	12
DATUM / UHRZEIT	14.10.00	15.10.00	17.10.00	20.00.00	15.09.08.00	16.09.08.00	17.09.08.00	19.09.08.00	19.09.11.45	18.09.14.30	19.09.08.00	20.09.08.00	21.09.08.00	22.09.08.00	23.09.08.00

ANHANGTABELLE 2
Daten Dauerpumpversuch September 1987

DATUM	24.08.1987	15.08.1987	16.08.1987	17.08.1987	18.08.1987	19.08.1987	20.08.1987	21.08.1987	22.08.1987	23.08.1987	24.08.1987	25.08.1987	26.08.1987	27.08.1987	28.08.1987	29.08.1987	30.08.1987	31.08.1987	01.09.1987	02.09.1987	03.09.1987	04.09.1987	05.09.1987	06.09.1987	07.09.1987	08.09.1987	09.09.1987	10.09.1987	11.09.1987	12.09.1987	13.09.1987	14.09.1987	15.09.1987	16.09.1987	17.09.1987	18.09.1987	19.09.1987	20.09.1987	21.09.1987	22.09.1987	23.09.1987	24.09.1987	25.09.1987	26.09.1987	27.09.1987	28.09.1987	29.09.1987	30.09.1987	01.10.1987	02.10.1987	03.10.1987	04.10.1987	05.10.1987	06.10.1987	07.10.1987	08.10.1987	09.10.1987	10.10.1987	11.10.1987	12.10.1987	13.10.1987	14.10.1987	15.10.1987	16.10.1987	17.10.1987	18.10.1987	19.10.1987	20.10.1987	21.10.1987	22.10.1987	23.10.1987	24.10.1987	25.10.1987	26.10.1987	27.10.1987	28.10.1987	29.10.1987	30.10.1987	31.10.1987	01.11.1987	02.11.1987	03.11.1987	04.11.1987	05.11.1987	06.11.1987	07.11.1987	08.11.1987	09.11.1987	10.11.1987	11.11.1987	12.11.1987	13.11.1987	14.11.1987	15.11.1987	16.11.1987	17.11.1987	18.11.1987	19.11.1987	20.11.1987	21.11.1987	22.11.1987	23.11.1987	24.11.1987	25.11.1987	26.11.1987	27.11.1987	28.11.1987	29.11.1987	30.11.1987	01.12.1987	02.12.1987	03.12.1987	04.12.1987	05.12.1987	06.12.1987	07.12.1987	08.12.1987	09.12.1987	10.12.1987	11.12.1987	12.12.1987	13.12.1987	14.12.1987	15.12.1987	16.12.1987	17.12.1987	18.12.1987	19.12.1987	20.12.1987	21.12.1987	22.12.1987	23.12.1987	24.12.1987	25.12.1987	26.12.1987	27.12.1987	28.12.1987	29.12.1987	30.12.1987	31.12.1987	01.01.1988	02.01.1988	03.01.1988	04.01.1988	05.01.1988	06.01.1988	07.01.1988	08.01.1988	09.01.1988	10.01.1988	11.01.1988	12.01.1988	13.01.1988	14.01.1988	15.01.1988	16.01.1988	17.01.1988	18.01.1988	19.01.1988	20.01.1988	21.01.1988	22.01.1988	23.01.1988	24.01.1988	25.01.1988	26.01.1988	27.01.1988	28.01.1988	29.01.1988	30.01.1988	31.01.1988	01.02.1988	02.02.1988	03.02.1988	04.02.1988	05.02.1988	06.02.1988	07.02.1988	08.02.1988	09.02.1988	10.02.1988	11.02.1988	12.02.1988	13.02.1988	14.02.1988	15.02.1988	16.02.1988	17.02.1988	18.02.1988	19.02.1988	20.02.1988	21.02.1988	22.02.1988	23.02.1988	24.02.1988	25.02.1988	26.02.1988	27.02.1988	28.02.1988	29.02.1988	01.03.1988	02.03.1988	03.03.1988	04.03.1988	05.03.1988	06.03.1988	07.03.1988	08.03.1988	09.03.1988	10.03.1988	11.03.1988	12.03.1988	13.03.1988	14.03.1988	15.03.1988	16.03.1988	17.03.1988	18.03.1988	19.03.1988	20.03.1988	21.03.1988	22.03.1988	23.03.1988	24.03.1988	25.03.1988	26.03.1988	27.03.1988	28.03.1988	29.03.1988	30.03.1988	31.03.1988	01.04.1988	02.04.1988	03.04.1988	04.04.1988	05.04.1988	06.04.1988	07.04.1988	08.04.1988	09.04.1988	10.04.1988	11.04.1988	12.04.1988	13.04.1988	14.04.1988	15.04.1988	16.04.1988	17.04.1988	18.04.1988	19.04.1988	20.04.1988	21.04.1988	22.04.1988	23.04.1988	24.04.1988	25.04.1988	26.04.1988	27.04.1988	28.04.1988	29.04.1988	30.04.1988	01.05.1988	02.05.1988	03.05.1988	04.05.1988	05.05.1988	06.05.1988	07.05.1988	08.05.1988	09.05.1988	10.05.1988	11.05.1988	12.05.1988	13.05.1988	14.05.1988	15.05.1988	16.05.1988	17.05.1988	18.05.1988	19.05.1988	20.05.1988	21.05.1988	22.05.1988	23.05.1988	24.05.1988	25.05.1988	26.05.1988	27.05.1988	28.05.1988	29.05.1988	30.05.1988	31.05.1988	01.06.1988	02.06.1988	03.06.1988	04.06.1988	05.06.1988	06.06.1988	07.06.1988	08.06.1988	09.06.1988	10.06.1988	11.06.1988	12.06.1988	13.06.1988	14.06.1988	15.06.1988	16.06.1988	17.06.1988	18.06.1988	19.06.1988	20.06.1988	21.06.1988	22.06.1988	23.06.1988	24.06.1988	25.06.1988	26.06.1988	27.06.1988	28.06.1988	29.06.1988	30.06.1988	01.07.1988	02.07.1988	03.07.1988	04.07.1988	05.07.1988	06.07.1988	07.07.1988	08.07.1988	09.07.1988	10.07.1988	11.07.1988	12.07.1988	13.07.1988	14.07.1988	15.07.1988	16.07.1988	17.07.1988	18.07.1988	19.07.1988	20.07.1988	21.07.1988	22.07.1988	23.07.1988	24.07.1988	25.07.1988	26.07.1988	27.07.1988	28.07.1988	29.07.1988	30.07.1988	31.07.1988	01.08.1988	02.08.1988	03.08.1988	04.08.1988	05.08.1988	06.08.1988	07.08.1988	08.08.1988	09.08.1988	10.08.1988	11.08.1988	12.08.1988	13.08.1988	14.08.1988	15.08.1988	16.08.1988	17.08.1988	18.08.1988	19.08.1988	20.08.1988	21.08.1988	22.08.1988	23.08.1988	24.08.1988	25.08.1988	26.08.1988	27.08.1988	28.08.1988	29.08.1988	30.08.1988	31.08.1988	01.09.1988	02.09.1988	03.09.1988	04.09.1988	05.09.1988	06.09.1988	07.09.1988	08.09.1988	09.09.1988	10.09.1988	11.09.1988	12.09.1988	13.09.1988	14.09.1988	15.09.1988	16.09.1988	17.09.1988	18.09.1988	19.09.1988	20.09.1988	21.09.1988	22.09.1988	23.09.1988	24.09.1988	25.09.1988	26.09.1988	27.09.1988	28.09.1988	29.09.1988	30.09.1988	01.10.1988	02.10.1988	03.10.1988	04.10.1988	05.10.1988	06.10.1988	07.10.1988	08.10.1988	09.10.1988	10.10.1988	11.10.1988	12.10.1988	13.10.1988	14.10.1988	15.10.1988	16.10.1988	17.10.1988	18.10.1988	19.10.1988	20.10.1988	21.10.1988	22.10.1988	23.10.1988	24.10.1988	25.10.1988	26.10.1988	27.10.1988	28.10.1988	29.10.1988	30.10.1988	31.10.1988	01.11.1988	02.11.1988	03.11.1988	04.11.1988	05.11.1988	06.11.1988	07.11.1988	08.11.1988	09.11.1988	10.11.1988	11.11.1988	12.11.1988	13.11.1988	14.11.1988	15.11.1988	16.11.1988	17.11.1988	18.11.1988	19.11.1988	20.11.1988	21.11.1988	22.11.1988	23.11.1988	24.11.1988	25.11.1988	26.11.1988	27.11.1988	28.11.1988	29.11.1988	30.11.1988	01.12.1988	02.12.1988	03.12.1988	04.12.1988	05.12.1988	06.12.1988	07.12.1988	08.12.1988	09.12.1988	10.12.1988	11.12.1988	12.12.1988	13.12.1988	14.12.1988	15.12.1988	16.12.1988	17.12.1988	18.12.1988	19.12.1988	20.12.1988	21.12.1988	22.12.1988	23.12.1988	24.12.1988	25.12.1988	26.12.1988	27.12.1988	28.12.1988	29.12.1988	30.12.1988	31.12.1988	01.01.1989	02.01.1989	03.01.1989	04.01.1989	05.01.1989	06.01.1989	07.01.1989	08.01.1989	09.01.1989	10.01.1989	11.01.1989	12.01.1989	13.01.1989	14.01.1989	15.01.1989	16.01.1989	17.01.1989	18.01.1989	19.01.1989	20.01.1989	21.01.1989	22.01.1989	23.01.1989	24.01.1989	25.01.1989	26.01.1989	27.01.1989	28.01.1989	29.01.1989	30.01.1989	31.01.1989	01.02.1989	02.02.1989	03.02.1989	04.02.1989	05.02.1989	06.02.1989	07.02.1989	08.02.1989	09.02.1989	10.02.1989	11.02.1989	12.02.1989	13.02.1989	14.02.1989	15.02.1989	16.02.1989	17.02.1989	18.02.1989	19.02.1989	20.02.1989	21.02.1989	22.02.1989	23.02.1989	24.02.1989	25.02.1989	26.02.1989	27.02.1989	28.02.1989	29.02.1989	30.02.1989	01.03.1989	02.03.1989	03.03.1989	04.03.1989	05.03.1989	06.03.1989	07.03.1989	08.03.1989	09.03.1989	10.03.1989	11.03.1989	12.03.1989	13.03.1989	14.03.1989	15.03.1989	16.03.1989	17.03.1989	18.03.1989	19.03.1989	20.03.1989	21.03.1989	22.03.1989	23.03.1989	24.03.1989	25.03.1989	26.03.1989	27.03.1989	28.03.1989	29.03.1989	30.03.1989	31.03.1989	01.04.1989	02.04.1989	03.04.1989	04.04.1989	05.04.1989	06.04.1989	07.04.1989	08.04.1989	09.04.1989	10.04.1989	11.04.1989	12.04.1989	13.04.1989	14.04.1989	15.04.1989	16.04.1989	17.04.1989	18.04.1989	19.04.1989	20.04.1989	21.04.1989	22.04.1989	23.04.1989	24.04.1989	25.04.1989	26.04.1989	27.04.1989	28.04.1989	29.04.1989	30.04.1989	01.05.1989	02.05.1989	03.05.1989	04.05.1989	05.05.1989	06.05.1989	07.05.1989	08.05.1989	09.05.1989	10.05.1989	11.05.1989	12.05.1989	13.05.1989	14.05.1989	15.05.1989	16.05.1989	17.05.1989	18.05.1989	19.05.1989	20.05.1989	21.05.1989	22.05.1989	23.05.1989	24.05.1989	25.05.1989	26.05.1989	27.05.1989	28.05.1989	29.05.1989	30.05.1989	31.05.1989	01.06.1989	02.06.1989	03.06.1989	04.06.1989	05.06.1989	06.06.1989	07.06.1989	08.06.1989	09.06.1989	10.06.1989	11.06.1989	12.06.1989	13.06.1989	14.06.1989	15.06.1989	16.06.1989	17.06.1989	18.06.1989	19.06.1989	20.06.1989	21.06.1989	22.06.1989	23.06.1989	24.06.1989	25.06.1989	26.06.1989	27.06.1989	28.06.1989	29.06.1989	30.06.1989	01.07.1989	02.07.1989	03.07.1989	04.07.1989	05.07.1989	06.07.1989	07.07.1989	08.07.1989	09.07.1989	10.07.1989	11.07.1989	12.07.1989	13.07.1989	14.07.1989	15.07.1989	16.07.1989	17.07.1989	18.07.1989	19.07.1989	20.07.1989	21.07.1989	22.07.1989	23.07.1989	24.07.1989	25.07.1989	26.07.1989	27.07.1989	28.07.1989	29.07.1989	30.07.1989	31.07.1989	01.08.1989	02.08.1989	03.08.1989	04.08.1989	05.08.1989	06.08.1989	07.08.1989	08.08.1989	09.08.1989	10.08.1989	11.08.1989	12.08.1989	13.08.1989	14.08.1989	15.08.1989	16.08.1989	17.08.1989	18.08.1989	19.08.1989	20.08.1989	21.08.1989	22.08.1989	23.08.1989	24.08.1989	25.08.1989	26.08.1989	27.08.1989	28.08.1989	29.08.1989	30.08.1989	31.08.1989	01.09.1989	02.09.1989	03.09.1989	04.09.1989	05.09.1989	06.09.1989	07.09.1989	08.09.1989	09.09.1989	10.09.1989	11.09.1989	12.09.1989	13.09.1989	14.09.1989	15.09.1989	16.09.1989	17.09.1989	18.09.1989	19.09.1989	20.09.1989	21.09.1989	22.09.1989	23.09.1989	24.09.1989	25.09.1989	26.09.1989	27.09.1989	28.09.1989	29.09.1989	30.09.1989	01.10.1989	02.10.1989	03.10.1989	04.10.1989	05.10.1989	06.10.1989	07.10.1989	08.10.1989	09.10.1989	10.10.1989	11.10.1989	12.10.1989	13.10.1989	14.10.1989	15.10.1989	16.10.1989	17.10.1989	18.10.1989	19.10.1989	20.10.1989	21.10.1989	22.10.1989	23.10.1989	24.10.1989	25.10.1989	26.10.1989	27.10.1989	28.10.1989	29.10.1989	30.10.1989	31.10.1989	01.11.1989	02.11.1989	03.11.1989	04.11.1989	05.11.1989	06.11.1989	07
-------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	----

ANNANGTABELLE 2
Daten Dauerpumpversuch September 1987

Datum Uhrzeit	11.20.00	11.30.00	11.45.00	12.00.00	12.30.00	13.00.00	14.00.00	15.00.00	16.00.00	17.30.00	02.10.1987 08.00.00	02.10.1987 15.30.00	Datum Uhrzeit
PEZOMETER-NR.													PEZOMETER-NR.
2	433.75	433.81	433.86	433.98	434.08	434.10	434.25	434.34	434.40	434.48	434.91	434.99	2
3		434.11	434.12	434.14	434.15	434.17	434.33	434.36	434.40	434.43	434.78	434.86	3
4	433.68	433.74	433.80	433.88	433.97	434.08	434.23	434.31	434.36	434.43	434.84	434.92	4
5		433.81	433.85	433.89	434.04	434.10	434.24	434.31	434.37	434.42	434.80	434.87	5
6	433.62	433.68	433.78	433.81	433.91	434.11	434.27	434.35	434.43	434.45	434.94	434.99	6
7							433.69	434.32	434.38	434.45	434.98	434.98	7
8							434.23	434.31	434.38	434.48	434.89	434.97	8
9	433.88	433.91	433.95	433.99	434.07	434.13	433.27	434.35	434.42	434.51	434.92	435.00	9
10		434.35	434.37	434.39	434.40	434.43	434.49	434.54	434.58	434.94	435.00	435.06	10
A										435.57	435.63	435.66	A
B									435.10	435.12	435.28	435.33	B
101										435.54	435.55	435.55	101
102										434.88	435.18	435.22	102
103										436.04	436.05	436.07	103
104										435.75	435.78	435.80	104
105										435.08	435.13	435.16	105
106										435.10	435.17	435.20	106
107										435.10	435.24	435.28	107
108										435.45	435.54	435.57	108
109									434.59	434.72	435.04	435.09	109
110									434.53	434.68	435.04	435.09	110
111									434.36	434.84	434.78	434.83	111
112									434.36	434.39	434.65	434.72	112
113										434.37	434.81	434.57	113
114										434.43	434.80	434.84	114
115										434.90	434.68	434.71	115
116 A										435.66	435.90	435.81	116 A
116 B			434.38							435.67	435.89	435.90	116 B
117 A				434.40	434.43	434.47	434.55	434.60	434.63	434.68	435.03	435.13	117 A
117 B									434.90	434.90	435.15	435.20	117 B
118 A									434.45	434.48	434.73	434.78	118 A
118 B									434.53	434.57	434.80	434.84	118 B
119 A									434.81	434.75	434.81	434.86	119 A
119 B									434.78	434.87	434.97	435.02	119 B
120 A									434.41	434.64	434.70	434.73	120 A
120 B									434.46	434.50	434.70	434.77	120 B
121										434.99	435.06	435.12	121
122										436.36	436.37	436.37	122
123										435.17	435.34	435.38	123
124	433.58	433.65	433.75	433.83	433.95	434.08	434.20	434.31	434.40	434.47	434.80	434.89	124
126										433.97	433.87	433.97	126
128	433.84	433.72	433.61	433.90	434.01	434.11	434.25	434.35	434.44	434.50	434.91	435.00	128
129										433.90	433.80	433.90	129
130													130
131													131
Q BRUNNEN 1950	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Q BRUNNEN 1950
Q BRUNNEN 1959	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Q BRUNNEN 1959
Q SUMME	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Q SUMME
Q BRUNNEN ANLINER													Q BRUNNEN ANLINER
Q LUTTERBACH										0	0	0	Q LUTTERBACH
NIEDERSCHLAG (STATION AARBERG)										0	0	0	NIEDERSCHLAG (STATION AARBERG)
Datum / Uhrzeit	11.20.00	11.30.00	11.45.00	12.00.00	12.30.00	13.00.00	14.00.00	15.00.00	16.00.00	17.30.00	02/10 08.00	02/10 15.30	Datum / Uhrzeit

ANHANGTABELLE 3
Resultate Anorganisch-chemische Analytik (Wasser)

MESS- STELLE	DATUM	TRÜ (mm)	T (°C)	OH	LF (µS/cm)	GH F.0	GH F.1	CH	CA (mg/l)	MG (mg/l)	NA (mg/l)	K (mg/l)	NH4 (mg/l)	FE (mg/l)	MN (mg/l)	CU (mg/l)	ZN (mg/l)	PB (mg/l)	CD (mg/l)	CL (mg/l)	NO3 (mg/l)	NO2 (mg/l)	SO4 (mg/l)	PO4 (mg/l)	O2 P4	NH404 (mg/l)	TOC (mg/l)	
GRUNDWASSERMESSSTELLEN																												
2	31.04.1987	44.00	12.8	2.97	725	44.1	34.0	148.7	17.0	8.7	2.8	0.06	0.08	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	21	0.017	58	-	31	1.8	-
	12.10.1987	4.80	11.5	8.75	727	43.7	34.1	149.5	19.3	5.5	2.2	0.05	0.20	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	21	0.008	52	-	34	0.5	-
	21.03.1988	0.95	8.1	8.87	740	43.3	35.2	145.7	18.4	5.8	2.3	0.05	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	20	0.005	52	-	34	2.2	-
	15.09.1987	1.05	11.8	8.89	641	38.2	31.8	121.8	18.0	6.5	1.9	0.05	0.06	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	11	0.017	39	-	12	2.0	-
3	01.10.1987	1.90	10.8	7.81	628	38.0	33.2	121.8	18.5	6.5	2.0	0.05	0.19	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	9	0.008	38	-	8	1.7	-
	22.03.1988	0.40	0.5	8.70	673	38.7	33.8	124.2	18.7	5.8	1.5	0.05	0.14	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	7	0.008	38	-	18	2.0	-
	21.03.1988	1.41	9.0	8.88	738	42.6	35.5	142.7	17.1	8.8	2.5	0.05	0.07	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	23	0.005	38	-	10	1.8	-
	28.04.1987	0.23	9.2	8.73	730	41.9	34.6	148.3	13.8	8.8	2.4	0.06	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	24	0.008	42	-	7	1.5	0.70
6	06.07.1987	0.32	10.8	7.24	732	42.8	34.7	181.1	18.1	5.8	2.4	0.05	0.06	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	25	0.005	40	-	22	2.2	-
	31.08.1987	1.35	10.8	8.89	752	42.9	35.0	143.5	17.3	6.8	2.7	0.05	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	25	0.005	48	-	6	1.4	-
	15.09.1987	2.90	10.7	8.82	680	40.2	33.0	131.5	17.9	7.3	2.3	0.05	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	32	0.008	38	-	8	0.7	-
	01.10.1987	0.39	10.8	8.83	698	41.0	34.4	138.1	17.7	6.5	2.3	0.05	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	30	0.008	40	-	20	1.5	-
10	01.10.1987	0.05	10.9	8.88	730	42.5	34.9	138.7	18.1	7.0	2.5	0.05	0.10	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	21	0.005	41	-	2.6	-	-
	21.03.1988	0.40	9.7	8.90	743	42.8	35.5	142.1	17.3	8.4	2.4	0.05	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	22	0.005	43	-	1.4	2.2	-
	11.09.1989	0.80	12.3	8.90	772	43.4	36.4	151.5	13.8	8.8	2.9	0.05	0.07	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	24	0.005	49	-	13	2.3	0.92
	22.03.1988	0.65	-	7.30	719	42.1	34.5	132.5	21.2	5.2	2.3	0.05	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	20	0.005	45	-	18	2.2	-
10	21.03.1988	7.20	10.1	8.80	785	44.3	38.6	151.0	15.8	5.1	3.0	0.05	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	15	0.013	48	-	-	2.5	-
	15.09.1987	0.60	11.9	8.73	755	45.3	38.2	158.1	17.2	7.7	4.2	0.05	0.19	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	19	0.007	52	-	12	2.2	-
	01.10.1987	1.55	11.2	8.83	753	45.5	38.5	154.7	18.7	8.6	4.8	0.05	0.15	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	19	0.010	55	-	21	1.8	-
	21.03.1988	0.90	8.8	8.82	762	44.4	38.4	151.1	18.3	5.3	3.3	0.05	0.07	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	21	0.005	50	-	18	3.0	-
107	27.04.1987	0.30	11.7	8.87	800	47.9	37.0	180.8	13.1	5.0	1.5	0.05	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	14	0.008	77	-	11	2.5	1.40
	06.07.1987	0.47	10.8	8.92	872	48.8	37.5	185.8	8.8	5.1	1.4	0.05	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	17	0.005	78	-	18	1.8	-
	31.08.1987	0.80	12.0	8.86	797	46.1	37.1	182.7	18.3	5.8	1.4	0.05	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	14	0.008	78	-	14	1.8	-
	12.10.1987	0.30	12.8	7.19	779	48.5	37.9	182.7	18.3	4.9	1.8	0.05	0.04	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	16	0.005	73	-	-	1.4	-
102	21.03.1988	0.24	8.5	-	855	47.5	37.4	181.1	18.7	4.8	1.4	0.05	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	14	0.008	78	-	13	2.5	-
	11.09.1989	0.70	15.3	7.02	768	46.0	38.4	170.3	13.4	5.3	1.4	0.05	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	13	0.005	71	-	28	2.7	0.98
	28.04.1987	0.40	0.1	8.82	780	45.1	35.7	158.5	13.0	5.1	2.2	0.05	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	22	0.005	58	-	16	1.7	0.80
	07.07.1987	0.15	10.0	7.85	770	45.8	35.7	172.5	8.7	5.3	2.2	0.05	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	20	0.008	59	-	-	1.5	-
103	01.08.1987	1.40	10.2	7.10	758	45.3	35.1	153.5	18.0	4.7	1.2	0.05	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	24	0.008	58	-	19	2.8	-
	12.10.1987	1.20	10.8	8.70	749	44.8	34.2	149.1	18.5	5.2	2.3	0.05	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	23	0.005	59	-	18	1.2	-
	15.12.1987	0.23	10.8	7.00	762	45.5	35.9	154.7	16.7	-	-	-	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	20	0.005	58	-	9	-	-
	22.03.1988	0.23	8.3	-	740	44.0	36.1	153.1	16.4	5.4	1.9	0.05	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	18	0.008	58	-	7	2.3	-
105	11.09.1989	0.30	11.8	7.10	771	44.4	35.8	158.3	13.2	5.3	2.0	0.05	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	28	0.005	58	-	1.6	1.9	0.84
	27.04.1987	0.42	7.7	8.83	742	43.4	33.9	158.1	9.1	8.1	0.8	0.05	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	22	0.021	54	-	12	8.1	1.40
	06.07.1987	0.52	9.0	8.89	744	43.1	33.2	165.9	4.1	3.8	0.7	0.05	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	20	0.008	50	-	5	3.3	-
	31.08.1987	2.10	12.0	8.97	741	43.9	34.4	158.3	11.0	4.1	3.1	0.05	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	17	0.043	55	-	11	2.8	-
104	12.10.1987	0.64	12.0	7.10	734	44.0	34.2	155.5	14.1	4.0	0.9	0.05	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	18	0.005	53	-	11	2.7	-
	15.12.1987	-	11.4	8.90	760	44.0	35.0	158.3	12.4	-	-	-	0.18	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	17	-	48	-	18	2.7	-
	21.03.1988	0.80	7.8	-	741	43.8	35.5	155.3	11.7	3.5	0.8	0.05	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	18	0.008	41	-	5	3.0	-
	11.09.1989	0.15	12.7	8.95	730	45.0	36.8	165.0	18.1	4.0	0.8	0.05	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	9	0.028	41	-	12	3.8	1.92
106	28.04.1987	0.22	8.8	7.00	771	44.3	34.3	181.1	10.2	8.1	5.4	0.05	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	3	0.039	49	-	-	4.8	2.00
	06.07.1987	0.60	10.4	8.88	726	44.4	36.1	171.1	4.2	5.7	5.4	0.10	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.8	4	0.033	63	-	3	3.0	1.3

ANNANGTABELLE 3
Resultate Anorganisch-chemische Analytik (Wasser)

MESS- STELLE	DATUM	THD [TDS]	T [°C]	pH	LF [µS/cm]	GH [°]	CH [°]	CA [mg/l]	MA [mg/l]	NA [mg/l]	K [mg/l]	NH4 [mg/l]	FE [mg/l]	MN [mg/l]	CU [mg/l]	ZN [mg/l]	PG [mg/l]	CD [mg/l]	CL [mg/l]	NO3 [mg/l]	NO2 [mg/l]	SO4 [mg/l]	PO4 [mg/l]	O2 [%]	KMNO4 [mg/l]	TOC [mg/l]
104	27.04.1987	6.10	9.9	8.88	130	45.8	35.1	130.7	13.4	4.4	1.5	<0.05	<0.01	<0.05	<0.005	<0.05	<0.001	<0.0002	14	11	<0.005	71	-	13	2.2	0.80
	06.07.1987	4.20	10.7	8.70	759	44.7	36.1	189.5	5.8	4.3	1.2	<0.05	<0.01	0.23	<0.005	<0.001	<0.0002	14	11	<0.005	67	-	18	2.8	-	
	31.08.1987	8.06	12.8	8.95	737	44.5	34.8	188.5	17.6	4.8	1.4	<0.05	0.10	0.17	0.0044	<0.1	<0.001	<0.0002	16	12	0.011	72	-	14	2.0	-
	12.10.1987	1.50	11.7	8.33	743	48.4	35.4	153.1	20.0	4.7	1.5	<0.05	0.10	0.05	<0.001	<0.2	<0.001	<0.0002	16	12	0.010	76	-	5	3.0	-
	21.02.1988	2.48	8.8	-	732	45.5	36.2	153.5	17.6	4.7	2.8	<0.05	0.14	<0.05	<0.002	<0.2	<0.002	<0.0002	16	19	<0.007	65	-	8	4.7	-
107	11.06.1988	2.40	13.9	7.67	753	48.2	38.3	137.9	14.2	5.1	1.3	<0.05	0.05	<0.05	<0.002	<0.5	<0.002	<0.0002	17	12	0.012	60	<0.01	15	2.2	0.80
	27.04.1987	6.70	9.3	7.11	760	44.3	34.4	154.3	14.0	4.9	1.2	<0.05	<0.01	<0.05	<0.005	<0.05	<0.001	<0.0002	14	20	<0.005	66	-	25	1.2	0.80
	06.07.1987	0.27	10.7	7.11	755	44.2	34.1	167.1	6.1	5.2	1.7	<0.05	<0.01	<0.05	<0.005	<0.05	<0.001	<0.0002	16	22	<0.005	63	-	20	1.7	-
	31.08.1987	4.90	11.4	7.03	737	44.8	34.2	149.1	16.1	5.1	1.7	<0.05	<0.01	<0.05	<0.002	<0.1	<0.001	<0.0002	16	21	<0.005	68	-	26	3.4	-
	12.10.1987	0.42	10.8	-	731	44.0	34.5	115.9	28.0	3.1	1.7	<0.05	<0.01	<0.05	<0.001	<0.2	<0.001	<0.0002	18	19	<0.005	63	-	16	1.4	-
108	22.02.1988	0.36	8.8	-	748	44.0	35.2	148.7	17.9	4.7	1.5	<0.05	<0.01	<0.05	<0.002	<0.2	<0.002	<0.0002	15	17	<0.005	58	-	18	3.0	-
	28.04.1987	0.60	10.8	7.01	717	41.8	33.3	151.5	9.2	5.4	1.8	<0.05	<0.01	<0.05	<0.005	<0.05	<0.001	<0.0002	16	13	<0.005	55	-	14	3.3	1.30
	07.07.1987	0.21	10.0	7.03	700	42.4	32.7	163.5	4.0	5.2	1.7	<0.05	<0.01	<0.05	<0.005	<0.05	0.10	<0.0002	17	17	<0.005	52	-	14	3.0	-
	01.08.1987	0.26	11.5	6.96	739	45.9	34.1	151.9	12.4	5.2	1.8	<0.05	<0.01	<0.05	<0.002	<0.1	<0.001	<0.0002	18	16	<0.005	54	-	16	2.7	-
	12.10.1987	1.02	10.9	-	714	45.2	34.2	131.5	12.1	5.8	1.8	<0.05	<0.01	<0.05	<0.001	<0.2	<0.001	<0.0002	15	15	0.005	55	-	14	2.8	-
109	22.02.1988	0.23	8.6	-	728	45.6	35.3	152.7	12.0	7.0	1.7	<0.05	<0.01	<0.05	<0.005	<0.05	<0.002	<0.0002	15	20	<0.005	50	-	14	2.8	-
	11.06.1988	0.25	12.1	5.98	709	43.7	35.5	159.5	9.8	6.8	1.8	<0.05	<0.01	<0.05	<0.002	<0.5	<0.002	<0.0002	17	13	<0.005	54	<0.01	13	3.7	1.10
	27.04.1987	0.22	8.3	7.15	745	44.3	34.9	156.3	13.9	4.9	1.7	<0.05	<0.01	<0.05	<0.005	<0.05	<0.001	<0.0002	16	20	<0.005	61	-	18	2.5	0.70
	06.07.1987	0.18	10.4	7.18	758	44.2	34.7	157.5	5.8	5.2	1.7	<0.05	<0.01	<0.05	<0.005	<0.05	<0.002	<0.0002	18	21	<0.005	56	-	15	1.0	-
	31.08.1987	0.65	11.4	7.01	737	44.4	34.8	149.5	17.2	6.6	2.5	<0.05	<0.01	0.07	0.0036	<0.1	<0.001	<0.0002	16	22	<0.005	61	-	8	1.5	-
110	12.10.1987	0.39	10.9	6.88	730	44.0	34.4	144.7	19.3	5.3	1.8	<0.05	<0.01	<0.05	<0.001	<0.2	<0.001	<0.0002	16	21	<0.005	58	-	14	1.2	-
	21.02.1988	0.17	8.8	-	744	43.9	35.7	148.3	16.7	4.0	1.9	<0.05	<0.01	<0.05	<0.002	<0.2	<0.002	<0.0002	15	18	<0.005	54	-	10	1.2	-
	11.06.1988	0.60	11.8	7.04	715	43.3	36.1	154.3	13.5	5.6	1.7	<0.05	<0.01	<0.05	<0.002	<0.5	<0.002	<0.0002	17	22	<0.005	55	<0.01	19	2.8	0.60
	27.04.1987	0.30	8.8	4.62	742	46.0	36.5	133.9	12.6	5.4	2.2	<0.05	<0.01	<0.05	<0.005	<0.05	<0.001	<0.0002	15	20	<0.005	63	-	25	1.7	0.40
	06.07.1987	0.74	10.0	7.26	734	43.8	36.2	175.6	3.8	2.1	2.2	<0.05	<0.01	<0.05	0.07	<0.005	<0.002	<0.0002	17	22	<0.005	62	-	12	2.5	-
111	31.08.1987	2.60	10.9	8.21	759	46.3	36.9	154.3	17.7	5.2	2.1	<0.05	<0.01	0.06	<0.002	<0.1	<0.001	<0.0002	16	22	<0.005	60	-	8	2.2	-
	12.10.1987	0.54	10.7	7.02	757	48.1	36.2	142.3	15.5	5.2	2.3	<0.05	<0.01	<0.05	<0.001	<0.2	<0.001	<0.0002	17	22	<0.005	59	-	7	2.2	-
	21.02.1988	0.85	10.8	7.05	789	45.8	37.3	155.0	16.7	-	-	<0.05	<0.01	<0.05	-	-	<0.002	<0.0002	18	23	-	62	-	11	-	-
	11.06.1988	0.83	8.8	-	770	45.4	36.4	155.1	18.4	4.9	2.0	<0.05	<0.01	<0.05	<0.002	<0.2	<0.002	<0.0002	17	19	<0.005	60	-	8	2.3	-
	27.04.1987	0.19	11.2	7.02	740	45.0	36.4	156.1	12.8	5.8	2.2	<0.05	<0.01	<0.05	<0.002	<0.5	<0.002	<0.0002	17	24	<0.005	57	<0.01	24	1.8	0.75
112	27.04.1987	0.89	11.5	7.42	844	46.2	38.3	130.3	9.1	4.3	1.0	<0.05	0.32	0.05	<0.005	<0.05	<0.001	<0.0002	26	25	0.024	39	-	-	2.7	1.40
	06.07.1987	9.36	10.1	7.25	863	46.3	38.7	120.0	4.1	4.1	0.8	<0.05	<0.01	0.11	<0.005	<0.05	<0.002	<0.0002	23	30	0.019	31	-	3	2.8	-
	31.08.1987	1.60	11.2	7.02	841	47.0	38.4	126.3	12.2	4.4	0.8	<0.05	<0.01	0.21	<0.002	<0.1	<0.001	<0.0002	24	33	0.020	35	-	7	2.5	-
	12.10.1987	0.52	11.7	7.80	668	46.5	37.8	124.2	13.3	4.5	0.8	<0.05	0.02	0.15	<0.001	<0.2	<0.001	<0.0002	21	39	0.020	32	-	-	2.0	-
	21.02.1988	0.86	6.3	-	698	46.1	36.6	126.1	12.5	5.3	0.8	<0.05	<0.01	<0.05	<0.002	<0.2	<0.002	<0.0002	15	27	0.020	36	-	18	3.1	-
113	11.06.1988	0.38	11.8	7.06	635	46.1	36.7	126.3	9.9	4.8	0.7	<0.05	<0.01	<0.05	<0.002	<0.5	<0.002	<0.0002	18	30	0.018	37	<0.01	14	2.7	1.82
	28.04.1987	0.40	8.2	7.26	682	47.8	37.2	126.7	6.1	4.9	1.0	<0.05	<0.01	0.08	<0.005	<0.05	<0.001	<0.0002	14	15	0.023	64	-	11	3.4	1.30
	06.07.1987	0.12	13.8	7.32	678	46.7	36.9	159.7	3.7	4.4	1.3	<0.05	<0.01	0.09	<0.005	<0.05	<0.002	<0.0002	12	28	0.023	73	-	7	3.5	-
	31.08.1987	0.29	14.8	6.98	690	47.0	36.9	129.7	11.7	4.3	1.3	<0.05	<0.01	0.18	<0.002	<0.1	<0.001	<0.0002	13	14	0.060	78	-	7	3.3	-
	12.10.1987	0.31	12.5	6.89	684	46.5	36.8	126.3	13.0	5.3	1.4	<0.05	<0.01	0.29	<0.001	<0.2	<0.001	<0.0002	15	8	0.046	58	-	-	2.0	-
114	21.02.1988	0.39	7.8	8.00	714	46.1	36.1	151.1	11.0	3.8	0.8	<0.05	<0.01	<0.05	<0.002	<0.2	<0.002	<0.0002	7	10	0.026	79	-	8	4.2	-
	11.06.1988	0.40	13.3	8.82	647	46.4	31.9																			

ANHANGTABELLE 3
Resultate Anorganisch-chemische Analytik (Wasser)

MESS- STELLE	DATUM	TRÜ (TEF)	T (°C)	pH	LF (µS/cm)	GH P-1	GH P-2	CH P-1	CA (mg/l)	MO (mg/l)	NA (mg/l)	K (mg/l)	NH4 (mg/l)	FE (mg/l)	MN (mg/l)	CU (mg/l)	ZN (mg/l)	PB (mg/l)	CO (mg/l)	CL (mg/l)	MO3 (mg/l)	NO2 (mg/l)	SO4 (mg/l)	PO4 (mg/l)	O2 (%)	MAKNO4 (mg/l)	TDC (mg/l)	
116 A	27.04.1987	0,91	12,1	6,94	776	48,7	33,3	169,6	10,7	5,5	1,2	1,2	0,05	0,07	0,06	0,005	0,05	0,001	0,0002	9	81	0,023	31	-	-	-	3,4	1,50
	06.07.1987	0,91	12,1	6,96	820	48,0	33,1	184,4	4,6	5,1	1,1	1,1	0,06	0,05	0,06	0,005	0,05	0,001	0,0002	12	47	0,010	92	-	-	3,2	-	
	31.03.1987	4,30	13,1	7,00	612	48,1	32,5	168,5	18,8	5,2	1,3	1,3	0,05	0,07	0,06	0,005	0,05	0,001	0,0002	12	82	0,005	92	-	-	2,8	-	
	12.10.1987	4,80	12,3	7,23	801	48,0	32,3	169,3	16,9	5,2	1,3	1,3	0,05	0,07	0,06	0,005	0,05	0,001	0,0002	12	80	0,030	95	-	-	2,2	-	
	21.03.1988	5,90	-	-	811	48,8	34,8	170,2	14,1	4,7	1,1	1,0	0,05	0,07	0,06	0,005	0,05	0,001	0,0002	13	48	0,018	82	-	-	1,8	4,8	-
116 B	11.06.1988	1,24	12,6	6,94	781	48,2	37,9	166,3	11,8	5,1	1,0	1,0	0,05	0,07	0,06	0,005	0,05	0,001	0,0002	15	8	0,013	88	0,031	48	1,5	2,5	1,40
	27.04.1987	0,40	11,3	6,98	728	41,0	28,1	142,3	15,3	5,4	2,3	2,3	0,05	0,07	0,06	0,005	0,05	0,001	0,0002	12	21	0,005	58	-	-	1,2	0,50	
	06.07.1987	0,94	11,9	6,78	728	42,9	28,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16	21	0,005	58	-	-	1,2	-
	31.03.1987	1,50	12,7	-	715	42,3	28,1	136,7	20,1	5,4	2,2	2,2	0,05	0,07	0,06	0,005	0,05	0,001	0,0002	18	21	0,005	60	-	-	1,1	-	
	12.10.1987	1,00	10,1	7,24	716	48,1	33,5	136,3	22,1	5,3	2,2	2,2	0,05	0,07	0,06	0,005	0,05	0,001	0,0002	10	21	0,005	58	-	-	1,1	-	
117 A	21.03.1988	0,45	10,1	6,89	795	42,7	33,0	189,2	18,2	5,0	2,0	2,0	0,05	0,07	0,06	0,005	0,05	0,001	0,0002	18	20	0,005	58	-	-	1,0	1,2	
	27.04.1987	2,00	12,3	7,24	748	43,9	34,7	154,2	13,8	5,3	2,4	2,4	0,05	0,07	0,06	0,005	0,05	0,001	0,0002	18	23	0,005	58	-	-	1,5	0,80	
	06.07.1987	6,00	13,2	7,14	738	43,9	34,5	164,2	5,2	5,1	2,2	2,2	0,05	0,07	0,06	0,005	0,05	0,001	0,0002	18	23	0,005	57	-	-	1,8	-	
	31.03.1988	8,60	14,5	6,95	770	42,0	34,3	144,3	14,3	5,2	2,3	2,3	0,05	0,07	0,06	0,005	0,05	0,001	0,0002	18	23	0,005	58	-	-	2,2	-	
	18.09.1987	8,60	11,4	6,83	789	42,6	34,1	141,3	18,1	5,8	2,3	2,3	0,05	0,07	0,06	0,005	0,05	0,001	0,0002	18	23	0,005	58	-	-	2,2	-	
117 B	01.02.1987	1,82	13,4	6,75	708	40,5	33,7	141,3	17,8	5,3	2,3	2,3	0,05	0,07	0,06	0,005	0,05	0,001	0,0002	14	23	0,005	57	-	-	1,8	-	
	12.10.1987	1,28	12,6	6,81	711	43,0	33,9	142,2	15,1	5,3	2,3	2,3	0,05	0,07	0,06	0,005	0,05	0,001	0,0002	14	23	0,005	55	-	-	2,2	-	
	15.10.1987	-	9,6	7,00	795	43,7	34,8	147,9	18,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	24	0,005	57	-	-	2,2	-
	21.03.1988	8,70	8,6	-	735	43,3	34,7	145,9	18,2	5,5	2,6	2,6	0,05	0,07	0,06	0,005	0,05	0,001	0,0002	15	24	0,005	54	-	-	1,3	-	
	11.06.1988	8,20	13,7	7,05	712	43,3	34,8	151,9	13,1	5,8	2,5	2,5	0,05	0,07	0,06	0,005	0,05	0,001	0,0002	15	27	0,005	57	0,031	47	1,3	0,97	
118 A	27.04.1987	7,50	12,2	7,22	760	40,8	33,8	141,1	13,2	5,7	2,7	2,7	0,07	0,08	0,07	0,005	0,05	0,001	0,0002	18	25	0,005	30	-	-	2,4	1,09	
	06.07.1987	8,78	12,1	7,15	717	40,8	33,4	153,1	8,9	5,8	2,5	2,5	0,05	0,07	0,06	0,005	0,05	0,001	0,0002	17	25	0,005	30	-	-	1,8	-	
	31.03.1988	18,00	13,2	7,05	694	40,2	33,5	154,3	17,4	7,0	2,8	2,8	0,05	0,07	0,06	0,005	0,05	0,001	0,0002	17	25	0,005	30	-	-	1,7	-	
	12.10.1987	9,25	10,4	6,84	689	40,3	36,2	129,9	18,3	6,8	2,8	2,8	0,05	0,07	0,06	0,005	0,05	0,001	0,0002	17	25	0,005	35	-	-	1,7	-	
	21.03.1988	9,25	10,4	-	701	40,0	33,4	131,8	13,8	7,2	2,4	2,4	0,05	0,07	0,06	0,005	0,05	0,001	0,0002	10	24	0,005	37	-	-	1,8	-	
118 B	11.06.1988	1,20	10,3	7,14	677	40,3	33,3	139,1	13,8	7,4	2,7	2,7	0,05	0,07	0,06	0,005	0,05	0,001	0,0002	12	31	0,005	40	0,031	38	1,8	0,88	
	28.04.1987	4,40	10,5	6,85	652	38,4	35,2	129,1	10,1	8,8	2,5	2,5	0,07	0,08	0,07	0,005	0,05	0,001	0,0002	13	21	0,005	17	-	-	2,0	1,90	
	07.07.1987	4,50	11,2	6,69	678	38,9	34,6	126,0	4,5	8,7	2,5	2,5	0,06	0,08	0,07	0,005	0,05	0,001	0,0002	10	21	0,005	14	-	-	2,6	-	
	31.03.1988	78,00	13,4	6,95	678	38,2	34,8	119,1	15,3	7,9	2,5	2,5	0,05	0,07	0,06	0,005	0,05	0,001	0,0002	12	23	0,005	34	-	-	1,7	-	
	13.10.1987	7,70	11,0	6,92	675	37,4	35,0	124,8	15,3	7,8	2,5	2,5	0,05	0,07	0,06	0,005	0,05	0,001	0,0002	12	23	0,005	18	-	-	3,1	-	
119 A	22.03.1988	10,50	0,4	-	662	37,3	35,7	127,3	13,4	8,5	2,3	2,3	0,05	0,07	0,06	0,005	0,05	0,001	0,0002	17	21	0,005	13	-	-	3,0	-	
	11.06.1988	4,50	11,2	7,10	594	35,2	34,8	124,0	10,0	8,0	2,3	2,3	0,05	0,07	0,06	0,005	0,05	0,001	0,0002	10	21	0,005	17	0,031	38	1,8	1,50	
	28.04.1987	20,00	12,8	6,94	612	34,3	34,1	125,3	10,3	8,0	2,6	2,6	0,06	0,08	0,07	0,005	0,05	0,001	0,0002	10	21	0,005	15	-	-	5,4	1,20	
	07.07.1987	22,00	11,8	6,62	618	36,0	34,4	126,5	4,2	8,2	2,4	2,4	0,05	0,07	0,06	0,005	0,05	0,001	0,0002	8	21	0,005	12	-	-	2,2	-	
	31.03.1988	22,00	10,3	6,98	588	35,2	34,0	119,4	13,1	8,2	2,5	2,5	0,06	0,08	0,07	0,005	0,05	0,001	0,0002	9	21	0,005	14	-	-	3,3	-	
119 B	13.10.1987	22,00	10,8	6,79	668	35,3	34,3	117,4	14,6	8,9	2,4	2,4	0,06	0,08	0,07	0,005	0,05	0,001	0,0002	10	21	0,005	13	-	-	2,0	-	
	22.03.1988	13,00	10,7	-	577	34,2	34,1	116,0	12,3	8,9	2,9	2,9	0,05	0,07	0,06	0,005	0,05	0,001	0,0002	9	21	0,005	12	-	-	2,0	-	
	28.04.1987	0,45	10,6	7,30	749	45,0	38,1	158,7	13,2	7,1	4,1	4,1	0,05	0,07	0,06	0,005	0,05	0,001	0,0002	16	21	0,005	62	-	-	2,3	0,00	
	06.07.1987	0,15	11,8	7,17	795	45,2	38,2	177,9	5,7	7,3	4,3	4,3	0,05	0,07	0,06	0,005	0,05	0,001	0,0002	20	22	0,005	52	-	-	2,0	-	
	31.03.1988	0,30	12,5	6,97	782	45,0	38,2	153,6	18,4	7,5	4,0	4,0	0,05	0,07	0,06	0,005	0,05	0,001	0,0002	21	18	0,005	53	-	-	2,8	-	
120 A	13.10.1987	1,28	11,8	6,72	781	44,0	36,0	147,5	17,8	9,3	4,8	4,8	0,05	0,07	0,06	0,005	0,05	0,001	0,0002	20	18	0,005	52	-	-	1,2	-	
	22.03.1988	0,70	8,8	-	781	44,9	37,2	153,8	15,6	7,8	5,0	5,0	0,05	0,07	0,06	0,005	0,05	0,001	0,0002	20	14	0,005	53	-	-	2,5	-	
	28.04.1987	0,80	11,3	7,00	711	40,1	35,9	138,3	13,8	7,3	2,8	2,8	0,05	0,07	0,06	0,005	0,05	0,001	0,0002	20	23	0,005	36	-	-	1,8	6,70	
	06.07.1987	1,14	12,8	7,29	716	40,6	34,0	153,3	6,7	7,3	2,3	2,3	0,05	0,07	0,06	0,00												

ANHANGTABELLE 3
 Resultate Anorganisch-chemische Analytik (Wasser)

MESS- STELLE	DATUM	TRÜ [T/°F]	T [°C]	pH	LF [µS/cm]	GH [°]	CH [°]	CA [mg/l]	MG [mg/l]	NA [mg/l]	K [mg/l]	NH4 [mg/l]	FE [mg/l]	MN [mg/l]	CS [mg/l]	ZN [mg/l]	PB [mg/l]	CD [mg/l]	CL [mg/l]	MO3 [mg/l]	NO3 [mg/l]	SO4 [mg/l]	PO4 [mg/l]	02 [‰]	MUN04 [mg/l]	TOC [mg/l]
120 B	28.04.1987	0,72	11,1	6,80	705	40,0	34,1	130,1	12,9	7,4	2,3	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,001	<0,0002	20	23	<0,005	35	-	-	1,8	0,40
	07.07.1987	0,84	11,4	7,27	712	40,3	33,8	132,3	12,9	7,4	2,2	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,001	<0,0002	18	22	<0,005	35	-	-	1,2	-
	21.08.1987	0,70	12,0	7,03	698	40,8	34,8	131,0	13,8	5,3	2,2	<0,05	<0,01	0,001	<0,02	<0,1	<0,001	<0,0002	19	24	<0,005	35	-	-	1,5	-
	13.10.1987	1,20	10,8	0,78	590	40,2	34,9	130,7	18,5	2,5	2,1	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,002	<0,0002	18	22	<0,005	35	-	-	1,1	-
	22.03.1988	0,86	10,3	-	674	40,0	34,2	132,7	18,7	0,9	2,0	<0,05	0,001	<0,05	<0,05	<0,05	<0,002	<0,0002	10	22	<0,005	30	-	-	18	2,3
121	28.04.1987	1,28	10,2	6,78	733	40,8	33,7	142,0	9,8	9,5	6,7	0,06	0,20	0,07	<0,05	<0,05	<0,001	<0,0002	20	2	0,001	62	-	-	9	4,6
	07.07.1987	0,63	11,8	6,94	773	43,8	35,5	167,8	4,8	7,8	6,9	0,16	<0,01	0,20	0,07	<0,05	0,0002	<0,0002	20	0	<0,005	66	-	-	3,8	1,50
	01.08.1987	0,52	14,0	7,04	742	43,8	36,0	153,1	13,2	8,0	7,6	<0,05	<0,01	<0,05	0,0002	<0,1	<0,001	<0,0002	20	4	<0,005	62	-	-	3,8	-
	13.10.1987	1,15	12,0	7,08	678	41,8	34,7	144,3	13,8	6,8	6,8	<0,05	0,11	0,20	<0,05	<0,05	<0,001	<0,0002	20	3	0,005	62	-	-	4,3	-
	22.03.1988	0,14	10,2	-	733	41,4	34,8	145,8	12,1	7,9	6,8	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,002	<0,0002	17	2	<0,005	61	-	-	4	2,0
122	11.09.1989	2,19	12,3	7,05	688	40,1	35,2	145,1	6,8	8,5	7,1	<0,05	<0,01	0,11	<0,05	<0,05	<0,002	<0,0002	14	3	<0,005	55	<0,01	-	9	4,8
	28.04.1987	0,22	7,8	6,81	613	48,1	38,1	170,2	12,4	4,9	1,2	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,001	<0,0002	19	13	<0,005	77	-	-	15	2,5
	07.07.1987	0,11	10,8	6,84	723	48,1	37,8	174,9	6,5	5,3	1,3	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	0,10	<0,002	0,001	19	22	<0,005	70	-	-	11	2,8
	01.08.1987	0,90	12,8	6,82	688	48,8	38,4	170,3	17,8	5,3	1,5	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,001	<0,0002	18	13	<0,005	76	-	-	11	1,8
	22.10.1987	0,78	12,3	7,05	782	48,9	38,2	184,7	15,3	6,0	1,4	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,001	<0,0002	17	18	<0,005	70	-	-	16	1,9
123	13.10.1987	0,30	8,7	7,20	735	47,2	37,9	181,1	17,0	4,6	1,7	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,002	<0,0002	19	17	<0,005	64	-	-	18	2,9
	11.09.1989	0,14	19,8	6,95	781	48,6	39,1	172,9	13,7	5,6	1,3	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,002	<0,0002	19	11	<0,005	70	<0,01	-	14	2,2
	07.07.1987	0,31	10,2	7,00	773	44,6	38,6	180,3	4,8	5,1	4,7	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	0,10	<0,002	<0,0002	16	19	<0,005	55	-	-	18	3,0
	21.07.1987	0,20	11,4	6,90	781	44,9	38,9	157,5	15,5	5,3	4,8	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,001	<0,0002	16	19	<0,005	56	-	-	3,0	-
	13.10.1987	0,55	12,7	6,83	747	44,4	38,1	154,7	14,0	5,2	7,0	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,001	<0,0002	13	17	0,045	59	-	-	3,7	-
124	11.09.1989	0,40	11,3	7,01	739	44,5	37,0	159,1	11,6	5,5	4,7	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,002	<0,0002	18	19	0,007	55	<0,01	-	33	3,3
	28.04.1987	0,40	10,5	0,94	702	45,8	36,3	153,1	18,5	8,3	8,7	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,001	<0,0002	18	12	<0,005	64	-	-	4	3,3
	07.07.1987	0,10	14,0	2,05	780	48,7	38,5	174,3	6,3	6,2	6,2	<0,05	<0,01	<0,05	0,10	0,20	0,0002	<0,0002	17	12	<0,005	67	-	-	7	2,7
	01.08.1987	0,10	12,1	6,65	772	48,3	38,3	155,1	15,7	5,5	6,2	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,001	<0,0002	17	11	<0,005	68	-	-	10	3,4
	13.10.1987	0,70	13,2	7,05	785	48,6	38,5	159,7	17,1	5,9	6,3	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,001	<0,0002	18	11	<0,005	68	-	-	2,5	-
A	23.02.1988	0,14	7,2	-	737	45,2	36,7	151,5	16,7	4,5	5,3	<0,05	0,03	<0,05	<0,05	<0,05	<0,002	<0,0002	18	9	<0,005	61	-	-	35	3,3
	12.10.1987	0,21	10,3	7,04	675	40,3	38,4	159,1	20,2	5,8	2,4	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,001	<0,0002	15	23	<0,005	46	-	-	1,5	-
	21.05.1988	0,50	10,1	6,89	699	40,4	38,8	138,3	18,1	5,6	2,3	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,001	<0,0002	15	22	<0,005	45	-	-	2,1	2,0
	21.03.1988	0,15	10,1	6,70	715	41,8	38,1	138,2	19,0	6,8	2,4	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,002	<0,0002	18	23	<0,005	44	-	-	18	1,7
	SWC-VERTIKALFILTERRUNEN # 1089	2,30	11,0	8,95	702	40,9	33,8	135,1	7,4	6,5	2,3	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,001	<0,0002	17	22	0,012	38	-	-	23	2,5
125	01.08.1987	2,30	11,0	8,95	702	40,9	33,8	135,1	7,4	6,5	2,3	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,001	<0,0002	17	22	0,012	38	-	-	23	2,5
	SWC-HORIZONTALFILTERRUNEN # 1089 GEGENT	0,50	9,1	7,08	747	43,1	35,0	148,0	13,6	6,0	2,8	<0,05	<0,01	<0,05	0,0002	<0,05	<0,001	<0,0002	19	22	<0,005	52	-	-	17	2,0
	28.04.1987	0,08	9,8	7,10	741	43,8	35,1	-	-	-	-	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,001	<0,0002	17	22	<0,005	51	-	-	1,5	-
	07.07.1987	0,13	10,3	7,10	749	43,5	34,8	169,1	10,0	5,8	2,2	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,001	<0,0002	18	23	<0,005	48	-	-	20	1,5
	25.08.1987	0,20	10,7	7,10	705	41,3	33,8	-	-	-	-	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,001	<0,0002	18	23	<0,005	48	-	-	0,0	-
126	01.08.1987	0,20	11,2	8,05	793	42,0	34,2	162,7	16,0	5,7	2,2	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,001	<0,0002	17	22	<0,005	47	-	-	25	2,5
	13.10.1987	0,42	11,4	7,08	725	42,3	34,6	153,1	18,3	5,9	2,2	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,001	<0,0002	17	21	<0,005	49	-	-	1,2	-
	28.10.1987	0,08	10,8	6,95	735	43,1	34,9	-	-	-	-	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,001	<0,0002	17	21	<0,005	51	-	-	1,2	-
	15.12.1987	-	10,1	7,05	733	43,0	34,8	143,0	17,2	-	-	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,001	<0,0002	16	25	<0,005	50	-	-	1,2	-
	07.01.1988	0,06	10,9	7,05	745	43,3	35,3	-	-	-	-	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,001	<0,0002	17	23	<0,005	50	-	-	20	1,4
127	27.01.1988	0,20	8,7	7,05	740	42,3	34,8	-	-	-	-	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,001	<0,0002	17	23	<0,005	49	-	-	1,4	-
	24.02.1988	0,40	8,8	7,10	740	42,1	34,8	-	-	-	-	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,001	<0,0002	17	23	<0,005	49	-	-	2,0	-
	23.																									

ANHANGTABELLE 3
Resultate Anorganisch-chemische Analytik (Wasser)

MESS- STELLE	DATUM	TRD (°C)	T (°C)	pH	LF (µS/cm)	CH (°)	CH (°)	CA (mg/l)	MG (mg/l)	NA (mg/l)	K (mg/l)	NH4 (mg/l)	FE (mg/l)	MN (mg/l)	CU (mg/l)	ZN (mg/l)	PB (mg/l)	CD (mg/l)	CL (mg/l)	MOO (mg/l)	NO2 (mg/l)	SO4 (mg/l)	PO4 (mg/l)	O2 (%)	KMNO4 (mg/l)	TOC (mg/l)	
SYNCHRONISALFILTERRISSEN 1986 (NORMENTALFILTERRISSEN GESONDERT)																											
124.1	03.09.1987	0.70	11.1	7.10	899	41.5	33.8	137.9	17.3	8.1	2.4	<0.05	<0.01	<0.05	<0.002	<0.1	<0.001	<0.0002	17	22	<0.005	44	-	-	2.0	-	
	14.09.1987	0.37	10.9	8.78	843	40.8	33.1	132.7	18.2	8.4	2.1	<0.05	<0.01	<0.001	<0.002	<0.1	<0.001	<0.0002	18	20	<0.005	41	-	14	1.7	-	
	01.10.1987	0.77	10.8	7.03	702	40.4	33.0	128.7	17.8	8.1	2.1	<0.05	0.04	<0.05	0.00037	<0.1	<0.001	<0.0002	15	19	<0.005	42	-	-	1.8	-	
124.3	03.09.1987	0.13	11.3	7.10	863	40.2	33.4	131.5	18.0	7.1	2.4	<0.05	<0.01	<0.05	<0.002	<0.1	<0.001	<0.0002	17	23	<0.005	38	-	-	2.0	-	
	14.09.1987	0.32	10.8	8.79	874	39.3	32.4	128.9	18.2	8.9	2.1	<0.05	<0.01	<0.001	<0.002	<0.1	<0.001	<0.0002	17	22	<0.005	36	-	12	1.9	-	
	01.10.1987	0.42	10.8	6.99	590	39.1	32.8	127.1	18.0	8.7	2.3	<0.05	0.04	<0.05	0.00023	<0.1	<0.001	<0.0002	15	21	<0.005	37	-	-	1.2	-	
124.3	03.09.1987	0.17	11.0	7.10	778	44.3	36.7	147.9	18.0	8.0	2.0	<0.05	<0.01	<0.05	<0.002	<0.1	<0.001	<0.0002	18	23	<0.005	49	-	-	2.2	-	
	14.09.1987	0.14	12.1	6.88	710	42.4	34.8	146.7	17.8	8.8	2.7	<0.05	<0.01	<0.05	<0.002	<0.1	<0.001	<0.0002	17	20	<0.005	40	-	18	2.3	-	
	01.10.1987	0.48	10.6	6.86	886	44.0	36.5	147.9	17.3	8.8	3.2	<0.05	0.06	<0.05	0.00024	0.14	0.0034	<0.0002	18	23	<0.008	47	-	-	1.5	-	
124.4	03.09.1987	0.88	11.8	7.00	739	45.0	38.1	159.9	18.4	8.1	3.2	<0.05	<0.01	<0.05	<0.002	<0.1	<0.001	<0.0002	18	22	<0.008	52	-	-	2.2	-	
	14.09.1987	0.20	11.7	6.82	785	43.8	36.3	148.3	17.8	7.0	3.2	<0.05	<0.01	<0.05	<0.002	<0.1	<0.001	<0.0002	18	21	<0.005	48	-	15	2.0	-	
	01.10.1987	1.52	11.0	6.95	712	44.8	38.0	149.9	17.5	8.8	3.2	<0.05	0.18	<0.05	0.00027	0.14	0.0018	<0.0002	18	23	<0.005	48	-	-	1.7	-	
124.5	03.09.1987	0.22	12.5	7.00	748	45.7	38.3	153.9	17.8	5.7	2.1	<0.05	<0.01	<0.05	<0.002	<0.1	<0.001	<0.0002	17	21	<0.005	55	-	-	2.0	-	
	14.09.1987	0.12	11.8	6.77	747	44.4	38.5	148.1	17.8	8.3	3.0	<0.05	<0.01	<0.05	<0.002	<0.1	<0.001	<0.0002	18	20	<0.005	54	-	15	2.0	-	
	01.10.1987	1.50	11.0	6.92	729	45.2	38.4	152.9	17.5	8.4	3.0	<0.05	0.14	<0.05	0.0002	0.17	0.0035	<0.0002	17	22	<0.005	54	-	-	1.8	-	
124.6	03.09.1987	0.13	11.6	7.05	746	45.3	38.8	151.9	18.0	5.6	2.3	<0.05	<0.01	<0.05	<0.002	<0.1	<0.001	<0.0002	17	23	<0.005	54	-	-	1.6	-	
	14.09.1987	0.28	12.8	6.78	749	44.5	38.4	148.3	18.2	5.8	2.3	<0.05	<0.01	<0.05	<0.002	<0.1	<0.001	<0.0002	17	21	<0.005	54	-	15	2.0	-	
	01.10.1987	0.85	11.0	6.89	795	44.7	38.7	149.5	18.0	5.5	2.3	<0.05	0.18	<0.05	0.00051	0.18	0.0018	<0.0002	18	22	<0.005	54	-	-	1.8	-	
124.7	03.09.1987	0.25	11.3	7.05	732	44.2	36.4	148.3	17.5	5.5	2.2	<0.05	<0.01	<0.05	<0.002	<0.1	<0.001	<0.0002	17	23	<0.008	51	-	-	1.9	-	
	14.09.1987	0.52	11.8	6.79	742	44.0	36.1	148.3	18.2	5.7	2.3	<0.05	<0.01	<0.05	<0.002	<0.1	<0.001	<0.0002	17	21	<0.005	51	-	14	1.8	-	
	01.10.1987	0.27	10.0	6.89	727	44.1	36.3	147.1	18.0	5.8	2.3	<0.05	0.12	<0.05	<0.002	<0.1	0.0013	<0.0002	16	23	<0.008	50	-	-	1.5	-	
124.8	03.09.1987	0.18	11.1	7.10	705	42.3	34.1	140.0	17.8	8.0	2.3	<0.05	<0.01	<0.05	<0.002	<0.1	0.0003	<0.0002	17	23	<0.005	46	-	-	1.7	-	
	14.09.1987	0.18	11.1	6.80	728	42.0	34.0	137.5	16.7	6.2	2.4	<0.05	<0.01	<0.05	<0.002	<0.1	<0.001	<0.0002	15	21	<0.005	48	-	18	1.7	-	
	01.10.1987	0.39	10.8	6.92	717	42.1	33.8	139.1	18.0	5.9	2.2	<0.05	0.07	<0.05	<0.002	<0.1	<0.001	<0.0002	15	23	<0.008	46	-	-	1.4	-	
124.9	03.09.1987	1.26	11.5	7.05	705	42.3	33.0	141.1	17.3	5.5	2.1	<0.05	<0.01	<0.05	<0.002	<0.1	<0.001	<0.0002	18	22	<0.005	46	-	-	2.2	-	
	14.09.1987	0.20	11.4	6.83	712	42.4	34.1	138.9	18.2	6.1	2.3	<0.05	<0.01	<0.05	<0.002	<0.1	<0.001	<0.0002	18	20	<0.005	48	-	16	2.2	-	
	01.10.1987	2.40	10.8	6.93	718	41.8	33.7	138.3	18.0	5.6	2.1	<0.05	0.04	<0.05	<0.002	0.32	0.0140	<0.0002	15	22	<0.008	49	-	-	1.2	-	
BRUNNENWAL																											
126	27.04.1987	13.20	11.2	7.53	726	41.9	34.8	148.7	18.9	6.2	1.9	0.10	<0.01	<0.05	<0.002	<0.05	<0.001	<0.0002	18	19	0.044	58	-	56	2.6	1.2	
	07.07.1987	2.30	12.1	7.40	729	42.5	34.4	151.9	18.1	6.6	2.1	0.10	0.02	0.10	<0.003	0.10	<0.002	<0.0002	17	12	0.027	56	-	63	3.7	-	
	01.09.1987	3.80	12.8	7.13	705	43.6	34.8	148.3	17.0	8.2	1.9	<0.05	0.17	0.11	<0.002	<0.1	<0.001	<0.0002	17	12	0.014	65	-	60	4.4	-	
	13.10.1987	3.80	11.4	7.20	710	43.6	34.8	145.9	17.3	8.4	2.2	<0.05	<0.01	0.05	<0.001	<0.2	<0.001	<0.0002	17	10	0.005	54	-	59	4.0	-	
	23.05.1988	8.00	7.7	7.24	647	37.5	32.8	138.7	12.9	6.9	1.9	<0.05	0.24	<0.05	<0.002	<0.2	<0.002	<0.0002	16	18	0.002	39	-	70	7.1	-	

ANHANGTABELLE 4 **Resultate der Pflanzenbehandlungsmittelanalytik (Wasser)**

MESS- STELLE	DATUM	THIRAM [µg/l]	CAPTAN [µg/l]	CAPTAN [µg/l]	FOLPET [µg/l]	OMETH. [µg/l]	PHOSAL [µg/l]	DESULF. [µg/l]	PARAT. [µg/l]	FENTH. [µg/l]	PERM.C [µg/l]	PERM.A [µg/l]	DICOFOL [µg/l]	TRIFOR. [µg/l]	ATRAZ. [µg/l]	SMIAZ. [µg/l]	TERBUT. [µg/l]	PROPYZ. [µg/l]	ETU [µg/l]
GW-MESSSTELLEN																			
2	31.08.1987	<3	<0.002	<0.2	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.001	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	-	-	0.018	2.6	<0.002	<0.001
	12.10.1987	<3	<0.003	<0.05	<0.005	<0.005	<0.002	<0.004	<0.004	<0.005	<0.01	<0.01	<0.003	<0.009	<0.02	0.003	0.14	<0.003	<0.002
	21.08.1988	<0.03	0.07	0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	0.03	<0.02	<0.02	<0.002	0.21	<0.02	0.21	<0.02	0.01	<0.1
3	15.02.1987	<3	<0.003	<0.05	<0.005	<0.005	<0.002	<0.006	<0.004	<0.003	<0.01	<0.01	<0.003	<0.009	0.002	0.002	<0.003	<0.002	0.08
	01.10.1987	<3	<0.003	<0.05	<0.005	<0.005	<0.002	<0.005	<0.004	<0.003	<0.01	<0.01	-	-	0.002	0.014	<0.003	<0.002	0.18
	22.03.1988	<0.03	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	0.02	<0.1
4	21.03.1988	<0.03	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.1
	28.04.1987	<0.2	<0.002	0.02	0.012	<0.003	0.002	<0.005	<0.002	<0.03	<0.01	<0.01	0.003	<0.2	0.011	0.005	0.014	<0.01	<0.02
	08.07.1987	<0.2	<0.002	<0.008	0.017	<0.002	<0.002	<0.005	<0.002	<0.002	<0.005	<0.005	0.006	0.1	<0.004	0.005	0.008	<0.001	0.02
5	31.08.1987	<3	<0.002	<0.2	<0.002	<0.002	<0.002	<0.009	<0.001	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	-	-	0.006	0.026	<0.002	<0.001
	15.09.1987	<3	<0.003	<0.05	<0.005	0.003	0.002	<0.005	<0.004	<0.003	<0.01	<0.01	<0.003	<0.009	0.012	0.016	<0.003	<0.002	0.44
	01.10.1987	<3	<0.003	<0.05	<0.005	<0.005	<0.002	<0.005	<0.004	<0.005	0.01	0.03	<0.003	-	<0.003	0.005	<0.003	<0.002	0.25
6	12.10.1987	<3	<0.003	<0.05	<0.005	<0.002	<0.002	<0.005	<0.004	<0.003	<0.01	<0.01	<0.003	-	<0.003	0.009	<0.003	<0.002	<0.02
	21.03.1988	<0.03	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.1
	11.09.1988	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.035	0.01	<0.005	-	-
7	23.03.1988	<0.03	<0.02	0.04	<0.02	<0.02	0.02	<0.02	<0.01	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	0.02	0.1
	21.03.1988	<0.03	0.01	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.1	0.06	0.03	<0.02	<0.01	<0.1
	13.08.1987	<3	<0.003	<0.05	<0.005	<0.005	<0.002	<0.005	<0.004	<0.005	<0.01	<0.01	<0.003	<0.009	0.016	0.03	<0.003	<0.002	0.12
8	01.10.1987	<3	<0.003	<0.05	0.027	<0.005	<0.002	<0.005	<0.004	<0.003	<0.01	<0.01	<0.003	<0.009	0.004	0.016	<0.003	<0.002	0.07
	21.03.1988	<0.03	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.1	0.19	<0.02	<0.02	<0.01	<0.1
	27.04.1987	<0.1	<0.002	0.027	<0.004	<0.003	0.015	<0.005	<0.002	<0.03	<0.01	<0.01	<0.004	<0.2	0.018	0.006	0.019	<0.01	<0.02
9	08.07.1987	0.4	<0.01	<0.008	<0.01	<0.002	<0.002	<0.005	<0.002	<0.002	<0.005	<0.005	<0.004	<0.01	0.019	0.005	0.082	0.004	<0.02
	31.08.1987	<3	<0.002	<0.2	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.001	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	<0.003	0.74	0.32	<0.002	<0.001	<0.06
	12.10.1987	<3	<0.003	<0.05	<0.005	<0.005	0.003	<0.005	<0.004	<0.006	<0.01	0.016	<0.003	<0.009	0.008	0.023	0.11	<0.002	0.04
10	21.03.1988	<0.03	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	0.01	<0.1
	28.04.1987	0.18	0.001	0.04	0.009	<0.003	0.007	<0.005	<0.002	<0.001	<0.01	<0.01	0.003	<0.2	0.011	0.23	0.005	<0.01	<0.02
	07.07.1987	<0.1	<0.01	<0.008	<0.01	0.003	<0.002	<0.006	<0.002	<0.002	<0.005	<0.006	<0.004	<0.01	<0.004	0.16	0.16	0.002	<0.02
11	01.08.1987	<3	<0.002	<0.2	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.001	<0.005	0.006	0.022	<0.002	<0.009	0.18	1.2	<0.002	<0.001	<0.06
	12.10.1987	<3	<0.003	<0.05	<0.005	0.01	<0.005	<0.005	<0.004	<0.006	<0.01	<0.01	<0.003	-	0.004	0.28	<0.003	<0.002	<0.02
	15.12.1987	<0.03	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.1	<0.01	0.18	<0.003	-	<0.02
12	22.03.1988	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.005	0.48	<0.02	0.01	<0.1
	11.09.1988	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.005	0.1	0.05	-	-
	20.08.1990	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	0.2	<0.01	-	-
13	27.04.1987	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.06	0.19	-	-	-
	08.07.1987	0.9	<0.01	<0.008	<0.01	<0.002	<0.002	<0.006	<0.002	<0.002	<0.005	<0.005	<0.004	1.5	0.053	0.17	0.025	0.002	<0.02
	31.08.1987	<3	<0.002	<0.2	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.001	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	<0.009	0.12	0.37	<0.002	<0.001	<0.06
14	12.10.1987	<3	<0.003	<0.05	<0.005	<0.005	<0.002	<0.005	<0.004	<0.006	<0.01	<0.01	<0.003	<0.009	0.074	0.18	0.091	<0.002	<0.02
	15.12.1987	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.04	0.19	<0.003	-	<0.02
	21.03.1988	<0.03	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.1	0.07	0.38	<0.002	<0.01	<0.1
15	11.09.1988	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.03	0.19	<0.005	-	-
	20.08.1990	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.02	0.18	<0.01	-	-

ANHANGTABELLE 4 Resultate der Pflanzenbehandlungsmittelanalytik (Wasser)

MESSE- STELLE	DATUM	THIRAM [µg/l]	CAPTAN [µg/l]	FOLPET [µg/l]	URMETH. [µg/l]	PHOSAL [µg/l]	DISULF. [µg/l]	PARAT. [µg/l]	FENTH. [µg/l]	PERAC. [µg/l]	PERM1 [µg/l]	OCOPOL [µg/l]	TRIFOR. [µg/l]	ATRAZ. [µg/l]	SMIAZ. [µg/l]	TERBUT. [µg/l]	PROPYZ. [µg/l]	ETU [µg/l]
104	28.04.1987	<0.1	<0.002	<0.01	0.006	<0.003	0.003	<0.003	<0.001	<0.01	<0.01	<0.004	0.2	0.003	0.028	0.002	<0.01	<0.02
	07.07.1987	0.3	<0.01	<0.008	<0.002	<0.002	<0.005	<0.002	<0.002	<0.005	<0.005	<0.004	1.5	0.16	0.002	0.022	<0.001	<0.02
	01.08.1987	<3	<0.002	<0.2	<0.002	<0.002	<0.002	<0.001	<0.005	0.007	0.024	<0.002	<0.009	2.8	0.019	<0.002	<0.001	<0.05
	13.10.1987	<3	<0.003	<0.05	<0.005	<0.002	<0.005	<0.004	<0.008	<0.01	<0.01	<0.003	-	0.82	0.006	<0.003	<0.002	0.12
	22.03.1988	<0.03	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.1	0.24	<0.02	<0.02	0.01	<0.1
	11.08.1988	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.19	<0.005	<0.005	-	-
105	21.03.1988	<0.03	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.1	<0.02	<0.005	<0.005	0.02	<0.1
	11.08.1988	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.005	<0.005	<0.005	-	-
106	27.04.1987	<0.1	<0.002	<0.01	<0.004	<0.003	0.008	<0.002	<0.001	<0.01	<0.01	<0.004	<0.2	0.007	0.003	0.005	<0.01	<0.02
	06.07.1987	0.3	<0.01	<0.006	<0.01	<0.002	<0.005	<0.002	<0.002	<0.008	<0.008	<0.004	0.37	<0.004	<0.002	0.044	0.003	0.04
	31.08.1987	<3	<0.002	<0.2	<0.002	<0.002	<0.002	<0.001	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	0.6	0.008	0.006	<0.002	<0.001	0.08
	13.10.1987	<3	<0.003	<0.05	<0.005	<0.002	<0.005	<0.004	<0.006	<0.01	<0.01	<0.003	<0.009	<0.003	<0.002	0.05	<0.002	0.02
	21.03.1988	<0.03	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.1
	11.08.1988	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.005	<0.005	<0.005	-	-
107	27.04.1987	0.54	<0.002	<0.01	0.011	<0.003	-	<0.002	<0.001	<0.01	<0.01	<0.004	<0.2	0.012	0.022	0.002	<0.01	<0.02
	07.07.1987	<0.1	<0.01	<0.006	<0.01	<0.002	<0.005	<0.002	-	<0.005	<0.005	<0.004	-	<0.01	0.19	-	-	-
	31.08.1987	<3	<0.002	<0.2	<0.002	<0.002	<0.002	<0.001	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	0.4	0.015	0.023	0.42	<0.001	<0.05
	12.10.1987	<3	<0.003	<0.05	<0.005	<0.002	<0.005	<0.004	<0.006	<0.01	<0.01	<0.003	-	<0.003	0.004	0.045	<0.002	0.09
	22.03.1988	<0.03	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.1
	11.08.1988	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.005	<0.005	<0.005	-	-
108	28.04.1987	<0.1	0.005	0.025	0.002	<0.003	0.013	<0.002	<0.001	<0.01	<0.01	<0.004	0.9	0.01	0.004	0.016	<0.01	<0.02
	28.04.1987	<0.2	<0.01	<0.006	<0.01	<0.002	<0.005	<0.002	<0.002	<0.008	<0.008	<0.004	<0.01	<0.004	0.003	0.02	0.002	<0.02
	07.07.1987	<3	<0.002	<0.2	<0.002	<0.002	<0.002	<0.001	<0.005	0.001	0.003	<0.002	-	0.013	0.012	<0.002	<0.001	0.11
	13.10.1987	<3	<0.003	<0.05	<0.005	<0.002	<0.005	<0.004	<0.006	<0.01	<0.01	<0.003	<0.009	<0.003	0.004	<0.003	<0.002	0.07
	22.03.1988	<0.03	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.1
	11.08.1988	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.03	0.005	0.005	-	-
109	27.04.1987	<0.1	<0.002	0.024	0.004	<0.003	0.009	<0.002	<0.001	<0.01	<0.01	0.006	<0.2	0.008	0.002	0.004	<0.01	<0.02
	27.04.1987	-	-	-	-	-	-	<0.002	<0.002	<0.008	<0.008	<0.004	-	<0.01	0.08	-	-	-
	06.07.1987	0.4	<0.01	<0.006	<0.01	<0.002	<0.005	<0.002	<0.002	<0.008	<0.008	<0.004	0.6	<0.004	0.068	0.081	0.004	<0.02
	31.08.1987	<3	<0.002	<0.2	<0.002	<0.002	<0.002	<0.001	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	0.5	0.027	0.35	<0.002	<0.001	<0.05
	12.10.1987	<3	<0.003	<0.05	<0.005	<0.002	<0.005	<0.004	<0.006	<0.01	<0.01	<0.003	-	0.009	0.092	<0.003	<0.002	0.16
	21.03.1988	<0.03	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.1	<0.02	0.07	<0.02	0.02	<0.1
110	11.08.1988	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.005	0.13	<0.005	-	-
	27.04.1987	<0.1	<0.002	0.007	0.013	<0.003	<0.005	<0.002	<0.001	<0.01	<0.01	<0.004	0.7	0.015	0.26	0.008	<0.01	<0.02
	27.04.1987	-	-	-	-	-	-	<0.002	<0.002	<0.008	<0.008	<0.004	-	<0.01	0.12	-	-	-
	06.07.1987	0.2	<0.01	<0.006	<0.01	<0.005	<0.005	<0.002	<0.001	<0.005	<0.005	<0.004	1.2	0.013	0.097	0.01	0.002	<0.03
	31.08.1987	<3	<0.002	<0.2	<0.002	<0.002	<0.002	<0.001	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	<0.009	0.11	0.06	0.071	<0.001	<0.05
	15.12.1987	<3	<0.003	<0.05	0.01	<0.002	<0.005	<0.004	<0.006	<0.01	<0.01	<0.003	-	0.004	0.37	0.26	<0.002	0.16
110	21.03.1988	<0.03	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.1	<0.02	0.14	<0.03	-	-
	21.03.1988	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.1	<0.02	0.23	<0.02	<0.01	<0.1
	11.08.1988	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.005	0.1	<0.005	-	-
	20.08.1988	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	0.08	<0.01	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

ANHANGTABELLE 4
Resultate der Pflanzenbehandlungsmittelanalytik (Wasser)

MESS- STELLE	DATUM	THRAN [µg/l]	CAPTAN [µg/l]	CAPTAN [µg/l]	FOLPET [µg/l]	DIMETH. [µg/l]	PHOSAL [µg/l]	DISULF. [µg/l]	PARAT. [µg/l]	FENTH. [µg/l]	PERM.C [µg/l]	PERM.I [µg/l]	DICOFOL [µg/l]	THIFOR. [µg/l]	ATRAZ. [µg/l]	SIMAZ. [µg/l]	TERBUT. [µg/l]	PROPYTZ. [µg/l]	ETU [µg/l]
111	27.04.1987	0.13	<0.001	<0.01	0.007	<0.003	0.005	<0.005	<0.002	<0.001	<0.01	<0.01	0.01	1.1	0.068	0.005	0.011	<0.01	<0.02
	08.07.1987	0.3	<0.01	<0.008	<0.01	<0.002	<0.002	<0.005	<0.002	<0.005	<0.005	<0.005	<0.003	<0.01	0.063	0.003	0.048	0.003	<0.02
	31.08.1987	<3	<0.002	<0.2	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.001	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	0.23	<0.002	<0.002	<0.001	<0.05
	12.10.1987	<3	<0.003	<0.05	<0.005	<0.005	<0.002	<0.005	<0.004	<0.006	<0.01	<0.01	<0.003	<0.1	0.13	0.008	0.18	<0.002	0.05
	21.03.1988	<0.03	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.1	0.12	<0.02	<0.02	<0.01	<0.1
	11.09.1988	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.011	<0.004	<0.005	-	-
112	13.10.1987	<3	<0.003	<0.05	<0.005	<0.005	<0.002	<0.005	<0.004	<0.006	<0.01	<0.01	<0.003	-	<0.003	0.11	<0.003	<0.002	0.02
	21.03.1988	<0.03	<0.02	0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.1
	11.09.1988	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.009	0.06	<0.004	-	-
113	28.04.1987	<0.1	0.014	0.025	0.027	<0.003	0.01	<0.005	<0.002	<0.001	<0.01	<0.01	<0.004	<0.2	0.008	<0.004	0.008	0.012	<0.02
	07.07.1987	0.3	<0.01	0.01	<0.01	<0.002	0.003	<0.004	<0.002	0.002	<0.005	<0.005	<0.002	<0.01	0.006	0.003	0.14	0.011	<0.02
	01.02.1987	<3	<0.002	<0.2	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.001	<0.005	<0.003	<0.002	<0.002	<0.009	0.005	<0.002	<0.002	<0.001	<0.05
	13.10.1987	<3	<0.003	<0.05	<0.005	<0.005	<0.002	<0.005	<0.004	<0.006	<0.01	<0.01	<0.003	<0.006	<0.003	<0.002	0.074	<0.003	0.03
	22.03.1988	<0.03	0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	0.01	<0.1
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
114	28.04.1987	0.47	<0.002	0.008	0.009	<0.003	0.013	<0.005	<0.002	<0.001	<0.01	<0.01	<0.004	0.8	0.008	0.004	0.011	<0.01	<0.02
	07.07.1987	0.2	<0.01	<0.008	0.013	<0.002	0.002	<0.005	<0.002	<0.002	<0.005	<0.005	<0.004	1.9	<0.004	<0.004	0.042	0.009	0.03
	01.02.1987	<3	<0.002	<0.2	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.001	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	<0.009	0.007	0.003	<0.002	<0.001	<0.05
	13.10.1987	<3	<0.003	<0.05	<0.005	<0.005	<0.002	<0.005	<0.004	<0.006	<0.01	<0.01	<0.003	<0.1	<0.003	<0.002	0.038	<0.002	0.09
	22.03.1988	<0.03	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	0.02	<0.1
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
115	22.03.1988	<0.03	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	0.01	<0.1
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
116 A	27.04.1987	0.74	<0.002	<0.01	0.011	<0.003	<0.002	<0.005	<0.002	<0.001	<0.01	<0.01	0.005	<0.2	0.012	0.012	0.012	<0.01	<0.02
	27.04.1987	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	0.01	-	-	-
	08.07.1987	<0.2	0.01	0.01	0.024	<0.002	<0.002	<0.005	<0.002	<0.002	<0.005	<0.005	0.025	0.8	0.008	0.008	0.047	<0.001	<0.02
	31.08.1987	<3	<0.002	<0.2	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.001	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	<0.009	0.029	0.003	<0.002	<0.001	<0.05
	12.10.1987	<3	<0.003	<0.05	<0.005	<0.005	0.003	<0.005	<0.004	<0.006	<0.01	<0.01	<0.003	-	0.016	0.002	<0.002	<0.002	<0.02
	21.03.1988	<0.03	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.03	<0.02	<0.02	0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	0.01	<0.1
116 B	27.04.1987	<0.1	0.018	0.01	0.008	<0.003	0.004	<0.005	<0.002	<0.001	<0.01	<0.01	<0.004	1.1	<0.006	<0.004	0.019	<0.01	<0.02
	08.07.1987	0.2	0.04	<0.008	<0.01	<0.002	0.002	<0.005	<0.002	<0.002	<0.005	<0.005	<0.004	<0.01	<0.004	<0.002	0.084	0.004	<0.02
	31.08.1987	<3	<0.002	<0.2	<0.002	<0.002	<0.002	<0.004	<0.001	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	<0.009	0.022	0.055	<0.002	<0.001	0.05
	12.10.1987	<3	<0.003	<0.05	<0.005	<0.005	<0.002	<0.005	<0.004	<0.006	<0.01	<0.01	<0.003	-	<0.003	0.019	<0.003	<0.002	0.14
	21.03.1988	<0.03	0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.03	<0.02	<0.02	0.04	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.1
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
117 A	27.04.1987	<0.1	<0.002	<0.01	0.016	<0.003	0.01	<0.005	<0.002	<0.001	<0.01	<0.01	<0.004	<0.2	0.043	1.7	0.03	<0.01	<0.02
	08.07.1987	0.3	<0.01	<0.008	0.014	<0.008	<0.002	<0.005	0.002	0.002	<0.005	<0.005	-	<0.01	0.031	0.73	0.07	<0.001	0.03
	31.08.1987	<3	<0.002	<0.2	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.001	0.005	<0.002	<0.002	<0.002	-	0.46	0.08	-	<0.001	0.05
	15.09.1987	<3	<0.003	<0.05	<0.005	<0.005	<0.002	<0.005	<0.004	<0.003	<0.01	<0.01	<0.003	0.11	<0.003	0.004	<0.003	<0.002	<0.02
	01.10.1987	<3	<0.003	<0.05	0.02	0.2	<0.002	<0.005	<0.004	<0.006	<0.01	<0.01	-	-	0.008	0.36	<0.003	<0.002	0.04
	12.10.1987	<3	<0.003	<0.05	<0.005	0.017	<0.002	<0.005	<0.004	<0.003	<0.01	<0.01	<0.003	<0.009	0.003	0.57	<0.003	<0.002	0.09
	15.12.1987	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	0.49	<0.03	-	-
	21.03.1988	<0.03	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.1	<0.02	0.8	<0.02	0.05	<0.1
	11.09.1988	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.005	0.7	<0.005	-	-
	20.08.1990	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	0.32	<0.01	-	-

ANHANGTABELLE 4 Resultate der Pflanzenbehandlungsmittelanalytik (Wasser)

MESS- STELLE	DATUM	THIRAM [µg/l]	CAPTAN [µg/l]	CAPTAN [µg/l]	FOLPET [µg/l]	DIMETH. [µg/l]	PHOSAL. [µg/l]	DISULF. [µg/l]	PARAT. [µg/l]	RENTH. [µg/l]	PERMA. [µg/l]	PERMAT. [µg/l]	DICOFOL. [µg/l]	TRIFOR. [µg/l]	A'RAZ. [µg/l]	SIMAZ. [µg/l]	TERBUT. [µg/l]	PROPYZ. [µg/l]	ETU [µg/l]
117 B	27.04.1987	<0.1	0.017	0.02	0.006	<0.003	0.002	<0.005	<0.002	<0.001	0.01	<0.005	0.013	1.3	0.004	0.004	0.009	<0.01	<0.02
	06.07.1987	0.4	<0.01	<0.008	<0.01	<0.008	<0.002	<0.005	<0.002	<0.002	<0.005	<0.005	0.008	<0.01	0.008	<0.002	0.025	<0.001	<0.02
	31.08.1987	<3	<0.002	<0.2	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.001	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	0.008	0.019	<0.002	<0.002	<0.001	<0.05
	12.10.1987	<3	0.007	<0.06	<0.005	<0.005	<0.002	<0.005	<0.004	<0.006	<0.01	<0.002	<0.003	<0.008	<0.003	0.01	<0.003	<0.002	0.08
	21.03.1988	<0.03	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.1
11.09.1988																			
118 A	28.04.1987	<0.1	<0.002	<0.01	0.013	<0.002	0.002	<0.005	<0.002	<0.001	<0.01	<0.005	<0.004	0.5	0.016	0.008	0.02	<0.01	<0.002
	07.07.1987	<0.004	<0.01	<0.008	0.011	<0.002	<0.002	<0.005	<0.002	<0.002	<0.005	<0.005	<0.004	<0.01	<0.004	<0.002	0.028	0.006	<0.02
	31.08.1987	<3	<0.002	<0.2	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.001	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	<0.009	<0.002	<0.002	<0.002	<0.001	<0.05
	13.10.1987	<3	<0.003	<0.05	<0.005	<0.005	<0.002	<0.005	<0.004	<0.006	<0.01	<0.002	<0.003	<0.008	<0.003	0.002	0.065	<0.002	0.08
	22.03.1988	<0.03	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.1
11.09.1988																			
118 B	28.04.1987	<0.1	0.003	<0.01	0.002	<0.003	0.005	<0.005	<0.002	<0.001	<0.01	<0.005	<0.004	1.9	0.008	0.005	0.011	<0.01	<0.02
	07.07.1987	0.3	0.007	<0.008	<0.002	<0.002	<0.002	<0.005	<0.002	<0.002	<0.005	<0.005	0.004	<0.01	0.012	<0.002	0.009	<0.001	<0.02
	31.08.1987	<3	<0.002	<0.2	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.001	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	<0.009	<0.002	<0.002	0.1	<0.001	<0.05
	13.10.1987	<3	<0.003	<0.05	<0.005	<0.005	<0.002	<0.005	<0.004	<0.006	<0.01	<0.002	<0.003	<0.008	<0.003	0.007	0.044	<0.002	0.02
	22.03.1988	<0.03	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.03	<0.02	<0.02	0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	0.028	<0.1
11.09.1988																			
119 A	28.04.1987	<0.1	0.002	<0.01	0.02	<0.003	<0.002	<0.005	<0.002	<0.001	<0.01	<0.005	<0.004	1.1	0.016	0.003	0.023	<0.01	<0.02
	06.07.1987	<0.2	<0.01	<0.008	0.014	<0.002	<0.002	<0.005	<0.002	<0.002	<0.005	<0.005	<0.004	<0.01	<0.004	<0.002	0.006	0.003	<0.02
	31.08.1987	<3	<0.002	<0.2	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.001	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	0.7	0.017	0.002	<0.002	<0.001	<0.05
	13.10.1987	<3	<0.003	<0.05	<0.005	<0.005	<0.002	<0.005	<0.004	<0.006	<0.01	<0.002	<0.003	<0.008	<0.003	0.014	0.009	<0.002	<0.02
	22.03.1988	<0.03	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	0.01	<0.1
11.09.1988																			
119 B	28.04.1987	<0.1	0.003	<0.01	0.007	<0.003	0.007	<0.005	<0.002	<0.001	0.002	<0.005	<0.004	1.4	0.008	<0.004	0.011	<0.01	<0.02
	06.07.1987	<0.004	<0.01	<0.008	<0.01	<0.002	<0.002	<0.005	<0.002	<0.002	<0.005	<0.005	0.004	<0.01	<0.004	<0.002	0.026	0.003	<0.02
	31.08.1987	<3	<0.002	<0.2	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.001	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	<0.008	<0.002	0.28	0.25	<0.001	<0.05
	13.10.1987	<0.03	<0.003	<0.05	<0.005	<0.005	<0.002	<0.005	<0.004	<0.006	<0.01	<0.002	<0.003	<0.008	<0.003	<0.002	0.068	<0.002	0.11
	22.03.1988	<0.03	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	0.01	<0.1
11.09.1988																			
120 A	28.04.1987	<0.2	<0.01	0.01	0.009	<0.002	<0.002	<0.005	<0.002	0.007	<0.005	<0.005	<0.004	2.4	0.011	0.002	0.075	0.009	<0.02
	07.07.1987	<3	<0.002	<0.2	<0.002	<0.002	<0.002	<0.005	<0.001	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	<0.008	0.099	0.28	<0.002	<0.001	<0.05
	31.08.1987	<3	<0.003	<0.05	<0.005	<0.005	<0.002	<0.005	<0.004	<0.006	<0.01	<0.002	<0.003	<0.008	<0.003	<0.002	<0.003	<0.002	0.02
	13.10.1987	<0.03	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.1
	22.03.1988	<0.03	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.1
11.09.1988																			
120 B	28.04.1987	<0.1	0.003	0.02	<0.004	<0.003	0.005	<0.005	<0.002	<0.001	<0.01	<0.005	<0.004	1.4	0.007	<0.004	0.012	<0.01	<0.02
	07.07.1987	<0.2	0.02	<0.008	0.004	<0.002	<0.002	<0.005	<0.002	<0.002	<0.005	<0.005	0.005	<0.01	0.013	<0.002	0.005	<0.001	<0.02
	31.08.1987	<3	<0.002	<0.2	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.001	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	<0.008	<0.003	0.002	0.18	<0.001	<0.05
	13.10.1987	<3	<0.003	<0.05	<0.005	<0.005	<0.002	<0.005	<0.004	<0.006	<0.01	<0.002	<0.003	<0.008	<0.003	<0.002	0.051	<0.002	0.11
	22.03.1988	<0.03	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.1
11.09.1988																			
121	28.04.1987	0.19	<0.002	0.008	0.014	<0.003	0.008	<0.005	<0.002	<0.001	<0.01	<0.005	<0.004	0.011	0.005	0.002	0.006	<0.01	<0.02
	07.07.1987	0.3	<0.01	<0.008	<0.002	<0.002	<0.002	<0.005	<0.002	<0.002	<0.005	<0.005	<0.004	<0.01	0.005	0.005	0.033	0.006	0.11
	31.08.1987	<3	<0.003	<0.05	<0.005	<0.005	<0.002	<0.005	<0.004	<0.006	<0.01	<0.002	<0.003	<0.008	0.008	0.033	<0.002	<0.001	<0.05
	13.10.1987	<3	<0.003	<0.05	<0.005	<0.005	<0.002	<0.005	<0.004	<0.006	<0.01	<0.002	<0.003	<0.008	0.005	0.076	<0.003	<0.002	0.3
	22.03.1988	<0.03	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	0.02	<0.1
11.09.1988																			

ANHANGTABELLE 4
Resultate der Pflanzenbehandlungsmittelanalytik (Wasser)

MESS- STELLE	DATUM	THURM [µg/l]	CAPTAN [µg/l]	CAPTAF. [µg/l]	FOLPET [µg/l]	DIMETH. [µg/l]	PHOSAL. [µg/l]	DISULF. [µg/l]	PARAT. [µg/l]	FENTH. [µg/l]	PERM.C [µg/l]	PERM.I [µg/l]	DICOFOL [µg/l]	TRIFOR [µg/l]	ATRAZ. [µg/l]	SIMAZ. [µg/l]	TERBUT. [µg/l]	PROPYZ. [µg/l]	ETU [µg/l]
122	28.04.1987	0,1	<0,001	<0,01	0,009	<0,003	0,01	<0,005	<0,002	<0,001	<0,01	0,01	0,007	<0,2	0,022	0,017	0,004	<0,01	<0,02
	07.07.1987	0,34	<0,01	<0,006	<0,01	<0,002	<0,002	<0,005	<0,002	<0,002	<0,005	<0,005	<0,004	0,3	0,021	0,027	0,021	0,003	<0,02
	01.09.1987	<3	<0,002	<0,2	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,001	<0,005	<0,002	<0,002	<0,002	0,4	0,081	0,009	<0,002	<0,001	0,17
	12.10.1987	<3	<0,003	<0,00	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,004	<0,008	<0,01	<0,01	<0,003	-	0,008	<0,002	<0,003	<0,002	0,08
	22.03.1988	<0,03	<0,02	<0,1	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,01	<0,00	<0,02	<0,02	<0,02	<0,1	<0,02	<0,02	<0,02	<0,01	<0,1
123	11.09.1985	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,02	0,15	<0,005	-	-
	07.07.1987	<0,2	<0,01	<0,003	<0,01	<0,002	<0,002	<0,005	<0,002	<0,002	<0,005	<0,005	<0,004	1,4	0,008	0,17	0,019	<0,001	0,05
	01.09.1987	<3	<0,002	<0,2	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,001	<0,005	<0,002	<0,002	<0,002	-	0,016	1,2	0,19	<0,001	<0,00
	13.10.1988	<3	<0,003	<0,00	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,004	<0,006	<0,01	<0,01	<0,003	-	0,012	1,3	<0,003	<0,002	0,87
	11.09.1988	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,06	0,2	<0,005	-	-
125	28.04.1987	0,39	<0,002	<0,01	0,008	<0,003	0,008	<0,005	<0,002	<0,001	<0,01	<0,01	<0,004	0,4	0,068	0,1	0,003	<0,01	<0,02
	07.07.1987	0,2	<0,01	<0,006	<0,01	<0,003	0,002	<0,005	<0,002	<0,002	<0,005	<0,005	<0,004	1,3	<0,004	0,13	0,023	0,002	<0,02
	01.09.1987	<3	<0,002	<0,2	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,001	<0,005	<0,002	<0,002	<0,002	-	0,003	0,09	<0,002	<0,001	<0,05
	13.10.1987	<3	<0,003	<0,00	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,004	<0,006	<0,01	<0,01	<0,003	-	<0,003	0,1	<0,003	<0,002	0,04
	23.03.1988	<0,03	0,02	<0,1	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,01	<0,00	<0,02	<0,02	<0,02	<0,1	<0,02	0,13	<0,02	0,01	<0,1
A	12.10.1987	<3	<0,008	<0,05	<0,005	<0,005	0,002	<0,005	<0,004	<0,006	<0,01	<0,01	<0,003	<0,003	<0,003	<0,002	<0,003	<0,002	<0,02
	21.03.1988	<0,03	0,01	<0,1	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,01	<0,03	<0,02	<0,02	<0,02	<0,1	<0,02	<0,02	<0,02	<0,01	<0,1
B	21.02.1988	<0,03	<0,02	<0,1	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,01	<0,03	<0,02	<0,02	<0,02	<0,1	<0,02	<0,02	<0,02	0,01	<0,1

SWG-HORIZONTALFILTERBRUNNEN 1950 GESAMT (UNO HORIZONTALFILTERROHRE GESONDERT)

124	20.01.1987	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	28.04.1987	1,98	0,004	<0,01	0,008	<0,003	0,011	<0,005	<0,002	<0,001	<0,01	<0,01	0,008	1,4	0,008	0,059	<0,004	<0,01	<0,02
	28.04.1987	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0,01	0,07	-	-	-
	08.07.1987	<0,005	<0,01	<0,006	<0,01	<0,002	<0,002	<0,005	<0,002	<0,002	<0,006	<0,006	<0,004	0,2	<0,004	0,093	0,019	0,002	<0,02
	02.09.1987	<3	<0,002	<0,2	<0,002	<0,002	0,015	<0,002	<0,001	<0,005	0,004	0,012	<0,002	-	0,045	0,072	<0,002	<0,001	<0,05
	14.10.1987	<3	<0,003	<0,05	0,022	<0,005	<0,002	<0,005	<0,004	<0,005	<0,01	<0,01	<0,003	-	0,013	0,044	0,077	<0,002	<0,02
	15.12.1987	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0,01	0,07	<0,03	-	-
	23.03.1988	-	<0,02	<0,1	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,01	<0,03	<0,02	<0,02	<0,02	<0,1	<0,02	0,07	<0,02	<0,01	<0,1
	19.05.1988	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0,01	0,05	<0,03	-	-
	28.01.1989	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0,01	0,06	<0,03	-	-
124.4	11.09.1985	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0,005	0,14	<0,005	-	-
	20.06.1990	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0,01	0,08	<0,01	-	-
	03.09.1987	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0,01	0,09	<0,03	-	-
124.6	14.09.1987	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0,01	0,02	<0,03	-	-
	01.10.1987	<3	<0,003	<0,05	0,13	<0,005	<0,002	<0,005	<0,004	<0,006	<0,01	<0,01	<0,003	<0,008	<0,003	0,014	<0,003	<0,002	<0,02
	08.03.1987	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0,01	0,07	<0,03	-	-
124.9	00.05.1987	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0,01	0,14	<0,00	-	-
	14.09.1987	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0,01	0,07	<0,00	-	-
	01.10.1987	<3	<0,003	<0,05	<0,005	<0,005	<0,002	<0,005	<0,004	<0,003	<0,01	<0,01	<0,003	-	0,006	0,15	<0,003	<0,002	0,24

ANHANGTABELLE 4
Resultate der Pflanzenbehandlungsmitteleanalytik (Wasser)

MESS- STELLE	DATUM	THIRAM [µg/l]	CAPTAN [µg/l]	CAPTAN [µg/l]	FOLPET [µg/l]	DMETH. [µg/l]	PHOSAL [µg/l]	DISULF. [µg/l]	PARAT. [µg/l]	FENTH. [µg/l]	PERM.C [µg/l]	PERM.I [µg/l]	DICOFOL [µg/l]	TRIFOR. [µg/l]	ATRAZ. [µg/l]	SMIAZ. [µg/l]	TERBUT. [µg/l]	PROPYZ. [µg/l]	ETU [µg/l]
-----------------	-------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	-------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	-------------------	-------------------	------------------	------------------	-------------------	-------------------	---------------

BINNENKANAL

128	28.04.1987	<0.1	0.004	<0.01	0.018	<0.003	0.012	<0.005	<0.002	<0.001	<0.01	<0.01	<0.004	<0.2	0.048	0.015	<0.004	<0.01	<0.02
	08.07.1987	0.25	<0.01	<0.009	0.013	<0.002	<0.002	<0.005	<0.002	0.002	<0.005	<0.005	<0.004	<0.01	0.12	0.02	0.068	<0.001	<0.02
	02.09.1987	<3	<0.002	<0.2	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.001	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	<0.009	0.014	0.01	<0.002	<0.001	0.09
	14.10.1987	<3	<0.003	<0.05	<0.005	<0.005	<0.002	<0.003	<0.004	<0.006	<0.01	<0.01	<0.002	<0.009	0.024	0.009	<0.003	<0.002	0.12
	23.03.1988	<0.03	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.1	0.05	<0.02	<0.02	<0.01	<0.1

SICKERSCHÄCHTE AUF DEM GEBIET DER CONTAINER-BAUMSCHULANLAGE

S 1	23.03.1988	<0.3	0.28	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02	.	<0.02	0.21	<0.02	4.3	<1
S 2	13.03.1988	<0.03	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	0.04	

VERGLEICHSMESSUNGEN (NULLPROBEN) UNBEEINFLUSSTER QUELLWÄSSER

La Delle	02.09.1987	<3	<0.002	<0.2	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.001	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	0.38	<0.002	<0.002	<0.002	<0.001	.
Jensberg	02.09.1987	<3	<0.002	<0.2	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.001	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	1.1	<0.002	<0.002	<0.002	<0.001	<0.05
Lavey l.B.	02.09.1987	<3	<0.002	<0.2	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.001	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	<0.009	<0.002	<0.002	<0.002	<0.001	<0.05
Meinholdsz	02.09.1987	<3	<0.002	<0.2	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.001	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	.	<0.002	<0.002	<0.002	<0.001	.

ANHANGTABELLE 5 Resultate der Pflanzenbehandlungsmittelanalytik (Boden)

MESS- STELLE	TIEFE [m]	DATUM	THIRAM [µg/kg]	CAPTAN [µg/kg]	FOLPET [µg/kg]	DIMETH. [µg/kg]	PHOSAL [µg/kg]	DISULF. [µg/kg]	PARAT. [µg/kg]	FENTH. [µg/kg]	PERMIL. [µg/kg]	PERMIL. [µg/kg]	DICOFOL [µg/kg]	TRIFOR. [µg/kg]	ATRAZ. [µg/kg]	SHMAZ. [µg/kg]	TERBUT. [µg/kg]	PROPYZ. [µg/kg]	ETU [µg/kg]	CS3 [mg/kg]
8	0.0-0.3	27.04.1987	7800	1.1<0.8	<0.32	<0.24	<0.16	0.24<0.40	<0.1	0.45<0.08	<0.6	<0.8	<0.8	7.3<1.1	<0.49	0.76<0.32	<0.32	<0.16	<0.16	8.7<0.05
	0.3-0.6		1500	<0.16	<0.32	<0.24	<0.16	<0.40	<0.1	0.33<0.05	<0.8	<0.8	<0.8	4.3<0.32	<0.49	<0.32	<0.32	<0.16	<0.32	<0.05
	0.6-0.8		540	<0.16	<0.32	<0.24	<0.16	<0.40	<0.1	0.39<0.08	<0.8	<0.8	<0.8	5.7<1.1	<0.48	<0.32	<0.32	<0.16	<0.32	<0.05
	0.8-1.0		50	<0.1	<0.1	<0.1	<0.05	<0.2	<0.1	<0.15	<0.2	<0.2	<0.1	n.u.	0.94	0.32	4.8<0.08	<0.08	<0.5	n.u.
	1.0-1.2		30	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.2	<0.1	<0.15	<0.2	<0.2	<0.1	n.u.	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.5	n.u.
102	0.0-0.3	22.03.1988	415	<0.5	<0.5	0.94<1.5	<0.2	<0.7	<0.2	<0.6	<0.8	<0.8	<0.5	<1.50	<0.5	<0.5	<0.5	<0.2	<0.2	n.u.
	0.3-0.6		<0.5	<0.5	<0.5	0.94<1.5	<0.2	<0.7	<0.2	<0.6	<0.8	<0.8	<0.5	<1.50	<0.5	<0.5	<0.5	<0.2	<0.2	n.u.
	0.6-0.8		<0.5	<0.5	<0.5	0.94<1.5	<0.2	<0.7	<0.2	<0.6	<0.8	<0.8	<0.5	<1.50	<0.5	<0.5	<0.5	<0.2	<0.2	n.u.
	0.8-1.0		<0.5	<0.5	<0.5	0.94<1.5	<0.2	<0.7	<0.2	<0.6	<0.8	<0.8	<0.5	<1.50	<0.5	<0.5	<0.5	<0.2	<0.2	n.u.
	1.0-1.2		<0.5	<0.5	<0.5	0.94<1.5	<0.2	<0.7	<0.2	<0.6	<0.8	<0.8	<0.5	<1.50	<0.5	<0.5	<0.5	<0.2	<0.2	n.u.
102	0.0-0.3	27.04.1987	400	0.7	8.9	3.3	12	0.49<0.40	<0.16	<0.08	5.8	30	22	0.5	0.85	0.4	2.3	2.4	0.96	<0.05
	0.3-0.6		400	0.7	8.9	3.3	12	0.49<0.40	<0.16	<0.08	5.8	30	22	0.5	0.85	0.4	2.3	2.4	0.96	<0.05
	0.6-0.8		400	0.7	8.9	3.3	12	0.49<0.40	<0.16	<0.08	5.8	30	22	0.5	0.85	0.4	2.3	2.4	0.96	<0.05
	0.8-1.0		400	0.7	8.9	3.3	12	0.49<0.40	<0.16	<0.08	5.8	30	22	0.5	0.85	0.4	2.3	2.4	0.96	<0.05
	1.0-1.2		400	0.7	8.9	3.3	12	0.49<0.40	<0.16	<0.08	5.8	30	22	0.5	0.85	0.4	2.3	2.4	0.96	<0.05
102	0.0-0.3	08.07.1987	400	0.7	8.9	3.3	12	0.49<0.40	<0.16	<0.08	5.8	30	22	0.5	0.85	0.4	2.3	2.4	0.96	<0.05
	0.3-0.6		400	0.7	8.9	3.3	12	0.49<0.40	<0.16	<0.08	5.8	30	22	0.5	0.85	0.4	2.3	2.4	0.96	<0.05
	0.6-0.8		400	0.7	8.9	3.3	12	0.49<0.40	<0.16	<0.08	5.8	30	22	0.5	0.85	0.4	2.3	2.4	0.96	<0.05
	0.8-1.0		400	0.7	8.9	3.3	12	0.49<0.40	<0.16	<0.08	5.8	30	22	0.5	0.85	0.4	2.3	2.4	0.96	<0.05
	1.0-1.2		400	0.7	8.9	3.3	12	0.49<0.40	<0.16	<0.08	5.8	30	22	0.5	0.85	0.4	2.3	2.4	0.96	<0.05
102	0.0-0.3	27.04.1987	400	0.7	8.9	3.3	12	0.49<0.40	<0.16	<0.08	5.8	30	22	0.5	0.85	0.4	2.3	2.4	0.96	<0.05
	0.3-0.6		400	0.7	8.9	3.3	12	0.49<0.40	<0.16	<0.08	5.8	30	22	0.5	0.85	0.4	2.3	2.4	0.96	<0.05
	0.6-0.8		400	0.7	8.9	3.3	12	0.49<0.40	<0.16	<0.08	5.8	30	22	0.5	0.85	0.4	2.3	2.4	0.96	<0.05
	0.8-1.0		400	0.7	8.9	3.3	12	0.49<0.40	<0.16	<0.08	5.8	30	22	0.5	0.85	0.4	2.3	2.4	0.96	<0.05
	1.0-1.2		400	0.7	8.9	3.3	12	0.49<0.40	<0.16	<0.08	5.8	30	22	0.5	0.85	0.4	2.3	2.4	0.96	<0.05
102	0.0-0.3	22.03.1988	400	0.7	8.9	3.3	12	0.49<0.40	<0.16	<0.08	5.8	30	22	0.5	0.85	0.4	2.3	2.4	0.96	<0.05
	0.3-0.6		400	0.7	8.9	3.3	12	0.49<0.40	<0.16	<0.08	5.8	30	22	0.5	0.85	0.4	2.3	2.4	0.96	<0.05
	0.6-0.8		400	0.7	8.9	3.3	12	0.49<0.40	<0.16	<0.08	5.8	30	22	0.5	0.85	0.4	2.3	2.4	0.96	<0.05
	0.8-1.0		400	0.7	8.9	3.3	12	0.49<0.40	<0.16	<0.08	5.8	30	22	0.5	0.85	0.4	2.3	2.4	0.96	<0.05
	1.0-1.2		400	0.7	8.9	3.3	12	0.49<0.40	<0.16	<0.08	5.8	30	22	0.5	0.85	0.4	2.3	2.4	0.96	<0.05
102	0.0-0.3	27.04.1987	400	0.7	8.9	3.3	12	0.49<0.40	<0.16	<0.08	5.8	30	22	0.5	0.85	0.4	2.3	2.4	0.96	<0.05
	0.3-0.6		400	0.7	8.9	3.3	12	0.49<0.40	<0.16	<0.08	5.8	30	22	0.5	0.85	0.4	2.3	2.4	0.96	<0.05
	0.6-0.8		400	0.7	8.9	3.3	12	0.49<0.40	<0.16	<0.08	5.8	30	22	0.5	0.85	0.4	2.3	2.4	0.96	<0.05
	0.8-1.0		400	0.7	8.9	3.3	12	0.49<0.40	<0.16	<0.08	5.8	30	22	0.5	0.85	0.4	2.3	2.4	0.96	<0.05
	1.0-1.2		400	0.7	8.9	3.3	12	0.49<0.40	<0.16	<0.08	5.8	30	22	0.5	0.85	0.4	2.3	2.4	0.96	<0.05
102	0.0-0.3	08.07.1987	400	0.7	8.9	3.3	12	0.49<0.40	<0.16	<0.08	5.8	30	22	0.5	0.85	0.4	2.3	2.4	0.96	<0.05
	0.3-0.6		400	0.7	8.9	3.3	12	0.49<0.40	<0.16	<0.08	5.8	30	22	0.5	0.85	0.4	2.3	2.4	0.96	<0.05
	0.6-0.8		400	0.7	8.9	3.3	12	0.49<0.40	<0.16	<0.08	5.8	30	22	0.5	0.85	0.4	2.3	2.4	0.96	<0.05
	0.8-1.0		400	0.7	8.9	3.3	12	0.49<0.40	<0.16	<0.08	5.8	30	22	0.5	0.85	0.4	2.3	2.4	0.96	<0.05
	1.0-1.2		400	0.7	8.9	3.3	12	0.49<0.40	<0.16	<0.08	5.8	30	22	0.5	0.85	0.4	2.3	2.4	0.96	<0.05

ANHANGTABELLE 5

MESS-STELLE	TIEFE [m]	DATUM	THIAM [μg/200]	CAPTAN [μg/200]	CAPTAF. [μg/200]	FOLPET [μg/200]	DMETH. [μg/200]	PHOSAL. [μg/200]	DESULF. [μg/200]	PAPAT. [μg/200]	FENTH. [μg/200]	PERNAC. [μg/200]	FERRI [μg/200]	CHOCOF. [μg/200]	TRIFOR. [μg/200]	ATHAZ. [μg/200]	SHMAZ. [μg/200]	TERBUT. [μg/200]	PROPYZ. [μg/200]	ETU [μg/200]	CS2 [μg/200]
102 e	0.00-0.05	14.10.1987																			
	0.05-0.10																				
	0.10-0.20																				
	0.20-0.50																				
	0.5-1.0																				
103-1	0.0-0.3	22.03.1988																			
	0.3-0.6																				
	0.6-0.9																				
	0.0-0.2	22.03.1988																			
	0.2-0.5																				
107	0.0-0.3	27.04.1987																			
	0.3-0.6																				
	0.6-0.9																				
	0.0-0.3	06.07.1987																			
	0.3-0.6																				
111	0.0-0.3	27.04.1987																			
	0.3-0.6																				
	0.6-0.9																				
	0.0-0.3	14.10.1987																			
	0.3-0.6																				
116	0.0-0.3	27.04.1987																			
	0.3-0.6																				
	0.6-0.9																				
	0.0-0.3	14.10.1987																			
	0.3-0.6																				
122	0.0-0.3	09.07.1987																			
	0.3-0.6																				
	0.6-0.9																				
	0.0-0.3	22.03.1988																			
	0.3-0.6																				

ANHANGTABELLE 6
Resultate der hydrochemischen Sonderparameter (Wasser)

GW-MESS- STELLE	A (µg/l)	B (µg/l)	C (µg/l)	D (µg/l)	E (µg/l)	F (µg/l)	G (µg/l)	H (µg/l)	I (µg/l)	J (µg/l)	K (µg/l)
5	<10	<10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<1.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
101	<10	<10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<1.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
102	<10	<10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<1.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
103	<10	<10	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.
104	<10	<10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<1.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
105	<10	<10	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.
106	<10	<10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<1.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
107	<10	<10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<1.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
108	<10	<10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<1.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
108	<10	<10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<1.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
110	<10	<10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<1.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
111	<10	10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<1.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
112	<10	<10	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.
113	<10	<10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<1.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
114	<10	<10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<1.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
115	<10	<10	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.
116 A	<10	<10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<1.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
116 B	<10	<10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<1.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
117 A	<10	<10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<1.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
117 B	<10	<10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<1.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
118 A	<10	<10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<1.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
118 B	<10	<10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<1.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
119 A	<10	10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<1.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
119 B	<10	<10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<1.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
120 A	<10	<10	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.
120 B	<10	<10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<1.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
121	<10	10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<1.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
122	<10	<10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<1.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
124	<10	<10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<1.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
125	<10	10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<1.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
126	<10	<10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<1.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

LEGENDE:	A	AOX	E	Dibromchloromethan	I	Tetrachlorethan
	B	Bor	F	Tribrommethan	J	Trichlorethan
	C	Trichloromethan	G	Dichloromethan	K	Tetrachlorethan
	D	Bromdichloromethan	H	1,1,1-Trichlorethan		

Probenahme: 27./28. 04. 1987

ANHANGTABELLE 7
PBM-Substanzliste

Wirkstoff-Daten			Grundwasser-Gefährdungspotential									GW-Funk	Humanexposition			Analytik
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
PBM-WIRKSTOFF	TYP	CHEM	D	AV-D	BGA-D	W-D	IVA-D	NL	CH	SGC	GW-VK	U-D	AD/DTA	RW-D	LAB-D	
(mg/kg)																
Acenaphth	I	P	x										0.03	105	0	
Alachlor	H	A	x		2			x			x	A	-	0.3	2	
Aldicarb	N.I	Ca	x	2	1	W		x	x		x	B	0.005	18	2	
Alloxymedon	H	H		3				x	x			C	0.05	175	1	
Aluminiumisobutyl	F	P														
Aluminiumphosphid	O	An	x	2		W										
Amtraz	A	S	x										0.003	11		
Anilazin	F	T	x		4								0.025	88	2	
Anthracenol	I	S														
Anthrachinon	S	S	x													
Asufam	H	Ca	x	3		W		x				C	0.36	1250	1	
Atrazin	H	T	x	3	1	W	x			x	x	B	0.0007/0.008	2	4	
Azamethiphos	I	P														
Azinphos-methyl	I	P	x				x						0.0025	9	2	
Azinprotryn	H	T													1	
Azocycloth	A	He											0.003	11	0	
Benaloxyl	F	A/He		3								C	0.05	175	0	
Benazoxin	H	He		3				x				C	0.00625	22	0	
Bendiocarb	I	He	x	3		W						C	0.004	14	1	
Benomyl	F	Ca											0.02	70	0	
Bentazon	H	He	x	3	1	W	x	x			x	C	0.0075	25	3	
Benzthiazuron	H	H											0.02	70	1	
Bifenox	H	C	x										0.03	105	1	
Bifenthrin	I	Na														
Bifentrol	F.S	He	x				x						0.01	35	1	
Brodifacum	O	S														
* Bromacil		He	x	3	1	W		x			x	C	0.025	88	2	
Bromadiolol	O	S	x												0	
Bromoxynil	H	C	x										0.003	11	2	
Bromophenoxim	H	N	x										0.0015	5	1	
Brompropylat	A	S													1	
Bupirimat	F	S											0.03	105	0	
Buprofenin	I	S														
Butralin	H	N													1	
Calciumphosphid	O	An	x	2		W										
Captafol	F	C		1											1	
Cepton	F.S	C														
Carbendazim (MBC)	F.S	He/Ca	x								x		0.01	35	1	
Carbetamid	H	A/Ca		3					x			C	0.03	105	2	
Carbofuran	I.N	Ca	x	3	2	W	x			x	x	C	0.01	35	2	
Carbosulfan	I	Ca	x	3								C	0.01	35	0	
Carboxin	F.S	Ca	x										0.025	88	0	
Chlorbutam	H	Ca											0.02	70	1	
Chlorfenvinphos	I	P			2						x	C	0.0020/0.0015	5	2	
Chloridazon	H	He	x		1	W	x			x	x	C	0.05	175	2	
Chlormephos	I	P													2	
Chlormequat (CCC)	R	S	x										0.05/0.2	175	0	
Chlorobromuron	H	H													1	
Chlorophedron	O	S	x												0	
Chlorthalidol (TOPN)	F	S	x								x		0.003	11	2	
Chloroxuron	H	H	x										0.01	35	2	
4-Chlorophenoxy-essigsäure	R	S														
Chlorpropham	E	Ca	x										0.4	1400	1	
Chlorpyrifos	I	P	x										0.01	35	1	
Chlorthal-Methyl	H	S					x									
Chlorthamid	H	A		3								C	0.001	4	0	
Chlorfuron	H	H	x		1	W					x	C	0.06/0.015	53	4	
Chlozolinal	F	He														
Chlofenchlorid (CC)	R	S														
Clofentezin	A	S	x										0.02	70		
Cycloxydim	H	S							x							
Cyfluron	H	H											0.04	140		
Cyhalothrin (lambda)	I	Na	x													
Cymoxanil	F	H	x										0.025	88	0	
Cypermethin	I	Na	x								x		0.05	175	1	
Cyproconazol	F	He														
Cyromazin	I	T														
2,4-D	H	C	x		2	W	x				x	C	0.3/0.1	100	3	
2,4-DP (Dichlorprop-P)	H	C	x		2	W	x				x	C	0.02	70	4	
Dezomet (DMTT)	F.N	P		3		W			x			A	0.0005	2	0	
Deltamethrin	I	Na	x										0.01	35	1	
Demeton-S-methylsulfon	I	P	x				x						0.005/0.001	4	2	
Desmedipham	H	Ca	x				x				x		0.00125	4	1	
Diatfos	I	P	x										0.00025	0.9	0	
Diazinon	I.S	P	x	3						x	x	A	0.002	7	3	
Dicamba	H	C	x	3	2	W		x			x	C	0.0125/0.00125	4	2	
Dichlobenil	H	C	x	3	2	W					x	C	0.04/0.01	35	3	
Dichlorometol	F	A	x										0.3	1050	2	
Dichlorphos (DDVP)	I.E	P	x										0.004	14	1	
Dictyophenylmethyl	H	C	x												0	
Dicofol	A	O	x										0.025	88	1	
Dithiofencarb	F	Ca														
Difenoconazole	H	H														
Diflufenuron	I	H	x										0.02	70	0	
Diflufenuron	H	H		3					x			C	0.02	70	0	

ANNANGTABELLE 7
PBM-Substanzliste

Wirkstoff-Daten			Grundwasser-Gefährdungspotential									GW-Funde	Humantoxikologie			Analytik
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
PBM-WIRKSTOFF	TYP	CHEM	D	AV-D	BGA-D	W-D	IVA-D	NL	CN	SGCl	GW-VK	U-D	ADMDTA	RW-D	LAB-D	
													(mg/kgd)			
Dinoseb	I	P	x	3		W					x	C	0,01	4		3
Dinitro-o-Kresol (DNOC)	I,H	N		3	4					x		C	0,01/0,005	18		1
Dinoseb	F	N	x										0,0004	1		0
Dinoseb (DNBP)	H	N		3							x	B	0,01/0,005	18		1
Dinoseb (DNBP)	H	H	x	3								C	0,0037	13		1
Dioxacarb	I	Ca														0
* D(e)quat	H	He	x	3									0,008/0,006	10		0
Othlanon	F	He	x										0,001	4		0
Diuron	H	H	x		1						x	C	0,1/0,0025	219		3
Endosulfan	I	O	x								x	B	0,008	28		3
EPIC (Epiam)	H	Cn	x										0,1	350		1
Ethionphos	I	Na														
Ethionphos	H	P	x										0,05	175		0
Ethionphos	I	Ca	x	3		W		x				C	0,1	350		1
Ethionphos	H	S	x								x		0,5	1750		2
Ethionphos	I	P	x	3						x		C	0,003	11		3
Fenitrothion	F	He	x										0,008	21		0
Fenitrothion	A	S											0,03	105		0
Fenitrothion	F,S	A	x										0,0025	8		
Fenitrothion	I	P											0,005	18		3
Fenoxypyrrol	H	He														
Fenoxypyrrol	I	Ca														
Fenpiclorat	F,S	S														
Fenpiclorat	F	He	x	3							x	C	0,003	11		3
Fenpiclorat	F	S	x										0,0005	2		0
Fenpiclorat	F	S	x										0,0005	2		0
Fenpiclorat	I	Na											0,02	70		0
Fenpiclorat	H	AC		3									0,0075	25		1
Fenpiclorat	H	C	x	3		W	x				x	C				2
Fluazifop-butyl	A	S	x													0
Fluazifop-butyl	A	S	x													
Fluazifop-butyl	H	He		3		W		x				C	0,2	700		1
Fluazifop-butyl	H	C											0,2/0,018	53		1
Fluazifop-butyl	H	S	x										0,05	175		
Fluazifop-butyl	F	He														
Fluazifop-butyl	F	He	x													
Folpet	F	O								x						1
Fonofos	I	P									x					
Fonofos	H	P											0,02	70		
Fonofos	I	P														
Fonofos	F,S	He	x										0,015	53		1
Fonofos	I	Ca														
Gibberellinsäure	R	S														
Glufoamat	H	GP						x					0,02	70		0
Glyphosat	H	GP	x							x	x		0,3	1050		1
Glyphosat	F,S	A	x										0,03	105		0
Haloxypyr-äthyläthylester	H	C	x	3								A	0,0002	0,7		0
Heptachlor	I	P	x										0,001	4		2
Heptachlor	A	S														
Imazetill	F,S	He	x										0,01	35		0
Imazetill	H	C	x										0,006	18		1
Imazetill	F,S	Ca	x										0,3	1050		1
Imazetill	H	H	x		1		x			x	x	C	0,0025	9		4
Kaliumbromat	O	An														
Kaliumbromat	F	An														
Kupfer	F	An	x													
Lenacil	H	He											1,0/0,25	875		1
Linuron	I,S	O	x	3	2	W*	x				x	B	0,01	3		
Linuron	H	H	x								x	C	0,06/0,0025	22		3
Mancozeb	F	Ca	x							x			0,05	175		0
Mancozeb	F	Ca	x							x			0,05	175		0
MCPA	H	C	x		1	W	x				x	A	0,00015/0,0025	0,5		4
MCPB	H	C												0,5		2
Mecoprop (MCPPI)	H	C	x		1	W	x			x	x	C	0,0025	9		4
Mercaptodimethur	M	Ca														1
Metazent	F	A	x	3		W		x		x	x	C	0,03	105		3
Metazent	M	S	x													0
Metamitron	H	T	x					x		x	x		0,13/0,025	58		3
Metazachlor	H	A	x	3	1	W	x	x	x	x	x	C	0,05	175		4
Methabenzthiazuron	H	H	x		1	W	x				x	C	0,07/0,05	175		3
Methazol	H	S														
Methidathion	I	P	x										0,005	18		2
Methidathion	I,M	Ca	x										0,001	4		0
Methionyl	H	Ca	x	3		W		x			x	B	0,01/0,001	4		0
Methopren	E	S														
Methyl-Thiofenat	F,S	He														
Methram	F	Ca	x										0,0025	9		0
Metobromuron	H	H	x		1						x	B	0,0045	16		4
Metolachlor	H	A	x		1			x		x	x	B	0,0015	5		4
Metazuron	H	H			1						x	C	0,05/0,0125	44		4
Metribuzin	H	T	x	3		W					x	C	0,1/0,025	89		3

ANHANGTABELLE 7
PBM-Substanzi/ste

Wirkstoff-Daten			Grundwasser-Gefährdungspotential									GW-Funde	Humantoxikologie			Analytik
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
PBM-WIRKSTOFF	TYP	CHEM	D	AV-D	BGA-D	W-D	IVA-D	NL	CH	SGC	GW-VK	Q-D	AD/DTA (mg/kg-d)	RW-D (µg/l)	LAB-D	
Metsulfuron-methyl	H	P	x										0,0025	9		
Mevinphos	I	P	x										0,0015	6	2	
Mineralöl	I/H	S	x													
Monolinuron	H	H	x			W							0,004/0,001	4	3	
Myclobutanil	F	He														
N,N-Dimethylchloracetamid	H	C														
Naphthylacetamid (alpha)	R	C														
Naphthylacetalure (alpha)	R	C	x												0	
Napropamid	H	A	x										0,3	1050	1	
Neburon	H	H														
Nikotin	I	Na														
Nitrat-Isopropyl	F	C/N	x	3		W						C	0,01	35	1	
Nuflumol	F	He	x										0,06	210	0	
Oflurea	F	A														
Orbencarb	H	Ce														
Oryzalin	H	A							x							
Oxadixyl	F	A	x	3		W			x		x	C	0,0125	44	2	
Orychlinodin	F	S														
Parathion (ethyl)	I/N	P	x	3	2		x				x	C	0,005	2	4	
Penconazol	F	He	x										0,0025	9		
Pencycuron	F/S	S	x										0,025	88	0	
Pendimethalin	H	N	x				x			x	x	C	0,005	17	3	
Permethrin	I	Na											0,05	175		
Petroldeethylat	H	S														
Petrolöl	H	S														
Phenmedipham	H	Ce	x				x			x	x		0,02/0,03	105	2	
Phoxalon	I	P	x										0,006	21	1	
Phosmet	I	P											0,02	70		
Phosphamided	I	P	x										0,005	2	0	
Piperonylbutoxid	I/E	S	x										0,03	105	0	
Pirimicarb	I	Ce	x	3		W						C	0,02	70	2	
Prochloraz	F	He	x										0,01	35	1	
Procymidon	F	He	x										0,05	175	2	
* Promethrin	T										x		0,1/0,025	88	4	
Propachlor	H	A		3				x				C	0,003	11	0	
Propenocarb-hydrochlorid	F/S	Ce	x										0,1	350		
Propargit	I	S											0,15	525		
* Propazin	T			3	1						x	C	0,01	35	4	
Propetamphos	I	P									x				2	
Propham (IPC)	I/E	Ce	x										0,015	53	2	
Propiconazol	F	He	x										0,04	140	1	
Propineb	F	Ce	x										0,005	18	0	
Propramid	H	A	x										0,0015	5	0	
Pyrazophos	F	P	x										0,003	11	2	
Pyrethrin	I	Na	x										0,04	140	0	
Pyrethrum	I/E	Na	x													
Pyridate	H	He	x	3	2	W	x				x	C	0,017	60	1	
Pyriox	F	He														
Queck Silbererz	S	An		1												
Quinalphos	I	P														
Quinfolop-ethyl	H	He	x										0,003	11		
Rotenon	I	Ne														
Schwefel	F/I	An	x													
Sethoxidim	H	S	x	3		W			x			C	0,15	525	0	
Simazin	H	T	x	3	1	W	x			x	x	C	0,005/0,02	17	4	
Sulfotopp	I	P	x										0,001	4	0	
Tebuten	H	C	x										0,3	1050	1	
Tecorens	F	A														
Terbutenazuron	I	Ce														
Terbacil	H	Ce		3								C	0,025	88	1	
Terbufos	I/N	He	x							x			0,00001	0,04		
Terbutmethon	H	P	x	3		W						C	0,003	11	1	
Terbutylaxid	H	T	x								x	C	0,003	11	4	
Terbutryn	H	T									x		0,1	350	4	
Tetrachlorvinphos	I	T														
Tetradifon	A	P													2	
Thiabendazol	S	He	x										0,3	1050	1	
Thiometuron-methyl	H	He														
Thiophenat-methyl	F/S	H	x										0,08	280	0	
Thiram (TMTD)	F/S	H	x										0,005	18	0	
Triadimeton	F	Ce	x				x						0,03	105	2	
Triadimene	F	He	x				x						0,06	210	3	
* Trichloromethylurea TCA	He		x	3				x	x	x	x	C	0,075/0,0125	44	1	
Trichlorophon	I	P	x										0,01	35	0	
Triclopyr	H	He	x	3		W		x	x			C	0,005	16	1	
Tricoeen	I	S														
Tridemorph	H	He													1	
Trifluralin	F	He														
Triflurelin	H	N	x								x	C	0,048	170	4	
Triforin	F	He	x										0,02	70		

ANHANGTABELLE 7
PBM-Substanzliste

Wirkstoff-Daten			Grundwasser-Gefährdungspotential									GW-Funde	Humantoxikologie			Analytik
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
PBM-WIRKSTOFF	TYP	CHEM	D	AV-D	SGA-D	W-D	WA-D	NL	CH	SGC	GW-VK	Q-D	ADMTA (mg/kg/d)	RW-Q (µg/l)	LAB-D	LAB-Q
Vanildethion	I	P						x					0,008	28		
Vinclozolin	F	He	x				x				x		0,07	245		2
Zineb	F	Ce	x							x			0,05	175		
Ziram	F	Ce											0,02	70		

HAUPTABBAUPRODUKTE

Alachlor					4							0				
3,6-Dichloranilin																
Aldicarb					3						x	B				
Aldicarbseifenoxid					3						x	B				
Anilalin																
2-Chloranilin					4							0				
Dichloro-Triazin					4							C				
Azinphos																
p-Aminobenzonitril												C				
Azinphos																
Desethylatrazin					3					x	x	B				4
Desisopropylatrazin					3					x	x	B				4
Desethyl-desisopropylatrazin											x					1
Hydroxymatrazin																1
Benzofenyl																
2,6-Dimethylanilin												0				
Carbamid																
Anilin												A				
Chlorfentimid																
Dichlorbenzamid												B				
Dichlorbenz												C				
Chlorfentimid																
3-Chlor-p-Toluidin					4							0				
2,4-D																
2,4-Dichlorphenol												A				
2-methyl-4-chlorphenol																
Dezinon																
G 27550 (2-Isopropyl-4-methyl-pyrimidin-5-ol)										x						
Dicamba																
3,6-Dichlorphenol												A				
Dichlorphenolcarbonsäure												B				
Dichlorbenz																
2,5-Dichlorbenzamid (BAM)					3						x	B				
Dichlorbenzamid																
ETU										x	x					
Dimeuron																
3-Chloranilin												0				
Diuron																
3,4-Dichloranilin												0				
DNOC, Dinoseb, Dinotol																
Diamino-o-Kressol					4											
Nitramino-o-Kressol					4											
Phenol										x						
Aromatische Amine												A*				
Nitrophenole												A*				
2,4-DP (Dichloroprop)																
2,4-Dichlorphenol												A				
Endosulfan																
Chlorfentimid Cyclone												A*				
Ethioncarb																
Ethioncarbseifen												C				
Ethioncarbseifenoxid												C				
Elimin																
2-Ethyl-4-ethoxy-6-hydroxypyrimidin										x						
Glyphosat																
Aminomethylphosphorsäure										x						
Isoproturon																
zu 4-Isopropylanilin										x						
hydrolytische Metaboliten																
p-Isopropylanilin												0				
Lindan																
Chlorfentimid Cyclone												A*				
Unuron																
para-Chloranilin																
3,4-Dichloranilin					4							0				
MCPA																
2-Methyl-4-Chlorphenol					4											
p-Chlorphenol												A				
MCPP																
p-Chlorphenol												A				
Metazyl																
CGA 62026 (Metazylallure)										x		0				
2,6-Dimethylanilin																
Metamitron																
Desaminometamitron										y						

ANHANGTABELLE 7
PBM-Substanzliste

Wirkstoff-Daten			Grundwasser-Gefährdungspotential									GW-Funde	Humantoxikologie			Analytik
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
PBM-WIRKSTOFF	TYP	CHEM	D	AV-D	BGA-D	W-D	IVA-D	NL	CH	SGCI	GW-VK	Ü-D	ADI/DTA	RW-D	LAB-D	
													(mg/kgd)	(µg/l)		
Metolachlor					4							0				
2,6-Dimethylentellur					4							0				
Metobromuron					4							0				
p-Bromenililn					4							0				
Metolachlor												0				
2-Methyl-6-Ethylentellur												0				
Meloxuron					4							0				
3-Chlor-4-Methoxyanilin					4							0				
1-Chlor-p-Aminophenol					4							0				
Nitroaromaten					4							A*				
Oxadiazyl					4							0				
2,6-Dimethylentellur					4							0				
Pendimethalin					4							A*				
Nitroaminoaromaten					4							A*				
Nitroaromaten					4							A*				
Aminoaromaten					4							A*				
Phenmediphen										x						
zu m-Toluidon hydrolysierte Metaboliten										x						
Propachlor												A*				
N-Isopropylentellur												A				
Anilin												A				
Pyridate					3							C				
3-Phenyl-4-Hydroxy-6-Chlorpyridazin					3							C				
Simazin					3						x	B				
Desisopropylsimazin					3					x						
Hydroxysimazin					3					x						
Terbutolazin					3							C				
Desethylterbutolazin					3							C				
2-Methoxy-4-Ethylamino-6-Amino-3,5-Triazin					3							C				
Terbutylazin					3						x	C				
Desethylterbutylazin					3						x	B				
Desisopropylsimazin					3											
Triklormethin					4							A*				
Nitroaminoaromaten					4							A*				
Nitroaromaten					4							A*				
Aminoaromaten					4							A*				

KURZLEGENDE (ausführliche Erläuterungen zu Anhangtabelle 7 in Kapitel 3.8):

Anwendungsdaten:

Spalte 1 (PBM-Wirkstoff)

In der Schweiz zugelassene, organische PBM-Wirkstoffe (EDMZ 1990)

* Im Schweizerischen Pflanzenschutzmittelverzeichnis des Jahres 1989/90 (EDMZ 1989) nicht aufgeführt.

Zulässige Anwendungsgebiete der Wirkstoffe, entsprechend Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis (EDMZ 1989)

Chemische Stoffgruppenzugehörigkeit der Wirkstoffe (EDMZ 1989)

Wirkstoffe mit Zulassung in der Bundesrepublik Deutschland (Stand 1989)

Grundwasser-Gefährungsdaten:

Spalte 5 (AV-D)

Wirkstoffe mit Anwendungsbeschränkungen gemäß der deutschen PSM-Anwendungsverordnung

Spalte 6 (BGA-D)

GW-Untersuchungsempfehlungen des deutschen Bundesgesundheitsamtes (BGA 1989)

Spalte 7 (W-D)

Wirkstoffe mit Wasserschutzauflagen der deutschen Biologischen Bundesanstalt (Stand 1990)

Spalte 8 (IVA-D)

Prioritäre Wirkstoffe der IVA-Rohwasser-Untersuchungen (IVA 1987)

Spalte 9 (NL)

Wirkstoffe der niederländischen "black list" (ANONYM 1987)

Spalte 10 (CH)

Wirkstoffe mit Anwendungsverbot in Schweizerischen GW-Schutzzonen (EDMZ 1990)

Spalte 11 (SGCI)

Prioritäre Wirkstoffe des SGCI-Untersuchungsprogrammes 1987/88 (KÜHN 1988)

Grundwasser-Funde:

Spalte 12 (GW-VK)

Wirkstoffe, die bereits in Grundwasser nachgewiesen wurden (vgl. Kap. 3.7 und Tab. 3.6)

Toxikologische Daten:

Spalte 13 (Ü-D)

Zulässige Grenzwertüberschreitungen nach der Liste des deutschen Bundesgesundheitsamtes (BGA 1989)

Spalte 14 (ADI/DTA)

ADI- bzw. DTA-Werte für PBM-Wirkstoffe nach Angaben der WHO (1987) und der DFG (1990a)

Spalte 15 (RW-D)

Trinkwasser-Richtwerte für PBM-Wirkstoffe (DFG 1990a)

Analytische Nachweisbarkeit:

Spalte 16 (LAB-D)

Analytische Nachweisbarkeit von PBM in deutschen Untersuchungslabors (ZULLEI-SEIBERT 1990)

ANHANGTABELLE 8
Liste der durch die Kantonalen Laboratorien analysierten organischen PBM-Wirkstoffe

PBM-WIRKSTOFF	TYP	PBM-UNTERSUCHUNGEN 1988					PBM-UNTERSUCHUNGEN 1989				
		ANZAHL	1	2	3	4	ANZAHL	1	2	3	4
		(Klasse 1: <0.01 µg/l; Klasse 2: 0.01-0.1 µg/l; Klasse 3: 0.1-1.0 µg/l; Klasse 4: >1.0 µg/l)									
Acephat	I										
Alachlor	H										
Aldicarb	NJ										
Alloxydimeton	H										
Aluminiumfosethyl	F										
Amibraz	A										
* Ametryn		329 (1)	0/+329	0	0	0	173 (1)	0/+173	0	0	0
Anilazino	F										
Anthracenöl	I										
Anthrachinon	S										
Azulam	H										
Atrazin	H	1359 (19)	279/+42	336	577	125	1277 (21)	327/+46	373	468	63
Azamethiphos	I										
Azinphos-methyl	I										
Aziprotryn	H										
Azocycotin	A										
Benalaxyl	F										
Benazolin	H										
Bendiocarb	I										
Benomyl	F										
Bentazon	H										
Benethiazuron	H										
Bifenox	H										
Bifenthrin	I										
Bitertanol	F,S										
Brodifacum	O										
* Bromacil		406 (2)	323/+82	0	1	0	180 (2)	107/+70	0	3	0
Bromadiolon	O										
Bromoxynil	H										
Bromophenoxie	H										
Brompropylat	A										
Bupirimate	F										
Buprofezin	I										
Butralin	H										
Captafol	F	3 (1)	3	0	0	0	5 (1)	5	0	0	0
Captan	F,S	3 (1)	3	0	0	0	5 (1)	5	0	0	0
Carbendazim (MBC)	F,S										
Carbetamid	H										
Carbofuran	I,N	411 (4)	324/+87	0	0	0	168 (3)	110/+75	0	0	0
Carbosulfon	I										
Carboxin	F,S										
Chlorbutam	H										
Chlorfenvinphos	I	3 (1)	3	0	0	0	5 (1)	5	0	0	0
Chloridazon	H	102 (2)	20/+82	0	0	0	70 (1)	0/+70	0	0	0
Chlormephos	I										
Chlormequat (COC)	R										
Chlorobromuron	H										
Chlorophacinon	O										
Chlorothaloril (TCPN)	F	3 (1)	3	0	0	0	5 (1)	5	0	0	0
Chloroxuron	H										
4-Chlorophenoxy-essigsäure	R										
Chlorpropham	E										
Chlorpyrifos	I	3 (1)	3	0	0	0	5 (1)	5	0	0	0
Chlorthal-Methyl	H										
Chlorthiamid	H										
Chlortaluron	H	409 (3)	324/+85	0	0	0	180 (2)	110/+70	0	0	0
Chlorthalnat	F										
Chlofenchlorid (CC)	R										
Clofentezin	A										
Cyloxydim	H										
Cycluron	H										
Cyhalothrin (Iemba)	I										
Cymoxanil	F										
Cypermethrin	I										
Cyproconazol	F										
Cyromazin	I										
2,4-D	H	102 (2)	20/+82	0	0	0	70 (1)	0/+70	0	0	0
2,4-DP (Dichlorprop-P)	H										
Dazomet (DMTT)	F,N										
* DDT	I	6 (1)	6	0	0	0	4 (1)	4	0	0	0
Deltamethrin	I										
Demeton-S-methylsulfon	I										

ANNANGTABELLE 8
Liste der durch die Kantonalen Laboratorien analysierten organischen PBM-Wirkstoffe

PBM-WIRKSTOFF	TYP	PBM-UNTERSUCHUNGEN 1988					PBM-UNTERSUCHUNGEN 1989				
		ANZAHL	1	2	3	4	ANZAHL	1	2	3	4
		(Klasse 1: <0.01 µg/l; Klasse 2: 0.01-0.1 µg/l; Klasse 3: 0.1-1.0 µg/l; Klasse 4: >1.0 µg/l)									
Desmedipham	H										
* Desmefryn		329 (1)	0/329	0	0	0	173 (1)	0/173	0	0	0
Dialltoa	I										
Diazinon	I.S	105 (4)	23/482	0	0	0	81 (3)	11/470	0	0	0
Dicamba	H										
Dichlobenil	H	2 (1)	0	2	0	0	8 (1)	0	8	0	0
Dichlorfuanid	F	3 (1)	3	0	0	0	5 (1)	5	0	0	0
Dichlorphos (DDVP)	I.E	1 (1)	1	0	0	0	3 (1)	3	0	0	0
Diclofopmethyl	H										
Dicofol	A	3 (1)	3	0	0	0	5 (1)	5	0	0	0
Diethofencarb	F										
Difenoxyuron	H										
Diflufenoxuron	I										
Dimofuron	H										
Dimethoat	I	2 (1)	2	0	0	0	8 (1)	8	0	0	0
Dinitro-o-Kresol (DNOC)	I.H										
Dinocap	F										
Dinoseb (DNBP)	H										
Dinoterb (DNTBP)	H										
Dioxacarb	I										
Diquat	H										
Dithlanon	F										
Diuron	H	742 (5)	311/414	2	15	0	353 (3)	103/4243	2	5	0
Ethioseflan	I	9 (2)	9	0	0	0	13 (2)	13	0	0	0
EPTC (Eptam)	H										
Estenvalerat	I										
Ethephon	R										
Ethiofencarb	I										
Ethofumesat	H										
Etrinfos	I	3 (2)	3	0	0	0	11 (2)	3/8	0	0	0
Fenarimol	F										
Fenbutatin-oxylde	A										
Fenfuram	F.S										
Fenitrothion	I	1 (1)	1	0	0	0	3 (1)	3	0	0	0
Fenoxapropethyl	H										
Fenoxycarb	I										
Fenpiclonil	F.S										
Fenprolmerph	F	2 (1)	0	2	0	0	8 (1)	0	8	0	0
Fentin-acetat	F										
Fentinhydroxyd	F										
Fenvalerat	I										
Flamprop-isoethyl	H										
Flusilop-buthyl	H										
Flubenzamin	A										
Fluoroxypyr	H										
Flurenol	H										
Flurochloridon	H										
Flusilazol	F										
Flutriafol	F										
Folpet	F	3 (1)	3	0	0	0	5 (1)	5	0	0	0
Fonofos	I	1 (1)	1	0	0	0	3 (1)	3	0	0	0
Fomothion	H	1 (1)	1	0	0	0	3 (1)	3	0	0	0
Fosamin-Ammonium	I										
Fuberidazol	F.S										
Furethlocarb	I										
Gibberellinsäure	R										
Glufosinate	H										
Glyphosat	H	197 (2)	115/82	0	0	0	134 (2)	56/70	0	0	8
Guazatine	F.S										
Haloxypol-aethoxyaethylaat.	H										
Heptenophos	I	1 (1)	1	0	0	0	3 (1)	3	0	0	0
Hexythiazox	A										
Imazalil	F.S										
Ioxynil	H										
Iprodion	F.S	3 (1)	3	0	0	0	5 (1)	5	0	0	0
Isoproturon	H	412 (4)	321/85	2	4	0	188 (3)	108/70	9	1	0
Lenacil	H										
Lindan	I.S	3 (1)	3	0	0	0	5 (1)	5	0	0	0
Linuron	H										

ANHANGTABELLE 8
Liste der durch die Kantonalen Laboratorien analysierten organischen PBM-Wirkstoffe

PBM-WIRKSTOFF	TYP	PBM-UNTERSUCHUNGEN 1998					PBM-UNTERSUCHUNGEN 1999				
		ANZAHL	1	2	3	4	ANZAHL	1	2	3	4
		(Klasse 1: <0,01 µg/l; Klasse 2: 0,01-0,1 µg/l; Klasse 3: 0,1-1,0 µg/l; Klasse 4: >1,0 µg/l)									
Mancozeb	F										
Maneb	F										
MCPA	H	102 (2)	20/+82	0	0	0	70 (1)	0/+70	0	0	0
MCPB	H	102 (2)	20/+82	0	0	0	70 (1)	0/+70	0	0	0
Mecoprop (MCP)	H										
Mercaptidimethur	M										
Metasaxyl	F	411 (4)	324/+85	2	0	0	188 (3)	110/+70	8	0	0
Metaldethyd	M										
Metamitron	H	107 (3)	24/+82	1	0	0	78 (2)	8/+70	0	0	0
Metazachlor	H	5 (1)	3	2	0	0	8 (1)	8	0	0	0
Methabenzthiazuron	H	2 (1)	0	2	0	0	8 (1)	0	8	0	0
Methazol	H										
Methidathion	I	1 (1)	1	0	0	0	3 (1)	3	0	0	0
Methiocarb	I,M										
Methomyl	I										
Methoprene	E										
Methyl-Thiophanat	F,S										
Meftam	F										
Metobromuron	H	2 (1)	0	2	0	0	8 (1)	8	0	0	0
Metolachlor	H	114 (3)	20/+82	12	0	0	78 (2)	0/+70	8	0	0
Metoxuron	H	2 (1)	0	2	0	0	8 (1)	0	8	0	0
Metribuzin	H	44 (2)	41	2	1	0	18 (2)	18	0	0	0
Metasulfuron-methyl	H										
Mevinphos	I	1 (1)	1	0	0	0	3 (1)	3	0	0	0
Mineralöl	I,H										
Monolinuron	H	2 (1)	0/+2	0	0	0	8 (1)	0/+8	0	0	0
Myclobutanil	F										
N,N-Diallyldichloracetamid	H										
Naphthylacetamid (alpha)	R										
Naphthylsulfure (alpha)	R										
Napropamid	H										
Heburon	H										
Nikotin	I										
Nilrotal-isopropyl	F										
Nuflumol	F										
Oflurace	F										
Orbencarb	H										
Oryzalin	H										
Oxadixyl	F	2 (1)	2	0	0	0	8 (1)	8	0	0	0
Oxychinotin	F										
Parathion	I,N	1 (1)	1	0	0	0	3 (1)	3	0	0	0
* Parathion-ethyl		2 (1)	2	0	0	0	8 (1)	8	0	0	0
* Parathion-methyl		2 (1)	2	0	0	0	8 (1)	8	0	0	0
Pencconazol	F										
Pencycuran	F,S										
Pendimethalin	H	2 (1)	2	0	0	0	8 (1)	8	0	0	0
Permethrin	I										
Petroldestillat	H										
Petrolöl	H										
Phenmedipham	H										
Phosalone	I	1 (1)	1	0	0	0	3 (1)	3	0	0	0
Phosmet	I	1 (1)	1	0	0	0	8 (1)	3	0	0	0
Phosphamidon	I	1 (1)	1	0	0	0	3 (1)	3	0	0	0
Piperonylbutoxid	I,E										
Pirimicarb	I										
Prochloraz	F										
Procymidon	F	3 (1)	3	0	0	0	5 (1)	5	0	0	0
* Profenarol		329 (1)	0/+329	0	0	0	173 (1)	0/+173	0	0	0
* Prometon		328 (1)	0/+329	0	0	0	173 (1)	0/+173	0	0	0
* Prometryn	H	476 (4)	379/+80	7	9	1	369 (5)	211/+73	62	21	2
Propachlor	H										
Propamocarb-hydrochlorid	F,S										
Propargit	I										
* Propazin		411 (2)	0/+411	0	0	0	248 (3)	1/+243	1	1	0
Propetamphos	I	2 (1)	2	0	0	0	8 (1)	8	0	0	0
Propion (IPC)	I,E										
Propiconazol	F										
Propineb	F										
Propyzamid	H										
Pyrazophos	F	1 (1)	1	0	0	0	3 (1)	3	0	0	0
Pyrethrin	I										

ANHANGTABELLE 8
Liste der durch die Kantonalen Laboratorien analysierten organischen PBM-Wirkstoffe

PBM-WIRKSTOFF	TYP	PBM-UNTERSUCHUNGEN 1988					PBM-UNTERSUCHUNGEN 1989				
		ANZAHL	1	2	3	4	ANZAHL	1	2	3	4
		(Klasse 1: <0.01 µg/l; Klasse 2: 0.01-0.1 µg/l; Klasse 3: 0.1-1.0 µg/l; Klasse 4: >1.0 µg/l)									
Pyrethrum	I,E										
Pyridate	H										
Pyrifenox	F										
Quinalphos	I	1 (1)	1	0	0	0	3 (1)	3	0	0	0
Quinalop-ethyl	H										
Retenon	I										
* Sebutylazin							1 (1)	1	0	0	0
Setheklidin	H										
Simezin	H	826 (12)	583/+45	231	87	0	854 (16)	438/+47	295	74	0
* Simebryn		329 (1)	0/+329	0	0	0	173 (1)	0/+173	0	0	0
Sulfotepp	I										
* TCA (Trichloressigsäure)	H	123 (2)	40/+82	0	1	0	70 (1)	0/+70	0	0	0
Tebutam	H										
Tecoran	F										
Tellubenzuron	I										
Terbacil	H										
Terbufos	I,N										
Terbumeton	H										
Terbutylazin	H	743 (5)	555/+83	66	39	0	562 (9)	304/+70	129	48	3
Terbutryn	H	2 (1)	2	0	0	0	65 (2)	65	0	0	0
Tetrachlorvinphos	I	1 (1)	1	0	0	0	3 (1)	3	0	0	0
Tetradifon	A	1 (1)	1	0	0	0	3 (1)	3	0	0	0
Thiabendazol	S										
Thiameturon-methyl	H										
Thiophan-methyl	F,S										
Thiram (TMTD)	F,S										
Triadimeton	F	2 (1)	2	0	0	0	8 (1)	8	0	0	0
Triadimenol	F	2 (1)	2	0	0	0	8 (1)	8	0	0	0
Trichlorphon	I	1 (1)	1	0	0	0	3 (1)	3	0	0	0
Triclopyr	H										
Tricosen	I										
Tridemorph	H										
* Trietazin							2 (1)	1	0	1	0
Trifluralin	F										
Trifluralin	H	331 (2)	2/+329	0	0	0	181 (2)	0/+173	8	0	0
Triflorin	F										
Vanidothion	I										
Vincozolin	F	5 (2)	3	2	0	0	13 (2)	5	8	0	0
Zineb	F										
Ziram	F										

HAUPTABBAUPRODUKTE

Aminomethyl-Phosphorsäure	197 (2)	115/+82	0	0	0	70 (1)	0/+70	0	0	0
Desethylazidin	126 (3)	23/+2	30	65	0	276 (6)	105/+2	54	108	7
Desisopropylatrazin	2 (1)	2	0	0	0	8 (1)	8	0	0	0
DDT-Metaboliten	8 (1)	8	0	0	0	4 (1)	4	0	0	0

LEGENDE:

	Wirkstoffe, die nicht im PSM-Verzeichnis 1989/90 (EDMZ 1989) verzeichnet sind.
TYP	Anwendung laut PSM-Verzeichnis 1989/90 als F=Fungizid, I=Insektizid, A=Akterizid, N=Nematizid, M=Molluskizid, O=Rodentizid, S=Saatzelbstmittel, H=Herbizid, R=Regulator für die Pflanzenentwicklung, E=Mittel zum Schutz von Erntegütern, (ohne Beizstoffe und Veredlungswachse).
ANZAHL	Zahl der insgesamt auf diesen Wirkstoff analysierten Wasserproben; in Klammern: Zahl der Kantone in denen solche Untersuchungen stattfanden.
1, 2, 3, 4	Ergebnisse der Untersuchungen wiedergegeben in 4 Ergebnisklassen: Klasse 1: <0.01 µg/l; Klasse 2: 0.01-0.1 µg/l; Klasse 3: 0.1-1.0 µg/l; Klasse 4: >1.0 µg/l (Werte mit "+" in Klasse 1: Nachweisgrenze >0.01 µg/l)

- ANALYTIKBESCHREIBUNGEN -

(aus: CLAYTEX CONSULTING 1989)

Analytikbeschreibung 1

Die Substanzen wurden in einem Gaschromatographen (Hewlett Packard, Modell 5890) mit einer 50 m langen Kapillarsäule (FS-SE-54-ch 0.25 - 0.32 ID, Belegung 5 % Phenyl-, 1 % Vinyl- und 94 % Methylsilicon) und einem Temperaturprogramm (100 °C - 4 °C/min - 160 °C - 10 °C/min - 300 °C - 3 min) bestimmt. Als Träger- und Make-up-Gas diente Stickstoff (5.0). Die Detektor-Temperatur sowohl für den Stickstoff-Phosphor-Detektor (MPD) als auch für den Elektroneineinfang-Detektor (ECD) betrug 320 °C. Für die Einspritzung wurde ein Kaltaufgabensystem (Gerstel) verwendet.

Zur Kalibrierung wurde eine Standardlösung der zu untersuchenden Substanzen in Toluol hergestellt und die Kalibrierungstabelle täglich überprüft.

Die HPLC-Bestimmung wurde isokratisch bei Zimmertemperatur (20 °C) mit einem UV-Detektor (204 nm) durchgeführt. Als Trennsäule diente eine mit Multospher RP-18 gefüllte Stabssäule (250x4 mm) bei 140 kg/cm². Das Laufmittel war ein Gemisch von Acetonitril und Wasser im Verhältnis 60 : 40 (Abbildung E 2).

Wegen der allgemeinen Grundbelastung wurden die Proben in 1 : 10 oder 1 : 100 Verdünnungen eingespritzt (Einspritzmenge = 25,0 µl).

Zusätzlich wurden folgende Bestimmungen bei der Erstuntersuchung durchgeführt:

1. Gesamter organischer Kohlenstoff TOC
2. Adsorbierbare organische Halogenverbindungen AOX
3. Leichtflüchtige Halogen-Kohlenwasserstoffe LHKW
4. Bor mittels ICP-AES

Da die Befunde jedoch unter den jeweiligen Bestimmungsgrenzen lagen, wurden diese Untersuchungen später nicht weiter verfolgt.

Pestizide

B o d e n p r o b e

50 g Bodenprobe wurde mit 50 g Na₂SO₄ gut homogenisiert und anschließend mit 150 ml Dichlormethan geschüttelt (Ultraschallbad, 10 min.) und eine Minute stehen gelassen. 75 ml vom klaren Überstand entsprechend 25 g Probe wurde auf etwa 1 ml in einem Rotationsverdampfer (200 mbar, Membranpumpe, 30 - 35 °C) eingeeengt und auf einer Silica Gel Säule vorgereinigt. Hierfür wurde das Silica Gel auf 450 °C 3 Stunden lang getrocknet und anschließend mit 10 % H₂O im Ultraschallbad homogenisiert. 10 g von dem so behandelten Material wurden in eine Säule (2,0 cm Ø) gepackt und mit Methylenchlorid vorgewaschen. Die Probe wurde auf diese Säule gegeben und nach dem Absinken wurde mit 100 ml Methylenchlorid nachgewaschen. Das Eluat wurde in einem Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingeeengt und mit 1 ml Toluol aufgelöst. Die Lösung wurde dann durch Zuströmen von Stickstoff auf etwa 100 µl eingeeengt und auf 200 µl aufgefüllt.

W a s s e r p r o b e

600 ml Wasserprobe wurden mit 40 ml Dichlormethan in einem 1 l Scheidetrichter 10 min lang in einer Schüttelmaschine auf höchster Stufe geschüttelt und 5 min stehen gelassen.

Die organische Schicht wurde möglichst sauber in einer Veithalgasflasche aufgefangen. Die Extraktion wurde noch zweimal mit je 40 ml Dichlormethan wiederholt und die gesammelten Extrakte mit Na₂SO₄ getrocknet. Die Wasser-schicht wurde verworfen. Der Extrakt wurde anschließend auf eine Na₂SO₄-Säule (2 mm Ø, 2 cm hoch gepackt, etwa 5 - 10 g) gegeben und das Eluat in einem 250 ml Spitzkolben aufgefangen. Die Säule wurde mit 75 ml Dichlormethan nachgespült und der so vorgereinigte Extrakt (mit Waschlösung) wurde bis zur Trockne eingeeengt. Die Wand wurde mit 1 ml Toluol abgespült und die

Lösung auf etwa 100 µl eingeeengt (Diese Einengung wurde durch Zuströmen von Stickstoff durchgeführt. 200 mbar, 30 - 35 °C).

Das Konzentrat wurde durch eine 0,2 ml Pipette auf 1 µl genau abgemessen und durch Nachtropfen von frischem Toluol in den Spitzkolben genau auf 200 µl aufgefüllt.

Für die HPLC-Bestimmung wurde 100 µl Toluol Probe mit Stickstoff zur Trochne eingeeengt und in ein Gemisch von Acetonitril und Wasser im Verhältnis 60 : 40, 100 µl, aufgenommen.

Analytikbeschreibung 2

Deiquat Bestimmung

Reagenzien

- 1) NH_4Cl -Lösung ($\approx 27\%$, gesättigt)
- 2) NH_4Cl -Lösung, 2,5 %
- 3) Natronlauge, 10 N
- 4) Salzsäure, 2 N
- 5) Schwefelsäure, 10 N
- 6) Titriplex III, 50 %
- 7) Deiquat Standardlösungen: 2,0; 1,0; 0,5; 0,2; 0,1 µg/ml in gesättigter NH_4Cl -Lösung
- 8) Natriumdithionit: 0,2 % in 0,3 N Natronlauge

Extraktion:

50 g Erdprobe wurde mit 100 ml Wasser im Ultraschallbad 10 Minuten lang homogenisiert und über Nacht stengelgelassen. Sie wurden in langhalsigen Rundkolben mit 15 ml 15N H_2SO_4 stufenweise angebeizt und 5 Stunden lang mit Rückfluß unter gelegentlichem Schwenken gekocht. Die gekühlten Proben wurden durch eine Nutsche abgesaugt und die Kolben und Filteransätze mehrmals nachgespült. Das Filtrat mit Waschwasser wurde mit Natronlauge auf $\text{pH} = 8,0$ gebracht und mit Titriplex III-Lösung der pH -Wert wieder auf etwa 5-7 eingestellt.

10 g Austauschharz wurden mit Wasser auf eine Säule (10 cm x 1 cm) gegeben und nach dem Ablaufen mit je 30 ml 2 N-Salzsäure und Wasser gewaschen. Der Extrakt wurde auf die Säule aufgetragen ($\approx 7,0$ ml/min) und anschließend mit 30 ml Wasser, 50 ml Salzsäure, 25 ml Wasser und 50 ml 2,5%ige NH_4Cl -Lösung nachgewaschen.

Der Wirkstoff wurde dann mit 50 ml gesättigter NH_4Cl -Lösung eluiert und in einem 800 ml Meßkolben aufgefangen und aufgefüllt.

10 ml dieses Eluats wurden mit 2 ml Natriumdithionitlösung gut durchmischt und innerhalb 2 Minuten bei 375, 379, 383 und 385 nm gegen gesättigte NH_4Cl -Lösung gemessen.

Je 10 ml Standardlösungen von Deiquat in gesättigter NH_4Cl -Lösung wurden mit 2 ml Natriumdithionit wie oben behandelt und bei 379 nm gemessen. Eine Eichkurve mit Standardlösungen wurde hergestellt.

Die Extinktionswerte der Proben wurden für Korrekturen wie folgt ausgerechnet:

$$\begin{aligned} \text{I} &: e_{379} (\text{Korr. 1}) = 3,79 \times e_{379} - 2,28 \times e_{375} - 1,52 \times e_{385} \\ \text{II} &: e_{379} (\text{Korr. 2}) = 2,49 \times (2 \times e_{379} - e_{375} - e_{383}) \end{aligned}$$

Der Mittelwert von Korr. 1 und Korr. 2 ergibt den korrigierten e_{379} Wert und die Menge des Deiquat wird von der Eichkurve abgelesen.

Die Bestimmungsgrenze lag bei 50 µg/kg.

Analytikbeschreibung 3

Bestimmung des Paraquat

- (1) Schwefelsäure = 15 N
- (2) gesättigte NH_4Cl -Lösung
- (3) Natriumdithionit 1%ige Lösung in 1N NaOH
- (4) Paraquat Standard Lösung 200 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (d.h. 276,5 μg Paraquatdichloride)
- (5) Paraquat Standard Lösungen entsprechend 2,0; 1,0; 0,5; 0,1 und 0,025 $\mu\text{g}/\text{ml}$ in gesättigter NH_4Cl -Lösung
- (6) Natronlauge 10 N

Erprobten:

50 g Probe wurden über Nacht mit 100 ml Wasser stengelassen und mit 15 ml 15 N H_2SO_4 fünf Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde der Extrakt durch eine Nutsche (Blaubandfilter, beschichtet mit etwa 10 g Celit) filtriert, das Sediment dreimal mit je 50 ml Wasser nachgewaschen. Das Filtrat und Waschwasser wurden mit 10 g Dowex 50 Wx8, 100-200 Mesh 30 Minuten umgerührt, 30 Minuten stengelassen. Der Überstand wurde dekantiert und der Rest zweimal mit je 200 ml H_2O nachgewaschen. Das Austauschharz wurde dann in eine Säule gepackt und etwa 1,5 cm hoch mit festem NH_4Cl beschichtet. Die Säule wurde mit 50 ml gesättigter NH_4Cl -Lösung extrahiert (1-2 ml/min) und das Eluat auf 50 ml aufgefüllt.

Der Inhalt wurde mit 12,5 ml Natronlauge 15 Stunden bei 60 °C inkubiert, abgekühlt und eventuell klar zentrifugiert.

25 ml der klaren Lösung wurden mit 2,0 ml Natriumdithionitlösung durchgemischt und die Extinktion bei 392, 396, 400 und 401 nm gegen ein 15 Stunden auf 60 °C erhitztes Gemisch aus 20 ml gesättigter NH_4Cl -Lösung und 5 ml Natronlauge gemessen, dem nach dem Abkühlen 2,0 ml Natriumdithionit zugesetzt wurden.

20 ml Standardlösung (entsprechend 40, 30, 20, 15, 10, 5, 2, 1 und 0,5 μg Paraquat) wurden mit 5 ml Natronlauge 15 Stunden bei 60 °C gehalten, nach dem Abkühlen mit 2,0 ml Natriumdithionitlösung versetzt und innerhalb fünf Minuten bei 396 nm gegen die Kontrolllösung gemessen. Die Kontrollprobe wurde aus 20 ml gesättigter NH_4Cl -Lösung und 5 ml Natronlauge angesetzt und nach 15stündiger Inkubation bei 60 °C genauso behandelt wie die Standards. Eine Eichkurve in dem Bereich verlief linear.

Die Bestimmungsgrenze lag bei 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Analytikbeschreibung 4

Bestimmung von Thiram und anderen schwefelhaltigen Pestiziden (z.B. Maneb, Mancozeb, Propineb, Zineb und Thiram)

Reagenzien

- (1) Schwefelsäure = 15 N
- (2) Reagenzlösung 48 mg Kupfer (II) Acetat-Monohydrat wurden mit 100 g Diethanolamin in etwa 400 ml Methanol aufgelöst und mit Methanol auf einen Liter aufgefüllt.
- (3) CS_2 -Standardlösungen: etwa 1 ml CS_2 wurde (= 0,8 ml) in etwa 40 ml Methanol aufgenommen und genau gewogen und auf 500 ml aufgefüllt. Von dieser Stammlösung wurden 5 ml in einen 50 ml Meßkolben pipettiert und mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt. 1 ml dieser Lösung wurde weiter auf 50 ml verdünnt.

0,5, 1,0, 1,5 5,0 ml der verdünnten CS₂-Lösung wurden in einem 25-ml-Meßkolben mit wenig Methanol verdünnt, 15 ml Reagenzlösung beige-mischt und die Mischung mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt. Die Absorption wurde nach 60minütigem Stehen bei 435 nm gegen eine Kontrollprobe (eine Standard- ohne CS₂-Lösung) gemessen. Eine Eichkurve wurde hergestellt.

Bei dieser Methode werden alle schwefelhaltigen Pestizide erfasst und als Summe bestimmt.

Die Proben (25-100 g) wurden in Rundkolben eingewogen und mit 100 ml Wasser homogenisiert, 30 ml 15 N Schwefelsäure tropfenweise zugegeben und 60 Minuten extrahiert. Die entstehenden Schwefelkohlenstoffdämpfe wurden durch Rückflußkühler mit 15 ml Reagenzlösung als Vorlage in Absorptionsröhrchen aufgefangen. Nach dem Abkühlen wurde die farbige Lösung eventuell wieder auf 15 ml aufgefüllt und gegen eine Kontrolllösung bei 435 nm gemessen.

Die CS₂-Gehalte werden von der Eichkurve abgelesen und auf Gehalte pro kg Probe umgerechnet.

Die Bestimmungsgrenze von CS₂ lag bei 10 µg/kg.

1 g CS ₂ Unit	würde	1,745 g	Manab
		3,349 g	Mancozeb
		1,582 g	Thiram
	oder	1,814 g	Zineb

entsprechen.

Analytikbeschreibung 5

Organischer Kohlenstoff (T O C)
(nach DIN 38 409 H 3)

Etwa 30 ml der angesäuerten Probe (siehe oben, AOX) werden 30 Minuten lang mit Sauerstoff durchgeblasen, je nach Belastung verdünnt und in einen Analysator eingespritzt. Der Analysator enthält einen UV-Reaktor, in den kontinuierlich saure Kaliumperoxodisulfat-Lösung (K₂S₂O₈) eingespritzt wird. Der organische Anteil der Probe wird hier rasch oxidiert und das resultierende Kohlendioxid weiter in einen nichtdispersiven Infrarot-Detektor (NDIR) geleitet. Dabei kommt es zu einem elektrischen Signal, das als Peak registriert wird.

Das Gerät wird mit einer Standardlösung geeicht und die Eichung durch eine Kontrolllösung nachgeprüft.

Die Bestimmungsgrenze lag bei 0,2 mg/l.

Analytikbeschreibung 6

Adsorbierbare organische Halogen-Verbindungen (A O X)
(nach DIN 38 409 H 14)

Die zu untersuchende Wasserprobe wird mit konzentrierter Salpetersäure (etwa 1 ml/500 ml Probe) auf pH = 2 eingestellt, 24 Stunden im Kühlschrank (bei 4 °C) stehengelassen und über Nacht bei 20 °C temperiert (Zimmertemperatur). 80 ml der Probe werden dann durch eine mit Aktivkohle-beschickte Adsorptionsäule mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 3,3 ml/min gepumpt, mit verdünnter Natriatlösung gewaschen und die feuchte Aktivkohle in einem Quarzschiffchen bei mindestens 900 °C im Sauerstoffstrom verbrannt.

Die entstandenen Gase werden durch Schwefelsäure geleitet, um eine eventuelle Verdünnung des Zellelektrolytes durch den mitproduzierten Wasserdampf auszuschießen. Anschließend wird der Halogenwasserstoff in der Meßzelle aufgefangen und das Halogenid automatisch coulometrisch mit Silberionen titriert.

Der Elektrolyt besteht aus Essigsäure-Natriumacetat-Puffer.

Bei diesem Verfahren werden die organisch gebundenen Brom- und Jodionen mit erfaßt und als Chlorid gemessen.

Die Bestimmungsgrenze lag bei 10 µg/l.

Analytikbeschreibung 7

Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe (LHKW)
(nach DIN-Entwurf 38 407 F 4)

Wasserproben

100 ml Wasserprobe werden in einem vorher ausgeheizten Standardkolben mit 2,0 ml HKU-freiem Pentan versetzt. von Hand zwei Minuten lang gut geschüttelt und nach 30 minütigem Stehenlassen ein Aliquot in einen Gaschromatograph (Shimadzu) eingespritzt und mit Elektronen-Einfang-Detektor (ECD) gemessen.

Bei einer Injektor- und Detektor-Temperatur von 250 °C und einer Säulentemperatur von 80 °C wurden 2 µl der Probe zur Bestimmung eingesetzt.

Bestimmungsgrenzen:

Wasserproben:	Methylchlorid	-	1	µg/l
	alle übrigen	-	0,1	µg/l

Analytikbeschreibung 8

Induktivgekoppeltes Plasma - Atomemissionsspektroskopie (ICP-AES)

Bei Zufuhr von Energie werden Atome angeregt und geben die Energie wieder ab in Form von charakteristischen Linien. Durch Messung der Strahlungsintensitäten der so erzeugten einzelnen Wellenlängen ist es möglich, eine quantitative Auswertung vorzunehmen.

Die Anregung geschieht im Plasma, erzeugt durch Radiowellen (2 - 2.5 kw bei 27 Megahertz). Argongas wird kontinuierlich durch eine Spule geblasen und dabei die Energie auf das Argon übertragen, das deshalb ein Plasma bildet. Es kommt bei einer Temperatur von etwa 10.000 Kelvin zu einer flammenartigen Erscheinung. Bei dieser hohen Temperatur werden alle chemischen Verbindungen zerstört und die frei gewordenen Atome erzeugen die charakteristischen Emissionsspektren.

Die optimale Wellenlänge für Bor ist 249,77 nm.

Die Bestimmungsgrenze für Bor lag bei 10 ppm/l.

Erfassung organischer Spurenbelastungen, insbesondere durch Pflanzenbehandlungsmittel, in oberflächennahen Lockergesteins-Grundwässern

Ronald KOZEL

Universität de Neuchâtel
Centre d'Hydrogéologie
Rue Emile-Argand 11
CH - 2007 NEUCHÂTEL / SWITZERLAND
Tel. +41/(0)38.23.26.00 Fax +41/(0)38.23.26.01 E-mail kozel@chyn.unine.ch

334 S., 103 Abb., 71 Tab., 9 Anl.

Kurzfassung

Schlagwörter: Grundwasser, Wasserqualität, Pflanzenbehandlungsmittel, Untersuchungsmethodik, Intensivlandwirtschaft, Schweiz, Seeland-Aquifer

Eine Grundwasserschutzstudie in der Umgebung der Trinkwasserefassung von Worben im Seeland-Grundwasserleiter (Kanton Bern, NW-Schweiz) erlaubte die detaillierte Abklärung der Grundwasserqualität in einem landwirtschaftlich intensiv genutzten Einzugsgebiet, exemplarisch für schweizerische Mittellandaquifere. Die ca. 25 m mächtigen postglazialen Kles- und Sandserien des Seeland-Aquifers enthalten eines der wichtigsten Grundwasservorkommen des Kantons. Ein durchwegs geringer Grundwasser-Flurabstand und geringmächtige Deckschichten sind der Grund für die hohe Empfindlichkeit des Grundwassers gegenüber Belastungseinträgen. Zunehmend hohe Nitratgehalte werden infolge der wachsenden Intensivierung der Landwirtschaft verbreitet beobachtet.

Besonders hohe Dünger- und Pflanzenbehandlungsmittelmengen kamen in den Container-Baum- und Obstplantagen und landwirtschaftlichen Intensivkulturen in unmittelbarer Nachbarschaft des Horizontalfilterbrunnens von Worben zum Einsatz. Die vorgenommene Grundwasser-Gefährdungsabschätzung basierte daher vor allem auf eingehenden Abklärungen des anorganisch-hydrochemischen Ist-Zustandes und des Vorkommens von organischen Mikroverunreinigungen in Boden und Grundwasser. Weitere Elemente waren das hydraulische Aquiferverhalten, dessen Empfindlichkeit gegen Schadstoffeinträge, die Ermittlung des realen landwirtschaftlichen Dünger- und Pflanzenbehandlungsmittel-Einsatzes und die Lokalisierung von potentiellen urbanen Grundwasserbelastungsherden. Probenahme- und räumliche Verteilungen von Nitrat, Sulfat und Pflanzenbehandlungsmitteln im Grundwasserleiter zu verfolgen und Belastungsherde zu ermitteln. Die Kontaminationen konnten für einzelne Substanzen diffus (Nitrat, ETU, Terbutylazin), für andere punktuellen Eintragsquellen (Sulfat, Atrazin, Simazin) zugeordnet werden. Die Bestimmung der Pflanzenbehandlungsmittelrückstände in den Wasserproben wurde unter Einsatz von gas- und flüssigkeitschromatographischen sowie enzym-immunologischen Analyseverfahren durchgeführt. Ein Vergleich dieser drei Techniken bei der Triazinbestimmung erbrachte gute Übereinstimmungen.

Eine Umfrage bei den schweizerischen Kantonalen Laboratorien erlaubte weiterhin eine grobe Einschätzung der gesamtschweizerischen Grundwasserbelastungssituation durch Pflanzenbehandlungsmittel. Knapp 300 Wirkstoffe sind derzeit für die landwirtschaftliche Anwendung bewilligt. Die Kantonalen Laboratorien überwachen routinemäßig die Einhaltung des Trinkwassertoleranzwertes von 0.1 µg/l für Pflanzenbehandlungsmittel-Rückstände (0.5 µg/l für die Summe) in Trink- und Grundwässern. In den Jahren 1988 und 1989 wurden dieser Umfrage zufolge jährlich 7'000 bzw. 10'000 Einzelstoffanalysen auf insgesamt 80 organische Pflanzenbehandlungsmittel-Wirkstoffe ausgeführt. Eine weitgehend flächendeckende Überwachung des Grundwassers erfolgte dabei lediglich auf die beiden Triazinherbizid-Wirkstoffe Atrazin und Simazin, während auf alle anderen Wirkstoffe nur stichprobenweise oder gar nicht untersucht wurde. Bis heute (1992) wurden für 13 Pflanzenbehandlungsmittel-Wirkstoffe bzw. deren Abbauprodukte Überschreitungen des schweizerischen Trinkwasser-Toleranzwertes festgestellt.

Um den globalen Belastungszustand von Lockergesteins-Grundwässern durch Pflanzenbehandlungsmittel-Einträge fundierter, aber auch in einem vertretbaren Finanzrahmen zu ermitteln, wurde auf Grundlage der Felderfahrungen und von Literaturrecherchen eine Vorgehensanleitung entwickelt. Eine schrittweises Vorgehen in 10 Untersuchungsphasen wird vorgeschlagen. Dabei soll sich das Vorgehen am Einzelfall des zu untersuchenden Aquifers orientieren, da ein Untersuchungsansatz auf der Basis der Analytik von 'priority pollutants' weder den großen regionalen Unterschieden im landwirtschaftlichen Stoffeinsatz, noch den stark wechselnden hydrogeologischen Standortbedingungen gerecht zu werden scheint. Zentrale Elemente der vorgestellten Untersuchungsmethodik sind daher die Erkennung hydrogeologisch sensibler Zonen in Bezug auf Schadstoffeinträge ins oberflächennahe Grundwasser sowie die gezielte, restriktive Auswahl des zu untersuchenden Pflanzenbehandlungsmittel-Spektrums nach Anwendungsdaten und stoffspezifischen Kriterien. Der ersten Abschätzung des Grundwasser-Gefährdungspotentials von Pflanzenbehandlungsmittel-Wirkstoffen dient eine neu erstellte Substanzliste.