



Belastungsentwicklung von Oberflächengewässern und Grundwasser in NRW mit Glyphosat und AMPA

LANUV-Fachbericht 46



**Belastungsentwicklung von Oberflächengewässern und
Grundwasser in NRW mit Glyphosat und AMPA**

LANUV-Fachbericht 46

Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen

Recklinghausen 2013



IMPRESSUM

Herausgeber	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) Leibnizstraße 10, 45659 Recklinghausen Telefon 02361 305-0 Telefax 02361 305-3215 E-Mail: poststelle@lanuv.nrw.de
Autoren	Dr. Dieter Busch, Rolf Reupert (LANUV)
Titelfoto	Ruhr bei Mülheim unterhalb der LANUV-Messstelle Dr. Dieter Busch (LANUV)
ISSN	1864-3930 LANUV-Fachberichte
<hr/>	
Informationsdienste	Informationen und Daten aus NRW zu Natur, Umwelt und Verbraucherschutz unter • www.lanuv.nrw.de Aktuelle Luftqualitätswerte zusätzlich im • WDR-Videotext Tafeln 177 bis 179
Bereitschaftsdienst	Nachrichtenbereitschaftszentrale des LANUV (24-Std.-Dienst): Telefon 0201 714488

Nachdruck – auch auszugsweise – ist nur unter Quellenangaben und Überlassung von Belegexemplaren nach vorheriger Zustimmung des Herausgebers gestattet. Die Verwendung für Werbezwecke ist grundsätzlich untersagt.

Inhalt

Inhalt	3
1. Einleitung	5
2. Bewertungsgrundlagen für AMPA und Glyphosat	6
2.1 Glyphosat.....	6
2.2 AMPA.....	7
3. Bewertung und Vergleich der vorliegenden Überwachungsergebnisse von Glyphosat und AMPA in der Ruhr	9
3.1 Glyphosat in der unteren Ruhr	9
3.2 AMPA in der unteren Ruhr	9
3.3 Vergleichsuntersuchungen von RWW und LANUV	13
4. Mögliche Ursachen der AMPA-Belastung der Ruhr	14
5. Überblick über die Belastungssituation von Grund- und Oberflächengewässern in NRW mit Glyphosat und AMPA	17
5.1 Glyphosat.....	17
5.1.1 Glyphosat in Oberflächengewässern.....	17
5.1.2 Glyphosat im Grundwasser	27
5.1.3 Einschätzung der Belastungssituation.....	28
5.2 AMPA.....	29
5.2.1 AMPA in Oberflächengewässern.....	29
5.2.2 AMPA im Grundwasser	37
6. Zusammenfassende Bewertung der in NRW vorliegenden AMPA- und Glyphosatbelastung von Oberflächengewässern und Grundwasser	39
7. Literatur	43

1. Einleitung

Am 28.03.2012 berichtete die Rheinisch-Westfälische Wasserwerksgesellschaft (RWW) über ihre langjährigen Untersuchungen an der unteren Ruhr bei Mülheim-Styrum (Ruhr-km 11,25) und stellte Datenreihen für Glyphosat und AMPA von 1998-2011 vor (Abb. 1).

Die RWW beobachtet einen ansteigenden Trend der AMPA-Belastung der Ruhr, der jedoch nicht mit den Konzentrationen des Total-Herbizides Glyphosat korreliert ist. Parallel laufende Untersuchungen des Trinkwassers der Ruhrwasserwerke ergaben, dass AMPA im Trinkwasser nicht nachweisbar ist (Bestimmungsgrenze < 0,08 µg/l).

Auf Grund der Meldung der RWW hat das LANUV die im Rahmen des WRRL-Monitoring erhobenen Daten zur Höhe und zeitlichen Entwicklung der Glyphosat- und AMPA-Konzentrationen an den Überblicksmessstellen der Ruhr und an allen anderen Oberflächengewässermessstellen und Grundwassermessstellen ausgewertet.

Im Rahmen dieses Berichtes werden folgende Fragestellungen untersucht:

- Bestätigen die Ergebnisse der behördlichen Gewässerüberwachung die von der RWW erhobenen Resultate? Wie ist die derzeitige Belastung der Ruhr mit AMPA und Glyphosat zu bewerten?
- Kann in NRW ein generell ansteigender Trend der Belastung mit AMPA in Oberflächen- und Grundwasser signifikant nachgewiesen werden? Werden Grenz- oder Orientierungswerte überschritten oder sind Vorsorgemaßnahmen erforderlich?

2. Bewertungsgrundlagen für AMPA und Glyphosat

Zur Einschätzung der Relevanz der Belastung von Grundwasser und Oberflächengewässer in NRW dienen die nachfolgend zusammengestellten Bewertungsgrundlagen.

2.1 Glyphosat

Glyphosat ist ein Breitbandherbizid aus der Gruppe der Phosphonate. Es handelt sich um ein nicht-selektives Blattherbizid mit systemischer Wirkung, das über grüne Pflanzenteile aufgenommen wird. Es wirkt als Totalherbizid gegen einkeimblättrige (Gräser) und zweikeimblättrige (sonstige) Pflanzen und wird im Acker-, Wein- und Obstbau, beim Anbau von Zierpflanzen, auf Wiesen, Weiden und Rasenflächen sowie im Forst verwendet. In privaten Haushalten sind glyphosathaltige Präparate preiswerte und beliebte Mittel, um z.B. gepflasterte Flächen von Unkraut freizuhalten. Laut NRW-Stoffsteckbrief wird geschätzt, dass etwa 80 % der Einträge in Gewässer über Regenwasser erfolgen, obwohl seit 2003 ein Verbot der Anwendung auf abschwemmungsgefährdeten versiegelten oder befestigten Flächen besteht.

Es handelt sich um eine geruchlose, gut wasserlösliche und nicht flüchtige Substanz. Glyphosat wird als Säure und als Salz hergestellt. Es kam 1974 als Wirkstoff des Herbizids Round up auf den Markt. Die ausgebrachte Wirkstoffmenge bei einzelnen Anwendungen liegt zwischen 0,8 und 2,5 kg Glyphosat/ha. EU-weit besteht eine aktuelle Zulassung seit 2002, die im November 2010 zunächst bis Dezember 2015 verlängert wurde.

Nach dem Vorsorgeprinzip sollten toxikologisch relevante Substanzen wie z.B. Herbizide den sog. präventiven Vorsorgewert von 0,1 µg/l im Jahresdurchschnitt nicht überschreiten. Dieser präventive Vorsorgewert wird in NRW bei der Bewertung der Gewässer nach Wasserrahmenrichtlinie für Glyphosat angewandt und gewährt gleichzeitig den Schutz der Trinkwassergewinnung (Trinkwassergrenzwert für Pflanzenschutzmittel: 0,1 µg/l). Der Vorsorgewert entspricht auch dem gesundheitlichen Orientierungswert (GOW₁) gemäß Bewertungskonzept „Reine Ruhr“. Die untere Anwendungsgrenze der LANUV-Analytik liegt bei 0,05 µg/l.

Glyphosat wird, ähnlich wie das Phosphat, stark an Bodenbestandteile angelagert und in der Bodenzone (unter Bildung von AMPA) metabolisiert. Wegen der starken Adsorption im Boden ist Glyphosat daher nur sehr selten und dann meist in geringen Konzentrationen in Grundwasserproben nachweisbar.

Der Anteil der auf Böden applizierten Glyphosattmengen, die durch Auswaschung in die Oberflächengewässer gelangen können, liegt daher i.d.R. deutlich unter einem Prozent. In Fließgewässern sorgen neben dem mikrobiellen Abbau auch die Adsorption an Sedimente und Schwebeteilchen sowie Verdünnungseffekte durch weitere Zuflüsse für einen Rückgang der Glyphosatkonzentrationen im Wasser. Die Halbwertszeit für den aeroben Abbau von

Glyphosat in Gewässern wird auf etwa 7 bis 14 Tage geschätzt. Ein Metabolit von Glyphosat ist Aminomethylphosphonsäure (AMPA).

Tab. 1: Ökotoxikologische Bewertungsgrundlagen für Glyphosat

	Effekt	Zeit	Konzentration
Fischtoxizität			
<i>Lepomis macrochirus</i> Blauer Sonnenbarsch	LC50	96 h	5,8 mg/l
Crustaceentoxizität			
<i>Daphnia magna</i> Wasserfloh	EC 50	48 h	11 mg/l
Phytotoxizität			
<i>Selenastrum capricornum</i> Grünalge	ErC50 (Wachstum)	72 h	8,0 mg/l
<i>Lemna minor</i> Wasserlinse	EC 50	7 d	> 6 mg/l

2.2 AMPA

Aminomethylphosphonsäure (AMPA) weist kein besonders kritisches (öko-) toxikologisches Potential auf. Aus Stoffdatenblättern der LAWA (LAWA-AO 10.03) ergibt sich für den Schutz der aquatischen Biozönose eine im Jahresdurchschnitt einzuhaltende Konzentration von 96 µg/l. Dieser Orientierungswert wird in NRW auch zur Bewertung der Belastung nach der Wasserrahmenrichtlinie angewandt. In der Ruhr ist dieser Orientierungswert bei mittleren Konzentrationen um 0,3 - 0,4 µg/l um mindestens den Faktor 200 unterschritten.

Laut WHO (2004) gilt für AMPA bzw. die Summe aus AMPA+Glyphosat ein ADI-Wert von 0,3 mg/kg Körpergewicht als tolerierbar. Daraus ließe sich gem. WHO ein im Trinkwasser lebenslang duldbarer Wert (Trinkwasserleitwert) für AMPA bzw. für die Summe AMPA + Glyphosat von 900 µg/l ableiten. Aufgrund der Höhe dieses Wertes stellt AMPA im Trinkwasser aus Sicht der WHO kein gesundheitliches Risiko dar, auf die Festlegung eines Trinkwasserleitwertes wird daher verzichtet.

Da es sich bei AMPA nicht um einen (aus pflanzenschutzmittelrechtlicher Sicht) relevanten (d.h. biozid wirksamen) Pflanzenschutzmittel-Metaboliten handelt, gilt der Trinkwassergrenzwert von 0,1 µg/L nicht. Im Hinblick auf den vorsorgenden Trinkwasserschutz ist die Substanz daher nach dem „GOW-Prinzip“ des MKULNV und der Expertenkommission Reine Ruhr (MKULNV 2012) zu bewerten. Nach diesem Konzept wird der im Trinkwasser und in Trinkwasserressourcen langfristig einzuhaltende Vorsorgewert für Stoffe, bei denen der humantoxikologisch abgeleitete Trinkwasserleitwert höher als 10 µg/L ist, auf maximal 10 µg/L begrenzt.

Infolgedessen gilt auch im Rahmen der „Reinen Ruhr“, dass AMPA-Konzentrationen aus trinkwasserhygienischer begründeter Sicht auf den GOW_{max} (auch: VWs) 10 µg/l zu begrenzen

sind. Es handelt sich hierbei um toxikologisch sehr konservative, auch trinkwasserhygienisch begründbare präventive Vorsorgewerte. Diese Konzentrationen sollten auch im Rohwasser der Trinkwasseraufbereitung eingehalten werden.

(Hinweis: AMPA kann in dem aus der Ruhr gewonnenen Trinkwasser von den Ruhrwasserwerken **nicht** nachgewiesen werden.)

3. Bewertung und Vergleich der vorliegenden Überwachungsergebnisse von Glyphosat und AMPA in der Ruhr

Vom LANUV werden AMPA und Glyphosat im Rahmen des Monitorings der EU-WRRL an den Überblicksmessstellen der Ruhr (Mülheim, Fröndenberg) untersucht. Nachfolgend werden diese amtlichen Ergebnisse mit den Daten der RWW verglichen.

3.1 Glyphosat in der unteren Ruhr

Die Analysen der Labore von LANUV und RWW zur unteren Ruhr (Mülheim) zeigen vergleichbare Resultate. Glyphosat wird in beiden Laboren nur in wenigen Proben nachgewiesen. Etwas häufiger als in Mülheim kann Glyphosat vom LANUV in der mittleren Ruhr bei Fröndenberg quantifiziert werden. Die gefundenen Konzentrationen der einzelnen Proben liegen i.d.R. unter den in Rahmen der Bewertung nach Wasserrahmenrichtlinie und dem im Konzept „Reine Ruhr“ definierten präventiven Vorsorgewert von 0,1 µg/l (Jahresmittel). Dieser wird an beiden Messstationen im Jahresdurchschnitt sicher eingehalten.

Tab. 2: Glyphosatkonzentrationen in der Ruhr, LANUV, Datenbestand 2001-2012

Glyphosat	Mülheim & Ruhrmündung	RWW MH-Styrum	Fröndenberg
Anzahl Messwerte	68	99	64
Messwerte > BG	4	3	17
> BG in 2011	2	0	3
Maximum	0,12 µg/l	0,29 µg/l	0,1 µg/l
Jahresmittel 2011	< 0,05 µg/l	< 0,08 µg/l	< 0,05 µg/l

3.2 AMPA in der unteren Ruhr

Aminomethylphosphonsäure ist in der Ruhr regelmäßig in niedrigen Konzentrationsbereichen nachweisbar. Die relativ hohen AMPA-Befunde der RWW aus 2011 (Maximum 2,02 µg/l, Untersuchungshäufigkeit 4*/a) werden durch die Analysen des LANUV (Mülheim & Ruhrmündung) in der Größenordnung nicht bestätigt. Das Maximum der LANUV-Untersuchungen (Untersuchungshäufigkeit 13*/a) aus diesem Zeitraum lag bei 0,86 µg/l.

Tab. 3: AMPA-Konzentrationen in der Ruhr, LANUV-NRW, Datenbestand 2001-2012

AMPA	Mülheim & Ruhrmündung	RWW MH-Styrum	Fröndenberg
Anzahl Messwerte	68	99	64
Messwerte > BG	68	87	64
Maximum	0,86 µg/l	2,02 µg/l	1,3 µg/l
Jahresmittel 2011	0,46 µg/l	0,99 µg/l	0,42 µg/l

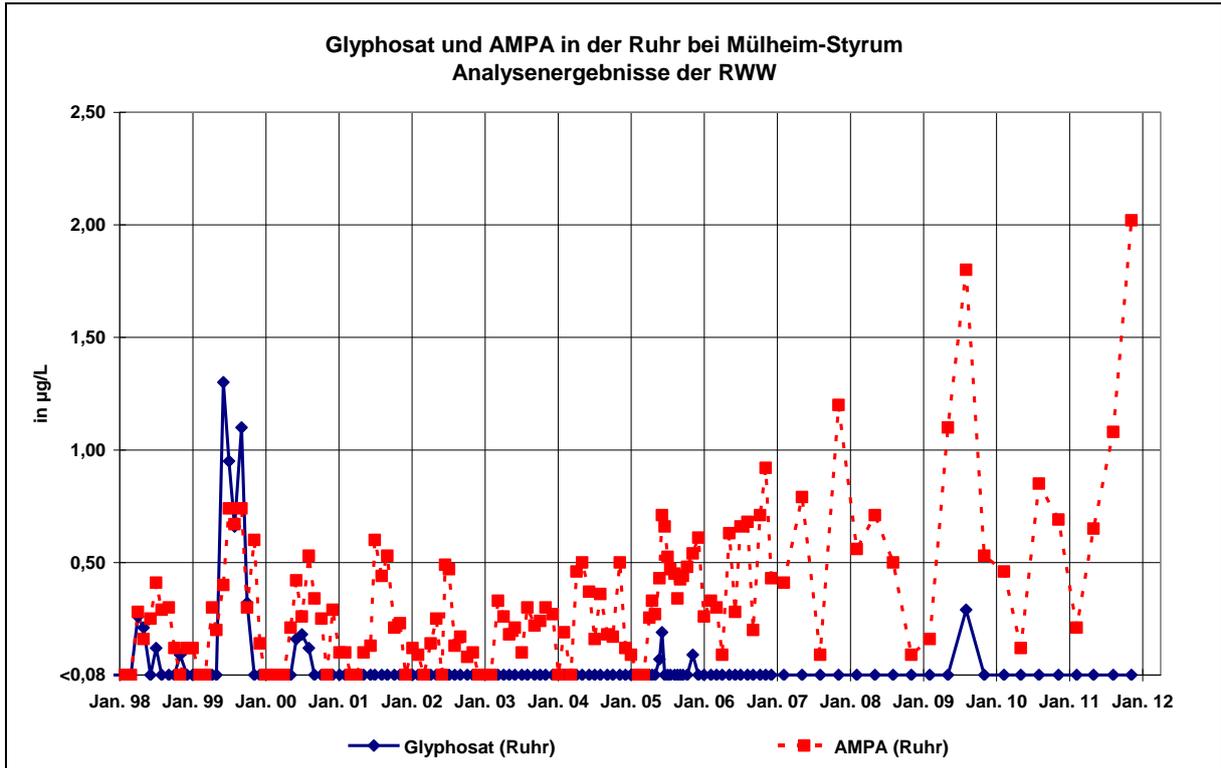


Abb. 1: Konzentrationen von AMPA in der Ruhr bei Mülheim Styrum, Grafik aus dem Bericht der RWW vom 26.03.2012.

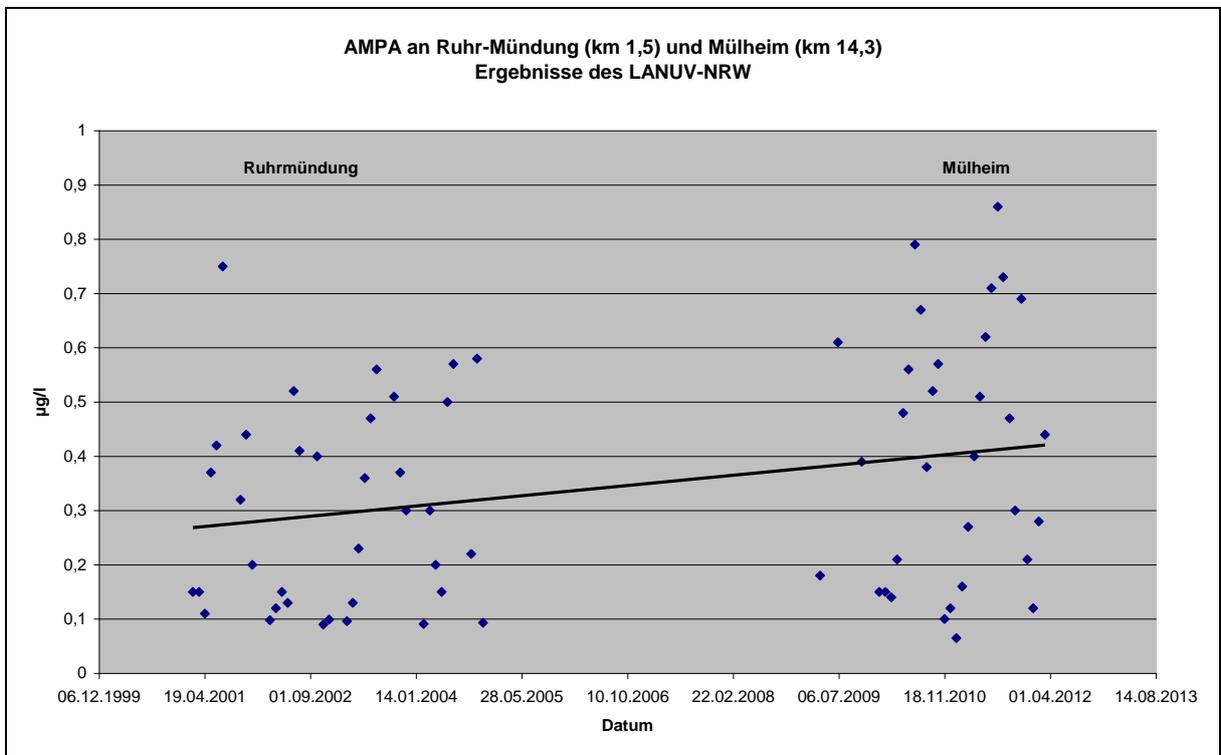


Abb. 2: AMPA-Belastung der unteren Ruhr, Ergebnisse LANUV. Untersuchungszeitraum 2001-2012

Auch für AMPA liegen die gefundenen Konzentrationen der einzelnen Proben i.d.R. unter den in Rahmen der Bewertung für die Wasserrahmenrichtlinie (96 µg/l) und dem im Konzept „Reine Ruhr“ definierten Vorsorgewert von 10 µg/l (beides Jahresmittel) für „sonstige naturfremde organische Stoffe“. Dieser Vorsorgewert wird an beiden Stationen im Jahresdurchschnitt sicher eingehalten.

Abb. 1 (Bericht der RWW) zeigt die von der RWW in der Ruhr gemessenen Analyseergebnisse für Glyphosat und AMPA. Während AMPA regelmäßig in der Ruhr nachweisbar ist, treten Glyphosatbefunde nur sporadisch auf. Abb. 2 zeigt die Resultate der AMPA-Analysen der amtlichen Gewässerüberwachung. AMPA und Glyphosat wurden in den Jahren 2009-2012 regelmäßig an der Überblicksmessstelle Mülheim vom LANUV untersucht.

Ergänzend zu den Daten aus der LANUV-Station Mülheim wurden ältere Ergebnisse der LANUV-Untersuchungen aus den Jahren 2001-2004 an der (mittlerweile nach Mülheim verlegten) ehemaligen Überblicksmessstelle „Ruhrmündung“ (vergleichbares Belastungsniveau) eingefügt. Auch im Rahmen der behördlichen Gewässerüberwachung wird AMPA regelmäßig nachgewiesen, während Glyphosat nur sporadisch auftrat. Abb. 3 zeigt eine Zusammenschau der AMPA-Ergebnisse von LANUV (lila) und RWW (blau) mit den jeweils dazugehörigen Regressionsgraden (Trends).

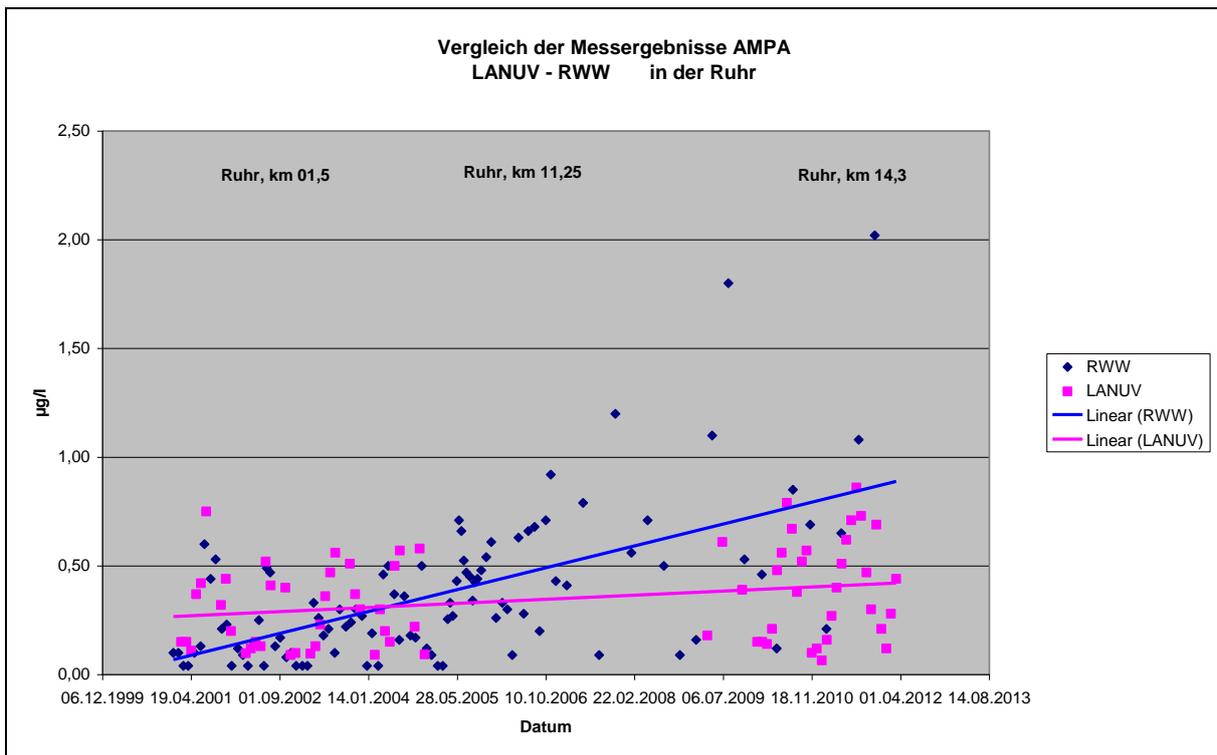


Abb. 3: Zusammenschau der AMPA-Untersuchungen LANUV - RWW

Der für das jeweilige Datenkollektiv der beiden Labore ermittelte lineare Trend zeigt in beiden Fällen einen statistisch signifikanten Anstieg (LANUV $p = 0,0272$, RWW $p = 1,43 \cdot 10^{-10}$). Die Steigungen beider Regressionslinien sind zudem statistisch signifikant unterschiedlich. Die Regressionslinie zu den Daten der RWW zeigt einen um etwa den Faktor 10 höheren Anstieg als die auf dem umfangreicheren und stetigeren LANUV-Datenkollektiv beruhende moderater ansteigende Regressionslinie. Der deutlich stärker ansteigende Trend der Regression zu den RWW-Daten ergibt sich im Wesentlichen durch einige hohe Konzentrationen bei den jüngeren Untersuchungen, die im LANUV-Datenkollektiv nicht auftreten.

An der Überblicksmessstelle Fröndenberg an der mittleren Ruhr ergibt sich eher ein fallender Trend der AMPA-Konzentrationen (Abb. 4). Der in der Grafik eingetragene Trend wird durch einige hohe Messwerte im Jahr 2005 überzeichnet.

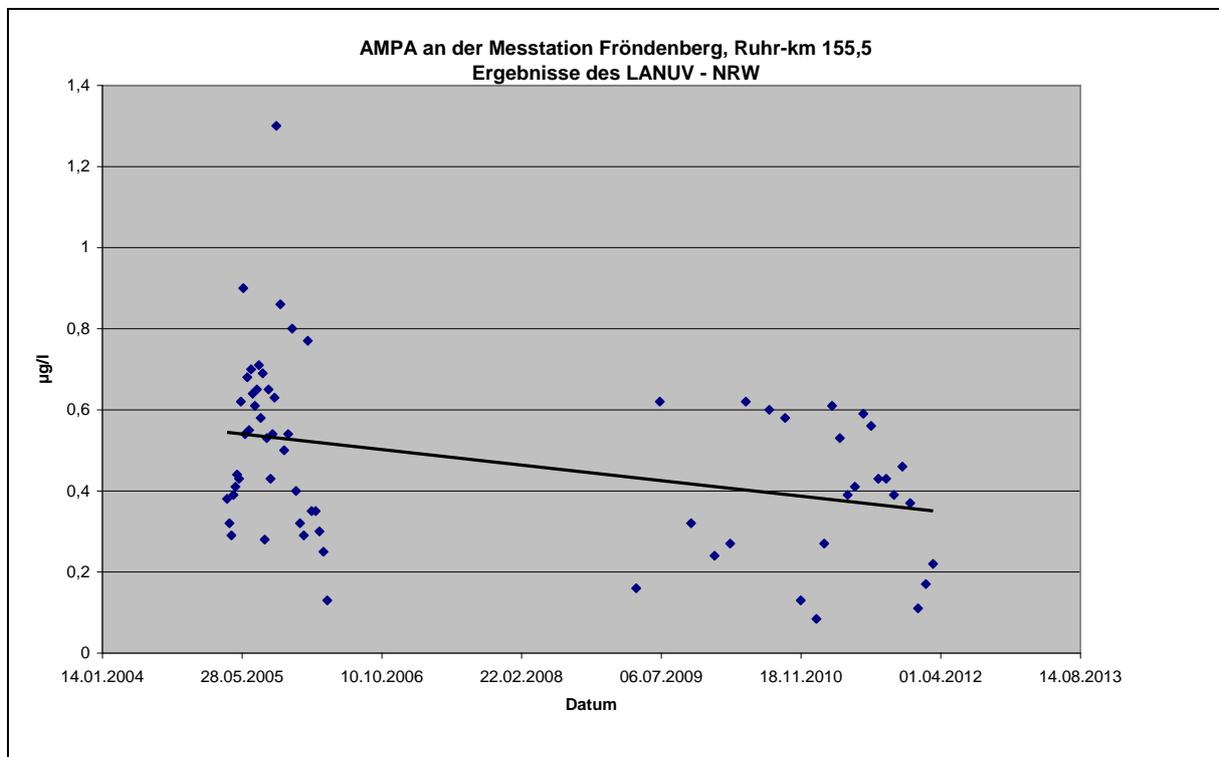


Abb. 4: AMPA-Belastung der mittleren Ruhr, Ergebnisse LANUV, Untersuchungszeitraum 2005-2012

3.3 Vergleichsuntersuchungen von RWW und LANUV

Um die Ursachen der für die AMPA-Analysen auftretenden unterschiedlich gemessenen Konzentrationsentwicklungen in der unteren Ruhr besser einschätzen zu können, wurde unter Beteiligung des RWW zwischen dem Auftragslabor des RWW und dem LANUV kurzfristig eine Vergleichsuntersuchung an 2 Proben veranlasst.

Tab. 4: Ergebnisse der Vergleichsuntersuchung

Probe 1:		Probe 2:	
Ruhr, Mülheim-Kahlenberg, Probenahme: 13.04.12 durch LANUV Aufstockung: Glyphosat 0,1 µg/l, AMPA 0,1 µg/l		Ruhr, WW-Styrum-Ost Probenahme: 16.04.12 durch RWW Aufstockung: keine	

Labor	Probe 1 (µg/l)		Probe 2 (µg/l)	
	Glyphosat	AMPA	Glyphosat	AMPA
Auftragslabor	< 0,08	1,2	< 0,08	1,04
LANUV, Labor Düsseldorf	0,13	0,79	< 0,05	0,70

Die Ergebnisse zeigen, dass die vom Auftragslabor ermittelten Massenkonzentrationen für AMPA um etwa 50 % höher liegen als die Werte vom LANUV, womit sich die Unstimmigkeit besonders bei den AMPA-Konzentrationen Ende 2011 in der Ruhr zwischen den Laboratorien grundsätzlich erklären lassen.

Die Ursache für die Differenzen könnte in der Anwendung unterschiedlicher Analyseverfahren liegen. Das Auftragslabor verwendet eine Hausmethode, die sich im Wesentlichen auf die Grundlagen der ISO 21458 (Vorsäulenderivatisierung FMOC-Cl) stützt. Im LANUV wird das Verfahren DIN 38407-22 (Zweistufige Nachsäulenderivatisierung Natriumhypochlorit /OPA) angewandt, dem im Allgemeinen eine höhere Selektivität zugeschrieben wird. Die im Rahmen der Vergleichsuntersuchung im LANUV ermittelte Wiederfindungsrate (im Mittel bei 100 %) aus der Aufstockung der Probe 1 ergab keinen Hinweis auf Unterbefunde.

Der Wirkstoff Glyphosat wird in der aufgestockten Probe vom Auftragslabor nicht wiedergefunden. Beim LANUV lag die durch Aufstockung ermittelte, mittlere Wiederfindungsrate für Glyphosat bei etwa 95 %. Nach den vorliegenden Ergebnissen kann davon ausgegangen werden, dass die vom RWW berichteten Auffälligkeiten bei AMPA in der Ruhr hinsichtlich der Höhe und der tendenziellen Entwicklung der Konzentrationen im Wesentlichen auf Einflüsse des Analyseverfahrens zurückzuführen sind.

Gleichwohl ist auch bei den AMPA-Ergebnissen des LANUV ein leicht ansteigender Trend der AMPA-Belastung an der Messstation Mülheim erkennbar.

4. Mögliche Ursachen der AMPA-Belastung der Ruhr

Verschiedene Quellen können zur der AMPA-Belastung der Oberflächengewässer und damit auch der Ruhr beitragen. AMPA ist u.a. ein Metabolit des Totalherbizides Glyphosat. AMPA hat keine Biozid-Wirkung mehr und wird daher zu den sog. „nicht relevanten“ Metaboliten gerechnet.

Die in der Literatur angegebene Halbwertszeit für Glyphosat in Oberflächengewässern liegt bei 7 Tagen. Würde ein wesentlicher Anteil der AMPA-Belastung der Ruhr aus der Metabolisierung von Glyphosat stammen, wäre eine Korrelation der Konzentrationen der beiden Substanzen zu erwarten. In Abb. 5 sind die Verläufe von Glyphosat und AMPA-Konzentrationen (Station Fröndenberg) dargestellt.

Die Messergebnisse für Glyphosat wurden zur besseren Visualisierung mit dem Faktor 10 multipliziert. Eine derartige Korrelation zwischen erhöhten Konzentrationen von Glyphosat und AMPA ist nicht nachweisbar. Es werden auch dann erhöhte AMPA-Konzentrationen in der Ruhr gefunden, wenn Glyphosat über einen längeren Zeitraum gar nicht nachweisbar ist. Zudem liegen die gemessenen Glyphosatkonzentrationen i.d.R. um den Faktor 10 niedriger als die von AMPA. **Nach diesen Befunden ist es unwahrscheinlich, dass Abbauprodukte von Glyphosat die Hauptquelle der AMPA-Belastung der Ruhr bilden.**

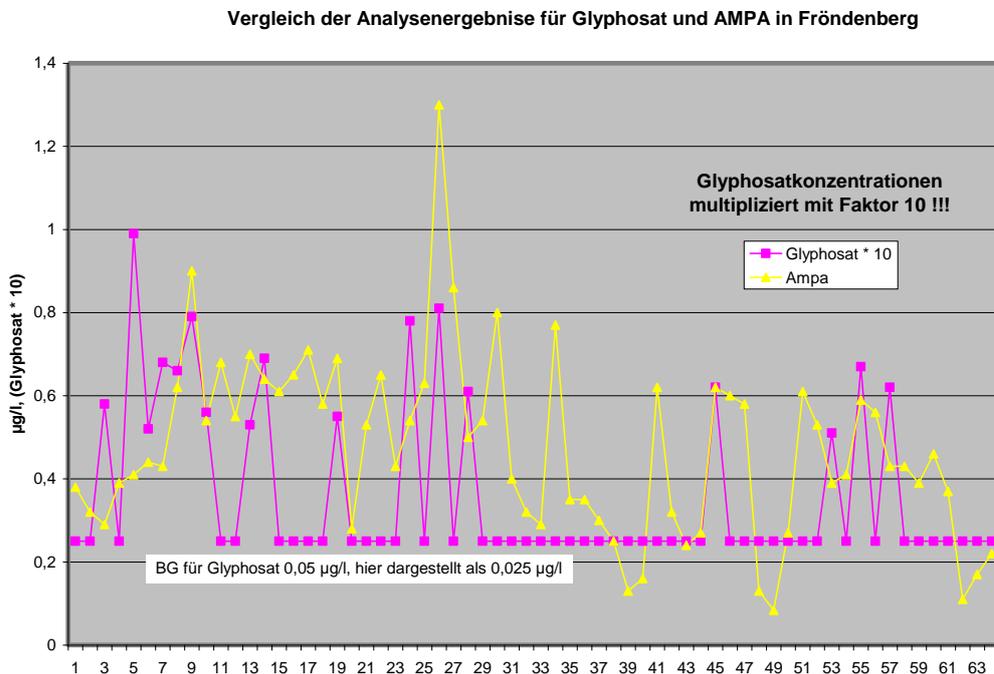


Abb. 5: Vergleich von zeitlich aufeinander folgenden Analyseergebnissen von Glyphosat und AMPA in der Ruhr (Fröndenberg). Eine direkte Korrelation ist nicht erkennbar.

Ein wesentlicher Teil der AMPA-Belastung der Ruhr stammt vermutlich aus Abbauprodukten von phosphonathaltigen Haushaltsreinigern. Phosphonate sind gute Komplexbildner und gelten wie EDTA als biologisch schwer abbaubar.

Ein Hinweis, dass phosphonathaltige Haushaltsreiniger in gewissen Anteilen zu AMPA metabolisieren, ergibt sich u.a. aus den Daten einer Studie (Jaworska et al., 2002), nach denen in den Niederlanden (ca. 16,5 Mio. EW) pro Jahr (Angaben Ende der 90er Jahre) etwa 500 t dieser Produkte eingesetzt werden, die auch in die häuslichen Abwässer gelangen. Die etwas aktuellere Studie von Fürhacker et al. (2005) bestätigt die Vermutung einer wichtigen Quelle auch in Haushaltsreinigern.

Beide Studien benennen folgende Verbindungen als mögliche Vorläufersubstanzen für AMPA :

- 1-Hydroxyethylene-1,1-diphosphonsäure (HEDP)
- Aminotrimethylene-phosphonsäure (ATMP)
- Ethylenediaminetetra(methylenephosphonsäure (EDTMP)
- Diethylenetiaminepentamethylenephosphonsäure (DTPMP)

Nach Daten des UBA über die Entwicklung der Einsatzmengen von Waschmittelinhaltsstoffen (u.a. Phosphonate) ist eine deutliche Zunahme des Einsatzes von Phosphonaten in Deutschland zu beobachten. Im Zeitraum zwischen 2000-2007 ergibt sich eine Zunahme der eingesetzten Mengen in der Größenordnung von etwa 45%.

Tab. 4: Einsatz von Phosphonaten in Haushaltsreinigern und Waschmitteln (2000-2007)
Quelle: UBA

	2000	2005	2006	2007
Einsatz von Phosphonaten in Haushaltsreinigern und Waschmitteln	2800 t	3207 t	4095 t	4043 t

Fachlich kann aus den im Rahmen des WRRL-Monitoring erhobenen Daten und den Befunden der RWW ein Hinweis darauf abgeleitet werden, dass tatsächlich für den beobachteten (moderaten) Anstieg von AMPA-Konzentrationen in Mülheim ein Zusammenhang mit den steigenden Anwendungsmengen von phosphonathaltigen Reinigungsmitteln bestehen könnte. Ein derartiger Anstieg ist jedoch an den meisten anderen Überblicksmessstellen in NRW nicht zu beobachten.

Auch laut Bericht der RWW deuten „die weitgehend fehlende Korrelation der Glyphosat-Konzentrationen zu denen von AMPA“ und die „Befundhäufigkeit und –höhe für AMPA und der jeweiligen Frachten“ an, dass „neben dem Einsatz von Glyphosat vor allem Phosphonate für den Eintrag in das Ruhrwasser von Bedeutung sind.“

Über das Abbauverhalten solcher phosphonathaltigen Verbindungen in Kläranlagen und Oberflächengewässern und ihren quantitativen Anteil bei der Bildung von AMPA wurde bisher wenig publiziert.

Eine direkte analytische Überprüfung dieser Zusammenhänge durch Analysen ist nicht ohne Weiteres möglich, da für die Bestimmung von Aminophosphonsäuren in Oberflächenwasser und Abwasser keine ausreichend empfindlichen Verfahren verfügbar sind.

5. Überblick über die Belastungssituation von Grund- und Oberflächengewässern in NRW mit Glyphosat und AMPA

5.1 Glyphosat

5.1.1 Glyphosat in Oberflächengewässern

AMPA und Glyphosat werden seit 1996 in NRW sowohl an Überblicksmessstellen als auch an ausgewählten operativen Messstellen in der Fläche überwacht. Die Untersuchung erfolgt gezielt dort, wo auch ein Vorkommen einer oder beider Substanzen vermutet werden muss.

Tab. 5: Datenlage zu Glyphosat in Oberflächengewässern 1996-2012

	Glyphosat
valide Analysen	1899
Ergebnis > BG	521 (27%)
davon > 0,1 µg/l	225 (12%)
davon > 1 µg/l	---
davon > 10 µg/l	---
Maximum	0,93 µg/l
Maximum 2011	0,58 µg/l

Bei den seit 1996 insgesamt untersuchten etwa 1900 Wasserproben mit validen Ergebnissen weisen etwa 27 % Glyphosatbefunde auf. In etwa 12 % der Fälle wurden Konzentrationen über der allgemeinen Vorsorgeschwelle für Pestizide von 0,1 µg/l festgestellt.

Eine genauere Auswertung der Analyseergebnisse der Jahre 2009-2011 ergibt sich aus Tab. 6. Bei den in den letzten Jahren durchgeführten Glyphosatuntersuchungen wurden in 13-17 % der Proben Konzentrationen über der präventiven Vorsorgeschwelle von 0,1 µg/l gefunden.

Tab. 6: Detaillierte Auswertung der Glyphosatuntersuchungen in 2009-2011

Jahr	Analysen	n > BG	% Anteil	n > 0,1 µg/l	% Anteil	Max. µg/l
2009	261	150	57	44	17	0,73
2010	263	128	49	35	13	0,74
2011	456	121	26	69	15	0,58

Im Zeitraum des 2. Bewertungszyklus der Wasserrahmenrichtlinie (2009-2011) wurden an insgesamt 61 Messstellen Glyphosatbefunde $\geq 0,1$ µg/l erhoben. Eine weitergehende Auswertung der Daten gem. WRRL-Leitfaden NRW ergibt für insgesamt 31 dieser Messstellen für den Parameter Glyphosat einen „nicht guten“ Zustand der Messstellen und den dazugehörigen Wasserkörpern.

Mst-Nr.	Gewässer	Stat.-km	Messstellenname	KG	MW Konz µg/l	n > 0,1 µg/l	n gesamt	Maximum µg/l	Datum Max
005009	Emscher	2,1	Emscher-Mündung	MW	0,25	9	11	0,74	01.07.2010
137200	Erfte	67,6	Bei Klein-Vernich	MW	0,10	3	4	0,14	09.06.2011
212350	Sieg	72,3	Str-Br in Au	MW	0,19	5	9	0,73	21.07.2010
315084	Niers	86,8	B 7 bei Viersen	MW	0,37	4	4	0,65	22.07.2009
315266	Niers	34,3	Str.- Br. bei Weeze	MW	0,12	2	4	0,28	24.07.2009
317020	Niers	74,4	uh. KA Grefrath	MW	0,27	4	4	0,34	28.04.2009
317056	Niers	55,6	uh. KA Pont	MW	0,18	4	4	0,27	31.07.2009
718300	Dalkebach	1,1	an der Neuen Mühle	MW	0,14	2	4	0,37	02.08.2010
732308	Wiembecke	11,8	Strbr Horn-Detmold	MW	0,24	4	5	0,58	23.05.2011
738219	Lutterbach	0,7	Strbr in Milse	MW	0,12	5	9	0,28	01.06.2011
740706	Aa	0,3	v Mdg in Werre (hf)	MW	0,11	3	7	0,31	06.07.2010
741206	Else	15,9	v Mdg der Warmenau	MW	0,14	2	5	0,46	22.08.2011
743008	Spenger Mühlenbach	0,6	uh KA Spenge	MW	0,27	6	6	0,44	22.08.2011
744906	Tengener Bach	1,2	uh KA Tengern	MW	0,15	5	6	0,31	25.05.2011
755400	Große Aue	63,7	Strbr uh Espelkamp	MW	0,13	2	4	0,25	24.05.2011
756313	Flöthe	1,0	oh Fiestel	MW	0,20	4	4	0,35	28.04.2011
760500	Bastau-Entlaster	4,8	uh KA Hartum	MW	0,25	5	6	0,54	10.05.2011

Tab. 7a: Zusammenstellung der Messstellen, für die gem. Leitfaden NRW für den 2. Bewertungszyklus ein „nicht guter Zustand“ auf Grund von Glyphosatkonzentrationen im Jahresmittel von $\geq 0,1 \mu\text{g/l}$ festgestellt werden muss. Daten: LANUV

Mst-Nr.	Gewässer	Stat.-km	Messstellename	KG	Max Konz µg/l	n > 0,1 µg/l	n gesamt	Datum Max
137911	Große Erft	2,8	Ortslage Ahe	Max	0,40	2	2	27.05.2009
252001	Godesberger Bach	0,2	oh Mdg in Rhein	Max	0,36	2	3	14.04.2009
255336	Dickopsbach	3,3	oh Entenfang; Pegel	Max	0,37	3	3	06.05.2009
257400	Frechener Bach	0,1	oh Mdg in Randkanal	Max	0,33	3	3	30.06.2009
451150	Sieg	125,6	Uh KA Siegen	Max	0,40	1	2	16.06.2011
453705	Ferndorf	0,3	V Mdg I d Sieg	Max	0,61	1	2	30.07.2009
456408	Asdorfer Bach	11,0	An der Landesgrenze	Max	0,21	1	3	16.07.2009
619206	Soestbach	9,2	(A 21) uh KA Soest	Max	0,13	1	1	20.10.2011
710908	Osterbach*	0,1	Wegebr. vor Mdg in Weser	Max	0,73	1	3	06.05.2009
723708	Trüggelbach**	0,9	uh Str.Durchl.B61	Max	0,15	1	3	09.04.2010
739418	Schwarzbach	0,5	v Mdg in Johannisb.	Max	0,27	1	3	16.08.2010
791532	Thunebach	2,2	oberhalb Jordan	Max	0,14	1	3	31.08.2010
791635	Neue Else	2,2	südlich A 30 in Bünde	Max	0,20	1	2	03.06.2009
801057	Bocholter Aa	7,1	B56, vor Landesgrenze	Max	0,15	1	1	18.05.2011

Tab. 7b: Zusammenstellung der Messstellen mit weniger als 4 Messwerten, für die gem. Leitfaden NRW für den 2. Bewertungszyklus ein „nicht guter Zustand“ auf Grund der maximal gemessenen Glyphosatkonzentrationen von $\geq 0,1 \mu\text{g/l}$ festgestellt werden muss.
Daten: LANUV

* Der Osterbach wurde mit dem Mittelwert aus insgesamt 6 Messwerten aus 2008 und 2009 als „nicht gut“ bewertet,

** Für den Trüggelbach erfolgte keine Bewertung.

In Tabelle 7a wurden 17 Messstellen in NRW zusammengestellt, die anhand von mindestens 4 validen Messwerten anhand der JDK (Jahresdurchschnittskonzentration) von Glyphosat gem. Leitfaden als „nicht gut“ bewertet werden müssen.

Tabelle 7b umfasst 14 Messstellen mit weniger als 4 validen Messwerten, die gem. Leitfaden NRW anhand des Maximalwertes bewertet werden sollen. Es ist nicht auszuschließen, dass ein Teil dieser Messstellen beim Vorliegen von weiteren Messdaten oder bei der Einbeziehung von Daten aus dem Vorjahr mit der JDK „besser“ zu bewerten wäre.

Die Datenlage zu Glyphosat lässt erkennen, dass auch in kleineren Gewässern deutliche Belastungen vorliegen können. Bei den Befunden fällt auf, dass viele Messstellen an Gewässern mit hohem Abwasseranteil (z.B. Emscher, Niers) oder Messstellen, die in ihrem Namen die Bezeichnung „unterhalb von Kläranlage“ führen, auch erhöhte Glyphosatkonzentrationen („nicht guter“ Zustand) aufweisen. Die Häufung dieser Befunde in Ostwestfalen zeigt keine besondere regionale Belastung an, sondern ergibt sich daraus, dass in dieser Region beispielhaft besonders häufig und gezielt kleinere Gewässer untersucht wurden.

Landesweite Relevanz und Entwicklung der Glyphosatbelastungen in den größeren Flusseinzugsgebieten von NRW lassen sich anhand der Ergebnisse der Überblicksmessstellen gut beurteilen, wobei aber die weiteren Befunde, sowohl an den Hauptgewässern als auch in der Fläche nicht außer acht gelassen werden dürfen.

In den folgenden Abbildungen sind die Resultate der Glyphosatuntersuchungen an wichtigen Überblicksmessstellen graphisch dargestellt. Die untere Anwendungsgrenze (UAG) der Analytik lag in der Regel bei 0,05 µg/l. Alle Analyseergebnisse < UAG werden in den folgenden Grafiken auf der Linie 0,025 µg/l dargestellt.

Die Ergebnisse für die Überblicksmessstellen am **Rhein** an den Messstationen Bad Honnef und Bimmen zeigen für Glyphosat ähnliche Konzentrationsverläufe. Eine Erhöhung der Glyphosatbelastung des Rheins durch Einflüsse aus dem nordrhein-westfälischen Rheineinzugsgebiet ist beim Vergleich der Ergebnisse der Stationen Bad Honnef und Bimmen nicht zu verzeichnen. Auf Grund des hohen Anteils von Analyseergebnissen < BG (Bestimmungsgrenze) ist eine statistische Trendanalyse nicht sinnvoll. Ein zunehmender Trend ist aber auszuschließen.

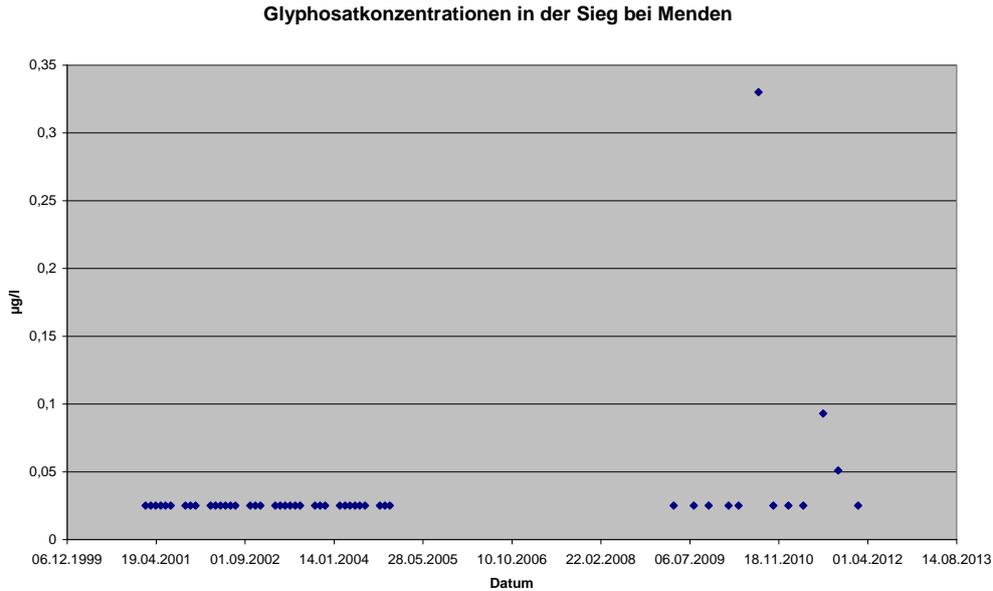


Abb. 7: Glyphosatkonzentrationen in der Sieg an der Messstation Menden (2001-2012)

In der **Sieg** wird Glyphosat nur vereinzelt über der Bestimmungsgrenze nachgewiesen. Ein einziger Messwert überschritt im Juli 2010 die für den Jahresmittelwert geltende Vorsorgengrenze von 0,1 µg/l. Allerdings wurden an oberen Sieg (Messstelle an der Landesgrenze zu RLP) sowie an einem wichtigen Nebengewässer der oberen Sieg (Ferndorf) Glyphosatbelastungen gefunden, die hier einen „nicht guten Zustand“ dokumentieren (s. Tab. 7a/b).

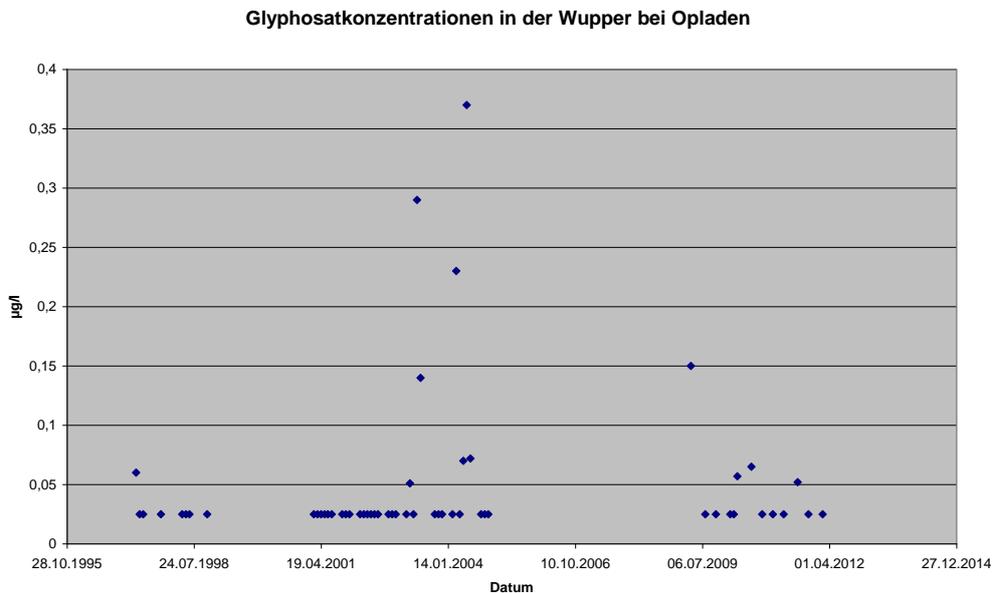


Abb. 8: Glyphosatkonzentrationen in der Wupper an der Messstation Opladen (1996-2012)

Messergebnisse aus der **Wupper** (Abb. 8) zeigen vor allem in den Jahren 2003/2004 sporadisch Konzentrationen über 0,1 µg/l. Maximal wurden in der Wupper Konzentrationen von 0,37 µg/l nachgewiesen. Auch im Jahr 2010 konnte Glyphosat vereinzelt quantifiziert

werden, in der Regel aber in Konzentrationsbereichen unter 0,1 µg/l. Der Richtwert von 0,1 µg/l wurde im Jahresdurchschnitt sicher eingehalten.

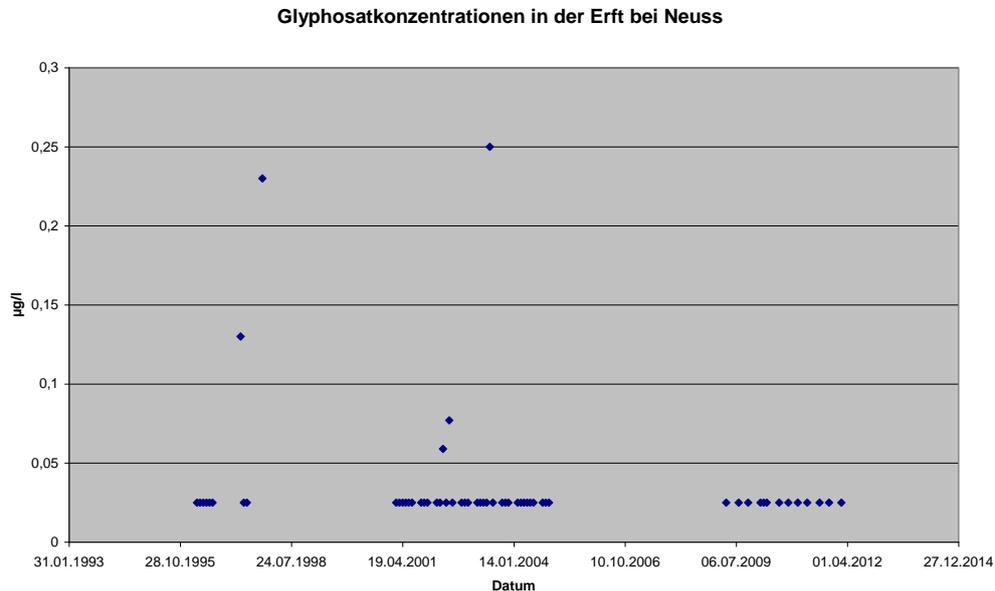


Abb. 9: Glyphosatkonzentrationen in der Erft an der Messstation Eppinghoven bei Neuss (1996-2012)

In den ersten Untersuchungsjahren konnten in der **Erft** an der Messstation Eppinghoven/Neuss sporadisch Glyphosatbefunde erhoben werden. Maximal wurden (in 2003) Konzentrationen von 0,25 µg/l nachgewiesen (Abb. 9). Der präventive Vorsorgewert von 0,1 µg/l (JDK) wurde in den letzten Jahren (2009: 0,07 µg/l; 2010: < 0,05 µg/l; 2011 < 0,05 µg/l) an der unteren Erft immer eingehalten.

An der oberhalb liegenden operativen Erftmessstelle bei Klein-Vernich (km 67,6) wurde der präventive Vorsorgewert im Jahresmittel mit 0,1 µg/l erreicht. Im Maximum wurden hier 0,14 µg/l Glyphosat nachgewiesen. (s. Tab. 7a).

Für die **Ruhr** liegen langjährige Datenreihen für Glyphosat an den Messstationen Mülheim/Ruhrmündung und Fröndenberg vor. Auch in der Ruhr gelingen sporadisch Glyphosatsnachweise, in der Regel in Konzentrationsbereichen unter 0,1 µg/l (JDK: 2009: < 0,05 µg/l; 2010: < 0,05 µg/l; 2011: < 0,05 µg/l).

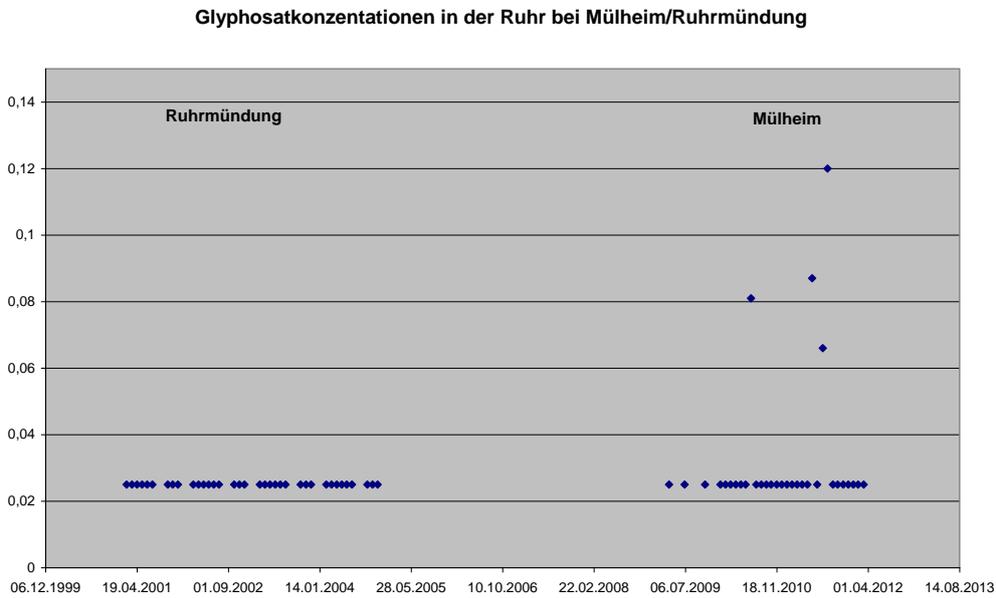
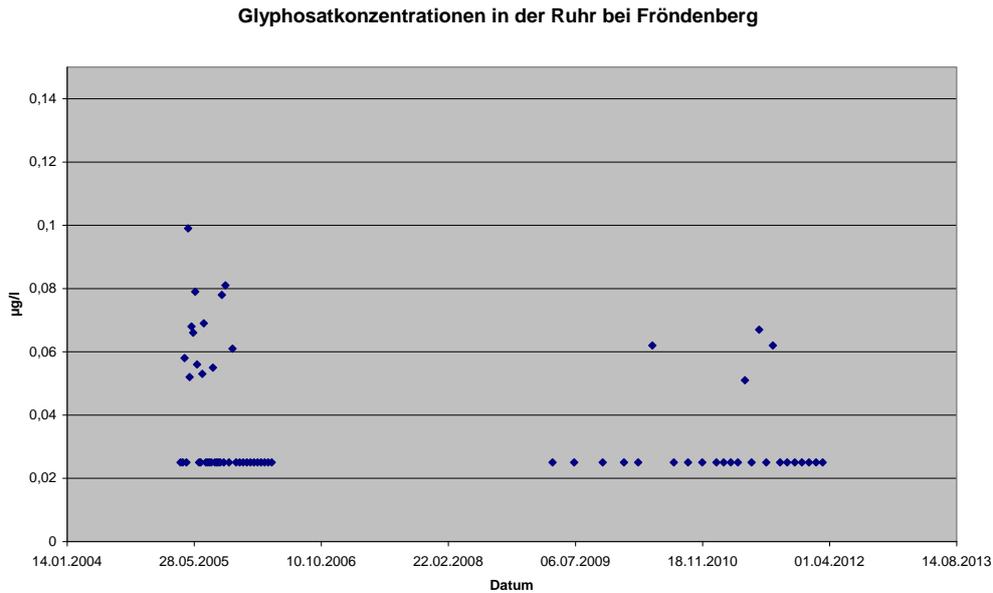


Abb. 10: Glyphosatkonzentrationen in der Ruhr an den Messstationen Fröndenberg und Mülheim/Ruhrmündung (2001-2012)

Das **Emschereinzugsgebiet** weist im Vergleich mit den anderen Rheinbegewässern eine deutlich höhere und regelmäßiger vorliegende Glyphosatbelastung auf. Von den aus den Jahren 2009-2011 vorliegenden 11 Messwerten weisen 9 quantifizierbare Glyphosatkonzentrationen zwischen 0,14 und 0,73 µg/l auf. Mit durchschnittlichen Jahresmittelwerten zwischen 0,16 und 0,39 µg/l (2010) wird der präventive Vorsorgewert von 0,1 µg/l (JDK) eindeutig nicht eingehalten. Eine wichtige Ursache der Belastung ist vermutlich der Einsatz von glyphosathaltigen Unkrautvernichtungsmitteln im Siedlungsbereich und deren Eintrag über die Kläranlagen. Ein leicht ansteigender Belastungstrend ist zu verzeichnen.

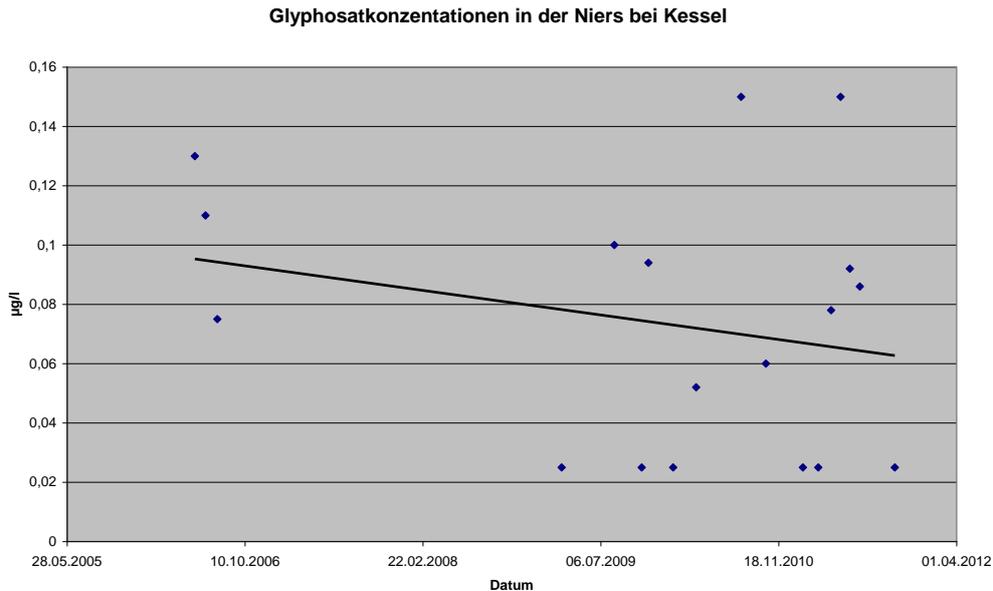


Abb. 13: Glyphosatkonzentrationen in der Niers bei Kessel (2006-2011)

Die erheblich mit Abwasser belastete **Niers** (bei Kessel) zeigt, analog zur Emscher, eine im Vergleich mit anderen Gewässern höhere Glyphosatbelastung. Bei 12 der 18 vorliegenden Analyseergebnisse lagen quantifizierbare Glyphosatkonzentrationen vor. Im Maximum wurden, in den Jahren 2010 und 2011, jeweils 0,15 µg/l gefunden. Der präventive Vorsorgewert (JDK 0,1 µg/l) wurde in den Jahren 2009-2011 im Jahresdurchschnitt (0,06-0,07 µg/l) an der Überblicksmessstelle immer eingehalten. Ansteigende Belastungstrends lassen sich nicht ableiten.

Vier weiter oberhalb liegende operative Niersmessstellen zeigen eine deutlich höhere Belastung (s. Tab. 7a). Besonders die im oberen Bereich liegenden Messstellen bei Viersen (km 86,8) und unterhalb der Kläranlage Grefrath (km 74,4) zeichnen mit Jahresdurchschnittskonzentrationen von 0,37 bzw. 0,27 µg/l ein deutlich schlechteres Belastungsbild der hoch mit gereinigtem Abwasser belasteten Niers.

Für die **Weser** manifestiert sich keine gravierende Glyphosatbelastung an der Messstelle Porta. Die sporadischen Befunde > UAG übersteigen in keinem Fall den Richtwert der präventiven Vorsorgengrenze von 0,1 µg/l.

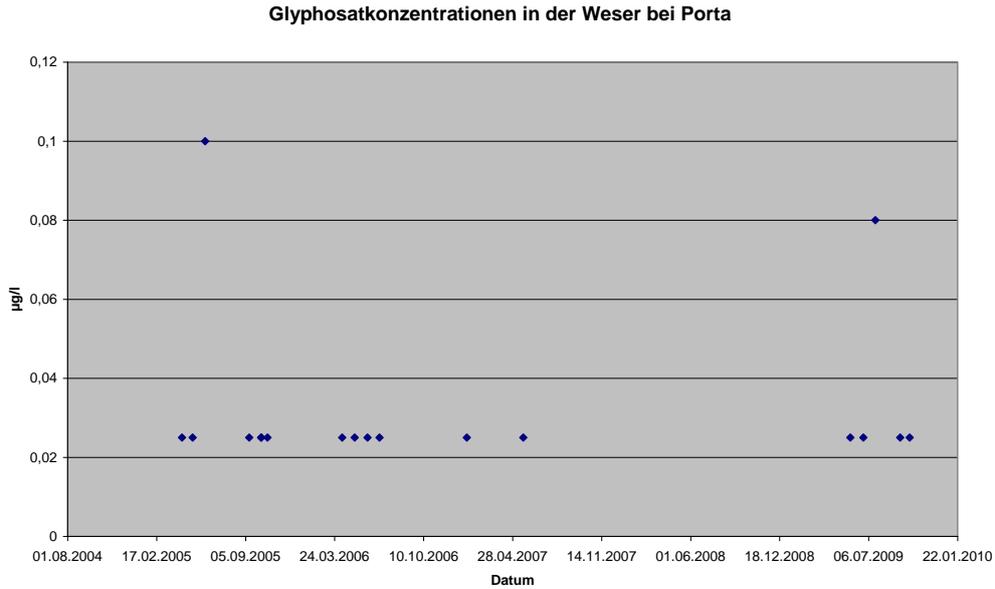


Abb. 14: Glyphosatkonzentrationen in der Weser bei Porta (2006-2009)

5.1.2 Glyphosat im Grundwasser

Grundwasser wird seit mehreren Jahren auf Glyphosat und AMPA an teilweise unterschiedlichen Messstellen (u.a. Rohwassermessstellen) untersucht. Nachfolgend sind die Ergebnisse der LANUV-Untersuchungen der Landesgrundwassermessstellen ab 2006 zusammengefasst. Beide Stoffe werden nur relativ selten in Grundwässern nachgewiesen. Bei 245 vorliegenden Glyphosatanalysen im Grundwasser konnte nur in einem Fall Glyphosat mit 0,08 µg/l nachgewiesen werden. Weitere Befunde liegen aus der Rohwasserüberwachung der Wasserversorger vor.

Tab. 8: Datenlage zu Glyphosat im Grundwasser 2006-2012

	Glyphosat
Valide Anaysen	245
Ergebnis > BG	1
davon > 0,1 µg/l	---
Maximum	0,08
Maximum 2011	< 0,05

Wegen der sehr starken Adsorption an Bodenpartikel werden die auf landwirtschaftlichen Flächen applizierten Glyphosattmengen in der Regel in den oberen Bodenschichten zurückgehalten und werden nicht in tiefere Schichten ausgewaschen. Im Grundwasser kann Glyphosat daher in der Regel auch nicht nachgewiesen werden. Glyphosat spielt aktuell in NRW für die Belastung der Grundwässer daher keine gravierende Rolle.

5.1.3 Einschätzung der Belastungssituation

Die Auswertung der Glyphosatbefunde von Überblicksmessstellen in NRW zeigen, mit Ausnahme für die stark abwasserbelasteten Einzugsgebiete von Emscher und Niers, keine Indizien für eine landesweit vorliegende gravierende Glyphosatproblematik oder gar ansteigende Belastungstrends. Glyphosat weist eine sehr starke Adsorptionfähigkeit an Bodenpartikel auf, so dass die aus dem landwirtschaftlichen Anwendungsbereich stammenden Glyphosattmengen i.d.R. nur zu sehr geringen Anteilen durch Auswaschung in die Gewässer gelangen können.

Über die Anwendung im Siedlungsbereich wie z.B. Aufbringen auf befestigten Flächen oder Resteentsorgung im Haushalt kann es jedoch auch zu Einträgen über kommunale Kläranlagen kommen. Daher wird Glyphosat in Gewässern mit hohem Abwasseranteil i.d.R. häufiger nachgewiesen. Regional kann es allerdings an einzelnen operativen Messstellen zur Überschreitung des präventiven Vorsorgewertes kommen.

Exemplarische Untersuchungen an kleineren Gewässern oberhalb und unterhalb von Kläranlagen zeigen deutlich, dass der Eintrag von Glyphosat über kommunale Abwässer (Tab. 9) eine wichtige Rolle für die Belastungen spielen kann.

Tab. 9: Glyphosatkonzentrationen im sog. „Bastau-Entlaster“ im Kreis Minden-Lübbecke oberhalb und unterhalb der Kläranlage Hille-Hartum

Mess-Datum	oh KA Hartum MST-Nr. 760407	uh KA Hartum MST-Nr. 760500
	Glyphosat (µg/l)	Glyphosat (µg/l)
11.04.2011	< 0,05	0,25
10.05.2011	< 0,05	0,54
22.06.2011	< 0,05	0,48
15.07.2011	< 0,05	0,13
02.08.2011	< 0,05	< 0,05
13.10.2011	< 0,05	0,10

Auf Grund der hohen Adsorptionfähigkeit an Bodenpartikel gelangt Glyphosat i.d.R. nicht in tiefere Bodenschichten. Eine nennenswerte Auswaschung aus landwirtschaftlichen Flächen findet nicht statt. Im Grundwasser kann Glyphosat daher fast nie nachgewiesen werden. Auch für das Grundwasser in NRW besteht daher gegenwärtig keine gravierende Glyphosatproblematik.

5.2 AMPA

5.2.1 AMPA in Oberflächengewässern

AMPA wird u.a. als „nicht relevanter“ Metabolit des Pflanzenschutzmittels Glyphosat eingestuft, weil er keine herbizidartigen Wirkungen mehr aufweist. Er wird immer zusammen mit Glyphosat analysiert, da er mit der gleichen Methode nachweisbar ist.

Tab. 10: Datenlage zu AMPA in Oberflächengewässern 1996-2012

	AMPA
valide Analysen	1903
Ergebnis > BG	1530 (80%)
davon > 0,1 µg/l	1377 (71%)
davon > 1 µg/l	164 (9%)
davon > 10 µg/l	2
Maximum	13 µg/l
Maximum 2011	8,4 µg/l

Von den seit 1996 insgesamt untersuchten 1903 Wasserproben weisen etwa 80% AMPA-Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze auf. In etwa 71 % der Fälle wurden Konzentrationen über 0,1 µg/l, in etwa 9 % der Fälle von über 1 µg/l festgestellt. Der allgemeine präventive Vorsorgewert für „sonstige“ naturfremde organische Verbindungen von 10 µg/l wurde in Einzelanalysen nur in 2 Fällen (Ferndorf bei Siegen, 2009, 13 µg/l; Nette, Pegel Boishheim, 2002, 10 µg/l) in den Jahren 2002 bzw. 2009 überschritten (Tab. 10).

AMPA-Konzentrationen über dem im Rahmen der Bewertung nach der Wasser-rahmenrichtlinie angewandten Orientierungswert der LAWA für AMPA (96 µg/l) wurden überhaupt nicht festgestellt.

Eine genauere Auswertung der Analysenergebnisse der Jahre 2009-2011 ergibt sich aus Tab. 11. In etwa 74-77 % der Analysen konnten in diesen Jahren bei den gezielten Untersuchungen AMPA-Belastungen der untersuchten Gewässer quantifiziert werden, die in der Regel über 0,1 µg/l lagen (67-70%) . Bei etwa 6-13 % der untersuchten Proben lagen die AMPA-Konzentrationen über 1 µg/l. Die allgemeine Vorsorgeschwelle für „sonstige naturfremde organische Verbindungen“ wurde im Jahr 2009 in einer Probe aus der Ferndorf (Siegeinzugsgebiet) überschritten.

Tab. 11: Detaillierte Auswertung AMPA-Untersuchungen in Oberflächengewässern 2009-2011

Jahr	Analysen	n > Bg	Anteil %	n > 0,1 µg/l	Anteil %	n > 1,0 µg/l	Anteil %	n > 10 µg/l	Max µg/l
2009	217	161	74	147	68	28	13	1	13
2010	203	157	77	143	70	13	6	---	3,6
2011	359	274	76	242	67	44	12	---	8,4

Relevanz und Entwicklung der AMPA-Belastungen in den größeren Flusseinzugsgebieten in NRW lassen sich anhand der Ergebnisse der Überblicksmessstellen gut beurteilen.

Im Folgenden sind die Resultate der AMPA-Untersuchungen an wichtigen Überblicksmessstellen graphisch dargestellt. Die untere Anwendungsgrenze der Analytik lag in der Regel bei 0,05 µg/l. Alle Analysenergebnisse < UAG werden in den folgenden Grafiken auf der Linie 0,025 µg/l dargestellt.

Für den **Rhein** ergibt sich nach den amtlichen Überwachungsdaten kein Hinweis auf eine besonders kritische oder ansteigende Belastung mit AMPA. Der präventive Vorsorgewert von 10 µg/l (JDK) wird in keinem Falle überschritten.

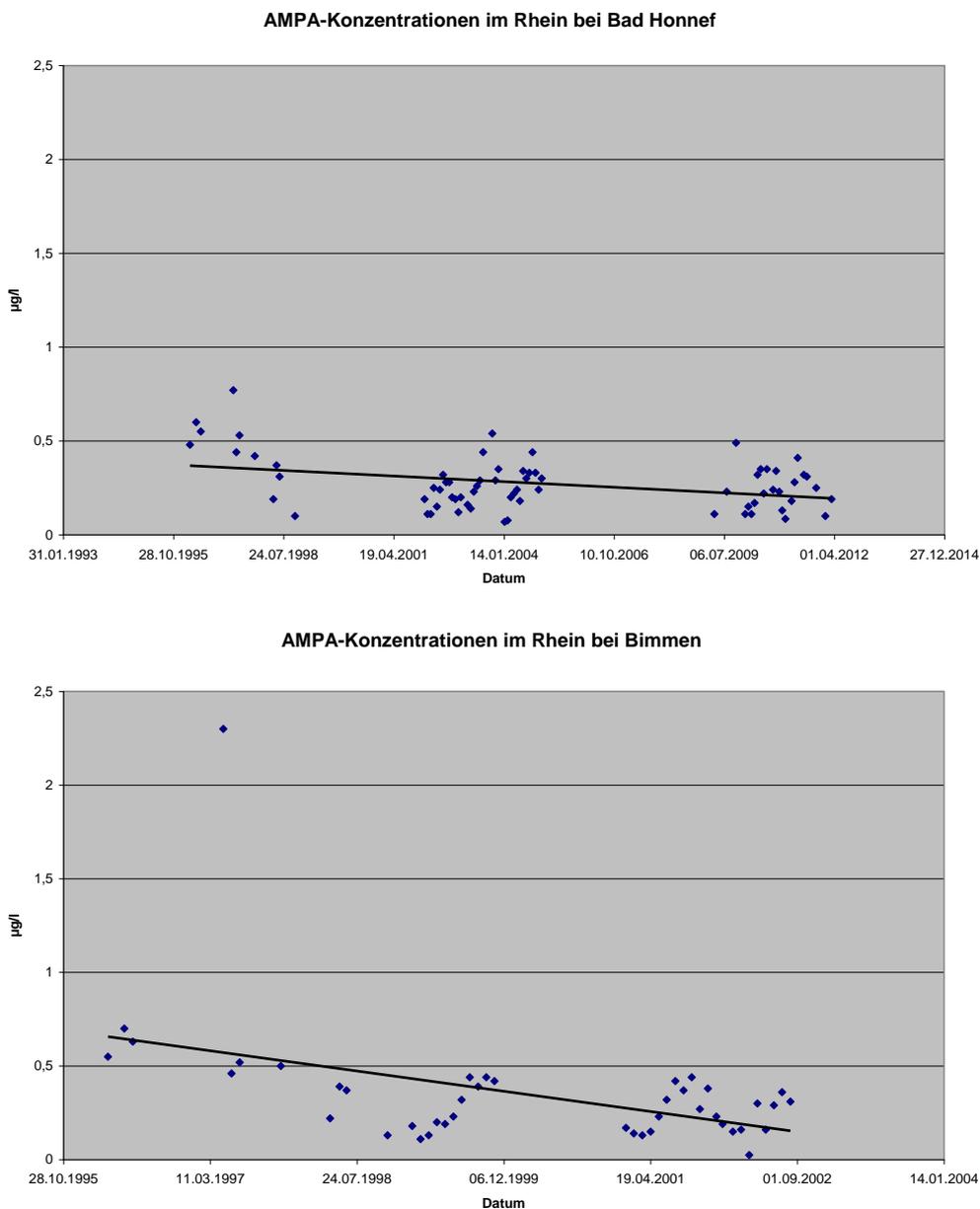


Abb. 15: AMPA-Konzentrationen im Rhein an den Messstationen Bad Honnef und Bimmen (1996-2012)

Sowohl am Übergang zum Niederrhein als auch am Übergang zum Deltarhein zeigt sich ein ähnliches Belastungsbild mit dem Eindruck abnehmender Intensität. Die durch Verdünnungsfaktoren verursachten jahresrhythmischen Konzentrationsbewegungen (Saisonfiguren) sind vor allem in Bimmen deutlich zu erkennen. Es ist davon auszugehen, dass ein abflussunabhängiger, konstanter Eintrag von AMPA erfolgt.

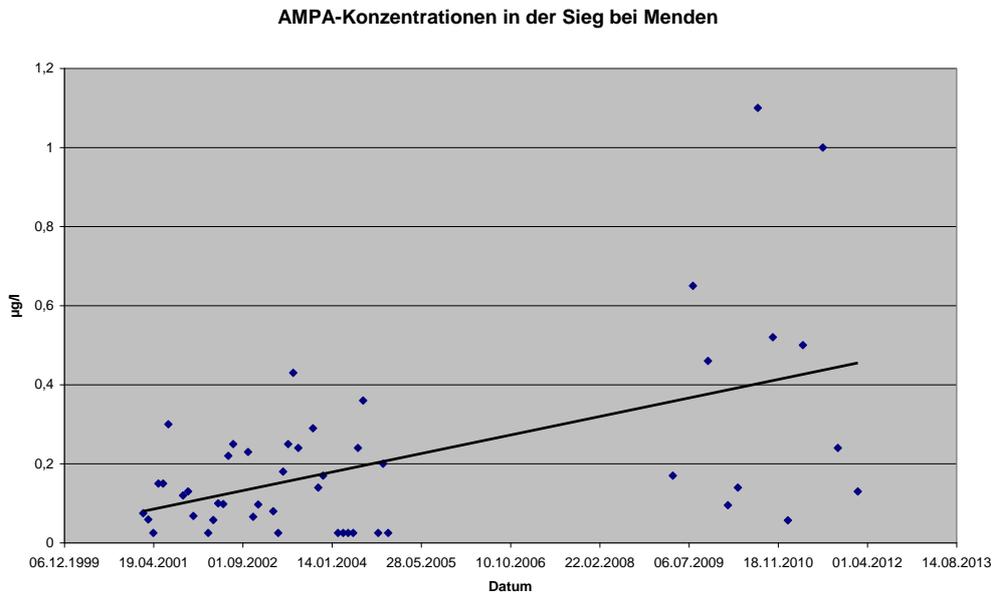


Abb. 16: AMPA-Konzentrationen in der Sieg an der Messstation Mendен (2001-2011)

An der **Siegmündung** liegt die einzige Überblicksmessstelle, an der sich der Eindruck einer ggf. deutlich zunehmenden Belastung mit AMPA ergibt (Abb.16). Der zunehmende Trend wird durch höhere Messwerte ab 2009, die zudem eine deutlich höhere Streuung aufweisen, verursacht. Im Jahresmittel liegt die Belastung der Sieg um 0,45 µg/l und damit deutlich unter dem einzuhaltenden präventiven Vorsorgerichtwert von 10 µg/l.

Für die **Wupper** bei Opladen ergibt sich seit 1996 ein eher gleichbleibendes Belastungsniveau mit leicht abnehmender Tendenz (Abb.17). Alle jemals gemessenen Konzentrationen liegen unter 1 µg/l. Mit Jahresdurchschnittswerten (2009-2011) zwischen 0,15 und 0,3 µg/l wird der Vorsorgewert sicher eingehalten.

Für die **Erft** bei Eppinghoven (Neuss) ergibt sich seit 1996 ein eher abnehmendes Belastungsniveau. Alle jemals gemessenen Konzentrationen liegen unter 1 µg/l. Mit Jahresdurchschnittswerten (2009-2011) zwischen 0,17 und 0,23 µg/l wird der präventive Vorsorgewert von 10 µg/l auch in der Erft sicher eingehalten (Abb. 18).

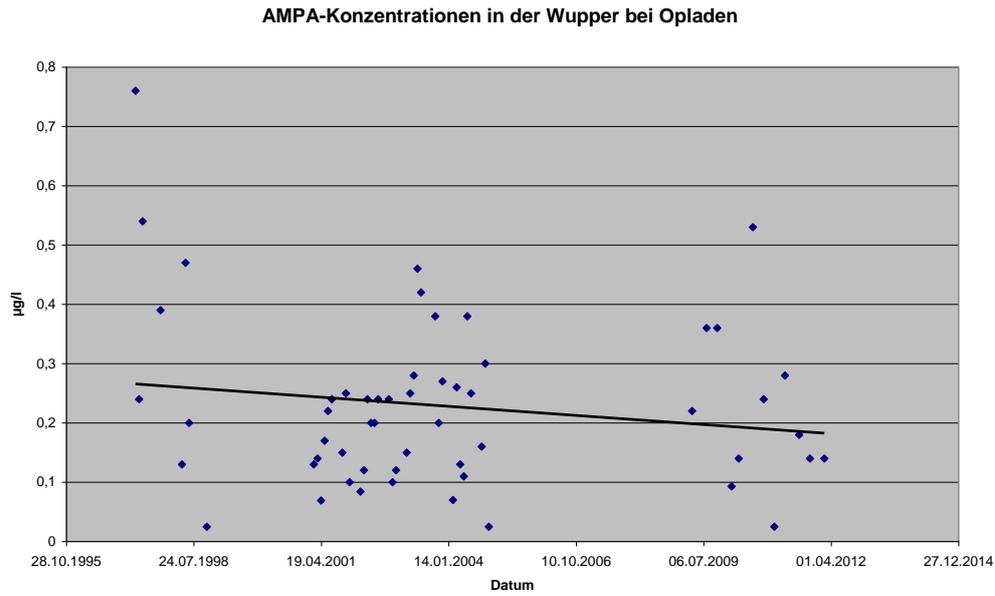


Abb. 17: AMPA-Konzentrationen in der Wupper an der Messstation Opladen (1996-2012)

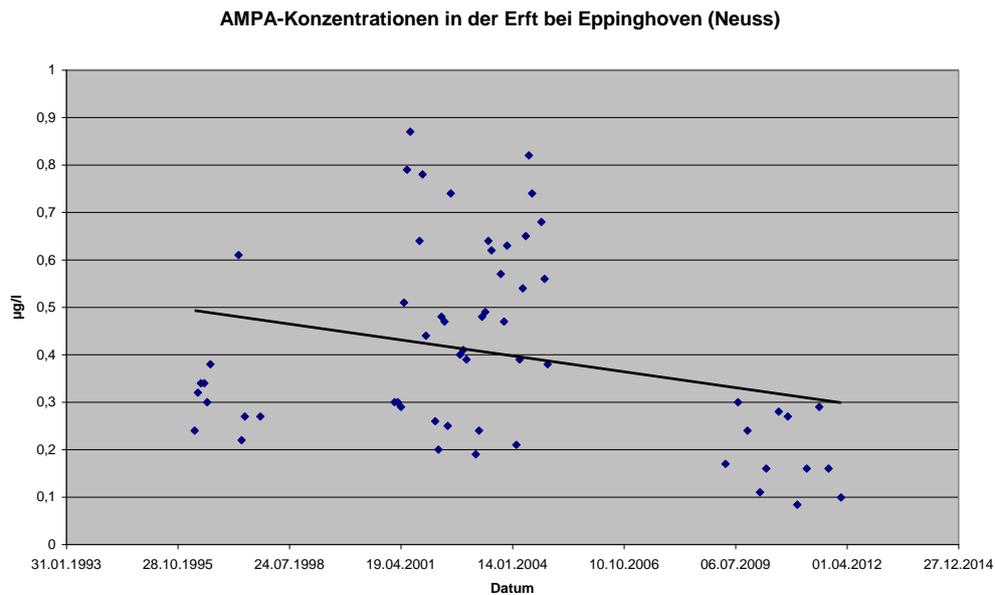


Abb. 18: AMPA-Konzentrationen in der Erft an der Messstation Eppinghoven (Neuss) (2001-2011)

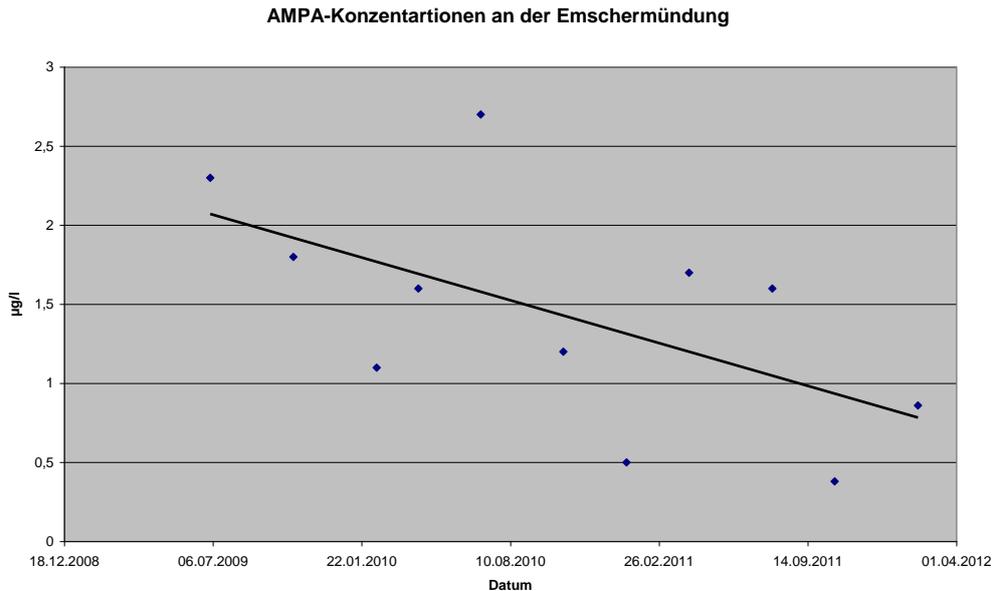


Abb. 19: AMPA-Konzentrationen in der Emschermündung (2009-2011)

An der **Emschermündung** zeigen sich die Auswirkungen der hohen Abwasserbelastung des Flusses (Abb. 19). Analysenergebnisse für AMPA liegen i.d.R. mit wenigen Ausnahmen über 1 µg/l. Für den Zeitraum 2009-2011 ergibt sich jedoch der visuelle Eindruck eines abnehmenden Trends, der weiter beobachtet werden sollte.

Der Eindruck eines fallenden Belastungstrends zeigt sich auch im Verlauf der Jahresdurchschnittswerte von 2009-2011 (2009: 2,05 µg/l; 2010: 1,8 µg/l; 2011: 1,05 µg/l). Trotz der erhöhten Belastung wird auch in der Emscher der präventive Vorsorgewert für AMPA von 10 µg/l (JDK) sicher eingehalten.

Für die **Lippe** bei Wesel ergibt sich seit 1996 ein eher gleichbleibendes Belastungsniveau mit leicht abnehmender Tendenz (Abb. 20). Mit einer Ausnahme liegen alle jemals gemessenen Konzentrationen unter 1 µg/l. Auffallend ist, dass die Streuung der Analysenergebnisse in den letzten Jahren zuzunehmen scheint. Mit Jahresdurchschnittswerten (2009-2011) zwischen 0,7 und 0,3 µg/l wird der Orientierungswert von 10 µg/l eingehalten.

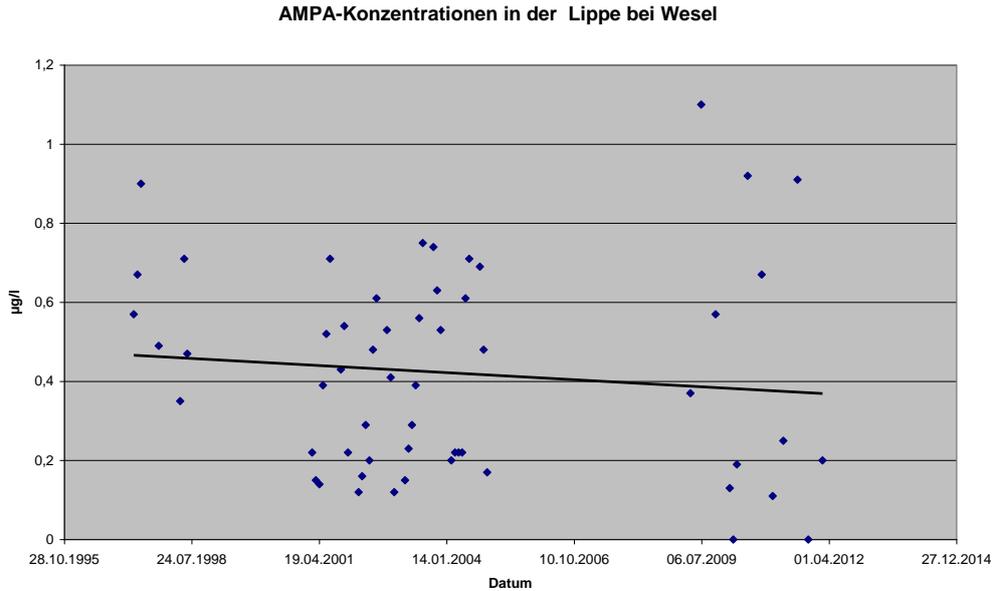


Abb. 20: AMPA-Konzentrationen in der Lippe bei Wesel (2001-2011)

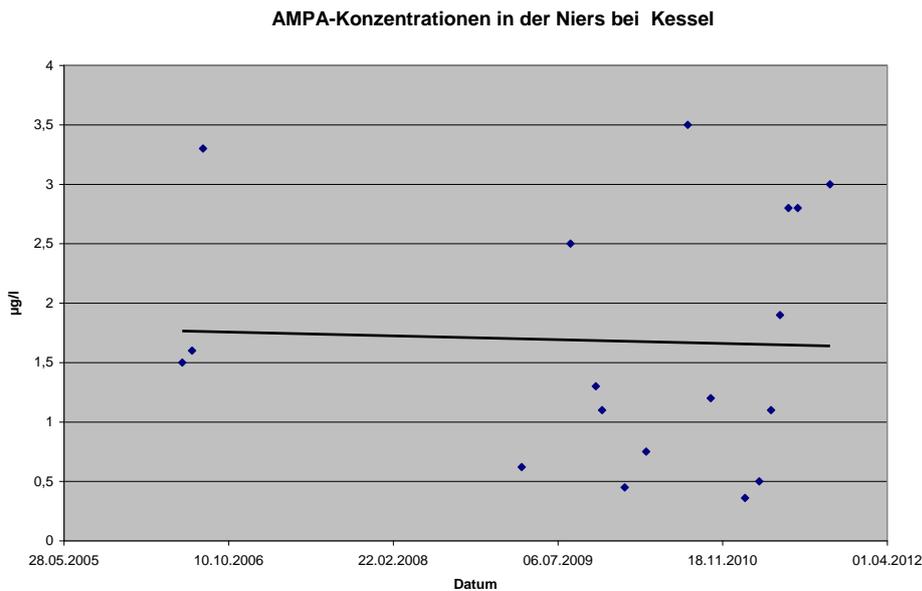


Abb. 21: AMPA-Konzentrationen in der Niers bei Kessel (2001-2011)

Für die **Niers** bei Kessel zeigen sich ebenfalls die Auswirkungen der hohen Abwasserbelastung (Abb. 21). Die Analyseergebnisse für AMPA liegen häufig über 1 µg/l. Auch hier ist eine hohe Streuung der Messwerte zu erkennen. Es ergibt sich der visuelle Eindruck eines leicht abnehmenden Trends, der durch einen hohen Messwert in 2006 überzeichnet wird.

Mit den jeweiligen Jahresdurchschnittswerten von 2009-2011 (2009: 1,4 µg/l; 2010: 1,5 µg/l; 2011: 1,8 µg/l) ist das Belastungsniveau der Niers vergleichbar mit dem der Emscher. Auch in der Niers wird der präventive Vorsorgewert (JDK) von 10 µg/l sicher eingehalten.

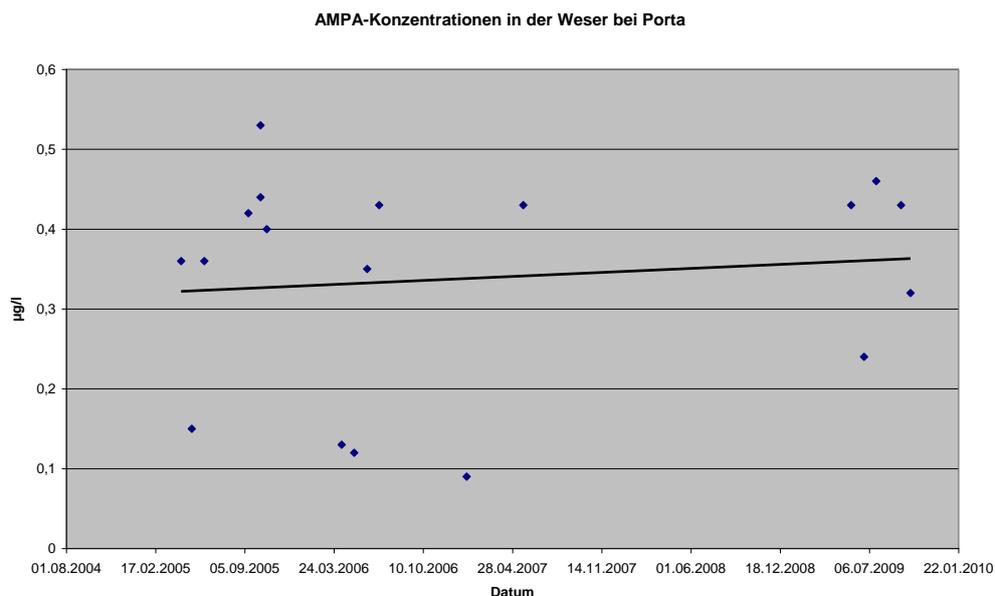


Abb. 22 : AMPA-Konzentrationen in der Weser bei Porta (2005-2009)

In der **Weser** bei Porta lagen die gemessenen AMPA-Konzentrationen i.d.R. unter 0,5 µg/l. Das in der Weser vorliegende Belastungsniveau war in den Jahren 2005-2009 stabil. Visuell ergibt sich der Eindruck eines leicht ansteigenden Trends. Für 2009 ergab sich eine JDK von 0,4 µg/l, die damit deutlich unter dem präventiven Vorsorgewert von 10 µg/l lag (Abb. 22).

Auch an Überblicksmessstellen kleinerer Gewässer wurden in einzelnen Landesteilen von NRW intensive Untersuchungen von AMPA durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass regional an kleinräumigeren Einzugsgebieten durchaus unterschiedliche Belastungstrends auftreten können (Abb. 23-25).

Ein Beispiel für abnehmende Trends in der AMPA-Belastung zeigt sich z.B. für die **Bega** (Wesereinzugsgebiet). Dieser Trend wird durch vier sehr hohe Analyseergebnisse aus dem Jahr 2004 etwas überzeichnet. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass es sich beim beobachteten Trend auch um Effekte von unterschiedlichem Einsatz von Chemikalien und/oder Kurzarbeit in einem oberhalb der Messstelle liegenden Textilbetrieb handeln kann.

Die Analyseergebnisse aus der **Diemel** (Wesereinzugsgebiet) sind ein Beispiel für einen kleinräumig gleichbleibenden Trend, während anhand der Analyseergebnisse aus der **Großen Aue** (Wesereinzugsgebiet) ein Beispiel für einen regional zunehmenden Trend dargestellt ist.

In allen dargestellten Fällen wird aber der für „sonstige naturfremde organische Verbindungen“ präventive Vorsorgewert (JDK) von 10 µg/l eingehalten.

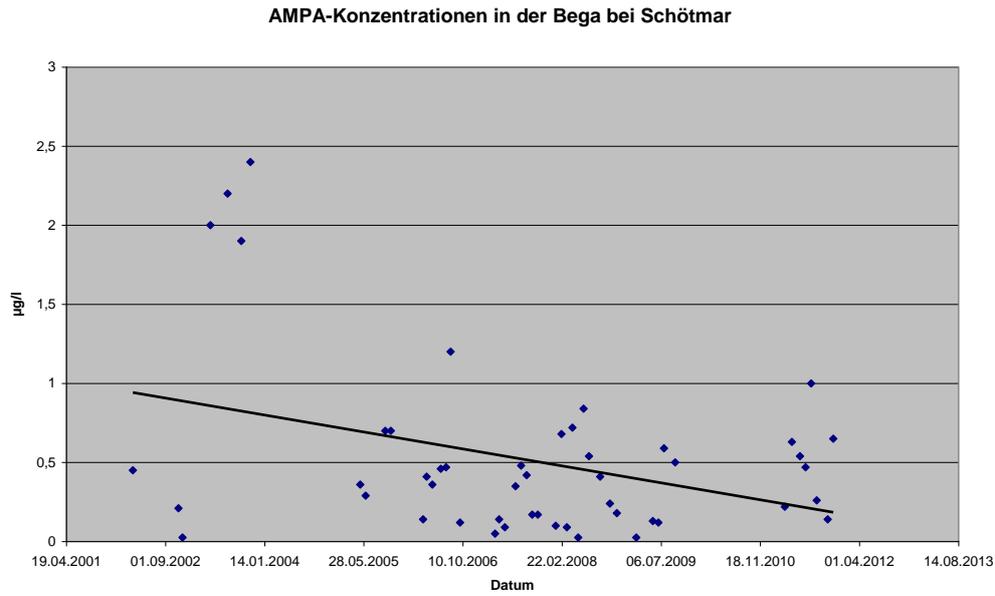


Abb. 23: AMPA-Konzentrationen in der Bega bei Schötmar (Wesereinzugsgebiet, 2002-2011)

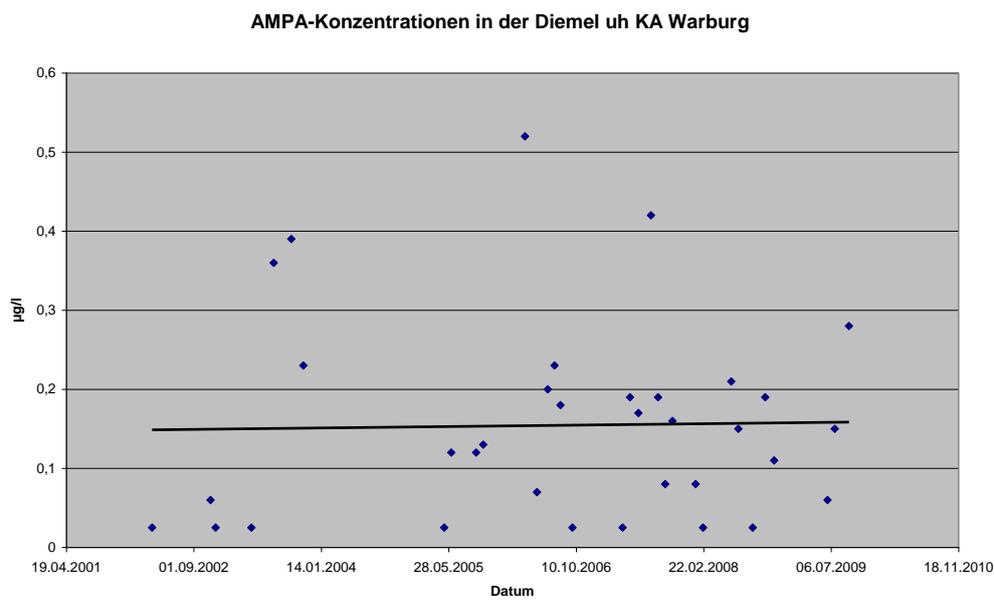


Abb. 24: AMPA-Konzentrationen in der Diemel u.h. KA Warburg (Wesereinzugsgebiet, 2002-2009)

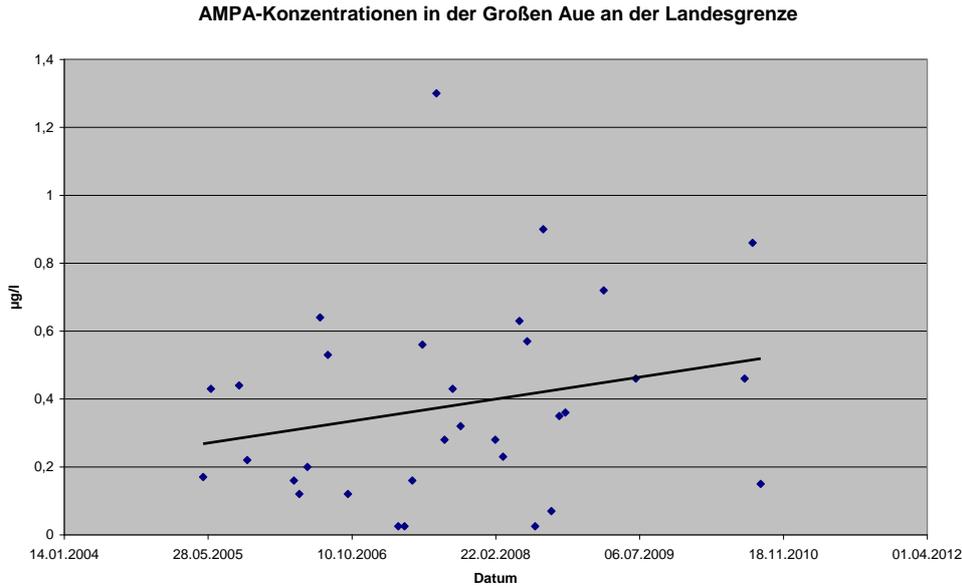


Abb. 25: AMPA-Konzentrationen in der Großen Aue an der Landesgrenze NRW-Niedersachsen (Wesereinzugsgebiet, 2005-2010)

5.2.2 AMPA im Grundwasser

Grundwasser wird vom LANUV seit 2006 auf AMPA untersucht (Tab. 12). Auch AMPA wird nur relativ selten in Grundwässern nachgewiesen. Bei 260 vorliegenden Analysen der amtlichen Überwachung des Grundwassers konnte AMPA nur in 19 Fällen (ca. 7%) nachgewiesen werden. Sieben Analysen zeigen Konzentrationen über 0,1 µg/l. Im Maximum wurden 0,45 µg/l erreicht. Der präventive Vorsorgewert von 10 µg/l wurde in keinem Fall überschritten.

Tab. 12: Datenlage zu AMPA-Untersuchungen im Grundwasser 2006-2012

	AMPA
Valide Anaysen	260
Ergebnis > BG	19
davon > 0,1 µg/l	7
Maximum	0,45
Maximum 2011	0,18

Auch AMPA wird wie Glyphosat an Bodenpartikeln adsorbiert, so dass auch hier davon ausgegangen werden kann, dass die aus Glyphosatabbau (landwirtschaftliche Anwendung) stammenden AMPA-Mengen nicht in signifikanten Mengen in tiefere Bodenschichten ausgewaschen werden. Im Grundwasser kann AMPA daher in der Regel nur selten nachgewiesen werden.

Der für den Schutz der Trinkwassergewinnung angewandte präventive Vorsorgewert von 10 µg/l wird in NRW in keiner Grundwasserprobe überschritten. Gleichwohl ist bei AMPA im Grundwasser eine größere Befundhäufigkeit festzustellen als für Glyphosat.

Zusätzliche Befunde zu AMPA liegen auch aus der Rohwasserüberwachung der Trinkwasserversorgung vor – die Ergebnisse liegen jedoch deutlich unter 10 µg/l. Für gesicherte Trendauswertungen (gilt auch für Glyphosat) sind die Zeitreihen der beprobten Messstellen derzeit nicht ausreichend.

6. Zusammenfassende Bewertung der in NRW vorliegenden AMPA- und Glyphosatbelastung von Oberflächengewässern und Grundwasser

Glyphosat ist eines der am häufigsten in Landwirtschaft und häuslichem Bereich eingesetzten Herbizide. Auf Grund der hohen Adsorptionsfähigkeit in Böden ist der Austrag durch Auswaschung aus landwirtschaftlichen Flächen eher gering einzuschätzen. Allerdings sollte berücksichtigt werden, dass die Adsorption von Glyphosat (und AMPA) auch von den Bodeneigenschaften abhängig ist (deutlich geringere Adsorption in humusarmen, sandigen Böden).

In Flusseinzugsgebieten mit hohem Abwasseranteil, wie z.B. Emscher und Niers, lässt sich Glyphosat mit höherer Wahrscheinlichkeit und höheren Konzentrationen nachweisen. Im Emschereinzugsgebiet wird der präventive Vorsorgewert (JDK) von 0,1 µg/l zur Bewertung von Herbizidbelastungen mit den dort gefundenen Jahresmittelwerten zwischen 0,16 und 0,39 µg/l (2010) eindeutig nicht eingehalten. Während der Untersuchungen zum 2. Bewertungszyklus der WRRL wurden an insgesamt 31 Messstellen Glyphosatbelastungen festgestellt, die gem. Leitfaden WRRL zum „nicht guten“ Zustand führen.

Untersuchungen aus Ostwestfalen zeigen, dass auch in kleineren Gewässern mit höherem Abwasseranteil die Wahrscheinlichkeit von Glyphosatcheckungen steigt. Diese Befundlage kann ebenfalls als Hinweis darauf gewertet werden, dass die Funde von Glyphosat im Oberflächenwasser in der Regel auf Einträge aus der häuslichen Anwendung (Unkrautbekämpfung auf Wegen, Terrassen, etc.) zurückzuführen sind. Glyphosat gelangt dann z.B. über Abschwemmungen von befestigten Flächen und durch die Reinigung von Spritzgeräten bzw. „Entsorgung“ von Spritzmittelresten in das häusliche Abwasser.

Im Vergleich der Befundhäufigkeiten von Glyphosat mit denen für ein großflächig bei der Getreidebestellung in NRW eingesetztes Herbizid (Isoproturon, Applikation etwa 0,7-1,4 kg/ha) konnte Glyphosat etwas häufiger nachgewiesen werden (Werte > BG, s. Tab. 13). Die Ursache hierfür liegt vermutlich darin, dass Untersuchungen von Glyphosat in kleineren Gewässern teilweise gezielt am Abwasseranteil der Gewässer orientiert waren und somit auch die Nachweiswahrscheinlichkeit gegenüber dem eher durch Zufallsfunde während der unmittelbaren landwirtschaftlichen Anwendungszeit nachzuweisenden Isoproturon erhöht ist.

Tab. 13: Vergleich der Befundhäufigkeiten von Glyphosat und Isoproturon in NRW 1996-2012

	Glyphosat	Isoproturon
valide Analysen	1899	19246
Ergebnis > BG	521 (27%)	3651 (19 %)
davon > 0,1 µg/l	225 (12%)	2039 (11 %)
davon > 1 µg/l	---	179 (< 1%)

Glyphosathaltige Totalherbizide werden in jedem Bau- und Gartenmarkt preisgünstig angeboten und verdrängen im privaten Bereich teilweise das Diuron, das seit 2003 in Haus- und Kleingärten verboten ist. Eine Verringerung des Glyphosateintrages über Regenwasser und häusliches Abwasser könnte nur durch weitere Anwendungsbeschränkungen erreicht werden.

Ein akuter, aus Überschreitungen von Qualitätszielen begründbarer landesweiter Handlungsbedarf ist für NRW nicht ableitbar. Die Belastungsentwicklung des Niers- bzw. Emschersystems muss jedoch weiter beobachtet werden, da hier der präventive Vorsorgewert (JDK) von 0,1 µg/l nicht eingehalten wird. Minderungsmaßnahmen an regionalen Belastungsschwerpunkten können vermutlich nur durch Beschränkung des Einsatzes von Glyphosat im häuslichen Bereich und/oder durch Nachrüstung der betroffenen kommunalen Kläranlagen mit geeigneten Aufbereitungsmethoden erreicht werden.

Die Auswertung von ca. 260 validen **Grundwasser**-Analysen des LANUV aus den Jahren 2006-2011 auf Glyphosat ergibt kein besorgniserregendes Belastungsbild für NRW und auch keine Hinweise auf signifikant ansteigende Belastungen. Ein aus den Überwachungsergebnissen ableitbarer landesweit akuter Handlungsbedarf ist für NRW nicht gegeben.

Bei der Prognose der weiteren Belastungsentwicklung sollte aber in Betracht gezogen werden, dass sich das aus landwirtschaftlicher Anwendung stammende Glyphosat stark an Bodenpartikel anlagert („bound residues“) und deshalb nur langsam abgebaut wird.

Die ubiquitär in Oberflächengewässern in NRW nachweisbare **AMPA**-Konzentrationen übersteigen im Jahresmittel in keinem Gewässereinzugsgebiet die als präventiven Vorsorgewert anzunehmende Konzentrationsschwelle von 10 µg/l. Damit ist auch der von der LAWA vorgeschlagene Orientierungswert von 96 µg/l eingehalten.

AMPA ist u.a. ein Abbauprodukt des Herbizidwirkstoffes Glyphosat. AMPA kann nach Literaturstudien aber auch in größeren Mengen über phosphonathaltige Haushaltsreinger in die Gewässer eingetragen werden.

Auch für AMPA lässt sich anhand von exemplarischen Untersuchungen an kleineren Gewässern oberhalb und unterhalb von Kläranlagen zeigen, dass der Eintrag von AMPA über kommunale Abwässer (Tab. 14) eine wichtige Rolle für die Belastungen spielen kann.

Tab. 14: AMPA-Konzentrationen im sog. „Bastau-Entlaster“ oberhalb und unterhalb der Kläranlage Hartum.

Datum	oh KA Hartum MST-Nr. 760407	uh KA Hartum MST-Nr. 760500
	AMPA (µg/l)	AMPA (µg/l)
11.04.2011	< 0,05	0,51
10.05.2011	< 0,05	0,81
22.06.2011	< 0,05	0,99
15.07.2011	< 0,05	1,1
02.08.2011	< 0,05	0,83
13.10.2011	< 0,05	0,50

Für die meisten größeren Flusseinzugsgebiete ergibt die Auswertung der vorliegenden Ergebnisse den Eindruck eines (leicht) fallenden Belastungstrends (Tab. 15). Die von Fürhacker et al (2005) und Jaworska et al (2002) aufgestellte Thesen, dass die AMPA-Belastung der Oberflächengewässer mit dem steigenden Einsatz von phosphonathaltigen Haushaltsreinigern korreliert sein kann, lässt sich anhand der Daten der amtlichen Gewässerüberwachung für NRW generell nicht bestätigen, da sich in vielen größeren Einzugsgebieten trotz steigendem Einsatz von Phosphonaten in Reinigungsmitteln ein eher abnehmender Trend der AMPA-Konzentrationen zeigt.

Tab. 15: Übersicht über die Entwicklung der AMPA-Belastung in großen Flusseinzugsgebieten in NRW.

Station	Fluss	Trend, visuell	Maximum	Datum
Bad Honnef	Rhein	-	0,77	22.04.1997
Bimmen	Rhein	-	2,3	24.04.1997
Menden	Sieg	++	0,75	19.02.2001
Opladen	Wupper	-	0,76	22.04.1997
Neuss	Ertf	-	0,87	11.07.2001
Mülheim	Ruhr	+	0,86	27.07.2011
Fröndenberg	Ruhr	-	0,84	12.01.2011
Mündung	Emscher	--	2,7	01.07.2010
Wesel	Lippe	-	1,1	02.07.2009
Porta	Weser	+	0,53	10.10.2005
Kessel	Niers	-	3,3	24.07.2006

Legende : - Leicht abnehmend, -- deutlich abnehmend, + leicht zunehmend, ++ deutlich zunehmend

Aus der regelmäßigen Nachweisbarkeit von AMPA, den gefundenen Konzentrationshöhen und aus den fehlenden Korrelationen zwischen AMPA- und Glyphosatkonzentrationen kann abgeleitet werden, dass die Hauptquelle der in NRW nachweisbaren AMPA-Belastungen der Oberflächengewässer vermutlich **nicht** im Abbau von Glyphosat liegt. Ein unmittelbarer aus den Überwachungsergebnissen ableitbarer landesweiter Handlungsbedarf ist für NRW nicht gegeben.

Bei 260 der vom LANUV durchgeführten Analysen im **Grundwasser** konnte AMPA in 19 Fällen (ca. 7%) nachgewiesen werden. Die Ursache der Belastung kann in diesem Bericht nicht eindeutig geklärt werden. Sowohl Abbauprodukte des Glyphosats (geringere Adsorption an kohlenstoffarme Böden) als auch Einträge über häusliches Abwasser in den Grundwasserleiter wären denkbar. Für die betroffenen Messstellen sollte zur Ursachenfindung ein genaueres Abgleich mit den Gegebenheiten des Umfeldes erfolgen. Eine Überschreitung des präventiven Vorsorgewertes von 10 µg/l wurde nicht festgestellt. Ein unmittelbarer aus den Überwachungsergebnissen ableitbarer landesweiter Handlungsbedarf ist für NRW nicht gegeben.

Hinsichtlich der potentiellen Belastung von **Trinkwasser** ergibt sich aus trinkwasserhygienisch begründeter Sicht eine maximal auf GOW_{max} (auch: VWs) < 10 µg/l zu begrenzende Belastung für den lebenslangen Konsum. Diese Konzentrationen sollten auch im Rohwasser der Trinkwasseraufbereitung eingehalten werden. In den Gewässern in NRW wird dieser Vorsorgewert i.d.R. sicher eingehalten. AMPA ist aktuell nach Aufbereitung des Rohwassers aus der Ruhr bei der Trinkwassergewinnung nicht mehr nachweisbar.

Eine Trinkwasserrelevanz ist für beide Stoffe indes nicht gegeben, das bestätigen auch landesweite Auswertungen der Trinkwasserdatenbank und der Literatur: In der Landestrinkwasserdatenbank ZTEIS finden sich für den Zeitraum 2004-2011 insgesamt:

- 174 Proben mit Messwert zu Glyphosat (alle <BG)
- 125 Proben mit Messwert zu AMPA (alle <BG).

Dabei wurden auch die (lt. Auswertung der Grundwasserdatenbank) grundwasser-/rohwasserseitig mit Positivbefunden betroffenen Trinkwasserwerke (Ruhr & Niederrhein) beprobt. Dies zeigt, dass die Stoffe bei der Aufbereitung entfernt werden. Auch aufgrund der Stoffeigenschaften ist zu erwarten, dass die Substanzen nicht als besonders trinkwassergängig einzustufen sind und sich mit den üblicherweise vorhandenen Aufbereitungsverfahren entfernen lassen.

Der präventive Vorsorgewert wurde in den Oberflächengewässern von NRW seit 1996 nur jeweils in einer Analyse (≈ 1 ‰ der Untersuchungen) an 2 Gewässern, die für die Trinkwassergewinnung keine besondere Bedeutung haben, überschritten. Die derzeitige Belastung der für die Trinkwassergewinnung relevanten Oberflächengewässer (z.B. Ruhr) liegt in NRW i.d.R. um mehr als den Faktor 20 unter diesem Wert, so dass sich auch aus dem präventiven Vorsorgewert GOW hier kein akuter landesweiter Handlungsbedarf ableiten lässt.

7. Literatur

Fürhacker, M.; Lesueur, C.; Pfeffer, M.; Köllensperger, G.; Popp, M.; Mentler, A., 2005: Phosphonate - AMPA (Aminomethyl-phosphonsäure) Herkunftsabschätzung, Umweltkonzentrationen und Photolyseabbau. Forschungsbericht 1378, Institut für Siedlungswasserbau, Industrierewasserwirtschaft und Gewässerschutz, Universität für Bodenkultur, Wien

Jaworska, J; et al, 2002: Environmental risk assessment of phosphonates, used in domestic laundry and cleaning agents in the Netherlands, Chemosphere 47, 655-665

WHO, Guidelines for Drinking Water, 2004: Glyphosate and AMPA in Drinking-water

MKULNV 2012: Bericht des MKULNV und der Expertenkommission "Reine Ruhr"

Landesamt für Natur, Umwelt
und Verbraucherschutz
Nordrhein-Westfalen
Leibnizstraße 10
45659 Recklinghausen
Telefon 02361 305-0
poststelle@lanuv.nrw.de

www.lanuv.nrw.de

