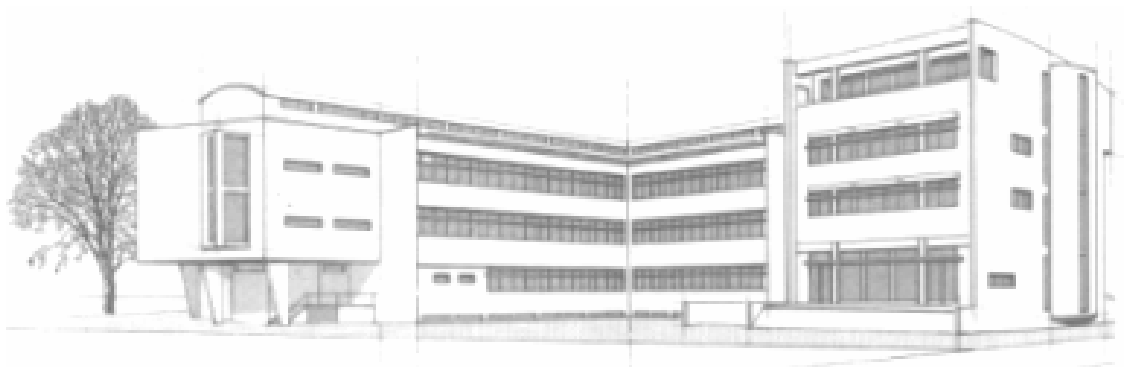


# Pflanzenschutzmittel in Grund- und Oberflächenwässern Deutschlands

## - Befunde und Eintragspfade -

### DVGW F&E-Vorhaben W1/02/05



**Dipl.-Geol. J. Kiefer & Dipl.-Geoökol. S. Sturm**  
DVGW Technologiezentrum Wasser (TZW)  
- Abteilung Grundwasser & Boden -  
Karlsruher Straße 84  
D - 76139 Karlsruhe  
[kiefer@tzw.de](mailto:kiefer@tzw.de)

# Gliederung

- **Projektbeschreibung**
  - ➔ **Anlass, Ziele und Arbeitsprogramm**
- **Befundsituation aus Sicht der Wasserversorger**
  - ➔ **Ergebnisse der DVGW-Umfrage**
- **Anwendungsbereiche und Eintragspfade**
- **Zulassungsverfahren von PSM**
- **Zusammenfassung**
- **Modifikation des Zulassungsverfahrens**

# Projektbeschreibung

- **„Befunde von Pflanzenschutzmitteln in Grund- und Oberflächenwässern und deren Eintragspfade - Bedeutung für die Wasserwirtschaft und das Zulassungsverfahren -“**
  - ➔ **Anregung des PK „Landbewirtschaftung und Gewässerschutz“**
- **Projektkennzeichen W 1/02/05, Laufzeit Januar bis Oktober 2006**
- **Abschlussbericht vom Februar 2007**
- **Veröffentlicht März 2007:**  
*Sturm S., Kiefer J., Eichhorn E. 2007: Befunde von Pflanzenschutzmitteln in Grund- und Oberflächenwässern und deren Eintragspfade. Bedeutung für die Wasserwirtschaft und das Zulassungsverfahren.*  
*In: Pflanzenschutzmittel in Böden, Grund- und Oberflächenwasser - Vorkommen, Abbau und Zulassung. Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser Karlsruhe 31, 185-310.*

# Ziele und Arbeitsprogramm

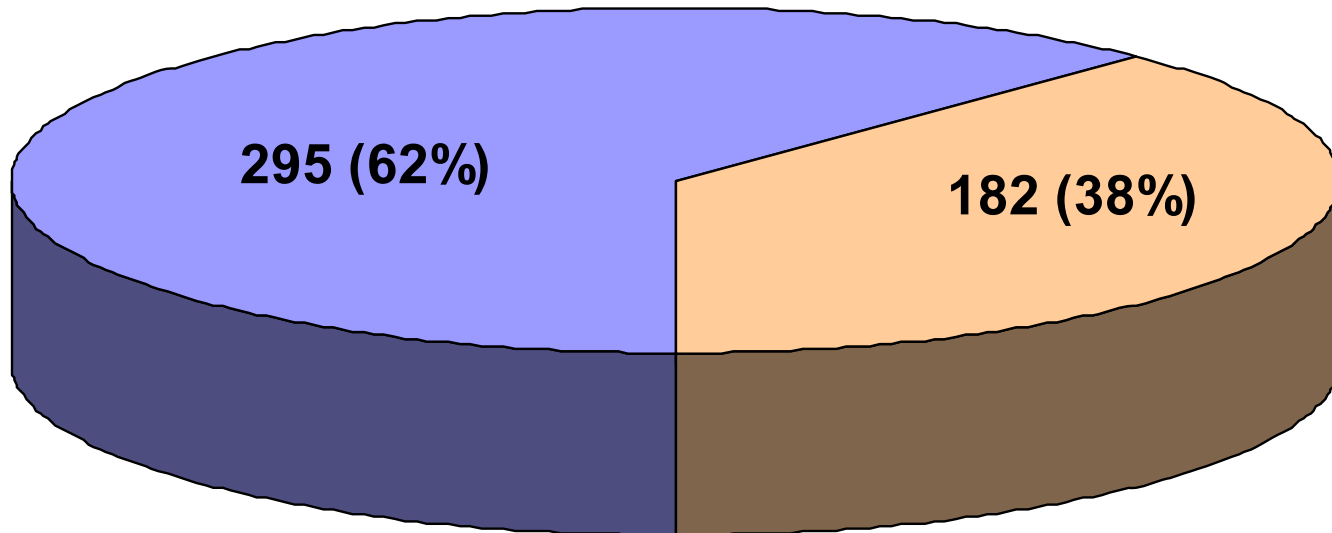
- **Befundsituation Grund- und Oberflächenwasser**
  - ➔ **Daten aus der Wasserversorgungspraxis**
    - ➔ Umfrage bei DVGW-Mitgliedsunternehmen
    - ➔ Datenbanken (GWD-WV, ARW/AWBR, AWWR, Steverkooperation)
  - ➔ **Daten aus behördlicher Überwachung und Literatur**
    - ➔ Überwachungsprogramme (LAWA/UBA, Länder)
    - ➔ Trinkwasserdatenbanken (Landes-Gesundheitsministerien)
- **Beschriebene Eintragspfade**
  - ➔ Berücksichtigung im Zulassungsverfahren
- **Anwendungsbereiche und Stoffeigenschaften**
- ➔ **Gewässerschutzorientierte Modifikation von Zulassungsverfahren und PSM-Anwendung**

# Befundsituation „Wasserversorger“: DVGW-Umfrage

- **Umfrage bei DVGW-Mitgliedsunternehmen Wasser**
- **DVGW-Rundschreiben W02/06 + TZW-Fragebogen**
  - ➔ ab 22.05.06
  - ➔ E-Mail-Verteiler und Postweg
- **ca. 1.500 Wasserversorgungsunternehmen**
- **Rückgabe bis 15.06.06 erbeten (letzter Rücklauf 13.11.06)**
- **Rücklauf: 517 Wasserversorger = 35,7 %**
  - ➔ „keine eigene Gewinnung“: 40 WVU
  - ➔ zur weiteren Auswertung: 477 WVU

# Befundsituation (DVGW-Umfrage)

**Anteil der Rückläufe nach Befundsituation im Einzugsgebiet**  
(100% = 477 Unternehmen)



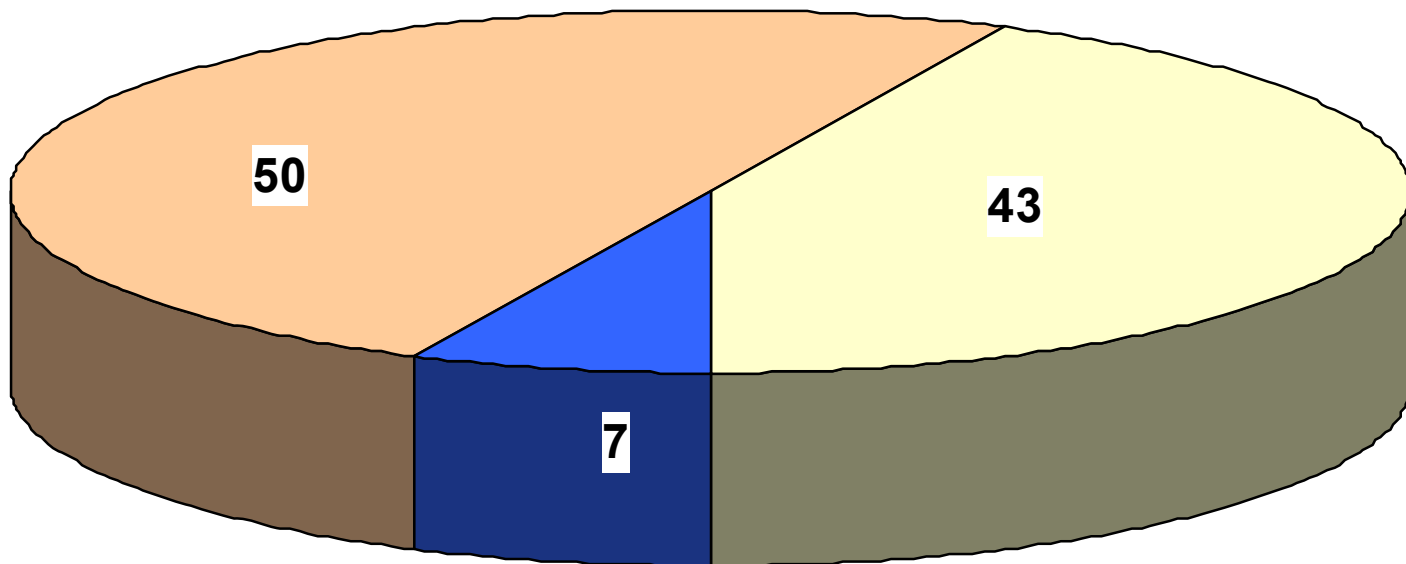
■ Befunde < BG

■ Positivbefunde

# Pflanzenschutzmittel in Grund- und Oberflächenwasser (DVGW-Umfrage)

Nennungen: **genau 100 Stoffe**

**davon > 0,1 µg/L: 82 Stoffe !**

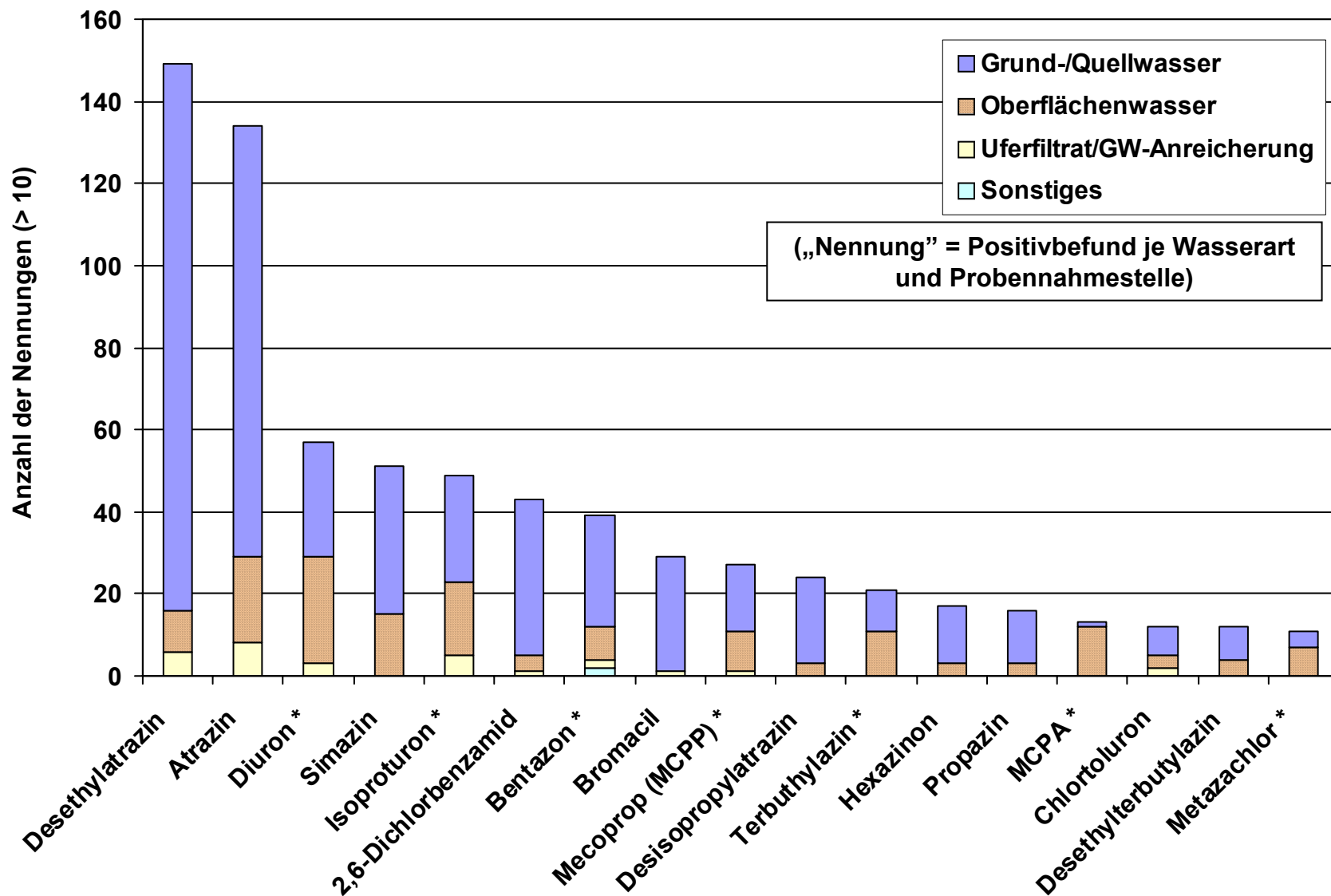


■ Metabolit

■ nicht zugelassen

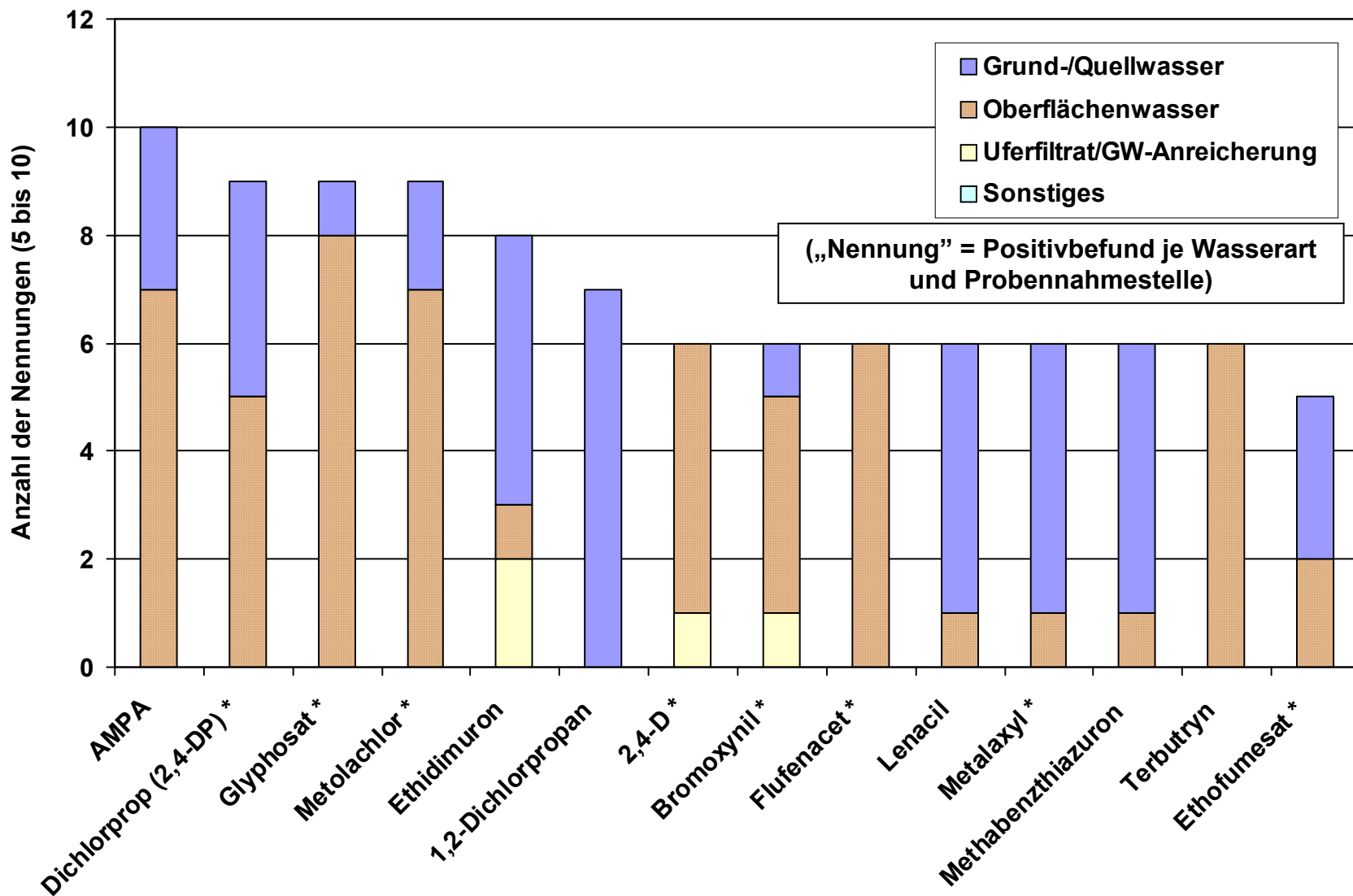
■ zugelassen

# PSM mit mehr als 10 Nennungen (DVGW-Umfrage)



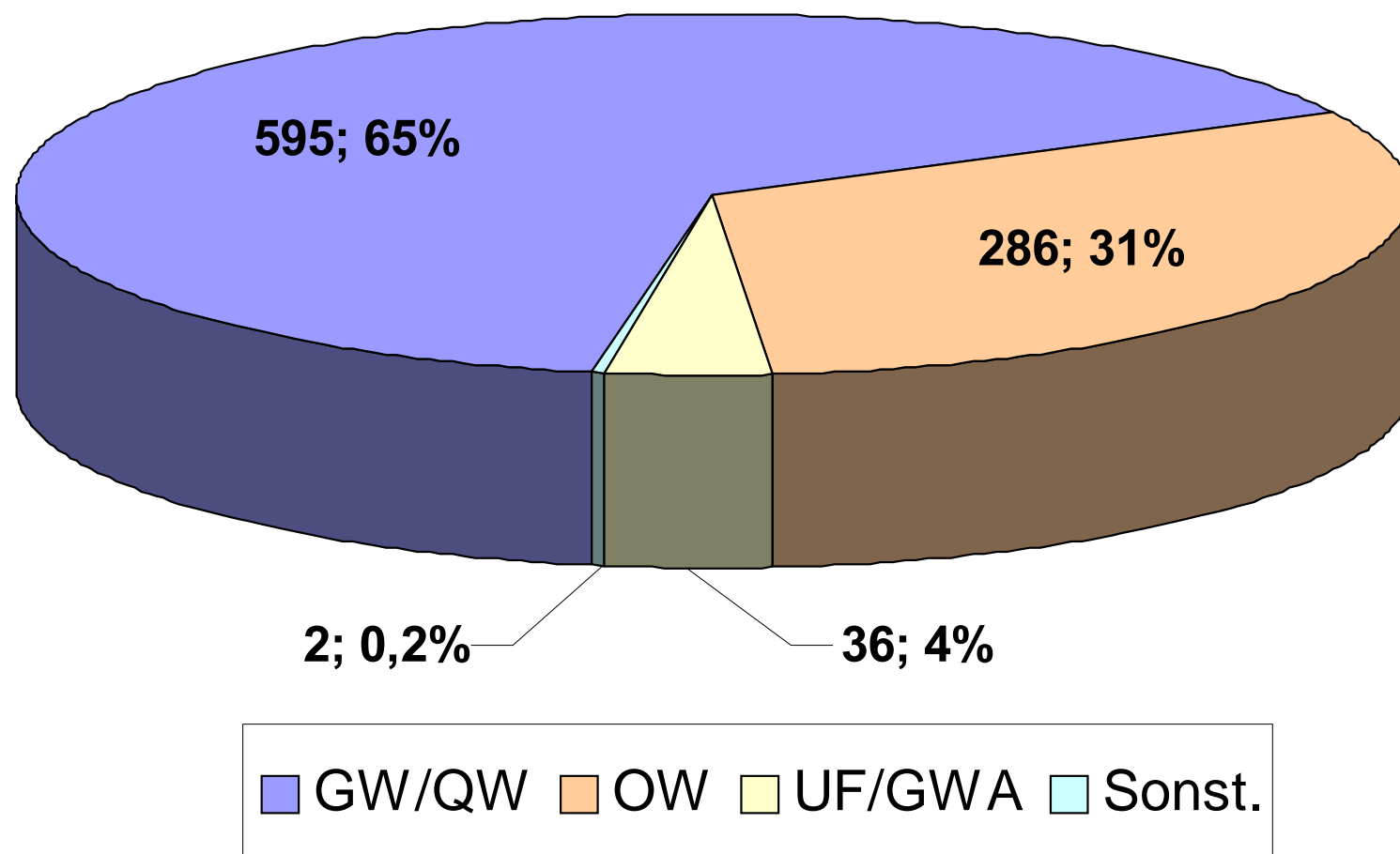


# PSM mit 5 bis 10 Nennungen (DVGW-Umfrage)



# Aufteilung der Nennungen nach Rohwasser-Herkunft (DVGW-Umfrage)

(100% = 919 Nennungen)



# Positivbefunde im Grundwasser (DVGW-Umfrage)

- ➔ 60 PSM (47% nicht zugel., 43% zugel., 10% Metaboliten)
- ➔ 20 häufigste PSM-Befunde im Grundwasser:

1	<i>Desethylatrazin</i>	11	<b>Hexazinon</b>
2	<b>Atrazin</b>	12	<b>Propazin</b>
3	<i>2,6-Dichlorbenzamid</i>	13	<b>Terbuthylazin</b>
4	<b>Simazin</b>	14	<i>Desethylterbuthylazin</i>
5	<b>Diuron</b>	15	<b>Chlortoluron</b>
6	<b>Bromacil</b>	16	<b>1,2-Dichlorpropan</b>
7	<b>Bentazon</b>	17	<b>Metalaxyl</b>
8	<b>Isoproturon</b>	18	<b>Ethidimuron</b>
9	<i>Desisopropylatrazin</i>	19	<b>Methabenzthiazuron</b>
10	<b>Mecoprop (MCP)</b>	20	<b>Lenacil</b>

# Positivbefunde im Oberflächenwasser (DVGW-Umfrage)

- ➔ 89 PSM (45% nicht zugel., 47% zugel., 8% Metaboliten)
- ➔ 20 häufigste PSM-Befunde im Oberflächenwasser:

1	Diuron	11	Metazachlor
2	Atrazin	12	AMPA
3	Isoproturon	13	Metolachlor
4	Simazin	14	Flufenacet
5	MCPA	15	Terbutryn
6	Terbuthylazin	16	2,4-D
7	Mecoprop (MCPP)	17	Dichlorprop (2,4-DP)
8	Desethylatrazin	18	2,6-Dichlorbenzamid
9	Bentazon	19	Desethylterbuthylazin
10	Glyphosat	20	Bromoxynil

# Befundsituation „Behörden“: Gewässerüberwachung

## Grundwasser

- 1996-2000: **PSM-Nachweise in 28% der Grundwassermessstellen, 9% über 0,1 µg/L (LAWA 2003)**
- 1996-2000: **8** der 20 am häufigsten nachgewiesenen **Wirkstoffe** damals zugelassen; 2004: **10**
- **Länderprogramme unterscheiden sich stark**

## Oberflächengewässer

- **ca. 12 PSM-Substanzen regelmäßig in allen Fließgewässern**
- **23 PSM: Überschreitung der LAWA-Zielvorgabe 0,1 µg/L (davon 11 zugelassen) (BMU 2006: 2002-2004)**
- **Datenbasis sehr heterogen**

# „Behörden“: Befunde Grundwasser (2004)

2004	Anzahl der Messstellen			
	Insgesamt untersucht	Höchster Messwerte je Messstelle		
		nachgewiesen	> 0,1 µg/L	Positivbefunde [%]
Desethylatrazin*	3739	650	197	22,7
Atrazin*	3888	539	116	16,8
Bromacil*	2740	48	70	4,3
Bentazon	4492	77	37	2,5
Simazin*	3731	219	34	6,8
Desisopropylatrazin	3271	178	27	6,3
Propazin*	3319	109	22	3,9
Hexazinon*	2469	34	18	2,1
Terbuthylazin	3746	81	17	2,6
Diuron	3146	58	14	2,3
Mecoprop	4414	36	14	1,1
Isoproturon	3449	56	6	1,8
MCPA	4137	16	2	0,4
Metazachlor	3357	22	2	0,7
Dichlorprop	4378	9	1	0,2
Methabenzthiazuron*	2443	2	1	0,1
Metolachlor	2251	8	1	0,4
2,4-D	2515	3	0	0,1
Chlortoluron*	2650	20	0	0,8
Cyanazin*	1348	2	0	0,1
Lindan*	1550	5	0	0,3
Prometryn*	646	7	0	1,1
Sebuthylazin*	1633	1	0	0,1

2004 zugelassen

Quelle: UBA 2005

# „Behörden“: Befunde Oberflächenwasser (2002-2004)

zugelassene Wirkstoffe mit Konz. > LAWA-Zielvorgabe Trinkwasser (0,1 µg/L)


Wirkstoff	Überschreitungshäufigkeit [% der Messstellen]
Isoproturon	> 25
Dichlorprop (2,4-DP)	> 10 bis 25
Diuron	> 10 bis 25
MCPA	> 10 bis 25
Mecoprop (MCP)	> 10 bis 25
2,4-D	bis 10
Bentazon	bis 10
Chloridazon (Pyrazon)	bis 10
Metazachlor	bis 10
Metolachlor	bis 10
Terbuthylazin	bis 10

Quelle: BMU & UBA 2006

# Befundsituation „Behörden“: Trinkwasserdaten

- **Anfrage über das BMG (02.06.06)**
  - ➔ **Weiterleitung am 22.06.2006**
- **Rückmeldungen (27.09.06)**
  - ➔ **Untersuchungsumfänge sehr unterschiedlich!**

*Uli, 28.06.2006*



**Bundesministerium  
für Gesundheit**

Bundesministerium für Gesundheit, 53109 Bonn

Technologie Zentrum Wasser (TZW)  
Abteilung Grundwasser + Boden  
Karlsruher Straße 64  
76139 Karlsruhe

REFERAT GI 3  
BEARBEITET VON Iris Beissel

HAUSANSCHRIFT Am Propsthof 78a, 53121 Bonn  
POSTANSCHRIFT 53109 Bonn

TEL +49 (0)228 941-3940  
FAX +49 (0)228 941-4934  
E-MAIL iris.beissel@bmg.bund.de  
INTERNET www.bmg.bund.de

Bonn, 22. Juni 2006  
AZ GI 3 – 4536 – 53/1

**Betr.: Ihre Anfrage bezüglich der Bereitstellung von Daten der Länder für das DVGW-Projekt W1/02/05**

	Baden-Württ.	Bayern	Sachsen	Sachsen-Anhalt	S.-H. (Kiel)	Hambg.
<b>Anzahl PSM mit Positivbefunden</b>	<b>44</b>	14	<b>10</b>	8	17	0
<b>davon zugelassen [%]</b>	<b>50</b>	29	<b>17</b>	13	18	--



# Anwendungsbereiche zugelassener PSM mit häufigen Positivbefunden in Gewässern (Auswahl)

Rang	Wirkstoff	Klein- garten	Einsatzgebiet / Kultur	Absatz 2005 [t]	Aufwandmenge (Bsp.) [g/ha]
1	Diuron	nein	Kernobst, Wege u. Plätze, Ziergehölze	25-100	<b>5600</b>
2	Isoproturon	nein	Getreide, Ziergehölze	<b>&gt;1000</b>	<b>1500</b>
3	Bentazon	nein	Getreide, Mais, Erbsen, Kräuter	<b>250-1000</b>	<b>1000</b>
4	Mecoprop (MCP) <sup>1)</sup>	ja	Getreide, Kernobst, Gräser	100-250	780
5	Terbuthylazin	nein	Mais, Lupine	<b>250-1000</b>	750
6	MCPA	ja	Getreide, Wiesen, Weiden, Kernobst landwirtschaftlich nicht genutzte Grasflächen	<b>250-1000</b>	<b>2720</b>
7	Metazachlor	nein	Raps, Rüben, Kohl, Rettich, Kräuter, Zierpflanzen	<b>250-1000</b>	750
8	Metolachlor <sup>2)</sup>	nein	Mais, Lupine	<b>250-1000</b>	<b>1200</b>
9	Dichlorprop (2,4-DP) <sup>3)</sup>	nein	Getreide, Gräser	<b>250-1000</b>	<b>1500</b>
9	Glyphosat	ja	Getreide, Mais, Wiesen, Rasen, Obst, Zierpflanzen, Baumschulen, Wege und Plätze, Bahnstrecken	<b>&gt;1000</b>	<b>3600</b>

1) zugelassen als Mecoprop-P

2) zugelassen als S-Metolachlor

3) zugelassen als Dichlorprop-P (Datenbasis: BVL 2006)

# Stoffeigenschaften zugelassener PSM mit häufigen Positivbefunden in Gewässern (Auswahl)

Rang	Wirkstoff	Wasserlöslichkeit [g/L]	K <sub>oc</sub> Spanne (Durchschnitt)	DT <sub>50</sub> (Boden) [d] Spanne (Durchschnitt)	Quellen
1	Diuron	<b>0,0356</b>	468 – 1666	14 - <b>231</b>	[EFSA 2005a]
2	Isoproturon	<b>0,07</b>	36 – 241 ( <b>122</b> )	12 -33	[European Commission 2002b]
3	Bentazon	<b>0,57</b>	<b>13 - 176</b>	4 – 21 (14)	[European Commission 2000]
4	Mecoprop-P (MCPP)	<b>&gt; 250</b>	<b>20 – 43</b>	6,3 - 7,2 (Labor)	[European Commission 2003b, European Commission 2003c]
5	Terbuthylazin	0,0085	k. A.	11 - 36	[Fischer 2005, Perkow & Ploss 2006]
6	MCPA	<b>26,22 - 293,9</b>	10 – 157 ( <b>74</b> )	7 - 41 (Labor)	[European Commission 2005]
7	Metazachlor	<b>0,43</b>	k. A.	k. A.	[Perkow & Ploss 2006]
8	S-Metolachlor	<b>0,48</b>	<b>110 – 369</b>	11 – 31	[European Commission 2004]
9	Dichlorprop-P (2,4-DP)	<b>&gt; 250</b>	12,9 - 83,7 ( <b>44</b> )	7,4 - 37,4 (Labor)	[EFSA 2006a, European Commission 2006b]
9	Glyphosat	<b>10,5</b>	884 – 60000	5 - 12	[European Commission 2002a]

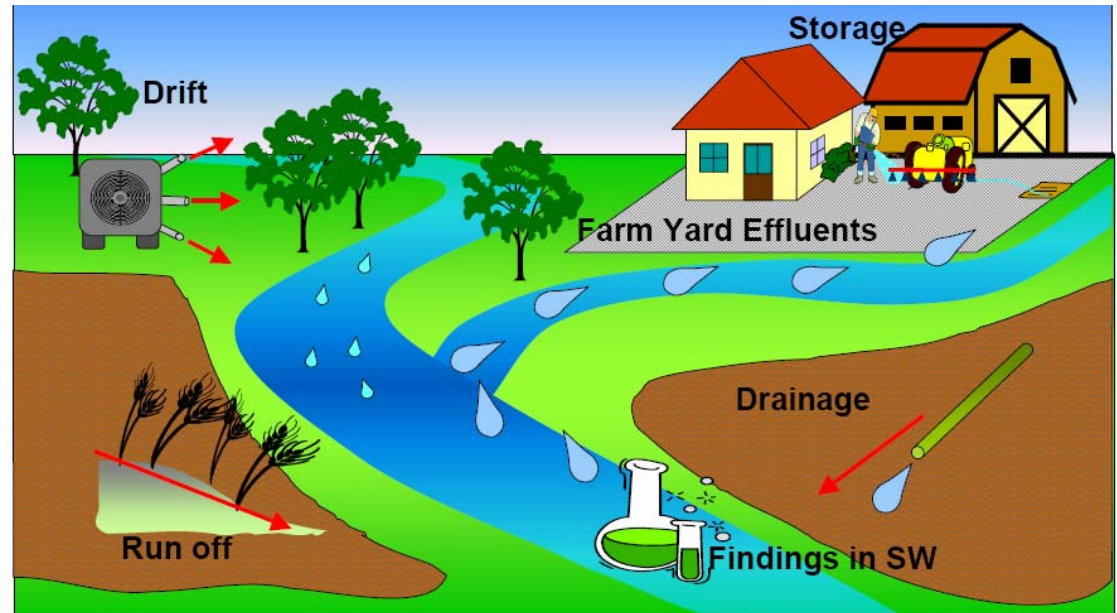
# Eintragungspfade in Oberflächengewässer

## ● Punktquellen

- ➔ Hofabläufe
- ➔ Kläranlagen

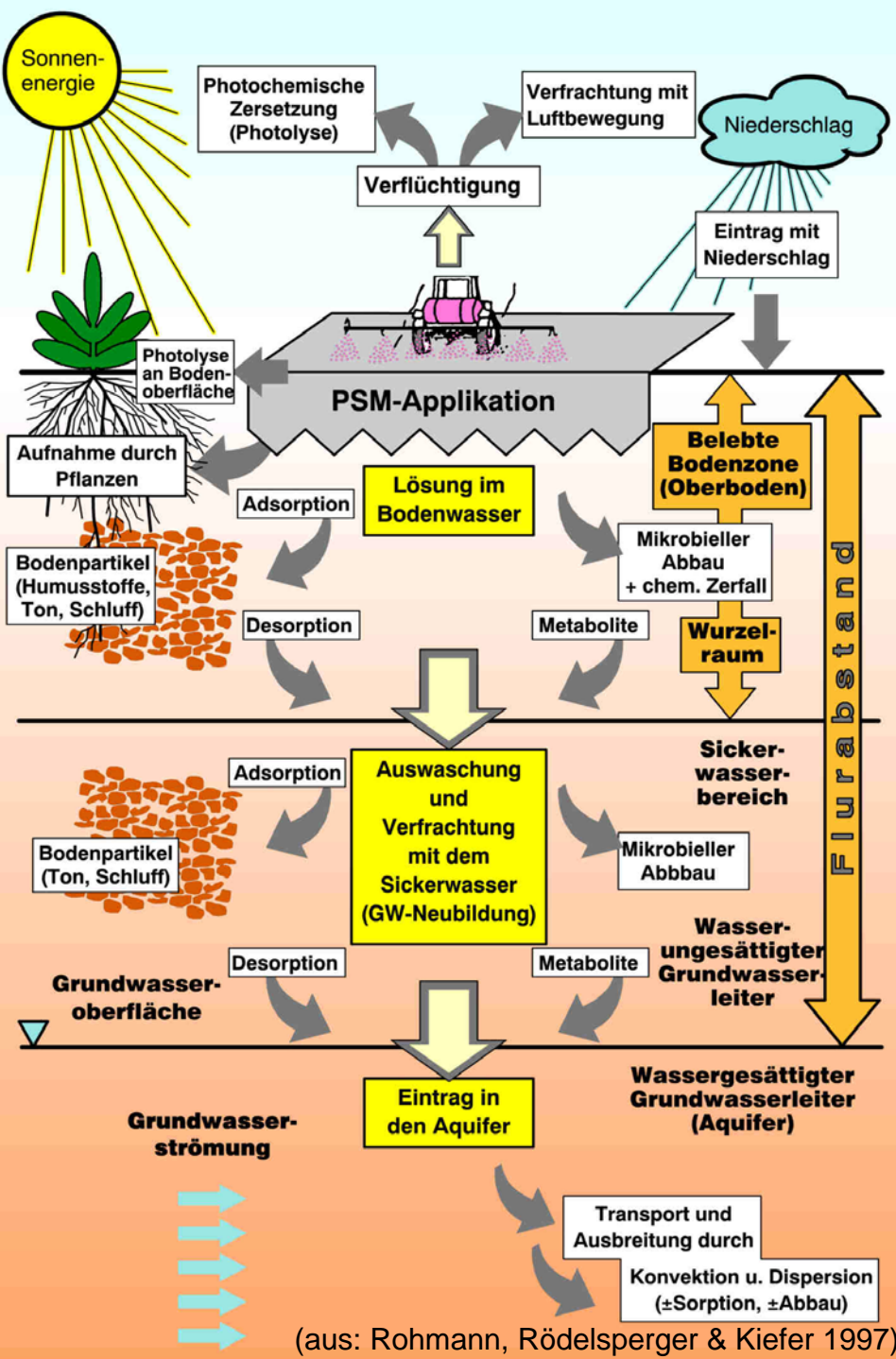
## ● diffuse Quellen

- ➔ Drainagen
- ➔ Abdrift
- ➔ Abschwemmung („Run-Off“)
- ➔ Effluenz von belastetem Grundwasser
- ➔ Deposition nach Verflüchtigung



(aus: Becker-Arnold 2006)

# Eintragspfade ins Grundwasser



- **Versickerung im Boden**

- ➔ **Bodenart**
- ➔ **schnelle Fließwege**
- ➔ **Abbauleistung**
- ➔ ...

- **Uferfiltration belasteter OW**

- ➔ **Konzentration im Oberflächenwasser**
- ➔ **Aufbau der Infiltrationsstrecke**
- ➔ **Milieubedingungen**
- ➔ ...

# Reaktionen auf PSM-Befunde

(123 Nennungen der WVU mit Positivbefunden bei der DVGW-Umfrage 2006,  
Mehrfachnennungen möglich)

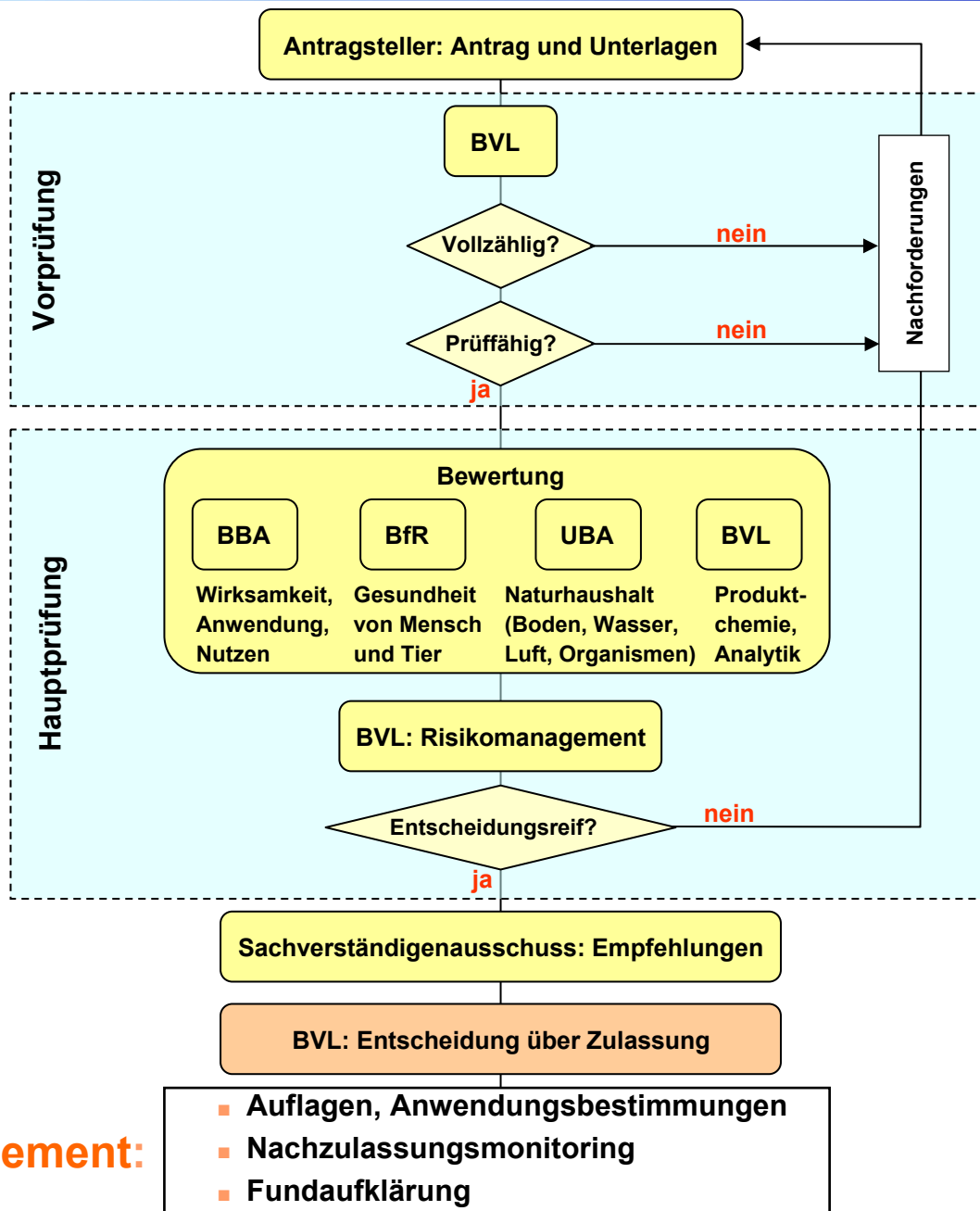
	Anzahl gesamt	Anteil [%]
Ursachenforschung / Überwachung allgemein	97	79
Meldung an Behörde	71	58
Fundaufklärung	12	10
veranlasst		
(teilweise) erfolgt	4	3
Kontakt zu möglichem Verursacher	46	37
Kooperationen mit Landwirtschaft	8	7
Außerbetriebnahme der betroffenen Fassungen	6	5
Aufbereitung	5	4
Sonstiges (Schadensersatz, Öffentlichkeitsarbeit, ...)	6	5
keine Reaktionen	2	2

➔ **Keine Direktmeldung an BVL oder UBA !**

# Zulassung für Pflanzenschutzmittel

- **EU-Wirkstoffprüfung**
  - ➔ Aufnahme in Annex I (Positivliste)
  - ➔ Beurteilung der Relevanz von Metaboliten
- **ationale Produktzulassung → BVL**
  - ➔ Ablauf des Zulassungsverfahrens

Zulassungsverfahren



Risiko-Management:

- Auflagen, Anwendungsbestimmungen
- Nachzulassungsmonitoring
- Fundaufklärung

# PSM-Zulassung in Deutschland

- **Auswirkungen auf den Naturhaushalt → UBA**
  - ➔ **Prüfung und Bewertung nach Stoffeigenschaften**
  - ➔ **Versickerung → Modell PELMO 3.00, ggf. Lysimeter**
  - ➔ **Deposition nach Abdrift und Verflüchtigung → EVA 2.0**
  - ➔ **Oberflächenwasser und Uferfiltration → EXPOSIT 1.1**



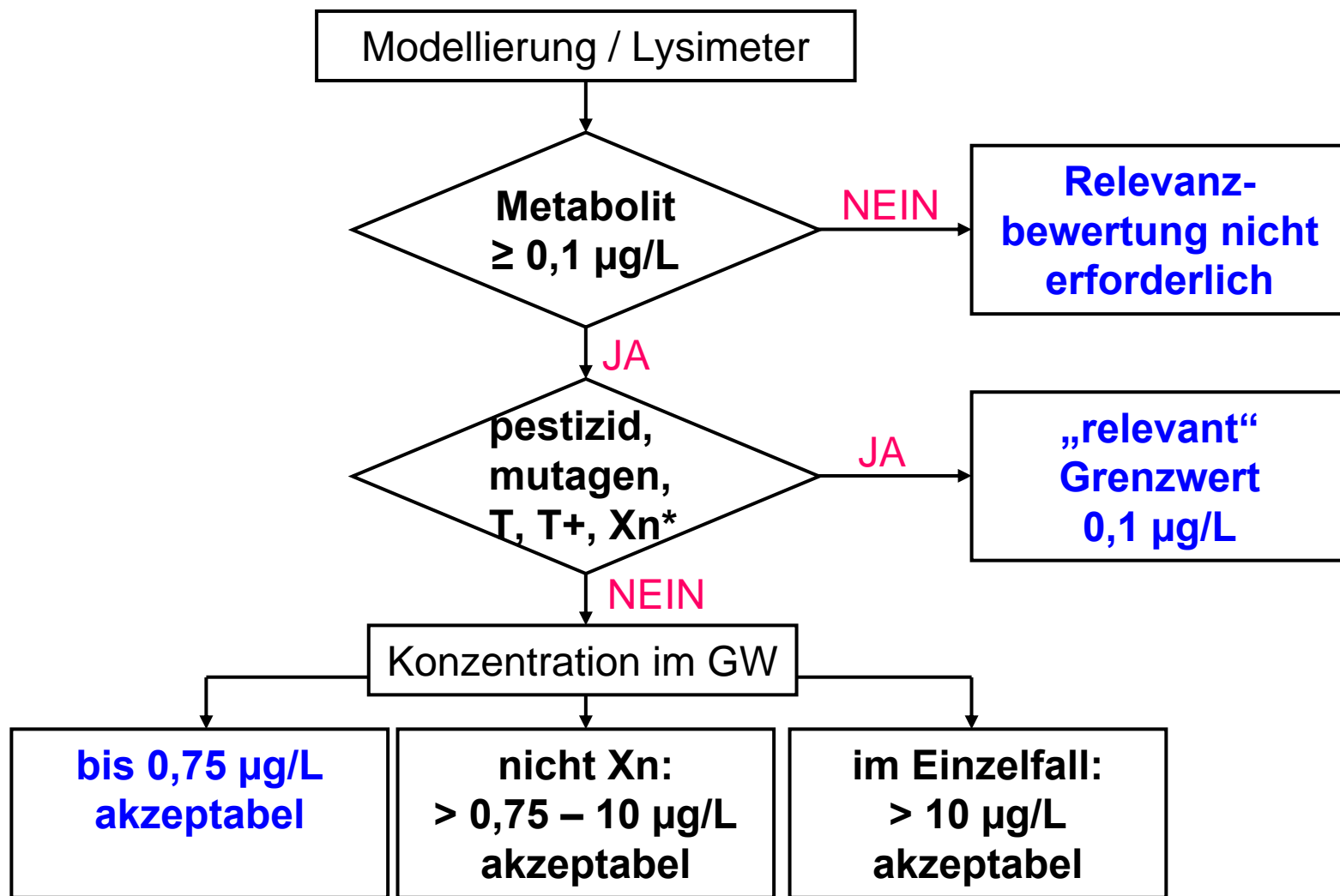
# Eintragungspfad „Uferfiltration“ bei der Zulassung

(Auswahl häufig genannter PSM-Wirkstoffe)

Rang DVGW- Umfrage	Wirkstoff	Bewertung im Zulassungsverfahren (Modell EXPOSIT 1.1)		Wirkungsgrad der Uferfiltration [%] (Schmidt & Lange 2005) <sup>2)</sup>	
		Mobilitäts- gruppe <sup>1)</sup>	Reduktion in der Infiltrationsstrecke [%]		
1	Diuron	II	75	0 - >70 18 0 - 20	(UF), (KGWA), (LFS)
2	Isoproturon	II - III	75 - 90	0 - >75 50 0 - 100	(UF), (KGWA), (LFS)
3	Bentazon	III - IV	90 - 100	0 - 60 5 - 27	(UF), (LFS),
4	Mecoprop-P (MCP)	IV	100	0 - 80 >85 - 100 16 - 100 >90	(UF), KGWA), (LFS), (VA)
10	2,4-D	IV	100	86 - >97 60 -100 87	(UF), (LFS), (VA)

**→ Eintragungspfad wird unterschätzt!**

# Bewertung der Relevanz von Metaboliten (BRD seit 2004)



Quelle: Michalski et al. 2004, Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd. 56 (3), 53-59

# Zusammenfassung W 1/02/05

- **Ergebnisse der DVGW-Umfrage**
  - ➔ PSM-Positivbefunde bei 40% der WVU (GW + OW)
  - ➔ insgesamt 100 Substanzen:  
43 % zugelassen, 50 % nicht zugelassen, 7 % Abbauprodukte
- **Belastung auch bei behördlicher Überwachung**
  - ➔ Unterschiede in Umfang und Rangfolge der Wirkstoffe
  - ➔ WVU-Daten: bessere Einschätzung der Situation
  - ➔ Oberflächenwasser: „Frühwarnsystem“ (z. B. Uferfiltration)
  - ➔ Grundwasser: erweiterte Datenbasis für die Fundaufklärung
- **mutmaßliche Eintragspfade meist unklar**
  - ➔ Landwirtschaft, Siedlungsbereiche, privater Einsatz auf versiegelten Flächen, Privatgärten, Straßenabläufe, Bahnstrecken, ...
- **Zulassungs-, Anwendungspraxis kann Belastung nicht ausschließen**
  - ➔ Vorschläge zur Modifikation des Zulassungsverfahrens

# Modifikation des Zulassungsverfahrens [1]

## ● **Wirkstoffoptimierung**

- ➔ geringe Löslichkeit, hohe Mineralisation, hohe Sorption ( $K_{OC}$ )
- ➔ oft nicht eindeutig → Lysimeter- bzw. Wasser/Sediment-Studien bei Freilandbedingungen und *Nachzulassungsmonitoring*

## ● **Verbesserte Abbaubarkeit**

- ➔ teils persistent, Vielzahl an Metaboliten,  $DT_{50}$  beschreibt nur „Verschwinden“
- ➔ Ziel: weitgehende Mineralisation (z. Zt. nur 5 % in 100 Tagen)
- ➔ Wirksamkeit noch ausreichend?
  - Positives Beispiel: Mesotrione (Hühnerhirse in Mais, Aufwandmenge 100 – 150 g/ha, Mineralisation 75 % in 100 Tagen)
  - Wirkstoffwechsel: Mikroorganismen müssen sich neu adaptieren: Wirkzeit ausreichend, in tieferen Zonen: Mineralisation

# Modifikation des Zulassungsverfahrens [2]

## ● Betrachtung von Abbauprodukten (Metaboliten)

- ➔ „akzeptable“ Konzentrationen „nicht relevanter“ Metaboliten im Grundwasser (0,75 - >10 µg/L)
- ➔ Diskrepanz zw. Pflanzenschutzrecht und Trinkwasserrecht  
TrinkwV-Grenzwert auch für „Abbau- und Reaktionsprodukte“  
toxikolog. nicht relevante Metaboliten = „unerwünschte Stoffe“  
0,1 µg/L als Prüfwert für alle Metaboliten im Zulassungsverfahren
- ➔ Basis-Daten zur Toxizität für alle Metaboliten (unabhängig von Mobilität) vorlegen

## ● Verstärkte Berücksichtigung des Eintragspfades Uferfiltration

- ➔ Bewertung ist nicht ausreichend, da PSM-Elimination bei UF stark milieuabhängig
- ➔ Modellannahmen überprüfen

# Modifikation des Zulassungsverfahrens [3]

- **Bewertung bei Wasseraufbereitung und -desinfektion**
  - ➔ Oxidation und Desinfektion kann Struktur von PSM verändern!
  - ➔ Verhalten bei oxidativer Aufbereitung berücksichtigen
  - ➔ Testverfahren (Art und Toxizität) der entstehenden Reaktionsprodukte fehlen!
- **Nachzulassungsmonitoring**
  - ➔ gegenwärtig nur „in begründeten Ausnahmefällen“
  - ➔ für neue Wirkstoffe obligatorisch!
    - Früherkennung von Gewässergefahren
    - Validierung der Modellannahmen
    - Demonstration von Positivbeispielen
  - ➔ 5 Jahre in ausgewählten Einzugsgebieten
    - empfindliche Standorte und geeignete Nutzungen
    - angepasste Messprogramme und Messtechnik

# Modifikation des Zulassungsverfahrens [4]

## ● Verbesserung der Fundaufklärung

- ➔ Fundaufklärung durch Zulassungsinhaber problematisch  
Auftragsvergabe durch BVL direkt?
- ➔ Mitwirkung des DVGW?  
Aufforderung an Mitglieder, Befunde weiterzuleiten  
Fund-Meldungen über DVGW zunächst anonymisiert an BVL
- ➔ Ergebnisse der Fundaufklärung an WVU und DVGW
- ➔ bundesweite Datenbasis beim DVGW („Rohwasser-Datenbank“) ständige Aktualisierung  
Empfehlungen für Überwachungsprogramme

# Begleitende Maßnahmen [1]

## ● **Wirkstoffmanagement**

- ➔ Mengen verringern (IPS, Ökolandbau, Schadschwellenprinzip)
- ➔ Wirkstoffsplitting & „strenge Indikationszulassung“
- ➔ Rückmeldung von Abgabemengen aus dem Agrarhandel
- ➔ Wasserschutzgebiete = „sensitive areas“ (EU-Strategie „Pestizide“)

## ● **Beratung und Verkauf**

- ➔ unabhängige Beratung fördern
- ➔ keine Abgabe an Personen ohne Sachkundennachweis zur Anwendung in Haus- und Kleingärten

## ● **Anwendungskontrolle und Dokumentation**

- ➔ Anwendungskontrollen ausweiten
- ➔ Dokumentation der Wirkstoffeinsätze
- ➔ Anwendungsbestimmungen klar definiert & leicht verständlich



## Begleitende Maßnahmen [2]

- **Untersuchungsumfang und regionale Gewässerrelevanz**
  - ➔ **Positivbefunde abhängig von Untersuchungsumfang**
  - ➔ **Empfehlungen zu Untersuchungsumfängen**  
regionale Relevanz muss erkennbar sein
  - ➔ **Analysenverfahren veröffentlichen**  
Nachweis durch gängige Multi-Komponenten-Analysenmethoden
- **Zugang zu Daten aus dem Zulassungsverfahren**
  - ➔ **Daten zum Umweltverhalten, Metaboliten, Absatzmengen**
  - ➔ **BVL-Online-Datenbank ergänzen**
- **Produktverantwortung**
  - ➔ **Rücknahmesystem bei Landwirtschaftsbehörden**
  - ➔ **jährliche, kostenfreie Rücknahmeaktionen**

# Danksagung

- **Wir danken allen, die zum Gelingen der Studie W1/02/05 beigetragen haben:**
  - ➔ dem DVGW für die finanzielle Förderung,
  - ➔ dem PK „Landbewirtschaftung“ für Anregungen,
  - ➔ allen Wasserversorgern für die Beteiligung an der Umfrage und die Bereitstellung von Daten,
  - ➔ den Behörden für Informationen und Daten,
  - ➔ den Kollegen am TZW