



**Niedersachsen**

Niedersächsischer Landesbetrieb für  
Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz

**November 2016**

**Untersuchung von Pflanzenschutzmitteln  
in Sedimenten  
niedersächsischer Oberflächengewässer -  
Ergebnisse aus den Jahren  
2012 und 2015**

## 1. Veranlassung

Um die Belastung der Oberflächengewässer mit Pflanzenschutzmitteln zu ermitteln, werden üblicherweise Untersuchungen in der Matrix Wasser durchgeführt, so wie es beispielsweise die Europäische Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) vorsieht. Infolgedessen wurde im Dezember 2014 vom Niedersächsischen Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN) ein Bericht mit dem Titel „Orientierende Untersuchungen niedersächsischer Oberflächengewässer auf aktuell in Deutschland zugelassener Pflanzenschutzmittel und auf Stoffe der sogenannten Metaboliten-Liste“ veröffentlicht (siehe letzte Seite, 9. Anstrich), bei dem innerhalb eines Projekts Wasserproben entnommen und auf 226 Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und 43 Metaboliten hin untersucht wurden.

Im Hinblick auf die Belastung der Gewässer mit Pflanzenschutzmitteln stellt sich die prinzipielle Frage, ob Pflanzenschutzmittel auch in Gewässersedimenten nachgewiesen werden können. Sedimente werden als sogenanntes „Langzeitgedächtnis“ eines Gewässers angesehen: Schadstoffe mit bestimmten chemischen Eigenschaften haben das Bestreben sich an Feststoffpartikeln eines Gewässers, wie Schwebstoffen und Sedimenten, anzureichern (Sorptions). Dabei ist nachgewiesen, dass eine Anreicherung bevorzugt an feinkörnigen Partikeln stattfindet.

Sedimentuntersuchungen auf Schadstoffe sind daher ein wichtiges Instrument der Gewässerüberwachung und seit vielen Jahren in Monitoringprogrammen, wie z. B. dem Gewässerüberwachungssystem Niedersachsen (GÜN) oder innerhalb der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie (Oberflächengewässerverordnung), etabliert. Im Jahr 2012 wurden an den 39 niedersächsischen Überblicksmessstellen (Binnenbereich) Sedimentproben entnommen und auf die im oben genannten Bericht erwähnten 226 Pflanzenschutzmittelwirkstoffe hin untersucht. Es wurde somit der Frage nachgegangen, ob Pflanzenschutzmittel im Sediment enthalten sind, die unter bestimmten Bedingungen wieder in die Wasserphase gelangen und sich potenziell nachteilig auf die aquatischen Lebensgemeinschaften auswirken können. Die Untersuchung von Pflanzenschutzmitteln in der Matrix Sediment (Feststoff) ist

besonders anspruchsvoll und aufwändig, da in Sedimenten natürlicher Weise Bestandteile enthalten sind, wie beispielsweise Schwefelverbindungen, die bei der Analytik stören. Deshalb mussten die Proben vor den Messungen speziell vorbehandelt bzw. gereinigt werden (sogenanntes clean-up). Aus diesem Grund hatte die Fertigstellung der Analysen mehr Zeit in Anspruch genommen als sonst üblich.

Darüber hinaus wurden im Jahr 2015 an vier weiteren, kleineren Gewässern Sedimentuntersuchungen auf Pflanzenschutzmittel nach dem exakt gleichen Muster wie 2012 durchgeführt, um u. a. Erkenntnisse darüber zu erhalten, welche Belastungen sich in kleineren Gewässern ergeben.

Die Ergebnisse der Untersuchungen aus den Jahren 2012 und 2015 werden im Folgenden, einschließlich der angewandten Methodik, in Form eines Kurzberichts dargestellt.

Jahren in Monitoringprogrammen, wie z. B. dem Gewässerüberwachungssystem Niedersachsen (GÜN) oder innerhalb der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie (Oberflächengewässerverordnung), etabliert.

## 2. Monitoringkonzept

Messstellen und Untersuchungsfrequenz  
Die im Jahr 2012 untersuchten niedersächsischen Überblicksmessstellen können der Tab. 1 entnommen werden. Es wurden in die Untersuchungen somit Überblicksmessstellen der Flussgebieteinheiten Ems, Elbe, Weser und Rhein einbezogen, sowie neben den Hauptgewässern beispielsweise auch die Aller, Leine, Oste, Hunte, Vechte und Hase (Abb. 1: Wümme, Abb. 2: Innerste). Darüber hinaus ist der größte niedersächsische See, nämlich das Steinhuder Meer, in die Untersuchungen einbezogen worden. Es wurde innerhalb des Jahres 2012 jeweils eine Sedimentprobe entnommen, die gekoppelt mit den Untersuchungen zur

Wasserrahmenrichtlinie, auf Pflanzenschutzmittelwirkstoffe hin untersucht wurde.

Die Untersuchungen des Jahres 2015 erfolgten an insgesamt vier Messstellen, nämlich der Fuhse bei Peine, dem Bruchgraben am Borsumer Pass (an der B494 zwischen Harsum und Algermissen gelegen) und vor den Sielen des Schöpfwerkskanals Hollern und Steinkirchener Neuwettern (Altes Land, östlich von Stade). Während die beiden erstgenannten Messstellen eher durch Feldwirtschaft geprägt sind, liegen die übrigen zwei Messstellen im Obstanbaugebiet des Alten Landes.

Auch an diesen vier Messstellen wurde jeweils eine Sedimentuntersuchung innerhalb des Jahres 2015 durchgeführt.



**Abbildung 1:** Wümme bei Fischerhude (Foto: D. Steffen)

**Tabelle. 1:** Verzeichnis der 39 untersuchten Überblicksmessstellen (in alphabetischer Gewässer-Reihenfolge)

Gewässer	Messstelle
Aller	Grafhorst
Aller	Langlingen
Aller	Verden
Barsseler Tief	Detern-Scharrel
Delme	Holzkamp
Elbe	Grauerort
Elbe	Schnackenburg
Ems	Gandersum
Ems	Herbrum
Fuhse	Wathlingen
Große Aue	Steyerberg
Hamme	Tietjens Hütte
Harle	Nenndorf
Hase	Bokeloh
Hunte	Colnrade
Hunte	Reithörne
Ilmenau	Bienenbüttel
Innerste	Sarstedt
Ise	Gifhorn
Jeetzel	Seerau
Knockster Tief	Buntelsweg
Leine	Neustadt
Leine	Poppenburg
Leine	Reckershausen
Lühe	Daudieck
Lune	Stotel
Medem	Otterndorf
Neue Aue	Ehlershausen
Oker	Groß Schwülper
Oste	Oberndorf
Rhume	Northeim
Steinhuder Meer	Seemitte
Vechte	Laar
Weser	Brake
Weser	Drakenburg
Weser	Farge
Weser	Hemeln
Weser	Hessisch Oldendorf
Wümme-Nordarm	Ottersberg



**Abbildung 2:** Innerste bei Sarstedt (Foto: D. Steffen)

### **Methodik**

Die Entnahme der Sedimentproben erfolgte durch den NLWKN, i. d. R. unter Einsatz eines van-Veen-Greiflers (Bild 3). Dabei wurde in der Nähe der Messstellen ein geeignetes Gebiet ausgesucht (z. B. vor Stauhaltungen), in dem bevorzugt feinkörniges Sediment vorhanden und zu entnehmen war. Dabei wurden, um möglichst repräsentative Aussagen tätigen zu können, jeweils mehrere Teilproben entnommen, zu einer Mischprobe vereinigt und homogenisiert. Anschließend wurden diese Proben in Aluminiumschalen abgefüllt und bis zur weiteren Analyse tiefgekühlt gelagert.

Vom Institut Dr. Nowak wurden die Sedimentproben sowohl des Jahres 2012 als auch 2015 auf insgesamt 226 Pflanzenschutzmittelwirkstoffe hin untersucht, wo

bei die Analysen in den Gesamtkornfraktionen (bzw. < 2 mm) und überwiegend nach ISO 11369: 1197-11 mittels Hochleistungsflüssigchromatographie-Massenspektrometrie (HPLC-MS/MS) durchgeführt wurden. Für einige der Pflanzenschutzmittel mussten jedoch zusätzliche, spezielle Methoden entwickelt bzw. angewandt werden.

Bei allen untersuchten Stoffen handelt es sich um Pflanzenschutzmittel, die in Deutschland zugelassen sind (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, BVL, Verzeichnis zugelassener Pflanzenschutzmittel, Stand: Januar 2013). Die untersuchten Wirkstoffe können, unter Angabe der jeweiligen Bestimmungsgrenze (BG), der Tab. 2 entnommen werden. Die Gehalte beziehen sich auf die Trockensubstanz (TS).



**Abbildung 3:** Sedimentprobenahme mit einem van-Veen-Greifer (Foto: D. Steffen)

**Tabelle.2:** Pflanzenschutzmittel (in alphabetischer Reihenfolge) und dazugehörige Bestimmungsgrenzen (BG) in µg/kg Trockensubstanz (TS)

Wirkstoff	BG [µg/kg TS]
(E)7-(Z)9-Dodecadienylacetat	10
(Z)-9-Dodecenylacetat	10
1-Decanol	10
1-Methylcyclopropen	100
2,4-D	10
Abamectin	10
Acequinocyl	10
Acetamiprid	10
Aclonifen	10
alpha-Cypermethrin	10
Ametoctradin	10
Amidosulfuron	10
Aminopyralid	10
Amisulbrom	10
Azadirachtin (Neem)	10
Azoxystrobin	10
Beflubutamid	10
Benalaxyl-M	10
Bentazon	10
Benthiavalicarb-isopropyl	10
Benzoessäure	10
beta-Cyfluthrin	10
Bifenazate	10
Bifenox	10
Bixafen	10
Boscalid	10
Bromadiolon	10
Bromoxynil	10
Captan	10
Carbendazim	10
Carfentrazon-ethyl	10
Chlorantraniliprole	10
Chloridazon	10
Chlormequat	50
Chlorpropham	10
Chlorpyrifos	10
Chlorthalonil	10
Chlortoluron	10
Cinidon-ethyl	10
Clethodim	10
Clodinafop	10
Clofentezin	10
Clomazone	10
Clopyralid	10
Clothianidin	10
Codlemone (Codlure)	10
Cyazofamid	10

Wirkstoff	BG [µg/kg TS]
Cycloxydim	10
Cyflufenamid	10
Cymoxanil	10
Cypermethrin	10
Cyproconazol	10
Cyprodinil	10
Daminozid	10
Deiquat	50
Deltamethrin	10
Desmedipham	10
Dicamba	10
Dichlorprop-P	10
Difenacoum	10
Difenoconazol	10
Diflubenzuron	10
Diflufenican	10
Dimethachlor	10
Dimethenamid-P	10
Dimethoat	10
Dimethomorph	10
Dimoxystrobin	10
Dithianon	10
Dodin	10
Epoxiconazol	10
Esfenvalerat	10
Ethofumesat	10
Etofenprox	10
Famoxadone	10
Fenamidone	10
Fenazaquin	10
Fenhexamid	10
Fenoxaprop-P	10
Fenoxycarb	10
Fenpropidin	10
Fenpropimorph	10
Fenpyroximat	10
Flazasulfuron	10
Flonicamid	10
Florasulam	10
Fluazifop-P	10
Fluazinam	10
Fludioxonil	10
Flufenacet	10
Flumioxazin	10
Flupicolide	10
Fluoxastrobin	10
Flupyrsulfuron-methyl	10

Untersuchung von Pflanzenschutzmitteln in Sedimenten niedersächsischer Oberflächengewässer  
 – Ergebnisse aus den Jahren 2012 und 2015

Wirkstoff	BG [µg/kg TS]
Fluquinconazol	10
Fluroxypyr-methylheptyl	10
Flurtamone	10
Flusilazol	10
Flutolanil	10
Folpet	10
Foramsulfuron	10
Fosetyl-Aluminium	10
Fosthiazate	10
Fuberidazol	10
gamma-Cyhalothrin	10
Glufosinat	50
Glyphosat	50
Haloxypop-P	10
Hexythiazox	10
Hymexazol	10
Imazalil	10
Imazamox	10
Imazosulfuron	10
Imidacloprid	10
Indoxacarb	10
Iodosulfuron	10
Ioxynil	10
Iprodion	10
Iprovalicarb	10
Isoproturon	10
Isoxaben	10
Isoxaflutole	10
Kresoxim-methyl	10
lambda-Cyhalothrin	10
Lenacil	10
Mancozeb	50
Mandipropamid	10
Maneb	50
MCPA	10
Mecoprop-P	10
Mepanipyrim	10
Mepiquat	50
Mesosulfuron-methyl	10
Mesotrione	10
Metaflumizone	10
Metalaxyl-M	10
Metaldehyd	10
Metamitron	10
Metazachlor	10
Metconazol	10
Methiocarb	10

Wirkstoff	BG [µg/kg TS]
Methoxyfenozyde	10
Metiram	50
Metosulam	10
Metrafenone	10
Metribuzin	10
Metsulfuron-methyl	10
Milbemectin	10
Myclobutanil	10
Napropamid	10
Nicosulfuron	10
Paclobutrazol	10
Pelargonsäure	10
Penconazol	10
Pencycuron	10
Pendimethalin	10
Penoxsulam	10
Pethoxamid	10
Phenmedipham	10
Picloram	10
Picolinafen	10
Picoxystrobin	10
Pinoxaden	10
Pirimicarb	10
Pirimiphos-methyl	10
Prochloraz	10
Prohexadion	10
Propamocarb	10
Propaquizafop	10
Propiconazol	10
Propoxycarbazone	10
Propyzamid	10
Proquinazid	10
Prosulfocarb	10
Prosulfuron	10
Prothioconazol	10
Pymetrozin	10
Pyraclostrobin	10
Pyraflufen	10
Pyrethrine	10
Pyridat	10
Pyrimethanil	10
Pyroxsulam	10
Quinmerac	10
Quinoclammin	10
Quinoxyfen	10
Quizalofop-P	10
Rimsulfuron	10

Untersuchung von Pflanzenschutzmitteln in Sedimenten niedersächsischer Oberflächengewässer  
 – Ergebnisse aus den Jahren 2012 und 2015

Wirkstoff	BG [µg/kg TS]
Silthiofam	10
S-Metolachlor	10
Spinosad	10
Spirodiclofen	10
Spiroxamine	10
Sulcotrion	10
Sulfosulfuron	10
Sulfurylfluorid	100
tau-Fluvalinat	10
Tebuconazol	10
Tebufenozid	10
Tebufenpyrad	10
Tefluthrin	10
Tembotrione	10
Tepraloxydim	10
Terbuthylazin	10
Tetraconazole	10
Thiabendazol	10
Thiacloprid	10
Thiamethoxam	10
Thiencarbazone-methyl	10
Thifensulfuron-methyl	10
Thiophanat-methyl	10
Thiram	50
Tolclofos-methyl	10
Topramezone	10
Triadimenol	10
Triasulfuron	10
Triazoxid	10
Tribenuron	10
Triclopyr-2-butoxyethyl	10
Trifloxystrobin	10
Triflusulfuron	10
Trinexapac-ethyl	10
Triticonazol	10
Tritosulfuron	10
Warfarin	10
zeta-Cypermethrin	10
Zoxamide	10

### 3. Ergebnisse der Untersuchungen

Die Ergebnisse der Begleitparameter-Untersuchungen, wie Korngrößenanteil und Trockensubstanz, des Jahres 2015 können der Tab. 3 entnommen werden. Diese Informationen sind zur „Charakterisierung“ der entnommenen Sedimentproben wichtig, da die Gesamtsedimentproben untersucht wurden und im Feinkorn, wie erwähnt und durch Untersuchungen des NLWKN bestätigt bzw. dokumentiert, eine bevorzugte Akkumulation von Schadstoffen stattfindet.

Aus den Angaben der Tab. 3 ist ersichtlich, dass beispielsweise die Sedimentprobe der Ise (Gifhorn) einen extrem niedrigen Feinkornanteil aufwies (< 20 µm bzw. 20 – 60 µm-Anteil von lediglich 0 % bzw. 0,4 %). Im Gegensatz hierzu konnten in den Sedimentproben der Ems (Gandersum) und Hunte (Reithörne) Feinkornanteile von 77,1 % bzw. 14,2 % und 68,7 % bzw. 21,7 % (jeweils Anteil < 20 µm und

20 – 60 µm) festgestellt werden. Somit verfügen die Sedimente von Gandersum/Ems und Reithörne/Hunte prinzipiell über ein größeres Potenzial Schadstoffe aufzunehmen als das der Ise/Gifhorn.

Als Ergebnis hinsichtlich der Pflanzenschutzmitteluntersuchungen des Jahres 2012 ist festzuhalten, dass an jeder der untersuchten Messstelle die jeweiligen Bestimmungsgrenzen ausnahmslos unterschritten wurden. Lediglich an einer Messstelle, an der Medem bei Otterndorf, konnte der Wirkstoff Fenpropimorph mit einem Gehalt von 10 µg/kg TS nachgewiesen werden. Einem Gehalt, der praktisch der Bestimmungsgrenze entspricht. Fenpropimorph wird als fungizid wirkendes (pilztötendes) Mittel hauptsächlich beim Anbau von Getreide, wie Weizen, Gerste und Roggen, aber auch bei Weidegras und Gräsern zur Saatguterzeugung gegen beispielsweise Mehltau oder pilzlichen Blattfleckenerregern, eingesetzt.

**Tabelle. 3:** Untersuchte Überblicksmessstellen des Jahres 2012, in alphabetischer Gewässer-Reihenfolge, mit den Ergebnissen der Begleitparameteruntersuchungen, wie Korngrößenanteil und Trockensubstanz, Angabe jeweils in [%]

Gewässer	Messstelle	Probenahme Datum	Fraktion < 20 µm	Fraktion 20 - 60 µm	Fraktion 60 - 200 µm	Trocken- substanz
Aller	Grafhorst	08.11.2012	0,7	0,3	0,6	83,7
Aller	Langlingen	25.05.2012	0,2	0,2	0,5	84,2
Aller	Verden	30.05.2012	1,2	0,5	14,5	80,8
Barssele Tief	Detern-Scharrel	14.08.2012	24,4	8,2	49,0	49,6
Delme	Holzcamp	06.06.2012	9,5	9,5	63,8	63,3
Elbe	Grauerort	17.08.2012	17,0	57,6	24,9	70,9
Elbe	Schnackenburg	30.07.2012	6,9	2,3	13,5	74,4
Ems	Gandersum	13.08.2012	77,1	14,2	7,5	45,2
Ems	Herbrum	02.07.2012	15,8	19,8	58,8	64,9
Fuhse	Wathlingen	30.05.2012	1,8	2,0	21,3	79,5
Große Aue	Steyerberg	20.09.2012	9,2	4,4	59,8	63,5
Hamme	Tietjens Hütte	23.05.2012	18,0	9,5	33,5	54,3
Harle	Nenndorf	13.08.2012	9,0	5,7	63,8	66,7
Hase	Bokeloh	26.06.2012	5,1	6,1	69,5	79,8
Hunte	Colnrade	06.06.2012	10,8	11	66,6	51,3
Hunte	Reithörne	23.07.2012	68,7	21,7	5,4	36,3
Ilmenau	Bienenbüttel	26.06.2012	9,9	5,5	41,8	68,8
Innerste	Sarstedt	27.08.2012	30,3	18,7	21,2	62,0
Ise	Gifhorn	08.11.2012	0,0	0,4	21,1	82,5
Jeetzel	Seerau	13.06.2012	45,1	16,6	29,4	26,6
Knockster Tief	Buntelsweg	13.08.2012	39,6	17,6	18,5	53,2
Leine	Neustadt	27.08.2012	53,0	17,6	8,2	64,6
Leine	Poppenburg	27.08.2012	31,2	25,6	15,9	53,3
Leine	Reckershausen	30.07.2012	39,1	21,2	28,8	62,5
Lühe	Daudieck	06.08.2012	6,0	3,1	13,6	71,7
Lune	Stotel	16.08.2012	50,3	11,5	19,6	30,6
Medem	Otterndorf	06.08.2012	23,4	43,1	21,6	48,3
Neue Aue	Ehlershausen	28.08.2012	19,6	6,9	13,5	53,3
Oker	Groß Schwülper	08.11.2012	4,1	2,9	15,7	78,5
Oste	Oberndorf	06.08.2012	33,8	57,7	8,1	57,4
Rhume	Northeim	06.09.2012	28,6	27,8	28,8	45,0
Steinhuder Meer	Seemitte	15.08.2012	57,4	23,8	13,2	13,1
Vechte	Laar	03.07.2012	1,6	1,8	49,1	82,1
Weser	Brake	13.06.2012	65,5	26,4	5,6	33,1
Weser	Drakenburg	20.09.2012	24,0	8,6	41,1	59,6
Weser	Farge	10.06.2012	51,1	14,3	7,2	52,2
Weser	Hemeln	30.07.2012	41,9	22,1	26,4	59,2
Weser	Hessisch Oldendorf	28.08.2012	35,5	27,1	4,0	57,1
Wümme-Nordarm	Ottersberg	24.05.2012	0,1	0,5	9,7	84,5

### Ergebnisse des Jahres 2015:

Die Untersuchungsergebnisse des Jahres 2015 ergeben ein deutlich anderes Bild als die des Jahres 2012. Von den insgesamt 226 betrachteten Wirkstoffen sind 9 durch mindestens einen Positivbefund ( $\geq$  Bestimmungsgrenze) aufgefallen (siehe Tab. 4, gelb markiert). Die höchste Belastung ergab sich beim Fungizid Spiroxamine, mit einem in der Fuhse gemessenen Gehalt von 160  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Spiroxamine wird, wie aus Tab. 5 hervorgeht, im Acker- und Zierpflanzenbau eingesetzt, hauptsächlich beim Anbau von Getreide. Die Liste mit den höchsten gemessenen Gehalten wird weiter angeführt mit Tebuconazol (74  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), gefolgt von Dodin (47  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), Thiacloprid (18  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), Diflufenican/ Ethofu-

mesat (jeweils 14  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), Fenpropidin (13  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), Propamocarb (12  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) und schließlich Penconazol mit 11  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Die Fuhse bildete im Vergleich zu den übrigen untersuchten Messstellen zweifellos den Belastungsschwerpunkt. Die Verwendung der auffälligen Pflanzenschutzmittel sowie deren Einsatzgebiete und Kulturen kann der Tab. 5 entnommen werden.

Eine Bewertung der Ergebnisse, ob von den ermittelten Gehalten eine Beeinträchtigung der aquatischen Lebensgemeinschaften zu befürchten ist, kann nicht vorgenommen werden, da für das Kompartiment Gewässersediment keine entsprechenden Umweltqualitätsnormen existieren, die für eine fundierte Bewertung verwendet werden könnten.

**Tabelle. 4:** Pflanzenschutzmittel, bei denen die Bestimmungsgrenzen überschritten bzw. erreicht wurden (gelb markiert) und die Ergebnisse der Begleituntersuchungen (Korngrößenverteilungen)

Messstelle	Einheit	Bruchgraben / Borsumer Pass	Fuhse / Peine	Steinkircher Neuwet- tern / vor dem Siel	Schöpf- werks-kanal Hollern / vor dem Siel
Datum der Probenahme		20.05.2015	20.05.2015	13.05.2015	13.05.2015
<b>Korngrößenverteilung:</b>					
Fraktion 600-2000 $\mu\text{m}$	%	1,6	2,3	3	16,9
Fraktion 200-600 $\mu\text{m}$	%	4,8	14	13	25,1
Fraktion 60-200 $\mu\text{m}$	%	4,4	3,3	7	10,3
Fraktion 20-60 $\mu\text{m}$	%	39,8	31,9	13,5	14,4
Fraktion <20 $\mu\text{m}$	%	47,7	47,7	62,4	26,8
<b>Pflanzenschutzmittel:</b>					
Diflufenican	$\mu\text{g}/\text{kg}$ TS	<10	14	<10	<10
Dodin	$\mu\text{g}/\text{kg}$ TS	<10	<10	47	11
Ethofumesat	$\mu\text{g}/\text{kg}$ TS	<10	14	<10	<10
Fenpropidin	$\mu\text{g}/\text{kg}$ TS	<10	13	<10	<10
Penconazol	$\mu\text{g}/\text{kg}$ TS	<10	<10	11	10
Propamocarb	$\mu\text{g}/\text{kg}$ TS	<10	12	<10	<10
Spiroxamine	$\mu\text{g}/\text{kg}$ TS	<10	160	<10	<10
Tebuconazol	$\mu\text{g}/\text{kg}$ TS	<10	74	<10	<10
Thiacloprid	$\mu\text{g}/\text{kg}$ TS	<10	18	<10	<10

**Tabelle. 5:** Verzeichnis der relevanten Pflanzenschutzmittel mit den Angaben der jeweiligen Verwendung bzw. des jeweiligen Einsatz-/Kulturgebiets

Pflanzenschutzmittel	Verwendung als	Einsatzgebiet / Kultur, beispielsweise
Diflufenican	Herbizid	Ackerbau / Getreide
Dodin	Fungizid, Mikrobio- zid	Obstanbau / Apfel, Birne und so weiter
Ethofumesat	Herbizid	Ackerbau-Gemüseanbau / Zuckerrübe
Fenpropidin	Fungizid	Ackerbau / Getreide-Zuckerrübe
Penconazol	Fungizid	Gemüseanbau-Obstanbau / Kürbis, Gurke, Apfel, Birne
Propamocarb	Fungizid	Ackerbau-Gemüseanbau / Kartoffel, sämtliches Gemüse
Spiroxamine	Fungizid	Ackerbau-Zierpflanzen / Getreide
Tebuconazol	Fungizid	Ackerbau-Gemüseanbau-Obstanbau / Getrei- de, Kohl, Apfel
Thiacloprid	Insektizid	Ackerbau-Gemüseanbau-Obstanbau / Getrei- de, Kohl, Apfel

#### 4. Fazit

Vom Niedersächsischen Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN) sind unter der Federführung der Betriebsstelle Hannover/Hildesheim im Jahr 2012 an den 39 im Binnenbereich gelegenen Überblicksmessstellen Sedimentproben entnommen und auf insgesamt 226 Pflanzenschutzmittelwirkstoffe untersucht worden. Im Jahr 2015 sind weitere vier Messstellen nach dem exakt gleichen Modus betrachtet worden, um weitere Erkenntnisse zu erhalten

Üblicherweise werden innerhalb der Gewässerüberwachung Wasserproben untersucht und bewertet, denn nur für diese Matrix existieren für bestimmte Pflanzenschutzmittel gesetzlich festgelegte Umweltqualitätsnormen (Oberflächengewässerverordnung). In diesem Fall wurde der Frage nachgegangen, ob sich Pflanzenschutzmittel in Gewässersedimenten bestimmen lassen. Gewässersedimente werden aufgrund ihrer integrierenden Funktion im Hinblick auf Schadstoffe auch als ein sogenanntes „Langzeitgedächtnis“ bezeichnet. Wären Pflanzenschutzmittel in Gewässersedimenten enthalten, so würde

die Gefahr bestehen, dass diese unter bestimmten Bedingungen, wie besonderen hydrologischen Verhältnissen (Hochwasser) oder pH-Wert-Verschiebungen, wieder freigesetzt werden und somit in die Wasserphase gelangen, wodurch nachteilige Wirkungen auf die aquatischen Gemeinschaften induziert werden könnten.

Die vorliegenden Untersuchungen des Jahres 2012 zeigen, dass in den Sedimenten der untersuchten Gewässer durchweg keines der 226 Pflanzenschutzmittel bestimmt werden konnte. Lediglich in der Medem bei Otterndorf konnte Fenpropimorph mit einem Gehalt von 10 µg/kg TS festgestellt werden, der praktisch der Bestimmungsgrenze entsprach. Das Ergebnis der vorliegenden Sedimentuntersuchungen auf Pflanzenschutzmittel des Jahres 2012 kann als durchaus positiv für die Gewässer angesehen werden.

Da bekannt ist, dass kleinere Gewässer im Hinblick auf Pflanzenschutzmittel ein anderes Verhalten als größere Gewässer aufweisen können, wurden im Jahr 2015 weitere vier Messstellen untersucht. Ausgewählt wurden die Fuhse bei Peine, der Bruchgraben am Borsumer Pass und die Schöpfwerkkanäle Hollern und Steinkir-

chener Neuwettern. Während die beiden zuerst genannten Messstellen eher durch Feldwirtschaft geprägt sind, liegen die übrigen beiden Messstellen im Obstbaubereich des Alten Landes.

Es ist zusammenfassend festzuhalten, dass sich bei den Untersuchungen des Jahres 2015 ein deutlich anderes Bild im Vergleich zu den vorherigen Untersuchungen heraus kristallisiert hat. Während 2012 lediglich ein Wirkstoff auffällig war, nämlich Fenpropimorph mit einem Gehalt von 10 µg/kg TS, so sind es bei den aktuellen Untersuchungen nunmehr 9 Wirkstoffe, mit einem Spitzengehalt von 160 µg/kg (Wirkstoff Spiroxamine). Es zeigt sich somit, dass Sedimentuntersuchungen auf Pflanzenschutzmittel, neben den obligatorischen und unverzichtbaren Untersuchungen in der Wasserphase, durchaus eine sinnvolle Ergänzung darstellen. Durch die integrierende Funktion der Gewässersedimente erhält man wichtige Erkenntnisse über einen längeren Zeitraum. Dies ist auch von den chemisch-physikalischen Eigenschaften der jeweiligen Wirkstoffe abhängig, wie deren Anreicherungspotenzial (Polarität) und Persistenz (Stabilität des Wirkstoffes). Ein Maß für das Anreicherungspotenzial ist der sogenannte  $n$ -Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient  $\log K_{ow}$ . Je höher der  $\log K_{ow}$ -Wert einer Substanz ist, umso höher ist deren Fettlöslichkeit und somit das Potenzial sich in Organismen und organikreichen Sedimenten anzureichern. Ein Maß für die Persistenz eines Stoffes ist die sogenannte Halbwertszeit, definiert als der Zeitraum, in dem sich der Gehalt/Konzentration des Stoffes durch Abbau halbiert hat. Weist also ein bestimmtes Pflanzenschutzmittel einen geringen  $\log K_{ow}$ -Wert und eine geringe Halbwertszeit von im Extremfall wenigen Stunden oder Tagen auf, so wird dieser Wirkstoff, auch falls er in der Wasserphase in erhöhten Konzentrationen vorkommen sollte, im Gewässersediment kaum nachzuweisen sein. Im umgekehrten Fall können selbst geringste in der Wasserphase vorhandene Wirkstoffe zu erhöhten Sedimentbelastungen führen.

Soweit die Theorie, in der Praxis wird man jedoch, wie die vorliegenden Untersuchungen zeigen, eines besseren belehrt: obwohl der  $\log P_{ow}$  von Dodin lediglich 0,96 beträgt, somit ein geringes Anreicherungs-(Fettlöslichkeits-)Potenzial aufweist, wurde dieser Wirkstoff dennoch mit Gehalten von bis zu 47 µg/kg im Gewässersediment nachgewiesen.

Was die Bewertung von Pflanzenschutzmitteln in Gewässersedimenten anbelangt, so ist aus Sicht des vorsorglichen Gewässerschutzes nach derzeitigem Kenntnisstand zu fordern: Pflanzenschutzmittel dürfen in Gewässersedimenten nicht enthalten bzw. in Sedimenten nicht analytisch bestimmbar sein. Diese Regelung sollte so lange beibehalten werden, bis verbindliche Umweltqualitätsnormen für Gewässersedimente festgelegt wurden, die eine Schädigung des aquatischen Systems durch diese Stoffe verhindern.

Als ein weiterer wichtiger Aspekt ist zu beachten, dass bei Gewässerunterhaltungsmaßnahmen anfallendes Baggergut, welches auf landwirtschaftlich genutzte Böden aufgebracht werden soll, auch die Belastung mit Pflanzenschutzmitteln zu betrachten ist. Dies gilt insbesondere für ökologische Anbauflächen, die besonders strengen Ansprüchen unterliegen. Nach Ansicht des Verfassers sollten die ökologischen Anbauflächen, auf denen bewusst keine Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden, nicht mit pflanzenschutzmittelhaltigen Sedimenten einer ungewollten Belastung ausgesetzt werden.

Aber auch durch Hochwässer, bei denen bevorzugt Schwebstoffe/Sedimente im Gewässer transportiert und beim Rückgang des Wassers in Überschwemmungsgebieten abgelagert werden, kann nicht ausgeschlossen werden, dass es zu einer Erhöhung der Belastung in den betroffenen Gebieten kommen kann. Im Hinblick auf Schadstoffe, wie beispielsweise Schwermetalle und Dioxine/Furane, sei auf die Harzgewässer und Elbe hingewiesen, bei denen ein diesbezüglicher Einfluss nachgewiesen wurde.

## **Projekte/Berichte des NLWKN über Pflanzenschutzmitteluntersuchungen in niedersächsischen Oberflächengewässern**

- Pflanzenschutzmittel und Nitromoschusverbindungen in ausgewählten niedersächsischen Fließgewässern (1996),- NLÖ, Oberirdische Gewässer Band 1/96
- Pestizide in niedersächsischen Fließgewässern (2003),- Universität Lüneburg und NLÖ,- Oberirdische Gewässer Band 19/2003
- Biota-Monitoring in niedersächsischen Gewässern – Untersuchung von Fischen auf Pflanzenschutzmittel (2009),- NLWKN, Oberirdische Gewässer Band 30
- Orientierende Untersuchungen von Chloridazon-Metaboliten in Oberflächengewässern (2010),- NLWKN (Internet-download)
- Glyphosat in niedersächsischen Oberflächengewässern – Beeinflussung durch vermehrten Betrieb von Biogasanlagen? (2012 bzw. 2014),- NLWKN (Internet-download)
- Leitfaden Maßnahmenplanung Oberflächengewässer – Teil C Chemie (Prioritäre Stoffe)(2012),- NLWKN, Wasserrahmenrichtlinie Band 4
- Untersuchung auf ausgewählte Pflanzenschutzmittel im Einzugsgebiet der Fuhse – Bestandsaufnahme 2011 (2013),- NLWKN, Oberirdische Gewässer Band 34
- Pflanzenschutzmittelmonitoring in Oberflächengewässern innerhalb der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie (2013),- NLWKN (Internet-download)
- Orientierende Untersuchungen niedersächsischer Oberflächengewässer auf aktuell in Deutschland zugelassener Pflanzenschutzmittel und auf Stoffe der sog. Metabolitenliste (2014),- NLWKN (Internet-download)
- Pflanzenschutzmitteluntersuchungen im Einzugsgebiet der Fuhse – Zwischenbilanz und Empfehlung für die weitere Vorgehensweise: 15. Sitzung des Ausschusses für Umwelt und Verbraucherschutz des Landkreises Peine - 30.06.2015,- NLWKN (Internet-download)

## **Danksagung**

Der Verfasser möchte sich an dieser Stelle bei allen an den Untersuchungen beteiligten Kolleginnen und Kollegen bedanken. Insbesondere bei Stephanie Gudat für die redaktionelle Überarbeitung des Berichts.

## **Verfasser**

Dr. Dieter Steffen  
Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft,  
Küsten- und Naturschutz (NLWKN)  
Betriebsstelle Hannover-Hildesheim An der Scharlake 39  
31135 Hildesheim  
E-Mail: [Dieter.Steffen@nlwkn-hi.niedersachsen.de](mailto:Dieter.Steffen@nlwkn-hi.niedersachsen.de)

Internet: [www.nlwkn.niedersachsen.de](http://www.nlwkn.niedersachsen.de)