

Dezember 2013

Pflanzenschutzmittelmonitoring in Oberflächengewässern innerhalb der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie

1. Einleitung

Untersuchungen von Oberflächengewässern auf Pflanzenschutzmittel werden in Niedersachsen seit Anfang der 1990er Jahre systematisch durchgeführt. Mit Einführung der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie (EG-WRRL) im Jahre 2000 orientierten sich die Schadstoffuntersuchungen primär auf diese entsprechenden Stofflisten. Hierbei ist insbesondere die Stoffliste der Richtlinie 2008/105/EG zu nennen, in der den darin enthaltenen prioritären Stoffen entsprechende Grenzwerte, sogenannte Umweltqualitätsnormen (UQN), zugeordnet sind. Diese Stoffliste setzt sich aus verschiedenen Schadstoffgruppen zusammen, den Schwermetallen, Industriechemikalien, den sogen. „und weiteren Stoffen“, wie z.B. den polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, Tributylzinn, und natürlich auch den Pestiziden, sprich Pflanzenschutzmitteln.

Diese RL 2008/105/EG wurde im Jahr 2011 in nationales Recht umgesetzt, nämlich in die Oberflächengewässerverordnung (OGewV, 2011). In der Anlage 7 dieser OGewV sind zur chemischen Bewertung die prioritären Stoffe enthalten (= europäische UQN), darüber hinaus in Anlage 5 weitere Schadstoffe, die sogen. flussgebietsspezifischen Schadstoffe, die zur Bewertung des chemisch-ökologischen Zustands herangezogen werden (= nationale UQN). Auch diese Stoffliste nach Anlage 5 enthält einen Mix verschiedener Schadstoffgruppen, somit natürlich auch Pflanzenschutzmittel.

Im Hinblick auf die prioritären Stoffe lt. Anlage 7 der OGewV ist in den Jahren 2010 und 2011 eine landesweite Bestandsaufnahme an 140 Messstellen durchgeführt worden, deren Ergebnisse schematisch in Abb. 1 - unter Betrachtung eines aquatischen Systems und möglicher Eintragsquellen - dargestellt sind: für die 9 ermittelten Problemschadstoffe (Überschreitung der UQN an mindestens einer Messstelle) sind die maximal an einer Messstelle gemessenen Konzentrationen in Vergleich zu den jeweiligen UQN aufgeführt (WILDE & STEFFEN 2013). Bei der Kategorie der Pflanzenschutzmittel hatte sich bei den prioritären Stoffen – soviel sei vorweg genommen - allein Isoproturon als UQN-überschreitend heraus gestellt.

Da bei Schadstoffuntersuchung der Oberflächengewässer nach EG-WRRL i.d.R. ein wie beschriebener Mix aus den verschiedenen Schadstoffgruppen untersucht und bewertet wird, ist eine Betrachtung lediglich der Pflanzenschutzmittelwirkstoffe sehr unübersichtlich. Bei welchen der insgesamt etwa 200 Schadstoffe der Anlage 5 und 7 der OGewV handelt es sich um Pflanzenschutzmittel, sind sie noch zugelassen? Aus diesem Grund wird im Folgenden speziell auf diese Wirkstoffgruppe eingegangen, auch, um einen Vergleich zum Grundwasser herstellen zu können.

Aber selbstverständlich wurden und werden über die Anforderungen der EG-WRRL hinaus im Rahmen von Projekten spezielle Pflanzenschutzmitteluntersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse den unten aufgeführten Berichten entnommen werden können.

Im August 2013 wurde vom Europäischen Parlament die Richtlinie 2013/39/EU veröffentlicht, die neue prioritäre Stoffe und eine teilweise drastische Verschärfung der etablierten Stoffe beinhaltet. Diese wird jedoch erst rechtsverbindlich sein, wenn Sie in eine neue OGeWV umgesetzt sein wird, was im Laufe des Jahres 2014 vorgesehen ist. Auch diese neuen Pflanzenschutzmittel werden bereits in die Betrachtungen einbezogen. Die neue OGeWV wird auch in Anlage 5 einige neue – national geregelte - Pflanzenschutzmittel enthalten, diese Liste wird zurzeit aber noch diskutiert/zwischen dem Bund und den Ländern abgestimmt.

Doch gehen wir zunächst systematisch vor, indem auf das jeweils erforderliche Monitoring, die konkreten Pflanzenschutzmittel-Stofflisten und die dazugehörigen Umweltqualitätsnormen eingegangen wird.

2. Monitoring, Stofflisten und Umweltqualitätsnormen

Monitoring

Die Wasseruntersuchungen auf Pflanzenschutzmittel sind in der Gesamtwasserprobe, also einschließlich der Schwebstoffe, durchzuführen. Im tidebeeinflussten Bereich erfolgt die Wasserprobenentnahme bei ablaufend Wasser (Ebbestrom).

Bei den Stoffen der Anlage 5 (flussgebietspezifische Schadstoffe) sind i.d.R. 4 Untersuchungen (quartalsweise) pro Kalenderjahr und Messstelle durchzuführen, bei denen der Anlage 7 (prioritäre Stoffe) 12 mal pro Jahr bzw. monatlich.

Hinsichtlich der anzuwendenden Analytik besteht die Forderung, dass – soweit möglich – die Bestimmungsgrenzen höchstens 30 % der UQN betragen sollen.

Stofflisten

In Tab. 1 sind die gesamten Pflanzenschutzmittelwirkstoffe aufgeführt, die innerhalb der EG-WRRL geregelt sind, d.h. für die verbindliche UQN vorhanden sind. Auch sind bereits die Wirkstoffe der neuen RL 2013/39/EU in dieser Tabelle enthalten, die mit der neuen OGeWV (wohl 2014) gesetzlich wirksam werden. Zudem kann dieser Tabelle die jeweilige Anwendung entnommen werden und ob sie in Deutschland (Stand: Dezember 2013, nach BVL) zugelassen sind. Diese Stoffe gehören – wie bereits erwähnt - unterschiedlichen Anlagen der OGeWV an, bei denen das Monitoring in unterschiedlichen Untersuchungsintervallen und die Bewertung nach unterschiedlichen Kriterien durchzuführen ist.



Bild 1 (Seite 3): Schematische Darstellung der Ergebnisse der niedersächsischen EG-WRRL-Bestandsaufnahme 2010/2011; Darstellung der Problemschadstoffe mit den Max.-Gehalten und den dazugehörigen europäischen Umweltqualitätsnormen sowie möglicher Eintragsquellen (Michael Wilde (HAW Hamburg)/ Dieter Steffen 2013)

Tab.1: Liste der gesamten Pflanzenschutzmittel, die innerhalb der EG-WRRL geregelt sind, in alphabetischer Reihenfolge

Pflanzenschutzmittel	Anwendung als	zugelassen *)
Aclonifen	Herbizid	ja
Alachlor	Herbizid	nein
Aldrin	Insektizid	nein
Ametryn	Herbizid	nein
Atrazin	Herbizid	nein
Azinphos-ethyl	Insektizid/Akarizid	nein
Azinphos-methyl	Insektizid	nein
Bentazon	Herbizid	ja
Bifenox	Herbizid	ja
Bromacil	Herbizid	nein
Bromoxynil	Herbizid	ja
Chlordan	Insektizid	nein
Chlorfenvinphos	Insektizid	nein
Chloridazon (Pyrazon)	Herbizid	ja
Chlorpyrifos	Insektizid	nein
Chlortoluron	Herbizid	nein
Coumaphos	Insektizid	nein
Cypermethrin	Insektizid	ja
2,4-D	Herbizid	ja
p, p'-DDT	Insektizid	nein
DDT (Summe)	Insektizid	nein
Demeton (Summe -o und -s)	Insektizid/Akarizid	nein
Demeton-o	Insektizid/Akarizid	nein
Demeton-s	Insektizid/Akarizid	nein
Demeton-s-methyl	Insektizid/Akarizid	nein
Demeton-s-methyl-sulphon	Insektizid/Akarizid	nein
Diazinon	Insektizid/Akarizid	nein
Dichlorprop bzw. Dichlorprop-P	Herbizid	nein bzw. ja
Dichlorvos	Insektizid	nein
Dicofol	Insektizid/Akarizid	nein
Dieldrin	Insektizid	nein
Diflufenican	Herbizid	ja
Dimethoat	Insektizid/Akarizid/Nematozid	ja
Disulfoton	Insektizid	nein
Diuron	Herbizid	nein
Endosulfan	Insektizid/Akarizid	nein

Pflanzenschutzmittel	Anwendung als	zugelassen *)
Endrin	Insektizid	nein
Epoxiconazol	Fungizid/Wachstumsregler	ja
Etrimphos	Insektizid/Akarizid	nein
Fenitrothion	Insektizid/Akarizid	nein
Fenthion	Insektizid	nein
Heptachlor	Insektizid	nein
Heptachlorepoxyd	Metabolit von Heptachlor	nein
Hexachlorbenzol	Fungizid	nein
Hexachlorcyclohexan (HCH)	Insektizid	nein
Hexazinon	Herbizid	nein
Isodrin	Insektizid	nein
Isoproturon	Herbizid	ja
Linuron	Herbizid	nein
Malathion	Insektizid/Akarizid	nein
MCPA	Herbizid	ja
Mecoprop bzw. Mecoprop-P	Herbizid	nein bzw. ja
Metamidophos	Insektizid/Akarizid	nein
Metazachlor	Herbizid	ja
Methabenzthiazuron	Herbizid	nein
Metolachlor	Herbizid	nein
Metribuzin	Herbizid	ja
Mevinphos	Insektizid/Akarizid	nein
Monolinuron	Herbizid (Mittel gegen Algen)	ja
Omethoat	Insektizid/Akarizid	nein
Oxydemeton-methyl	Insektizid/Akarizid	nein
Parathion-ethyl	Insektizid/Akarizid	nein
Parathion-methyl	Insektizid/Akarizid	nein
Phoxim	Insektizid	nein
Picolinafen	Herbizid	ja
Pirimicarb	Insektizid/Akarizid	ja
Prometryn	Herbizid	nein
Propanil	Herbizid	nein
Propiconazol	Fungizid	ja
Pyrazon (Chloridazon)	Herbizid	ja
Quinoxyfen	Fungizid	ja
Simazin	Herbizid	nein
2,4,5-T	Herbizid	nein
Terbutylazin	Herbizid	ja
Terbutryn	Herbizid	nein
Triazophos	Insektizid/Akarizid/Nematizid	nein
Trichlorfon	Insektizid	nein
Trifluralin	Herbizid	nein

*) in Deutschland, Stand: Dezember 2013 (nach BVL)

Umweltqualitätsnormen (UQN) der Pflanzenschutzmittel

In den Tab. 2 – 4 können die aus den jeweiligen Stofflisten resultierenden UQN entnommen werden. Die UQN schwanken teilweise erheblich, nämlich zwischen 4 µg/l bei Simazin und 0,00000001 µg/l bei Heptachlor/-epoxid. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die einzelnen Pflanzenschutzmittelwirkstoffe sehr unterschiedlich auf die aquatische Lebensgemeinschaft reagieren und über ökotoxikologische Untersuchungen die jeweiligen UQN nach den Kriterien der EG-WRRL abgeleitet werden müssen. Zudem verfügen einige Pflanzenschutzmittel über ein hohes Akkumulations-/Bioakkumulationspotenzial, dem neuerdings immer mehr Rechnung getragen wird. Von daher ist ein unmittelbarer Vergleich der Relevanz von Pflanzenschutzmitteln in Oberflächengewässern zu denen des Grundwassers praktisch kaum möglich, da beim Grundwasser die UQN durchweg 0,1 µg/l beträgt. Zwei Beispiele: 1.) Beim Grundwasser wurde ein Chlordan-Gehalt von 0,05 µg/l gemessen und ist von daher als unproblematisch anzusehen (UQN: 0,1 µg/l). Beim Oberflächengewässer wäre dieser Gehalt jedoch auffällig, da die hier gültige UQN von 0,003 µg/l deutlich überschritten wurde. 2.) Die gemessene Prometryn-Konzentration beträgt 0,3 µg/l: Überschreitung beim Grundwasser, bei Oberflächengewässern Einhaltung der UQN von 0,5 µg/l.

Zudem sei noch darauf hin gewiesen, dass für 3 der Stoffe zusätzlich noch UQN für Biota (Fische) festgelegt sind, nämlich Hexachlorbenzol (10 µg/kg Nassgewicht), Dicofol (33 µg/kg) und Heptachlor/-epoxid (0,0067 µg/kg), auf die im Rahmen dieser Ausführungen jedoch nicht weiter eingegangen wird.

Kommen wir nun zu den UQN der jeweiligen Stofflisten.

Der Tab. 2 können die Pflanzenschutzmittelwirkstoffe der Anlage 7 (prioritäre Stoffe) der OGewV entnommen werden. Die UQN sind differenziert nach der Art des Gewässers dargestellt, nach Binnengewässern und Übergangsgewässern/Küstengewässern, und zudem beziehen sich die jeweiligen UQN auf den Jahresdurchschnittswert (JD-UQN) und die zulässige Höchstkonzentration (ZHK-UQN) innerhalb des betrachteten Jahres (abgeglichen mit der maximal gemessenen Konzentration). Erst wenn beide Kriterien eingehalten sind, also weder bezüglich JD-UQN und ZHK-UQN Überschreitungen festgestellt wurden, gelten die UQN als eingehalten (guter chemischer Zustand). Bei bereits mindestens einer Überschreitung gelten die UQN als im Resultat nicht eingehalten (kein guter chemischer Zustand).

Der Jahresdurchschnittswert ist als arithmetischer Mittelwert aus den 12 Einzelbefunden eines Kalenderjahres zu verstehen. Bei einer Unterschreitung der Bestimmungsgrenze wird hierbei näherungsweise mit der Konzentration der halben Bestimmungsgrenze gerechnet. Liegt dieser Zahlenwert unterhalb der Bestimmungsgrenze, so wird der Wert < Bestimmungsgrenze angegeben und zur Bewertung herangezogen. Zudem gilt nach Anlage 8 der OGewV: liegt die verwendete Bestimmungsgrenze über der UQN und der Mittelwert beträgt

< Bestimmungsgrenze, so gilt die UQN (trotzdem) als eingehalten. Aus wissenschaftlicher Sicht muss allerdings eingeräumt werden, dass in diesem Fall eine seriöse Bewertung nicht vorgenommen werden kann.

Tab. 2: Pflanzenschutzmittel der Anlage 7 (prioritäre Stoffe) der OGewV – UQN EU-weit gültig [$\mu\text{g/l}$]

Pflanzenschutzmittel Gewässer	JD-UQN	JD-UQN	ZHK-UQN	ZHK-UQN
	Binnen	Übergang-/Küste	Binnen	Übergang-/Küste
Alachlor	0,3	0,3	0,7	0,7
Atrazin	0,6	0,6	2	2
Chlorfenvinphos	0,1	0,1	0,3	0,3
Chlorpyrifos	0,03	0,03	0,1	0,1
Diuron	0,2	0,2	1,8	1,8
Endosulfan	0,005	0,0005	0,01	0,004
Hexachlorbenzol	0,0004 *)	0,0004 *)	0,05	0,05
Hexachlorcyclohexan (HCH)	0,02	0,002	0,04	0,02
Isoproturon	0,3	0,3	1	1
Simazin	1	1	4	4
Trifluralin	0,03	0,03	-	-
DDT (Summe)	0,025	0,025		
p, p'-DDT	0,01	0,01		
Aldrin				
Dieldrin				
Endrin				
Isodrin				
Summe (Aldrin bis Isodrin):	0,01	0,005		

*) strengere JD-UQN; in Kombination mit Biota-Untersuchungen JD-UQN: 0,01 $\mu\text{g/l}$
- nicht anwendbar

In Tab. 3 sind die Pflanzenschutzmittel der Anlage 5 der OGewV aufgeführt, die als nationale UQN zu verstehen sind. Auch hier wird aus Einzelwerten (i.d.R. 4 Messwerte) eines Kalenderjahres der Jahresmittelwert gebildet und mit der UQN abgeglichen. Eine Differenzierung nach Gewässerregion und maximal gemessener Konzentration ist - im Gegensatz zu den Stoffen der Anlage 7 – hier nicht vorgesehen.

Werden an einer Messstelle sämtliche UQN der einzelnen Stoffe nicht überschritten, so erfolgt eine Einstufung in „guter ökologisch-chemischer Zustand“. Wird bei mindestens einem Stoff die UQN überschritten, so gilt als Resultat: „kein guter ökologisch chemischer Zustand“. Erwähnenswert ist zudem, dass Dichlorvos und Heptachlor/-epoxid in der neuen RL 2013/39/EU enthalten sind (siehe Tab. 4), sie werden somit vom nationalen Status in den europäischen gehoben. Während bei Dichlorvos die UQN - was den Binnenbereich anbelangt - identisch sind, ergeben sich bei Heptachlor/-epoxid deutliche Unterschiede: von 0,1 $\mu\text{g/l}$ national zu

0,0000002 µg/l (Binnenbereich, JD-UQN) laut europäischer RL. Die neue OGewV wird sicherlich die wesentlich strengere europäische UQN enthalten.

Tab. 3: Pflanzenschutzmittel der Anlage 5 (flussgebietspezifische Schadstoffe) der OGewV – nationale UQN [µg/l], in alphabetischer Reihenfolge

Pflanzenschutzmittel	UQN
Ametryn	0,5
Azinphos-ethyl	0,01
Azinphos-methyl	0,01
Bentazon	0,1
Bromacil	0,6
Bromoxynil	0,5
Chlordan	0,003
Chloridazon (Pyrazon)	0,1
Chlortoluron	0,4
Coumaphos	0,07
2,4-D	0,1
Demeton (Summe -o und -s)	0,1
Demeton-o	0,1
Demeton-s	0,1
Demeton-s-methyl	0,1
Demeton-s-methyl-sulphon	0,1
Diazinon	0,01
Dichlorprop	0,1
Dichlorvos *)	0,0006
Diflufenican	0,009
Dimethoat	0,1
Disulfoton	0,004
Epoxiconazol	0,2
Etrimphos	0,004
Fenitrothion	0,009
Fenthion	0,004
Heptachlor *)	0,1
Heptachlorepoxyd *)	0,1
Hexazinon	0,07
Linuron	0,1
Malathion	0,02
MCPA	0,1
Mecoprop	0,1
Metamidophos	0,1
Metazachlor	0,4
Methabenzthiazuron	2
Metolachlor	0,2
Metribuzin	0,2
Mevinphos	0,0002

Pflanzenschutzmittel	UQN
Monolinuron	0,1
Omethoat	0,1
Oxydemeton-methyl	0,1
Parathion-ethyl	0,005
Parathion-methyl	0,02
Phoxim	0,008
Picolinafen	0,007
Pirimicarb	0,09
Prometryn	0,5
Propanil	0,1
Propiconazol	1
Pyrazon (Chloridazon)	0,1
2,4,5-T	0,1
Terbutylazin	0,5
Triazophos	0,03
Trichlorfon	0,002

*) auch Bestandteil der RL 2013/39/EU

In Tab. 4 sind Pflanzenschutzmittel mit ihren UQN der Richtlinie 2013/39/EU aufgeführt, die – wie bereits erwähnt – erst noch durch eine neue OGewV gesetzliche Gültigkeit erlangen müssen. Die Kriterien der Bewertung sind mit denen der Anlage 7 der zurzeit gültigen OGewV identisch (siehe Tab. 2).

Bemerkenswert ist hierbei, dass die UQN größtenteils sehr niedrig bzw. anspruchsvoll sind. Dies trifft insbesondere bei Heptachlor/-epoxid zu, mit 0,00000001 µg/l als JD-UQN bei Übergangs-/Küstengewässern, so dass es erheblicher analytischer/apparativer Anstrengungen bedarf, diese geringsten Konzentrationen, die sich im femto-g-Bereich bewegen, noch zuverlässig nachweisen zu können. Dichlorvos und Heptachlor/-epoxid sind Stoffe, die zurzeit noch in Anlage 5 der OGewV geregelt sind. Die UQN der Richtlinie 2013/39/EU werden in die neue OGewV übernommen.

Tab.4: Pflanzenschutzmittel der EU-Richtlinie 2013/39/EU – **zurzeit noch nicht gesetzlich gültig** [µg/l]

Pflanzenschutzmittel	JD-UQN	JD-UQN	ZHK-UQN	ZHK-UQN
Gewässer	Binnen	Übergang- /Küste	Binnen	Übergang- /Küste
Aclonifen	0,12	0,012	0,12	0,012
Bifenox	0,012	0,0012	0,04	0,004
Cypermethrin	0,00008	0,000008	0,0006	0,00006
Dichlorvos *)	0,0006	0,00006	0,0007	0,00007
Dicofol	0,0013	0,000032	-	-
Heptachlor und Heptachlorepoxid *)	0,0000002	0,00000001	0,0003	0,00003

Pflanzenschutzmittel	JD-UQN	JD-UQN	ZHK-UQN	ZHK-UQN
Gewässer	Binnen	Übergang- /Küste	Binnen	Übergang- /Küste
Quinoxyfen	0,15	0,015	2,7	0,54
Terbutryn	0,065	0,0065	0,34	0,034

*) auch Bestandteil der Anlage 5 der OGewV

- nicht anwendbar

3. Relevante Pflanzenschutzmittel in niedersächsischen Oberflächengewässern

In den Jahren 2007 bis 2009 wurden in Niedersachsen an den 45 Überblicksmessstellen und 2010/2011 an insgesamt etwa 140 Messstellen Untersuchungen nach den Kriterien der EG-WRRL durchgeführt, somit auch auf Pflanzenschutzmittel. Die Lage der Messstellen kann Bild 2 entnommen werden. Es wurden in die Untersuchungen somit Messstellen der Flussgebiete Ems, Elbe, Weser und Rhein einbezogen, wobei 9 der 140 Messstellen der Kategorie der Übergangs-/Küstengewässer zuzuordnen sind. Darüber hinaus sind auch Stillgewässer in die Untersuchungen einbezogen worden, insbesondere der größte niedersächsische See, das Steinhuder Meer.

In Tab. 5 ist aufgeführt, welche der betrachteten Pflanzenschutzmittel auffällig geworden waren, d.h., an mindestens einer Messstelle ist in dem Zeitraum von 2007 bis 2011 die entsprechende UQN überschritten worden. Von den insgesamt 77 betrachteten Pflanzenschutzmitteln sind bei 8 Wirkstoffen die UQN nicht eingehalten worden, dies entspricht einer Quote von etwa 10 %.

Bei dieser Betrachtung muss allerdings berücksichtigt werden, dass bei Pflanzenschutzmitteln, bei denen die UQN sehr niedrig sind, wie beispielsweise bei Mevinphos mit einer UQN von 0,0002 µg/l, die üblicherweise angewandten Bestimmungsgrenzen teilweise deutlich darüber lagen. Eine seriöse Bewertung der Ergebnisse war in solchen Fällen mit < Bestimmungsgrenzen-Befunden nicht gegeben. Hier werden künftig erhebliche analytische Anstrengungen zur Senkung der Bestimmungsgrenzen notwendig sein, denn die EU wird lt. RL 2013/39/EU künftig Daten/Bewertungsergebnisse nur noch dann akzeptieren, wenn die jeweiligen Bestimmungsgrenzen unter den dazugehörigen UQN liegen.

Tab. 5: Pflanzenschutzmittel mit Überschreitungen der jeweiligen UQN an mindestens einer Messstelle (Zeitraum 2007 bis 2011)

Pflanzenschutzmittel	Pflanzenschutzmittel
Chloridazon (Pyrazon)	MCPA
Diflufenican	Mecoprop
Hexachlorbenzol	Metolachlor
Isoproturon	Monolinuron

- 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

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

Internet: www.nlwkn.niedersachsen.de