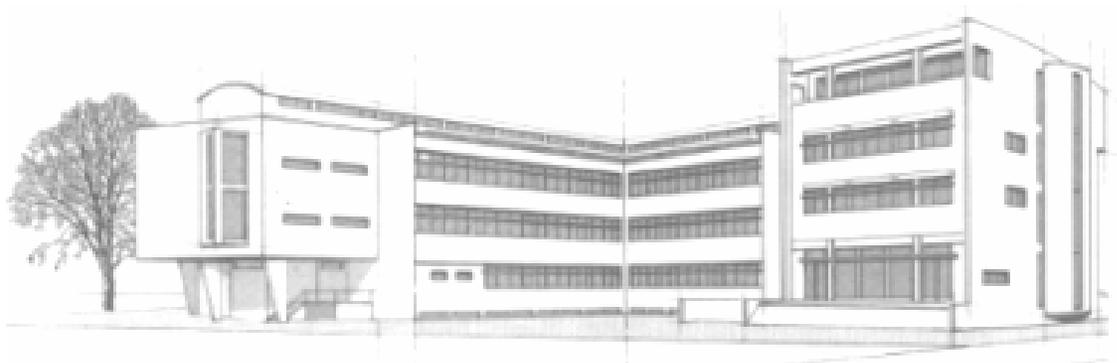


Pflanzenschutzmittel in Grund- und Oberflächenwässern Deutschlands

- 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

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

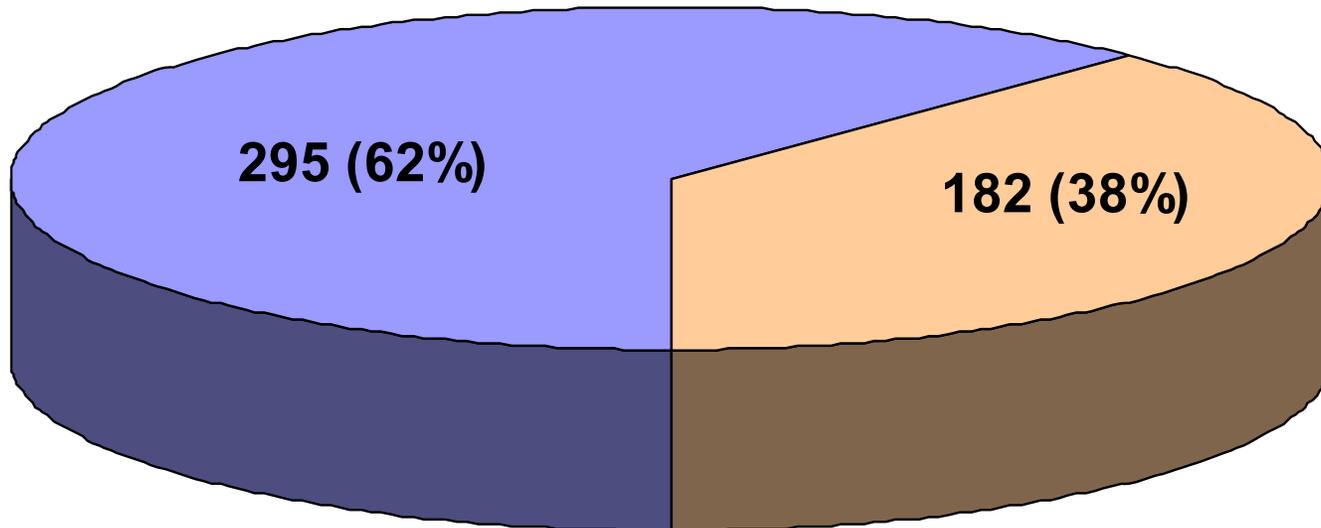
- **Befundsituation Grund- und Oberflächenwasser**
 - ➔ **Daten aus der Wasserversorgungspraxis**
 - ➔ Umfrage bei DVGW-Mitgliedsunternehmen
 - ➔ Datenbanken (GWD-WV, ARW/AWBR, AWWR, Steverkooperation)
 - ➔ **Daten aus behördlicher Überwachung und Literatur**
 - ➔ Überwachungsprogramme (LAWA/UBA, Länder)
 - ➔ 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)



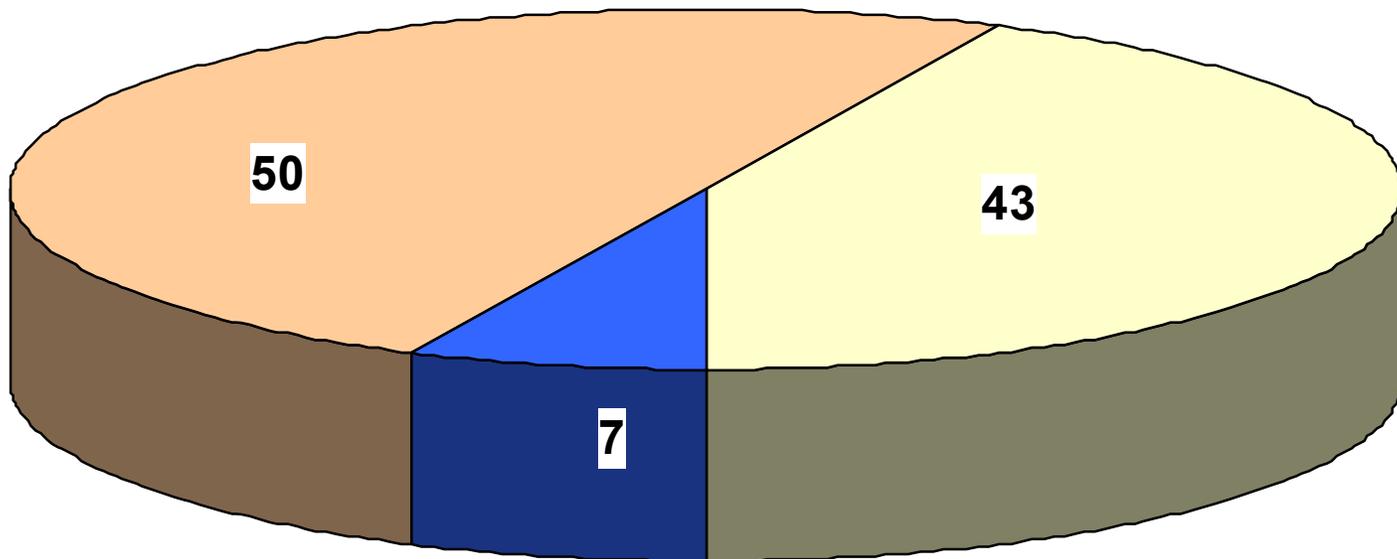
■ Befunde < BG

■ Positivbefunde

Pflanzenschutzmittel in Grund- und Oberflächenwasser (DVGW-Umfrage)

Nennungen: **genau 100 Stoffe**

davon > 0,1 µg/L: 82 Stoffe !

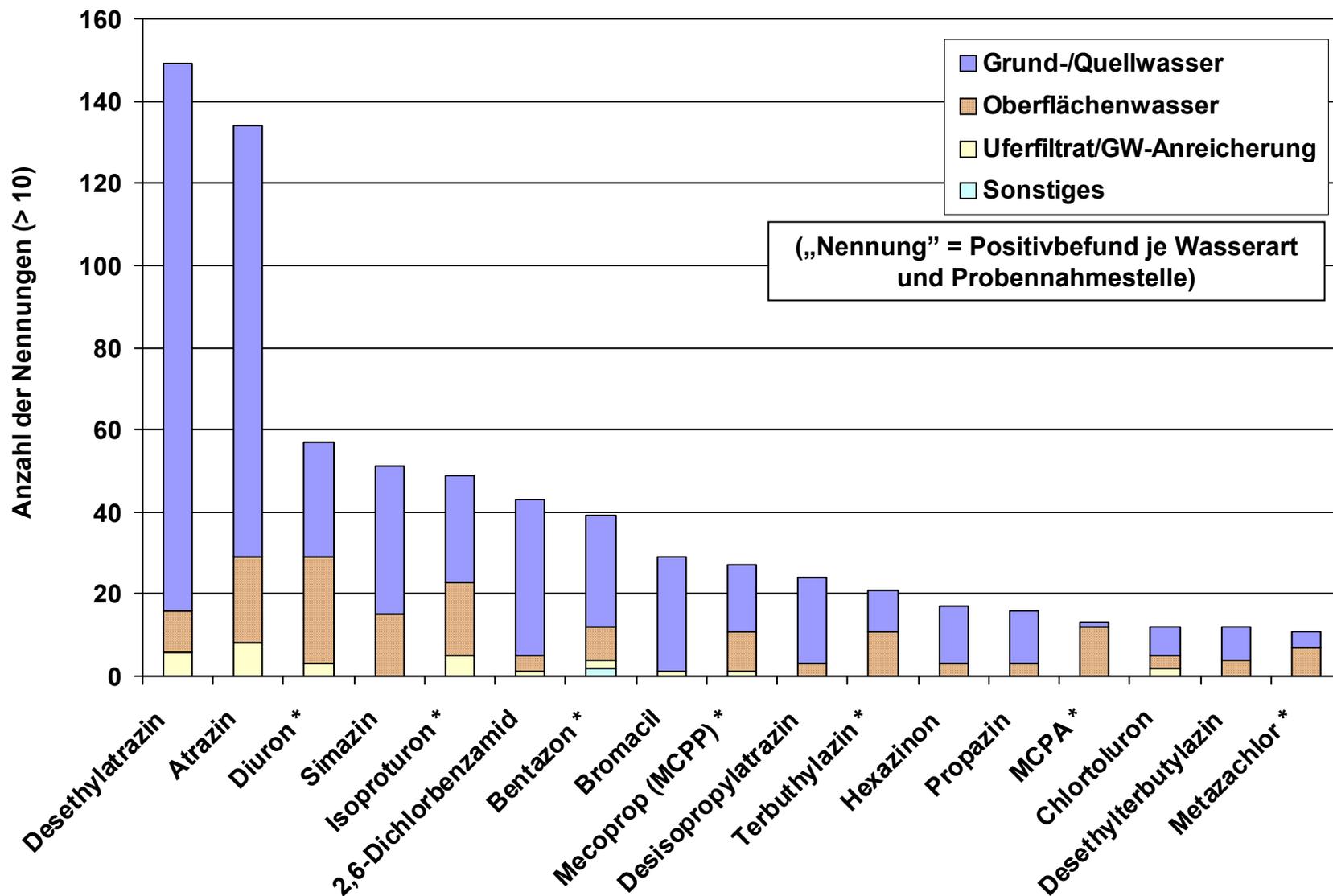


■ Metabolit

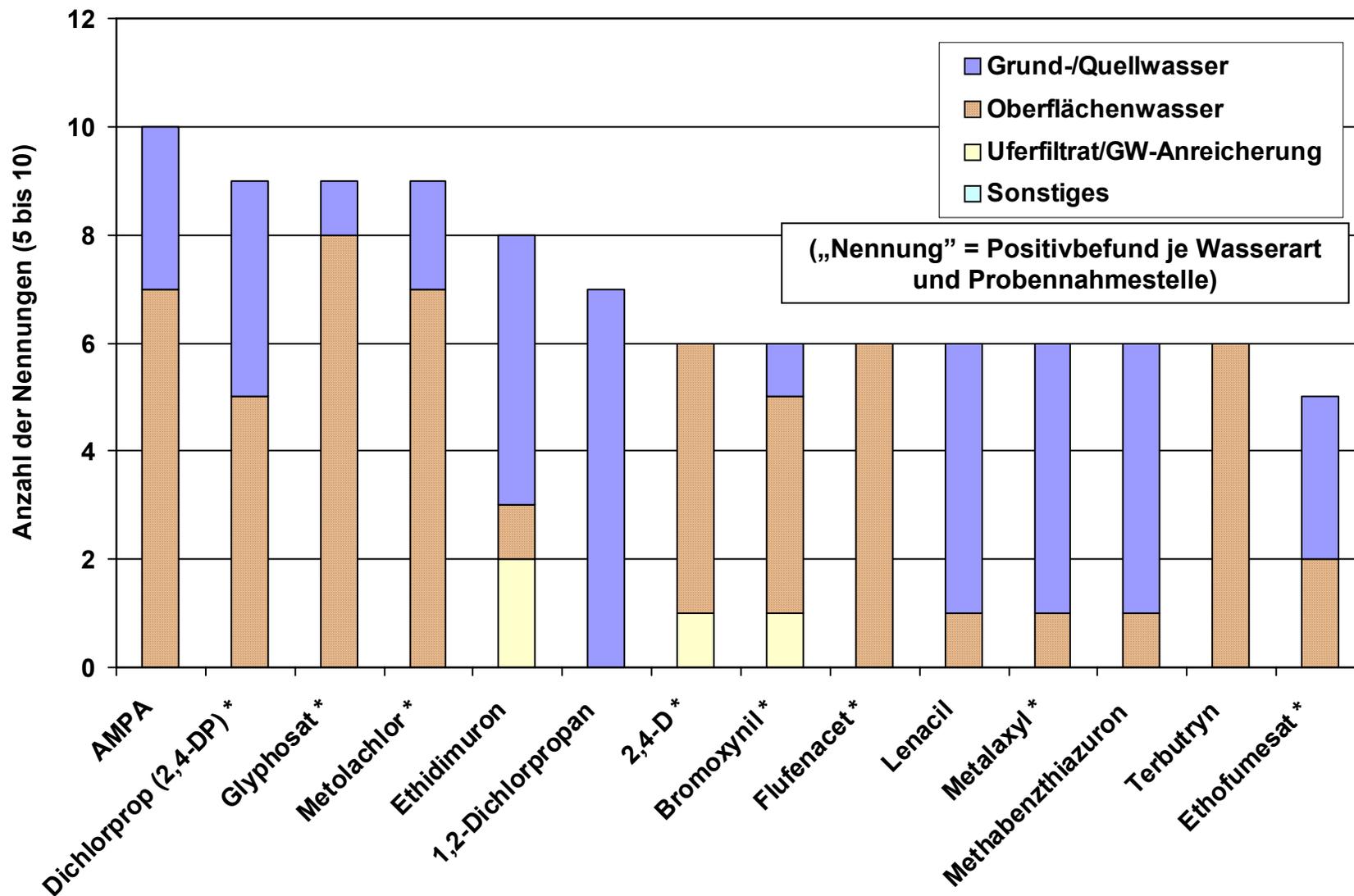
■ nicht zugelassen

■ zugelassen

PSM mit mehr als 10 Nennungen (DVGW-Umfrage)

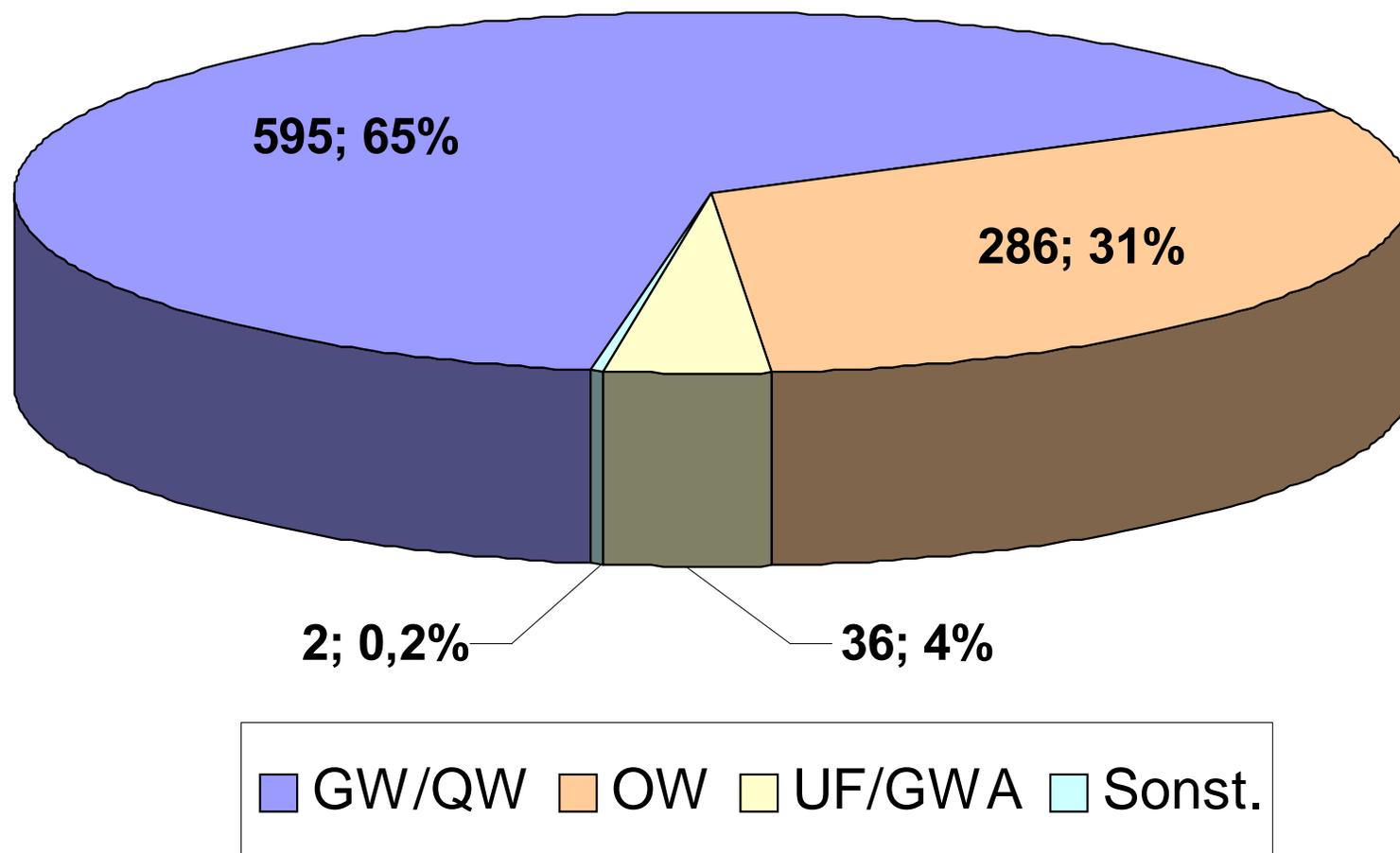


PSM mit 5 bis 10 Nennungen (DVGW-Umfrage)



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

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.
Anzahl PSM mit Positivbefunden	44	14	10	8	17	0
davon zugelassen [%]	50	29	17	13	18	--

Anwendungsbereiche zugelassener PSM mit häufigen Positivbefunden in Gewässern (Auswahl)

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

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

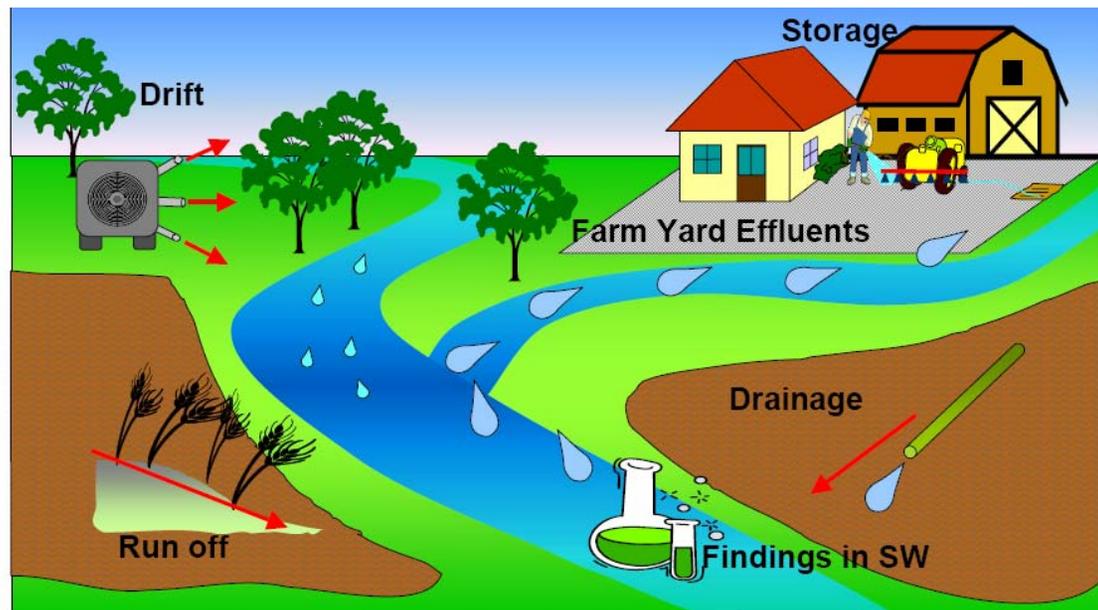
Eintragungspfade in Oberflächengewässer

● Punktquellen

- ➔ Hofabläufe
- ➔ Kläranlagen

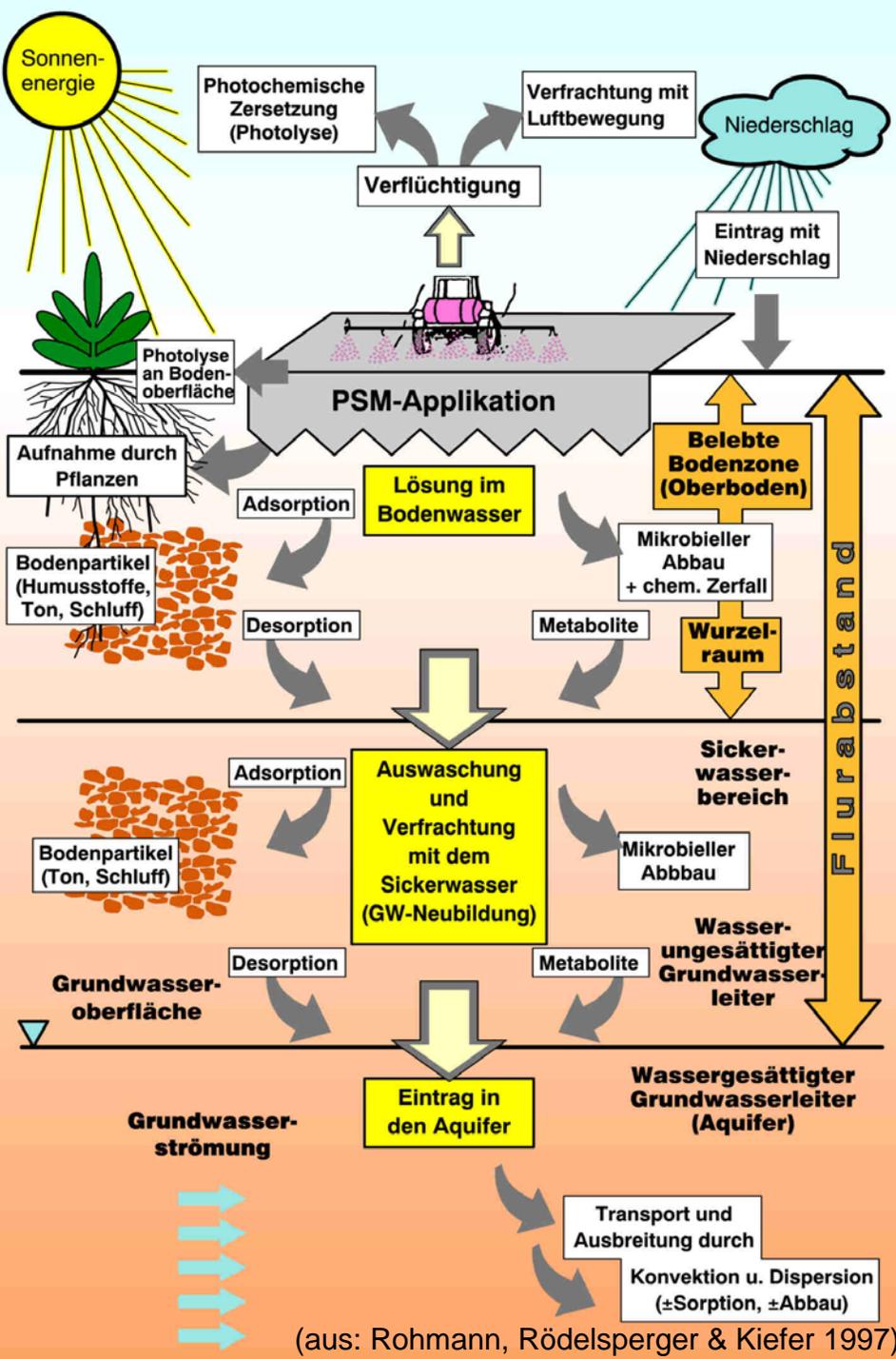
● diffuse Quellen

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



(aus: Becker-Arnold 2006)

Eintragspfade ins Grundwasser

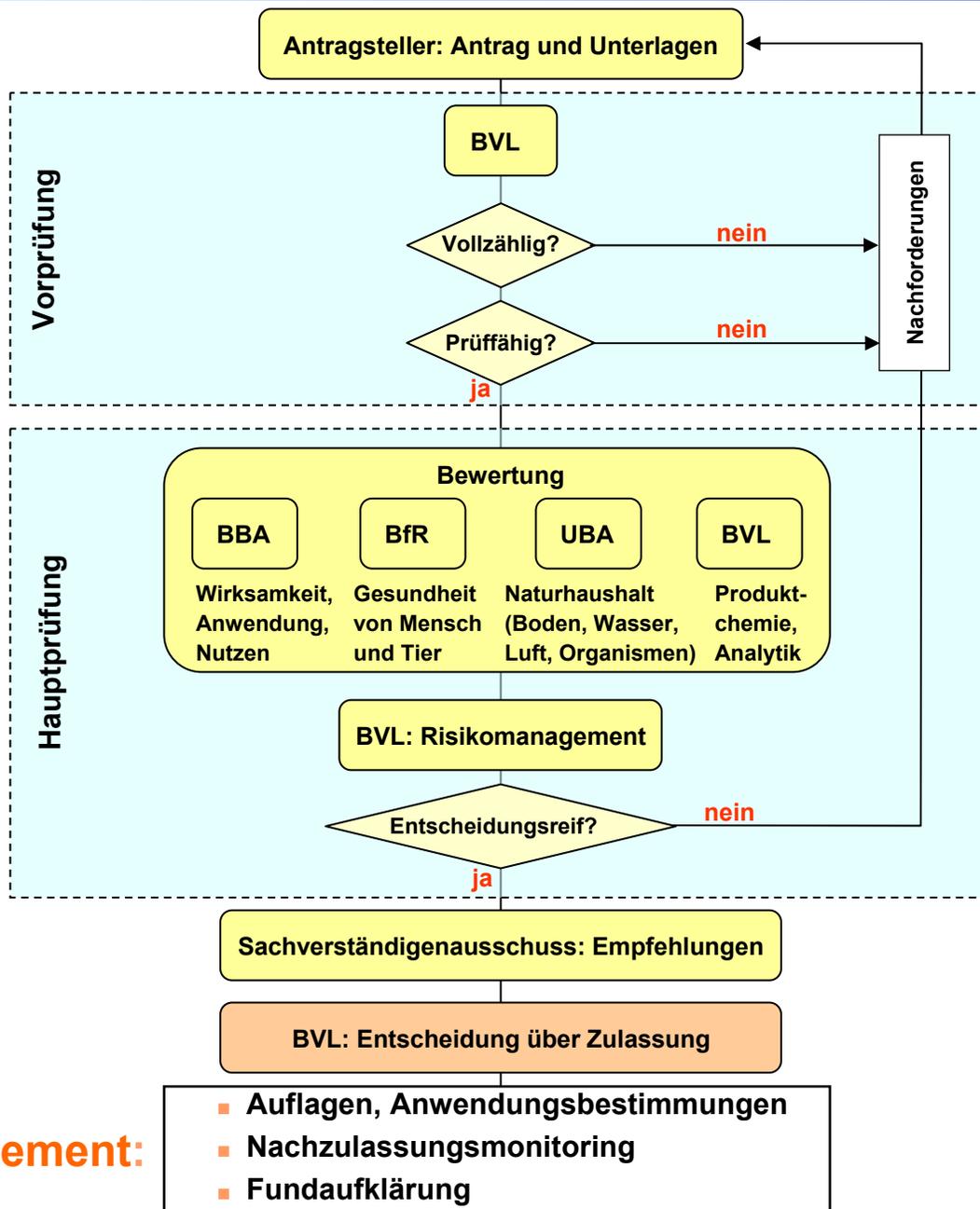


- **Versickerung im Boden**
 - ➔ Bodenart
 - ➔ schnelle Fließwege
 - ➔ Abbauleistung
 - ➔ ...
- **Uferfiltration belasteter OW**
 - ➔ Konzentration im Oberflächenwasser
 - ➔ Aufbau der Infiltrationsstrecke
 - ➔ Milieubedingungen
 - ➔ ...

Zulassung für Pflanzenschutzmittel

- **EU-Wirkstoffprüfung**
 - ➔ Aufnahme in Annex I (Positivliste)
 - ➔ Beurteilung der Relevanz von Metaboliten
- **nationale 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**

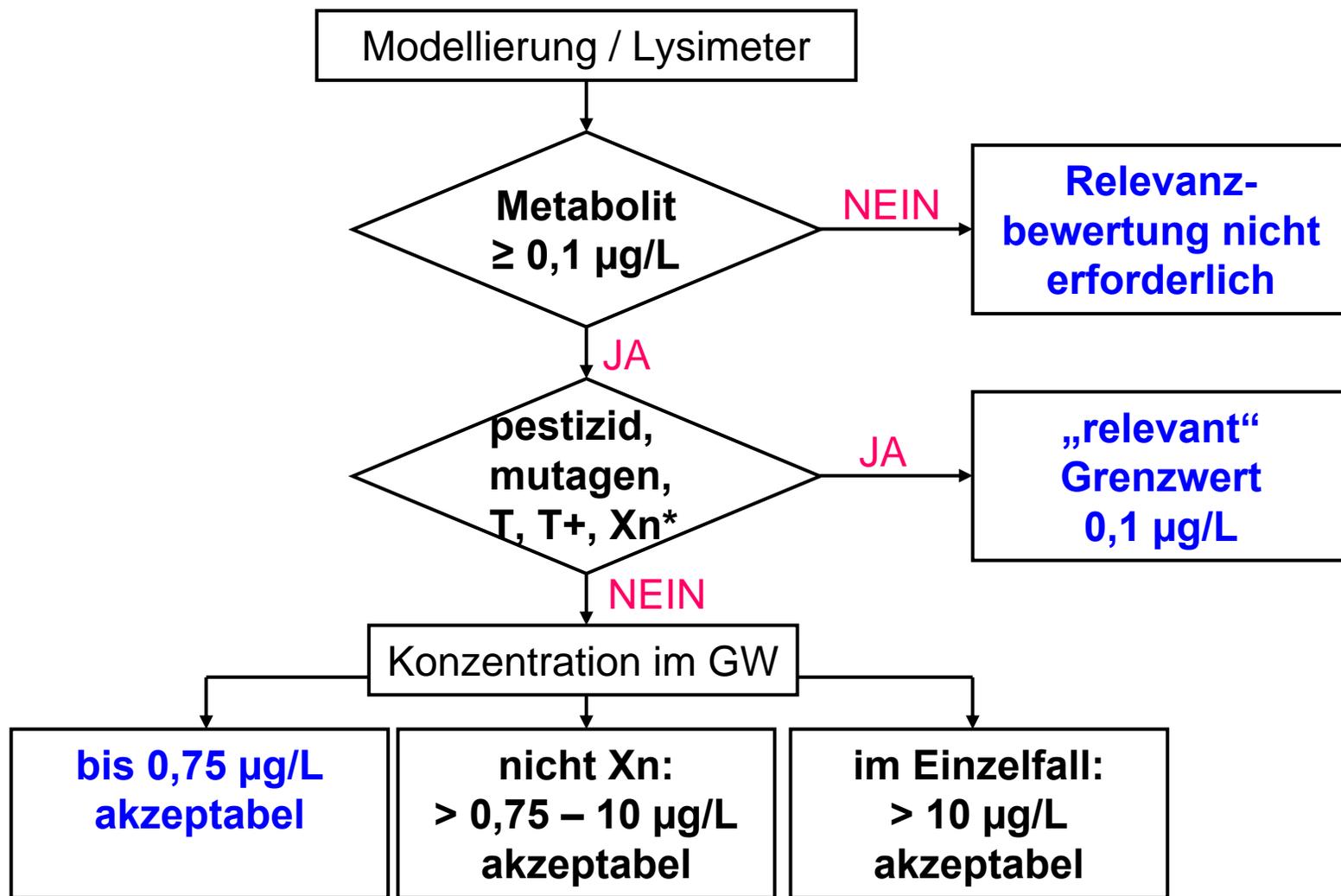
Eintragungspfad „Uferfiltration“ bei der Zulassung

(Auswahl häufig genannter PSM-Wirkstoffe)

Rang DVGW- Umfrage	Wirkstoff	Bewertung im Zulassungsverfahren (Modell EXPOSIT 1.1)		Wirkungsgrad der Uferfiltration [%] (Schmidt & Lange 2005) ²⁾	
		Mobilitäts- gruppe ¹⁾	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