

Diffuse und punktuelle Eintragspfade für Pflanzenschutzmittel und ihre Bedeutung für zwei kleine Fließgewässer

Neumann, Michael & Schulz, Ralf & Liess, Mathias

AG Limnologie des Zoologischen Institutes der TU Braunschweig, Fasanenstr. 3,
38092 Braunschweig; email: m.neumann@tu-bs.de

Zusammenfassung

Es werden Pflanzenschutzmittelnachweise aus der oberen Nette und dem Pletschbach (Kreis Viersen; NRW) vorgestellt. Die Wasserproben wurden mit ereignisgesteuerten Probennehmern im Zeitraum April bis Juli 1998 genommen. Beprobte wurde sowohl das Oberflächenwasser als auch alle relevanten Zuflüsse zum Gewässer.

Beide untersuchten Oberflächengewässer waren stark durch PSM-Wirkstoffe belastet. Die vorläufigen Zielvorgaben für PSM des LAWA-Arbeitskreis Zielvorgaben wurden deutlich überschritten. Die Nette ist in ihrem PSM-Belastungsprofil eindeutig durch die kontinuierlichen Einträge aus der Kläranlage dominiert. 77,4% der PSM-Fracht wird durch Belastungen bei Trockenwetterabfluß verursacht. In dem Pletschbach wurden vor allem infolge niederschlagsgebundener Einträge hohe Konzentrationen gefunden. Es wurden auch die Insektizide Fenvalerat und Parathion-ethyl nachgewiesen. Die PSM-Fracht wird hier zu 85,8% durch die Belastung der diffusen Quellen verursacht.

Die Eintragspfade ins Gewässer konnten differenziert charakterisiert werden. Die Kläranlage Dülken verursacht 87% der gesamten Belastung mit Herbiziden (Insektizide und Fungizide nicht nachweisbar). Insektizide und Fungizide werden durch diffuse Quellen eingetragen. 76,3% werden durch direkte Abläufe von landwirtschaftlichen Hofflächen verursacht (11,2% der Belastung durch Herbizide). Der Oberflächenabfluß von Ackerflächen und der Ablauf eines Regenwasserkanals verursachen die weiteren festgestellten Einträge in die Oberflächengewässer.

Untersuchungsgebiet und Probenahmekonzept

Das Untersuchungsgebiet ist ein Teil des Nierseinzugsgebietes und liegt in der Niederrheinischen Bucht nordwestlich der Stadt Mönchengladbach, nahe der Grenze zu den Niederlanden. Es umfaßt das Einzugsgebiet der oberen Nette von Dülken bis zur Mündung in den Breyeller See und das Einzugsgebiet des Pletschbachs

Das Untersuchungsgebiet wird intensiv landwirtschaftlich genutzt. Kartoffeln dominieren mit ca. 25% gefolgt von Rüben mit ca. 20% die Flächennutzung. Der Getreideanbau findet insgesamt auf 25% der Fläche statt. Gemüsekulturen werden auf ca. 4% der Flächen betrieben.

Die Niers selber wurde bereits auf ihre Belastung durch Pflanzenschutzmittel (PSM) hin untersucht (Gladtko *et al.*, 1997). Die Kläranlagen spielen dabei eine wichtige Rolle, wobei auch Hinweise auf die Bedeutung von diffusen Quellen existieren (Fischer *et al.*, 1996). Bisher fehlen Arbeiten, in denen in einem kleinen Einzugsgebiet alle relevanten Eintragspfade für die drei Wirkstoffklassen Insektizide, Fungizide und Herbizide erfaßt und miteinander verglichen wurden.

In der vorliegenden Untersuchung wurden 1998 alle relevanten Eintragspfade und die Gewässer selber niederschlagsbezogen beprobt. Die eingesetzten Geräte wurden von der AG Limnologie des Zoologischen Institutes der TU Braunschweig entwickelt (Liess *et al.*, 1999; Liess *et al.*, 1996; Schulz *et al.*, 1998). Im Oberflächengewässer wurden die kurzfristigen Belastungsspitzen während Niederschlagsereignissen durch ereignisgesteuerte Probenehmer erfaßt. Dieser elektronische Wasserprobenehmer kann durch Leitfähigkeitsabfall oder Wasserstandsanstieg ausgelöst werden.

Die Eintragspfade wurden durch Sammler zur Aufnahme des Oberflächen-Runoffs erfaßt. Sie wurden im Übergangsbereich zum Gewässers hin installiert. Hierdurch wurden der Regenwasserkanal, der Feld-Runoff und die Hofabläufe erfaßt. Am Ablauf der Kläranlage Dülken wurde ein programmierbarer Wasserprobenehmer installiert, der täglich eine Mischprobe gezogen hat. Hiervon wurden nur die Proben weiterverarbeitet, die durch ein Niederschlagsereignis beeinflusst waren. Insgesamt wurden 160 Wasserproben analysiert. Die Parameterliste umfaßte 13 Herbizide, 5 Fungizide und 2 Insektizide. Die Rückstandsanalysen der Wasserproben wurden vom Institut für Ökologische Chemie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt. Die Anreicherung der PSM-Wirkstoffe aus den Wasserproben erfolgt mittels RP-C18_{polarplus}-Kartuschen (1 g; Baker) nach 24-stündlicher Sedimentation von Schwebstoffpartikeln ab der Probenahme. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte mittels GC/MS und Elektronenstoß-Ionisation.

PSM-Funde in den Fließgewässern

Die gefundenen Belastungsprofile von Nette und Pletschbach unterscheiden sich deutlich voneinander. Unterschiede finden sich in den nachgewiesenen Wirkstoffen und Konzentrationen. Die abgeschätzte Gesamtfracht ist bei den beiden Bächen in ihrer Größe und Ursache verschieden.

In der oberen Nette spiegelt sich die Belastung durch die Kläranlage Dülken wider. Der Belastungsschwerpunkt liegt bei den Herbiziden. Es konnten keine Insektizide gefunden werden. Von den analysierten Fungiziden konnten Propiconazol, Epoxiconazol und Kresoxim-methyl in niedrigen (0,3 bis 0,8 µg/l) Konzentrationen nachgewiesen werden. Zu Beginn der Untersuchung ist die Nette deutlich (1,2 bis 6,7 µg/l) mit Isoproturon und Chloridazon belastet. Es folgt dann als wichtigste Belastungskomponente das Metamitron (2,2 bis 5,1 µg/l).

Der Pletschbach zeigt ein deutlich anderes Belastungsprofil als die Nette. Es konnten 11 Oberflächenwasserproben aus dem Pletschbach analysiert werden. Die Konzentrationsspitzen liegen für Terbutylazin bei 31,1 µg/l und für Metamitron bei 14,5 µg/l. Bemerkenswert ist auch die höhere Belastung durch Diuron (4,3 und 2,4 µg/l) und Atrazin (2,5 µg/l). Es konnten vier Fungizidwirkstoffe nachgewiesen werden. Aus ökotoxikologischer Sicht ist auch die hohe Belastung mit den Insektiziden Fenvalerat (0,1 µg/l) und Parathion (1,9 µg/l) an zwei Terminen bedenklich.

Tab.1: Übersicht über die max gefundene Konzentration und die Überschreitung der vorl. Zielvorgabe

	Vorl. Zielvorgabe [µg/l]	Max. Konz. [µg/l]	Nachweise [Anzahl]	Überschreitungen [Anzahl]	Überschreitungen [%]
Parathion-ethyl	0,005	1,9	2	2	8,7
Atrazin	0,1	2,5	14	14	60,9
Simazin	0,1	0,5	4	4	17,4
Terbuthylazin	0,5	31,1	11	6	26,1
Metazachlor	0,4	2,3	3	3	13,0
Chloridazon	10	3,6	16	0	0,0
Isoproturon	0,3	6,7	14	9	39,1
Bromazil	0,6	0,3	2	2	8,7
Diuron	0,05	4,3	4	4	18,2

Beide Bäche sind erheblich mit PSM belastet. 100% der Wasserproben enthielten PSM-Wirkstoffe. In der Nette wurden 15 Wirkstoffe mit Konzentrationen bis 6,7 µg/l gefunden. Innerhalb der 15 Wirkstoffe ergaben sich 38% (für alle 20 Wirkstoffe 28%) Einzelwirkstoffnachweise. Im Pletschbach wurden 19 Wirkstoffe nachgewiesen mit der höchsten Konzentration bei 31,1 µg/l. Hier fanden sich 35% Einzelwirkstoffnachweise für die 19 Wirkstoffe und 33% für alle 20 Wirkstoffe. In der Nette wurden die vorläufigen Zielvorgaben (Kussatz *et al.*, 1999) 18mal und im Pletschbach 21mal überschritten. Tab. 1 zeigt eine Übersicht über die nachgewiesenen Überschreitungen. Durch Analyse der Abfußganglinie gelang eine abschätzende Stofffrachtberechnung. Demnach ist die Stofffracht in der Nette zu 77,4% durch den Trockenwetterabfluß und im Pletschbach zu 85,8% durch die Hochwasserphasen verursacht.

PSM-Funde in den einzelnen Zuflüssen

Die Wasserproben des Feld-Runoffs sind teilweise extrem hoch belastet. Insgesamt waren 81% der Wasserproben belastet. Bis auf Bromazil wurden alle analysierten Wirkstoffe nachgewiesen. Extreme Spitzenkonzentrationen konnten für Metazachlor (568,1 µg/l und 2815 µg/l), Metobromuron (91,2 µg/l), Ethofumesat (26,5 µg/l), Terbuthylazin (20,6 µg/l) und Propiconazol (15,8 µg/l) nachgewiesen werden. Bemerkenswert ist der Nachweis von nicht zugelassenen Wirkstoffen wie Atrazin und Simazin sowie an einem Spargelfeld zweimal von Diuron.

Auch die direkten Abläufe von landwirtschaftlichen Betriebsflächen sind zum Teil extrem hoch mit PSM-Wirkstoffen belastet. 17 Wirkstoffe wurden nachgewiesen. 95% der Proben waren belastet. Im April waren die Hofabläufe nur durch Isoproturon (115 µg/l) belastet. Im Juni lassen sich in den Proben verschiedene Wirkstoffe nachweisen (Prosulfocarb (1451 µg/l), Metamitron (774 µg/l) und Ethofumesat (232 µg/l)). Die hohen Konzentrationen lassen sich nur durch einen vorherigen Einsatz dieser Substanzen durch den Landwirt erklären. Sowohl Insektizide (Parathion-ethyl (3,3 µg/l)) als auch das Totalherbizid Diuron wurden gefunden. 50% der Hofabläufe sind mit Atrazin belastet. Simazin, Bromazil und Fenvalerat konnten als einzige Substanzen nicht nachgewiesen werden.

Der Ablauf der Kläranlage ist ausschließlich mit Herbiziden belastet. 100% der Proben des Ablauf der Kläranlage und 88% der Proben der Mischwasserabschläge waren mit PSM-Wirkstoffen belastet. Es treten sehr breite Stoffspektren mit einer fast kontinuierlichen Belastung durch Atrazin, Ethofumesat, Terbuthylazin, Chloridazon und Metamitron auf. Die Konzentrationen liegen auf einem niedrigen Niveau. Der einzige Herbizidwirkstoff ohne Nachweis ist Metobromuron, bei dem lediglich eine Bestimmungsgrenze von 1 µg/l erreicht wurde. Die niedrigen Konzentrationen erklären sich durch die hohen Abflußwerte am Ablauf der Kläranlage. Das

kontinuierliche Auftreten der Wirkstoffe kann durch die starke Durchmischung und Pufferung durch die Kläranlage erklärt werden.

Alle Wasserproben aus dem Regenwasserkanal waren durch PSM-Wirkstoffe belastet. Es konnten 17 Wirkstoffe nachgewiesen werden. Die Proben zeichnen sich durch hohe Belastung und ein breites Stoffspektrum aus. Bis auf Fenvalerat, Metobromuron und Bromazil wurden alle 17 anderen Wirkstoffe nachgewiesen. Mit Parathion-ethyl wurde ein Insektizid gefunden. Alle fünf Fungizide treten in niedrigen Konzentrationen auf. Bei den Herbiziden fallen Prosulfocarb, Metamitron und Terbutylazin durch hohe Konzentrationen auf. Bemerkenswert ist auch, daß Atrazin fast kontinuierlich nachgewiesen wurde und mit 10,5 µg/l und 3,5 µg/l zwei deutlich erhöhte Meßwerte besitzt. Diuron konnte zweimal nachgewiesen werden (1,9 und 11,2 µg/l).

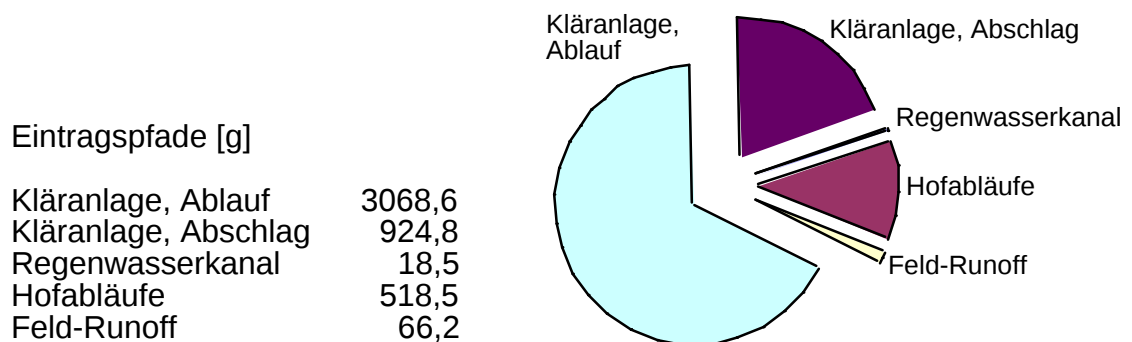


Abb. 1: Abgeschätzte Stoffmenge der einzelnen Eintragspfade

Im Bilanzzeitraum vom 31.03.1998 bis zum 16.07.1998 konnten für alle betrachteten Eintragspfade die verursachten Stoffmengen abgeschätzt werden. Die Stoffmengen wurden durch Annahmen und Faktoren auf das Untersuchungsgebiet und den Bilanzzeitraum hochgerechnet. Sie stellen damit nur eine grobe Annäherung dar, die aufgrund der konservativen Annahmen die wirklichen Stoffmengen wahrscheinlich unterschätzt.

Insgesamt wurden durch die Eintragspfade vermutlich 4596,2 g PSM Wirkstoff in das Untersuchungsgebiet eingebracht. Abbildung 1 zeigt, daß die Kläranlage dabei die größte Stoffmenge verursacht. Von den direkten Eintragspfaden sind die Hofabläufe die wichtigsten, gefolgt vom Feld-Runoff.

Unterscheidet man die Mengen nach den drei Stoffklassen, erkennt man, daß die Herbizide die beiden anderen Stoffklassen bei weiten übertreffen. Für die gemessenen Einträge von Insektiziden und Fungiziden scheinen ausschließlich die Hofabläufe, der Feld-Runoff und die Regenwasserkanalisation verantwortlich zu sein. Die Hofabläufe nehmen dabei den größten Anteil ein.

Von der Landwirtschaftskammer Rheinland Kreisstelle Viersen wurde für die 9,7 ha große Teilfläche des Untersuchungsgebietes auch die angewendeten Stoffmengen nach Wirkstoffen getrennt zur Verfügung gestellt. Diese Daten können die Anwendungen im gesamten Untersuchungsgebiet repräsentieren. In der folgenden Abbildung 2 wurden diese Daten den abgeschätzten Stoffmengen der Eintragspfade gegenübergestellt.

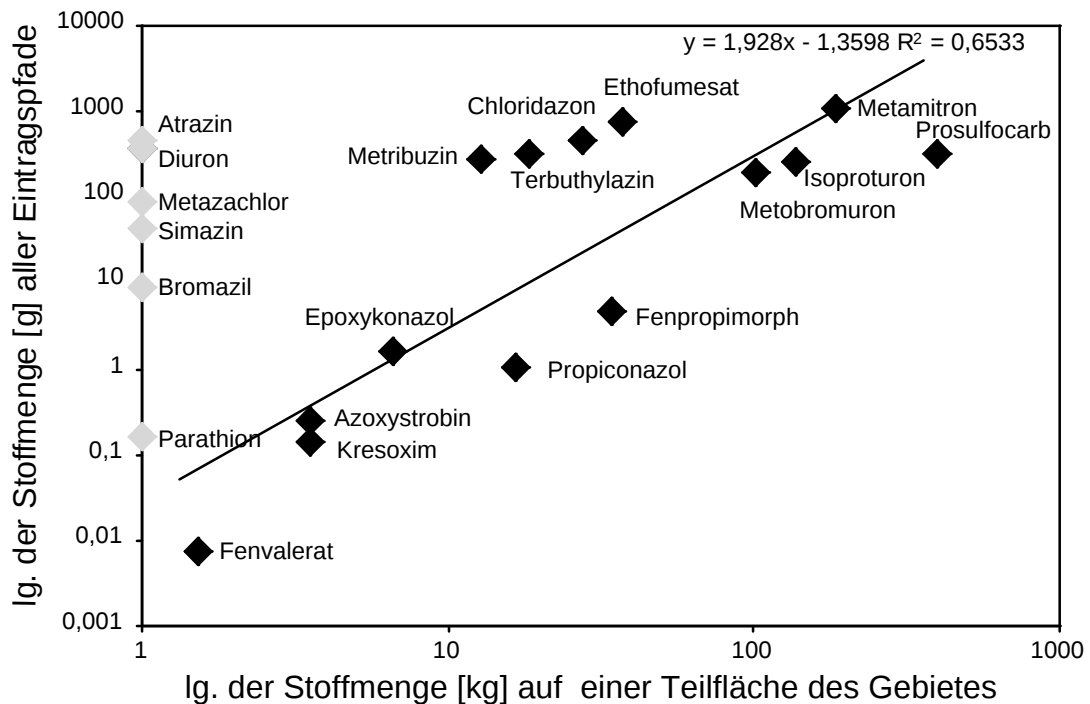


Abb.2: Die gefundenen Wirkstoffmengen in den Zuflüssen zu den Fließgewässern in Abhängigkeit von der Aufwandsmenge auf einer Teilfläche des Untersuchungsgebietes. (grau: Wirkstoffe ohne angegebene Anwendung)

Man erkennt, daß für alle Wirkstoffe eine deutliche Korrelation zwischen der angewendeten Menge und der in den Eintragspfaden gefundenen Menge besteht. Dieser Zusammenhang ist unabhängig der physikalischen Eigenschaften der Stoffe. Die Insektizide, Fungizide und Herbizide bilden jeweils eine eigene Gruppe. Diese Clusterbildung wird aber durch die stoffgruppenunabhängige Korrelation mit einem r^2 von 0,65 überlagert. Wirkstoffe für die keine Anwendungsinformationen durch die Landwirtschaft vorlagen sind grau dargestellt und nicht in die Berechnung der Korrelation einbezogen.

Für die Wirkstoffklasse der Insektizide ist nur ein Meßpunkt vorhanden, da Parathion-ethyl auf der ausgewerteten Teilfläche des Untersuchungsgebietes nicht angewendet wurde. Fenvalerat wurde von allen Stoffen am wenigsten angewendet und auch in den Eintragspfaden am wenigsten nachgewiesen. Von Fenvalerat, über die fünf Fungizide zu den Herbiziden Metobromuron, Isoproturon, Metamitron und Prosulfocarb ist eine eindeutige Korrelation zwischen der angewendeten Menge und der gefundenen Menge vorhanden.

Die Herbizid-Wirkstoffe Metribuzin, Terbuthylazin, Chloridazon und Ethofumesat zeigen diesen Zusammenhang nicht. Dies deutet auf weitere Einflußfaktoren hin. Da generell die Stoffmenge der Herbizide vor allem durch den Eintragspfad über die Kläranlage dominiert wird, wird hier ein Einflußfaktor vermutet. Durch die starke Verdünnung und Durchmischung könnte eine Abhängigkeit überlagert werden. Weiterhin ist ein Einfluß durch private Anwendungen im Einzugsgebiet der Kläranlage für dies landwirtschaftlich zugelassenen Herbizid-Wirkstoffe nur schwer zu kalkulieren.

Danksagung

Die vorgestellte Untersuchung wurde im Auftrag der Stadtwerke Viersen GmbH, des Niersverbandes und des Kreis Viersen durchgeführt und vom STUA Krefeld, STUA Düsseldorf und der Landwirtschaftskammer Rheinland unterstützt.

Literatur

- Fischer, P., M. Bach, J. Burhenne, M. Spiteller & H.-G. Frede, 1996. Pflanzenschutzmittel in Fließgewässern Teil 3: Anteil diffuser und punktueller Einträge in einem kleinen Vorfluter. DGM 40: 168-173.
- Gladtko, D., P. Heyer & P. Werner, 1997. Pflanzenbehandlungsmittel in der Niers - Vorkommen und Herkunft. Korrespondenz Abwasser 44: 687-694.
- Kussatz, C., A. Gies & D. Schudoma, 1999. Bewertungsstrategien und Risikoanalyse - Wasser. In e. verlagsgesellschaft (ed.) Ökotoxikologie - Ökosystemare Ansätze und Methoden. Oehlmann Markert, 86899 Landsberg.
- Liess, M., R. Schulz, M.H.-D. Liess, B. Rother & R. Kreuzig, 1999. Determination of insecticide contamination in agricultural headwater streams. Wat. Res. 33: 239-247.
- Liess, M., R. Schulz & M. Neumann, 1996. A method for monitoring pesticides bound to suspended particles in small streams. Chemosphere 32: 1963-1969.
- Schulz, R., M. Hauschild, M. Ebeling, J. Nanko-Drees, J. Wogram & M. Liess, 1998. A qualitative field method for monitoring pesticides in the edge-of-field runoff. Chemosphere 36: 3071-3082.