

Grundwasserbeeinflussung durch Pflanzenschutzmittel

Herausgegeben von
G. Milde und P. Friesel



Gustav Fischer Verlag · Stuttgart/New York · 1987

Schriftenreihe des Vereins für
Wasser-, Boden- und Lufthygiene

68

Herausgegeben von **R. Leschber** und **G. von Nieding**

Ausgesondert
Umweltbundesamt
aus dem Bestand der
Fachbibliothek
Umwelt
Fachbibliothek
des
Umweltbundesamtes



Der 1902 gegründete gemeinnützige Verein für Wasser-, Boden- und Luft-
hygiene E.V. fördert das gleichnamige Institut des Bundesgesundheits-
amtes.

Außerdem tritt er über das Institut mit wissenschaftlichen Veranstaltungen
auf den einschlägigen Gebieten der Umwelthygiene und der Gesundheits-
technik an die Öffentlichkeit.

Er gibt für seine Mitglieder die Schriftenreihe und die Literaturberichte für
Wasser, Abwasser, Luft und feste Abfallstoffe (Gustav Fischer Verlag, Stutt-
gart/New York) heraus.

Geschäftsführender Vorstand:

Oberstadtdirektor Hans-Diether Imhoff, Dortmund
Direktor Dr.-Ing. Günther Annen, Essen
Direktor Dr.-Ing. Heinz Tessendorff, Berlin

Geschäftsführung:

Dipl.-Ing. Helmut Schönberg, Postfach, 1000 Berlin 33

Alle Rechte der Übersetzung vorbehalten

© Copyright 1987 by Verein für Wasser-, Boden- und Lufthygiene,
Berlin-Dahlem

Printed in Germany

ISBN 3-437-30518-2

Herstellung: Westkreuz-Druckerei Berlin/Bonn, 1000 Berlin 49

Grundwasserbeeinflussung durch Pflanzenschutzmittel

Gewässer und Pflanzenschutzmittel V
5. Fachgespräch in Berlin
21./22. November 1985

Herausgegeben von
G. Milde und P. Friesel



Inhaltsverzeichnis

Seite

G. v. Nieding	
Einführung	7
G. Milde, P. Friesel	
Grundwasserqualitätsbeeinflussungen durch Anwendungen von Pflanzenschutzmitteln	11
U. Hässelbarth	
Zur Erfassung und Bewertung von Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmitteln in Trinkwässern entsprechend der Novelle der Trinkwasserverordnung	45
G. Meinert, M. Häfner	
* Möglichkeiten und Probleme bei der Anwendung von Pflanzenbehandlungsmitteln in Wasserschutzgebieten	51
F. Herzel	
Stand und Entwicklungstendenzen der Prüfung von Pflanzenbehandlungsmitteln auf ihre Grundwasser- gefährdung	65
K. Aurand	
Zur Verbesserung des Grundwasserschutzes bei der Anwendung von Pflanzenbehandlungsmitteln	71
Diskussion I	81
J.A. Guth, W.D. Hörmann	
Problematik und Relevanz von Pflanzenschutzmittel-Spuren im Grund (Trink)-Wasser	91
K.-E. Quentin, M. Grandet, L. Weil	
Studie zur Bestimmung der Pestizide im Hinblick auf die Novelle der Trinkwasserverordnung Teil 1: Aufstellung der zugelassenen Pestizide, praxisorientierte Auswahl und Prioritätsfestsetzung im Hinblick auf ihre Bestimmung	107
W. Weber	
Ergebnisse und Tendenzen der Analytik von Pflanzen- behandlungsmitteln und ähnlichen Stoffen sowie deren Metaboliten in Grund- und Trinkwässern	109
Diskussion II	135
M. Roth	
Grundwasserbelastung durch Pflanzenschutzmittel in Baden-Württemberg - Konzeption - Ergebnisse - Ausblick	143

G. Werner Strategien und Ergebnisse der Überwachung der Rohwasserqualität von Grundwasserförderungsanlagen auf Kontaminationen durch Pflanzenbehandlungsmittel	149
K. Hurle, H. Gießl, J. Kirchhoff Über das Vorkommen einiger ausgewählter Pflanzen- schutzmittel im Grundwasser	169
K. Herklotz, W. Pestemer Modelluntersuchungen zur Charakterisierung des Mobilitätsverhaltens von Pflanzenschutzmitteln	191
Diskussion III	203
R. Stock, P. Friesel, G. Milde Grundwasserkontaminationen durch Pflanzenbehandlungs- mittel in der Niederen Geest Schleswig-Holsteins und im Emsland	209
L. Rexilius Anwendung von Bodenentseuchungsmitteln im Baumschulen- gebiet des Kreises Pinneberg (Schleswig-Holstein) im Hinblick auf Kontaminationsmöglichkeiten von Grund- und Trinkwasser - Eine Bestandsaufnahme	225
Diskussion IV	245
J.P. Loch, R. Hoekstra Spuren von Pflanzenbehandlungsmitteln im Grundwasser - Konzeption und erste Ergebnisse von Untersuchungen in Böden hoher Durchlässigkeit in den Niederlanden	247
S.Z. Cohen, C. Eiden, M.N. Lorber Monitoring Ground Water for Pesticides in the U.S.A.	265
Diskussion V	295
H. Hulpke Untersuchungen von Grundwasserproben aus einem Anbauggebiet mit intensiver und kontrollierter Pflanzenbehandlungsmittel-Anwendung	297
H. Irmer Anforderungen an Abwassereinleitungen aus der Herstellung von Pflanzenbehandlungsmitteln	309
I. Scheunert, F. Korte, D. Reiml Applikationsuntersuchungen von Pflanzenbehandlungsmitteln im System Pflanze/Boden in Lysimetern unter Einsatz ¹⁴ C-markierter Substanzen und der besonderen Berücksichtigung des Leaching-Verhaltens	313
Abschlussdiskussion	323
G. v. Nieding Schlußbemerkungen	333

Einführung

G. v. Nieding

Im Mai 1968 wurde das Pflanzenschutzmittelgesetz verabschiedet und 1969 die entsprechende Zulassungsverordnung erlassen. Schon 1970 hat das Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene ein erstes Fachgespräch mit dem Thema "Gewässer und Pestizide" durchgeführt. Als Leiter des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene möchte ich Sie zu diesem nunmehr fünften Fachgespräch sehr herzlich begrüßen.

Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel nehmen heute unter den in die Umwelt eingebrachten Chemikalien eine besondere Stellung ein. Sie werden gezielt eingebracht, und von ihrer Anwendung erwarten wir eine günstige Beeinflussung unserer Lebensumstände. Wenn wir uns an das Insektizid DDT zurückerinnern, wurden damit ohne Zweifel in der Malariabekämpfung große Erfolge erzielt. Vor Beginn eines Sanierungsprogramms der WHO gab es z.B. in Sri Lanka etwa 3 Millionen Erkrankungsfälle, die nach 1961 nach erfolgreicher Bekämpfung der Anophelesmücke auf wenige gemeldete Fälle zurückgingen. Vier Jahre nach dem verhängten Anwendungsverbot von DDT wurden 1968/69 schon wieder 2,5 Millionen Erkrankungen erfaßt.

Wenn wir auf der einen Seite diese erreichbaren Erfolge beschreiben, müssen wir auf der anderen die ökologischen Auswirkungen sehen, die besonders in der Persistenz dieses chlorierten Kohlenwasserstoffs liegen. Er ist leider nicht nur für Schadinsekten toxisch, sondern führt u.a. über die Nahrungskette beispielsweise bei Vögeln zu Störungen in der Reproduktion. Hier zeigt sich exemplarisch das Spannungsfeld zwischen dem unumstrittenen Nutzen für den Menschen einerseits und den ökologischen Problemen andererseits.

Die heute in der Bundesrepublik ausgebrachten Wirkstoffmengen von etwa 30.000 t pro Jahr Pflanzenbehandlungsmittel sind beträchtlich, wobei die üblichen Anwendungsmengen bei 5 kg pro Hektar und Jahr entsprechend 500 mg pro Quadratmeter liegen. Das macht deutlich, daß die Pflanzenbehandlungsmittelentwicklung und -vermarktung bei allen Beteiligten - Herstellern, Vertreibern und Anwendern - besondere Sorgfalt erfordert. Daraus leitet sich auch ab, daß sich der Staat im Zulassungsverfahren eine besondere Kontrolle vorbehalten muß. Hier sind Nutzen/Risiko-Abschätzungen erforderlich, die weit über die Kompetenzen der Anwender hinausgehen. Den Anwendern sollten, wenn diese zweifellos notwendigen Stoffe zugelassen sind, striktere Vorschriften für die Ausbringung gemacht werden. Im Sinne eines verbesserten Grundwasserschutzes sollten für die Anwender aber auch Möglichkeiten eröffnet werden, z.B. zur gefahrlosen Beseitigung von Restbeständen, die heute noch vielfach unkontrolliert durch einfaches Wegschütten vernichtet werden und entsprechende Pro-

bleme machen. Dies setzt bei den betroffenen Anwendern Einsicht voraus; fachliche Kompetenz sollte die Voraussetzung für den Umgang mit solchen Stoffen sein, entsprechende Ausbildung der Landwirte und Obstgärtner ist hier zu fordern.

Das Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene verfolgt seit Jahren die Wirksamkeit privatwirtschaftlicher Sorgfalt und staatlicher Kontrolle und stellt das Thema im nunmehr 5.Fachgespräch erneut zur Diskussion. Es ist augenfällig, daß sich unter Gesichtspunkten des Umweltschutzes hier in den vergangenen Jahren Fortschritte eingestellt haben. Die Mittel der ersten Generation organisch-chemischer Stoffe - DDT, Lindan und Aldrin seien hier stellvertretend genannt - waren hochpersistente, schwer abbaubare Produkte, damals durchaus noch eine erwünschte Eigenschaft. Ich hatte aber eingangs schon auf die ökologischen Probleme mit bestimmten Pflanzenbehandlungsmitteln der älteren Generation hingewiesen. In den Industrieländern ist das heute im wesentlichen nur noch ein Reliktproblem. Lediglich die Anwendung in der dritten Welt kann über Nahrungsmittelimporte in Einzelfällen noch Belastungen von Tier und Mensch verursachen. Auch Futtermittelimporte sind hier anzusprechen. Daß die Deutsche Forschungsgemeinschaft noch 1984 Mütter aufforderte, nicht länger als 4 bis 6 Monate zu stillen, weil Muttermilch die angesprochenen Stoffe enthalten kann, sollte uns eine sehr deutliche Warnung sein.

Die Tendenz der heutigen Pflanzenbehandlungsmittel geht hin zu leichter abbaubaren Stoffen mit immer kürzeren Halbwertszeiten, z.B. Carbamate und Harnstoffderivate sind hier zu nennen. Bezüglich des Grund- und Trinkwassers hat diese Entwicklung möglicherweise aber nicht nur Vorteile. Waren die früheren Stoffe stark lipophil und wenig wasserlöslich und damit im Boden kaum beweglich, sind die neueren meist viel polarer, sie passieren den Boden schneller und können damit auch das Grundwasser leichter erreichen. Die Änderungen in den Eigenschaften der Stoffe zusammen mit der in den letzten Jahren beobachteten verstärkten Herbizidausbringung zur chemischen Unkrautbekämpfung mit höheren Wirkstoffmengen lenken unsere Aufmerksamkeit zunehmend mehr auf die Folgen für das Grundwasser. Mir scheint unser Wissen über das Verhalten im Grundwasser, insbesondere, ob Stoffe die dort hingelangen unter diesen Milieubedingungen auch tatsächlich genügend abbaubar sind, noch nicht befriedigend.

Was versprechen wir uns nun von diesem 5.Fachgespräch? Wir wollen hier nicht die Diskussion über Sinn und Berechtigung der Grenzwerte der Europäischen Gemeinschaft weiterführen, wie sie auch in die neue Trinkwasserverordnung eingehen. Sie wissen, daß dort 0,1 µg/l je Einzelstoff und 0,5 µg/l für die Summe der Stoffe genannt sind. Dies sind mehr Fragen für die politischen Entscheidungsträger, während das Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene seine Aufgabe mehr in der wissenschaftlichen Bewertung des Auftretens von Pflanzenbehandlungsmitteln und der Entwicklung entsprechender Minimierungsstrategien sieht. Wir erhoffen uns also von diesem Gespräch Erkenntnisse über

die tatsächliche Grundwasserbelastung und wie diese, falls vorhanden, zu vermeiden ist. Wenn sich unsere bisherigen Einschätzungen bestätigen sollten, daß hierfür die vorliegenden Meßergebnisse nicht einmal im Ansatz ausreichen, müßten wir unsere Bemühungen um eine verbesserte Bestandsaufnahme verstärkt fortsetzen. Schwerpunkte der Diskussion sollten u.a. in diese Richtung gehen.

Ich wünsche der Veranstaltung einen guten Verlauf und den ihr gebührenden Erfolg. Wie so oft hat auch diesmal der Verein für Wasser-, Boden- und Luft-hygiene die wissenschaftliche Veranstaltung durch seine ideelle und finanzielle Unterstützung erst möglich gemacht, dafür gebührt ihm mein persönlicher und der Dank meiner Mitarbeiter.

Grundwasserqualitätsbeeinflussungen durch Anwendungen von Pflanzenschutzmitteln

G. Milde, P. Friesel

1. Allgemeine Probleme - Einsatz von Pflanzenschutzmitteln und Grundwasserschutz

Die Gefährdung von Gewässern war schon frühzeitig Gegenstand von Forschungen, die den umfassenden Einsatz von Pflanzenschutzmitteln in der Land-, Forst- und Gartenbauwirtschaft sowie bei der Unkrautfreihaltung von Spezialflächen begleiteten. Das Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes betrachtete es dabei als Forschungsinstitution der Umwelthygiene immer schon als seine Pflicht, bei der Prüfung der Wirksamkeit privatwirtschaftlicher Sorgfalt und staatlicher Kontrolle mitzuwirken.

Von den beiden wasserversorgungswirtschaftlich besonders nutzbaren Vorkommensarten des Wassers, dem Oberflächen- und dem Grundwasser, stand in früheren Jahren nahezu ausschließlich der Schutz der Oberflächenqualität im Vordergrund der Begleitforschungen. Hierfür sind verschiedene Ursachen maßgebend. Wirkungen auf das Oberflächenwasser sind in einigen Fällen drastisch deutlich geworden (Fischsterben) und konnten in vergleichsweise wenig aufwendigen Untersuchungen von Gewässern und Organismen umfangreich dokumentiert werden, während Grundwasserverunreinigungen nur durch gezielte und wegen der zu setzenden Beobachtungsbrunnen teure Untersuchungen erkannt werden. Weiterhin glaubte man lange Zeit, daß Grundwasser natürlicherweise relativ gut geschützt ist und daher Pflanzenschutzmittel dort kaum auftreten werden. Auch hat sich erst in den letzten Jahren die Analytik soweit entwickelt, daß eine größere Zahl von Mitteln in Konzentrationen, wie sie im Grundwasser auftreten können, tatsächlich meßbar wurde. Schließlich hat sich bei der Stoffcharakteristik der eingesetzten Mittel in den letzten Jahrzehnten eine starke Veränderung unter den Gesichtspunkten des Umweltschutzes vollzogen. Die Mittel der ersten Generation, z.B. DDT und Aldrin, waren hochpersistent, so daß sie wegen ihres Einganges in die Nahrungskette aus dem Gebrauch genommen werden mußten.

Die heute üblichen Pflanzenschutzmittel sind viel leichter abbaubar, und die Tendenz geht zu immer kürzeren Halbwertszeiten. Im Hinblick auf den Grundwasserschutz hat diese Entwicklung aber nicht nur Vorteile. Waren die Mittel der ersten Generation stark lipophil und wenig wasserlöslich und damit im Boden kaum beweglich, mithin auch kaum grundwassergefährdend, so sind heute oft sehr viel polarere Mittel (z.B. Carbamate, Harnstoffderivate) im Einsatz, die den Boden schneller passieren und das Grundwasser erreichen können. Diese Verschiebung in den Eigenschaften der Mittel und auch die Erweiterung der Anwendungsspektren (Herbizidausbringungen) mit entsprechend erhöhten Anwendungsmengen verstärken die Besorgnis nachteiliger Auswirkungen auf das Grundwasser.

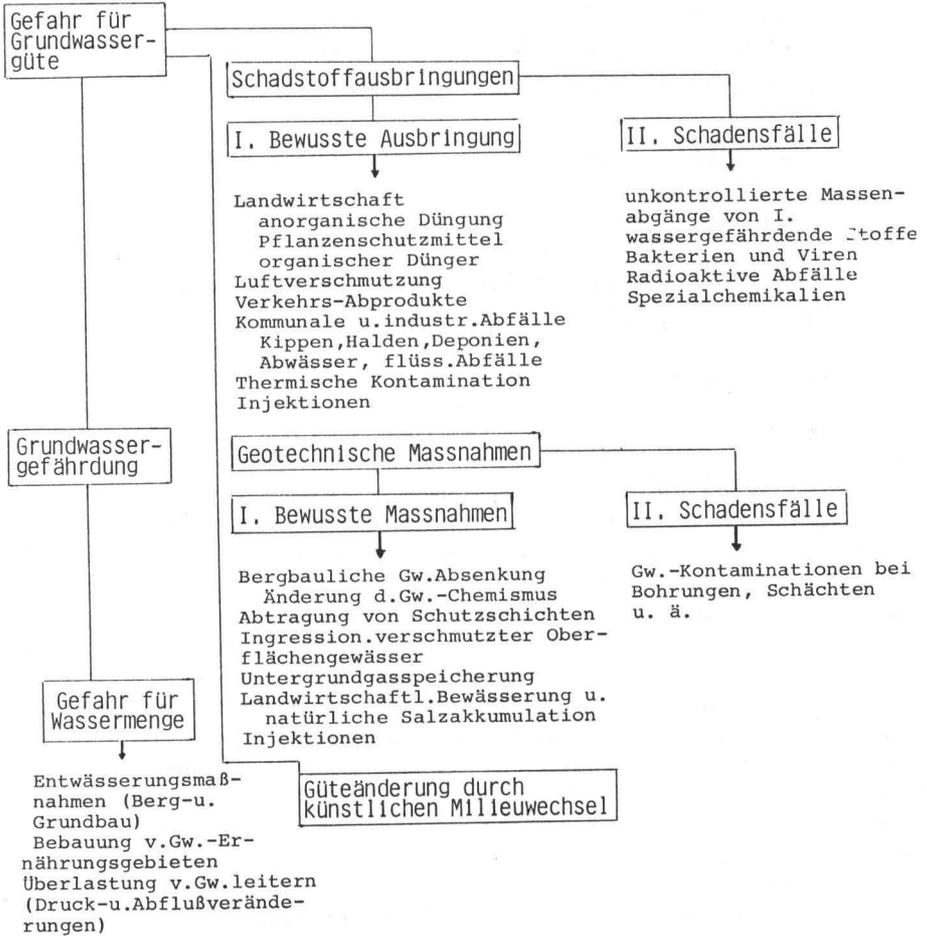
Die allgemeine Erfahrung, daß der Schutz des Grundwassers gegenüber intensiven anthropogenen Stoffnutzungen nicht ausreichend ist, was sich dramatisch bei den als Lösemitteln verwandten leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen und den als Dünger notwendigen Stickstoffträgern zeigte, führte auch dazu, daß man im internationalen Maßstab zu überprüfen begann, ob intensive Ausbringungen biozider Pflanzenschutzmittel nicht auch nachteilige Auswirkungen auf die Grundwasserqualität haben können. Diese kritischen Anregungen, die von dem Fortschritt analytischer Methoden und der erwähnten Veränderung in den Stoffeigenschaften der angewendeten Mittel begleitet wurden, haben bewirkt, daß nunmehr auch das Grundwasser in den Mittelpunkt der Aufmerksamkeit einer wasserschützenden Begleitforschung zum Pflanzenschutzmitteleinsatz trat. In der Bundesrepublik Deutschland wurde eine forschende Bestandsaufnahme über Umfänge der Grundwasserqualitätsbeeinflussung durch Anwendung von Pflanzenschutzmitteln zusätzlich dadurch stimuliert, daß es im Zuge der Übernahme der EG-Richtlinie "Wasser für den menschlichen Gebrauch" in die nationale Trinkwasserverordnung notwendig wird, auch Pflanzenschutzmittelgehalte unter 0,1 bzw. 0,5 µg/l (je Einzelstoff bzw. für die Summe aller PSM) in den vorwiegend aus Grundwässern bereitgestellten Trinkwässern zu gewährleisten.

Der Wissensstand über das Transportverhalten von Pflanzenschutzmitteln bei der Boden- und Aerationenzonepassage zum Grundwasser sowie über das Verhalten dieser Stoffe im Grundwasser, insbesondere über die Abbaubedingungen in diesem spezifischen Milieu, ist bisher noch nicht befriedigend.

Daher versucht dieses 5. Fachgespräch "Gewässer und Pflanzenbehandlungsmittel" eine Zusammenfassung von Erkenntnissen über Pflanzenschutzmittelkontaminationen in Grundwässern sowie Ansätze für eine Verbesserung des Grundwasserschutzes zu bieten. Die vorliegende Arbeit als einleitende Gedankenskizzen soll hierzu Grundtendenzen aufzeigen.

Eine Zusammenschau belegt, daß es eine Vielzahl von Beeinflussungsmöglichkeiten und Gefahren für die Grundwasserqualität gibt (Tab. 1). Menschliche Aktivität führt zu Produktion, Handhabung und Nutzung einer Vielzahl von Stoffen, die, wenn sie ins Grundwasser gelangen und hier die Qualität nachteilig verändern, zu Schadstoffen für das Grundwasser werden. Unter diesen

Tab. 1: Gefahren für die Qualität des Grundwassers



vielfältigen Gefahren für die Grundwasserqualität ragt die Landwirtschaft insofern heraus, als hier insbesondere durch Düngung und Pflanzenschutzmitteleinsatz bewußt Stoffe in die Umwelt gebracht werden, die, wenn sie zu Grundwasserqualitätsverschlechterungen führen, wegen ihrer flächenhaften Anwendung nicht nur punktförmige, sondern sogar ausgedehnte flächenhafte Kontaminationen bedingen. Die Ausbringung von Pflanzenschutzmitteln stellt insofern nochmals eine Besonderheit dar, weil hier biologisch hochaktive Stoffe zu einem umfassenden Flächeneinsatz kommen.

In der Bundesrepublik Deutschland werden zur Zeit ca. 31.000 t im Jahr an Pflanzenschutzmittelwirkstoffen eingesetzt (Tab. 2). Es handelt sich dabei

Tab. 2: Pflanzenschutzmittel in der Bundesrepublik Deutschland

Inlandabsatz 1983	—————→	31 350 to	[1]
Landwirtschaftliche Nutzfläche 1983		12 079·10 ³ ha	[1]
zugelassene Mittel 1983	—————→	~1 800	[2]
∅ Wirkstoffmenge/ha		~ 2,6 kg (<1- >100 kg)	[3]
∅ Aufwand an PSM/ha LF Gäulagen Bayerns 80/81 (Wirtschaftsgeb.maximalen Aufwands)		135 DM	[3]
Erforderliche Eliminationskapazität der Sickerstrecke bei 2,6 kg/ha 0,2 m A _u und PSM im Grundw. <0,1 µg/l		>1:10 000 = >99,99%	[13]

um ca. 1.800 zugelassene Mittel, die auf etwa zwei Dritteln der landwirtschaftlichen Nutzflächen von ca. 12 Millionen ha zum Einsatz kommen. Bei jährlichen Wirkstoffmengen je ha, die zwischen unter 1 kg und über 100 kg schwanken, kann mit häufigen Werten zwischen 3 und 5 kg je ha gerechnet werden. Die für einen ausreichenden Grundwasserschutz notwendigen Anforderungen an Abbaubarkeit und Immobilität der Mittel einerseits und Festlegungskapazität bzw. Abbauvermögen des Bodens und der Aerationzone andererseits lassen sich mit einem groben Überschlag skizzieren. Der Boden und die übrigen Sickerstrecken müssen bei der Anwendung von mehr als 2 kg Wirkstoff je ha und einer mittleren Grundwasserneubildung von 200 mm im Jahr eine Eliminationskapazität von über 1:10.000 bzw. über 99,99% aufweisen, damit im neugebildeten Grundwasser der Gehalt von 0,1 µg/l unterschritten wird [13]. Diese in jeder Beziehung grob pauschale Beurteilung wird noch differenziert, wenn ein größerer Stoffeinsatz bzw. geringere Grundwasserneubildungen auftreten. Im Grunde zeigt aber dieser Überschlag, daß insbesondere bei sorptionsarmen Standorten oberflächennahen Grundwassers ein ausreichender Grundwasserschutz nur möglich wird, wenn wenig stabile und wenig mobile Mittel zum Einsatz kommen.

Da das Grundwasser in der Bundesrepublik Deutschland, wie auch in vielen anderen Ländern, die entscheidende Grundlage der öffentlichen Wasserversorgung darstellt (über 70%), ist die Erhaltung seiner einwandfreien natürlichen Qualität auch durch verschiedene gesetzliche Maßnahmen, insbesondere das Wasserhaushaltsgesetz und das Pflanzenschutzgesetz, nachdrücklich gefordert (Tab. 3).

Das Wasserhaushaltsgesetz untersagt nachteilige Eigenschaftsveränderungen des Grundwassers und sieht darüberhinaus einen spezifischen Grundwasserschutz beim Umgang mit Stoffen, die eine Gefahr für die Wasserqualität bedeuten können, vor. Für Trinkwasserfassungen sind entsprechend dieser gesetzlichen Grundlage zusätzlich Trinkwasserschutzgebiete auszuweisen, in denen Handlungen, die die Grundwasserqualität gefährden, so eingeschränkt bzw. untersagt wer-

den können, daß eine einwandfreie Qualität des zur Versorgung bestimmten Rohwassers gewährleistet werden kann.

Im Hinblick auf den Einsatz von Pflanzenschutzmitteln stellt das neue Pflanzenschutzgesetz das Grundwasser, d.h. die Erhaltung seiner natürlichen Qualität, als absolutes Schutzobjekt gleichberechtigt neben die Gesundheit von Mensch und Tier. Dem Schutz der Grundwasserqualität dienen weiterhin noch Festlegungen dieses Gesetzes, die einerseits eine wesentliche Vertiefung der Beratung und Aufklärung vorsehen und zum anderen die Abwendung von Gefahren für den Naturhaushalt, den Sachkundenachweis für alle Anwender, Analysenverfahren für Rückstandskontrollen und Anwendungsverbote bei schädlichen Auswirkungen auch auf die Grundwasserqualität bestimmen (Tab. 3).

Angesichts des hohen Ranges, den die Gesetzgebung dem Grundwasserqualitätsschutz bei der Pflanzenschutzmittelanwendung beimißt, ist eine Bestandsaufnahme erforderlich, die von einer internationalen und nationalen Statuserfassung ausgehend Defizite nachweist und Wege zur Behebung dieser Defizite eröffnet.

Tab. 3: Für den Schutz des Grundwassers vor Pflanzenschutzmitteln wichtige gesetzliche Bestimmungen

WHG (Wasserhaushaltsgesetz)

- Verhütung nachteiliger Eigenschafts-
veränderung (§ 1, A.2)
- Grundwasserschutz §§ 19a, 19g, 34 A2
Lagerung, Transport, Abfüllen, Um-
schlagen wassergef. Stoffe
- Wasserschutzgebiete § 19

PflSchG (Pflanzenschutzgesetz)
(Entwurf 1984)

- Abwendung von Gefahren für den Natur-
haushalt
- gute fachliche Praxis (Sachkundenachweis)
- Anwendungsverbot bei schädlichen Auswir-
kungen auf Gesundheit von Mensch u. Tier
o. auf Grundwasser o. sonstige erhebliche
schädliche Auswirkungen
- Analysenverfahren f. Rückstandskontrollen
- ⇒ Pflanzenschutzdienst → Beratung, Auf-
klärung, Schulung
- ⇒ Grundwasser weiteres absolutes Schutz-
objekt

Die Durchführung von Fachgesprächen über "Gewässer und Pflanzenschutzmittel" sind Tradition des Institutes für Wasser-, Boden- und Lufthygiene seit 1970 (Tab. 4). Fragen der Grundwasserqualitätsgefährdung haben zwar bereits 1970 und auch in den späteren Fachgesprächen 1972, 1975 und 1979 eine gewisse Rolle gespielt, das einleitend erwähnte Anwachsen spezifischer, auf das Grundwasser bezogener Fragen hat aber dazu geführt, daß das 5. Fachgespräch 1985 ausschließlich der Grundwasserqualitätsproblematik gewidmet wurde.

2. Erkenntnisse über das Auftreten von Pflanzenschutzmitteln in Grundwässern in der Bundesrepublik Deutschland und dem Ausland nach vorwiegend landwirtschaftlichen Anwendungen

Bei dem Versuch, die Hauptprobleme im Komplex "Grundwasserqualitätsbeeinflussung durch Pflanzenschutzmittelanwendung" aufzuzeigen, wendet man sich zweckmäßigerweise zuerst der internationalen Literatur zu, um zu prüfen, in welchem Umfang die dort aufgezeigten Grundzüge auch der deutschen Situation entsprechen (Tab. 5). Es zeigt sich, daß die weitaus meisten Erfahrungen aus den Vereinigten Staaten vorliegen. Die typischen im Grundwasser angetroffenen Wirkstoffgehalte liegen zwischen einigen Zehnern Nanogramm pro l und einigen hundert Mikrogramm. Dabei ist charakteristisch und gleichzeitig verständlich, daß insbesondere solche Verbindungen, die auch beim Zulassungsverfahren in der Bundesrepublik als potentiell grundwassergefährdend eingestuft wurden, bei der praktischen Anwendung als Grundwasserkontaminanten gefunden werden (s. letzte Spalte in Tab. 5). Aus diesen Befunden ist zu schlußfolgern, daß bei Untersuchungen in der Bundesrepublik Deutschland alle die Mittel, die sowohl als potentiell grundwassergefährdend erkannt wurden als auch eine besondere Anwendungsverbreitung besitzen und schließlich auch in den interessantesten Größenordnungen einwandfrei analytisch nachweisbar sind, im Mittelpunkt von Untersuchungen zum Komplex "Grundwasserkontamination durch Pflanzenschutzmittelanwendung" stehen sollten.

Ein Überblick über wesentliche Ergebnisse von Untersuchungen in der Bundesrepublik Deutschland über das Auftreten von Pflanzenschutzmitteln im Grundwasser nach landwirtschaftlichen Anwendungen zeigt, daß die Wirkstoffe Atrazin, Simazin und 1,3-Dichlorpropan vorrangig untersucht wurden. Dabei wurde Atrazin in Kontaminationsfällen im Lockergestein mit Werten zwischen 0,1 und einigen $\mu\text{g/l}$ und im Karstgestein mit bis zu 0,5 $\mu\text{g/l}$ nachgewiesen. Die Simazingehalte lagen bei positiven Befunden in Karstwässern in der Schwäbischen Alb zwischen 20 und 40 ng/l .

1,3-Dichlorpropan konnte in sehr oberflächennahen Grundwässern unter Podsol-Böden und kultivierten Hochmooren mit Werten zwischen 1 und über 8.000 $\mu\text{g/l}$ gefunden werden.

Tab. 4: Thematische Schwerpunkte der Fachgespräche
"Gewässer und Pflanzenschutzmittel" 1970-1985

Gewässer und Pestizide 6/1970

- ≠ Pestizide und Umwelt
- ≠ Rückstandswerte und Trinkwasserqualität
- ≠ Unterlagen über die potentielle Grundwasserunreinigung durch Wirkstoffrückstände
- Fischtoxizität von Pestiziden
- Abbau, -Nachweis, -Entfernung

Gewässer und Pflanzenschutzmittel 6/72

- Analytik - Biotests; - Chromatographie
- Mikrocooulometrie
- Verhalten im Wasser
 - Verhalten im Wasser, Schlamm und Fischen
 - Adsorption an Gewässertrübstoffen
 - Verhalten bei der Langsandsfiltration
- Verhalten im Boden
 - ≠ Migration in verschiedenen Bodenarten
 - ≠ Adsorptions- und Einwaschverhalten in Böden
 - ≠ Adsorption an Ton- und Humuskolloiden
 - ≠ Abbau und Verhalten von Einzelstoffen
- Auswirkungen
 - Anwendungen in und an Oberflächengewässern

Gewässer und Pflanzenschutzmittel III 6/75

- Wassergefährdung durch Ausbringung aus der Luft
- Auftreten in Regen-, Oberflächen- und Meerwässern
- ≠ Wasserschutzgebiete
- ≠ Restebeseitigung
- ≠ Verhaltensprüfung
 - bei Versickerung
 - im Oberflächenwasser
 - analog LTWS

Gewässer und Pflanzenbehandlungsmittel IV 10/79

- Chemikaliengesetz und Pflanzenschutz
- Prüfung des Verhaltens im Wasser
- ≠ Verhalten im Boden
- Verhalten bei Grundwasseranreicherung
- Ökotoxikologische Profilanalyse

Gewässer und Pflanzenbehandlungsmittel V 11/85

- ≠ Mögliche Grundwasserbeeinflussung

Tab. 5: Typische PSM-Ergebnisse belasteter Grundwässer aus der PSM-Überwachung in den USA und anderen Ländern [10] [11]

Pflanzen- schutz- mittel	Verbindungs- typ	gefunden in	typische Gehalte µg/l	Anwen- dungsein- schrän- kungen
Alachlor	Acetanilid	1 US-Staat	0,04	keine
Aldicarb (+ Sulfoxid u. Sulfon)	Carbamat	13 US- Staaten, CSSR	1-50	W 1, A 1
Atrazin	Triazin	2 US-Staaten	0,3-3	W 2
Bromacil	Uracil	1 US-Staat	300	W 1, A 3
Carbofuran	Carbamat	2 US-Staaten Ungarn	1-5	W 2
Dibromchlor- propan	flüchtiger HKW	5 US-Staaten	0,02-20	*)
DCPA	Phthalat	1 US-Staat	50-700	*)
1,2-Dichlor- propan	flüchtiger HKW	3 US-Staaten	1-50	A 3
Dimethoat (Formothion)		Ungarn	0,2-1,2	W 2
Dinoseb	Dinitrophenol	1 US-Staat	1-5	W 2
1,2-Dibrom- ethan	flüchtiger HKW	4 US-Staaten	0,05-20	*)
Lindan		1 US-Staat	bis 0,02	A 3, W 2
MCPA		CSSR	bis 1,2	
Picloram		Kanada	<0,1-11	W 1, A 3
Oxamyl	Carbamat	1 US-Staat	5-65	W 1, A 3
Simazin	Triazin	1 US-Staat	1-2	A 3

*) nicht im Handel; A 1-3 Anlagen d.VO über Anwendungsver-
bote; W 1-2 wasserschützende Kennzeichnungsauflagen

Generell zeigen die Literatur über Untersuchungen aus der Bundesrepublik Deutschland und die hier wiedergegebenen Arbeiten des 5. Fachgespräches, daß Befunde zu dem im Mais sehr häufig angewandten Herbizid Atrazin relativ breit und abgesichert vorliegen. Das Auftreten von Atrazin wurde in Grundwässern der Schwäbischen Alb [12, 7], im sonstigen Baden-Württemberg [8], im Bereich des Donautales [21] und der niederen Geest Schleswig-Holsteins [6] belegt. Dabei wurden in Drainwässern und in sehr oberflächennahen Wässern (0,4 bis 4 m unter Flur) in Maisfeldern häufig Atrazingehalte bis zu einigen µg/l, in tieferen Brunnen sowie Quellen oft einige 100 Nanogramm/l beobachtet. Insbeson-

dere unter den für den Grundwasserschutz relativ ungünstigen Bedingungen des Karstes der Schwäbischen Alb liegen mehr als ein Drittel der vorgelegten Meßwerte [12] im Bereich des zukünftigen Trinkwassergrenzwertes und etwa 10% deutlich darüber. Zwar wird vielfach angenommen, daß die Atrazingehalte in tieferen Grundwässern anderer Gebiete weniger problematisch sind, doch zeigen bisherige Untersuchungen aus anderen geologischen Formationen auch gelegentlich Werte bis 0,4 µg/l [8].

Bei Grundwasserlagerstätten hoher Speicherkapazität und verhältnismäßig geringer Transfargeschwindigkeiten ist schließlich zu beachten, daß Anzeichen von Mittelanwendungen, die nicht mehr als 5 Jahre zurückliegen, noch nicht im Fassungsgebiet von Wassergewinnungsanlagen angekommen sein müssen, obwohl sie im Neubildungsgebiet eingedrungen sind.

In einer für Baden-Württemberg annähernd repräsentativen Untersuchung des Trinkwassers aus 155 Versorgungsanlagen wurden im Frühjahr 1985 in 15 Anlagen Werte über 0,05 µg/l, davon 2 über 0,1 µg/l, festgestellt [8]. Auch Guth [2] berichtet von einem Anteil von 15 Proben über 0,1 µg/l Atrazin in einer Untersuchung von 98 Grundwasserproben aus 11 Orten der Bundesrepublik Deutschland.

Befunde über das Auftreten von Simazin und Terbutylazin in Mengen bis etwa 1 µg/l in Drainagewässern [23, 21, 7] belegen, daß es nicht leicht ist, eine grundwasserungefährliche Alternative zu Atrazin bei einer Umstellung der Unkrautbekämpfung auf andere Herbizide zu finden. Hier ist auch darauf hinzuweisen, daß in den USA der Simazineinsatz in der Landwirtschaft zu Grundwassergehalten von in Kontaminationsfällen typischen 0,2 bis 0,3 µg/l in 3 Bundesstaaten führte [24].

Wie erwähnt, können besondere Grundwasserkontaminationsprobleme bei der Anwendung von Bodenentseuchungsmitteln zur Nematodenbekämpfung auftreten, wenn leicht siedende Chlorkohlenwasserstoffe (in der Bundesrepublik Deutschland vor allem 1,3-Dichlorpropan mit bis zu 300 l/ha je Anwendung) in den Oberboden injiziert werden. Daraus können Auswirkungen auf das Grundwasser resultieren, die möglicherweise als die problematischsten im Themenkomplex "Landwirtschaftliche Anwendung von Pflanzenschutzmitteln und Grundwasser" anzusehen sind, obwohl dieses Problem nur regional in einigen Gebieten, z.B. mit Kartoffel- und Zuckerrübenanbau, bedeutsam ist. Während bei den oben erwähnten Untersuchungen im Emsland maximal 8.600 µg/l Dichlorpropan im oberflächennahen Grundwasser gefunden wurde [6], belegen vergleichbare Untersuchungen aus den Niederlanden unter ähnlichen Standorten Werte bis zu 80 µg/l Dichlorpropan [25]. Hier ist auch zu erwähnen, daß die chemisch ähnlichen in den USA eingesetzten Mittel 1,2-Dibromethan, Dibromchlorpropan und 1,2-Dichlorpropan dort zu gravierenden Grundwasserverunreinigungen führten [24].

Bei den im Verhältnis zum Untersuchungsumfang häufigen Funden einzelner Pflanzenschutzmittel im Grundwasser nimmt es nicht wunder, wenn diese auch bei einigen Untersuchungen in Trinkwassergewinnungsanlagen auf Grundwasserbasis gefunden wurden (Tab. 6). Während die Atrazingehalte hier häufiger zwi-

Tab. 6: Pflanzenschutzmittelbefunde aus der Bundesrepublik Deutschland

PSM im Grundwasser

n(6) <u>Atrazin</u>	in µg/l
Sande der niederen Geest Langfristunters.(6/84-7/85)	{ 3 von 6 Br. >0,1; Max.>1
Kurzfristuntersuchungen (7/85) an 44 Brunnen	{ 26 Br. >0,1 6 Br. >1 1 Br. 17,5
n(6) <u>1,3-Dichlorpropan</u>	
Podsol und kultiviertes Hochmoor Langfristunters.(12/84-3+5/85) 1-8620	
n(7) <u>Atrazin</u>	
9 Karstquellen d.schwäb.Alb 11 Probetermine 1-12/83	{ Max. 0,05-0,5 Min. nn -0,03
n(7) <u>Simazin</u>	
9 Karstquellen d.schwäb.Alb 7 Probetermine 6-12/83	{ Max. 0,02-0,04 Min. nn

PSM in Trinkwassergewinnungsanlagen auf Grundwasserbasis

n(8) <u>Atrazin</u>	in µg/l
Flussschotter (9 Befunde)	0,1-0,4
Sandstein (1 Befund)	0,1
Lias alpha (2 Befunde)	0,2-0,4
n(12) Karstgest. (2 WW; 3 Jahre)	0,04-0,1
<u>Simazin</u>	
n(8) Flussschotter (2 Befunde)	0,08-0,23
n(7) Karstgestein (2 WW; 1/2Jahr)	nn -0,01
<u>2,4,5-T</u>	
n(8) Karst	bis zu 17

schen 0,1 und 0,4 µg/l lagen, wurde Simazin im Bereich zwischen 0,01 und 0,2 µg/l nachgewiesen. 2,4,5-T wurde in einer Karstwasserfassung mit Werten bis 17 µg/l festgestellt.

3. Verbesserung des Grundwasserschutzes durch erweiterte Begleitforschung

Die Aufgaben und gesetzlichen Festlegungen zum Schutz des Grundwassers vor Kontamination durch anthropogene Stoffe einerseits und die theoretisch aufstellbaren und international und national belegten Grundwasserkontaminationsmöglichkeiten und realen Grundwasserqualitätsbeeinträchtigungen andererseits legen den Rahmen für die Ziele des 5. Fachgespräches "Grundwasserqualitätsbeeinflussungen durch landwirtschaftliche Pflanzenschutzmittelanwendungen" fest (Tab. 7). Schlußfolgerungen für einen ausreichenden Grundwasserqualitätsschutz sind nur möglich, wenn genügend Erkenntnisse über den Zusammenhang zwischen Pflanzenschutzmittelausbringung und dadurch bedingte Grundwasserbeeinträch-

Tab. 7: Ziele des 5. Fachgespräches

- Zusammenfassung von Erkenntnissen über PSM-Kontaminationen in Grundwässern
- Ansätze für eine Verbesserung des Grundwasserschutzes
 - Begleitforschung
 - Weiterentwicklung der Mittelzulassung
 - Verbesserung von Ausbildung und Anleitung der Landwirte

tigung vorliegen. So war es ein Ziel des 5. Fachgespräches, möglichst alle auf diesem Gebiet aktiven Forscher aus der Bundesrepublik zu einem Erfahrungsaustausch zusammenzuführen und diesen zumindest durch die Erkenntnisse aus den umfangreichen Untersuchungen in den USA und den begonnenen Untersuchungen in den Niederlanden zu ergänzen. Neben der Ergebniszusammenstellung ist es das Ziel eines solchen Erfahrungsaustausches, daß auch wesentliche Untersuchungsfelder für die Forschungen der nahen Zukunft herausgearbeitet werden. Die Erkenntniszusammenfassung und die Festlegung künftiger Arbeitsschwerpunkte ermöglicht gleichzeitig eine Charakterisierung von Arbeitsansätzen für eine Verbesserung des Grundwasserschutzes bei zukünftigen Pflanzenschutzmittelanwendungen. Die vorliegenden Erkenntnisse deuten darauf hin, daß diese Zukunftsansätze in 3 Richtungen verlaufen sollten.

Zum einen zeigt die Zusammenstellung der aus der Bundesrepublik vorliegenden Erkenntnisse, daß die den Pflanzenschutzmitteleinsatz im Hinblick auf Aus-

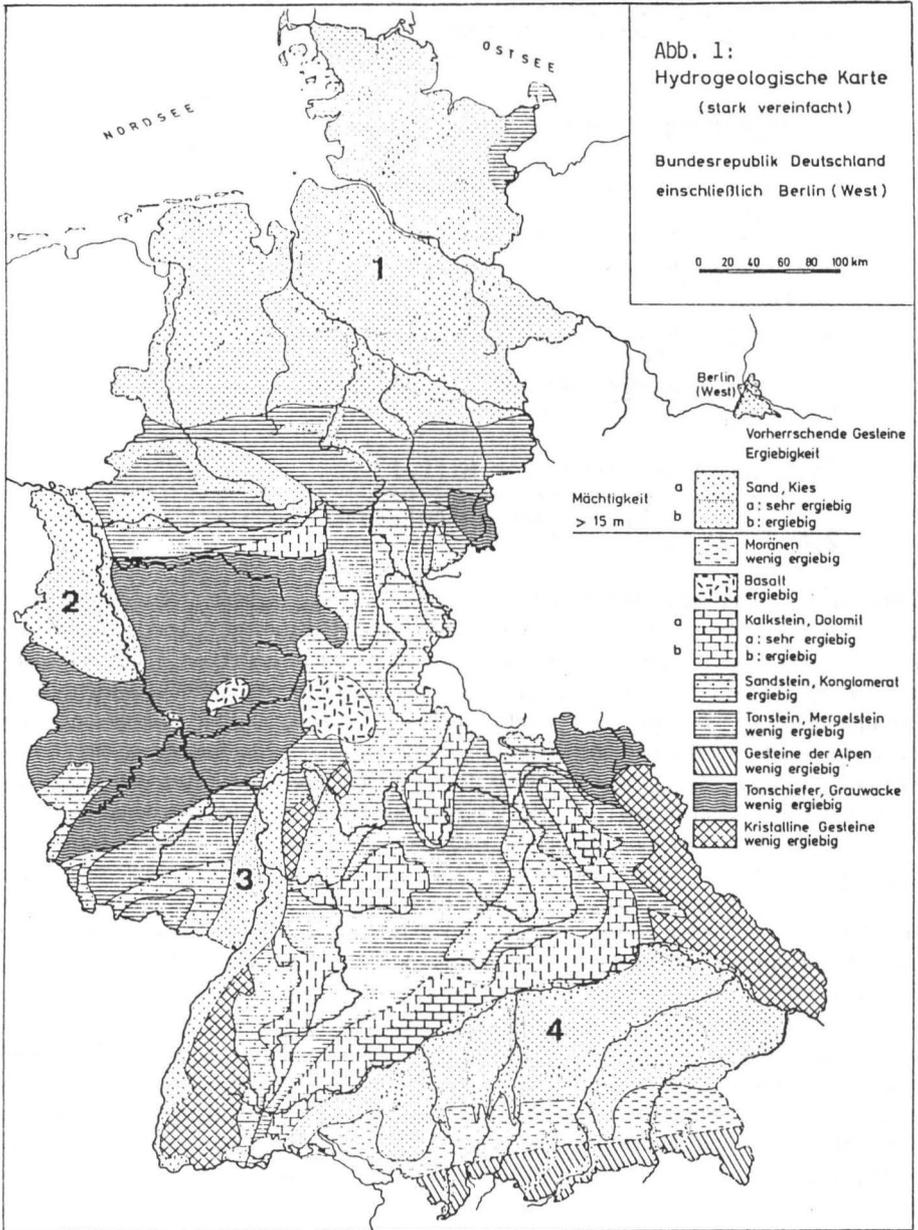
wirkungen auf die Grundwasserqualität begleitende Forschung sowohl im Hinblick auf die Differenzierung regionaler hydrogeologischer und pedologischer Typen, als auch im Hinblick auf die verschiedenen wichtigen und potentiell wassergefährdenden Mittel noch weitaus zu schmal ist. Desweiteren deutet sich an, daß auch bei der Mittelzulassung, sowohl bei der vorbereitenden Prüfung als auch bei begleitenden Untersuchungen wie schließlich auch im Hinblick auf grundwasserschützende Einschränkungsbestimmungen manche verbessernde Entwicklungen sinnvoll sind. Schließlich kann bei dem Pflanzenschutzmitteleinsatz ein Grundwasserschutz nur praktiziert werden, wenn der Anwender, der Landwirt, ausreichend über die Zusammenhänge zwischen Pflanzenschutzmittelanwendung und Grundwasserschutz aufgeklärt ist.

Die Begleitforschung, die sich dem eventuellen Zusammenhang zwischen Pflanzenschutzmittelausbringung und Grundwasserqualitätsbeeinflussung widmet, ist bis jetzt in der Bundesrepublik auf vereinzelte Untersuchungen über das Auftreten von vorwiegend Atrazin und 1,3-Dichlorpropan in Grundwässern ungeschützter Genese beschränkt (Tab. 8). Wie oben angesprochen, liegen darüber hinaus noch einige Erkenntnisse über das Auftreten von Simazin und 2,4,5-T vor. Gelegentlich wurde auch das Auftreten anderer persistenter Chlororganika untersucht, das jedoch heute meist nicht mehr auf rezente Anwendungen dieser Stoffe in der Landwirtschaft zurückgeführt werden kann.

Tab. 8: Stand der Begleitforschung

- Phänomenologische Untersuchungen über Auftreten von vorwiegend Atrazin und persistenten Chlororganika in Grundwässern ungeschützter Genese
 - Baden-Württemberg
 - Schleswig-Holstein u. Emsland (m. WaBoLu)
 - Bayern
 - IPS

Bei dem Vorhandensein von knapp 90 potentiell wassergefährdenden Pflanzenschutzmittelwirkstoffen (mit Wasserschutzauflage) ist das bis jetzt untersuchte Mittelspektrum zu gering (Tab. 9). Zum anderen lehrt ein Blick auf die stark vereinfachte hydrogeologische Karte der Bundesrepublik Deutschland (Abb. 1), daß bisher mit Ausnahme von Untersuchungsräumen in Baden-Württemberg nur Punktinformationen über den Zusammenhang zwischen Pflanzenschutzmittelanwendung und Grundwasserkontamination aus Schleswig-Holstein und dem Emsland sowie aus Bayern vorliegen. Erste mehr flächendeckende Untersuchungen sind vom Industrieverband Pflanzenschutz geplant; über Ergebnisse ist jedoch noch nicht berichtet worden. Damit zeigt sich, daß zumindest in den ungeschützten Lockergesteinsgrundwasserleitern hoher und mittlerer Ergiebigkeit, in den



Tab. 9: Grundwasserschutz durch Anwendungsbeschränkungen nach VO und Kennzeichnung

	Anzahl der Stoffe
PS-Anwendungsverordnung	
- Zulassungseinschränkung Anl.2	9
- beschränktes Anwendungs- verbot Anl.3 (12 mit W 1, 4 mit W 2)	33
PSM-Verzeichnis 1983 - Kennzeichnungsaufgabe	
- W 1 - keine Anwendung im Zuflussbereich	16
- W 2 - Anwendung nur bei Fließzeit >50 Tage erlaubt (III)	46

Im Grundwasser gefundene Mittel

Atrazin W 2; Dichlorpropen Anl.3, W 1
2,4,5-T W 2; Simazin Anl.3

stark und mittelergiebigen Kalkstein- und Dolomitgrundwasserleitern (Karste) sowie ggf. in den ergiebigen aber wenig geschützten Sandstein- und Basaltgrundwasserleitern Begleituntersuchungen in einem Umfang anzustreben sind, daß daraus prognostische Aussagen für analoge Einzugsgebiete möglich werden. Aus Detailerwägungen sollten auch noch weitere hydrogeologische Komplexe, wie z.B. die bindemittelarmen Verwitterungszonen unter den Skelettböden der Weinbauhänge an der Mosel, die zu einer Beeinflussung der genutzten Talgrundwasserleiter führen können usw., in die Untersuchungen einbezogen werden.

So zeigt sich zusammenfassend, daß die Begleitforschung sich sowohl im Hinblick auf die zu untersuchenden Mittel als auch im Hinblick auf charakteristische Grundwassergensebedingungen entscheidend ausweiten muß, um zu ausreichend gesicherten Erkenntnissen zu kommen, in welchen Gebieten bei welchem Mitteleinsatz welche Grundwassergefährdungen zu erwarten sind.

Da in den USA eine ganze Reihe von bedeutsamen Grundwasserkontaminationen durch Pflanzenschutzmittelanwendungen festgestellt wurden, plant heute das der Umweltschutzagentur EPA zugehörige "Büro für Grundwasserschutz" Maßnahmen nach einer speziellen "Strategie des Grundwasserschutzes gegenüber Pflanzenschutzmittelkontaminationen [14]". Zur Berücksichtigung spezifischer Unterschiede können aus dieser Strategie auch manche Anregungen für die einschlägigen Grundwasserschutzbestrebungen in der Bundesrepublik entnommen werden (Tab. 10).

Tab.10: Strategie des "Office of Groundwater Protection" der US-EPA zum Schutz des Grundwassers vor PSM-Kontaminationen [14]

- Erfassung des Aussickerungspotentials von PSM
 - Datenbereitstellung durch Hersteller im Registrierungsprozess
 - Einzeluntersuchungen
- Modellierungstechniken zur Erfassung von Umfang und Wahrscheinlichkeit von Grundwasserkontaminationen (DEAN[15]; LEHR [16])
- Feld-Monitoring zur Erfassung des Umfangs von Grundwasserkontaminationen
- Erfassung der gesundheitlichen Bedeutung der PSM, die Grundwasser kontaminieren
- Kennzeichnungs-, Verwendungs- u.a. Restriktionen
- Unterstützung, Ausbildung, Anleitung usw.von staatlichen Aufsichtsgremien, Landwirten usw.

Dabei soll insbesondere die Aufmerksamkeit auf den Einsatz von Modellierungstechniken zur Erfassung von Umfang und Wahrscheinlichkeit von Grundwasserkontaminationen bei Pflanzenschutzmittelnanwendungen und auf Feldmonitoring-Maßnahmen zur Erfassung des Umfanges von Grundwasserkontaminationen gelenkt werden. Die EPA finanziert eine Vorstudie, in der rein theoretisch mit Rechnermodellen eine hypothetische Auswaschung potentiell grundwassergefährdender Pflanzenschutzmittel in das Grundwasser für die gesamte USA bestimmt wurde. Aufbauend auf dieser Vorstudie wird zur Zeit eine "Große Nationale Pestizidstudie" erarbeitet, die jedes einzelne County erfaßt. Hier soll auf der Grundlage einer ergänzenden Studie über die Vulnerabilität einzelner Grundwasserlagerstätten und der Erfassung des Pflanzenschutzmitteleinsatzes in den Hauptkulturen, die hypothetische Auswaschungsangabe der oben erwähnten Vorstudie verbessert werden. Die Vulnerabilitätstudie wird von der Assoziation nordamerikanischer Wasserwerke (G. Lehr) [16] durchgeführt. Mit unterschiedlicher Wichtigung wird dabei die Topographie, die Bodenart, der Typ des Grundwasserleiters, die Grundwasserneubildung, die Tiefe der Grundwasseroberfläche, die Durchlässigkeit der ungesättigten Zone usw. berücksichtigt. Das Aussageziel liegt in der Abgrenzung der Gebiete, in denen ein aktiver Schutz des Grundwassers erforderlich ist, gegenüber jenen Räumen, die einen ausreichenden natürlichen Schutz aufweisen. Die Ergebnisse dieser Studie sollen in einer Grundwasserschutzveröffentlichung während des Jahres 1986 publiziert werden. Zur gleichen Thematik soll in diesem Jahr auch ein einschlägiger Workshop durchgeführt werden. Schließlich soll durch Feld-Monitoringmaßnahmen im Bereich charakte-

ristischer Grundwasserlagerstätten, in denen es zu meist langfristigen Einsätzen potentiell grundwassergefährdender Pflanzenschutzmittel kam, die Grundwasserqualitätsbelastung durch Pflanzenschutzmittel eingehend untersucht werden, damit die Aussagen der Modellierungs- und Vulnerabilitätsstudien ausreichend abgestützt werden.

In Auswertung der bisher aus der Bundesrepublik Deutschland vorliegenden Erfahrungen und unter Berücksichtigung ergänzender ausländischer Erkenntnisse können Schwerpunkte für eine Begleitforschung eines grundwasserschonenden Einsatzes von Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland skizziert werden (Tab. 11).

Neben einer dringlichen Erweiterung der personellen und materiellen Fonds, die dem Komplex "grundwasserschonende Anwendung von Pflanzenschutzmitteln" zu widmen wären und durch Untersuchungsergebnisse zu praktikablen Arbeitsanleitungen beitragen, steht die Erfassung der potentiellen Kontaminanten und insbesondere die Weiterentwicklung der Analytik und Untersuchungen zum Auftreten von Pflanzenschutzmitteln im Grundwasser in Abhängigkeit von der Grundwassergenese und den Grundwassertransportverhältnissen zwischen Erneuerungs- und Vorfluträumen im Vordergrund. Über die Herausarbeitung der vom Mittel-

Tab.11: Schwerpunkte der Begleitforschung
in der Bundesrepublik Deutschland

- Erweiterung der Fonds und Verbesserung der Zusammenarbeit
- Erfassung der potentiellen Kontaminanten
 - Differenzierung der Stoffe nach VO und Kennzeichnungsaufgabe, sonstige Stoffe, Metabolite
 - Mengeneinsatz
 - Einsatzgebiete
- ≠ Weiterentwicklung der Analytik
- Herausarbeitung von Problemgebieten (s. DEAN u. LEHR [15,16])
ungeschützte; Sonderkulturen
- ≠ Untersuchungen zum Auftreten von PSM im Grundwasser in Abhängigkeit von Grundwassergenese und -"alter"
- Verhalten von PSM in Wurzelzone, ungesättigter und gesättigter Zone
- Entwicklung von Prognoseverfahren
- Sonderfragen: Formulierungshilfsstoffe
Remobilisierung der "bound residues"
Restebeseitigung (Restbrühen, Waschwasser, Verpackungen usw.)

verfahren und von der Anwendungsbreite her potentiell grundwassergefährden- den Pflanzenschutzmittel hinaus wird die Erfassung von besonders gefährdeten Problemgebieten im Sinne der oben skizzierten US-amerikanischen Arbeiten [15, 16] ebenfalls erforderlich werden. Untersuchungen über das Verhalten wichti- ger Pflanzenschutzmittel in der Wurzelzone sowie in der ungesättigten und ge- sättigten Zone werden in Verbindung mit hydrogeologischen und pedologischen Arbeiten Prognoseverfahren - im günstigsten Fall - ermöglichen, besonders ge- gefährdete und sicher ungefährdete Gebiete auszugliedern.

Weiterhin darf nicht übersehen werden, daß bei verschiedenen Pflanzenschutz- mitteln potentiell grundwassergefährliche Formulierungshilfsstoffe verwendet wer- den, deren mögliche Auswirkung auf die Grundwasserqualität ebenfalls zu un- tersuchen ist. Schließlich sollte die Aufmerksamkeit auch den "gebundenen Rest- stoffen" gelten, und zwar insbesondere der Frage, ob biochemische Milieüän- derungen denkbar sind, unter denen es zu einer Remobilisierung dieser Stoffe und damit auch zu einer erweiterten Zuwanderung zum Grundwasser kommen kann. Wenn auch mit der Regelanwendung nicht unmittelbar verbunden, soll- te nicht vergessen werden, daß auch die Restbeseitigung (Restbrühen, Wasch- wässer, Verpackungen uws.) vielfältige Grundwasserkontaminationsmöglichkei- ten bieten.

4. Verbesserung des Grundwasserschutzes durch Weiterentwicklungen bei der Mittelzulassung

Neben den Erfordernissen zur Verbesserung der Begleitforschung eines grund- wasserschonenden Pflanzenschutzmitteleinsatzes in der Bundesrepublik Deutsch- land sollten gegenwärtig auch im Rahmen dieses Fachgesprächs Hinweise gebo- ten werden, wie die Zulassung von Pflanzenschutzmitteln zu verbessern ist, um einen ausreichenden Grundwasserschutz zu gewährleisten. Bereits die Ta- bellen 3 und 9 zeigten, daß zum Zwecke des Grundwasserschutzes, d.h. zur Abwendung von Gefahren für die Grundwasserqualität und zur Vermeidung von schädlichen Auswirkungen auf das Grundwasser, spezifische Untersuchungen statt- finden, aus denen zu schlußfolgern ist, ob die zur Zulassung beantragten Mit- tel evtl. ein Grundwassergefährdungspotential darstellen können.

Die einen Grundwasserschutz bezweckenden Anwendungsbeschränkungen von zugelassenen Pflanzenschutzmitteln basieren auf Untersuchungen zum Persistenz- und Mobilitätsverhalten im Boden sowie auf substanzspezifischen und anwendungs- orientierten Gegebenheiten (Tab. 12). Abgesehen davon, daß Stoffen mit ein- em extrem hohen Grundwasserkontaminationspotential eine Zulassung versagt werden kann, wird im übrigen die Anwendung potentiell grundwassergefährden- der Pflanzenschutzmittel durch die Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung und durch die Kennzeichnungsaufgaben in den Pflanzenschutzmittelverzeichnissen ein- geschränkt (Tab. 9), [27, 28]. Es besteht Einmütigkeit darüber, daß Verstöße

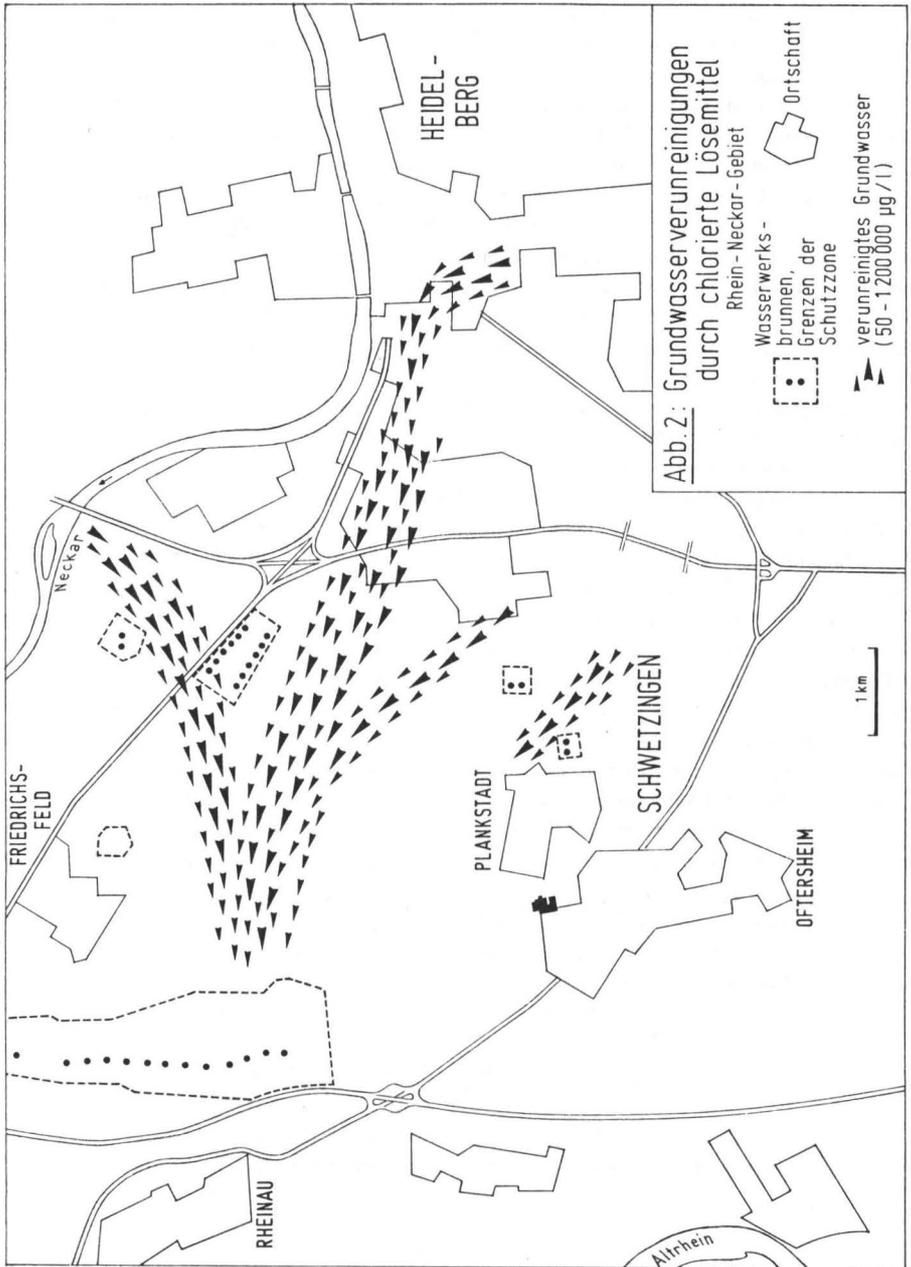
Tab.12: Grundlagen für grundwasserschützende Anwendungsbeschränkungen

- Verhalten von PSM im Boden (BBA, Merkbl.36)
- Versickerungsverhalten (BBA, Merkbl.37)
- Substanzspezifische Gegebenheiten
- Anwendungsorientierte Gesichtspunkte

gegen die Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung Ordnungswidrigkeiten darstellen und entsprechend geahndet werden können [29]. Der dem Grundwasserschutz dienende Sachinhalt der Verordnung ist zumindest für den praktizierenden Landwirt nicht einfach zu überblicken. Neben dem eindeutigen Verbot jeglicher Anwendung einiger Mittel dienen dem Grundwasserschutz in erster Linie die Anwendungsbeschränkung (Anlage 2) und die beschränkten Anwendungsverbote (Anlage 3).

Dabei dürfen Pflanzenschutzmittel, die einen in Anlage 2 aufgeführten Stoff enthalten, nur angewandt werden, soweit dies nach spezifischen Ausführungen dieser Anlage zulässig ist und spezifische Beschränkungen beachtet werden. Wirksam werden diese Bestimmungen jedoch eigentlich nur, wenn "Wasserschutzgebiete" ausgewiesen sind, eine Situation, wie sie in der Bundesrepublik noch bei weitem nicht für alle öffentlichen Grundwasserfassungen zutrifft. Weiterhin bleibt problematisch, daß das ursprünglich vollständige Verbot in Wasserschutzgebieten im nachfolgenden Text dahingehend gemildert wird, daß in der Zone III B des Wasserschutzgebietes eine Anwendung der Mittel ohne behördliche Zustimmung zulässig ist. Da, wie später noch zu zeigen ist, die Zone III B ca. 2 km von der Trinkwasserfassung beginnt, unterstellt die Verordnung, daß auch ein intensiver Mitteleinsatz potentiell stark grundwassergefährdender Pflanzenschutzagentien in Entfernungen über 2 km keine Auswirkungen mehr auf die Grundwasserqualität am Fassungsort hat. Diese Vorstellung von einer sehr effizienten Eliminationsleistung des Untergrundes gegenüber allen chemischen Stoffen ist in den letzten Jahren gründlich widerlegt worden, wie exemplarisch an den großräumigen Grundwasserverunreinigungen durch leichtsiedende Chlorkohlenwasserstoffe in Abb. 2 gezeigt wird [31].

Die Aufnahme potentiell grundwassergefährlicher Pflanzenschutzmittel in das Pflanzenschutzmittelverzeichnis mit einem entsprechenden Hinweis auf seine Grundwassergefährlichkeit (W-Hinweis) stellt einen weiteren Schritt zum Schutz von Grundwasservorkommen gegenüber potentiellen Kontaminanten dar. Es sind 3 W-Vermerke zu unterscheiden, wobei W 1 "keine Anwendung des Mittels in den Schutzzonen I, II und III und W 2 keine Anwendung des Mittels in den Schutzzonen I und II" vorsieht. Problematisch an der Wirksamkeit dieser Vermerke in den Pflanzenschutzmittelverzeichnissen ist, daß zum einen ihre juristische grundwasserschützende Relevanz umstritten ist und zum anderen alle



Mittel mit dem W 2-Vermerk ohne jede Einschränkung in der Schutzzone III, d.h. in Abständen, die größer sind, als einer Fließzeit von 50 Tagen von der Trinkwasserfassung entspricht, ohne Einschränkung angewandt werden können. Da häufig Grundwassergeschwindigkeiten zwischen 0,5 und 1 m pro Tag auftreten, ist damit oft der Einsatz dieser Mittel im Abstand von 25 - 50 Metern von der Fassung keiner Einschränkung unterzogen. Hierfür gilt der oben erwähnte Einwand über die nicht ausreichend belegte raumzeitliche Eliminationswirkung des Untergrundes gegenüber den einzelnen Chemikalien. Schließlich muß noch darauf hingewiesen werden, daß vielfach Trinkwasserschutzgebiete bestehen, die kleiner sind als die zugehörigen Grundwassereinzugsgebiete. In solchen Situationen können hoch persistente und mobile Pflanzenschutzmittel bei Anwendungen im Einzugsgebiet, aber außerhalb des Trinkwasserschutzgebietes, trotzdem die Trinkwasserfassungen gefährden.

Empfehlungen für eine moderne Weiterentwicklung der Mittelzulassung im Hinblick auf den Grundwasserschutz können danach in 2 Richtungen weisen.

Einen Schwerpunkt für Ansätze zur Verbesserung des Grundwasserschutzes bei der Pflanzenschutzmittelzulassung (Tab. 13) sehen die Verfasser einmal in begleitenden Felduntersuchungen nach der ersten Zulassung für möglicherweise grundwassergefährdende Substanzen und in erweiterten monitoring Maßnahmen. Beide Vorhaben erfordern die Bereitstellung ausreichender Analyseverfahren, um die Pflanzenschutzmittel auch in den entsprechenden Verdünnungen im Grundwasser nachweisen zu können. Weiterhin ist zu erwägen, ob es nicht sinnvoll ist, in Vorbereitung der Zulassung die grundwasserspezifischen Labortests zu erweitern und zu verbessern. Hierbei ist einmal an die Einbeziehung sorptionsschwacher Böden in das Versuchsspektrum gedacht und zum anderen an die Durchführung von Sorptionsversuchen mit charakteristischen Bodentypen zur ergänzenden Abschätzung einer Auswaschungsgefahr von Pflanzenschutzmitteln in den Untergrund mit Richtung auf das Grundwasser. Mobilitätsuntersuchungen in Standardtests könnten methodisch anders aufgebaut werden, so daß stärker

Tab.13: Ansätze zur Verbesserung des Grundwasserschutzes bei der PSM-Zulassung

- Verbesserung und Erweiterung der Labortests (sorptionsschwache Böden; Sorpt.versuche; gewachsene Böden usw.)
- Abschätzung ggf. Untersuchungen zur Metabolisierungsproblematik
- Bereitstellung der Analysenverfahren
- Begleitende Felduntersuchungen nach 1.Zulassung
- Monitoring Massnahmen
- Mehr Sachbezug bei Anwendungsbeschränkungen
- Ist Kennzeichnung ein wirksamer Grundwasserschutz ?

differenzierende Ergebnisse erhalten werden (segmentierte Perkolationsssäulen oder Adsorptionsisothermen). Schließlich bleibt zu erwägen, ob evtl. auch als Begleituntersuchungen nach einer ersten oder einer vorläufigen Zulassung Ly-simeterversuche in gewachsenen Böden einen sinnvollen Erkenntnisfortschritt bieten können.

Wesentliche Verbesserungen für einen grundwasserschonenden Einsatz von Pflanzenschutzmitteln sind zu erreichen, wenn künftig die Anwendungsbeschränkungen in ausreichendem Maß, wie zum Teil bereits oben erwähnt, neuere Erkenntnisse der Hydrogeochemie berücksichtigen (Tab. 14).

Grundwasserschützende Anwendungsbeschränkungen sollten in Zukunft grundsätzlich nur auf die gesamten Einzugsgebiete von Trinkwasserfassungen bezogen werden. Der Bezug auf durch wasserbehördliche Festlegungen ausgewiesene Trinkwasserschutzgebiete ist zum einen nicht sinnvoll, weil noch heute für viele öffentlichen Trinkwasserfassungen der Bundesrepublik noch kein Trinkwasserschutzgebiet ausgewiesen wurde (Tab. 15). Zum anderen ist zu berücksichtigen, daß behördliche Ausweisungen von Trinkwasserschutzgebieten nur für Fassungen der öffentlichen Wasserversorgung vorgenommen werden, daß aber ein ausreichender Trinkwasserschutz sich auch der kleineren und häufig durch ihre Flachheit besonders gefährdeten Fassungen von Einzelversorgungen annehmen müßte. Daher ist es notwendig, die für Trinkwasserversorgungszwecke genutzten Einzugsgebiete abzugrenzen und deren Einzugsgebieten einen entsprechenden Schutz zuteil werden zu lassen. Die Empfehlung, Schutzmaßnahmen auf die gesamten Einzugsgebiete von Trinkwasserfassungen zu beziehen, begründet sich auch auf den oben bereits erwähnten Umstand, daß gelegentlich Trinkwas-

Tab.14: Verbesserter Sachbezug bei Anwendungsbeschränkungen zum Grundwasserschutz

- Pflanzenschutz-Anwendungen V0, Anl.2 u.3
- Kennzeichnungsaufgabe der PSM-Verzeichnisse W₁, W₂, W₃
- Auf Einzugsgebiete beziehen
(diese sind auszugliedern, Schutzgebiete <50%)
- Keine Ausbringung in III B ohne Behördengenehmigung
- Anwendungsverbot "in Gewässern" schützt nicht das Grundwasser
- "50 Tage" haben keinen PSM-Bezug (W 2)
- Schutzrelevanz der Kennzeichnungsaufgabe (Ordnungswidrigkeit ?)
(W 1 = keine Anwendung in...)

Tab.15: Schutzgebiete für Grundwasser, Öffentliche Wasserversorgung in der Bundesrepublik Deutschland 1981 [32]

Schutzgebiete	Zahl	Fläche(km ²)	Anteil an Fläche BR Deutschland
Insgesamt erforderlich	14 000 (=100%)	Zone I u. II 3 261 Zone III*) 21 980 Summe 25 241	1,3 % 8,9 % 10,2 %
festgesetzt in Bearbeitung	6 700 (= 48%) 4 100 (= 29%)	*) ist die Zone III unterteilt in III A und III B, dann ist nur die Zone III A erfaßt.	
Bearbeitung noch nicht begonnen	3 200 (= 23%)		

serschutzgebiete nicht die gesamten Einzugsgebiete erfassen. Es bliebe dann dem Zulassungsverfahren von Pflanzenschutzmitteln überlassen zu prüfen, ob eine Differenzierung der anwendungsbeschränkten Mittel in solche, deren Verwendung im gesamten Einzugsgebiet zu untersagen ist, und in andere, für die wegen des äußerst geringen Grundwassergefährdungspotentials noch eine raumzeitliche Elimination während des Transports durch den Boden und den Grundwasserleiter anzunehmen ist, vorgenommen werden soll.

Verschiedene z.T. spektakuläre Grundwasserkontaminationen durch chemische Stoffe haben auch in der Bundesrepublik belegt, daß es Migrationen organischer Kontaminationsstoffe über viele Kilometer eines Grundwasserleiters geben kann. Unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse sollte davon abgegangen werden, eine Anwendungsdifferenzierung in "Verbot innerhalb der 50-Tage-Zone" mit "Erlaubnis außerhalb der 50-Tage-Zone" vorzunehmen. Den Verfassern sind bis jetzt keine ausreichenden Belege bekannt, daß grundwasserkontaminierende Pflanzenschutzmittel, wenn sie bis in das Grundwasser gelangten, d.h. die hocheliminationsaktive Bodenzone überwandern, dann innerhalb von 50 Tagen bzw. bei Migrationswegen zwischen 20 und 100 Metern wirklich ausreichend eliminiert wurden.

Sehr eingehende Untersuchungen sind erforderlich, wenn man potentiell grundwassergefährliche Pflanzenschutzmittel abstandsdifferenziert zur Anwendung innerhalb von Einzugsgebieten von Trinkwasserfassungen zulassen möchte. Zweifellos könnte bei einem sehr geringen Kontaminationspotential eine unter Umständen ausreichende Elimination erwartet werden, jedoch müßte dies für den Einzelfall durch entsprechend gezielte Untersuchungen belegt werden. Außerdem sollten dann generell größere Schutzentfernungen, z.B. 2 km (Grenze III A zu III B), benutzt werden.

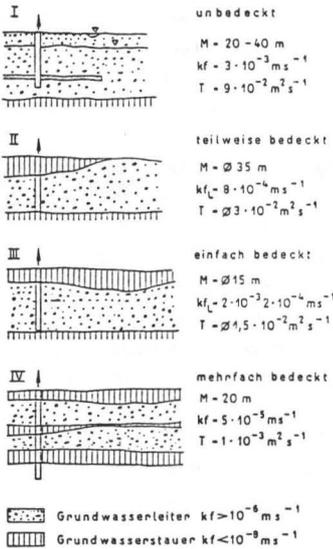
Zweifellos kann aber nicht jedes Pflanzenschutzmittel, d.h. auch ein potentiell starker Grundwasserkontaminant, in jeglicher Aufwandsmenge in Entfernungen über 2 km von der Trinkwasserfassung angewandt werden. Insofern ist

die bisherige Erlaubnis auch der Pflanzenschutzanwendungsverordnung, daß in der Zone III B nicht einmal eine behördliche Zustimmung erforderlich ist, kritisch zu prüfen. Die Verfasser könnten sich vorstellen, daß für die Anwendung von manchen grundwasserproblematischen Mitteln gerade die behördliche Zustimmung in Bereichen weiter als 2 km der Fassung für einen Grundwasserschutz sehr sinnvoll ist.

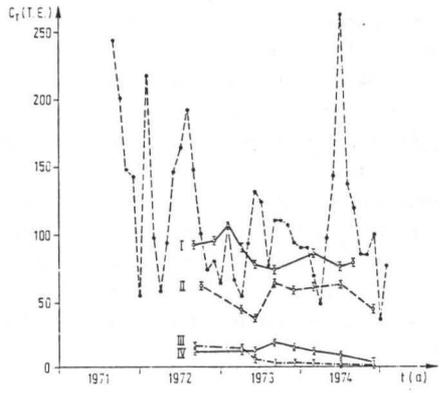
Schließlich ist darauf hinzuweisen, daß ein Verbot der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln "in Gewässern" nicht gleichzeitig auch einen Grundwasserschutz beinhaltet, da diese Auflage eigentlich nur für die Anwendung in Oberflächengewässern gilt.

Neben der Berücksichtigung von Erkenntnissen über die Migration von organischen Grundwasserkontaminationen über relativ große Entfernungen ist es erforderlich, im Komplex "grundwasserschonende Anwendung von Pflanzenschutzmitteln" auch Erkenntnisse über das Regenerationsverhalten von Grundwasserlagerstätten zu berücksichtigen (Abb. 3). Bei Untersuchungen von vier zunehmend geschützten Grundwasserlagerstätten zeigte sich durch Untersuchungen

Hydrogeologische Modelle im Lockergestein
(Grundtypen)



Tritiumgehalte in Grundwasserleitern
unterschiedlicher Offenheit
(C_T = Tritiumgehalt, gestrichelt = C_T im Niederschlag)



(^{14}C - Gehalte in % von rezentem ^{14}C)



Abb. 3: Schematische Darstellung unterschiedlich geschützter Grundwasserleiter und Isotopengehalte in entsprechenden Grundwässern ($T_{1/2} = 12,3 \text{ a}$; $T_{1/2} = 5736 \text{ a}$)

des Tritium-Gehaltes, daß unbedeckte Grundwasserlagerstätten, die auch noch relativ oberflächennah gefaßt werden (Filtertiefe 15 - 30 m), Tritium-Gehalte bieten, die vollständig einem Mittelwert der Tritium-Gehalte der Niederschläge des gleichen Jahres entsprechen (Typ I). Die extrem ungeschützte Lage bedeutet, daß Kontaminationen schnell und bei einer nicht retardierten Bewegung mit dem Grundwasser im gleichen Jahr die Fassungen erreichen. Ganz anders ist es im Fall einer zunehmenden Abdeckung, analog einer zunehmenden Geschütztheit bzw. einer abnehmenden Vulnerabilität. Hier zeigt sich, daß bereits eine vollständige flächenhafte Abdeckung (Typ III) ein gegenüber dem rezenten Niederschlag deutlich abgeminderte Tritium-Gehalte aufweist, die für ein deutlich höheres Alter sprechen. Parallel mit diesem höheren "Tritium-Alter" läuft ein längerer Zeitraum, der erforderlich ist, damit sich das Wasser von seinem Neubildungsgebiet zu seinem Fassungsraum bewegt. Dies wird für den Typ III auch durch eine entsprechende Abreicherung des C-14-Gehaltes belegt. Eine wesentlich stärkere Abreicherung des C-14-Gehaltes bei mehrfach bedeckten Grundwasserlagerstätten zeigt dann, daß es hier bei einer noch größeren Geschütztheit zu noch längeren Migrationszeiten im Untergrund kommt.

Wenn auch die Übertragung von "Modell-Altern" aus Radionuclidbestimmungen auf "reale Alter" nicht unproblematisch ist, so kann im vorliegenden Fall aber ziemlich eindeutig geschlußfolgert werden, daß die Lagerstättentypen III und IV Ernährungszeiten aufweisen, bei denen zwischen Grundwasserneubildung und Ankunft des Grundwassers in der Fassung deutlich mehr als 20 Jahre verstrichen sind. In einem solchen Fall kann nicht erwartet werden, daß selbst hochmobile und persistente Pflanzenschutzmittel, die ohne Retention mit dem Grundwasser transportiert würden und erst seit reichlich 10 Jahren im Einsatz sind, bereits in den Grundwasserfassungen nachgewiesen werden können. Diese einfache Darstellung der zum Teil sehr komplizierten Zusammenhänge zwischen Grundwasserneubildung und Grundwassernutzung als Trinkwasser soll darauf hindeuten, daß sich Untersuchungen für einen grundwasserschonenden Einsatz von Pflanzenschutzmitteln Gebieten der Neubildung (Gebiete geringen Grundwasseralters), des Transits und der Förderung widmen müssen. Eine Untersuchung, die sich nur auf Fördergebiete evtl. "höheren Grundwasseralters" konzentriert, kann im Hinblick auf die Voraussage der Grundwassergefährlichkeit einzelner Pflanzenschutzmittel extreme Irrtümer ermöglichen. Die besondere Gefährlichkeit bestünde dann auch darin, daß nach Erkenntnissen, die evtl. erst nach 30 Jahren vorliegen, auch der gesamte große Transitraum, der für die Bewegung während der 30 Jahre erforderlich ist, vollständig kontaminiert wurde. Die langsame Bewegung des Grundwassers durch seine Leiter, sowie die gelegentlich weiträumigen Grundwasserlagerstättenstrukturen, die zu relativ "hohen Altern des Förderwassers" und einer sehr trägen Reaktion der häufig verhältnismäßig großen Grundwasserkörper auf eingebrachte Verunreinigungen führen, müssen sensibel berücksichtigt werden, will man wirklich einen ausreichenden prophylaktischen Grundwasserschutz betreiben.

5. Verbesserung des Grundwasserschutzes durch Ausbildung und Anleitung der Landwirte

Der dritte wichtige Ansatz, vielleicht die wichtigste Aufgabe für eine Verbesserung des Grundwasserschutzes, ist eine entscheidende Veränderung der Ausbildung und Anleitung der praktischen Pflanzenschutzmittelanwender, vor allem der Landwirte. Wenn man bedenkt, welch breiten Raum unter Teilen der Bevölkerung noch das gerade im Hinblick auf einen Grundwasserschutz völlig irreführende Gedankengut von Rutengängern hat, insbesondere mit Begriffen "wanderungsfähige Wasseradern" usw., so erkennt man, daß hier nur eine solide Ausbildung über das Vorkommen, das Entstehen und das Bewegen des Grundwassers Basisvorstellungen entwickeln kann, auf denen dann eine grundwasserschonende Anwendung von Pflanzenschutzmitteln praktiziert werden kann. Aber selbst wenn der Landwirt auf dieser Basis aufbauen kann, bedarf er der behördlichen Unterstützung, einmal durch Informationen über die Lage von Wasserfassungen und zum anderen im Hinblick auf Form und Grenzen der Einzugsgebiete dieser Wasserfassungen (Tab. 16). Schließlich bedarf es klarer Anweisungen und Regeln auch hinsichtlich einer grundwasserschützenden Einschränkung der Pflanzenschutzmittelanwendung. Alle überkomplizierten Erläuterungen und Bestimmungen führen schließlich dazu, daß sie ungenügend oder nicht beachtet werden.

Ein Landwirt wird zu Maßnahmen einer grundwasserschonenden Anwendung von Pflanzenschutzmitteln nur bereit sein, wenn im Vergleich zu dieser verhältnismäßig geringen Belastung aus der ordnungsgemäßen Mittelanwendung wesentlich stärkere Gefahren für die Grundwasserqualität auch einwandfrei gebannt sind. Dieser Hinweis bezieht sich auf eindeutige und jederzeit praktikable Regelungen für die Restbrühen- und die Wasch- bzw. die Abwasserentsorgung ebenso wie auf eine ausreichende Sorgfalt bei der Verpackungs-beseitigung. Zweifellos bestehen hier lokale Kontaminationspotentiale, die punktförmig zu katastrophalen Grundwasserkontaminationen geführt haben und auch jederzeit noch führen können.

Tab.16: Verbesserung der Sachkenntnisse
→ Ausbildung → Anleitung

-
- Vorkommen des Grundwassers
(Z.T.Ideenwelt der Rutengänger)
 - Lage von Wasserfassungen
 - Form und Grenzen der Einzugsgebiete
 - Klare Anweisungen und Regeln
 - Lagern, Abfüllen und Abfallbeseitigung ohne Grundwassergefährdung
 - Restbrühen
 - Abwasserentsorgung
 - Waschwasser
 - Verpackungs-beseitigung

Anleitungen zum praktischen Handeln für die Landwirte, wie die Empfehlung "Pflanzenschutzmittel und Gewässerschutz" des Pflanzenschutzdienstes Baden-Württemberg [29] (Abb. 4) sind ein wichtiger Schritt auf dem geforderten Wege. Jedoch bedürfen derartige ausbildende Anleitungen noch der Ergänzung durch lokal gültige Karten über Trinkwasserfassungen und deren Einzugsgebiete. Selbst einem naturwissenschaftlich gut gebildeten Landwirt kann nicht zugemutet werden, daß er die Grundwasserdynamik eines konkreten Wasserwerkeinzugsgebietes (Abb. 5) so aufschlüsselt, daß er seine mögliche Verursacherposition eindeutig erkennt. Ist dies schon im Lockergesteinsbereich, aus dem Abb. 5 stammt, nicht einfach, so bedarf die Ausgliederung von Einzugsgebieten im Festgesteinsbereich, z.B. dem Karst, recht aufwendiger hydrogeologischer Detailuntersuchungen (Abb. 6). Ohne derartige Vorgaben und Unterlagen kann der Landwirt nicht in ausreichendem Maße einen grundwasserschonenden Einsatz von Pflanzenschutzmitteln planen und vornehmen.

Schließlich ist darauf aufmerksam zu machen, daß es in der Bundesrepublik manche Gebiete gibt, in denen es zu einer starken Interessenkollision zwischen Landwirtschaft und Grundwasserschutz einerseits und sonstigen anthropogenen Nutzungen andererseits kommen kann. Aus diesem Grund wird ein wesentliches Fernziel aller grundwasserschonenden Landwirtschaft darin bestehen, möglichst keine grundwassergefährdenden Pflanzenschutzmittel anwenden zu müssen (Tab. 17). Schließlich bleibt auch noch die Erwägung, ob nicht durch die Bildung gemeinsamer Wasser-Bodenverbände zwischen einer land- und wasserwirtschaftlichen Nutzung ein gemeinsames Optimum erreicht werden kann.

Tab.17: Forderungen an eine grundwasserschutzorientierte Landwirtschaft

-
- Minimierung des Einsatzes potentiell grundwassergefährdender PSM
 - Vermeidung des Einsatzes solcher PSM in Trinkwassereinzugsgebieten und Schongebieten
 - Bereitstellung und Verbreitung der notwendigen Informationen

6. Schlußbemerkungen

Wenn Landwirtschaft, Forstwirtschaft und Gartenbau eine grundwasserschonende Anwendung von Pflanzenschutzmitteln praktizieren, bleibt nach den derzeitigen Verhältnissen noch ein wichtiger Appell offen, daß auch bei der Unkrautbekämpfung, z.B. auf Gleisanlagen, analoge Prinzipien des Grundwasserschutzes berücksichtigt werden.

Untersuchungen auf Gehalte von heute verbotenen Chlorpestiziden in Gewäs-



Pflanzenschutzmittel und Gewässerschutz

Bedeutung des Wassers

Wasser ist für das menschliche, tierische und pflanzliche Leben unentbehrlich. Es ist das wichtigste Lebensmittel. Für die industrielle Produktion ist Wasser Grundlage und Rohstoff sowie Energieträger. Wasser ist unvermehrbar und die Vorräte sind begrenzt. Es ist daher eine lebenserhaltende Verpflichtung des Menschen, Wasser vor Verunreinigungen zu schützen und mit den vorhandenen Wasservorräten sparsam und fürsorglich umzugehen.

Gefährdung der Oberflächengewässer und des Grundwassers

Der Wasserschutz des Landes ist vielfältigen Gefährdungen durch äußere Einwirkungen ausgesetzt. Dies gilt nicht nur für Oberflächengewässer, sondern auch für die Grundwasservorkommen. Beeinträchtigungen drohen insbesondere durch

- den Umgang mit wassergefährdenden Stoffen,
- zunehmende Bebauung,
- Industrieanstaltungen,
- Abwässer und Abfälle,
- Freilegung von Grundwasser,
- land- und forstwirtschaftliche Bodennutzung.

Insbesondere die unsachgemäße Anwendung von Pflanzenschutzmitteln kann zu Gewässerbeeinträchtigungen führen. Hinzu kommt, daß spätestens ab 1985 allgemein auf Rückstände von Pflanzenschutzmitteln im Trinkwasser untersucht werden muß. Die zu erwartenden Grenzwerte im Trinkwasser liegen bei 0,1 Mikrogramm je Liter und Substanz ($1\mu\text{g} = 0,001\text{ mg}$), bzw. bei $0,5\ \mu\text{g/l}$ in der Summe der Substanzen.

Bedeutung des Grundwassers für die Trinkwasserversorgung, Ausweisung von Wasserschutzgebieten

Die Nutzung der Grundwasservorkommen ist unverzichtbarer Bestandteil einer gesicherten Trinkwasserversorgung in Baden-Württemberg. Rund 80% des Wasserbedarfs der öffentlichen Trinkwasserversorgung werden aus Grundwasservorkommen (Brunnen und Quellen) gedeckt.

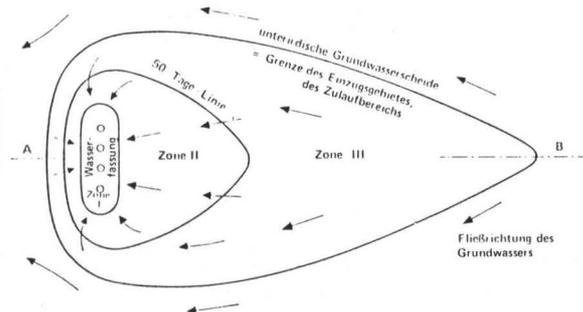
Die Möglichkeiten, Verunreinigungen und sonstige Beeinträchtigungen des Grundwassers durch Aufbereitung im Wasserwerk zu beseitigen, sind begrenzt. Dem vorbeugenden Schutz der Grundwasservorkommen, insbesondere durch die Festsetzung von Wasserschutzgebieten kommt daher entscheidende Bedeutung zu. In Baden-Württemberg sind für rd. 9.000 Wasserfassungen ca. 3.500 Wasserschutzgebiete erforderlich.

Das Wasserschutzgebiet umfaßt die unmittelbare Umgebung der Fassungsanlage und das Einzugsgebiet. Im allgemeinen wird das Wasserschutzgebiet in Schutz-zonen gegliedert, in denen bestimmte Maßnahmen und Behandlungen verboten bzw. nur beschränkt zulässig sind (Abbildung 1).

Schutzzone I
(Fassungsbereich):
Unmittelbare Umgebung der Fassung, meist eingezäunt.

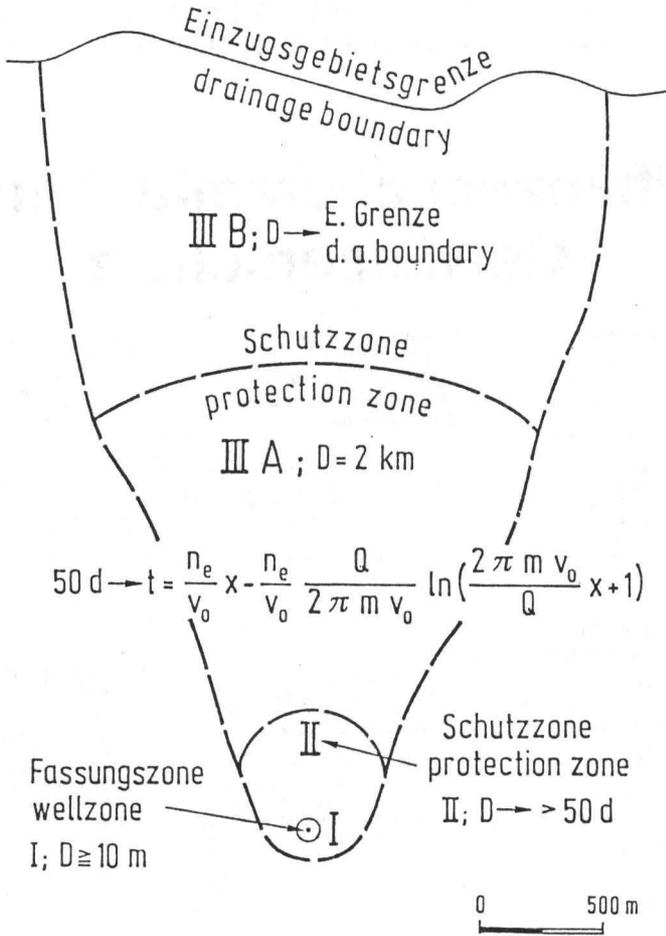
Schutzzone II
(Engere Schutzzone):
Umfaßt die Flächen, von deren Grenzen das Grundwasser in Fließrichtung 50 Tage bis zum Fassungsbereich benötigt.

Schutzzone III
(Weitere Schutzzone):
Umfaßt in der Regel größere Flächen. Eine Unterteilung in Schutzzone III A und III B ist bei größeren flächenhaften Ausdehnungen möglich.



Grundriß eines Wasserschutzgebietes (aus „Wasserschutzgebiete und Pflanzenschutzmittel“ von M.H. Antze, Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Luftthygiene, Nr. 46).

Abb. 5:
Gliederung der Einzugsgebiete



Legende:

- 50 d = 50 Tage Strömungszeit eines Tracers
- t = Verweilzeit des Grundwassers
- n_e = Nutzporosität des Aquifer
- v_0 = natürliche Filtergeschwindigkeit des ungestörten Grundwassers
- x = Fließstrecke
- Q = Entnahmemenge
- m = Mächtigkeit des Aquifer

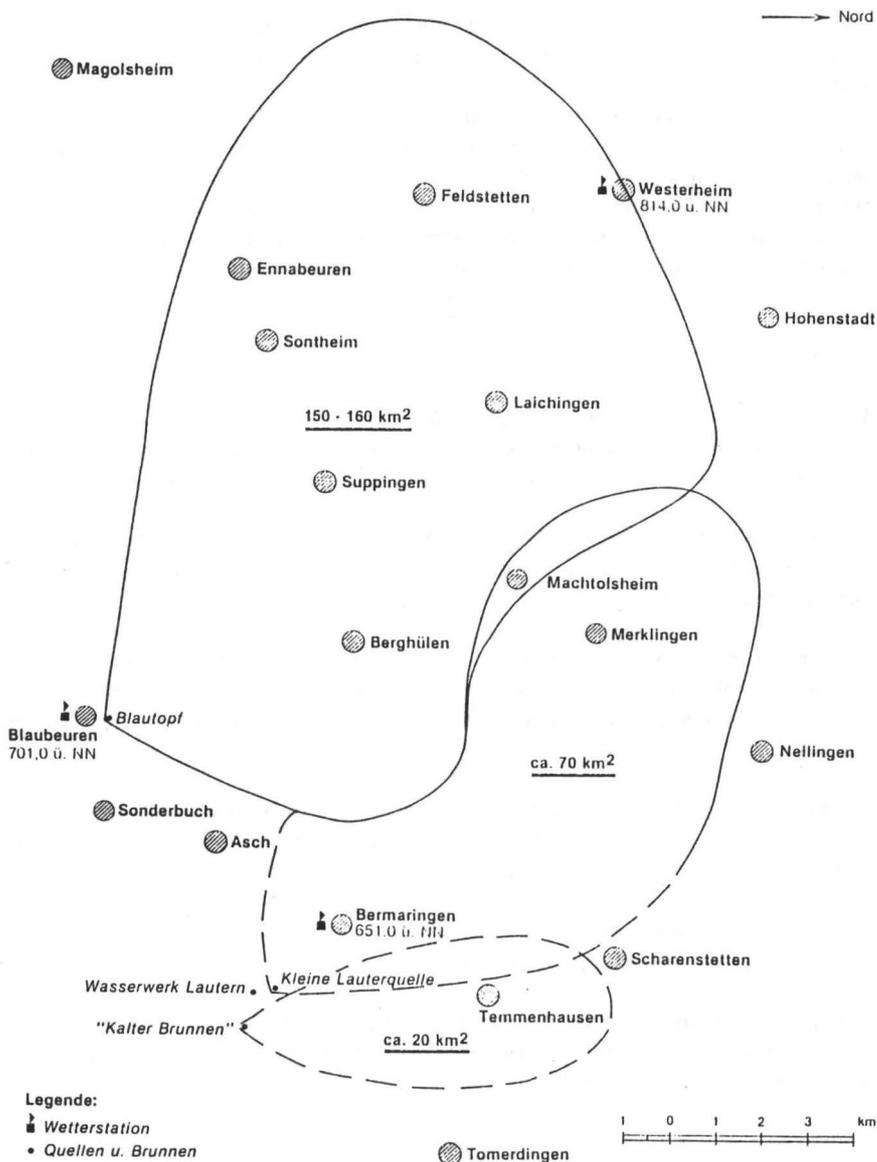


Abb. 6: Wassereinzugsgebiete ("Kalter Brunnen", Kleine Lauterquelle, Blautopf); geographische Lage und Grösse der Wassereinzugsgebiete [7]

sern der Bundesrepublik zeigen, daß es auch im Zusammenhang von Pflanzenschutzmittelanwendung und Wasserschutz zu einer "Altlastenproblematik" kommen kann.

Schließlich ist darauf hinzuweisen, daß zumindest nach der den Autoren zur Verfügung stehenden Übersicht es bis jetzt noch keine Untersuchungen gegeben hat über die Auswirkungen von Pflanzenschutzmittel-Gehalten in Sicker- und Grundwässern auf die Biozönose in Grundwasserleitern. Da diese Biozönose in Grundwasserleitern gegenwärtig ein besonderer Gegenstand biologischer Forschungen ist, erscheint es sehr wichtig, auch diesen Zusammenhängen nachzugehen.

Literatur

1. Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten (BML) (Hrsg.): Statistisches Jahrbuch über Ernährung, Landwirtschaft und Forsten der Bundesrepublik Deutschland, Landwirtschaftsverlag, Münster-Hiltrup
2. Rat von Sachverständigen für Umweltfragen (SRU): Umweltprobleme der Landwirtschaft, Sondergutachten März 1985, Verl. W. Kohlhammer, Stuttgart und Mainz, 1985
3. Diercks, R.: Einsatz von Pflanzenbehandlungsmitteln und die dabei auftretenden Umweltprobleme, Materialien zur Umweltforschung 9 (Hrsg.: Rat von Sachverständigen für Umweltfragen), Verl. W. Kohlhammer, Stuttgart und Mainz, 1984
4. PflSchG - Pflanzenschutzgesetz, Entwurf eines Gesetzes zum Schutz der Kulturpflanzen, Deutscher Bundestag 10. Wahlperiode Drucksache 10/1262 vom 10.04.1984
5. Rat von Sachverständigen für Umweltfragen: Umweltgutachten 1978, Verl. W. Kohlhammer, Stuttgart und Mainz
6. Stock, R., Friesel, P., Milde, G.: Grundwasserkontaminationen durch Pflanzenbehandlungsmittel in der Niederen Geest Schleswig-Holsteins und im Emsland, in diesem Band
7. Gießel, H., Hurle, K.: Pflanzenschutzmittel und Grundwasser, Agrar- und Umweltforschung Baden-Württemberg Band 8, Verl. Eugen Ulmer, Stuttgart, 1984
8. Roth, M.: Grundwasserbelastung durch Pflanzenschutzmittel in Baden-Württemberg - Konzeption - Ergebnisse - Ausblick, in diesem Band

9. Milde, G., Pribyl, J., Kiper, M., Friesel, P.: Problems of Pesticide Use and the Impact on Groundwater, Int. Sympos. IAH "Impact of Agricultural Activity on Ground Water", Prague Memoires Vol. XVI Part 1, (1982), 249 - 260
10. Cohen, S.Z., Greeger, S.M., Carsel, R.F., Enfield, C.G.: Potential for Pesticide Contamination of Groundwater Resulting from Agricultural Uses. In R.F. Krueger and J.N. Seiber (Eds.): Treatment and Disposal of Pesticide Wastes, Amer. Chem. Soc. Sym. Series 259 (1984), 297 - 325
11. Kiper, M.: Voruntersuchungen zur Gewinnung von Grundwasserproben aus Bereichen potentieller Grundwasserbeeinflussung durch Pflanzenbehandlungsmittel. In: Boden- und Grundwasserschutz, (Hrsg.: G. Milde u. R. Lescher), Schriftenreihe d. Vereins f. WaBoLu, Bd. 64, G. Fischer Verl., Stuttgart, (1986), 85 - 96
12. Hurle, K., Giebl, H., Kirchhoff, J.: Über das Vorkommen einiger ausgewählter Pflanzenschutzmittel im Grundwasser, in diesem Band
13. Friesel, P., Milde, G., Steiner, B.: Die Anwendung von Pflanzenbehandlungsmitteln in der Landwirtschaft und ihre Auswirkungen auf das Grundwasser. In: G.. v. Nieding und K. Jander (Hrsg.): Umwelthygiene, Schriftenreihe des Ver. f. Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Band 65, G. Fischer Verl., Stuttgart, (1985), 357 - 366
14. US Environmental Protection Agency (EPA): Ground Water Protection Strategy, Office of Ground Water Protection, Aug. 1984
15. Dean, J.D., Jowies, P.P., Donigian, A.S., Carsel, R.F., Mulkey, L.A.: A Rapid Assessment Methodology for Leaching of Agricultural Chemicals, Draft
16. Lehr, G.: Assessing Ground Water Vulnerability, Mat. of the 2. Annual Canadian/American Conf. on Hydrogeology "Hazardous Wastes in Groundwater - A Soluble Dilemma", June 25 - 29, 1985, Banff(Alberta), Canada
17. Führ, F., Kloskowski, R., Burauel, P.-W.: Bedeutung der gebundenen Rückstände, 198. Sonderheft der Berichte über Landwirtschaft, Pflanzenschutzmittel und Boden, (1985), 106 - 116

18. Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft (Hrsg.): Unterlagen zum Verhalten von Pflanzenbehandlungsmitteln im Boden im Rahmen des Zulassungsverfahrens, Merkblatt 36 von W. Weinmann und K. Schinkel
19. Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft (BBA) (Hrsg.): Prüfung des Versickerungsverhaltens von Pflanzenbehandlungsmitteln, Merkblatt Nr. 37, 1. Auflage, Febr. 1980
20. WHG - Wasserhaushaltsgesetz, Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushaltes, Bundesgesetzblatt, Jahrgang 1976, Teil I, Nr. 128, 3018 - 3032
21. Werner, G.: Strategien und Ergebnisse der Überwachung der Rohwasserqualität von Grundwasserförderungsanlagen auf Kontaminationen durch Pflanzenbehandlungsmittel, in diesem Band
22. Guth, J.A., Hörmann, W.-D.: Problematik von Pflanzenschutzmittel-Spuren im Grund(Trink)-Wasser, in diesem Band
23. Meinert, G., Häfner, M.: Möglichkeiten und Probleme bei der Anwendung von Pflanzenbehandlungsmitteln in Wasserschutzgebieten, in diesem Band
24. Cohen, S.Z., Eiden, C., Lorber, M.N.: Monitoring Ground Water for Pesticides in the U.S.A., in diesem Band
25. Loch, J.P.G., Hoekstra, R.: Spuren von Pflanzenbehandlungsmitteln in Grundwasser - Konzeption und erste Ergebnisse von Untersuchungen in Böden hoher Durchlässigkeit in den Niederlanden, in diesem Band
26. Bundesminister des Innern (BMI) (Hrsg.): Wasserversorgungsbericht, Bericht über die Wasserversorgung in der Bundesrepublik Deutschland, Erich Schmidt Verl., Berlin, 1982
27. Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung: Verordnung über Anwendungsverbote und -beschränkungen für Pflanzenbehandlungsmittel. Bundesgesetzblatt Teil 1 vom 30.12.1980, 2335 - 2341 einschl. 1. VO zur Änderung der Pflanzenschutz-AnwendungsVO, BGBl. 2.8.1982, 1125, sowie 2. VO z.Ä. BGBl. 21.3.1986, 363
28. Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft (Hrsg.): Pflanzenschutzmittelverzeichnisse, 7 Teile, ACO Druck GmbH, Braunschweig, 1986
29. Anonymus: Pflanzenschutzmittel und Gewässerschutz, Pflanzenschutzdienst Baden-Württemberg

30. Milde, G.: Grundwasserhygienische Arbeiten als Voraussetzung von einwandfreien Trinkwasserversorgungen, Inst. f. Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, WaBoLu-Berichte 4/1981, D. Reimer Verl. Berlin, 1981
31. Dietzel, F.: Schadensermittlung, Verursachersuche und Sanierungsmaßnahmen, in: K. Aurand, M. Fischer (Hrsg.): Gefährdung von Grund- und Trinkwasser durch leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe, WaBoLu-Berichte 3/1981, D. Reimer Verl., Berlin, 1981
32. Rager, K.Th.: Mündl. Mitteilung, Bayer. Landesamt f. Wasserwirtschaft, 1982

Zur Erfassung und Bewertung von Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmitteln in Trinkwässern entsprechend der Novelle der Trinkwasserverordnung

U. Hässelbarth

Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel in Grundwässern sind als Verunreinigungen anzusehen. Sie sind anthropogen bedingte Verunreinigungen, deren Fernhaltung von Grundwasservorkommen, insbesondere solchen die zur Trinkwasserversorgung genutzt werden, sofern diese Mittel bestimmungs- und sachgemäß verwendet werden, nicht durch die Vorschriften des Wasserhaushaltsgesetzes geregelt wird. Diesem Ziel dient unter anderem jedoch das Pflanzenschutzgesetz vom 10.5.1968 in der Fassung v. 2.10.1975 (BGBl. I S. 2591).

Der zu erzielende Schutz des Grundwassers wird in diesem Gesetz nicht quantitativ präzisiert. Eine Klarstellung schufen die Europäischen Gemeinschaften (EG), die in der Richtlinie 80/778 EWG unter dem Parameter Nr. 55 einen Grenzwert festsetzten, der in die Novelle der Trinkwasser-Verordnung im Zuge der Umsetzung der genannten EG-Richtlinie in deutsches Recht übernommen wird. Um die hierdurch gestellte Anforderung einhalten zu können, werden die Anwendungen darauf überprüft werden müssen, daß sie bestimmungsgemäß und sachgerecht sind.

Die Überwachung der Grundwasservorkommen und der geförderten Trinkwässer ist sehr aufwendig und zur Zeit nur für etwa ein Drittel der zugelassenen Wirkstoffe möglich. Aus diesem Grunde ist vorgesehen, daß Untersuchungen auf diese Stoffe nicht in der regelmäßigen Untersuchung, sondern nur auf Anforderung der Behörde, beginnend drei Jahre nach Erlass der Verordnung, durchgeführt werden. Es gilt diese Zeit zu nutzen.

Die Beschaffenheit des Trinkwassers orientiert sich an den Eigenschaften eines Grundwassers, das sich unter unbeeinflussten Bedingungen unter ausreichend mächtigen filtrierenden Bodenschichten bildet. Ein solches Wasser ist keimarm, es enthält nur die wenigen für Grundwasser typischen heterotrophen Keime, es ist frei von Erregern übertragbarer Krankheiten und ist frei von anthropogen bedingten Verunreinigungen. Dieses allgemeine Reinheitsgebot findet sich in der Anleitung des kaiserlichen Bundesrates von 1906 und ist in den Leitsät-

zen für die zentrale Trinkwasserversorgung DIN 2000, Ausgabe 1973, und in den Leitsätzen für die Eigen- und Einzeltrinkwasserversorgung DIN 2001, 1983, immer wieder bekräftigt und im Wasserversorgungsbericht des Bundesministers des Innern in Zusammenarbeit mit den Wasserwirtschaftsverwaltungen der Bundesländer als anerkanntes Leitmotiv herausgestellt worden [1].

Für Verunreinigungen im Wasser, die sich aus der von der Natur gegebenen Beschaffenheit der filtrierenden Bodenschichten ergeben, hat man im Laufe dieses Jahrhunderts ein System von Grenzwerten entwickelt, das es erlaubt, ein Wasser, das Reinheitsgebot beachtend, einwandfrei zu beurteilen und zu verwenden. Seit 1975 sind diese Grenzwerte durch die Vorschriften der Trinkwasser-Verordnung verbindlich festgelegt.

Um anthropogen bedingte Verunreinigungen den Wasservorkommen fernzuhalten, wurden Schutzvorschriften eingeführt und weiterentwickelt, die heute durch die Wasserhaushaltsgesetze verbindlich sind. Hierdurch werden alle Stoffe erfaßt, derer sich irgendjemand entledigen will oder die ungewollt z.B. durch Unfall oder unzulängliche Handhabung zu einer nachteiligen Beeinträchtigung des Gewässers führen könnten. Die Probleme auf diesem Weg zu lösen, erweist sich immer wieder als sinnvoll wegen der großen Zahl von möglichen verunreinigenden Stoffen und wegen der bitteren Erfahrung, daß einmal geschehene Verunreinigungen nur unter großem Aufwand behoben werden können.

Von diesen Schutzvorschriften werden jedoch diejenigen Stoffe zumindest nicht ausreichend erfaßt, die zum Zweck des Garten- und Ackerbaus auf die Böden ausgebracht werden. Hierzu gehören mineralische und tierische Dünger (Jauche, Gülle, Mist). Die Dünger haben bereits erhebliche Schäden an den Böden und den Grundwasservorkommen verursacht. An einer befriedigenden Lösung der Probleme wird gearbeitet, befriedigende Verhältnisse werden sich jedoch erst nach vielen Jahren wieder einstellen.

Bei den modernen organischen Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmitteln hat man mit dem Pflanzenschutzgesetz vom 10. Mai 1968 eine gesonderte und umfassende Regelung in Angriff genommen. Die nach diesem Gesetz erlassene Verordnung über die Prüfung und Zulassung von Pflanzenschutzmitteln vom 4. März 1969 verlangt dementsprechend ausdrücklich die Prüfung auf das "Verhalten in Böden und Gewässern, insbesondere Abbau und Rückstände der Wirkstoffe".

Für den Gewässerschutz, also der Grundwässer und der Oberflächengewässer unmittelbar, ist darüber hinaus die Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung vom 19.12.1980 mit ihrer Änderung vom 2. August 1982 von Bedeutung, worin eine Reihe von Stoffen verboten und für zahlreiche andere Stoffe die Verwendung eingeschränkt wird. Für diesen Zweck werden außerdem Kennzeichnungsaufgaben erteilt, die in den Pflanzenschutzmittelverzeichnissen der Biologischen Bundesanstalt aufgeführt sind.

Mit der Festsetzung einer zulässigen Höchstkonzentration beim Parameter Nr. 55 "Pestizide" in der EG-Richtlinie "Wasser für den menschlichen Gebrauch"

verlangt die EG einen sicheren Schutz des Trinkwassers und seiner Ressourcen vor diesen Stoffen. Im wesentlichen und wichtigsten ist dieses Verlangen in der Bundesrepublik Deutschland durch die Pflanzenschutzgesetzgebung erreicht oder, um es in der Verwaltungssprache der EG auszudrücken, in nationales Recht umgesetzt.

Die Forderung der EG geht jedoch über unsere nationale Regelung hinaus, indem der Schutz des Trinkwassers und seiner Ressourcen nicht nur qualitativ, sondern quantitativ gesichert sein soll.

Es nützte wenig, wollte man sich darauf beschränken, in der Trinkwasser-Verordnung einen Grenzwert für Pflanzenschutzmittel einzufügen. Der Erfolg wäre, vorausgesetzt, es existiere eine zuverlässige chemische Analytik, daß hier und dort geringfügige oder gravierende Grenzwertüberschreitungen festgestellt würden. Da in dem sehr niedrigen Konzentrationsbereich Aufbereitungsmaßnahmen ebenso teuer wie erfolglos sind, bliebe nur der Ausweg, über eine Verminderung der vorsorglichen Sicherheit mit Ausnahmeregelungen zu arbeiten. Eine solche Verfahrensweise widerspricht den Leitsätzen der Trinkwasserversorgung, den Prinzipien des Umweltschutzes in Deutschland und auch dem bisherigen Vorgehen.

Wie auch in anderen Fällen, ich denke hierbei an Nitrat und Mineralöle, hat die Anforderung der Trinkwasser-Verordnung, ohne daß sie selbst eine Regelung für den Umweltschutz ist, eine zielsetzende Wirkung auf die jeweils betroffenen Bereiche.

Für die Pflanzenschutzmittel bedeutet das, die Zulassung und die Anwendungsverbote und -einschränkungen unter dem durch den Grenzwert für Pflanzenschutzmittel klar formulierten Ziel offiziell auszusprechen. Aber auch dann kann niemand garantieren, daß Pflanzenschutzmittel wirklich nicht in den Untergrund gelangen.

Wer will sicherstellen, daß diese Mittel allenthalben wirklich sachgerecht angewendet werden, daß die Abbauverhältnisse im Boden und im Untergrund überall den jeweiligen Erfordernissen entsprechen?

Es wird deshalb erforderlich sein, die Anwendung der Pflanzenschutzmittel fachlich zu überwachen, sie auf die örtlichen Gegebenheiten unter Beachtung des standortgerechten Anbaus abzustimmen. Hier ergeben sich Parallelen zu dem Bemühen, den Nitratedeintrag in das Grundwasser einzudämmen.

Aber auch wenn eine solche Anwendungskontrolle zusätzlich wesentlich dazu beiträgt, die Grundwasservorkommen zu schützen, muß damit gerechnet werden, daß es zumindest vereinzelt zu Verunreinigungen kommt.

Wegen der bereits seit vielen Jahren bestehenden wirksamen gesetzlichen Regelungen auf dem Gebiet der Pflanzenschutzmittel und in Hinblick auf eine zu schaffende fachliche Anwendungskontrolle erscheint es nicht notwendig, den Parameter Pflanzenschutzmittel mit allen über dreihundert Wirkstoffen zweimal im Jahr zu bestimmen. Der Entwurf der Trinkwasser-Verordnung sieht daher vor, daß Untersuchungen auf Pflanzenschutzmittel bei Verdacht von der

Behörde veranlaßt werden. Hierbei dürften die Erkenntnisse der fachlichen Anwendungskontrolle zur Begründung des Verdachts und die Kenntnis der in den Einzugsgebieten ausgebrachten Wirkstoffe die Überwachung der Trinkwassergewinnung erleichtern und den Kostenaufwand erheblich vermindern.

Es ist ein Nachteil, daß zur Zeit nur etwa ein Drittel der zugelassenen Wirkstoffe im Konzentrationsbereich des Grenzwertes quantitativ analytisch nachgewiesen werden kann. Um Gelegenheit zu geben, die Analytik zu vervollständigen, wird in der Trinkwasser-Verordnung für den Parameter der Pflanzenschutzmittel ein Aufschub von drei Jahren gewährt. Soweit es möglich ist, können aber auch jetzt schon Untersuchungen durchgeführt werden.

Bei der Entnahme von Wasser für die Trinkwasserversorgung aus Seen insbesondere aber aus großen Flüssen sind die Verhältnisse unübersichtlicher und schwieriger als bei der Grundwasserentnahme. Die Einzugsgebiete oberstrom Entnahmestelle sind meist so groß, am Rhein reichen sie noch weit in verschiedene benachbarte Staaten, daß es unmöglich erscheint, einen Überblick über die Verwendung von Pflanzenschutzmitteln zu erhalten.

Bei direkter Entnahme aus der fließenden Welle wurden innerhalb kurzer Zeit unterhalb der Mündung des Mains in den Rhein sechs verschiedene Triazine gefunden, von denen eines, das Atrazin, meist den vorgesehenen Grenzwert überschritt [2]. Bei der Aufbereitung des Wassers wird diese Stoffgruppe nur von wenig belasteter Aktivkohle zurückgehalten.

Die am Niederrhein und der Ruhr übliche Gewinnung des Wassers durch Uferfiltration bringt nach längerer Adaptionzeit gleichfalls eine gewisse Rückhaltung, doch nur bei gleichbleibend niedrigen Konzentrationen. Die Pflanzenschutzmittel in Flüssen werden vermutlich jedoch überwiegend aus Bodenabschwemmungen als Folge hoher Niederschläge stammen, so daß in den Flüssen mit stark wechselnden Konzentrationen an Pflanzenschutzmitteln gerechnet werden muß.

Aus dieser Betrachtung ergibt sich, daß Untersuchungen auf Pflanzenschutzmittel bei der Gewinnung von Trinkwasser aus Oberflächengewässern wesentlich häufiger durchgeführt werden müssen als bei Grundwasserentnahmen. Die Erfahrung wird aber lehren, daß man auch hier sicher nicht auf alle Wirkstoffe untersuchen muß [3, 4].

Außer der Tatsache, daß die EG in der Richtlinie 80/778 EWG einen Grenzwert für "Pestizide und ähnliche Stoffe" festgesetzt hat, ist wohl auch dessen Betrag von Bedeutung. Als Teilnehmer an der Expertenrunde zur Vorbereitung eines Kommissionsentwurfs erinnere ich mich sehr genau, daß die Experten aller Länder und die Kommissionsbeamten sich darin einig waren, daß Stoffe dieser Stoffklasse nicht in das Trinkwasser gehören. Um dieses Nicht-Vorhandensein in einem Tabellenanhang auszudrücken, benutzte man die Festsetzung einer niedrigen Konzentration von 0,1 µg/l für ein einzelnes "Pestizid oder ähnlichen Stoff" und 0,5 µg/l für deren mehrere. Es handelt sich hierbei um eine vollziehbare, praktische Beschreibung des "Nichts", da man gelernt hat, daß Nichts nicht Nichts, sondern doch etwas ist, wenn auch nur ein bißchen. Der Para-

meter "Pestizide und ähnliche Stoffe" wie auch der Betrag des Grenzwertes wurden, soweit mir bekannt, in den Ratsverhandlungen von keiner Seite beanstandet.

Zwölf Jahre nach der Grenzwertfestsetzung durch die Expertengruppe der EG-Kommission hat die WHO in ihren Guidelines for Drinking Water Quality für einige Pflanzenschutzmittel Guidelevels empfohlen [5]. Hier zeigt sich nun, daß es sogar Mittel gibt, für die man einen noch weiter erniedrigten Grenzwert hätte festsetzen müssen, wenn deren Verwendung inzwischen nicht verboten oder stark eingeschränkt worden wäre.

Es gibt aber auch Mittel, deren Eigenschaften dazu führen, daß man unter den Modalitäten der WHO-Ermittlung zu höheren Guidelevels kommt, z.B. beim 2,4,5-T. Für das in einigen Trinkwasserversorgungen in Baden-Württemberg infolge von Maisanbau bei ungeeigneten Boden- und Untergrundverhältnissen aufgetretene Atrazin errechnet man aus dem von der Deutschen Forschungsgemeinschaft ermittelten DTA von 0,008 mg/kg ein Guidelevel von knapp 3 µg/l. Dieser Wert liegt nur rund eine Zehnerpotenz über dem Grenzwert der zukünftigen Trinkwasser-Verordnung.

Soweit bei den zur Anwendung kommenden Pflanzenschutzmitteln zwischen Guidelevel und dem auch unter vorsorglichen Gesichtspunkten festgesetzten niedrigeren Grenzwert oder der höchstzulässigen Konzentration ein genügend großer Unterschied besteht, können unter Wahrung der von der EG-Richtlinie 80/778 EWG und der Trinkwasser-Verordnung abgesteckten Grenzen zeitlich begrenzte und mit Auflagen versehene Ausnahmegenehmigungen erteilt werden. Die Trinkwasser-Kommission des BGA wird sich mit Empfehlungen für solche Ausnahmen befassen. Die Tatsache, daß von einer Ausnahme Gebrauch gemacht werden muß, sollte bei dieser Klasse von Stoffen, die ausschließlich durch Menschenhand in die Gewässer gelangt, unmittelbar zu Restriktionen bei der Zulassung und bei der Anwendung führen.

Literatur

1. Wasserversorgungsbericht herausgegeben vom Bundesminister des Innern. Erich Schmidt Verlag, Berlin 1982, ISBN 3503 02 183 3
2. Haberer, K., Karrenbrock, F. und Oehmichen, H.: Auftreten von Stickstoffherbiziden in Oberflächengewässern. GWF-Wasser/Abwasser 126 (1985) 482
3. Schmidt, K.: Grundwassererneuerung und Wassergewinnung. Zbl. Bakt. Hyg. I Abt. Orig. B 172 (1980) 134-155

4. Bauer, U.: Über das Verhalten von Bioziden bei der Wasseraufbereitung unter besonderer Berücksichtigung der Langsandsandfiltration. Veröff. des Instituts für Wasserforschung GmbH und der Hydrol. Abt. der Dortmunder Stadtwerke AG, Nr. 15 (1972)
5. Guidelines For Drinking-Water Quality, Vol. 1 Recommendations, Vol. 2, Health Criteria and Other Supporting Information. World Health Organization, Geneva (1984)

Möglichkeiten und Probleme bei der Anwendung von Pflanzenbehandlungsmitteln in Wasserschutzgebieten

G. Meinert, M. Häfner

1. Zusammenfassung

Die Landwirtschaft will ihren Teil zur Reinhaltung des Grundwassers leisten. Sie braucht Informationen über die Lage der Wasserschutzgebiete und Schutzzonen. Für die Praktiker muß klar sein, ob die Schutzzone II nach der 50-Tage-Linie abgegrenzt ist, so daß Pflanzenschutzmittel mit der W2-Auflage in der Schutzzone III angewendet werden können.

In Baden-Württemberg sind Kreiskarten mit den rechtskräftig festgesetzten, im Rechtsverfahren befindlichen und geplanten Wasserschutzgebieten bei den Pflanzenschutzdienststellen vorhanden. Auf Folien und Dias werden diese Kreiskarten in Versammlungen und Seminaren den Praktikern vorgestellt. In allen Beratungshinweisen des amtlichen Pflanzenschutzdienstes wird auf den Wasserschutz eingegangen.

Pflanzenschutzmittel sind sachgerecht und bestimmungsgemäß anzuwenden. Auch unter Berücksichtigung der integrierten Aspekte kann man auf den Einsatz chemischer Pflanzenschutzmittel nicht verzichten, ohne einschneidende Ertragsausfälle und Verschlechterungen der Qualität hinzunehmen. Bei der Bekämpfung von Schadorganismen in Wasserschutzgebieten ergeben sich relativ wenige Probleme, die im Einzelfall aber doch gravierend sein können (Wirkungslücken, Verteuerung). Es zeigt sich auch, daß wegen ihrer nützlingschonenden Wirkung einerseits bevorzugt empfohlene Mittel andererseits mit der W2-Auflage versehen sein können.

Die Lücken können nicht oder nur mit erhöhtem Aufwand geschlossen werden. Über einen Ausgleich für den auftretenden Nutzungsausfall im Wasserschutzgebiet wird sicherlich eine Lösung gefunden werden müssen.

Die Landesanstalt für Pflanzenschutz, Stuttgart, hat 1984 und 1985 auf einem 3,21 ha großen Versuchsfeld, das über ein eigenes Dränagesystem verfügt, nach vorausgegangener Anwendung atrazin-, simazin- und terbuthylazinhaltiger

Mittel, Dränagewasserproben auf Pflanzenschutzmittel-Rückstände untersucht. Es konnten in allen Dränagewasserproben Rückstände dieser Mittel nachgewiesen werden. Dabei ist bemerkenswert, daß die Gehalte des Wirkstoffes Terbutylazin, der keine Wasserschutzgebietsauflage hat, in der gleichen Größenordnung liegen wie die des Wirkstoffes Simazin, der seit 1985 mit der Wasserschutzgebietsauflage W2 versehen ist.

Weiterhin geht aus den Untersuchungsergebnissen hervor, daß nach einer Pflanzenschutzmittel-Anwendung im späten Frühjahr der Abtransport von Pflanzenschutzmittel-Rückständen in tiefere Bodenschichten im allgemeinen verstärkt erst im darauffolgenden Winterhalbjahr und Frühjahr erfolgt. Im Frühjahr, Sommer und Herbst des Anwendungsjahres dagegen kommt es in der Regel nur zu kurzfristigen Einträgen von Pflanzenschutzmittel-Rückständen in tiefere Bodenschichten.

Schließlich machen die ermittelten Simazin- und Terbutylazin-Gehalte der Dränagewasserproben deutlich, daß dränierte landwirtschaftliche Flächen eine direkte Pflanzenschutzmittel-Kontaminationsquelle für Oberflächengewässer darstellen.

Über das Dränagewasser hinaus wird auch Wasser eines im Ort liegenden Brunnens untersucht, in dessen Einzugsgebiet zur Unkrautbekämpfung im Mais terbutylazinhaltige Mittel seit 1984 eingesetzt werden. Eine Bilanzierung ist vorgesehen.

2. Regelungen für den Schutz des Grundwassers

Die sachgerechte und bestimmungsgemäße Anwendung von Pflanzenschutzmitteln im modernen Acker-, Obst-, Reb-, Gemüse- und Zierpflanzenbau sowie in den Sonderkulturen Hopfen, Tabak und Spargel wird auch künftig notwendig sein, um die Erträge zu sichern und die Qualität der pflanzlichen Erzeugnisse auf die Ansprüche des Handels und der Verbraucher auszurichten. Zur Verringerung des Arbeitsaufwandes werden etwa 70% der Herbizide eingesetzt. Von dem hohen Stand der Rationalisierung und Mechanisierung in der Landwirtschaft profitieren insbesondere die Verbraucher. Die anteiligen Ausgaben für Nahrungsmittel eines 4-Personenhaushaltes fielen von 46% (1950) auf 19% (1984).

Unstrittig ist, daß die Pflanzenschutzmittel neben Vorteilen auch Nachteile haben. Zu diesen gehört u.a. die mögliche Verunreinigung des Oberflächen- und des Grundwassers.

Vom Gesetzgeber wurde diese Gefährdung frühzeitig erkannt und entsprechende Verbote, Beschränkungen und Auflagen für die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln verfügt. Dem Schutz des Grundwassers dienen

1. die Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung,
2. die Wasserschutzgebietsauflagen für Pflanzenschutzmittel,
3. der "Positivkatalog" in Baden-Württemberg.

2.1 Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung

20 besonders wassergefährdende Wirkstoffe sind in der Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung aufgeführt. Die Anwendung dieser Wirkstoffe ist im Wasserschutzgebiet und dem Zuflüßbereich von Trinkwassertalsperren verboten. Ausnahmen für die Anwendung in der Schutzzone III A können von der zuständigen Behörde genehmigt werden. Zweckmäßigerweise sollten alle Wirkstoffe mit der Wasserschutzgebietsauflage W1 in der genannten Verordnung enthalten sein. Leider kann die Novellierung der Verordnung zeitlich nicht mit der Zulassungspraxis schritthalten.

2.2 Wasserschutzgebietsauflage

Im Rahmen der Zulassungsverfahren werden die Mittel auch auf ihr Versickerungsverhalten und das Verhalten im Boden geprüft. Gegebenenfalls wird den Mitteln eine der 3 Wasserschutzgebietsauflagen W1, W2 oder W3 erteilt (Tab. 1). Diese Auflagen sind für den Anmelder des Pflanzenschutzmittels bindend, für den Anwender des Mittels haben sie empfehlenden Charakter, wobei der Hinweis auf § 22 Wasserhaushaltsgesetz angebracht ist.

Tab. 1: Erklärung der Wasserschutzgebietsauflagen

-
- W_1 = Keine Anwendung, Lagerung oder sonstiger Umgang mit Präparat oder Behandlungsflüssigkeit in Zuflüßbereichen (Einzugsgebiete) von Grund- und Quellwassergewinnungsanlagen bzw. Trinkwassertalsperren.
- W_2 = Die Anwendung, Lagerung oder sonstiger Umgang mit Präparat oder Behandlungsflüssigkeit in Zuflüßbereichen (Einzugsgebieten) von Grund- und Quellwassergewinnungsanlagen ist nur auf Flächen erlaubt, von denen die Fließzeit des Wassers bis zur Fassungsanlage - nach Auskunft der zuständigen Wasserbehörde - mehr als 50 Tage beträgt; d.h. bei Wasserschutzgebieten, die von den nach Landesrecht zuständigen Behörden nach den vom Deutschen Verein des Gas- und Wasserfaches e.V., Eschborn, aufgestellten Richtlinien für Trinkwasserschutzgebiete in Schutzzonen unterteilt sind, ist die Anwendung nur in Zone III zulässig. In Zuflüßbereichen von Trinkwassertalsperren ist die Anwendung grundsätzlich nicht erlaubt.
- W_3 = In Zuflüßbereichen (Einzugsgebieten) von Grund- und Quellwassergewinnungsanlagen ist die Durchführung des Tauchvorganges nur auf Flächen erlaubt, von denen die Fließzeit des Wassers bis zur Fassungsanlage bzw. Talsperre - nach Auskunft der zuständigen Wasserbehörde - mehr als 50 Tage beträgt; d.h. bei Wasserschutzgebieten, die von den nach Landesrecht zuständigen Behörden nach den vom Deutschen Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.; Eschborn, aufgestellten Richtlinien für Trinkwasserschutzgebiete in Schutzzonen unterteilt sind, ist die Anwendung nur in Zone III zulässig. Die behandelten Pflanzen können jedoch in der Zone II von Wasserschutzgebieten bzw. auf den dieser Zone entsprechenden Flächen anderer Einzugsgebiete von Grundwassergewinnungsanlagen ausgepflanzt werden. In Zuflüßbereichen von Trinkwassertalsperren ist die Anwendung grundsätzlich nicht erlaubt.
-

2.3 Positivkatalog

In Baden-Württemberg gibt das Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft, Umwelt und Forsten eine Zusammenstellung aller zugelassenen Wirkstoffe ohne Wasserschutzgebietsauflagen in etwa zweijährigem Rhythmus heraus ("Positivkatalog"). Die aufgeführten Pflanzenschutzmittel können in Wasserschutzgebieten (außerhalb der Fassungszone) angewendet werden, ohne daß die Abgrenzung der einzelnen Schutzzonen zu beachten ist. Eine Verschärfung gegenüber den Wasserschutzgebietsauflagen der BBA ist darin zu sehen, daß auch Pflanzenschutzmittel mit der W2-Auflage nicht in der Schutzzone III angewendet werden sollen. Gerechtfertigt ist dies aufgrund der in weiten Teilen Baden-Württembergs bestehenden ungünstigen hydrogeologischen Verhältnisse beispielsweise auf der Schwäbischen Alb, in der Oberrheinebene, in Teilen der Hohenloher Ebene und des Main-Tauber-Kreises. In diesen Gebieten kann bei der Ausweisung der Schutzzone II aus verschiedenen Gründen nicht immer die 50-Tage-Linie eingehalten werden, so daß die W2-Auflage auch für Teile der Schutzzone III (bis 50-Tage-Linie!) gelten müßte. Der Positivkatalog ist für die Anwender von Pflanzenschutzmitteln in Baden-Württemberg eine Empfehlung, für die Landesbediensteten jedoch hinsichtlich der Beratung verbindlich.

3. Umfang der Wasserschutzgebiete

3.1 In der Bundesrepublik

Nach Angaben der Pflanzenschutzdienste der Länder bzw. der Wasserwirtschaftsbehörden des Freistaates Bayern sind die derzeit ausgewiesenen und im Verfahren befindlichen Wasserschutzgebiete in der Bundesrepublik zusammengestellt worden (Tab. 2). Auch die geplanten Wasserschutzgebiete wurden dabei berücksichtigt. Es zeigt sich, daß die Ausweisung von Wasserschutzgebieten in den nächsten Jahren erheblich zunehmen wird.

3.2 In Baden-Württemberg

Von der Gesamtfläche (3.575.000 ha) Baden-Württembergs werden 43% landwirtschaftlich und 36% waldbaulich genutzt. Die 3.163 vorgesehenen Wasserschutzgebiete sind zu 60% (1.884) rechtskräftig festgesetzt, zu etwa 30% (975) im Verfahren befindlich und zu 10% (304) im Planungsstadium. Die Gesamtfläche der Wasserschutzgebiete wird ca. 19% der Fläche Baden-Württembergs umfassen (etwa 660.000 ha).

Die Nutzung der 1984 rechtskräftig festgesetzten Wasserschutzgebiete (340.200 ha) gliedert sich in 41% Wald, 54% Flur und 6% Überbauung. Von den Wasserschutzgebieten in der Flur entfallen 7% auf die Zonen I und II, 77% auf die Zone III A und 16% auf die Zone III B. Dieses Verhältnis wird voraussichtlich auch bei den weiteren noch rechtskräftig auszuweisenden Wasserschutzgebieten bestehen bleiben. Daraus ist zu folgern, daß ca. 21% der landwirtschaftlich genutzten Flächen Baden-Württembergs in Wasserschutzgebieten liegen wird.

Tab. 2: Wasserschutzgebiete in einigen Ländern
(Angaben der Pflanzenschutzdienste bzw. Wasserwirtschaftsbehörden)

Land	Anzahl der ausgewiesenen u. im Verfahren befindlichen Wasserschutzgebiete	Gesamtfläche ha	Schutzzone I u. II ha	Schutzzone III ha
<u>Baden-Württemberg</u>	2.859 3.163 *)	341.000 659.896	23.300 -	317.700 -
<u>Bayern</u>	4.000 4.200 *)	238.000 260.000	78.000 83.000	160.000 177.000
<u>Bremen</u>	2 3 *)	15 4.300	-	-
<u>Hessen</u>	970 15.000 *)	365.000	33.600	33.100
<u>Niedersachsen</u>				
LWK Weser-Ems	116	141.091	-	-
LWK Hannover (Stand 1975)	488	48.500	-	-
<u>Nordrhein-Westf.</u>	300	267.500		
LWK Westfalen-Lippe	706 *)	470.500 *)	-	-
LWK Rheinland	97	114.300 338.000 *)		
<u>Rheinland-Pfalz</u>	2.229	253.600	-	-
<u>Saarland</u>	56 150	39.000 90.000 *)	73.000	26.000
<u>Schleswig-Holstein</u>	11 weitere Schutzgebiete geplant	12.628	-	-

*) geplant

4. Anwendung von Pflanzenschutzmitteln in Wasserschutzgebieten

Die Frage nach der mengenmäßigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln wird häufig gestellt, um die Belastung der Umwelt daraus ableiten zu können. Bisher gibt es hierfür keine regelmäßigen statistischen Erhebungen. Im Rahmen eines Forschungsvorhabens hat die Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Braunschweig, in Zusammenarbeit mit dem Pflanzenschutzdienst der Länder die durchschnittlich aufgewendeten Mittelmenngen für die einzelnen ackerbaulichen Kulturen erhoben (Tab. 3). Allerdings können diese Zahlen nur gro-

Tab. 3: In den wichtigsten Ackerbaukulturen ausgebrachte Herbizide, Fungizide und Insektizide in der BRD 1979 [1]

Kultur	Wirkstoffmengen					
	Herbizide *)		Fungizide		Insektizide	
	in t	in kg/ha	in t	in kg/ha	in t	in kg/ha
W-Weizen	4221,9	2,86	1387,3	0,94	87,7	0,06
S-Weizen	292,9	2,06	79,6	0,56	5,7	0,04
W-Gerste	2913,6	2,68	302,6	0,28	2,1	0,002
S-Gerste	1602,8	1,80	78,1	0,09	5,7	0,006
Roggen	1003,1	1,79	103,2	0,18	0,7	0,001
Hafer	1233,0	1,70	35,0	0,05	8,4	0,01
Körnermais	178,2	1,60	1,1	0,01	3,9	0,04
Silomais	816,7	1,26	6,3	0,01	15,2	0,02
Raps	448,4	3,62	1,4	0,01	43,2	0,35
Kartoffeln	275,2	1,01	1073,2	3,92	86,6	0,32
Z-Rüben	1560,4	4,01	6,5	0,02	211,0	0,54
F-Rüben	492,5	2,92	1,3	0,008	31,0	0,18

*) ohne Kalkstickstoff

be Anhaltswerte sein, weil die regionalen Unterschiede durch die strukturellen Verhältnisse bedingt sehr groß sein können.

Über den Absatz von Pflanzenschutzmitteln, gegliedert nach Herbiziden, Fungiziden, Insektiziden und anderen Gruppen, liegen jährliche Angaben des Industrieverbandes Pflanzenschutz e.V., Frankfurt vor. Die Angaben in Tab. 4

Tab. 4: Abgesetzte Wirkstoffmenge in t (IPS)

	1980	1981	1982	1983	1984
Herbizide	20.857	19.507	17.810	19.339	20.306 *)
Fungizide	6.549	7.010	7.212	7.572	7.723 *)
Insektizide	2.341	2.405	1.952	2.152	2.109 *)
Andere	3.183	2.871	2.433	2.287	2.462 *)
Summe	32.930	31.793	29.407	31.350	32.600 *)

*) geschätzte Zahlen

sind etwa um 20% zu vermindern, da diese außerhalb des landwirtschaftlichen Bereiches angewandt werden. Die Daten sind nicht vollständig, weil nicht alle Pflanzenschutzmittel-produzierenden Firmen Verbandsmitglieder sind.

Zudem läßt sich von der Höhe der angewandten Mittelmenge nicht auf die tatsächliche Belastung der Umwelt schließen. Voraussetzung für die Zulassung eines Mittels ist u.a. seine Wirksamkeit bei einer bestimmten Aufwandmenge, die sich bei den verschiedenen Mitteln in weiten Bereichen von etwa 5 g/ha bis über 40 kg/ha an Wirkstoff bewegen kann. Hinzu kommt die unterschiedliche Zahl der Anwendungen der Pflanzenschutzmittel je nach Kultur und Bewirtschaftungsintensität. Für Baden-Württemberg ist die geschätzte Anzahl der Behandlungen und der Anteil der mit Pflanzenschutzmitteln behandelten Flächen in der Tab. 5 zusammengestellt.

5. Probleme und Möglichkeiten bei der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln in verschiedenen Kulturen in Wasserschutzgebieten

Auch bei der Beachtung der integrierten Möglichkeiten im Pflanzenschutz, kann auf die Anwendung chemischer Mittel nicht verzichtet werden. Es ergeben sich bei der Bekämpfung von Schadorganismen an Kulturpflanzen in Wasserschutzgebieten, insbesondere in der Schutzzone II, einige einschneidende Lücken (Tab. 6). Sie beziehen sich in erster Linie auf die Unkrautbekämpfung. Die Landwirte, Obst- und Gemüsebauern sind aber gerade auf diesem Gebiet auf Herbizide angewiesen, um die teure Handarbeit zu reduzieren. Alternativverfahren wie Hacken, Striegeln, Mähen oder Abflämmen sind in der Regel aufwendiger und nicht so wirksam. Das Fehlen von in Wasserschutzgebieten anwendbaren Herbiziden kann sogar zu einem Verzicht auf den Anbau bestimmter Kulturen wie Raps, Erbsen und Ackerbohnen führen. Dies wirkt sich negativ auf die Vielfalt der Fruchtfolge und verstärkend auf den Befall der verbleibenden, öfter angebauten Kulturpflanzen mit sogenannten Fruchtfolgeschädlingen und -krankheiten aus. So wäre ein noch intensiverer Getreideanbau mit einem höheren Einsatz chemischer Mittel verbunden.

Im Getreidebau können alle wichtigen Unkräuter/Ungräser, pilzlichen und tierischen Schadorganismen mit Pflanzenschutzmitteln ohne Wasserschutzgebietenauflage bekämpft werden. Auch im Rübenbau gibt es in der Unkrautbekämpfung keine prinzipiellen Lücken. Allerdings ist auf die fehlende Möglichkeit der gezielten Bekämpfung der Ungräser im Nachauflaufverfahren in der Schutzzone II hinzuweisen, weil die entsprechenden Mittel die W2-Auflage haben. Die Anwendung von Nematiziden gegen das Rübenzystenälchen (*Heterodera schachtii*) ist in Wasserschutzgebieten wegen der starken Wassergefährdung der Nematizide nicht möglich. Gegen das regionale Auftreten der Rübenkopffälchen (*Ditylenchus dipsaci*) können in der Schutzzone II keine chemischen Maßnahmen ergriffen werden. Im Kartoffelbau bestehen Lücken in der Schutzzone II bei der Bekämpfung der Ungräser und des Klettenlabkrautes.

Tab. 5: Geschätzte Anzahl der Behandlungen und der mit Pflanzenschutzmitteln behandelten Flächen in Baden-Württemberg

	% der LF	Herbizide (von-bis)	% beh. Kultur Flächen	Fungizide (von-bis)	% beh. Kultur Flächen	Insektizide (von-bis)	% beh. Kultur Flächen
Winterweizen	13,6	1,5 (1-3)	98	1,5 (1-3)	70	1,0 (1)	25
Zuckerrüben	1,4	2,0 (1-3)	99	1,0 (1)	1	1,5 (1-3)	70
Raps	2,0	1,2 (1-2)	98	1,0 (1)	20	2,2 (1-4)	100
Mais	8,0	1,2 (1-2)	98	-	0	1,3 (1-2)	99
Grünland	41,6	1,0 (1)	<1	-	0	-	0
Hopfen	0,01	1,0 (1)	10	11 (7-14)	100	3,0 (2-4)	100
Tabak	0,01	1,0 (1)	20	6 (5-8)	100	1,0 (1-2)	30
Kernobst	1,2	1,5	85	13 (10-16)	100	4 (3-5)	100
Steinobst (Kirschen)		1,0	30	3 (2-4)	60	2 (2-3)	60
Weinbau	1,6	1,0	75	6 (5-7)	100	1,3 (1-2)	100

landwirtschaftliche Nutzfläche (LF): 1.506.379 ha

Tab. 6: Möglichkeiten und Probleme bei der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln in Wasserschutzgebieten

+ : möglich
 - : nicht möglich
 • = nicht möglich
 aber wünschenswert

Kultur und Schadorganismus	Schutzzone II (50-Tage-Linie!)	Schutzzone III
GETREIDE		
ein- und zweikeimblättr. Unkräuter	+	+
Flughafer	+	+
zweikeimblättr. Unkräuter	+	+
Blattläuse	+	+
Sattelmücke	•	+
Blatt- u. Ährenkrankheiten	+	+
	•	

RÜBEN		
einkeimblättr. Unkräuter	+ Vorauflauf	
	- Nachauflauf	+
zweikeimblättr. Unkräuter	+	-
Disteln	-	-
Drahtwurm, Moosknopfkäfer	+	+
Rübenzystenälchen	-	-
Rübenkopffälchen	-	+
Blattläuse/Rübenfliege	+	+
Blattläuse (Virusvektoren)	•	+

KARTOFFELN		
einkeimblättrige Unkräuter	-	+
Flughafer	+/-	+
zweikeimblättrige Unkräuter	+	+
Klettenlabkraut	-	+
Kartoffelkäfer	+	+
Blattläuse (Virusvektoren)	+	+
	•	
Kraut- u. Knollenfäule	+	+
Krautabtötung	+	+

Kultur und Schadorganismus	Schutzzone II (50-Tage-Linie!)	Schutzzone III
RAPS		
ein- u. zweikeimblättr. Unkräuter	+/-	+
Ausfallgetreide	+/-	+
zweikeimblättrige Unkräuter	+	+
Rapserrdfloh, Erdflöhearten	+	+
Rapsstengelrüßler, Kohltriefbrüßler	+	+
Rapsglanzkäfer	+	+
Kohlshotenrüßler, Kohlshotenmücke	+	+

MAIS		
Hirsearten	+	+
Ackerfuchsschwanz, Flughäfer	-	+
zweikeimblättrige Unkräuter	+	+
Drahtwurm	+	+
Fritfliege	+	+
Maiszünsler	+	+

ACKERBOHNEN		
einkeimblättrige Unkräuter	+	+
zweikeimblättrige Unkräuter	+/-	+
Klettenlabkraut	-	+
Blattläuse	-	+

ERBSEN		
einkeimblättrige Unkräuter	+	+
zweikeimblättrige Unkräuter	+/-	+
Klettenlabkraut	-	+
Blattläuse	-	+

Im Rapsanbau steht gegen die Ungräser einschließlich des Ausfallgetreides nur ein einziges Mittel im Nachauflaufverfahren zur Verfügung. Hinsichtlich der Auflockerung der Fruchtfolge ist der zunehmende Anbau von Leguminosen wie Erbsen und Ackerbohnen sehr zu begrüßen. Dabei ist die Beseitigung des Klettenlabkrautes mit Herbiziden in der Schutzzone II nicht möglich. Oft müssen während der Blüte Blattläuse bekämpft werden, hierfür fehlt ein nicht bienengefährliches Mittel.

Probleme ergeben sich bei der Unkrautbekämpfung im Mais. Das Alternativpräparat zu Atrazin ist 5fach teurer und nicht so sicher in der Wirkung. Ackerfuchsschwanz und Flughafer werden von diesem Mittel nicht erfaßt. Als möglicher Ausweg sind mechanische Verfahren wie Hacken zu prüfen. In der Landesanstalt für Pflanzenschutz wird derzeit das Verhalten des Alternativpräparates Terbutylazin zur Unkrautbekämpfung in Mais im Boden untersucht.

6. Belastung von Dränagewasser mit Terbutylazin und Simazin

6.1 Aufgabenstellung

Während die Mobilität des Wirkstoffes Atrazin im Boden auch durch zahlreiche Untersuchungen in naturgewachsenen Böden belegt ist, liegen über das Mittel Terbutylazin bis zum heutigen Tag nur wenige derartige Ergebnisse in der Literatur vor. Ziel der vorliegenden Untersuchungen ist es daher, die Mobilität des Wirkstoffes Terbutylazin in naturgewachsenen Böden zu studieren und dabei Informationen insbesondere über den Austrag dieses Wirkstoffes mit dem Sickerwasser in tiefere Bodenschichten zu gewinnen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen dann eine praxismgerechte Bewertung terbutylazinhaltiger Präparate ermöglichen.

6.2 Versuchsdaten und -ergebnisse

Als Versuchsort wurde auf der Schwäbischen Alb eine landwirtschaftliche Fläche mit einer Größe von 3,21 ha gewählt. Diese bot sich an, weil sie über ein eigenes Dränagesystem verfügt. Die Dränagerohre, die vor 13 Jahren in 80 bis 100 cm Tiefe verlegt wurden, leiten das Stauwasser in einen Graben ab. Dieser mündet in die Donau. Damit wird das Dränagewasser des Versuchsfeldes schließlich in die Donau eingetragen. Die Bodenart des Versuchsfeldes ist sandiger Lehm mit unterschiedlicher Mächtigkeit. Der Untergrund ist klüftig.

Das Versuchsfeld wurde am 20. April 1984 erstmals mit einem terbutylazinhaltigen Pflanzenschutzmittel behandelt. Zum Einsatz kam das Handelspräparat Gardoprim 500 flüssig, dessen Terbutylazingehalt 490 g je Liter Präparat beträgt. Um eine breitere Unkrautwirkung sicherzustellen, wurde neben Gardoprim 500 flüssig auch das simazinhaltige Mittel Gesatop 500 flüssig eingesetzt, dessen Wirkstoffgehalt 500 g pro Liter Präparat beträgt. Beide Mittel wurden als Tankmischung ausgebracht, und zwar mit einem Mittelaufwand pro ha von 1,5 l Gardoprim 500 flüssig und 1,0 l Gesatop 500 flüssig.

Die Dränage des Versuchsfeldes blieb im Jahr 1984 mit Ausnahme der Zeit um den 20. Mai und den 25. Juni trocken. In diesen Tagen führten starke Regenfälle zu einem Abtransport von Sickerwasser über die Dränagerohre. Größere Mengen Dränagewasser traten dann aber im Winterhalbjahr 1984/85 und im Frühjahr 1985 auf. Dabei speisten die Ablaufstutzen der Dränagerohre ab Anfang Februar bis ungefähr Mitte April 1985 den an das Versuchsfeld angrenzenden Graben mit Dränagewasser. Daher konnten im Mai und Juni 1984 sowie im Winterhalbjahr 1984/85 und im Frühjahr 1985 Dränagewasserproben entnommen und auf Pflanzenschutzmittel-Rückstände untersucht werden. Die Probenahme erfolgte unmittelbar an den Ablaufstutzen der Dränagerohre. Die Untersuchungstermine sowie die ermittelten Terbutylazin- und Simazingehalte der Dränagewasserproben sind in Abbildung 1 dargestellt. Die Rückstandsbestimmung erfolgte gaschromatographisch unter Verwendung eines Stickstoffdetektors und einer 25 m langen Carbowax-20M-Kapillarsäule.

Aus der Abbildung ist zu ersehen, daß alle Dränagewasserproben Terbutylazin und Simazin enthalten. Die ermittelten Terbutylazin- und Simazingehalte im Dränagewasser liegen - je nach Probenahmetermin - bei 0,028 bis 0,977 µg/l Terbutylazin und 0,074 bis 1,170 µg/l Simazin. Dabei ist bemerkenswert, daß im April 1985 - also ungefähr 1 Jahr nach Anwendung der terbutylazin- und simazinhaltigen Mittel - das Dränagewasser immer noch mit Rückständen dieser Mittel belastet ist. In diesem Zusammenhang sei angemerkt, daß im Dränagewasser neben Terbutylazin und Simazin auch Atrazin-Rückstände festgestellt wurden. Da die Anwendung atrazinhaltiger Mittel auf dem Versuchsfeld nachweislich zum letzten Mal im April 1981 erfolgte, ist davon auszugehen, daß nach Anwendung von Herbiziden aus der Klasse der Triazine das Dränagewasser weit mehr als ein Jahr lang Rückstände dieser Stoffe enthalten kann.

Neben der Untersuchung des Dränagewassers auf die genannten Wirkstoffe, wird auch Wasser eines im Ortsinneren liegenden Brunnen auf die Wirkstoffe Atrazin, Simazin und Terbutylazin untersucht. Diese Arbeit ist längerfristig angelegt. Im Brunnenwasser wurden Atrazin und Simazin in ähnlichen Größenordnungen gefunden. Eine spätere Bilanzierung ist vorgesehen.

Literatur

1. Hille, M.: Erhebung über Art und Menge von chemischen Produkten in Verwendungsbereichen, in denen sie zu Umweltbelastungen führen. Umweltforschungsplan des Bundesministers des Innern, Forschungsbericht 1060 1006, 1982

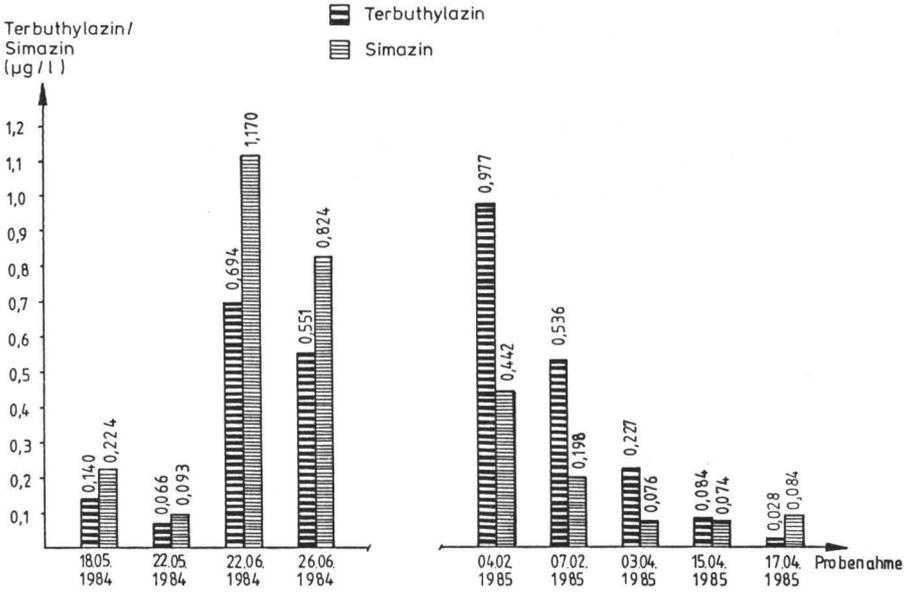


Abb. 1: Terbutylazin- und Simazin-Gehalte von Dränagewasserproben

Stand und Entwicklungstendenzen der Prüfung von Pflanzenbehandlungsmitteln auf ihre Grundwassergefährdung

F. Herzel

Zu den Aufgaben, die das Bundesgesundheitsamt nach dem Pflanzenschutzgesetz zu erfüllen hat, gehört der Schutz des Grundwassers als wichtigstem Rohstoff für das Lebensmittel Trinkwasser. Diese Aufgabe konzentriert sich also auf die Risikoabschätzung einer Grundwasserkontamination mit Pflanzenbehandlungsmitteln. Hierfür sind neben anwendungsbezogenen Parametern eine Reihe von substanzspezifischen Kriterien von besonderer Wichtigkeit, und zwar sind es die Beständigkeit der betreffenden Verbindungen gegenüber biologischem und chemischem Abbau sowie ihre Beweglichkeit im Boden [1]. Von diesen Prüfungen soll hier im wesentlichen die Rede sein.

Die Antragsteller legen zu dieser Fragestellung meist eine Fülle von Unterlagen vor. Es ist also keineswegs der Fall, daß - wie verschiedentlich verlautet - die Beurteilung der Grundwassergefährdung sich allein auf Resultate eines einzigen Modellversuchs stützt. Allerdings gehören diese Versuche nach Merkblatt 36 und 37 der Biologischen Bundesanstalt im allgemeinen zum obligaten Standard eines Zulassungsantrages.

Unterlagen zur Beständigkeit von Pflanzenbehandlungsmitteln in Boden, eines der beiden wichtigsten Kriterien bei der Bewertung einer potentiellen Grundwasserkontamination, werden im Rahmen des Zulassungsverfahrens unter anderem nach Merkblatt 36 erarbeitet, und zwar sind hier z.Z. Laborversuche mit 2 Standardböden vorgeschrieben. Das ist der jetzige Stand der Prüfung, jedoch wird sich das bald ändern. An Entwicklungstendenzen zeichnet sich, wie aus einer Arbeit von Schinkel [2] hervorgeht, folgendes ab:

Die Neu-Auflage des Merkblattes 36 der Biologischen Bundesanstalt stellt einen Stufenplan vor, der, je nach Metabolisierungsverhalten des Wirkstoffs, zunächst die Erweiterung der Labortests auf eine Reihe feldfrisch entnommener Böden verschiedenster Eigenschaften vorsieht. Wir haben vorgeschlagen, hierbei einen deutlich sauren und einen deutlich alkalischen Boden einzubeziehen, damit der pH-Wert der Böden ggf. den besonderen Eigenschaften eines

bestimmten zu prüfenden Wirkstoffs angepaßt werden kann; denn ebenso wie die Wasserlöslichkeit im nicht neutralen Bereich vom Dissoziationsverhalten der gelösten Substanz (pKa) abhängt, beeinflussen diese Eigenschaften möglicherweise auch die Umsetzungsgeschwindigkeit der Substanz in einem entsprechenden Boden, z.B. im Sinne einer Veränderung seiner Verfügbarkeit für bestimmte Mikroorganismen sowie für deren Entwicklungsbedingungen. Darüberhinaus ist eine unterschiedliche Wirkung auf das Adsorptionsverhalten zu erwarten, und das scheint mir für die Einschätzung des Risikos einer Grundwasserkontamination durchaus von Interesse zu sein.

Eine Verbesserung des Aussagewertes der Standversuche nach Merkblatt 36 läßt sich durch Verwendung von Polyurethanschäum-Hauben als zusätzliches Verschlussmaterial für die Inkubationsgefäße erzielen. Wie wir am Beispiel verschiedener, nur mäßig flüchtiger Wirkstoffe herausfanden, diffundieren insbesondere aus leichten Böden nicht unbeträchtliche Mengen des Wirkstoffs durch den Watte-Verschlusspropfen des Kolbens ab und verfälschen damit das Ergebnis in Richtung eines "beschleunigten Abbaues" der Verbindung [3]. Der Polyurethanschäum-Überzug hält die flüchtigen Stoffe (Wirkstoff oder auch Metaboliten) zurück und ermöglicht damit eine realistischere Bilanzierung der Versuchsergebnisse.

Die künftige Fassung des Merkblatts 36 sieht in der dritten Stufe die Anlage zusätzlicher Freilandversuche vor, wenn dies aufgrund der Ergebnisse der Untersuchungen aus Stufe 1 und 2 geraten erscheint.

Informationen über die Mobilität eines Pflanzenbehandlungsmittels werden u.a. durch Ergebnisse aus Versuchen nach Merkblatt 37 erhalten. Es handelt sich um Säulenversuche mit 3 standardisierten Böden im Labormaßstab. Da die Versuche nur über 48 Stunden laufen, vermitteln sie das Migrationsverhalten der frisch auf den Boden applizierten Präparate. Das ist der gegenwärtige Stand dieses Prüfverfahrens.

Die fertiggestellte Neufassung des Merkblatts 37 enthält eine wichtige Erweiterung, eine in bestimmten Fällen dem Versickerungsversuch vorzuschaltende Alterungsphase, während der eine mit dem Wirkstoff versetzte Bodenprobe nach Merkblatt 36 über einen bestimmten Zeitraum, z.B. 30 Tage, inkubiert wird, bevor sie auf eine Bodensäule aufgebracht und nach Merkblatt 37 beregnet wird.

Diese Variante verfolgt im wesentlichen zwei Ziele: Einerseits können die Versuche geeignet sein zu belegen, daß ein primär im Boden recht beweglicher Wirkstoff während seiner Inkubation allmählich selbst stärker sorbiert oder durch Übergang in weniger mobile Metaboliten fester gebunden wird. Die wichtigeren Aussagen dieses erweiterten Versuchs bestehen jedoch in neuen Informationen über das etwaige Auftreten mobiler Umwandlungsprodukte, die aus unbeständigen, nicht mobilen Wirkstoffen entstanden sind.

Eine weitere Abwandlung des Versuchsmodells nach Merkblatt 37, die bei uns noch in Erprobung ist und ggf. später aufgenommen werden könnte, berück-

sichtigt die Wasserspannung in den Bodenkörpern. Litz und Blume [4] haben auf diesem Sektor Untersuchungen an 2,4,5-T vorgenommen und fanden signifikante Unterschiede des Laufverhaltens zwischen ungesättigten und gesättigten Bedingungen. Der Grund für unsere Untersuchungen ist der verschiedentlich erhobene Einwand, daß die Versickerungsversuche nach Merkblatt 37 im Zustand der - beinahe - maximalen Wassersättigung ablaufen, der in der Natur nur selten anzutreffen ist. Eine Saugspannung von 50-60 cm Wassersäule, wie sie ohne großen Aufwand an den Säulen angelegt und aufrecht erhalten werden kann, führt z.B. beim Boden 2.1 zu einer Reduzierung des in der Säule unter Arbeitsbedingungen enthaltenen Wassers um 54%. Die Wasserspannung ist mit einem pF von etwa 1,8 allerdings noch um einiges entfernt von den hydraulischen Bedingungen, wie sie im Freiland bei Feldkapazität ($pF = 2,5$) anzutreffen sind.

An dieser Stelle gestatten Sie mir eine Bemerkung zum Aussagewert von Feldversuchen im Vergleich zu Labortests. Die letzteren gelten vielfach als nicht ausreichend praxisgerecht und damit für die Beurteilung des Umweltverhaltens weniger geeignet.

Ich möchte hierauf einwenden, daß bei Freilandversuchen einerseits die örtlichen Gegebenheiten zweier verschiedener Versuchspartellen kaum übereinstimmen, vor allem aber unterliegen die meteorologischen Bedingungen, die den entscheidenden Einfluß auf das Ergebnis haben, von Jahr zu Jahr oft außerordentlich starken Schwankungen. Besonders die vielfach im Rahmen einer Persistenzstudie im Freiland zusätzlich ermittelten Tiefenverlagerungen des Wirkstoffs, wie sie häufig im Zulassungsverfahren vorgelegt werden, müssen unter diesem Gesichtspunkt betrachtet werden. Bei der Klassifizierung von Stoffen hinsichtlich ihres Umweltverhaltens ist eine verlässliche Einstufung nur unter gut vergleichbaren Versuchsbedingungen möglich, und hier liegt die große Stärke der standardisierbaren Labortests. Nichtsdestoweniger stellen Freilandversuche den unverzichtbaren Bezug zur Praxis her, nur darf man sie nicht überbewerten, weil ihre Ergebnisse nun einmal nicht reproduzierbar sein können.

Zu den Entwicklungstendenzen bei der Abschätzung des Risikos einer Trinkwasserkontamination mit Pflanzenbehandlungsmitteln ist auch die Neu-Einführung und Weiterentwicklung einer Prüfung zu rechnen, die sich mit der Permeabilität polymerer Werkstoffe für bestimmte Bodenbegasungsmittel befaßt. Es geht hier um die Eigenschaft gasförmiger oder flüchtiger Substanzen, z.B. Methylbromid, durch die Wandungen von Polyethylen-Leitungsrohren in das Trinkwasser einzudiffundieren [5]. Wir konnten nachweisen, daß Methylbromid während kurzzeitiger Exposition wassergefüllter Hart-PE-Rohrstücke mit methylbromidbehandeltem Boden schnell in das Rohrmaterial und dann erst über Wochen langsam weiter in die Wasserfüllung eindringt.

Aus den angeführten Beispielen ergibt sich, daß die Entwicklungstendenzen hinsichtlich des Prüfumfanges für die Bewertung der Gefährdung des Grundwassers durch Pflanzenbehandlungsmittel steigend sind, d.h. die Anforderungen werden differenzierter. Sicherlich hat sich aus der nunmehr 15-jährigen Erfahrung

mit dem Pflanzenschutzgesetz ergeben, wo noch Wissenslücken auszufüllen sind. Auch sollte nicht verkannt werden, daß vom Gesetzgeber strengere Maßstäbe angelegt werden.

In diesem Zusammenhang sind - wohl auch in Erwartung besser präzisierter Anforderungen an die Reinheit von Trinkwasser - vermehrt Grundwasseruntersuchungen durchgeführt worden, die positive Befunde an Pflanzenbehandlungsmittel-Spuren erbrachten. Ich darf an dieser Stelle das Atrazin nennen, von dem auf der Schwäbischen Alb Konzentrationen im oberen ppt-Bereich im Grundwasser gefunden wurden und werden, und von dem auf dieser Veranstaltung sicherlich noch viel die Rede sein wird. Der Rat von Sachverständigen für Umweltfragen kommt in seinem Sondergutachten "Umweltprobleme der Landwirtschaft" zu der Feststellung, daß Pflanzenschutzmittel in jüngster Zeit auch bei Regelanwendung häufig ins Grundwasser gelangen und die EG-Werte überschreiten können; er zieht daraus den Schluß, daß für die Zulassungspraxis weitergehende Prüfungsanforderungen notwendig sind.

Gestatten Sie mir an dieser Stelle eine Anmerkung zum Begriff "Regelanwendung". Gemäß Pflanzenschutzgesetz verstehen wir darunter "die bestimmungsgemäße und sachgerechte" Anwendung. Das bedeutet, daß die Gebrauchsanweisung, vor allem aber die Anwendungsbedingungen in den Pflanzenschutzmittel-Verzeichnissen der Biologischen Bundesanstalt einschließlich ihrer Kennzeichnungsauflagen korrekt eingehalten werden. Für Atrazin resultiert daraus der Anwendungsausschluß innerhalb der 50-Tage-Linie. Es wäre interessant zu erfahren, wie es damit z.B. auf den mit Atrazin behandelten Flächen der Schwäbischen Alb mit ihrem bekanntermaßen karstigen Untergrund aussieht.

Der Ruf nach "besseren" Prüfverfahren und strengeren Zulassungsbedingungen, so meine ich, ist so lange verfrüht, wie eine korrekte Einhaltung aller Anwendungsbedingungen nicht sichergestellt ist. Vielleicht werden im Verlauf dieses Fachgesprächs entsprechende Daten vorgestellt werden; was uns bisher über "Kontaminationsfälle nach Regelanwendung" bekannt geworden ist, rechtfertigt m.E. die geforderten strengeren Maßnahmen kaum.

Abschließend möchte ich aus der Sicht der Zulassungspraxis einige Anregungen geben für die Verbesserung oder Vereinfachung des schwierigen Procedere bei den Anwendungsbeschränkungen zum Grundwasserschutz.

- Der Wunsch, möglichst zügig die restlichen Einzugsgebiete auszuweisen ist nicht neu; er soll jedoch trotzdem hier wiederholt werden! Relativ neu hingegen, glaube ich, ist der Appell, die Ausweisungen künftig nur noch streng nach den bekannten Richtlinien vorzunehmen.
- Eine seit langem gehegte Hoffnung ist es, eine Möglichkeit zu finden, den in der Vorbemerkung zu Anlage 2 und 3 der Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung verwendeten Begriff "Wasserschutzgebiete" durch "Einzugsgebiete von Grundwassergewinnungsanlagen" oder dergl. zu ersetzen. Damit wäre der Geltungsbereich der betreffenden Bestimmungen nicht mehr auf ausgewiesene Wasserschutzgebiete beschränkt. Bei Juristen bin ich mit dieser An-

regung auf Bedenken gestoßen; ich fände es dennoch begrüßenswert, auf diesem Wege weiter nach einer Lösung zu suchen.

- Zum Schluß eine vorsichtige Anregung:

Wie wäre es, wenn man - angesichts der zahlreichen berichteten Schwierigkeiten mit der Auflage W2 - auf den Einsatz von Pflanzenbehandlungsmitteln in der 50-Tage-Zone generell verzichten würde? Die Auflage W2 könnte entfallen, und die betroffene Fläche betrüge nicht viel mehr als 1,5% der Fläche der Bundesrepublik!

Literatur

1. Herzel, F.: Pflanzenschutzmittelanwendung und Trinkwasserschutz; Gesunde Pflanzen 29 (1977), 57 - 59
2. Schinkel, K.: Prüfung der Beständigkeit von Pflanzenschutzmitteln im Boden im Rahmen des Zulassungsverfahrens; Berichte über Landwirtschaft, Sonderheft 198 (1985), 9 - 21
3. Herzel, F., Schmidt, G.: Verhalten von Dichlobenil im Boden unter Modellversuchsbedingungen; Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd. 37 (1985), 36 - 39
4. Litz, N., Blume, H.-P.: Herbizidbewegungen in Bodensäulen bei unterschiedlichen Wasserspannungen; Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 30 (1981), 123 - 130
5. Herzel, F., Schmidt, G.: Durchlässigkeit von Kunststoffrohren für Methylbromid; Ges.-Ing. 106 (1985), 43 - 46

Zur Verbesserung des Grundwasserschutzes bei der Anwendung von Pflanzenbehandlungsmitteln

K. Aurand

Als Herr Prof. Milde mich bat, bei diesem Fachgespräch einen Vortrag zu übernehmen, habe ich mich gefreut, daß meine ehemaligen Mitarbeiter einen Beitrag von mir wünschen, zumal ich als Institutsleiter mit Herrn Prof. Milde über Untersuchungsprogramme "Pestizide im Grundwasser" nicht immer einer Meinung war. In einem solchen Institut müssen ja Schwerpunkte gesetzt werden, und ich habe der Untersuchung des Grundwassers auf Pestizide keine so hohe Priorität gegeben, weil ich aufgrund der Pflanzenschutzgesetzgebung und des Zulassungsverfahrens eine Gefährdung des Grundwassers und somit des Trinkwassers durch Pflanzenschutzmittel für sehr unwahrscheinlich hielt.

Inzwischen hat sich meine Einstellung zu dieser Frage aber etwas geändert, und wenn ich mir überlege, wie es zu dieser Entwicklung gekommen ist, dann muß ich zurückblicken. Ich glaube auch, daß eine Rückschau ganz wichtig in einem solchen Fachgespräch ist, damit man sich klar darüber wird, wie gewisse Bestimmungen zustandegekommen sind.

In der EG-Richtlinie über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch vom Juli 1980 [1] ist die zulässige Höchstkonzentration für Pestizide und ähnliche Produkte je Substanz mit $0,1 \mu\text{g/l}$ angegeben. Diese Menge ist so gering, daß sie Herr Prof. Hässelbarth in seinem Vortrag treffend als "ein besonderes Nichts" definiert hat. Wir befinden uns hier in einem Bereich, der vor einigen Jahren noch unvorstellbar war. Es ist interessant, sich zu erinnern, wie es zu diesem Wert in der EG-Richtlinie gekommen ist, auf den sich die Experten bei ihren Verhandlungen zu Anfang der 70er Jahre in Brüssel geeinigt haben.

Im Juni 1969 wurde ein großes Fischsterben im Rhein beobachtet, das sich bis nach Holland auswirkte. Es traf auf die Stunde genau zusammen mit einem Kolloquium bei Prof. Sontheimer in Karlsruhe, bei dem eine Bestandsaufnahme der wichtigsten Aufgaben zum Schutz des Trinkwassers mit Vertretern der Industrie, der Universitäten und der Behörden vorgenommen wurde. Dabei stand

die Belastung der Flüsse im Mittelpunkt der Diskussion. Wenn ich daran denke, wie damals von Seiten der Industrie über Einleitbedingungen und Anforderungen an die Wasseraufbereitung diskutiert wurde, kann ich sagen, daß sich seit 1969 in dieser Richtung sehr viel gebessert hat; wie Sie alle wissen, sind unsere Flüsse sauberer geworden.

Kurz nach diesem Fischsterben, das natürlich große Bestürzung und Aufregung gerade im Hinblick auf die Wasserversorgung mit Uferfiltrat ausgelöst hatte, wurde in Holland von den niederländischen Kollegen Thiodan im Rheinwasser als vermutliche Ursache für das Fischsterben ermittelt. Auch wir haben dann relativ bald Thiodan im Rhein nachgewiesen [2]. Obwohl ein direkter kausaler Zusammenhang zwischen dem Fischsterben und Thiodan im Rhein nicht nachzuweisen war, haben diese Untersuchungen, die dann zu einer sehr intensiven deutsch-niederländischen Zusammenarbeit geführt haben [3], uns doch bewußt gemacht, daß Pflanzenschutzmittel bei der Produktion ins Abwasser und in den Vorfluter gelangen und daß somit auch das Trinkwasser durch diese Stoffe eventuell belastet sein könnte. Das hat intensive Aktivitäten auf diesem Gebiet ausgelöst. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hatte bereits ein Programm laufen, um die Belastung der Oberflächengewässer mit Pflanzenschutzmitteln zu erfassen. Bei diesen Betrachtungen stand damals immer das Oberflächenwasser im Vordergrund des Interesses. Unsere Untersuchungen hatten dann ergeben, daß bei der Produktion eines Betriebes tatsächlich Thiodan ins Abwasser und in den Main und dann in den Rhein bis nach Holland gelangt war. Das war für den Hersteller selbst eine Überraschung, denn bei der Firma war man der Meinung, daß gar kein Abwasser bei dieser Produktion anfiel. Dann hat sich aber herausgestellt, daß beim Betrieb ständig gewisse Schmutzmengen beim Abfüllen und Reinigen auftraten, die in das normale Abwasser gelangten.

Diese etwas peinliche Späterkenntnis hat bewirkt, daß der Hersteller von sich aus durch einen geschlossenen Kreislauf und eigene Wasseraufbereitung die Emission auf null reduziert hat. Wegen dieser Entwicklung kam es nicht dazu, daß ein konkreter Grenzwert aufgrund der tatsächlichen gesundheitlichen Relevanz des Schadstoffs festgelegt wurde. Die Nullemission wird zwar häufig gefordert, sie ist politisch äußerst griffig, aber kaum durchzusetzen und zu kontrollieren. In diesem Fall war sie aber erreicht worden. Nun war der Wert null da. Als dann in Brüssel verhandelt wurde, vertrat man den Standpunkt, Pflanzenschutzmittel haben in unserem Wasser nichts verloren, das kann vermieden werden, also null bzw. Nachweisgrenze. So kam u.a. dieser Wert in der EG-Richtlinie zustande, mit dem haben wir gelebt, und mit dem konnten wir auch ohne weiteres auskommen, denn bei der Oberflächenwassernutzung ergaben sich keine besonderen Probleme.

Das ist der historische Hintergrund dieser Entwicklung. Es war keineswegs so, daß ein Grenzwert aufgrund gesundheitlicher Gefährdung aus toxikologischen Erwägungen extrem niedrig angesetzt werden mußte, sondern er entstand allein aus dem Vorsorgeprinzip. Aus der Erfahrung mit Einleitern in Oberflächen-

wasser wußte man, daß Kontaminationen zu vermeiden sind, also sollte der extrem niedrige Wert durchgesetzt werden.

In den 60er und zu Anfang der 70er Jahre hatte also die Gefährdung mit Schadstoffen über das Oberflächenwasser im Mittelpunkt der Diskussion gestanden. Ende der 70er Jahre verlagerte sich der Schwerpunkt durch Untersuchungen der Belastung des Untergrunds mit chlorierten Lösemitteln [4] und Nitrat immer mehr auf die Belastung des Grundwassers mit Schadstoffen. So stellte sich auch die Frage, inwieweit die in der EG-Richtlinie festgesetzten Grenzwerte für Pflanzenschutzmittel auch im Grundwasser zu kontrollieren und einzuhalten sind, zumal die EG-Werte auch in unsere Trinkwasser-Verordnung aufgenommen werden sollten.

Daraufhin wurde das Grundwasser besser untersucht, zuerst wurden in Baden-Württemberg Rückstände von Pflanzenschutzmitteln im Grundwasser nachgewiesen [5, 6, 7].

Auch die Schutzzonenphilosophie für chemische Schadstoffe hat sich historisch entwickelt. Es wird ja manchmal etwas auf den Weg gebracht, was dann automatisch weiterläuft. Wir sollten aber in gewissen Zeitabständen prüfen, ob die einmal festgelegte Konzeption zu optimalen Schutzstrategien geführt hat oder ob sie gegebenenfalls zu revidieren ist.

Die Schutzzonen wurden primär geschaffen, um das Trinkwasser von Bakterien freizuhalten und Infektionskrankheiten zu vermeiden. Aufgrund der Annahme, daß die Keime nach 50 Tagen Fließzeit von der Einbringung ins Grundwasser bis zur Trinkwassergewinnung keine Infektionen mehr auslösen, wird in Trinkwassergewinnungsgebieten durch gezielte Erhebungen die Fließstrecke des Grundwassers in 50 Tagen bestimmt und die 50-Tage-Zone festgelegt. So ist diese wichtige Größe im Schutzzonensystem entstanden, das wir für chemische Substanzen übernommen haben, weil wir nichts Besseres hatten. Bei unserem 3. Fachgespräch über Gewässer und Pflanzenschutzmittel im Jahre 1975 hat Herr Antze über Grundwasserschutzgebiete und Pflanzenschutzmittel vorgetragen [8]. Die Einbringung von Bakterien ist überwiegend punktuell, z.B. durch Leckagen in Fäkalgruben oder der Kanalisation. So haben die Schutzzonen auch ihre Berechtigung z.B. für Heizöl, denn bei allen wassergefährdenden Stoffen, die durch Transport oder Lagerung punktuell eine Gefahr darstellen können, ist eine stärkere Beeinflussung des Trinkwassers zu erwarten, je näher die Leckage am Brunnen ist und je weniger daher das Wasser verdünnt wird.

Bei Pflanzenschutzmitteln ist das aber anders. Nehmen wir einmal an, daß ganze Schutzzonengebiet ist mit Mais bebaut, dann ist die Nahzone davon eine relativ kleine Fläche, von dort kann viel weniger an Pflanzenschutzmitteln eindringen als aus dem gesamten Gebiet. Das heißt, daß wir bei Flächenbelastungen das gesamte Einzugsgebiet mit in Ansatz bringen und darüber nachdenken müssen, was hier eine Belastung des Bodens im Hinblick auf die Belastung des Wassers bedeutet. Das geht verloren, wenn man sich nur darauf beschränkt, zu überlegen, ob die Pflanzenbehandlungsmittel in der Schutzzone angewandt

werden oder nicht. Die Diskussion dreht sich ja vor allem immer um die Frage, ob eine Wasserschutzauflage gefordert werden soll oder nicht. Dabei wird über alles mögliche gestritten, es tagen die Ausschüsse, die letzte Dezimale wird noch geändert, es wird ein großer Aufwand getrieben. Aber wird dadurch wirklich die Sicherheit erhöht? Nur darum geht es ja: um die Sicherheit für den Verbraucher. Die flächenmäßige Betrachtung bei der landwirtschaftlichen Nutzung führt uns in eine andere Denkrichtung.

Besonders sollte man mögliche Pannen durch Fehlverhalten der Anwender in die Betrachtung einbeziehen. Die Beseitigung der Restmengen ist ein großes Problem, wenn nicht ein ordnungsgemäßes Hantieren mit diesen Substanzen anezogen wird, und hier gibt es große Lücken. Wieviele praktizierende Landwirte sind hier im Raum? Ich stelle fest, keiner. Ich gebe zu, das ist ein Fehler der Veranstalter, und dabei nehme ich mich nicht aus. Bei allen unseren fünf Fachgesprächen zu diesem Thema haben wir nie praktizierende Landwirte hinzugezogen; wir haben immer nur mit der Industrie diskutiert, mit Hochschulinstituten und Behörden.

Die Landwirte sind aber sehr interessiert an diesen Fragen, das konnte ich feststellen, als ich im Oktober 1984 anlässlich der 70-Jahre-Feier der Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt der BASF in Limburgerhof einen Vortrag hielt [9].

Es ist mir ein Anliegen, hier an Herrn Dr. Drescher von der BASF zu denken. Er hatte von Anfang an in diesen Fachgesprächen sehr intensiv mitgearbeitet. Ich war tief erschüttert, als ich vor einigen Tagen die Nachricht von seinem plötzlichen Tod erhielt. Er war ein Vertreter der Industrie, der immer sehr engagiert, offen und kritisch mit uns zusammengearbeitet hat. Solche Persönlichkeiten brauchen wir, um einen optimalen Umweltschutz zu ermöglichen.

Als ich für den Vortrag bei der BASF Material sammelte und auf den Bauernhöfen Kontakt aufnahm, war mir schon das Interesse und die Aufgeschlossenheit der Bauern aufgefallen. Damals waren gerade die ersten Meldungen herausgekommen, daß auch bei uns im Bundesgebiet Atrazin im Grundwasser gefunden worden war. Die Landwirte zeigten sehr viel Verständnis für die Probleme. Niemand ist ja daran interessiert, Schaden zu verursachen. Das große Defizit ist aber, daß die Bauern meist gar nicht wissen, um was es hier eigentlich geht. Es war ihnen noch gar nicht bewußt geworden, daß Pflanzenschutzmittel auch ins Grundwasser gelangen können und daß sie als Landwirte bei der Anwendung auch eine Verantwortung für die Umwelt tragen. Es muß ganz entschieden gefordert werden, die Fachkunde dieser Anwender durch sinnvolle Ausbildung und Fortbildung zu verbessern. Der Landwirt steht heute in der öffentlichen Diskussion sehr stark im Rampenlicht und muß sich seiner Haut wehren, auch darum sollte er die Zusammenhänge besser kennen. Es wird zum Teil sehr emotional argumentiert. Das ist nicht gut in einer Sachdiskussion, wo es letztlich um naturwissenschaftliche Fakten geht. Wir müssen dem Mann die Fakten mitteilen, damit er sich besser in dem gesamten System behaupten kann. Er wird dann auch kritischer denken und vieles von sich aus besser

machen. Ich war überrascht, mit welcher Aufgeschlossenheit und Zielstrebigkeit die Leute mitdiskutiert haben und auch handeln, sie müssen nur richtig informiert werden.

Von einem Beipackzettel z.B. hat man den Eindruck, daß ihn die Rechtsabteilung formuliert hat und nicht die Fachabteilung, daß es dem Hersteller nur darauf ankommt, den Schwarzen Peter abzuschieben, um nach allen Seiten abgesichert zu sein, aber in der Praxis kann man sehr wenig anfangen mit der sehr verschraubten Darstellung mit Verweisen und Rückverweisen auf verschiedene andere Merkblätter. Wie soll sich der Anwender verhalten, wenn in der Anweisung steht: "Spritzmittelreste nicht auf Kulturland bringen"? Er kann das so verstehen, daß er die Reste in den Graben, auf den Weg oder ein Brachland geben soll, und genau das führt dann zu einer punktuellen Belastung des Grundwassers. Heute ist es selbstverständlich, daß man nicht benutzte Arzneimittel in der Apotheke abgeben kann. Genauso könnte man Sammelstellen für Reste von Pflanzenschutzmitteln einrichten. Unkontrollierte Abgaben der Reste sind für den Grundwasserschutz untragbar. Darum müssen wir mit den Landwirten zum Dialog kommen, sie machen gern mit, denn sie sind viel aufgeschlossener, als mancher wahrhaben will. Der Dialog mit den Anwendern ist wichtiger als Bürokratisierung, hier liegt noch eine große Aufgabe vor uns.

Wir dürfen nicht glauben, mit der Wasserschutzauflage allein sei alles für die Sicherheit getan. Ich bin davon überzeugt, daß wir auch noch Überraschungen erleben werden mit anderen Pflanzenschutzmitteln, die im Boden relativ gut gebunden werden und vielleicht mit großen Zeitverzögerungen irgendwann einmal, wenn nicht direkt, dann als Metabolit ins Grundwasser gelangen. Wir wissen alle, daß die höchstzulässigen Werte sehr niedrig sind, darum kann es ganz schnell zu Überschreitungen kommen, die eine heftige Diskussion auslösen. Und dann wird das Argument gebracht werden, daß keine Wasserschutzauflage bestand. Das ist eine ganz gefährliche Entwicklung. Selbstverständlich brauchen wir solche Maßstäbe zur Klassifizierung, aber sie dürfen kein Freibrief werden für die Anwender. Das ist ein ganz wichtiger Punkt für die weitere Entwicklung der gesamten Strategie.

Im Strahlenschutz haben wir von vornherein verlangt, daß die Emissionen begrenzt und erfaßt werden, damit eine Kontrolle gleich am Ort des Entstehens ausgeübt wird. Wenn das sichergestellt ist, braucht man sich um das Ende der Kette, die Immissionsseite, keine Gedanken mehr zu machen. Das war auch der Grund dafür, daß wir in unserer Trinkwasser-Verordnung für die radioaktiven Stoffe im einzelnen keine Grenzwerte festgelegt haben. Außerdem sollte vermieden werden, daß eine Art Rechtsanspruch zur Verunreinigung abgeleitet, d.h. der Spielraum bis zum Grenzwert voll ausgeschöpft wird. Im Strahlenschutz ist ein wichtiges Gebot das der Minimalisierung, d.h. auch unterhalb der festgelegten Grenzwerte ist jede Strahlenexposition so gering wie möglich zu halten. Dieses Minimierungsgebot führt zusammen mit der Emissionsmeldepflicht zu einem gewissen Wettbewerb, keiner will schlechter sein als der

andere. Die rechtlichen Normen werden immer eingehalten, aber darüber hinaus haben wir auf diesem Gebiet eine ständige Reduzierung der Abgaben über Abwasser und Abluft erreicht, weil die Emissionen erfaßt, bilanziert und gemeldet werden und ein Erfahrungsaustausch stattfindet. Wir sollten auch auf dem Gebiet der Anwendung von Pflanzenbehandlungsmitteln solche Informationen besser umsetzen, denn es wirkt erzieherisch, wenn man hört, wie es andere besser machen. Das fehlt hier noch. Einerseits gibt es Zeitungsmeldungen mit Sensationsberichten, andererseits gehen wertvolle Informationen verloren aus Angst vor der Presse oder Anfragen im Parlament. Deswegen sind Fachgespräche wie dieses wichtig, wo wir über diese Dinge offen miteinander reden können.

Wir sollten im gesamten Umweltschutz mehr Gewicht auf die Erfassung der Emissionen legen. Die politischen Entscheidungen wurden bisher aufgrund von Immissionsmessungen getroffen. Man hat die Konzentrationen von Schadstoffen an den jeweiligen Stellen gemessen, wo die Menschen leben, die geschützt werden sollen. Aber beeinflussen kann man die Situation nur auf der Emissionsseite, wir müssen also die Emission kontrollieren. Wie kann man nun die effektive Gefährdung der Umwelt und des Menschen durch die Anwendung von Chemikalien in der Landwirtschaft besser in den Griff bekommen? Es muß gemessen werden, wieviel von den angewandten Substanzen nach unten in Richtung Grundwasser wandert. Wenn ich eine Quantifizierung des Massentransports vornehmen kann, dann kann ich jede landwirtschaftliche Fläche kontrollieren. Aber wie kann ich eine potentielle Gefährdung für die Wasserversorgung messen und quantifizieren? Wir haben noch keine standardisierten Meßmethoden zur Verfügung. Ich hatte schon an eine Art Feldlysimeter, ein einfaches Auffangen des Sickerwassers, gedacht und mit verschiedenen Fachleuten darüber diskutiert [10]. Mir wurde aber von einer solchen Methode abgeraten mit dem Argument, daß dadurch das ganze System des Wasserhaushalts gestört würde. Aber die Aufgabe, sinnvolle Feldversuche durchzuführen, muß gelöst werden. Viele Nachteile der Feldversuche bestehen ja auch für Laborversuche, diese Kontroverse ist ein uraltes Problem. Wir sollten bessere Erfassungsmethoden unter den tatsächlichen Gegebenheiten in der Natur aufbauen. Wir brauchen ein solches System, um eine wirksame Kontrolle ausüben und in der öffentlichen Diskussion konkrete Meßergebnisse vorweisen zu können. Als Methode käme eventuell in Frage, Bodenproben in verschiedenen Horizonten zu entnehmen und an diesen Proben die mit Wasser mobilisierbaren Substanzen zu bestimmen. Auf jeden Fall sollte eine praktikable Methode gefunden und standardisiert werden, damit wir tatsächlich die Möglichkeit haben, landwirtschaftliche Flächen direkt zu kontrollieren. Jetzt gehen wir an das Ende der Kette, wir kontrollieren den Brunnen oder das Wasser am Zapfhahn. Wir müssen aber vom Endpunkt weg, an der Quelle des Entstehens müssen wir messen, um das System unter Kontrolle zu bekommen.

Wir sollten ein koordiniertes Untersuchungsprogramm aufbauen mit Wasserwirtschaft, Industrie, Landwirtschaft und den zuständigen Behörden, um die tatsächlichen Gefahren flächendeckend in den Griff zu bekommen. Herr Prof. Milde hat erwähnt, daß der DVGW sich bereiterklärt hat, zusammen mit dem Industrieverband im Bundesgebiet ein solches Programm anlaufen zu lassen. Ich finde das sehr begrüßenswert, möchte aber betonen, daß die Ergebnisse möglichst rasch in Fachkreisen offen diskutiert und in die Praxis umgesetzt werden sollten. Das ist wichtiger, als große Raster anzulegen und Tausende von Meßpunkten in Computer zu füttern, wo sie zu Datenfriedhöfen werden. Das Meßprogramm muß mit viel Überlegung konzipiert werden, um ein schlagkräftiges Instrument zu sein. Bei Verdachtsmomenten muß sofort kontrolliert werden können, ob es sich um einen Einzelfund oder ein Ergebnis von genereller Bedeutung handelt, damit umgehend überall die entsprechenden Gegenmaßnahmen ergriffen werden können. Nur so werden wir erreichen, daß die Öffentlichkeit den Kontrollen vertraut und keine Angst hat, über das Trinkwasser durch Pflanzenschutzmittel gefährdet zu sein. Wir haben nun einmal den niedrigen Grenzwert der EG-Richtlinie, auf den alles bezogen wird, und wenn irgendwo ein Ergebnis auftaucht, das das Zehnfache dieses Grenzwerts beträgt, dann gibt das entsprechende Reaktionen in der Presse und den Parlamenten. Aber über die gesundheitliche Relevanz eines solchen Wertes im Trinkwasser ist sehr wenig bekannt. Wir brauchen für die einzelnen Pflanzenschutzmittel im Lebensmittel Trinkwasser eine besondere toxikologische Bewertung. Damit soll aber nicht legitimiert werden, daß das Trinkwasser bis zu gewissen Grenzen Pflanzenschutzmittel enthalten darf und man sich weniger bemüht, es davon freizuhalten. In der Extremforderung der Prophylaxe sollten wir nicht nachgeben, das ist die eine Seite. Aber wenn tatsächlich in einem System einmal die aus Vorsorge festgesetzten Werte überschritten werden, dann muß das Risiko für den Einzelfall richtig eingeschätzt werden können. Hierfür sollte möglichst rasch ein geeignetes Instrument geschaffen werden, um die einzelnen Befunde sinnvoll und einheitlich bewerten zu können. Wenn in dieser Richtung nicht bald etwas geschieht, wird es noch viel Unruhe geben, wozu von der Sache her eigentlich gar kein Grund besteht.

Zusammenfassend können wir also feststellen, daß zum Schutz des Grundwassers im Zusammenhang mit der Anwendung von Pflanzenbehandlungsmitteln jeder gefordert ist, sich Gedanken darüber zu machen, wie es zu einer Belastung des Grundwassers kommen kann, um so unnötige Belastungen in Zukunft zu vermeiden.

Der festgelegte Grenzwert für die Einzelsubstanz von 0,1 µg/l ist extrem niedrig und kann unter Umständen je nach landwirtschaftlicher Nutzung und geologischer Beschaffenheit des Einzugsgebietes erreicht oder überschritten werden. Hier muß dann im Einzelfall eine Beurteilung stattfinden, unter Umständen müssen sogar Anwendungsbeschränkungen für gewisse Stoffe angeordnet werden.

Um die von mir geforderte Kontrolle der tatsächlich auf die landwirtschaftliche Fläche ausgebrachten Stoffmenge sicherzustellen, sollte generell eine "agrarhydrogeochemische Analyse" erfolgen. Was bedeutet das? Im folgenden Schema ist dieses Konzept zusammenfassend dargestellt (Tab. 1).

Tab. 1: Schema für eine **Agrar-Hydro-Geochemische Analyse** zur Bewertung möglicher Auswirkungen von Pflanzenbehandlungsmitteln auf das Trinkwasser

Agrar-Faktoren:

(Landwirtschaftliche Nutzung und Stoffeigenschaften der zur Anwendung kommenden Pflanzenbehandlungsmittel)

Wie groß ist die Anbaufläche im Einzugsgebiet?

Was wird angebaut?

Welche Pflanzenbehandlungsmittel kommen in welcher Menge und wie oft zur Anwendung?

Seit wieviel Jahren findet die Anwendung statt?

Stoffeigenschaften der Pflanzenbehandlungsmittel:

Wasserlöslichkeit, Dampfdruck, chemische Stabilität, Adsorptionsverhalten an Böden, Abbaugeschwindigkeit, Abbauprodukte

Toxische Eigenschaften: Human- und Ökotoxizität

Hydrologische Faktoren:

Wieviel des Niederschlags auf die Anbaufläche gelangt in welcher Zeit ins Grundwasser?

Grundwasserfließrichtung und -geschwindigkeit?

Wo findet die erste Nutzung des Grundwassers für Trinkwasser statt?

Geochemische Faktoren:

Wie sind Oberboden und Untergrund beschaffen im Hinblick auf Beweglichkeit, Festlegung und Abbaubarkeit von Pflanzenbehandlungsmitteln?

(z.B. Humusgehalt, Tongehalt, pH-Wert, organische Schichten u.a.)

Wenn in einem Grundwasser der Grenzwert für einen Stoff erreicht oder überschritten wird, müssen wir fragen:

- Wieviel wird von dem Stoff im Einzugsgebiet angewandt? pro Hektar, pro Jahr, wie lange?
- Wie sind die Niederschlagsverhältnisse?
- Wie verhält sich dieser Stoff im jeweiligen Untergrund?

Das heißt, wir müssen die Belastung des Bodens bis zur gesättigten Zone abschätzen und durch Messungen ermitteln, um so eine potentielle Gefahr sinnvoll quantifizieren zu können und danach eine Ausnahmeregelung zu erteilen oder bestimmte Schutzstrategien festzulegen.

Ohne eine solche umfassende spezielle Analyse wird auch keine toxikologische Bewertung möglich sein, denn jede toxikologische Bewertung setzt eine Dosisbetrachtung voraus, und zwar nicht nur für den jeweiligen Zeitpunkt, sondern sie sollte auch eine gewisse Prognose einschließen. Diese agrarhydrogeochemische Analyse ist also ein wichtiger Bestandteil für die weitere Verbesserung der Zuverlässigkeit und der Sicherheit der Trinkwasserversorgung.

Literatur

1. Europäische Gemeinschaften: Richtlinie des Rates vom 15. Juli 1980 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (80/778/EWG), Amtsbl. EG Nr. L 229/11-29, 30.8.80
2. Aurand, K., Herzel, F., Höffken, F., Koppe, P., Niemitz, W. und Sievers, J.F.: Untersuchungen über den Endosulfan-Gehalt im Rhein, Main und in Uferfiltraten (Juni 1969 - Februar 1970). WaBoLu-Bericht 1/70, Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, Berlin, März 1970 und: gwf-wasser/abwasser 112 (1971) 445 - 447
3. Aurand, K. und Spaander, J. (Hersg.): Reinhaltung des Wassers - 10 Jahre deutsch-niederländische Zusammenarbeit. Erich Schmidt Verlag, Berlin 1979
4. Aurand, K. und Fischer, M. (Hersg.): Gefährdung von Grund- und Trinkwasser durch leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe WaBoLu-Bericht 3/1981, Dietrich Reimer Verlag, Berlin 1981
5. Roth, M. (Chemische Landesuntersuchungsanstalt Stuttgart): Pflanzenschutzmittel - zukünftige Probleme im Grundwasser. Vortragsmanuskript Lehrgang zur Weiterbildung von Bediensteten der Wasserwirtschaftsverwaltung in Löwenstein am 28.3.1984

6. Roth, M.: Grundwasserbelastung durch Pflanzenbehandlungsmittel in Baden-Württemberg, Konzeption - Ergebnisse - Ausblick. Siehe Beitrag in diesem Band
7. Gießel, H.: Untersuchungen zum Vorkommen des Herbizids Atrazin in Grundwässern der Schwäbischen Alb. Diplomarbeit an der Universität Stuttgart - Hohenheim, Institut für Phytomedizin (Priv.-Doz. Dr. K. Hurle) 1983/84
8. Antze, H.H.: Grundwasserschutzgebiete und Pflanzenschutzmittel, in: Gewässer und Pflanzenschutzmittel III, 3. Fachgespräch im Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, Berlin 5.-6. Juni 1975. Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Heft 46, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart 1975, 101 - 111
9. Aurand, K.: Perspektiven der Bodenbewirtschaftung im Hinblick auf die Wasserqualität, 85 - 103. In: Unser Boden, 70 Jahre Agrarforschung der BASF Aktiengesellschaft, Verlag Wissenschaft und Politik, Bibliothek Technik und Gesellschaft, Köln 1985, ISBN 3-8046-8653-2
10. Krämer, F.: Stickstoffaustrag mit dem Sickerwasser aus der Feldlysimeteranlage Kirchhoven. Landwirtschaftliche Forschung, Sonderheft 41, 1985

Diskussion I

Dr. Amann, Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, München:

Herr Häßelbarth hat darauf hingewiesen, daß in der novellierten Trinkwasserverordnung vorgesehen wird, bei Verdacht auf Pflanzenschutzmittelbelastungen durch das Gesundheitsamt auf diese zu untersuchen. Diesen Verdacht im einzelnen zu belegen ist wohl sehr schwierig. Ich möchte hier darstellen, wie wir jetzt seit 2 Jahren in Bayern diese Frage behandeln. Wir haben uns zusammengetan, das Landesamt für Wasserwirtschaft, die Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau und die Landesuntersuchungsämter für das Gesundheitswesen, und haben zunächst den Ansatz gemacht, ausgewählte Wasserversorgungen mit Nitratwerten nahe oder über 50 mg/l zu untersuchen. Wir nahmen Nitratbelastung als ersten Hinweis dafür, daß ein Einfluß der Landwirtschaft schon erkennbar ist. Weiterhin hat die Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau Aufstellungen gemacht, welche Pflanzenschutzmittel in diesen Gebieten hauptsächlich eingesetzt werden, insbesondere Mittel mit W-Auflagen. Die Landesuntersuchungsämter haben durch ihre Rückstandsanalytik einen großen Erfahrungsschatz auf dem analytischen Sektor, der es erlaubt, diesen Mitteln nachzugehen. Es gibt sehr viele Wirkstoffe, und natürlich ist auch die Nachweisgrenze der einzelnen Mittel nicht immer dem EG-Wert entsprechend kleiner als 0,1 µg/l. Das Programm läuft jetzt seit etwa 2 Jahren. Das Ergebnis ist, daß wir bisher im Rahmen der Nachweismöglichkeiten noch nichts gefunden haben, auch nicht Atrazin. Wir haben das Programm jetzt um Untersuchungsstellen erweitert, die im Karst liegen, um auch diesen vielleicht direkteren Weg der Pflanzenschutzmittel ins Grundwasser noch zu erfassen. Auch sind wir mit dem Industrieverband Pflanzenschutzmittel im Gespräch und untersuchen einige Stellen gleichzeitig mit diesem, so daß also auch der von Herrn Aurand angesprochene Kontakt mit der Industrie da ist, also Kontakt Industrie, Landwirtschaft, Wasserwirtschaft und Hygiene. Ich sehe das als guten Ansatz, um bei der Fragestellung weiterzukommen.

Jetzt noch eine Frage zu dem Vortrag von Herrn Meinert über den Positivkatalog von Baden-Württemberg. Ich habe seinen Ausführungen entnommen, daß z.B. Lindan im Rübenanbau ohne Wasserschutzgebietsauflagen zugelassen ist. Andererseits hat es bei anderen Anwendungen wieder eine W-Auflage. Es ist schon etwas schizopren, wenn man eine mögliche Grundwassergefährdung nur unter dem Gesichtspunkt der bestimmungsgemäßen Anwendungsmenge sieht.

Dr. Meinert, Landesanstalt für Pflanzenschutz, Stuttgart:

Ja, Herr Amann, wir können uns beim Positivkatalog natürlich nur nach den W-Auflagen der Biologischen Bundesanstalt richten, so wie sie vorliegen. Es

hat keinen Sinn, diese infrage zu stellen, wenn wir keine anderen Untersuchungen haben. Lindan hat in einer bestimmten Aufwandmenge keine Wasserschutzgebietsauflage. Das müssen wir so akzeptieren. Es gibt andere Lindanaufwandmengen, die etwas höher sind, und diese führen dann zu einer Wasserschutzgebietsauflage. Wir sehen keine Möglichkeit, beim Positivkatalog anders vorzugehen. Ich glaube, daß wir sogar einen Schritt vorwärts gegangen sind, indem wir die Abgrenzung zwischen den Zonen 2 und 3 durch den Positivkatalog ausgeschaltet haben. Was hier verlangt wird, das ist in diesem Positivkatalog bereits verwirklicht, wobei natürlich auch da noch gewisse Schwächen vorhanden sind.

Dr. Wolff, Inst. f. Geologie der TU Braunschweig:

Anknüpfend an den Vortrag von Herrn Herzelt möchte ich auf Probleme bei der Bewertung von Laborversuchen und von Feldversuchen hinweisen. Man kann natürlich die Notwendigkeit von Laborversuchen auf keinen Fall abstreiten, das will ich auch gar nicht, aber ich bin der Meinung, daß gerade Feldversuche sehr wichtig sind, und zwar vor allen Dingen deswegen, weil man die unterschiedlichen standortspezifischen Bedingungen, Geologie, Klima, Bewirtschaftung, nur durch längere Untersuchung im Freiland erfassen kann. Es gilt ja nicht nur für Pflanzenschutzmittel, sondern auch für andere Stoffumsätze/-belastungen, in Zukunft, prognostische Einschätzungen zu erreichen, auch in Richtung auf die Trinkwasserversorgung. Dabei ist es wichtig, daß man die Standortbedingung im Freiland kaum im Labor simulieren kann. Deswegen ist es sehr wichtig, daß man Felduntersuchungen noch verstärkt und diese unter Standortbedingungen durchführt.

Prof. Führ, KFA Jülich:

Speziell möchte ich Herrn Aurand unterstützen, der die Aussage von Herrn Herzelt - umgekehrt sozusagen - auch gebracht hat, nämlich, daß wir Ergebnisse aus Feldversuchen einbeziehen müssen in diejenigen aus Laborversuchen. Wir haben gerade zwei sehr umfangreiche Dissertationen dazu abgeschlossen. In Versuchen nach Merkblatt 36 und 37 sowie Freilandlysimeter- und Feldversuchen mit radioaktiv markierten Stoffen zeigte sich, daß man die verschiedenen Abbauwerte und die Translokationswerte im Boden jeweils für gegebene Klimabedingungen diskutieren und daraus gesicherte Schlußfolgerungen ziehen kann. Dazu muß man die Bodenfeuchte und Temperaturschwankungen im Boden messen. Es hilft also nicht, einfach nur Laborversuche zu machen, vielmehr müssen deren Ergebnisse dann mit Ergebnissen aus dem Freiland abgeglichen werden.

Eine Frage noch an Herrn Meinert: Sie haben Werte von etwa 1 µg/l gemessen. Wenn wir das hochrechnen auf ein Hektar und annehmen, daß 100 mm/a des Niederschlags zum Grundwasser wandern, kommen wir ungefähr in die Größenordnung von 1 g/ha Austrag. Wie kann man dies eigentlich in der

Praxis werten und wichten? Das ist ungefähr die Größenordnung, die wir als wirkstoffäquivalente Rückstände im gesamten Hektarertrag, der zur Verwertung geht, messen. Ich möchte nur noch einmal unterstreichen, was Herr Aurand sagte: Die Relevanz solcher Werte, die irgendwo festgesetzt werden, muß doch wirklich einmal überprüft werden, denn wieviel Liter Wasser muß letztlich einer trinken, damit er dem Grenzwert auch nur nahe kommt, den wir bei Nahrungsmitteln festgelegt haben. Auch müßte man hochrechnen, wieviel in Bezug zur aufgewandten Menge in das Grundwasser gelangt.

Prof. Herzel, Bundesgesundheitsamt, Berlin:

Ich glaube, ich bin mißverstanden worden. Ich wollte die Bedeutung der Feldversuche keineswegs herabmindern. Ich wollte nur vor Augen führen, daß beispielsweise 1983 und 1985 Freilandversuche auf demselben Gelände zu völlig anderen Ergebnissen geführt haben. 1983 war ausgesprochen trocken und 1985 etwas nasser. Dann stellt sich die Frage, welche Werte man einer Bewertung zugrunde legen soll. Aber wir haben auch Lysimeterversuche gemacht - schon vor 15 Jahren und dann noch eine Serie vor etwa 6 bis 8 Jahren. Wir haben bei unseren Beurteilungen stets darauf geachtet, daß die Ergebnisse von den Merkblatt-37-Versuchen, die Durchlauftraten also, einen bestimmten Bezug zu den Ergebnissen der Lysimeterversuche haben. Wir haben überraschenderweise festgestellt, daß da sehr gute Beziehungen bestehen. Die Aussage unserer Laborversuche ist also durchaus zu vergleichen mit der der Lysimeterversuche, wobei Gefäße mit 2 t Boden eingesetzt wurden. Man kann davon ausgehen, daß diese wesentlich praxisgerechter sind als Laborsäulen mit etwa 1 kg Boden.

Dr. Jarczyk, Bayer AG, Leverkusen:

Sie sagen Lysimeter von 2 t. Waren das eingefüllte Lysimeter oder Monolithe? Bei eingefüllten Lysimetern haben sie nach unseren Erfahrungen die gleichen Bedingungen wie bei geschütteten Kleinsäulen, nur im größeren Maßstab. Ergebnisse daraus können Sie nicht auf die Praxis übertragen.

Prof. Herzel, Bundesgesundheitsamt, Berlin:

Da bin ich nicht ganz Ihrer Auffassung, Herr Jarczyk. Wir haben nämlich auch Vergleiche durchgeführt. Wir haben Monolithe gestochen, und wir haben geschüttete Böden in die Säulen eingefüllt. Wir haben festgestellt, daß beide sich absolut gleich verhalten.

Dr. Meinert, Landesanstalt für Pflanzenschutz, Stuttgart:

Herr Prof. Führ, was ich vorgetragen habe, waren Zwischenergebnisse. Ich bin von Herrn Prof. Milde gebeten worden, diese Zwischenergebnisse von Herrn Häfner vorzutragen. Die Werte, die wir in den Brunnen gefunden haben, beziehen sich auf eine größere Fläche und die vielen Jahre, seit Atrazin einge-

setzt wurde. Weiterhin muß man davon ausgehen, daß der Brunnen in einer bestimmten Jahreszeit überläuft, so daß sich auch da Unterschiede ergeben. Wir haben aus einer Fläche von 3,5 ha das Sickerwasser mit einer Drainage aufgefangen und gemessen. Die Ergebnisse sind vorläufig, ich hätte es vielleicht noch deutlicher machen sollen. Deshalb habe ich auch nichts zu Terbutylazin und Simazin im Brunnen gesagt. Wir wollen diese Untersuchung auf bessere Grundlagen stellen, auf mehrere Messungen über Jahre hinweg. Gerade die Bilanzierung liegt Dr. Häfner sehr sehr am Herzen.

Prof. Führ, KFA Jülich:

Genau, es liegt bisher wirklich noch nichts Griffiges über größere Flächen vor, von denen man über Jahre hinweg die Historie des Eintrags wußte, bei denen man bilanzmäßig das gesamte abfließende Drainageabwasser erfaßt hat. Diese Daten brauchen wir, um realistischer diskutieren zu können.

Prof. Hässelbarth, WaBoLu, Berlin:

Ich möchte auf den Einwand von Herrn Führ hinsichtlich der Risikobewertung eingehen. Die ADI-Werte für die meisten Stoffe sind bekannt und gehen in die Bewertung ein. Auf der anderen Seite müssen Sie sehen, daß die WHO verlangt, daß nur 1 % der Aufnahme über das Trinkwasser geschehen soll. Wenn man dieses berücksichtigt - ich hatte das - dann kommt man in die Größenordnung der tatsächlichen Grenzwerte bis ungefähr eine Zehnerpotenz höher. Wir müssen uns aber darüber im klaren sein, daß wir hier in einem Bereich der Massenkonzentration von 10^{-7} g operieren. Wir können dabei tatsächlich nur in Zehnerpotenzen denken, und eine Zehnerpotenz mehr oder weniger ist nach der Natur der Dinge durchaus zu rechtfertigen. Wenn Sie rechnen, daß $100 \text{ l/m}^2 \cdot \text{a}$ versickern, nun dann ist das ein Mittelwert. Wir haben aber diese Verhältnisse draußen so nicht. Wir haben trockene Jahre mit geringer, aber auch nasse Jahre mit starker Versickerung. Wir wissen, daß sehr wenig abgebaut wird, wenn diese Substanzen erst einmal in den Untergrund gelangt sind. Es hat also keinen Zweck, das theoretisch Annehmbare zuzulassen. Aus Vorsorgegründen muß man einen Abstand lassen. Wenn das nicht möglich ist, müssen Substanzen mit einem anderen Abbauverhalten entwickelt werden. Man hat in der Vergangenheit gezeigt, daß es so etwas gibt. Auf der anderen Seite muß sich dann der Ackerbau - wie auch Gemüse- oder Weinbau - darauf einstellen, daß eben dieser Anforderung genügt wird.

Betack, BGW/DVGW, Hamburg:

Ich möchte zwei Anmerkungen zum Beitrag von Herrn Meinert machen. Ich bin nicht der Meinung, daß Ihr Katalog der Vor- und Nachteile vollständig war. Sie haben unterschieden zwischen Schädling und eben nicht Schädling. Ich bezweifle, daß man aufgrund der heutigen Kenntnisse der Ökosysteme tatsächlich solche scharfen Unterscheidungen treffen kann. Mir kommt es vielmehr

so vor, als ob man, insbesondere beim Maisanbau, darauf abzielt, mit der Chemie den Boden relativ tot zu machen. Die zweite Anmerkung: Sie sagten am Ende Ihrer Ausführungen, es sei damit zu rechnen, daß die Wasserwirtschaft Entschädigungsansprüchen von der Landwirtschaft ins Auge sehen müsse, wegen der Auflagen in Wassergewinnungs-, insbesondere auch in Wasserschutzgebieten, die die Düngung oder die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln einschränken. Hierzu möchte ich Stellung nehmen. In der Bundesrepublik wird überwiegend die Meinung vertreten, daß Verursacherprinzip sollte auch im Bezug auf die Landwirtschaft eingehalten werden. Sicherlich darf nicht verkannt werden, daß die Landwirtschaft sich in einer schwierigen Position befindet. Damit steht sie aber nicht alleine da. Es gibt eine Reihe von Erwerbs- und Berufszweigen, die über eine schwierige Position klagen. Wenn wir einmal sagen, die Wasserwirtschaft soll bezahlen für das, was sie nicht verursacht hat, dann ist damit der Anfang einer Spirale gemacht, dann kommen alle hinterher und wollen Geld für das, was in der Umwelt passiert. Auch in Baden-Württemberg sind die Meinungen zu diesem Thema sehr unterschiedlich. Ich erinnere an die Verlautbarung von Herrn Oberbürgermeister Rommel, die Ihrer Auffassung entschieden widerspricht.

Dr. Meinert, Landesanstalt für Pflanzenschutz, Stuttgart:

Ich habe nicht gesagt, wer bezahlen soll. Es geht nicht darum, zu sagen: "Das soll die Wasserwirtschaft, der Steuerzahler oder sonst jemand bezahlen." Nur, man wird sich natürlich überlegen müssen, was gemacht werden muß. Herr Herzog sagte beispielsweise, es wäre zu überlegen, ob in dem Gebiet der 50-Tage-Linie überhaupt keine Pflanzenschutzmittel mehr angewendet werden sollten. Das kann man machen. In Baden-Württemberg fällt darunter beispielsweise die gesamte Oberrheinebene. Hierzu muß der Politiker ja sagen, da sind wir hier wohl überfordert.

Dr. Weber, Hygieneinst. der Universität, Wien:

Meine Frage bezieht sich auf die Vorträge von Herrn Aurand und von Herrn Hässelbarth. Inwieweit ist die Human- bzw. die Warmblütertoxikologie hinsichtlich chronischer Aufnahme dieser Schadstoffe wirklich gesichert? Was ist in der Praxis zu tun, wenn wir wegen eines Unglücksfalles oder aus sonst einem Anlaß eine Überschreitung der empfohlenen Richtwerte haben? Inwieweit kann man dann temporär eine solche Überschreitung tolerieren?

Prof. Hässelbarth, WaBoLu, Berlin:

Mit diesen Problemen wird sich im nächsten Jahr die Trinkwasserkommission zu befassen haben. Wir haben dort die Absicht, nicht nur für die Pflanzenschutzmittel und Schädlingsbekämpfungsmittel, sondern für alle Parameter der Anlage 2 der Verordnung für den Amtsarzt Hinweise für Ausnahmeregelungen zu erarbeiten. Die bisherige Praxis dabei sieht so aus, daß man für zeitlich

begrenzte Ausnahmeregelungen den Spielraum bis zum ADI-Wert ausnutzt. Für praktisch alle Mittel sind nach den Grundzügen der DFG ADI-Werte ermittelt worden. Diese beruhen auf Untersuchungen an mindestens zwei Tierarten. Versuche oder Erfahrungen zur Wirkung auf Menschen konnten nur sehr wenig eingehen, z.B. bei Lindan. Bei den anderen hat man diese Erfahrung nicht. Eine sehr große Unsicherheit besteht aber in Hinblick auf die Gesamtaufnahme und deren Spektrum. Auch in einem Wasserversorgungsgebiet wird die Aufnahme über die Nahrung mit verschiedenen Mitteln unterschiedlich hoch sein. Diese Daten liegen meist nicht vor, so daß man hier sehr vorsichtig sein muß. Man könnte diskutieren, ob man vielleicht vom 1 %-Wert der WHO zeitlich limitiert auf ungefähr 10 % geht. Auf der anderen Seite ist es in einigen Fällen auch möglich, durch Aufbereitungsmaßnahmen eine Überbrückung zu schaffen. Wir haben jetzt gerade die Arbeit von Habrab bekommen, der Atrazin und andere Herbizide im Rheinwasser gefunden hat und dabei feststellen konnte, daß über verhältnismäßig frische A-Kohle, also bei kleinem Beladungsgrad, diese Stoffe sich doch entfernen lassen. Ich möchte nicht sagen, daß damit jetzt ein Verfahren zur Aufbereitung für die Praxis zur Verfügung steht, das ist sicherlich noch zu früh gesagt. In jedem Falle dürfte, da die Beladung in diesem Konzentrationsbereich nur sehr klein sein darf, die Leistungsfähigkeit der A-Kohle sehr gering sein und damit der Preis sehr hoch. Aber für einen Notfall könnte man das durchaus erwägen. Da muß dann nur die Frage der Bezahlung geregelt werden und die Kosten, die dabei entstehen, dürften wesentlich größer sein als die, die bei prophylaktischen Maßnahmen auf der Seite der Verursacher anfallen.

Prof. Aurand, Berlin:

Frau Weber, Ihre Frage hat das wichtigste noch einmal verdeutlicht. Wir sollten ganz scharf trennen zwischen Unglücksfällen und Normalbetrieb. Bei Unglücksfällen muß im Einzelfall vernünftig bewertet werden. Wir haben es relativ einfach bei diesen Stoffen, denn für sie sind Rückstandsgehalte in Lebensmitteln zugelassen, die auf Grund einer Bewertung festgelegt wurden. Wie genau das ist, das ist eine andere Sache. Wie hoch der Sicherheitsgrad ist, muß im einzelnen geprüft werden. Aber der Schwachpunkt ist meines Erachtens nicht das Wasser, sondern es sind die generell für die chronische Toxizität viel erheblicheren Lebensmittel. Die Festlegung der WHO - maximal 1 % des ADI-Wertes über das Trinkwasser - sollten wir genau prüfen, schließlich ist auch die WHO nicht unfehlbar. Bei der Einzelbewertung ist es gerade die Aufgabe des Bundesgesundheitsamtes, im Hinblick auf die gesundheitlichen Gefahren bei der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln Auflagen zu machen. Das ist immer schwerpunktmäßig im Hinblick auf die Lebensmittel, die damit behandelt worden sind, geschehen. Trinkwasser soll primär überhaupt nicht belastet werden. Wenn trotzdem der Vorsorgewert überschritten wird, dann muß das im einzelnen geprüft und realistisch bewertet werden. Dafür müssen wir jetzt Instrumen-

te entwickeln. Ein wichtiger Punkt ist gerade durch Herrn Hässelbarth angeklungen: Bei der normalen Wasseraufbereitung, bzw. durch deren Modifizierung, können wir bei Unglücksfällen sofort eine Reduzierung bewirken. Dies müssen wir im Vorfeld abklären, damit wir mehr Sicherheit erreichen.

Dr. Eichler, Celamerck, Ingelheim:

Zunächst zu dem Beitrag von Herrn Amann bezüglich Lindan: Es gibt zahlreiche Arbeiten, die beweisen, daß Lindan in normalen landwirtschaftlich genutzten Böden und in praxisbezogenen Aufwandmengen nicht mobil ist.

Zum Zweiten: Zu den Leaching-Versuchen im Freiland zur Prüfung der Mobilität. Ich sehe da gewisse Schwierigkeiten. Die Industrie führt seit langer Zeit Leaching-Versuche mit den Bodensäulen im Labor durch. Das sind Modellversuche, und diese kann man stufenweise durchführen, auch mit gealterten Böden. Diese Versuche geben eine gute Aussage über das Verhalten im Boden. Entsprechende Versuche sind im Zulassungsverfahren nicht nur in der Bundesrepublik, sondern in ähnlicher Form ebenfalls in anderen europäischen Staaten und durch die EPA in Nordamerika vorgeschrieben. Man sollte sich immer wieder vor Augen führen, daß es um eine Harmonisierung der Zulassung geht. Derartige Freilandversuche werden meines Wissens in entsprechenden Ländern weltweit nicht gefordert. Sie würden erhebliche Schwierigkeiten bringen.

Dr. Möller, Umweltbundesamt, Berlin:

Ich wollte darauf hinweisen, daß eventuelle Beschränkungen der Pflanzenbehandlungsmittelanwendung innerhalb der durch die 50-Tage-Linie begrenzten Zone II nicht ausreichend sein werden. Wir sind dabei, innerhalb des DVGW/LAWA-Fachausschusses "Wasserschutzgebiete" die Richtlinie für Trinkwasserschutzgebiete zu überprüfen. Wir haben angefangen mit Bakterien und Viren und dabei festgestellt, daß die Begründung für die Begrenzung der Zone II nicht aufrecht erhalten werden kann, aber daß wir hinsichtlich der Beurteilung der Gefahren durch Bakterien und Viren mit der 50-Tage-Linie auf der guten Seite liegen. Die Verbesserung der Richtlinie kann und muß in Angriff genommen werden. Nach der Untersuchung des Verhaltens von Chemikalien im Untergrund und des Reinigungsvermögens der Böden ist damit zu rechnen, daß die Schutzzone II in Frage gestellt werden wird. Nach meiner Auffassung ist zu fordern, daß Einträge aus landwirtschaftlicher Tätigkeit im gesamten Einzugsgebiet unterbleiben, solange wir von den Toxikologen gesagt bekommen, daß diese nachteilige Wirkungen auf das Trinkwasser hervorrufen.

Dr. Roth, Chemische Landesuntersuchungsanstalt, Stuttgart:

Im Laufe der Diskussion wurde öfter von Vorsorgewert gesprochen. Das verstehe ich nicht ganz. 0,1 µg/l soll nach meiner bisherigen Kenntnis als Grenzwert in die Trinkwasserverordnung aufgenommen werden. Ein Grenzwert ist kein Richtwert. Wenn ein Grenzwert überschritten wird, möchte ich das Gesundheits-

amt oder den Bürgermeister sehen, der sagt: Das Wasser wird trotzdem verkauft, denn das ist ja bloß eine Vorsorgemaßnahme und so eng braucht man sich nicht daran halten.

Prof. Aurand, Berlin:

Ich habe nicht gesagt, das sei kein Grenzwert. Es ist ein Grenzwert. Aber die EG-Richtlinie gibt auch Möglichkeiten, bei Überschreitung eines Grenzwertes eine Ausnahmegenehmigung zu erteilen. Wir wollen von den tatsächlichen Gegebenheiten ausgehen. Bei Grenzwertüberschreitungen - die haben wir ja schon - müssen wir die Dinge im Einzelfall vernünftig bewerten. Wenn Sie heute die Anwendung eines Mittels verbieten, wird es noch Jahre dauern, bis es total verschwunden ist. Nur weil jetzt ein Bürgermeister nervös wird, dürfen wir doch nicht nervös werden.

Nun zur Harmonisierung: Es wird oft die Harmonisierung als Selbstzweck gesehen. Ich würde sagen, wir sollten harmonisch einen Optimierungsprozeß im Gesundheitsschutz vorantreiben, ich glaube sie sind damit einverstanden. Je mehr wir die Gegebenheiten in unserem Land bzgl. all dieser Stoffe beurteilen können, um so besser ist es. Wir können uns nicht nur auf Laborversuche berufen und hochrechnen, sondern wir müssen auch Methoden entwickeln, das tatsächliche Gefahrenpotential vernünftig zu quantifizieren.

Dr. Kraus, DVGW, Eschborn:

Ich hätte gerne noch eine ergänzende Bemerkung gemacht zu dem, was Herr Hässelbarth eben hinsichtlich der Aufbereitung bzw. der Entfernungsmöglichkeiten in der Aufbereitung gesagt hat. Ich stimme zu, daß es sehr schwierig und sehr teuer werden wird. Ich halte es aber generell für den falschen Weg, die Dinge anzugehen. Wir beobachten in der jüngsten Zeit verstärkt Bestrebungen des Gesetzgebers, Regelungen zu treffen, die die Trinkwasserversorgung in die Pflicht nehmen, aber nicht die Wurzeln der Probleme treffen. Wir müssen wegkommen vom Ende der Kette und am Anfang mit Regelungen einsetzen. Die Wasseraufbereitung sollte nicht dazu benutzt werden, Sanierungen zu betreiben und Dinge zu korrigieren, die vorher falsch gemacht wurden.

Prof. Zakosek, Inst. f. Bodenkunde, Bonn:

Zunächst zu Herrn Herzel: Es ist mehrfach nachgewiesen und gründlich abgesichert, daß gestörte und ungestörte Böden ein jeweils anderes physikalisches Verhalten aufweisen. Man kann folglich gestörte Lysimeter nicht mit gewachsenen vergleichen.

Eine Frage an Herrn Meinert: Aus Ihren Darlegungen ging hervor, daß im Untersuchungsgebiet relativ geringmächtiger sandiger Lehm klüftiges Kalkgestein überdeckt. Es ist dann die Übertragbarkeit der Versuchsergebnisse auch auf die übrige Schwäbische Alb oder gar auf den Oberrheintalgraben angesprochen worden. Davor möchte ich als Feldebodenkundler sehr warnen.

Dr. Meinert, Landesansalt für Pflanzenschutz, Stuttgart:

Aussagen sind natürlich nur möglich, wenn wir auch entsprechende Versuche in der Oberreinebene haben. Es ging nur darum, daß wir hydrogeologisch schwierige Untergründe auf der Schwäbischen Alb und auch in der Oberreinebene haben. Wir wollen natürlich versuchen, gerade auf der Schwäbischen Alb durch verschiedene Untersuchungen den Pflanzenschutzberatern und natürlich auch den Praktikern Beratungsunterlagen an die Hand zu geben. Selbstverständlich erfolgt das in enger Zusammenarbeit mit der Wasserwirtschaft und mit dem Geologischen Landesamt in Freiburg. Also übertragen werden Ergebnisse so einfach nicht. Von einem Versuch, einer Fallstudie, die wir hier in Sachsenhausen machen, kann man nicht so ohne weiteres auf andere Gebiete schließen.

Dr. Lichte, Pflanzenschutzamt Hamburg:

Herr Aurand, sie sprachen das Problem der Sammlung von alten Pflanzenschutzmitteln an. Das haben wir in Hamburg schon dreimal seit 1975 mit beachtlichem Ergebnis gemacht. In erster Linie kamen schon lange nicht mehr im Handel befindliche Pflanzenschutzmittel wie DDT zusammen. Ich sehe eine gewisse Schwierigkeit, so etwas in den großen Flächenstaaten durchzuführen. In Hamburg ist es leichter.

Bei uns gab es dabei folgende Erfahrungen: Wir haben in einem Gebiet, das gartenbaulich sehr intensiv genutzt wird, mit der Sammlung begonnen, und es ist eine Menge zusammengekommen. Bei der letzten Sammlung haben wir auch im Obstbaugebiet des Alten Landes eine Sammelstelle eingerichtet. Die Obstbauern haben kaum etwas abgegeben. Ein weiteres Problem ist das Einsammeln von Brüheresten. Möglicherweise kalkuliert der Anwender in der Regel ja so knapp, daß nicht allzuviel nachbleibt und das Problem nicht so gravierend ist.

Dr. Schirz, Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft, Darmstadt:

Ich halte die Möglichkeit, in den großen Flächengebieten Brühereste einzusammeln wirklich für problematisch. Es sind sehr große Mengen, die da zusammenkommen. Daher ergibt es sich einfach aus der Praxis, daß Landwirte die Reste in Gräben oder irgendwo hinkippen. Es werden große Mengen weggeschüttet, zum Beispiel beim Reinigen von Pflanzenschutzgeräten. In manchen Weinbaugebieten z.B. können Sie sehen, wie ganze Straßenflächen und die Gullis durch die Reinigung von solchen Geräten blaugrün überzogen sind. Ich denke, daß hier eine andere Möglichkeit greifen kann, nämlich die Entwicklung der Gerätetechnik. Es werden Zwei-Kammern-Geräte entwickelt, die jetzt schon in der Erprobung sind. Bei denen erfolgt Direktdosierung des Pflanzenschutzmittels zum Wasser, wodurch überhaupt keine Brühereste entstehen.

Ungleich leichter ist es, alte Mittel, Verpackungen usw., die auf dem Hof lagern, einzusammeln.

Problematik und Relevanz von Pflanzenschutzmittel-Spuren im Grund(Trink-)Wasser

J. A. Guth, W. D. Hörmann

1. Einleitung

Pflanzenschutzmittel leisten einen wichtigen Beitrag zur Steigerung bzw. Sicherung der Produktivität in der Landwirtschaft. Gleichermäßen wichtig ist jedoch der Schutz der Umwelt, insbesondere die Erhaltung gesunder Böden und Gewässer. Das in der Pflanzenschutzgesetzgebung verankerte Vorsorgeprinzip gewährleistet eingehende Prüfungen für Pflanzenschutzmittel in Bezug auf deren Sicherheit für Mensch und Umwelt vor der Inverkehrsetzung. Ökologische Optimierung bei der Entwicklung von Pflanzenschutzmitteln ist auch ein wesentliches Kriterium für die Industrie, die sich ihrer Umweltverantwortung durchaus bewußt ist und diese auch aktiv wahrnimmt.

Grundwasser ist ein essentieller Bestandteil unserer Umwelt und eine wichtige Trinkwasserquelle für gegenwärtige und zukünftige Generationen, die es zu schützen und zu bewahren gilt. Berichte über Kontaminationen des Grundwassers durch einzelne Pflanzenschutzmittel sowie die Übernahme der EG-Trinkwasser-Richtlinie [1] in Nationales Recht (Trinkwasser-Verordnung [2]) im Verlauf des Jahres 1986 sind Grund genug, sich mit dieser Problematik eingehend zu beschäftigen.

2. Ausmaß der Kontamination von Grund- und Oberflächenwasser durch Pflanzenschutzmittel (Istzustand)

Bevor man sich mit der Problematik und Relevanz von Pflanzenschutzmittel-Spuren im Grundwasser auseinandersetzen kann, muß man sich zunächst Klarheit über das gegenwärtige Ausmaß derartiger Kontaminationen verschaffen. Erste Berichte über Grundwasserkontaminationen durch Pflanzenschutzmittel stammen aus den USA [3 - 6] und Kanada [7]. Die Ergebnisse einiger Grundwasser-

untersuchungen in den Vereinigten Staaten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt [8]. Die dabei gefundenen Wirkstoffe und Konzentrationen lagen bei der Mehrzahl der Produkte unter 60 µg/l und nur in 3 Ausnahmefällen (Bromacil, Dacthal und 1,2-Dibromethan) wurden Rückstände im Bereich von 100 - 700 µg/l nachgewiesen. Ähnliche Untersuchungen wurden auch in einigen Europäischen Ländern durchgeführt, wobei die Konzentrationen deutlich unter den in den USA gefundenen Werten lagen. Dabei wurden in Ungarn Carbofuran und 2,4,5-T, in der Tschechoslowakei MCPA, Atrazin und Simazin jeweils im µg/l-Bereich gefunden [9].

In der Bundesrepublik Deutschland untersuchten Gießl und Hurlle [10] Grund- und Trinkwasser im Karstgebiet der Schwäbischen Alb und fanden Spuren von Atrazin und Simazin, wobei aber in keiner der Proben ein Wert von 0,5 µg/l überschritten wurde und die Atrazinkonzentrationen in ca. 90% der analysierten Wasserproben unter dem EG-Grenzwert von 0,1 µg/l lagen. Zu einer ähnlichen Verteilung der Analysenwerte für diverse Triazinherbizide führten eigene Untersuchungen in Grundwässern der Bundesrepublik Deutschland und der Schweiz (Tabelle 2). Die Konzentrationen in den bisher analysierten Grundwasserproben lagen in der Regel deutlich unter den in Oberflächengewässern ge-

Tab. 1: Vorkommen von Pflanzenschutzmittelspuren in Grundwasserproben aus U.S.A. [8]

Wirkstoff	Bundesstaat	Konzentrationsbereich µg/l
Alachlor	Nebraska	0,4
Aldicarb (Sulfoxid & Sulfon)	New York, Wisconsin Florida, Missouri, Arizona, Maine, Virginia	5 - 50
Atrazin	Nebraska, Wisconsin	0,3 - 3
Bromacil	Florida	300
Carbofuran	New York, Wisconsin, California	1 - 50
Dacthal & Metaboliten	New York	50 - 700
1,2-Dibrom- 3-chlor- propan (DBCP)	California, Arizona, South Carolina, Hawaii, Maryland	0,02 - 20
1,2-Dichlor- propan	Maryland, New York	10 - 60
Dinoseb	Wisconsin, New York	20 - 60
1,2-Dibrom- ethan (EDB)	California, Hawaii, Georgia	0,1 - 100
Simazin	California	2

Tab. 2: Triazinspuren im Grundwasser

Land	Anzahl		Wirkstoff	Anzahl Resultate	
	Orte	Jahr		Total	<0,1 µg/l
BRD	11	1984	Atrazin	98	83 *
Schweiz (Tessin)	2	1981/82	Atrazin	20	20 **
			Simazin	20	20
			Desmetryn	20	20
			Terbuthylazin	20	20

* Maximale Konzentration 0,3 µg/l

** Bodeneigenschaften: 80% Sand 2% Ton
18% Schluff 1,5% organische Substanz

fundenen Mengen wie beispielsweise Tabelle 3 zeigt [11]. Dabei ist im Oberflächenwasser in den Monaten Mai/Juni ein deutlicher Konzentrationsanstieg erkennbar, der hauptsächlich durch Abschwemmung (Runoff) der Pflanzenschutzmittel von frisch behandelten Ackerflächen verursacht wird. Ein ähnlicher Trend läßt sich in manchem Grundwasser erkennen, was ein Hinweis darauf sein könnte, daß manche Grundwasserkontamination durch Vermischung mit Oberflächenwasser entsteht.

Trotz weiterer, lokaler Untersuchungsprogramme bei diversen chemischen Landesuntersuchungsämtern, wie z.B. in Stuttgart, erlaubt das vorhandene Datenmaterial keine schlüssige Beurteilung des Grundwasserproblems. Um unsere Informationsbasis zu verbreitern und damit das Ausmaß der Grundwasserkontamination

Tab. 3: Kontamination Europäischer Flüsse mit verschiedenen Triazin-Herbiziden [11]

Untersuchte Produkte	µg/l und Analysenzahl			
	<0.4	0.4 - 1	1.1 - 10	>10
Atrazin	70	28	18	2
Simazin	86	25	7	0
Terbumeton	95	13	10	0
Terbuthylazin	103	11	4	0
Abbauprodukt 1	93	21	4	0
Abbauprodukt 2	118	0	0	0
Total	565	98	43	2

mination bundesweit besser beurteilen zu können, haben die dem Industrieverband Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel e.V. angehörenden Pflanzenschutzmittel-Hersteller Mitte 1985 ein Monitoring-Programm mit ausgewählten Wirkstoffen im gesamten Bundesgebiet begonnen.

Das Monitoring-Programm der Industrie sieht folgendermaßen aus:

1. Auswahlkriterien für Wirkstoffe:

- Hinreichende Tonnage
- Mobilität im Boden
- Persistenz im Boden
- Analysenmethode mit entsprechender Bestimmungsgrenze (0,05 µg/l)

2. Analysengut: Rohwasser, das aus Grundwasser entnommen wird.

3. Probenahme: Zunächst einmal monatlich.

4. Entnahmestellen: Quellen

- Brunnen
- Pumpstationen
- Wasserwerke

5. Länder und Anzahl der beprobten Landkreise:

- Baden-Württemberg 24
- Bayern 13
- Hessen 9
- Niedersachsen 21
- Nordrhein-Westfalen 20
- Rheinland-Pfalz 8
- Schleswig-Holstein 11

Nach Abschluß dieses und der übrigen laufenden Programme und auf der damit verbundenen, breiteren Informationsbasis sollte zuerst eine Beurteilung der Gesamtsituation in Bezug auf die Grundwasserkontamination in der Bundesrepublik Deutschland vorgenommen werden und erst danach sollten entsprechende Maßnahmen ergriffen werden.

3. Ermittlung potentieller Grundwasser-Kontaminanten (Vorsorgeuntersuchungen)

Bevor ein Pflanzenschutzmittel überhaupt in Verkehr gebracht werden darf, müssen umfangreiche mehrjährige Sicherheitsabklärungen vorgenommen werden. Neben toxikologischen, ökotoxikologischen, Rückstands- und Metabolismusuntersuchungen in Pflanzen und Tieren muß auch das Verhalten eines Produkts im Boden eingehend untersucht werden. Zur Ermittlung potentieller Grundwasserkontaminanten werden mit jedem Produkt Versickerungsversuche in 3 Böden nach BBA-Merkblatt 37 durchgeführt [12]. Experimente mit gealterten ¹⁴C-Rückständen dienen zur Abschätzung der Mobilität von Abbauprodukten im Boden und ihres Potentials zur Grundwasserkontamination. Die Ergebnisse dieser Labor-Mo-

dellversuche werden vom Bundesgesundheitsamt bei der Erteilung von Anwendungsbeschränkungen in Wasserschutzgebieten berücksichtigt. Dabei werden selbstverständlich auch andere Produkteigenschaften, wie Persistenz im Boden, Art des Zerfalls, Art der Formulierung, Dampfdruck, Geruchs- und Geschmacksintensität im Wasser, Schädigung der Mikroflora, sowie ortsspezifische Kriterien, wie Aufwandmenge, Anzahl der Behandlungen, Art, Ort und Zeitpunkt der Anwendung, in die Beurteilung miteinbezogen [13]. Wie die genannten Faktoren bei der behördlichen Beurteilung gewichtet werden, ist dagegen nicht bekannt.

Das Herbizid Atrazin ist auf Grund seiner Eigenschaften mit einer Wasserschutzgebietsauflage W2 belegt. Das bedeutet, daß die Anwendung in der engeren Schutzzone von Grundwassergewinnungsanlagen, d.h. auf Flächen, von denen das Grundwasser bis zum Brunnen weniger als 50 Tage fließt, nicht erlaubt ist. Trotzdem wurde Atrazin, wenn auch in äußerst geringen Mengen, im Grundwasser gefunden. Wie ist diese Tatsache zu verstehen? Man könnte einmal annehmen, daß Atrazin trotz Auflagen weiterhin in Wasserschutzgebieten angewendet wird. Es könnte genauso möglich sein, daß es andere Kontaminationswege zum Grundwasser gibt als die vertikale Wanderung eines Stoffes durch das Bodenprofil. Eine Ursache dafür dürfte in einer direkten Kontamination durch Beseitigen von Spritzmittelresten, durch Reinigung von Applikationsgeräten, etc. zu suchen sein. Indirekt können Wirkstoffe möglicherweise auch über die Abschwemmung in Oberflächengewässer ins Grundwasser kommen. Auf welchen Wegen Pflanzenschutzmittel tatsächlich ins Grundwasser gelangen, läßt sich derzeit nicht mit Bestimmtheit sagen. Wir wissen zwar eine Menge über die Mobilität von Chemikalien im Boden unter kontrollierten Laborbedingungen, doch relativ wenig über den Transport von Pflanzenschutzmitteln im Bodenprofil unter Praxisbedingungen. Grundlagenarbeiten über Transportphänomene im Boden könnten uns der Klärung der aufgeworfenen Fragen ein gutes Stück näherbringen.

Das Konzept der Versickerungsversuche nach BBA-Merkblatt 37 hat sich in den zurückliegenden Jahren zweifellos bewährt, wenn auch damit nicht alle Fragen beantwortet werden konnten. Es gilt jedoch zu überlegen, ob das Modell noch dem heutigen Stand der Technik entspricht. Man kann zwar im Sinne von Ja/Nein-Antworten gut zwischen Substanzen unterscheiden, die aus den Bodensäulen mit Wasser ausgewaschen werden, und solchen, die auf den Säulen zurückbleiben, doch eine weitere Differenzierung ist vor allem bei nicht ausgewaschenen Stoffen praktisch unmöglich. Diese Differenzierung ist bei Verwendung anderer Methoden, wie der Boden-Dünnschicht-, der Boden-Dickschicht- oder der Säulenchromatographie in zerlegbaren Bodensäulen, zweifellos möglich. Die Bestimmung der Adsorptionskonstanten, die ja mit Mobilitätsergebnissen gut korrelierbar sind, stellt eine andere Alternative zur Ermittlung des Versickerungsverhaltens einer Substanz unter Laborbedingungen dar [14].

Wir verwenden in unseren Laboratorien für Versickerungsversuche seit einigen Jahren zerlegbare Bodensäulen und bestimmen damit die Einwaschstrecken von Pflanzenschutzmitteln, die durch Vergleich mit einer Referenzsubstanz (Mo-

nuron) die Bestimmung relativer Mobilitätsfaktoren (RMF) erlauben [15]. Mit Hilfe dieser RMF-Werte lassen sich dann Pflanzenschutzmittelwirkstoffe in Mobilitätsklassen einteilen, wie in Tabelle 4 gezeigt ist. Durch das Einbeziehen einer Referenzsubstanz ist man in der Lage, auch Ergebnisse aus verschiedenen Versuchen und mit verschiedenen Böden vergleichen zu können. Dies wird dann von großer Bedeutung sein, wenn man eine Bodencharge restlos aufgebraucht hat und der neue Boden unterschiedliche Eigenschaften aufweist. Das obige Klassifizierungsschema läßt potentiell mobile Stoffe erkennen und erlaubt damit die Auswahl derjenigen Substanzen, mit denen weitere Untersuchungen unter praxisnäheren Bedingungen durchgeführt werden müssen. Die Beurteilung des Versickerungsverhaltens eines Pflanzenschutzmittels und somit seines Potentials zur Grundwasserkontamination sollte auf keinen Fall nur auf Grund von Laborversuchen vorgenommen werden, sondern bei mobilen Produkten erst nach Durchlaufen verschiedener Prüfstufen. Ein solcher Stufenplan könnte folgendermaßen aussehen:

1. Bestimmung des n-Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten; dieser erlaubt eine erste Abschätzung der Versickerungsneigung einer Substanz.
2. Durchführen von Mobilitätsstudien im Labor in zerlegbaren Bodensäulen oder nach den oben genannten Alternativmethoden mit Wirkstoff und Abbauprodukten.
3. Wenn $RMF > 1$, Durchführen von Freilandrückstandsversuchen (Abbauversuche) inklusive Analyse der Verteilung der Substanz im Bodenprofil (z.B. 0 - 90 cm). Untersuchungen in Freiland-Lysimetern könnten eine nützliche

Tab. 4: Relative Mobilitätsfaktoren (RMF) und Mobilitätsklassen für einige Pflanzenschutzmittelwirkstoffe

RMF-Bereich	Substanz (RMF)	Mobilitätsklasse
<0.15	Fluorodifen (<0.15), Parathion (<0.15)	I immobil
0.15 - 0.8	Profenophos (0.18), Propiconazol (0,23) Diazinon (0.28), Diuron (0.38) Terbuthylazin (0.52), Methidathion (0.56) Prometryn (0.59), Propazin (0.64) Alachlor (0.66), Metolachlor (0.68)	II
0.8 - 1.3	Monuron (1.00), Atrazin (1.03) Simazin (1.04), Fluometuron (1.18)	III mässig mobil
1.3 - 2.5	Prometon (1.67), Cyanazin (1.85) Bromacil (1.91), Karbutilat (1.98)	IV
2.5 - 5.0	Dioxacarb (4.33)	V mobil
>5.0	Monocrotophos (>5.0), Dicrotophos (>5.0)	VI

Vorstufe zu diesen Feldversuchen darstellen.

4. Grundwasser-Monitoring in typischen Haupteinsatzgebieten eines Produkts, wenn sich das Mobilitätspotential in Feldversuchen bestätigt. Erst danach sollte eine abschließende Beurteilung des Produkts erfolgen und, wenn nötig, Anwendungsbeschränkungen ausgesprochen werden.

4. Analytische Probleme bei der Spurenanalyse im Wasser

Die Analyse auf Spuren von Pflanzenschutzmitteln im Wasser ist im Prinzip einfacher als im pflanzlichen oder tierischen Material, da im Wasser normalerweise weniger störende Begleitstoffe enthalten sind. Diese Aussage gilt allerdings nur dann, wenn die Wasseranalysen in einer Konzentration oberhalb von etwa 10 µg/l durchgeführt werden. Bei tieferen Konzentrationen ist zwar die Menge an Störstoffen im Verhältnis zu den gesuchten Substanzen im Wasser noch immer nicht höher als im pflanzlichen oder tierischen Material bei einer Bestimmungsgrenze von 10 µg/kg, bedingt durch die hohen Anreicherungsfaktoren und die geringen Mengen der gesuchten Stoffe können aber eine ganze Reihe von Problemen auftreten.

Zunächst muß man feststellen, daß ganz generell die Identifizierung und quantitative Bestimmung von Rückständen in dem in der EG-Trinkwasserrichtlinie [1] genannten Konzentrationsbereich (0,1 µg/l für Einzelsubstanzen, 0,5 µg/l für alle Pflanzenschutzmittel) nur in spezialisierten Laboratorien mit entsprechender Erfahrung und speziellen Arbeitstechniken durchführbar ist und einen hohen analytischen und apparativen Aufwand erfordert. Außerdem stehen Analysenmethoden, die im genannten Konzentrationsbereich brauchbar wären, nur in begrenztem Umfang zur Verfügung. Es dürfte zwar für einige Substanzen möglich sein, mit Hilfe der Gaschromatographie und entsprechend empfindlicher Detektoren sogar 1 ng/l zu bestimmen, doch erscheint es zweifelhaft, ob für alle rund 300 in der Bundesrepublik Deutschland zugelassenen Pflanzenschutzmittelwirkstoffe ausreichend empfindliche Analysenmethoden zur Verfügung gestellt werden können. Substanzen, deren Rückstände nur durch Hochdruckflüssigchromatographie, Spektralphotometrie oder Dünnschichtchromatographie bestimmt werden können, werden dabei erhebliche Schwierigkeiten bereiten, da die Nachweisempfindlichkeit der genannten Methoden meist zu gering ist. Man kann zwar die Nachweisgrenze durch Erhöhen der Probenvolumina bzw. durch Verringerung des Endvolumens der Meßlösung nach unten verschieben, doch handelt man sich dabei vermehrt Probleme mit Störstoffen und Kontaminationen ein.

Bedingt durch die tiefen nachzuweisenden Konzentrationen ist besonders die Kontaminationsgefahr hoch. Geringste Spuren von nachträglich in die Probe gelangten Wirkstoffen, die mit den für Pflanzenmaterial üblichen Methoden längst nicht mehr gefunden werden, können im Fall von Wasseranalysen Rückstände vortäuschen. Kontaminationen können bei der Probenahme auftreten, wenn Probenahmegeräte und -gefäße nicht völlig frei von Spuren der gesuchten Substan-

zen sind oder wenn die Umgebungsluft oder die Kleidung des Probennehmers die gesuchten Substanzen enthalten. Bei der Analyse müssen die verwendeten Lösungsmittel und Geräte frei von den gesuchten Substanzen sein und auch in der Laborluft dürfen sie nicht enthalten sein. Dies bedeutet unter anderem, daß Referenzsubstanzen in separaten Räumen gelagert und eingewogen werden müssen und daß Glasgeräte, die mit Referenzsubstanzen in Berührung kamen nicht mehr für die Analyse von Wasserproben benützt werden dürfen. Ähnliches gilt natürlich auch für die verwendeten Analysengeräte (GC, HPLC). Da alle diese Kautelen schwer einzuhalten sind, werden immer wieder positive Resultate gefunden, die nicht auf eine Verunreinigung des Wassers nach Applikation eines Pflanzenschutzmittels, sondern auf eine nachträgliche Kontamination zurückzuführen sind.

Weitere Probleme können durch Störstoffe oder Interferenzen hervorgerufen werden. Infolge der niedrigen Nachweisgrenzen und bei den dadurch bedingten hohen Anreicherungsfaktoren spielen neben den im Wasser ohnehin schon enthaltenden Störstoffen solche, die aus Gefäßen, Lösungsmitteln, Reagentien, etc. stammen, eine viel größere Rolle als bei normalen Rückstandsanalysen. Reinigungsschritte bringen meist keine Verbesserung der Situation, da die verwendeten Reagentien oft mehr Störstoffe hinzufügen als sie entfernen. Wenn die Abtrennung der Störstoffe bei der chromatographischen Endbestimmung nicht gelingt, so besteht auch hier wieder die Gefahr von falschen positiven Befunden, da in vielen Fällen nur der jeweils verwendete Detektor die gesuchte Substanz genügend empfindlich anzeigt, damit die geforderte Bestimmungsgrenze überhaupt erreicht werden kann. Eine Überprüfung der Identität mit dem Massenspektrometer ist in einem solchen Fall wegen ungenügender Empfindlichkeit auf den charakteristischen Massenfragmenten nicht möglich.

Neben den genannten EG-Grenzwerten sind besonders die in der Trinkwasserverordnung [2] vorgeschlagenen, zulässigen Fehler (Tabelle 5) als problema-

Tab. 5: EG-Grenzwerte und Fehler für diverse chemische Stoffe in Trinkwasser

Bezeichnung	Grenzwert (mg/l)	Zulässiger* Fehler
Arsen	0,04	+ 0,01
Blei	0,04	+ 0,02
Cadmium	0,005	+ 0,002
Cyanid	0,05	+ 0,01
Organische Chlor- verbindungen	0,025	+ 0,01
Aromaten, Polycyclisch	0,0002	+ 0,00004
Pestizide und ähnliche Produkte	0,0001** 0,0005***	+ 0,00005 + 0,00005

* Aus Entwurf der Trinkwasserverordnung 1985

** Grenzwert für Einzelsubstanz

*** Summengrenzwert

tisch anzusehen. Diese wurden mit $\pm 50\%$ für Einzelwerte bzw. $\pm 10\%$ für den Summenwert festgesetzt.

Die in der Rückstandsanalytik sonst üblichen Streubreiten sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Nach Frehse und Timme [16] rechnet man bei einem Rückstandswert von $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ mit einem Fehler von $\pm 200\%$. Wegen der bei der Wasseranalyse im allgemeinen geringeren Zahl von Reinigungsschritten und damit weniger Fehlermöglichkeiten, dürfte diese Angabe für Wasseranalysen auf dem Niveau von $0,1 \mu\text{g}/\text{l}$ auch etwa zutreffen. Dies würde bedeuten, daß für eine Probe, die $0,1 \mu\text{g}/\text{l}$ eines Pflanzenschutzmittels enthält, sowohl $0,3$ als auch $0,03 \mu\text{g}/\text{l}$ gefunden werden können, d.h. der höchste und der tiefste gefundene Wert für die gleiche Probe können sich um rund einen Faktor 10 unterscheiden. Die in der Trinkwasserverordnung geforderten Streubreiten von $\pm 0,05 \mu\text{g}/\text{l}$ sind somit überhaupt nicht einzuhalten.

Tab. 6: Relative Streubreite als Funktion der Rückstandskonzentration [16]

Rückstand (mg/kg)	Relative Streubreite in %		
	Gunther	BGA	Frehse & Timme
<0,001	"nicht realistisch"	--	--
0,001	$\pm 100 - 200$	--	--
0,01	50	± 100	± 200
0,1	20	50	100
1	10	25	50
10	10	12,5	25
100	--	--	12,5

5. Bedeutung und Bewertung von Pflanzenschutzmittelpuren im Grund(Trink)-Wasser

Bei der Festsetzung von Grenzwerten zum Schutz der menschlichen Gesundheit spielt die Vorsorge eine große Rolle. Dies gilt auch für die EG-Trinkwasserrichtlinie, in der die zulässige Höchstkonzentration im Trinkwasser pro Substanz mit $0,1 \mu\text{g}/\text{l}$ und für die Summe aller Substanzen mit $0,5 \mu\text{g}/\text{l}$ festgesetzt wurde. Daß man dabei Pflanzenschutzmittel und ähnliche Produkte, wie PCB und PCT, in einen Topf wirft, sei nur am Rande erwähnt. Zur Bedeutung dieser Grenzwerte äußerte sich Aurand [9] wie folgt:

"Bei den EG-Verhandlungen, die bereits vor fast 10 Jahren geführt wurden, hat man auf Grund der Überlegung, daß diese Substanzen nicht in Trinkwasser vorhanden sein sollen, die Nachweisgrenze als zulässige Höchstkonzentra-

tion festgesetzt. Diese Zahlenwerte stellen somit keine direkte toxikologische Bewertung dar, sondern sind eine Folge des Vorsorgeprinzips".

Zum Auftreten des herbiziden Wirkstoffs Atrazin in Grund- und Trinkwasserproben der Schwäbischen Alb sagen Gießl und Hürle [10] folgendes:

"Der Nachweis von Atrazin im Grund- bzw. Trinkwasser konnte nur deshalb geführt werden, weil es sich bei Atrazin um einen analytisch leicht nachweisbaren Stoff handelt. Toxikologisch kann Atrazin in den nachgewiesenen Konzentrationen im ppb-Bereich jedoch als relativ unbedenklich betrachtet werden".

Besonders kritische Stimmen zur EG-Richtlinie und deren Grenzwerten kommen aus Großbritannien [17]. Ein Wissenschaftler des Water Research Center bezeichnete die genannten Grenzwerte als "lächerlich und nicht zu rechtfertigen". R. Packham, Direktor am gleichen Institut, hält den Versuch alle Pflanzenschutzmittel in eine Kategorie zu plazieren für "ein veraltetes Konzept, das nur mit sehr hohen, unnötigen Kosten zu erfüllen ist". Packham sagte weiter, daß die Weltgesundheitsorganisation WHO im Jahre 1984 Grenzwerte für Pflanzenschutzmittel bei 1% des ADI (=acceptable daily intake) festsetzte, d.h. für das verbotene Insektizid DDT bei 1 µg/l und für das Herbizid 2,4-D sogar bei 100 µg/l.

Die Relevanz von Pflanzenschutzmittelpuren in Grund- und Trinkwasser im Konzentrationsbereich um 0.1 µg/l läßt sich am besten dadurch verdeutlichen, daß man den EG-Grenzwert mit anderen Vorsorgewerten, wie beispielsweise denjenigen für pflanzliche Lebensmittel, vergleicht. Während die Höchstmengen [18] für Atrazin und Blausäure in diversen Lebensmitteln im etwa gleichen Konzentrationsbereich liegen (Tabelle 7), ist der Grenzwert für Atrazin im Trink-

Tab. 7: Höchstmengen verschiedener Pflanzenschutzmittel in pflanzlichen Lebensmitteln im Vergleich zu EG - Grenzwerten für Trinkwasser

Substanz	Höchstmenge (mg/kg)	Lebensmittel
Atrazin	10,0	Waldpilze
	1,0	Gemüsemais
	0,5	Mais
	0,1	Andere
Blausäure	15,0	Getreide, Gewürze
	6,0	Äpfel, Hülsenfrüchte, Kaffee, Tee, Kakao, Reis, Trockengemüse
	1,0	Salat
	0,2	Fruchtgemüse
	0,1	Andere
Cyanid	0,05*	Trinkwasser
Pflanzenschutzmittel		Trinkwasser
- Einzelsubstanz	0,0001*	
- Summe	0,0005*	

* mg/l aus EG-Trinkwasser-Richtlinie

wasser um den Faktor 500 tiefer angesetzt als der für das wesentlich giftigere Cyanid. Die Höchstmengen für Atrazin in pflanzlichen Lebensmitteln sind gar um das Tausend- bis Hunderttausendfache höher als diejenigen für Trinkwasser. Zwei einfache Rechenbeispiele sollen diese enormen Unterschiede zwischen den beiden Vorsorgewerten noch deutlicher machen [19]:

1. " Bei der Zubereitung eines Gemüse Eintopfes wird 1 kg Gemüse, das einen Rückstand von 1 mg enthält, in 1 Liter Wasser gekocht. Geht dieser Rückstand vollständig in den flüssigen Anteil des Eintopfes über, dann ist der auf das Ausgangsprodukt Wasser bezogene höchstzulässige Rückstand (= EG-Grenzwert von 0,1 µg/l) um etwa das 10000-fache überschritten".
2. " 1 Kilogramm Obst enthält eine angenommene zulässige Rückstandsmenge von 10 mg/kg. Um dieselbe Rückstandsmenge, die bei einmaligem Genuß von nur 1 kg Obst aufgenommen wird, über Trinkwasser aufzunehmen, müßte der Verbraucher bei einem täglichen Konsum von 2 Liter Wasser allein deswegen ein Alter von ca. 130 Jahren erreichen".

Interessant erscheint in diesem Zusammenhang auch, daß selbst für Wasser unterschiedliche Vorsorgewerte existieren. So liegen z.B. die Grenzwerte für Pflanzenschutzmittel in Oberflächenwasser, das zur Trinkwassergewinnung verwendet wird [20], je nach Aufbereitungsverfahren um den Faktor 10 - 50 höher als die EG-Trinkwasser-Grenzwerte (Tabelle 8), während diese Grenzen für diverse andere Stoffe (Metalle, Cyanide) praktisch gleich sind.

Nachdem wir nun festgestellt haben, daß die zitierten EG-Grenzwerte keine toxikologische Bedeutung haben und außerdem zusätzlich zu den für pflanzliche Lebensmittel geltenden Vorsorgewerten weitere Sicherheitsfaktoren - im Falle von Atrazin schwanken diese zwischen 1000 und 100000 - enthalten, soll-

Tab. 8: EG-Qualitätsanforderung an Oberflächenwasser zur Trinkwassergewinnung

Parameter	Grenzwerte (mg/l)		
	A 1*	A 2*	A 3*
Arsen	0,05	0,05	0,05
Blei	0,05	0,05	0,05
Quecksilber	0,001	0,001	0,001
Cyanid	0,05	0,05	0,05
Kohlenwasserstoffe	0,05	0,2	1
Pestizide-Gesamt (Parathion, HCH, Dieldrin)	0,001	0,0025	0,005

* A 1: Einfache physikal. Aufbereitung / Entkeimung

A 2: Normale physikal. und chem. Aufbereitung / Entkeimung

A 3: Physikal. und verfeinerte chem. Aufbereitung, Oxidation, Adsorption und Entkeimung

ten wir uns der Frage der Bewertung von Pflanzenschutzmittelpuren im Trinkwasser zuwenden. Zur Bewertung hat sich Aurand [9] folgendermaßen geäußert:

"Es ist nicht gerechtfertigt, Wasserwerke stillzulegen, nur weil solche toxikologisch nicht begründeten Vorsorgewerte überschritten wurden. Eine toxikologische Bewertung könnte im Einzelfall abgeleitet werden von der für Nahrungsmittel gültigen Höchstmengenverordnung".

Zu ähnlichen Feststellungen gelangen Gießl und Hurle [10]: "Es stellt sich die Frage, ob der alleinige Nachweis einer unerwünschten Substanz, der mit den heutigen analytischen Verfahren bis in ng/l-Konzentrationen möglich ist, schon eine bedenkliche Situation darstellt. Es bleibt die Aufgabe des Gesetzgebers, solche Kontaminationen durch die Festlegung von tolerierbaren Höchstkonzentrationen toxikologisch einzuordnen. Dabei sollten Pflanzenschutzmittel nicht pauschal bewertet werden".

Gerade diese pauschale Bewertung für Pflanzenschutzmittel, wie sie in der EG-Trinkwasserrichtlinie vorgezeichnet ist, wird von anderen internationalen und nationalen Organisationen nicht für richtig gehalten. So differenziert die WHO in einer provisorischen Liste organischer Chemikalien zur Aufnahme in ihre Richtlinien für Trinkwasserqualität (Tabelle 9) ganz klar zwischen verschiedenen Wirkstoffen, wobei die Grenzwerte je nach Wirkstoff zwischen 0,01 und 100 µg/l variieren [21]. Ähnlich verfährt die amerikanische Umweltbehörde, die US-Environmental Protection Agency (EPA), die auf Vorschlag des National Research Council gesundheitlich akzeptable Richtkonzentrationen [22] für diverse Pflanzenschutzmittel in Grundwasser publiziert hat (Tabelle 10). Diese Richtkonzentrationen beruhen auf toxikologischen Überlegungen und beziehen sich unter Berücksichtigung des ADI auf einen Wasserkonsum von 1 Liter pro Tag

Tab. 9: Provisorische Liste organischer Verbindungen zur Aufnahme in die WHO-Richtlinien für Trinkwasser-Qualität

Verbindungen	Grenzwert µg/l
Pentachlorphenol	10
DDT	1
Aldrin/Dieldrin	0,03
Chlordan	0,3
Hexachlorbenzol	0,01
Heptachlor & Heptachlor Epoxid	0,1
Lindan	3
Methoxychlor	30
2,4-Dichlorphenoxyessigsäure	100
Benz(a)Pyren	0,01
Benzol	10
Chloroform	30

Tab. 10: Gesundheitlich akzeptable Richtkonzentrationen für diverse Pflanzenschutzmittel [8]

Pflanzenschutzmittel	Vorgeschlagene Richt-Konzentration * µg/l
Alachlor	700
Aldicarb (Sulfoxid & Sulfon)	10 - 50
Atrazin	150
Bromacil	7,5
Carbofuran	50
Dacthal (& Metabol.)	5000
DBCP	0,05
1,2-Dichlorpropan	5 - 10
Dinoseb	12,5
Oxamyl	250
Simazin	1500

* Gesundheitlich akzeptable Richtkonzentration = $\text{ADI (mg/kg.Tag)} \times 10\text{kg Kind}$

1 Liter Wasser/Tag

durch ein 10 kg schweres Kind. Auch die japanischen Behörden gehen bei der Festlegung von Richtkonzentrationen für Trink(Grund)-wasser ähnlich vor. Dieses vernünftige Konzept sollten wir sowohl in der Bundesrepublik Deutschland als auch in der Europäischen Gemeinschaft verfolgen.

6. Schlußfolgerungen

Trotz zahlreicher Publikationen über das Auftreten von Chemikalien im Grund- und Trinkwasser sind unsere Informationen über den Kontaminationsgrad des Grundwassers in der Bundesrepublik Deutschland relativ beschränkt. Nach Abschluß der derzeit laufenden bundesweiten und lokalen Monitoring-Programme öffentlicher Stellen und der Industrie sollten wir in der Lage sein, das Ausmaß der Kontamination von Grund- und Trinkwasser besser beurteilen zu können. Erst nach gründlicher Analyse des Istzustandes und einer umfassenden Beurteilung der Lage sollten mögliche Maßnahmen diskutiert und, wo nötig, eingeleitet werden.

Versickerungsversuche im Laboratorium lassen frühzeitig das Potential von Pflanzenschutzmitteln als Grundwasserkontaminanten erkennen. Deshalb gehören solche Versuche auch seit Jahren zu den routinemäßigen Vorsorgeuntersuchungen. Eine Aussage über das Versickerungsverhalten mobiler Produkte un-

ter Praxisbedingungen kann man auf Grund der Laboreergebnisse allein nicht machen. Zur Beurteilung des Potentials einer mobilen Substanz zur Grundwasserkontamination sollten unbedingt auch praxismähere Versuche im Sinne eines Studienplans herangezogen werden. Grundlagenarbeiten über Transportphänomene im Boden könnten unsere Wissenslücken über die Art und Weise, wie Pflanzenschutzmittel ins Grundwasser gelangen, schließen helfen.

Obwohl in den letzten Jahrzehnten enorme Fortschritte auf dem analytischen Sektor zu verzeichnen waren, ist es derzeit nicht möglich, alle 300 in der BRD zugelassenen Pflanzenschutzmittel in dem in der EG-Richtlinie verlangten Konzentrationsbereich nachzuweisen. Bei vielen Substanzen dürfte der Nachweis, wenn überhaupt, nur mit einem sehr hohen Aufwand möglich sein. Natürlich vorkommende Störstoffe erschweren den sicheren Nachweis einer Substanz im Wasser, indem sie das Vorhandensein eines Pflanzenschutzmittels nur vortäuschen. Positive Analyseergebnisse müßten deshalb unbedingt durch Massenspektrometrie überprüft werden, um den Identitätsnachweis zu erbringen, und dies dürfte in einer Vielzahl von Fällen kaum möglich sein. Ebenso problematisch und schwierig ist das Vermeiden jeglicher Kontaminationen von der Probenahme bis zur Analyse.

Man sollte sich nicht zuletzt auch die Frage stellen, ob der alleinige Nachweis einer Substanz im Grund(Trink)wasser in $\mu\text{g/l}$ oder gar ng/l -Konzentrationen schon eine bedenkliche Situation darstellt. Das Restrisiko, das mit dem Vorkommen von geringsten Spuren von Pflanzenschutzmitteln im Grundwasser verbunden sein könnte, kann sicherlich nicht an der Überschreitung eines pauschalen Grenzwertes für alle Produkte, der sich an den analytischen Möglichkeiten orientiert, gemessen werden, sondern man muß vor allem die toxikologischen Eigenschaften jeder einzelnen Substanz zur Beurteilung heranziehen. Dies ist vor allem deshalb notwendig, weil wir diesen Grenzwert nicht beliebig oft weiter nach unten, also gegen Null, verschieben können, da damit gleichzeitig der Aufwand asymptotisch gegen "unendlich" geht. Deshalb kann unser gemeinsames Ziel nur lauten, das Risiko einer Grundwasserkontamination durch Pflanzenschutzmittel zu minimieren.

Dabei müssen die Behörden, die Landwirtschaft und die Industrie ihre Beiträge liefern:

Die Behörden durch Erlassen und Durchsetzen von Regulierungen bezüglich Zulassung, korrekter Anwendung, Anwendungsbeschränkungen in Grundwasser-Schutzzonen und Festlegung gesundheitlich akzeptabler Richtkonzentrationen.

Die Landwirte durch Befolgen der Vorschriften guter landwirtschaftlicher Praxis in bezug auf Anwendungszeitpunkt, Handhabung, Anwendung und Beseitigung von Pflanzenschutzmitteln.

Die Industrie durch Herstellen qualitativ hochstehender Pflanzenschutzmittel mit günstigen Umwelteigenschaften, präzisen und angemessenen Gebrauchsanweisungen sowie genügend Information und Ausbildung.

Literatur

1. Europäische Gemeinschaften: Richtlinie des Rates vom 15. Juli 1980 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (80/778/EWG). Amtsbl. EG Nr. L 229/11-29, 30. August (=EG-Trinkwasser-Richtlinie).
2. Bundesministerium für Jugend, Familie und Gesundheit: Verordnung über Trinkwasser und über Brauchwasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasser-Verordnung/Entwurf) vom 22. April 1985
3. Achari, G., Sandhu, S.S., Warren, W.J.: Chlorinated hydrocarbon residues in groundwater. Bulletin Environm. Contam. Toxicol. 13 (1975), 94 - 96
4. Hebb, E.A., Wheeler, W.B.: Bromacil in Lakeland soil and groundwater. J. Environm. Qual. 7 (1978), 598 - 601
5. Spalding, R.F., Junk, G.A., Richard, J.J.: Pesticides in groundwater beneath irrigated farmland in Nebraska. Pesticides Monitor. J. 14 (1980), 70 - 73
6. Wehtje, G., Leavitt, J.R.C., Spalding, R.F., Mielke, L.N., Shepers, J.S.: Atrazine contamination of groundwater in the Platte Valley of Nebraska from non-point sources. Sci. Total Environment 21 (1981), 47 - 51
7. Frank, R., Sirons, G.J., Ripley, B.D.: Herbicides contamination and the decontamination of well waters in Ontario, Canada, 1969 - 1978. Pesticides Monitor. J. 13 (1979), 120 - 127
8. Cohen, S.Z., Creeger, S.M., Carsel, R.F., Enfield, C.G.: Potential pesticide contamination of groundwater from agricultural uses. In R.F. Krueger and J.N. Seiber (Eds.): Treatment and Disposal of Pesticide Wastes. Amer. Chem. Soc. Symp. Series 259 (1984), 297 - 325
9. Aurand, K.: Perspektive der Bodenwirtschaftung im Hinblick auf die Wasserqualität. Unser Boden - 70 Jahre Agrarforschung der BASF Aktiengesellschaft, (1985), 85 - 103. Verlag Wissenschaft und Politik, Köln
10. Giebl, H., Hurle, K.: Pflanzenschutzmittel und Grundwasser. In Agrar- und Umweltforschung in Baden-Württemberg, Band 8. (1984) Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart

11. Hörmann, W.D., Tournayre, J.C., Egli, H.: Triazine herbicide residues in Central European streams. *Pesticides Monitor. J.* 13 (1979), 128 - 131
12. Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft: Prüfung des Versickerungsverhaltens von Pflanzenbehandlungsmitteln. Merkblatt Nr. 37, 1. Auflage, Februar 1980
13. Herzel, F.: Persönliche Mitteilung (1984)
14. Guth, J.A., Burkhard, N., Eberle, D.O.: Experimental models for studying the persistence of pesticides in soils. *Proc. ECPC Symposium: Persistence of Insecticides and Herbicides*, (1976), 137 - 157
15. Guth, J.A.: Untersuchungen zum Verhalten von Pflanzenschutzmitteln im Boden. *Bulletin BGS* 7 (1983), 26 - 33
16. Frehse, H., Timme, G.: Quantitative residue analytical reliability: beatitude through application of latitude. *Residue Rev.* 73, (1980), 27 - 47
17. *International Environment Reporter*: UK scientist calls pesticide standards in EEC drinking water directive "ludicrous". 9.11.1985
18. Bundesministerium für Jugend, Familie und Gesundheit: Pflanzenschutzmittel-Höchstmengenverordnung (PHmV) vom 24. Juni 1984
19. Industrieverband Pflanzenschutz e.V.: Wie man sich Probleme schafft. Anmerkungen zur EG-Trinkwasserrichtlinie. *Jahresbericht 1984/85*, 19 - 21
20. Europäische Gemeinschaften: Richtlinie des Rates vom 16. Juni 1975 über die Qualitätsanforderungen an Oberflächenwasser für die Trinkwassergewinnung in den Mitgliedstaaten. *Amtsblatt EG* vom 25. Juli 1975
21. World Health Organization: Consultation on selection of organic substances for inclusion in guidelines for drinking water quality (Leidschendam, 18 - 20 March 1980). *JCP/RCE* 209(1), Draft, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark
22. Council for Agricultural Science and Technology: Agriculture and groundwater quality. Report No. 103, May 1985

Studie zur Bestimmung der Pestizide im Hinblick auf die Novelle der Trinkwasserverordnung

Teil 1: Aufstellung der zugelassenen Pestizide, praxisorientierte Auswahl und Prioritätsfestsetzung im Hinblick auf ihre Bestimmung

K.-E. Quentin, M. Grandet, L. Weil

Die neue Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung - TrinkwV) vom 22. Mai 1986 sieht in der Anlage 2 Grenzwerte für chemische Stoffe zu § 2, Abs. 1 und § 12 in der lfd. Nr. 13a für chemische Stoffe zur Pflanzenbehandlung und Schädlingsbekämpfung einschließlich toxischer Hauptabbauprodukte für die einzelne Substanz von 0,0001 mg/l (0,1 µg/l) und insgesamt 0,0005 mg/l (0,5 µg/l) als Grenzwert vor.

In Anbetracht der vielfach noch mangelnden Analytik zur Erfassung der Einzelsubstanzen und der festgesetzten geringen Konzentrationen bestimmt die TrinkwV in § 27, Abs. 2, daß die Grenzwerte in Verbindung mit § 2, Abs. 1 erst 3 Jahre nach Inkrafttreten gültig werden. Da die TrinkwV am 1. Oktober 1986 in Kraft tritt, müssen die Pestizid-Grenzwerte erst am 1. Oktober 1989 eingehalten werden.

Es ist also notwendig, bis zu diesem Zeitpunkt die Analytik zu klären bzw. zu erarbeiten. Möglicherweise ist auch in den nächsten Jahren die analytische Erfassung des einen oder anderen Pestizids unterhalb des Grenzwertes nicht durchführbar; auch diese Feststellung ist für weitere gesetzgeberische Maßnahmen von wesentlicher Bedeutung. Zunächst ist es erforderlich, Anzahl und Art der in der Bundesrepublik Deutschland erlaubten Pestizide zusammenzustellen. Nach entsprechender Erhebung sind mit Datum vom 15. Mai 1986 von der Biologischen Bundesanstalt 296 Pestizid-Wirkstoffe zugelassen.

Da verständlicherweise nicht alle diese Wirkstoffe eingesetzt werden oder einzelne nur in seltenen Fällen, mußte eine praxisorientierte Zusammenstellung gesucht werden. Sie fand sich in einer Studie der Bayerischen Landesanstalt für Betriebswirtschaft und Agrarstruktur (sog. Ackerbau-Schlagkartei), die derzeit 96 Pestizid-Wirkstoffe beinhaltet (in der Originalfassung 104, davon wurden inzwischen 8 verboten).

Unter Zugrundelegung dieser Praxis-Kartei wurde für jeden enthaltenen Wirkstoff ein Stoffblatt angelegt, das unter Berücksichtigung der Wasserrelevanz

die wesentlichen Daten und Parameter enthält. Es zeigte sich, daß von den 96 Pestizid-Wirkstoffen bislang 13 im erforderlichen Konzentrationsbereich bestimmt werden können.

Im weiteren Verlauf der Studie mußte entschieden werden, für welche Pestizid-Wirkstoffe vorrangig Analysenverfahren zu erarbeiten sind. Zur Prioritätsanordnung wurden neben der Ackerbau-Schlagkartei alle wasserrelevanten Bestimmungen, Richtlinien und dergleichen herangezogen, in denen Pestizid-Wirkstoffe verzeichnet sind. An Hand dieser tabellarischen Zusammenstellung wurde eine Prioritäts-Skala folgendermaßen aufgestellt:

Klasse I = 4 - 6 mal in der Liste verzeichnet;

Klasse II = 3 mal in der Liste verzeichnet;

Klasse III = 1 - 2 mal in der Liste verzeichnet.

Bei Auswertung der Prioritäten ergab sich, daß sich in der Klasse I mit der höchsten Gefährdungsstufe folgende Substanzgruppen befinden:

- 1) Organophosphorverbindungen (Insektizide)
- 2) Carbonsäurederivate (Herbizide)
- 3) Triazinderivate (Herbizide)
- 4) Harnstoffderivate (Herbizide)

Alle anderen Substanzgruppen befinden sich in der Klasse II und III. Bei den in den EG-Richtlinien verzeichneten Pestizid-Wirkstoffen, die in der Bundesrepublik Deutschland nicht angewendet werden dürfen, handelt es sich nur um insektizide Chlorkohlenwasserstoffe (z.B. DDT, Aldrin und Dieldrin), deren Analytik für den relevanten Konzentrationsbereich der TrinkwV bereits vorhanden ist. Dies gilt auch für die in der Bundesrepublik zugelassenen Chlorkohlenwasserstoffe (z.B. Lindan, Endosulfan), die deshalb nicht in die Prioritätsliste aufgenommen werden mußten.

Sowohl in den Zusammenstellungen wie in der Prioritäten-Gruppierung wurde die unterschiedliche Toxizität der Pestizide nicht berücksichtigt; sie war nicht Gegenstand der Studie und ist auch gemäß der Grenzwert-Festsetzung in der Trinkwasserverordnung derzeit nicht relevant.

Zusammenfassend ergibt sich aus der Studie, daß zunächst die Analytik der Organophosphorverbindungen, Triazinderivate und Carbonsäurederivate am vorrangigsten erscheint. Teil II der Studie wird eine detaillierte Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Pestizid-Analytik unter Berücksichtigung der Trinkwasserverordnung beinhalten.

Ergebnisse und Tendenzen der Analytik von Pflanzenbehandlungsmitteln und ähnlichen Stoffen sowie deren Metaboliten in Grund- und Trinkwässern

W. Weber

1. Einleitung

Der Arbeitskreis "Pflanzenbehandlungsmittel und eventuelle Beeinträchtigungen von Grund- und Trinkwasser" konzipierte auf Initiative des Ernährungs- und Sozialministeriums Baden-Württemberg ein Untersuchungsprogramm [1], um im Vorfeld der Übernahme der "EG-Richtlinie über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch" [2] in nationales Recht bereits entsprechende Kenntnisse über die Belastung der Trinkwässer zu erlangen.

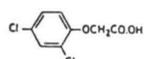
Es wurde zunächst das Ziel gesetzt, die in Abb. 1 aufgelisteten Chemikalien in Wässern aus hydrogeologisch interessanten Brunnen zu bestimmen [1] und anschließend ein landesweites Untersuchungsprogramm durchzuführen. Kriterien für die Auswahl der Substanzen waren deren regionale Bedeutung und Wasserschutzgebietsauflagen der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft.

Es werden die an der Chemischen Landesuntersuchungsanstalt Sigmaringen gewonnenen Erfahrungen mit der Analytik einiger Substanzen und Substanzgruppen, wie der Phenoxyalkancarbonsäuren und der chlorierten Phenole, vorgestellt, die ohne Derivatisierung nicht bzw. nur schwer gaschromatographisch bestimmbar sind. Im Vordergrund steht die Beurteilung und der Vergleich dieser Methoden bezüglich ihrer Eignung für die Laborpraxis in dem durch die EG-Richtlinie geforderten Bereich von 0,1 µg Einzelsubstanz pro Liter Wasser. Zum anderen wird die Bestimmung von Chemikalien angesprochen, die in der Regel weniger Beachtung finden. Hierzu gehören einige Substanzgruppen, die unter die Rubrik "Weitere Pestizide und ähnliche Stoffe" fallen, so z.B. die niederschlorierten Benzole und die polychlorierten Terphenyle.

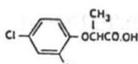
2. Methoden zur Isolierung und Derivatisierung von Phenoxyalkancarbonsäuren, Chlorphenolen, Chlorbenzolen und polychlorierten Terphenylen sowie sonstigen Aromaten

2.1 Phenoxyalkancarbonsäuren

Chlorierte Phenoxyalkancarbonsäuren (Abb. 2) und ihre Salze bzw. Ester, auch Wuchsstoff-Herbizide genannt, finden schon seit geraumer Zeit eine extensive Anwendung bei der Bekämpfung zweikeimblättriger Unkräuter [3, 4], während viele monokotyle Kulturpflanzen eine hohe Wuchsstofftoleranz aufweisen. Im besonderen werden sie im Getreideanbau als Nachlaufmittel eingesetzt.

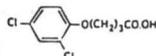


2,4-D

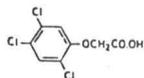


2,4-DP

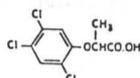
Dichlorprop



2,4-DB



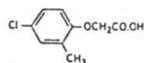
2,4,5-T



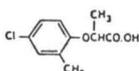
2,4,5-TP

Fenoprop

PHENOXYCARBONSÄUREN

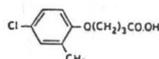


MCPA



MCPP

Mecoprop



MCPB

Abb. 2: Phenoxyalkancarbonsäuren: MCPA, MCPP (Mecoprop), MCPB, 2,4-D, 2,4-DP (Dichlorprop), 2,4-DB, 2,4,5-T, 2,4,5-TP (Fenoprop)

2.1.1 Methoden

Die Wahl der Derivatisierungsmethode für die Phenoxyalkancarbonsäuren wird dadurch bestimmt, daß diese verschieden hoch chloriert sind und deshalb unterschiedliche ECD-Empfindlichkeit (ECD = Elektroneneinfangdetektor / electron capture detector) aufweisen. Die nur einfach chlorierten Substanzen (4-Chlor-2-methylphenoxy)essigsäure (MCPA), 2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)propionsäure (MCPP; Mecoprop) und 4-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-buttersäure (MCPB) sind ECD-unempfindlich, während die anderen Phenoxyalkancarbonsäuren 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D), 2-(2,4-Dichlorphenoxy)-propionsäure (2,4-DP; Dichlorprop) und 4-(2,4-Dichlorphenoxy)buttersäure (2,4-DB) sowie 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure (2,4,5-T) und 2-(2,4,5-Trichlorphenoxy)propionsäure (2,4,5-TP, Fenoprop) zwei bzw. sogar drei Chloratome besitzen.

Es gibt einige leicht durchführbare Methoden, wie die in Abb. 3 unter a) bis c) aufgeführten Methylierungen, die jedoch nicht geeignet sind, bei den einfach chlorierten Phenoxyalkancarbonsäuren mit einem vertretbaren Aufwand Bestimmungsgrenzen zu erreichen, die den Vorgaben der Trinkwasser-VO genügen. Weiterhin sind Methoden bekannt, die in bezug auf ihre Durchführung aufwendig sind - hier ist die Nitrierung/Methylierung zu nennen - oder solche, die wegen ihrer komplexen Auswertung Schwierigkeiten bieten; dazu gehört die Pentafluorbenzylbromid-Methode.

nach Essigsäureethylester-Extraktion

- mit
- a) Schwefelsäure/Methanol
 - b) BF_3 /Methanol
 - c) Dimethylsulfat
 - d) Nitriersäure - Schwefelsäure/Methanol
 - e) Pentafluorbenzylbromid

Abb. 3: Methoden zur Derivatisierung von Phenoxyalkancarbonsäuren

2.1.1.1 Extraktion

Zur Extraktion eignet sich eine Mischung aus Dichlormethan/Aceton (2 : 1); ebensogut kann mit Essigsäureethylester extrahiert werden, wobei sich die Möglichkeit zur Redestillation und Wiederverwendung bietet (Abschnitt 4.2.1). Dichlormethan sowie andere unpolare Lösungsmittel eignen sich ohne Zusatz polarerer Komponenten nicht.

2.1.1.2 Derivatisierung durch Methylierung

Die drei Derivatisierungsvarianten mit Methanol/Schwefelsäure [5, 6], Bortrifluorid-Methanolat [7] und Dimethylsulfat [8] sind einfach durchführbar und bringen sehr gute Umsätze. Der Einsatz von Dimethylsulfat birgt jedoch ein gesundheitliches Risiko, und der Umgang mit BF_3 -Methanolat ist zumindest schwieriger als der mit Methanol/Schwefelsäure; außerdem ist letztere die finanziell günstigere Variante. Die Derivatisierung mit Diazomethan [9] wurde nicht erprobt.

Da aber bei allen Methoden durch Bildung der Methylester lediglich die "GC-Gängigkeit" der Säuren erreicht, jedoch keine ECD-sensitive Gruppe eingeführt wird, können im Bereich von 100 ng/l nur die zwei- bzw. dreifach chlorierten Substanzen genügend empfindlich detektiert werden. MCPA, MCPP und MCPB sind hingegen nur unzureichend nachweisbar (Abb. 4).

Die Methylierung mit Methanol/Schwefelsäure wird in Abschnitt 4.2.2 beschrieben.

2.1.1.3 Derivatisierung durch Nitrierung/Methylierung

Diese Methode führt auch bei den einfach chlorierten Phenoxyalkancarbonsäuren zu einer genügenden ECD-Empfindlichkeit (Abb. 5). Sie ist jedoch sehr arbeitsintensiv, wie aus der Vorschrift in Abschnitt 4.2.3 deutlich wird. Zusätzlich zur Nitrierung und Methylierung ist häufig noch eine Reinigung an Aluminiumoxid notwendig [10, 11].

Außerdem sind die Derivatisierungsprodukte lichtempfindlich, so daß entsprechende Sorgfaltsmaßnahmen erforderlich sind. Chromatogramm A der Abb. 6 zeigt eine unzersetzte Reaktionsmischung. Nach zwei Stunden direkter Sonneneinstrahlung sind deutliche Verluste bei nahezu allen Substanzen festzustellen (Abb. 6, Chromatogramm B).

Dieser Mangel ist labortechnisch, z.B. durch Verwendung von Braunglas, leicht auszugleichen.

2.1.1.4 Derivatisierung durch Pentafluorbenzylierung [12, 13]

Die einfach durchzuführende Derivatisierung mit Pentafluorbenzylbromid (PFBBBr) (Abschnitt 4.2.4) führt ebenfalls bei allen betrachteten Phenoxyalkancarbonsäuren, auch bei der großen Abschwächung von 2^9 , zu einem ausreichenden Responser der Derivate (Abb. 7). Im übrigen lassen sich die Pentafluorbenzylester gaschromatographisch gut trennen und durch eine schnell ausführbare Reinigung an einer Mini-Kieselgelsäule kann überschüssiges Derivatisierungsreagenz abgetrennt werden (Abb. 8). Chromatogramm B zeigt eine ungereinigte Reaktionslösung.

Leider ist PFBBBr ein sehr unselektives Derivatisierungsreagenz, so daß eine große Anzahl an ebenfalls derivatisierten Begleitsubstanzen die Auswertung erschwert, wie aus dem Beispiel eines Sigmaringer Leitungswassers bzw. eines Donauwassers ersichtlich ist (Abb. 9 und 10).

Jedoch erfaßt diese Methode alle Phenoxyalkancarbonsäuren in dem durch die Vorgaben der EG-Richtlinie [2] relevanten Bereich mit einem relativ geringen Aufwand. Möglicherweise sind durch zusätzliche Reinigungsschritte sauberere Chromatogramme und somit eine leichtere Auswertung zu erreichen.

2.1.2 Ergebnisse und Tendenzen

2.1.2.1 Ergebnisse

Zum Nachweis der zwei- und dreifach chlorierten Phenoxyalkancarbonsäuren eignet sich im Bereich um 100 ng/l auch die Derivatisierung durch Methylierung; von den drei Varianten wird die Methanol/Schwefelsäure-Methode empfohlen.

Zum Nachweis der einfach chlorierten Phenoxyalkancarbonsäuren muß die Nitrierung/Methylierung oder die Reaktion mit Pentafluorbenzylbromid herangezogen werden, um mit einem vertretbaren Aufwand Bestimmungsgrenzen <100 ng/l zu erreichen. Für die Routineanalytik bei hohen Probenzahlen wird die PFBBBr-Methode empfohlen; zur Absicherung kann nitriert und methyliert werden.

ATTN 216

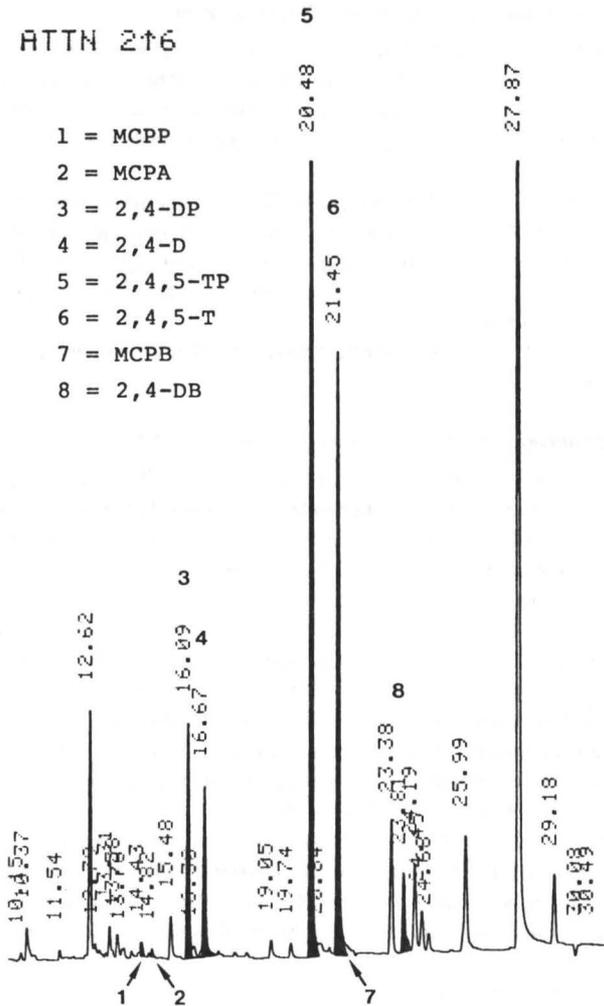
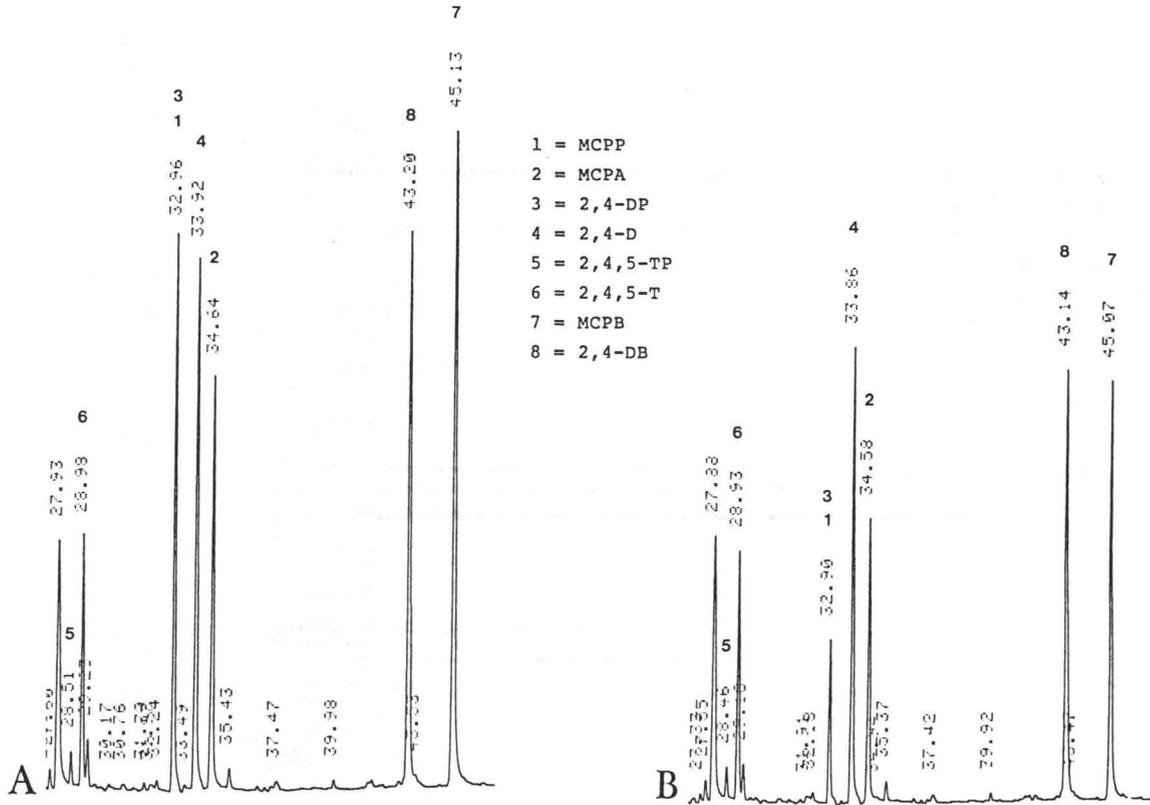


Abb. 4: Gaschromatogramm (EC-Detektion) eines methylierten Extraktes nach Zusatz von ca. 100 ng der Substanzen 1 - 8 zu 500 ml destilliertem Wasser



ATTN 219

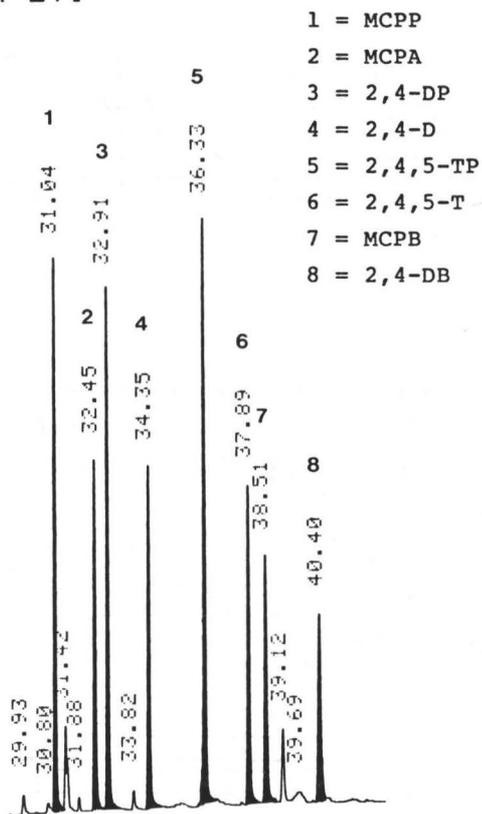
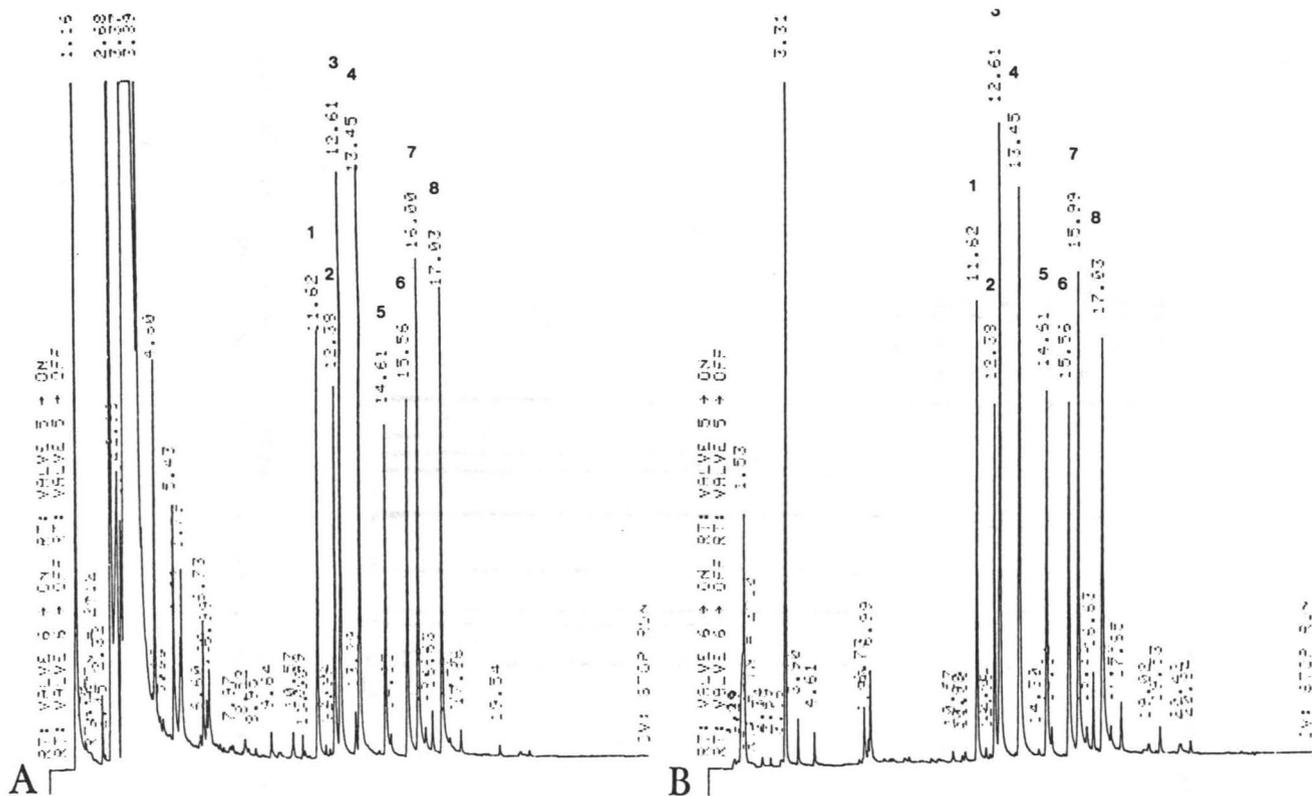


Abb. 7: Gaschromatogramm eines Phenoxyalkancarbonsäure-Standards (je ca. 100 ng) nach Derivatisierung mit Pentafluorbenzylbromid



Phenoxycarbonsäuren: 1 = MCPP, 2 = MCPA, 3 = 2,4-DP, 4 = 2,4-D,
5 = 2,4,5-TP, 6 = 2,4,5-T, 7 = MCPB und 8 = 2,4-DB

Abb. 8: Gaschromatogramm (EC-Detektion) eines Phenoxyalkancarbonsäure-Standards nach Derivatisierung mit Pentafluorbenzylbromid
A) ohne Reinigung
B) nach Säulenchromatographie an Kieselgel

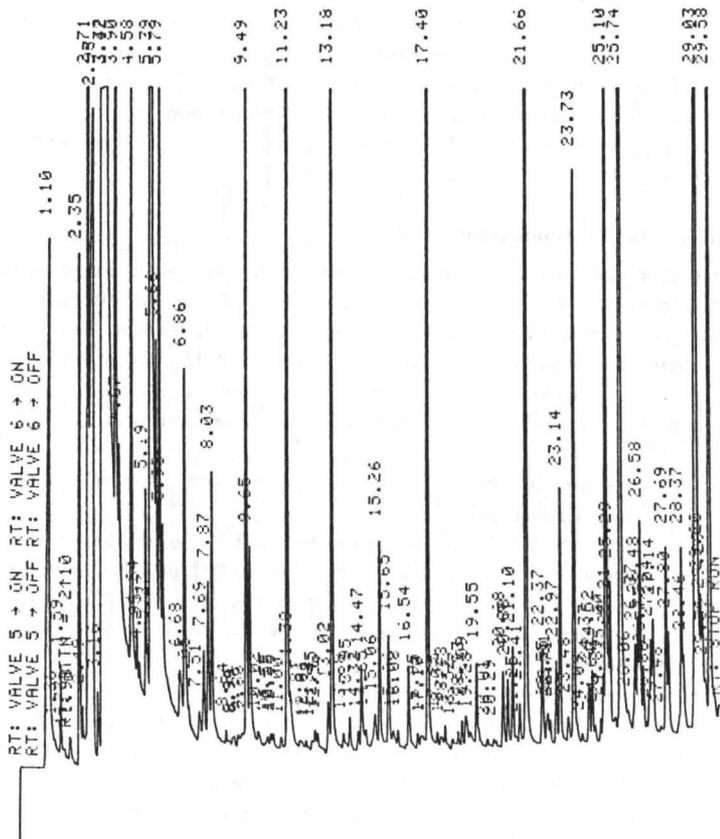


Abb. 9: Gaschromatogramm (EC-Detektion) eines pentafluorbenzylierten Leitungswasserextraktes (500 ml; Probenahme in Sigmaringen)

Die Chlorphenole als Hauptkomponenten der Halogenphenole sind eine Gruppe aus 19 Verbindungen, von denen jährlich etwa 200.000 Tonnen produziert werden [16]. Davon entfallen ca. 70.000 Tonnen auf PCP [17], das in den USA auch heute noch als universellstes Pestizid gilt [18]. Aber auch durch die Metabolisierung [19] von Hexachlorbenzol, Pentachlorbenzol, γ -Hexachlorcyclohexan und Pentachlornitrobenzol sowie durch die Chlorierung bei der Trinkwasseraufbereitung [17] entstehendes PCP trägt zu seiner ubiquitären Verbreitung einen wesentlichen Teil bei.

2.2.1 Isolierungs- und Bestimmungsmethoden

Wie bei den Phenoxyalkancarbonsäuren weist auch bei den Chlorphenolen im Bereich von 100 ng/l nur die Gaschromatographie mit EC-Detektion ausreichende Empfindlichkeit auf. Entsprechend den meisten in der Literatur beschriebenen Fällen wurde auch in unserem Labor vor der Gaschromatographie derivatisiert, da sonst die polare OH-Gruppe an aktiven Stellen des GC-Systems adsorbiert werden kann und eine schnelle und reproduzierbare Chromatographie nicht gewährleistet ist.

Auch die Chromatographie an "für Phenole geeigneten Phasen" führt nicht immer zu befriedigenden Ergebnissen.

Von den gebräuchlichsten Derivatisierungsmethoden ist die in Abschnitt 4.2.5 beschriebene Acetylierung mit Essigsäureanhydrid [20 - 22] der Ethylierung bzw. Methylierung mit den entsprechenden Diazoalkanen [9, 23 - 25] aus verschiedenen Gründen vorzuziehen. Beide Methoden führen bei PCP zu Nachweisgrenzen im unteren ng/l-Bereich.

Zur Einführung zusätzlicher ECD-sensitiver Gruppen sind Derivatisierungen mit Trifluoressigsäureanhydrid, Pentafluorpropionsäureanhydrid bzw. Heptafluorbuttersäureanhydrid [26], mit Pentafluorbenzylbromid [27 - 29] und mit Pentafluorbenzoylchlorid [30, 31] möglich. Bei vergleichsweise einfacher Aufarbeitung können Phenole mit der Pentafluorbenzoylierung empfindlich und reproduzierbar nachgewiesen werden [32]. Wie für Phenoxyalkancarbonsäuren gilt auch hier, daß diese Methoden zwar empfindlich, aber nicht immer selektiv sind.

Zusätzlich zu den genannten "pre-column"-Derivatisierungsmethoden sind auch "on-column"-Alkylierungen bekannt, die im Fall der pyrolytischen Alkylierung mit Trimethyl- oder Triethylselenoniumhydroxid schon bei Injektorblocktemperaturen von wenig mehr als 200 °C nahezu quantitativ gelingen [33, 34]. Abb. 11 zeigt, daß das Phenol 1 mit dem Trimethylselenoniumhydroxid 2 in Methanol bereits bei 25 °C ein Trialkylselenoniumphenolat 3 bildet. Dieses pyrolysiert im heißen Injektorblock zum entsprechenden Anisol 4 und Dimethylselenid 5. Letzteres wird aufgrund seines niedrigen Siedepunktes mit dem Lösungsmittel eluiert.

Da uns bisher keine geeignete Methode zur Derivatisierung der Hydroxytriazine bekannt ist, soll die pyrolytische Alkylierung für diesen Fall erprobt werden.

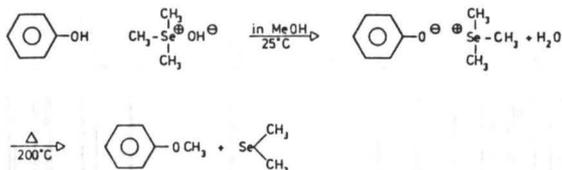


Abb. 11: Reaktion von Trimethylselenoniumhydroxid mit Phenol

Eine Möglichkeit, zumindest ein Indiz für die Anwesenheit von Phenolen zu erhalten, ist die Bestimmung der Anisole. Diese werden mikrobiell aus den Phenolen gebildet (Abb. 12) und sind somit als Indikatursubstanzen zu betrachten [35, 36]. Sie lassen sich mit den üblichen Aufarbeitungsmethoden für Chlorkohlenwasserstoffe isolieren; dabei ist auf die Flüchtigkeit der niederchlorierten Anisole zu achten. Eine einfache Anreicherungsmethode, die auch bei den Chlorphenolen angewendet werden kann, stellt die Isolierung nach Adsorption an C18-modifiziertem Kieselgel dar (Abschnitt 2.5).

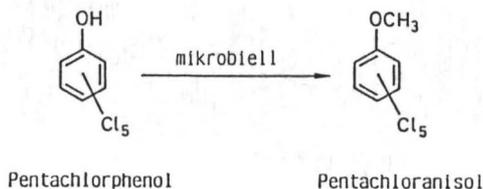


Abb. 12: Umwandlung von Pentachlorphenol zu Pentachloranisol

2.3 Niederchlorierte Benzole

Niederchlorierte Benzole sind nicht nur als Metaboliten verschiedener Pflanzenschutzmittel, wie z.B. Lindan (γ -HCH) [37], von Bedeutung, sie finden auch Verwendung in Haushaltsmitteln. So wird p-Dichlorbenzol in Toilettenreinigungs- und Duftmitteln eingesetzt [38]. Außerdem erfahren Chlorbenzole einen relativ breiten Einsatz in Industrie und Landwirtschaft als Pestizide, Lösungsmittel für Farben und Pestizide, Kunststoffzusätze usw. [39, 40]. Insbesondere ist der Einsatz chlorierter Aromaten, wie der Mono-, Di- und Trichlorbenzole und der chlorierten Naphthaline, als Färbebeschleuniger, sogenannte "Carrier", zu nennen [41].

Diese chlorierten aromatischen Substanzen werden in kommunalen Kläranlagen nicht oder nur in begrenztem Umfang abgebaut und gelangen so in die Umwelt. Sie sind hochtoxisch, wahrscheinlich auch krebserregend und bioakkumulierbar, d.h., daß aufgrund ihrer Lipophilie und Persistenz eine Anreicherung in der Nahrungskette erfolgt [39 - 43].

2.3.1 Isolierung "halbflüchtiger" Substanzen

Über das Vorkommen niederchlorierter Benzole ist in der Literatur sicherlich deshalb nur wenig bekannt, weil sie aufgrund ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften gewisse analytische Probleme mit sich bringen und somit in der Routineanalytik kaum beachtet werden. Einerseits bedingt ein niedriger Chlorgehalt hohe Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenzen, und zum anderen führt die leichte Flüchtigkeit dieser Substanzen bei den üblichen Aufarbeitungsmethoden komplexer Matrices nur zu unbefriedigenden Wiederfindungsraten.

Die Aufarbeitung von Wässern bringt jedoch kaum Probleme (Abschnitt 4.2.6). Nach Extraktion mit Pentan, das wegen seines niedrigen Siedepunktes anderen Lösungsmitteln vorgezogen wird, und Zusatz eines internen Standards ist eigentlich nur eine schonende Konzentrierung wichtig. Hierzu kann beispielsweise an einer Vigreux-Kolonne mit dem Vorteil eingeengt werden, daß das eingesetzte Lösungsmittel nahezu quantitativ zurückgewonnen und wiederverwendet werden kann.

Die Wiederfindungsraten sind sehr gut, sie liegen auch bei den leichtflüchtigen Dichlorbenzolen über 90%.

Nichtwäßrige Proben, wie Böden, Sedimente oder fetthaltige Rückstände, werden nach Verreiben mit Natriumsulfat in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert. Als Reinigung ist in diesen Fällen, wie auch bei "schmutzigen" wäßrigen Proben, z.B. Abwässern, eine Chromatographie an stark desaktiviertem Kieselgel notwendig.

Die Nachweis- bzw. die Bestimmungsgrenzen genügen den zu erwartenden Vorgaben der neuen Trinkwasser-VO. So entspricht der Respons für 1,2-Dichlorbenzol und 1,3-Dichlorbenzol (Abb. 13) etwa 60 bzw. 40 ng/l.

Zunächst waren niederchlorierte Benzole in Fischen aus Flüssen der Schwäbischen Alb nachweisbar. Neben kleineren Mengen an Tetrachlorbenzolen kamen 1,2,3- und 1,2,4-Trichlorbenzol als Hauptprodukte vor. Die Maximalwerte lagen bei Fischen aus einem durch die Textilindustrie stark belasteten Fluß über 200 mg Trichlorbenzole pro kg Fett. Auch im Wasser der kontaminierten Flüsse waren Trichlorbenzole feststellbar.

Weiterhin konnte Pentachlorbenzol (PeCB) in einem Fluß in überdurchschnittlich hoher Konzentration nachgewiesen werden. PeCB entsteht bei einigen technischen Prozessen u.a. neben Hexachlorbenzol und dem bisher kaum untersuchten Octachlorstyrol [44].

2.4 Polychlorierte Terphenyle und andere polychlorierte mehrkernige aromatische Verbindungen

Die Umweltrelevanz des wohl bekanntesten mehrkernigen polychlorierten Aromaten, des polychlorierten Biphenyls (PCB), ist hinreichend bekannt [45, 46]. Andere chlorierte aromatische Verbindungen (Abb. 14), wie z.B. die polychlorierten Terphenyle (PCT) [47] und Naphthaline (PCN) [48, 49], sind weit we-

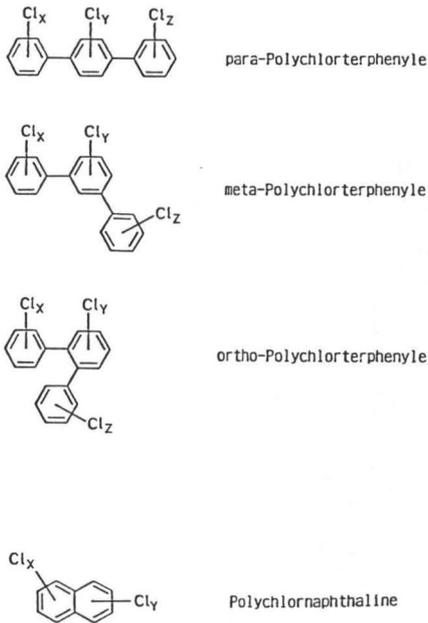


Abb. 14: Weniger häufig untersuchte polychlorierte aromatische Umweltchemikalien

niger untersucht als die PCB, obwohl sie in der Vergangenheit zu ähnlichen Zwecken wie diese eingesetzt wurden. Chlorierte Naphthaline finden zusätzlich eine breite Anwendung, z.B. als Flammenschutzmittel, oder auch, wie die bereits besprochenen Benzole, als "Carrier" in der Textilindustrie. Diese Substanzgruppen werden zwar bei den üblichen Chlorkohlenwasserstoff-Aufarbeitungen miterfaßt, jedoch ist eine gaschromatographische Bestimmung aufgrund der großen Zahl möglicher Verbindungen erschwert.

Eine einfache Möglichkeit, analytische Schwierigkeiten zu umgehen, ist die Bestimmung der Aromaten nach Perchlorierung. Die Erprobung der Perchlorierungsreaktion gelang erfolgreich im Fall der polychlorierten Terphenyle mit Antimonpentachlorid [50]. Diese Derivatisierung (Abschnitt 4.2.7) ist schnell und reproduzierbar durchzuführen und erlaubt mit einem geringen apparativen Aufwand einen großen Probendurchsatz.

Die drei entstehenden Tetradecachlorterphenyle (siehe Abb. 14) lassen sich gut bei hohen Temperaturen an kurzen Säulen gaschromatographieren. Besonders geeignet sind etwa drei Meter lange OV-101-Kapillarsäulen; es können Bruchstücke alter Testsäulen verwendet werden.

Abb. 15 zeigt ortho-, meta- und para-Tetradecachlorterphenyl nach Derivatisierung eines Fischextraktes. Bei kurzen Reaktionszeiten sind die Peaks wei-

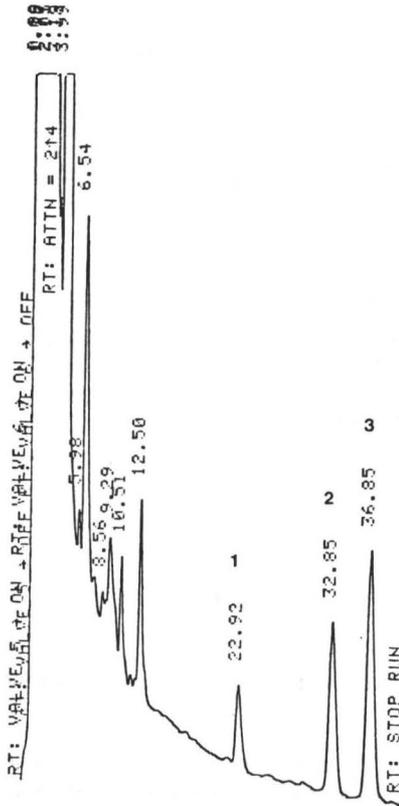


Abb. 15: Gaschromatogramm (EC-Detektion) eines Fischextraktes (PCB-Fraktion) nach Derivatisierung mit Antimonpentachlorid

terer perchlorierter Substanzen, z.B. des Decachlorbiphenyls, zu erkennen. Diese Verbindungen lassen sich nach Änderung der Chromatographiebedingungen gut trennen und auswerten.

Es ist zu erkennen, daß diese Methode eine Möglichkeit bietet, verschiedene Substanzklassen, im besonderen aromatische Verbindungen, wie z.B. Styrole, Phenole, Naphthaline, Anthrazene und Phenanthrene, in Form ihrer perchlorierten Derivate empfindlich zu detektieren, wohingegen eine Bestimmung der einzelnen Kongeneren nicht mehr möglich ist.

2.5 Isolation von Pflanzenschutzmitteln und ähnlichen Stoffen an chemisch modifizierten Phasen

Die Isolation von Pflanzenbehandlungsmitteln und ähnlichen Stoffen an chemisch modifizierten Phasen ist in vielen Fällen den herkömmlichen Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren aus Wirtschaftlichkeitsgründen vorzuziehen. Außerdem sind toxikologische und ökologische Aspekte zu bedenken.

Diese Methode bietet nicht nur einen stark verringerten Lösungsmittelverbrauch, sie ist zusätzlich schnell und einfach durchzuführen, bietet gute Wiederfindungen und ist, aufgrund der großen Auswahl chemisch gebundener Sorbentien, auch selektiv.

So läßt sich eine Vielzahl von Substanzgruppen [51 - 53], wie die Organochlorinsektizide, Chlorphenole und Phosphorsäureester sowie verschiedene Herbizide, sogar trennen.

3. Ergebnisse

- Phenoxyalkancarbonsäuren,
 - Chlorphenole,
 - Chlorbenzole und
 - polychlorierte Terphenyle
(sowie andere chlorierte Aromaten)
- sind nach entsprechender Derivatisierung bzw. Aufarbeitung im Bereich kleiner 100 ng Einzelsubstanz pro Liter Wasser nachweisbar.

4. Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

4.1.1 Geräte

a) Für die Gaschromatographie:

Gaschromatograph mit Elektroneneinfangdetektor (^{63}Ni): Hewlett-Packard 5880A mit Auswertungssystem Level 2;
Trennsäule: 60 m DB-5 Quarzkapillarsäule, 0,25 μm Belegung, 0,32 mm Innendurchmesser (J&W Scientific, Inc.; Vertrieb ICT Handels-GmbH);
Trägergas: Argon/Methan (95 : 5), 2 ml/min;
Injektortemperatur: 270 $^{\circ}\text{C}$; Detektortemperatur: 300 $^{\circ}\text{C}$;
Injektionsvolumen: 1 μl (splittless).

b) Für die Gelchromatographie:

Gelchromatograph: GPC Autoprep 1002 (Analytical Biochemistry Laboratories; Vertrieb N. Foss Electric A/S GmbH);
Chromatographie-Säule: 25 mm Innendurchmesser, gefüllt mit 25 x 320 mm (ca. 50 g) Bio-Beads S-X3, 200 - 400 mesh, vorgequollen in Essigsäureethylester/Cyclohexan (1 : 1);
Elutionsgemisch: Essigsäureethylester/Cyclohexan (1 : 1);
Elutionsgeschwindigkeit: 5,0 ml/min.

c) Glasgeräte:

Sämtliche Glasgeräte werden vor dem Gebrauch mit Aceton ausgespült und zwei Stunden bei 200 °C ausgeheizt.

4.1.2 Lösungsmittel und Reagenzien

Alle verwendeten Lösungsmittel: Aceton, Cyclohexan, Dichlormethan, Essigsäureethylester, Hexan, Isooctan, Methanol, Pentan und Toluol sind zur Rückstandsanalyse geeignet (Mallinckrodt, Inc.; Vertrieb Fa. Promochem);

Antimonpentachlorid: zur Synthese, Fa. Merck-Schuchardt;

Essigsäureanhydrid: rein, Fa. Merck-Schuchardt; zweimal destilliert;

Pentafluorbenzylbromid: 99%, Fa. Fluka;

Kieselgel für 4.2.4: MN Kieselgel 60, 0,05 - 0,2 mm (70 - 270 mesh ASTM), Fa. Macherey & Nagel; 8 h bei 200 °C plus 5% Wasser;

Kieselgel für 4.2.6: Art.-Nr. 7734, Kieselgel 60, 0,063 - 0,2 mm (70 - 230 mesh ASTM), Fa. Merck-Schuchardt; 3 h bei 450 °C plus 30% Wasser;

Kieselgel für 4.2.7: wie für 4.2.6; 3 h bei 450 °C plus 10% Wasser;

Vergleichssubstanzen: Fa. Ehrenstorfer und Fa. Promochem;

alle weiteren Chemikalien: zur Analyse, Fa. Merck-Schuchardt.

4.2 Arbeitsvorschriften

4.2.1 Extraktion

Das Wasser (500 ml) wird mit konzentrierter Salzsäure versetzt ($\text{pH} < 2$) und mit Aceton/Dichlormethan (3 : 2; 2 x 100 ml) oder mit Essigsäureethylester (1 x 100 ml, 2 x 50 ml) kräftig geschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, über Watte in einen Rundkolben filtriert und am Rotationsverdampfer bis fast zur Trockne eingengt. Das restliche Lösungsmittel wird mit Stickstoff abgelassen.

4.2.2 Herstellung der Phenoxyalkancarbonsäuremethylester

Der Rückstand von 4.2.1 wird mit Methanol (4,5 ml) aufgenommen, tropfenweise mit Schwefelsäure (0,5 ml) versetzt, bei geschlossenem Kolben 10 Minuten stehengelassen und zwischenzeitlich mehrmals umgeschwenkt. Nun wird in einen mit gesättigter Natriumsulfat-Lösung (50 ml) beschickten Scheidetrichter überführt und der Kolben mit Dichlormethan (10 ml) gewaschen.

Nach Extraktion mit Dichlormethan (3 x 10 ml) werden die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (50 ml) gewaschen, über Natriumsulfat in einen Spitzkolben filtriert und am Rotationsverdampfer bis fast zur Trockne eingengt. Das restliche Lösungsmittel wird mit Stickstoff abgelassen, der Rückstand mit Pentan (4 x 0,5 ml) in ein GC-Mikrovial überführt, im Vakuum-Exsikkator erneut zur Trockne eingengt und mit Cyclohexan (0,5 ml) aufgenommen.

4.2.3 Herstellung der Nitrophenoxyalkancarbonsäuremethylester

Der Rückstand von 4.2.1 wird mit Nitriersäure (2 ml) übergossen. Anschließend wird durch vorsichtiges Drehen des Kolbens die gesamte Innenwand benetzt. Nach 2 Minuten wird vorsichtig unter Kühlung des Kolbens im Eisbad mit destilliertem Wasser (20 ml) verdünnt, in einen Scheidetrichter überführt und der Kolben mit Dichlormethan (20 ml) gewaschen. Nach Extraktion mit Dichlormethan (3 x 20 ml) werden die organischen Phasen vereinigt, über Natriumsulfat in einen Rundkolben filtriert, am Rotationsverdampfer eingengt und analog 4.2.2 methyliert.

4.2.4 Herstellung der Phenoxyalkancarbonsäurepentafluorbenzylester

Der Rückstand von 4.2.1 wird mit Pentan (4 x 0,5 ml) in ein GC-Mikroviaial überführt. Nach dem Abdampfen des Pentans im Vakuum-Exsikkator wird mit Aceton aufgenommen (0,4 ml), mit einer Mikrospatel Spitze Kaliumcarbonat versetzt und nach Zugabe des Derivatisierungsreagenz (0,1 ml; 1 Vol-% PFBBR in Aceton) 60 Minuten im Thermoblock bei 60 °C erhitzt.

Nun wird die Reaktionslösung in einen Spitzkolben überführt, mit Isooctan (2 x 0,5 ml) nachgewaschen, eingengt und mit n-Hexan/Toluol (95 : 5; 2 ml) aufgenommen. Zur Nachreinigung wird Kieselgel (800 mg) mit n-Hexan in eine Säule (ID = 6 mm) geschlämmt, überstehendes Lösungsmittel abgelassen und der in n-Hexan/Toluol gelöste Derivatisierungsrückstand aufgegeben.

Es wird eindringen lassen, mit n-Hexan/Toluol (2 ml) sowie anschließend mit 6 ml nachgewaschen und das Eluat verworfen. Nun werden die Pentafluorbenzylester mit n-Hexan/Toluol (30 : 70; 12 ml) eluiert, am Rotationsverdampfer eingengt und mit Cyclohexan (0,5 ml) aufgenommen.

4.2.5 Herstellung des Pentachlorphenolacetats

Das Wasser (500 ml) wird mit Natriumhydrogencarbonat auf pH 8,5 eingestellt. Nach Zugabe von Essigsäureanhydrid (1 ml) wird sofort etwa eine Minute kräftig per Hand und anschließend 30 Minuten maschinell geschüttelt. Nach Extraktion mit Hexan (2 x 80 ml) werden die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet, über Watte in einen Spitzkolben filtriert und am Rotationsverdampfer bis fast zur Trockne eingengt. Das restliche Lösungsmittel wird mit Stickstoff abgeblasen, der Rückstand mit Pentan (4 x 0,5 ml) in ein GC-Mikroviaial überführt, im Vakuum-Exsikkator erneut zur Trockne eingengt und mit Cyclohexan (0,5 ml) aufgenommen.

4.2.6 Isolierung "halbflüchtiger" Substanzen

a) aus Wasser:

Das Wasser (500 ml) wird dreimal mit Pentan (100 ml) extrahiert und unter Rühren bei einer Badtemperatur von 60 - 70 °C an einer Vigreux-Kolonne (30 cm) bis auf etwa 2 ml aufkonzentriert. Die Kolonne wird mit

Hexan (1 ml) gespült, der Rückstand in einen Meßkolben (5 ml) überführt und gaschromatographiert.

b) aus fetthaltigen Proben, Böden und Sedimenten:

Die Probe (5 - 20 g Fisch, je nach Fettgehalt oder 10 g Boden bzw. Sediment) wird solange mit Natriumsulfat versetzt und verrieben, bis eine pulverige Masse entstanden ist. Nach Soxhlet-Extraktion mit Pentan wird wie unter a) beschrieben eingengt, der Rückstand auf eine mit Pentan eingeschlammte Kieselgelsäule (20 g; ID = 20 mm) überführt und eindringen lassen. Nun wird mit Pentan nachgespült und eluiert (insgesamt 100 ml) sowie analog a) eingengt.

Das Auffüllen auf 5 ml kann durch Zusatz eines internen Standards umgangen werden.

4.2.7 Perchlorierung polychlorierter Terphenyle mit Antimonpentachlorid

Der Hexanextrakt (3 x 100 ml bei 500 ml Wasser) wird über Natriumsulfat getrocknet, über Watte in einen Rundkolben filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Nun wird der Rückstand mit Chloroform (2 x 1 ml) in ein Bombenrohr überführt und das Chloroform mit Stickstoff abgeblasen. Es wird noch zweimal mit Chloroform (0,5 ml) versetzt und jeweils mit Stickstoff eingengt. Nach Zugabe von Eisenspuren (10 mg) und Antimonpentachlorid (0,2 ml) wird das Reaktionsgemisch 10 Minuten im Ölbad auf 205 °C erhitzt und nach dem Abkühlen im Eisbad mit Salzsäure (0,5 ml; 6n) versetzt. Anschließend wird die Reaktionslösung mit Hexan (3 x 2 ml) kräftig geschüttelt.

Die Hexanphasen werden auf eine Kieselgelsäule (1,5 g) gegeben. Es wird mit Hexan (30 ml) eluiert, das Eluat am Rotationsverdampfer eingengt und mit Cyclohexan aufgenommen.

Literatur

1. Roth, M. (Chemische Landesuntersuchungsanstalt Stuttgart): Grundbelastung durch Pflanzenbehandlungsmittel in Baden-Württemberg; Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, dieser Band
2. Europäische Gemeinschaften, Richtlinie des Rates vom 15. Juli 1980 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (80/778/EWG); Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften, Nr. 229/11 vom 30. Aug. 1980
3. Wegler, R. und Eue, L.: Herbizide; in Wegler, R: Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel; Band 2, S. 284, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York

4. Jäger, G.: Unkrautbekämpfungsmittel (Herbizide); in Büchel, K.H.: Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfungsmittel; S. 174, Thieme Verlag, Stuttgart 1977
5. Specht, W. und Tillkes, M.: Fresenius Z. Anal. Chem., 307 (1981), 257
6. Ebing, W.: Gaschromatographie der Pflanzenschutzmittel; Parey Verlag, Berlin-Hamburg 1973 - 1980, tabellarische Literaturreferate III-VII
7. Variierte Methode nach: DFB-Einheitsmethoden C-VI, 11a (81); Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1984
8. Wellenstein, G., Eichner, M. und Scholl, W.: Allg. Forst- und J. Ztg., 146 (1975), 63
9. Meemken, H.-A., Fürst, P. und Habersaat, K.: Deutsche Lebensm.-Rundschau, 78 (1982), 282
10. Bache, C.A., Lisk, D.J. und Loos, M.: Assoc. Off. Anal. Chem., 47 (1964), 348
11. Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG): Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln; Teil 2, 1 - 8 Lieferung, Sammelmethode W 4-1, Phenoxyalkancarbonsäure-Herbizide (Wasser), Verlag Chemie, Weinheim-New York 1985
12. Gilsbach, W. und Thier, H.-P.: Z. Lebensm. Unters. Forsch., 175 (1982), 327
13. Chau, A.S.Y. und Terry, K.: Assoc. Off. Anal. Chem., 59 (1976), 633
14. Buikeema, A.L.Jr., McGinniss, M.J. und Cairns, J.Jr.: Marine Environ. Res., 2 (1979), 87
15. Rübelt, C., Dietz, F., Kiekuth, R., Koppe, P., Kunte, H., Peschel, G. und Sonneborn, M.: Schadstoffe im Wasser; Band II, Phenole; H. Boldt Verlag, Boppard, 1982
16. Paasivirta, J., Särkkä, J., Leskijärvi, T. und Roos, A.: Chemosphere, 9 (1980), 441
17. Detrick, R.S.: Forest Prod. J., 27 (1977), 13

18. Cirelli, D.P.: Patterns of pentachlorophenol usage in the United States of America - an overview; in Rao, K.R.: Pentachlorophenol: Chemistry, Pharmacology and Environmental Impact; S. 13 Plenum Press, New York, 1978
19. Butte, W.: Beiträge zur Analytik von Phenolen, speziell Pentachlorophenol, und zu ihrem Verhalten in der Umwelt; Schrift zur Erlangung der venia legendi für das Fachgebiet Analytische Chemie (mit dem Schwerpunkt Umweltanalytik), Fachbereich Chemie, Universität Oldenburg, 1974, und dort zitierte Literatur 51 und 56 bis 70
20. Rudling, L.: Water Res., 4 (1970), 533
21. Chau, A.S.Y. und Coburn, J.A.: J. Assoc. Off. Anal. Chem., 57 (1974), 389
22. Carr, R.S., Thomas, P. und Neff, J.M.: Bull. Environ. Contam. Toxicol., 28 (1982), 477
23. Stark, A.: J. Agr. Food Chem., 17 (1969), 871
24. Rensberg, L.: Anal. Chem., 46 (1974), 459
25. Morgade, C., Barquet, A. und Pfaffenberger, C.D.: Bull. Environ. Contam. Toxicol., 24 (1980), 257
26. Blau, K. und King, G.: Handbook of Derivatives for Chromatography; Heydon & Son, London 1978
27. Lee, H.-B., Weng, L.-D. und Chau, A.S.Y.: J. Assoc. Off. Anal. Chem., 67 (1984) 1086, und dort zitierte Literatur
28. Lee, H.-B., Weng, L.-D. und Chau, A.S.Y.: J. Assoc. Off. Anal. Chem., 67 (1984), 789
29. Davis, B.: Anal. Chem., 49 (1977), 832
30. Rensberg, L.: Chemosphere, 10 (1981), 767
31. Buisson, R.S., Kirk, P.W.W. und Lester, J.N.: J. Chromatogr. Sci., 22 (1984), 339

32. Butte, W.: Fachbereich Chemie, Universität Oldenburg, persönliche Mitteilung
33. Butte, W., Kirsch, M. und Denker, J.: Intern. J. Environ. Anal. Chem., 13 (1983), 141
34. Butte, W.: Fresenius Z. Anal. Chem., 317 (1984), 659
35. Weith, G.D., Kuehl, D.W., Leonard, E.N., Welch, K. und Glenn, P.: Pestic. Monit. J., 15 (1981), 1
36. Zehnder, H.J., Buser, H.R. und Tanner, H.: Deutsche Lebensm.-Rundschau 80 (1984), 294, und dort zitierte Literatur
37. Engst, R., Macholz, R.M. und Kiyawa, M.: Res. Rev., 68 (1977), 59
38. Bloch, H.: Schriftenreihe der Fachgruppe "Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie" in der GDCh; Band 9, S. 58, Behr's Verlag, Hamburg 1985
39. Peattie, M.E. und Lindsay, D.G.: Sci. Total. Environ., 34 (1984), 73
40. Fishbein, L.: Sci. Total Environ., 11 (1979), 259
41. Chwala, A. und Anger, V.: Handbuch der Textilhilfsmittel, Verlag Chemie, Weinheim-New York 1977
42. Rippen, D.: Handbuch der Umweltchemikalien; Ecomed-Verlag, Landsberg-Lech, 1984, und dort zitierte Literatur
43. Erlaß des Ministeriums für Ernährung, Landwirtschaft, Umwelt und Forsten Baden-Württemberg vom 15.07.1983; Az.: 74-5185
44. Weber, W., Klein, E., Härle, H. und Zimmermann, M.: Lebensmittelchem. Gerichtl. Chem., 39 (1985), 147
45. Ballschmiter, K.: Nachr. Chem. Techn. Lab., 27 (1979), 542
46. Zell, M. und Ballschmiter, K.: Fresenius Z. Anal. Chem., 304 (1980), 337, und dort zitierte Literatur
47. Buchert, H., Bihler, S. und Ballschmiter, K.: Fresenius Z. Anal. Chem., 313 (1982), 1, und dort zitierte Literatur

48. Sandermann, W.: Naturwissenschaften, 61 (1974), 207
49. Kover, F.D.: Environmental Hazard Assessment Report: Chlorinated Naphthalenes; EPA, PB-248 834, Washington D.C. 1975
50. Steinwandter, H. und Brüne, H.: Fresenius Z. Anal. Chem., 314 (1983), 160
51. Applikations Bibliographie; ICT Handels-GmbH, Antoniterstr. 36, 6230 Frankfurt 80
52. Applikations-Bibliographie; J.T. Baker Chemicals B.V., Postfach 1161, 6080 Gross-Gerau
53. Weber, W. und Schramm, M.: Lit. 148 in [52]

Diskussion II

Prof. Hässelbarth, WaBoLu, Berlin:

Herr Guth, aus Ihren Ausführungen hatte ich den Eindruck, daß das Schutzprinzip, wie es die Pflanzenschutzgesetzgebung, aber auch die EG-Richtlinie ausdrückt, eigentlich nicht verstanden worden ist. Überspitzt gesagt geht es nicht darum, daß die Menschen gerade eben nicht sterben. Es ist ein ganz erheblicher Unterschied, ob man toxikologisch unbedenkliches oder ob man sehr sauberes Wasser fordert.

Zu Ihren Einzelargumenten ist zu sagen, daß in der Trinkwasserverordnung bei mehreren Parametern keine Einzelverbindungen festgelegt sind: Es ist z.B. gleichgültig, in welcher Form Arsen vorliegt, das können mehrere Verbindungen sehr unterschiedlicher Toxizität sein. Trotzdem ist der Gehalt als "Arsen" nachzuweisen und zu berechnen. Ebenso ist es bei Selen. Besonders kompliziert wird die Sache bei den polycyclischen Aromaten. Dort haben wir es mit über 200 Verbindungen zu tun. Es werden als Leitsubstanzen 6 nachgewiesen, die eine bestimmte Größenordnung im Grenzwert nicht überschreiten dürfen. Bei den Pflanzenschutzmitteln kann man es ähnlich machen.

Die Forderung, daß ein Fehler von 100 oder 200 % zulässig sein muß, ist meines Erachtens nicht akzeptabel. Ich kann nur auf die DIN 38406 Teil 5 hinweisen. Wenn sie einen Fehler von 100 % haben, dann heißt das nichts anderes, als daß ihre Methode ungeeignet ist. Bei 200 % liegen sie im Bereich, negativer Konzentrationen. Die gibt es nicht.

Zu Herrn Weil: Wenn ich keine analytischen Methoden habe, folgt daraus nicht, daß kein Grenzwert gesetzt wird. Wenn ich ein solches System beherrschen und Gefahren abwehren will, dann kann ich die Substanz nicht benutzen. Ich muß genau anders herum denken.

Dr. Wienhold, Schering AG, Berlin:

Wenn es wirklich so ist, daß, wenn ein Grenzwert nicht kontrollierbar ist, es nur dazu führen kann, die Substanz nicht zu benutzen, kann man daraus auch entnehmen, daß bei einem nicht benutzbaren Summenwert von 0,5 µg/l für alle Pestizide eben auch alle Pestizide nicht zu benutzen sind?

Prof. Lingk, Bundesgesundheitsamt, Berlin:

Es ist absolut keine Ausnahme, daß der Staat Grenzwerte festlegt und nicht in der Lage ist, nun jeden einzelnen Grenzwert zu kontrollieren. Diese Erfahrung machen wir auch mit der Höchstmengenverordnung seit mehr als anderthalb Jahrzehnten. Es ist faktisch ein Grundprinzip, daß immer dort, wo Regulationswerte vom Staat gesetzt werden, sie in der Regel nicht kontrolliert

werden, zum Beispiel die Ampelanlagen im Straßenverkehr. Wir haben überall Ampelanlagen, aber nicht an jeder steht auch ein Polizist. Trotzdem funktioniert das Prinzip insgesamt. Ich würde empfehlen, mit etwas mehr Gelassenheit an diese Problematik heranzugehen. Dieses Vorsorgeprinzip, das hier eher aus dem politischen Raum gesetzt worden ist, sollte wahrgenommen werden, denn die 0,1 µg/l bedeuten letzten Endes eine Rückkopplung in Bezug auf die Anwendung von 30.000 t Pflanzenschutzmitteln. Der chemische Pflanzenschutz darf nicht zu Kontaminationen des Trinkwassers führen, das ist die Norm. Es gilt vielmehr, in die Vortests oder in die Prognoseinstrumente Verschärfungen und Fortentwicklungen einzubringen, als am Ende der Kette für jeden einzelnen Stoff, der möglicherweise gar keine Rolle spielt, feinste Methoden zu entwickeln.

Noch eine Frage, Herr Guth, zu dem was sie hier ausgeführt haben. Zu den Modelluntersuchungen haben sie weitergehende Versuche vorgeschlagen bzw. gefordert. Meine Frage ist nun: Sind die bisher praktizierten Methoden, Merkblatt 36/37 von der Art, daß aus Ihrer Sicht eher eine Überschätzung oder eine Unterschätzung des potentiellen Risikos zustande kommt? Ein Beamter im Bundesgesundheitsamt kann aus meiner Sicht immer relativ gut damit leben, wenn eine Gefahr überschätzt wird und dementsprechend Entscheidungen fallen. Ich würde hier nach Ihrer Motivation bei neuen Vorschlägen und der Forderung nach Einführung neuer Methoden fragen.

Dr. Guth, Ciba-Geigy AG, Basel:

Zunächst, Herr Lingk, zu der letzten Frage: Die Untersuchungen nach Merkblatt 37 sind kontrollierte Modellversuche unter sehr extremen Bedingungen. Sie bekommen Ergebnisse in Form einer ja/nein Antwort, mit der sie Stoffe beurteilen können. Eine Substanz ist mobil, oder sie ist es nicht. Man kann sich hier andere Möglichkeiten vorstellen, etwa genauere Klassifizierungen. Die Gefahr einer Grundwasserkontamination wird aufgrund der extremen Bedingungen in diesen Modellversuchen ganz klar überschätzt: 200 mm Niederschlag in 2 Tagen auf mikrobiologisch tote Standardböden. Jeder Abbauprozess wird ausgeschaltet. Diese Bedingungen sind für das Freiland nicht aussagekräftig. Daher meine Forderung - das ist auch die Ansicht anderer Industrievertreter - nach zusätzlichen praxisnäheren Versuchen. Rückstandsversuche im Freiland erlauben die Ermittlung der Verteilung der Rückstände im Bodenprofil. Dazu gibt es bereits eine Reihe von Untersuchungen. Man weiß, daß das Versickerungsverhalten im Freiland nicht so wie unter den extremen Laborbedingungen ist. Daher sehe ich Versuche nach Merkblatt 37 und jede andere Alternativmethode als einen ersten Schritt nur als ein Screening-Verfahren, um Substanzen auszuscheiden, die uns keine Probleme wegen ihres Versickerungsverhaltens im Freiland bereiten werden.

Dr. Weil, Inst. f. Wasserchemie, TU München:

Es ist ein schönes Beispiel, daß nicht bei jeder Ampel ein Polizist stehen muß, da haben sie vollkommen Recht. Aber als Analytiker muß ich sagen, daß dieses Beispiel nicht greift, denn wir haben Ampeln, an denen niemals ein Polizist stehen wird, wir haben Substanzgruppen, die wir nicht nachweisen können. Deswegen kann da eben kein Polizist stehen.

Dr. Hässelbarth, WaBoLu, Berlin:

Wir haben mehrere Fälle, in denen kein Polizist dastehen kann, und dennoch können wir leben. Z.B. für Vinylchlorid müssen wir aufgrund der Karzinogenität derart niedrige Konzentrationen im Trinkwasser fordern, daß wir diese analytisch nicht nachweisen können. Dieser Stoff kommt aus PVC-Rohren, also hat man jetzt indirekt über die Beschaffenheit des PVC's bei Kenntnis der Migration dafür gesorgt, daß Vinylchlorid im Trinkwasser mit Sicherheit weit unter der gewünschten Grenze bleibt. Wir brauchen also dort keinen Nachweis.

NN

Ich möchte davor warnen, hier einfach das Beispiel der polycyclischen Aromaten zu nennen, die in der Mehrzahl einen natürlichen Ursprung und verhältnismäßig gleichbleibende Zusammensetzungen haben. Wenn ich z.B. Triazine im Wasser finde, heißt es noch lange nicht, daß irgendein Carbamat dort auch ist. Bei den polycyclischen Aromaten kann ich mit 90 %iger Sicherheit sagen, welche anderen Stoffe die Leitsubstanzen begleiten.

Prof. Führ, KFA Jülich:

Das neue Merkblatt 36 wird vorsehen, daß man bei den Abbaueversuchen zusätzlich zu den Standardböden auch einen aktiven Ackerboden einsetzt, der eine hohe Repräsentanz hat. Vor allen Dingen sollte die Mobilität im ungesättigten Fluß geprüft werden. Wir haben immer wieder beobachtet, daß unter Freilandbedingungen - gänzlich anders als im Merkblatt 37, wo ich eine wassergesättigte Situation simuliere - bei intermittierender Auffüllung die maximale Wasserkapazität des Bodens nur teilweise erreicht wird. Dabei stellt sich jeweils zwischen den Anteilen "gelöst" und "fixiert/gebunden" im Boden ein anderes Niveau ein; dies beeinflußt natürlich das Translokationsverhalten unter Praxisbedingungen ganz erheblich. Die Vorhersage, die ich später aufgrund einer Labormethode wage, muß mit solchen zusätzlichen Praxisuntersuchungen abgeglichen werden. Herr Guth hat versucht die Größenordnungen darzustellen und Antworten auf die Fragen, die ich heute morgen hier gestellt habe, zu geben. Nehmen Sie an, 1/7 des Jahresniederschlags wandert durch die Ackerkrume und durch den B-Horizont zum Grundwasser. Das sind 100 bis 200 mm Niederschlag bzw. 1 bis 2 Millionen l/ha. Die vorgelegten Rückstandswerte ergeben eine Größenordnung von etwa 0,1 µg/l. Sie sprechen also über Größenordnungen von 1 bis 2 g/ha Wirkstoffrückständen. Das muß man sich vor Au-

gen führen, wenn man hier die Methoden betrachtet.

Wir hatten vor 10 Jahren ein großes Programm des BMFT über chlorierte Kohlenwasserstoffe im Trinkwasser initiiert, das 1978 abgeschlossen wurde. Die Gruppen Borneff, Kußmaul und Selenka haben daran mitgearbeitet. Wissen Sie, was die Quintessenz letztlich war? Die chlorierten Kohlenwasserstoffe haben wir vor allem deshalb gefunden, weil sie in den Aufarbeitungsanlagen entstanden, sie waren nicht vorher im Wasser des Uferfiltrates. Man muß sehr vorsichtig sein bei der gesamten Diskussion dieser Problematik.

Dr. Wolf, Inst. f. Geologie und Paläntologie, TU Braunschweig:

Herr Guth, Sie sagten, daß Sie im Rahmen von Vorsorgeuntersuchungen in Zusammenarbeit von Industrie und Behörden auch in Niedersachsen in 21 Landkreisen Proben entnehmen. Können sie konkret sagen, wo das ist? Mich interessieren vor allen die Areale in Ostniedersachsen mit intensiver Feldberegnung. Man muß vielleicht auch darauf hinweisen, daß wir gerade in Ostniedersachsen gegliederte Grundwasserkörper mit mehreren Stockwerken haben. Es wäre sehr wichtig, die Grundwassereinzugsgebiete genau zu kennen. Die festgelegten Schutzzonen stimmen in einigen Fällen nicht mit den Grundwassereinzugsgebieten überein. Die Hydromechanik in den Grundwassereinzugsgebieten und die Stofftransport- und -umsatzvorgänge sind wichtig, um dann beurteilen zu können, ob und in welcher Konzentration Pflanzenbehandlungsmittel zu Brunnen gelangen können.

Dr. Guth, Ciba-Geigy AG, Basel:

Ich kann Ihnen leider keine genauen Angaben machen, weil ich nicht alle Entnahmeorte auswendig kenne. Wir können diese Information aber zugänglich machen.

Dr. Pick, Industrieverband Pflanzenschutz, Frankfurt:

Mir gefällt die Diskussion um den Grenzwert der EG so nicht. Wir dürfen das Kind nicht mit dem Bade ausschütten, indem wir sagen: Wir haben den Grenzwert und, wer ihn nicht einhalten kann, muß die Pflanzenschutzmittelanwendung einstellen. Pflanzenschutzmittel sind aus einer gewissen Notwendigkeit heraus für sehr viel Geld entwickelt worden. Die Toxikologie dazu kostet Millionen und Abermillionen. Wir haben die Erkenntnisse dazu verwendet, vernünftige Höchstmengenwerte z.B. für pflanzliche Nahrungsmittel festzulegen. All das vergessen wir jetzt, weil wir uns auf das Trinkwasser besinnen und dort sagen: Hier gehen wir bis auf Null herunter. Weil wir aber Null nicht definieren können, nehmen wir den untersten denkbaren Wert. Es ist hier gesagt worden, wenn man diesen Wert nicht einhalten kann, dann ist eben die Folge, daß das Pflanzenschutzmittel verboten wird. So kann es nicht gehen. Wir müssen immer darauf sehen, was toxikologisch relevant ist. Die WHO hat z.B. entsprechende Werte vorgeschlagen. Wenn wir bei diesen relevanten Werten die

Analytik nicht haben, dann wird es allerdings bedenklich. Aber es geht nicht an, daß wir erst den Wert festlegen und hinterher überlegen, ob er überhaupt toxikologisch von Bedeutung ist.

Dr. Loch, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiene, Bilthoven, NL:

Eine Anmerkung zur Überschätzung der Mobilität nach Ergebnissen aus Laborversuchen mit Kleinsäulen. Im Vergleich zur Feldsituation kann man mit Laborversuchen in den meisten Fällen die Strukturierung der Böden, die oft zu Rissen und zu Vorschubstrombahnen führt, kaum modellieren. Daraus könnte man herleiten, daß die Mobilität in Säulenversuchen vielleicht nicht so viel größer als im Feld ist.

Eine zweite Bemerkung, zu Dr. Guth: Er bezweifelt das Vorkommen von Atrazin im Grundwasser, weil er eine Bodenpassage nicht für möglich hält. Er hat gesagt, vielleicht spielte auch Beeinflussung durch Oberflächenwasser als Route eine Rolle. Die letzte Frage kann sehr schnell beantwortet werden, wenn eine gute hydrologische Erhebung die Probenahme begleitet. Es gibt Fälle, wo man das gemacht hat, wo man Atrazinspuren gefunden hat, von denen sicher ist, daß direkte Infiltration durch die Bodenkrume erfolgt ist.

Dr. Guth, Ciba-Geigy AG, Basel:

Ich muß sagen, ich kenne keine Beweise dafür, daß das Atrazin im Grundwasser tatsächlich durch das Bodenprofil dahin gelangt ist. Nehmen sie das Beispiel der Schwäbischen Alb, wo man sehr bald nach Applikation diese Konzentrationen in Grund- und Trinkwasser nachgewiesen hat. Dagegen hat man in flachgründigen Brunnen in der gleichen Gegend keinerlei Atrazintrückstände gefunden. Die hätten dort auch erscheinen müssen, wenn es sich tatsächlich um Transport durch das Bodenprofil handelt. Ich glaube nach wie vor, daß wir keine hinreichenden Beweise dafür haben, und auch, daß Abschwemmung in das Oberflächengewässer zu einer Kontamination des Grundwassers führt.

Prof. Lingk, Bundesgesundheitsamt, Berlin:

Ich bin dankbar, daß offensichtlich weitgehende Übereinstimmung herrscht, daß die bisherige Praxis mit den Modelluntersuchungen, eine worst case Annahme darstellt. Daran hat sich die Zulassungspraxis ausgerichtet, und die Landwirtschaft ist darauf eingestellt. Alle weiteren Vorschläge würden bedeuten, daß möglicherweise Auflagen, Ausbringmengen usw. eine Anpassung nach oben - wenn ich es einmal so ausdrücken darf - erfahren könnten.

NN

Noch einmal zu Herrn Pick, zum Wert 0,1 µg/l. Ich glaube es wurde ausreichend betont, daß dies ein Präventionswert ist, der in sich keine gesundheitsbezogene oder umweltbezogene Begründung hat. Er soll einfach als ein Wertmaßstab für die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln im chemischen Pflanzen-

schutz gelten. Auch von uns wird unterstützt, daß nicht bei 0,2 µg/l der Wasserhahn gleich zugemacht wird. Hier gilt es Vorstellungen zu entwickeln, und der Gesetzgeber hat schon für den Bereich der übrigen Lebensmittel außerhalb von Trinkwasser eine Normvorstellung entwickelt. Er sagt nämlich, diese seien von Pflanzenschutzmitteln oder Rückständen frei, wenn ihr Gehalt kleiner als 0,01 mg/kg ist. Das könnte ohne Zweifel auch ein Orientierungswert für die Entscheidung bei den jeweiligen Landesbehörden sein, ob der Wasserhahn nun zugemacht werden soll oder nicht. Diesen Vorschlag werden wir einbringen.

Dr. Eichler, Celamerck, Ingelheim:

Es ist viel über den Einzelwert von 0,1 µg/l gesprochen worden. Zur Diskussion steht zusätzlich der Summenparameter von 0,5 µg/l für Pflanzenschutzmittel und "ähnliche Stoffe". Welches sind die ähnlichen Stoffe? Es werden genannt: Polychlorierte Di- und Terphenyle. Es gibt davon hunderte Isomere. Es zählen sicherlich auch polychlorierte Naphthaline und polychlorierte Benzole dazu. Kein Mensch weiß bisher, wie der Kontaminationsgrad hinsichtlich dieser Verbindungen ist und ob nicht der Summenparameter von 0,5 µg/l allein dadurch häufiger überschritten wird. Herr Lingk, wie sieht es in solch einer Situation aus, wenn sie dann auch noch ein Pflanzenschutzmittel im Bereich von 50 oder 100 Nanogramm finden?

Prof. Lingk, Bundesgesundheitsamt, Berlin:

Das sind Probleme, die bisher in keiner Form durcherörtert worden sind.

Prof. Aurand, Berlin:

Für mich war es beeindruckend, daß man versucht hat durch diese Vergleiche eine gewisse Relativierung der Meßwerte zu erreichen. Das ist eine legitime Sache, solange es nicht zu Mißdeutungen führt. Es ist gut, daß es überhaupt einmal zur Diskussion gestellt worden ist, und in diese Richtung müssen wir weitergehen. Niemand hier im Saal ist daran interessiert, daß bei der Anwendung von Pflanzenbehandlungsmitteln das Grundwasser belastet wird. Früher hat dieses Problem keine Rolle gespielt. Man war auch deshalb nicht daran interessiert, es überhaupt in die Überlegungen einzubeziehen. Was damals im Vordergrund stand, war das Oberflächenwasser, war die Abwasserfrage, die Lasten bei der Produktion usw. Diese kann man abstellen; deswegen war man großzügig und hat diesen "Nullwert" akzeptiert.

Jetzt besteht dieser Wert und wir müssen uns mit dieser Tatsache auseinandersetzen. Dazu muß ich heute allerdings sagen, daß mich die Analytiker sehr enttäuscht haben. Mir wurde immer gesagt: Es gibt gar kein Problem, die Wasserchemie beherrscht das. Was haben wir denn heute hier gehört? Wie wollen sie denn für die 300 Wirkstoffe tatsächlich die festgelegten Werte nachweisen? Es ist nicht zu machen, das wollen wir festhalten. Aber ich muß jetzt davor warnen, daß man argumentiert: Weil der Grenzwert nicht nachweisbar

ist, muß man höhere Gehalte zulassen. Das können wir uns nicht leisten. Wir müssen die Gefährlichkeit des einzelnen Stoffes in die Debatte bringen, wie wir es ja auch bei den Höchstmengen tun. Da haben wir ganz andere Zahlenwerte, das müssen wir verdeutlichen. Der Trinkwassergrenzwert ist ein Vorsorgewert. Die Substanzen haben im Trinkwasser nichts verloren. Im Einzelfall müssen wir versuchen, die realen Gefährlichkeitspotentiale im Vergleich mit anderen Dingen darzustellen, aber auch Maßnahmen zu ergreifen.

Noch ein wichtiger Punkt: Bei all den Säulenversuchen werden nur kurzzeitige Betrachtungen angestellt. Die langfristig ablaufenden Prozesse im Boden werden hiermit nicht erfaßt. Wir betrachten Prozesse, die Jahrzehnte dauern. Wenn Sie heute Atrazin verbieten, wird dieser Stoff noch lange zu messen sein, weil der Boden davon voll ist. Das muß man auch der Öffentlichkeit sagen. Das ist doch nicht weiter aufregend. Wenn wir das quantifizieren können, ist das Risiko ansprechbar und sauber darstellbar. Das fehlt im Moment.

Ich möchte noch an eine Erfahrung erinnern, die bei der hier diskutierten Problematik beachtet werden sollte. Als der radioaktive fall-out eingesetzt hat, haben wir gesagt, Strontium 90 wird an der oberen Bodenkrume gebunden und das Grundwasser ist überhaupt nicht gefährdet. Dann haben wir Messungen angefangen und plötzlich festgestellt, daß wir relativ rasch an mehreren Stellen in sehr großen Tiefen überraschende Werte fanden. Das ist ein Punkt, warum wir Feldversuche brauchen. Nicht nur nach der einen Seite, sondern nach beiden Seiten wird dadurch die Sicherheit der Beurteilung besser.

Grundwasserbelastung durch Pflanzenschutzmittel in Baden-Württemberg Konzeption - Ergebnisse - Ausblick

M. Roth

1. Einleitung

Das Ernährungs- und das Sozialministerium Baden-Württemberg haben 1983 einen Arbeitskreis "Pflanzenschutzmittel und eventuelle Beeinträchtigungen von Grund- und Trinkwasser" initiiert.

Dieser Arbeitskreis unter der Federführung der Chemischen Landesuntersuchungsanstalt Stuttgart soll die Probleme darstellen, welche bei der Umsetzung der EG-Trinkwasser-Richtlinie bezüglich Pflanzenbehandlungsmitteln auftreten können.

2. EG-Grenzwert für Pflanzenschutzmittel und ähnliche Produkte

Auslöser für die seit zweieinhalb Jahren laufenden Aktivitäten in Sachen Pflanzenschutzmittel in Grund- und Trinkwasser ist der extrem niedrige Pestizidgrenzwert in der EG-Trinkwasser-Richtlinie von 1980, welcher 1989 für die Bundesrepublik Deutschland verbindlich werden wird.

Nr. 55 EG-Trinkwasser-Richtlinie (1980)

Pestizide und ähnliche Stoffe

zulässige Höchstkonzentration pro Substanz	0,1 µg/l
zulässige Höchstkonzentration insgesamt	0,5 µg/l

Unter Pestiziden und ähnlichen Produkten versteht man folgendes:

- Insektenvertilgungsmittel
 - beständige org. Chlor-Verbindungen
 - org. Phosphorverbindungen
 - Carbamate
- Unkrautvertilgungsmittel
- Fungizide
- PCB und PCT

Im letzten Entwurf der novellierten Trinkwasser-VO vom 22. Mai 1985 ist der Pflanzenschutzmittelgrenzwert folgendermaßen geregelt:

Nr. 15 der Anlage 2 (TVO-Entwurf vom 9.5.1985)

- Chemische Stoffe zur Pflanzenbehandlung und Schädlingsbekämpfung sowie in der Wirkung ähnliche Stoffe einschließlich ihrer Hauptabbauprodukte und	}	einzelne Substanzen
- Polychlorierte, polybromierte Biphenyle und Terphenyle		0,0001 mg/l
		insgesamt
		0,0005 mg/l

3. Vorgehensweise

3.1 1983-1984: Untersuchung gefährdeter Fassungen auf Wirkstoffe mit Schutzgebietsauflagen

In ganz Baden-Württemberg wurden 1983 insgesamt 40 Grundwasserfassungen herausgesucht, welche aufgrund ihrer hydrogeologischen Situation eine Beeinträchtigung durch Pflanzenschutzmittel erwarten ließen. Folgende Überlegungen spielten dabei zur Auswahl der Meßstellen eine Rolle:

- intensive Pflanzenschutzmittelanwendung im Einzugsgebiet,
- fehlende oder geringmächtige lehmige Deckschichten über dem Grundwasserleiter,
- keine anmoorigen oder torfigen Deckschichten,
- geringer Flurabstand der Grundwasseroberfläche,
- gute Durchlässigkeit des Grundwasserleiters.

Da auch Wert auf gute Probenahmemöglichkeiten sowie auf vorhandene hydrogeologische Kenntnisse gelegt wurde, wurden überwiegend genutzte Trinkwasserfassungen in den Bereichen

- Oberrheinebene,
- Neckargebiet/Hohenlohe,
- nördliches Oberschwaben (Kiesfelder)

ausgewählt. Das Karstgebiet der Schwäbischen Alb wurde ausgeklammert, da dort von dem Institut für Phytomedizin der Universität Hohenheim Grundwasseruntersuchungen auf Pflanzenschutzmittel vorgenommen wurden [1].

Der nächste Schritt bestand darin, daß die Landwirtschaftsämter die in diesen Wassereinzugsgebieten ausgebrachten Wirkstoffe ermittelten. Aus der Vielzahl der angewendeten Wirkstoffe suchten wir diejenigen heraus, die mit einer Wasserschutzgebietsauflage der Biologischen Bundesanstalt versehen sind.

Tab. 1: Wirkstoffe mit Schutzgebietsauflagen, die nach der Erhebung von 1983 in den Wasserschutzgebieten ausgebracht wurden

Fungizide	Fenpropimorph Metalaxyl
Herbizide	Alloxidim-Salz Amitrol Methabenzthiazuron Asulam Atrazin Cyanazin Metolachlor Isoproturon Dinosebacetat Fluazifopbutyl Glyphosat Terbacil Metazachlor 2,4,5-T
Insektizide	Aldicarb/sulfon Carbofuran Dimethoat

Die Biologische Bundesanstalt hat rund 300 Wirkstoffe zugelassen, davon 67 mit einer Wasserschutzgebietsauflage.

Es mag vielleicht verwundern, daß die Untersuchungen ausgerechnet mit den Wirkstoffen begonnen wurden, die eigentlich in einem Wasserschutzgebiet gar nicht verwendet werden dürften. Da die Schutzgebietsauflagen der Biologischen Bundesanstalt jedoch nur empfehlenden Charakter haben und nicht strafbewehrt sind, werden auch die W1- und W2-Mittel häufig in Schutzgebieten eingesetzt.

Auflage W1: keine Anwendung des Wirkstoffes im gesamten Schutzgebiet (Zone I-III),

Auflage W2: keine Anwendung des Wirkstoffes in Schutzzone I und II.

Die wichtigsten Parameter zur Festlegung einer Wasserschutzgebietsauflage sind die Beständigkeit und das Versickerungsverhalten einer Substanz. Ist ein Wirkstoff jedoch schlecht abbaubar und wird er am Boden kaum absorbiert, dann ist es nicht entscheidend, ob er in der Schutzzone 2 oder 3 ausgebracht wird - er gelangt auf jeden Fall ins Grundwasser.

Nachdem klar war, welche Wirkstoffe in welchen Fassungen zu erwarten waren, mußten für diese Substanzen Bestimmungsmethoden entwickelt werden. Es gelang damals für 14 der interessierenden Wirkstoffe eine Sammelmethode für den Bereich unter 0,1 µg/l zu finden:

Die Anreicherung erfolgte über eine Dichlormethanextraktion, als gaschromatographischer Detektor wurde ein NP-FID verwendet.

1984 wurden die 40 Fassungen über eine Vegetationsperiode beobachtet (Ergebnisse in Tabelle 2).

Die Ergebnisse schwanken je nach Fassung: die eine Meßstelle zeigt ihr Maximum der Verunreinigung im Februar, die andere im Mai, die dritte im August/September. Es wird dringend von der Bewertung von Einzelmeßergebnissen abgeraten.

Tab. 2: Pflanzenschutzmittel im Grundwasser - Untersuchungszeitraum 1984 (GC/MS abgesichert)

Aquifer (Landkreis)	Landwirtschaftl. Nutzung	Wirkstoffe
Karst (Rottweil)	Wald	max. 17 µg/l 2,4,5-T
Lauterkies (Esslingen)	Getreide, Mais Obst	max. 0,4 µg/l Atrazin max. 0,2 µg/l Simazin
Kiesiger Sandstein (Schw. Hall)	Mais	0,1 µg/l Atrazin
Lias alpha (Esslingen)	Getreide	max. 0,35 µg/l Atrazin
Rheinkies (Ortenau)	Mais	max. 0,4 µg/l Atrazin

3.2 1985: Überblick über die Belastung des Trinkwassers mit Pflanzenbehandlungsmitteln

1985 wurde der Parameterumfang erweitert und zum zweiten die Anreicherung einer großen Anzahl von Wirkstoffen auf die Baker-C18-Kartuschen umgestellt. Inzwischen werden routinemäßig die in Tab. 3 aufgeführten Substanzen abgeprüft.

Im ersten Halbjahr 1985 wurden von den Chemischen Landesuntersuchungsanstalten Baden-Württemberg 155 öffentliche Trinkwasserversorgungsanlagen auf die Parameter der EG-Trinkwasserrichtlinie untersucht. Bei der Auswahl der Entnahmestellen wurden folgende Gesichtspunkte berücksichtigt:

1. In jedem Landkreis sollte mindestens eine Entnahmestelle sein.
2. Zuerst sollten die größeren Wasserversorgungsunternehmen berücksichtigt werden, um das Trinkwasser eines möglichst großen Anteils der versorgten Bevölkerung zu erfassen.
3. Es sollten die Gebiete abgedeckt werden, in denen bereits Trinkwasserschadensfälle aufgetreten waren.

In den 155 Proben wurden auch die in Tab. 3 aufgeführten Pflanzenbehandlungsmittel abgeprüft. Das gewonnene Bild sieht erfreulich aus. Lediglich bei Atrazin wurden 2 Grenzwertüberschreitungen festgestellt:

Tab. 3: Laufende Routineuntersuchungsmethoden und die damit abprüfaren Substanzen

Anreicherung	C ₁₈ -Kartuschen		CH ₂ Cl ₂ -Extraktion	Petrolether-Extraktion
Derivatisierung	keine		Methylierung Hexanextr.	Essigsäureanhydrid
Detektion	GC-NPFID	GC-ECD	GC-ECD	GC-ECD
Wirkstoffe	Aldicarb-sulfon	PCB Nr. 28	2,4-D	PCP (Pentachlorphenol)
	Atrazin	PCB Nr. 52	2,4DB	
	Carbofuran	PCB Nr. 101	MCPA	
	Cyanazin	PCB Nr. 138	MCPB	
	Dimethoat	PCB Nr. 153	2,4,5-T	
	Dinoseb-acetat	PCB Nr. 180		
	Fenpropimorph			
	Fluazifop-butyl			
	Metalaxyl			
	Metazachlor			
	Metolachlor			
	Propazin			
	Simazin			
	Terbacil			
	Terbutylazin			

- Auf Atrazin untersuchte Trinkwasserversorgungsanlagen 155
- hinsichtlich Atrazin positive Befunde (über 0,05 µg/l) 15
- davon Grenzwertüberschreitungen 2

Allerdings muß berücksichtigt werden, daß die Probenahmezeit im Frühjahr (März bis April 1985) und somit vor der Hauptanwendung von Herbiziden lag.

4. Ausblick

Bei jedem positiven Befund stellt sich erneut die Frage, wie pflanzliche Lebensmittel erzeugt werden können, ohne daß das Grundwasser belastet wird. Zu überdenken wäre beispielsweise:

- strengere Anforderungen für die Zulassung von Pflanzenbehandlungsmitteln,
- Erarbeitung schnell abbaubarer Wirkstoffe,
- Einschränkungen beim Anbau bestimmter Pflanzen,
- Anwendungsverbote für Wirkstoffe mit Schutzgebietauflagen im gesamten Wassereinzugsgebiet.

Ein bislang erfolgversprechendes Experiment kann vom Wasserwerk Halden bei Schwäbisch Hall berichtet werden: erhöhte Atrazinfunde im Jahre 1984 führten dazu, daß im gesamten Wassereinzugsgebiet 1985 auf die Atrazinanwendung verzichtet und das Ersatzprodukt Terbutylazin eingesetzt wurde. Wie auf Abb. 1 erkennbar ist, fällt die Atrazinkonzentration 1985, während Terbutylazin bisher noch nicht nachweisbar ist.

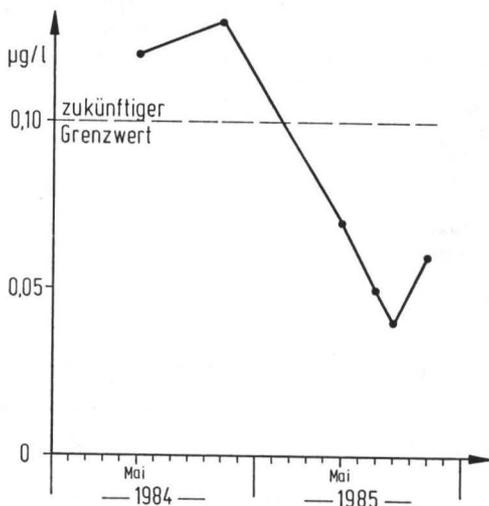


Abb. 1: Atrazin in den "Haldenquellen" 3/1 u. 3/2

Literatur

1. Hurle, K., Gießel, H., Kirchhoff, J.: Über das Vorkommen einiger ausgewählter Pflanzenschutzmittel im Grundwasser. In diesem Band

Strategien und Ergebnisse der Überwachung der Rohwasserqualität von Grundwasserförderungsanlagen auf Kontaminationen durch Pflanzenbehandlungsmittel

G. Werner

1 Einleitung

Unter den in der Bundesrepublik verwendeten Pflanzenbehandlungsmitteln nehmen die Triazine hinsichtlich ihrer Verbreitung, Aufwandmengen und grundwassergefährdenden Eigenschaften eine gewisse Sonderstellung ein. Sie werden als Herbizide im Maisanbau verwendet und dienen dort der Freihaltung von Maisfeldern von Ungräsern und Samenunkräutern. Mit Abstand am häufigsten eingesetzt wird das Atrazin (Gesaprim), gefolgt vom Simazin (Gesatop) und Terbutylazin (Gardoprim). Die anderen Triazine spielen demgegenüber nur eine untergeordnete Rolle. Im Gegensatz zum Atrazin unterliegen Simazin und Terbutylazin keiner Anwendungseinschränkung in den Wasserschutzzonen II und III, jedoch ist in der Praxis eine unbekümmerte Anwendung auch von Atrazin in Schutzzonen II zu beobachten.

Da die Triazine den hygienisch vergleichsweise am wenigsten bedenklichen Pflanzenbehandlungsmitteln zuzuordnen sind, wurde ihnen, obwohl das Atrazin bereits seit einem Vierteljahrhundert im Einsatz ist, bis vor etwa 2 Jahren nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Dementsprechend ist der Kenntnisstand über die Mobilität dieser Stoffe in den verschiedenen Böden, hinsichtlich der Bildung von Metaboliten und weiteren Abbauprodukten sowie über die Mechanismen der Kontaminierung von Grund- und Oberflächenwässern immer noch ziemlich dürftig.

Aufgrund der Ergebnisse einer Arbeit von Hurle und Gießel [1] wurden zwischenzeitlich die Triazine von einer Reihe weiterer Untersucher, so auch vom Betriebs- und Forschungslaboratorium des Zweckverbandes Landeswasserversorgung Stuttgart, in ihre Rohwasserüberwachungsprogramme mit einbezogen. Daher sind zum gegenwärtigen Zeitpunkt bereits für verschiedene Gebiete konkrete Aussagen über Triazinkonzentrationen in Grund- und Oberflächenwässern möglich. Anhand der so gewonnenen Erkenntnisse zeichnet sich die mit dem gebiets-

weise recht intensiven Maisanbau verbundene Gesamtproblematik nunmehr recht deutlich ab. Diese läßt sich wie folgt skizzieren:

Ausgangspunkt und zentrales Problem ist die EG-weit immer mehr intensivierte Rinder- und Schweinehaltung, die sich bereits im Stadium der Fleischüberproduktion befindet. Viele Tiere benötigen aber viel Futter. So wurden und werden immer mehr Grünflächen umgebrochen, bzw. bestehende Felder mit Mais bepflanzt. Im Interesse von Maximalerträgen stieg parallel dazu die Verwendung insbesondere von Atrazin immer mehr an, ohne daß die damit verbundene Gefährdung des Grundwassers gesehen wurde. Eine bei nahezu gleichen Fleischpreisen noch wirtschaftliche Tierhaltung erfordert außerdem zwangsläufig moderne Produktionsverfahren. So ist die Schwemmentmistung "Stand der Tierhaltung" geworden, was wiederum mit immer höheren Mengen an Gülle einhergeht. Fällt aber punktuell zu viel Gülle an, wird dieser an sich wertvolle Stickstoffdünger, sei es mangels ausreichender Speichermöglichkeiten oder mangels ausreichender Feldflächen, zur Last und muß "entsorgt" werden. Letzteres geschieht häufig außerhalb der Vegetationsperiode und trägt, insbesondere bei Auftrag auf Schneeflächen, den Charakter einer Abfallbeseitigung. Die bekannten Folgen sind das Ansteigen der Nitratkonzentrationen in vielen Grundwässern, wobei gelegentlich auch 50 mg/l überschritten werden. Die Problemanalyse läßt somit eine enge Verwandtschaft der Kontaminierung von Grundwässern durch Nitrat mit der durch Triazine erkennen, wobei letzterer aber eine demgegenüber geringere Relevanz zuzuordnen ist. Eine Problemlösung, und auch dies dürfte außer Zweifel stehen, wird sich hier nur durch entsprechende agrarpolitische Maßnahmen erreichen lassen.

2 Triazine und deren Metabolite

Die drei in diesem Zusammenhang wichtigsten Herbizide auf Triazinbasis (Abb. 1) sind strukturell sehr ähnlich aufgebaut und unterschieden sich lediglich an einer der beiden Seitenketten. Dennoch weisen sie hinsichtlich ihrer phytotoxischen Wirksamkeit und ihrer Mobilität im Boden deutliche Unterschiede auf. So ist z.B. das Atrazin im Boden wesentlich mobiler als das Terbutylazin. Auf die Struktur der übrigen Triazine soll hier nicht gesondert eingegangen werden. Sie kann, ebenso wie weitere Angaben über ihre chemischen, physikalischen und phytotoxischen Eigenschaften, der einschlägigen Literatur entnommen werden [2 - 7].

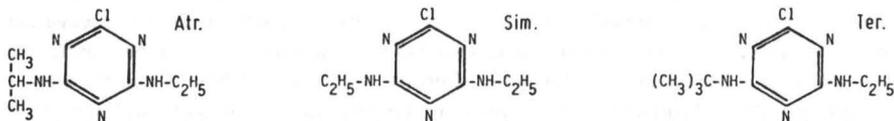


Abb. 1: Strukturformeln von Atrazin, Simazin und Terbutylazin

Als Halbwertszeit für den Abbau im Standardboden werden beim Atrazin, Simazin und Terbutylazin bis etwa 2 Monate angegeben. Dies bedeutet aber lediglich, daß die Wirkstoffkonzentration auf 50% reduziert wird. Eine Aussage über die Bildung von Metaboliten sowie über deren Abbau ist damit jedoch nicht verbunden. Der Abbau erfolgt bei den genannten Triazinen durch Ersatz des Chlors durch OH und/oder durch Abspaltung einer oder beider Seitenketten. Damit ergibt sich zunächst die in Abb. 2 am Beispiel des Atrazins dargestellte mögliche Metabolitenfamilie. Ob dabei alle Möglichkeiten realisiert werden, muß noch dahingestellt bleiben. Der Hauptmetabolit des Atrazins ist vermutlich das Hydroxy-Atrazin, das sich, ebenso wie die Hydroxydesalkyl-Metabolite, der gaschromatographischen Bestimmung entzieht und allenfalls über eine Derivatisierung oder mittels HPLC nachgewiesen werden könnte. Von den chlorhaltigen Metaboliten wurden das Desethyl-Atrazin und das Desisopropyl-Atrazin (Abb. 3) bei der Untersuchung verschiedener Grund- und Oberflächenwässer stets in mehr oder weniger großen Konzentrationen nachgewiesen, nicht aber das Desethyl-desisopropyl-Atrazin. Über den weiteren Abbau der Metabolite ist z.Z. noch wenig bekannt.

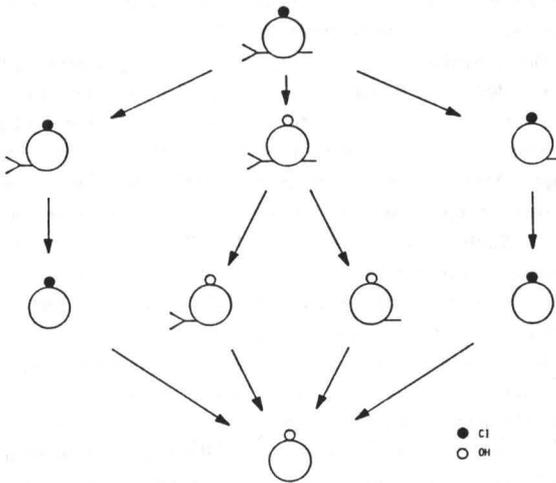


Abb. 2: Metabolitenfamilie des Atrazins. Schematische Darstellung der Strukturformeln

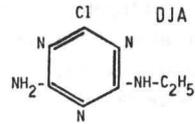
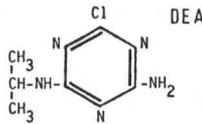
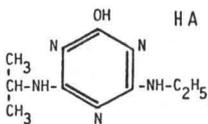


Abb. 3: Strukturformeln der wichtigsten Atrazinmetabolite: Hydroxy-Atrazin, Desethyl-Atrazin und Desisopropyl-Atrazin

3 Wasseranalytik auf Triazine

3.1 Isolierung der Triazine aus Wässern

Die Isolierung von Triazinen aus Wässern erfolgt dem gegenwärtigen Stand der Analytik gemäß in aller Regel durch eine Flüssig-flüssig-Extraktion mittels Chloroform oder Dichlormethan. Abgesehen davon, daß diese Methode nicht nur in hohem Maße arbeits- und geräteintensiv ist, entbehrt sie auch nicht der Problematik im Hinblick auf die in den letzten Jahren erkannte hygienische Relevanz derartiger Extraktionsmittel und die Beseitigung der extrahierten Wasserproben. Hier ist zu berücksichtigen, daß z.B. Chloroform mit 8 g/l, Dichlormethan mit 20 g/l in Wasser löslich ist. Der Weg in den Ausguß scheidet aus, insbesondere für ein Laboratorium, in dem man gleichzeitig bestrebt ist und mit der neuen Trinkwasser-Verordnung auch verpflichtet sein wird, Spuren an derartigen Stoffen im Trinkwasser nachzugehen. Auch eine Nachreinigung extrahierter Wasserproben durch Destillation oder eine Abfuhr als Sondermüll ist nicht gerade als befriedigende Problemlösung anzusehen. Es kommt schließlich hinzu, daß bei der Flüssig-flüssig-Extraktion aufgrund der Vielzahl der einzelnen Schritte die Fehlermöglichkeiten groß sind, was sich wiederum ungünstig auf die Analysengenauigkeit auswirken kann.

Einen überraschend einfachen und eleganten Ausweg bietet hier die Fest-flüssig-Extraktion, bei der ein Festkörper zur Isolierung der im Wasser gelösten Stoffe verwendet wird. Dieser besteht aus einem Silikat-Trägermaterial, auf das eine immobilisierte Schicht eines langkettigen Kohlenwasserstoffs aufgebracht ist. Mit derartigen Materialien befüllte Kunststoffröhrchen (Kartuschen) befinden sich bereits seit einiger Zeit im Handel, werden aber in der Regel für andere analytische Aufgaben herangezogen. Im Betriebs- und Forschungslaboratorium der Landeswasserversorgung wird seit fast 2 Jahren die Isolierung der Triazine mit C-18-Röhrchen der Firma BAKER durchgeführt. Ähnliche Röhrchen werden auch von anderen Firmen vertrieben.

Bei der Fest-flüssig-Extraktion wird wie folgt vorgegangen: Verwendet werden vorzugsweise Röhrchen mit 1000 mg fester Phase. Das Material wird zunächst mit einem Glasstab leicht verdichtet, um mögliche Fehler durch zu locker eingefülltes oder auf dem Transport gelockertes Material zu vermeiden. Anschließend wird das Röhrchen auf eine Unterdruckvorrichtung aufgesetzt - diese kann man bei den einschlägigen Firmen kaufen - und mit Aceton vorgeeignet. Dazu werden zunächst 0,5 ml Aceton mittels einer Glasspritze aufgegeben und nach ca. 20 sec. mit leichtem Unterdruck wieder abgesaugt. Diese Operation wird noch dreimal wiederholt. Eine solche Vorreinigung ist erfahrungsgemäß völlig ausreichend, um Störpeaks im Gaschromatogramm zumindest bei Verwendung eines stickstoffspezifischen Detektors zu unterbinden. Anschließend wird das Röhrchen zweckmäßigerweise auch außen mit einigen ml Aceton gereinigt. Dann erfolgt sofort das Durchsaugen der Wasserprobe, z.B. von 1 Liter. Die dazu erforderliche sehr einfache Absaugvorrichtung besteht aus einer Wasserstrahlpumpe, einer Woulfe'schen Flasche mit Entlüftungshahn

sowie einem Glasrohr, an dessen Ende ein ca. 4 cm langer Kunststoffschlauch übergeschoben ist. In diesen wird die Nase des Extraktionsröhrchens eingeführt. Die zu extrahierende Wasserprobe befindet sich in einem Becherglas, das zweckmäßigerweise auf einer Hebevorrichtung steht. Eine vorangehende pH-Einstellung der Probe ist in aller Regel nicht erforderlich, da die Wiederfindungsraten zumindest im pH-Bereich von 6 bis 9 nicht vom pH-Wert abhängig sind. Beim Durchsaugen sollte mit vollem Wasserstrahlvakuum gearbeitet werden. Die Extraktionszeit beträgt knapp eine Stunde. Anschließend wird noch 5 min Luft durchgesaugt. Zur Eluierung wird das Röhrchen wieder auf die Unterdruckvorrichtung aufgesetzt und wie bei der Vorreinigung 4 mal mit je 0,5 ml Aceton behandelt. Das Eluat wird zweckmäßigerweise gleich in kalibrierten und geeichten Septumfläschchen aufgefangen und auf 2,0 ml aufgefüllt. Ein fünfter Eluierungsschritt ist, wie eingehende Überprüfungen ergaben, nicht erforderlich. Jetzt kann sofort die Einspritzung in den Gaschromatographen erfolgen.

Die Fest-flüssig-Extraktion weist gegenüber der Flüssig-flüssig-Extraktion eine ganze Reihe von Vorteilen auf:

- Geringer zeitlicher Aufwand. Die Analyse kann schon ca. 1 Stunde nach Probenanlieferung beginnen, wenn mit 1-Liter-Wasserproben und 1000-mg-Röhrchen gearbeitet wird.
- Geringer apparativer Aufwand. Erforderlich sind nur Labor-Kleingeräte.
- Geringer Lösungsmittelbedarf. Für eine Bestimmung reichen insgesamt ca. 10 ml Aceton. Andere Lösungsmittel sind nicht erforderlich.
- Geringe Materialkosten. Diese belaufen sich pro 1 Extraktion auf ca. 7,- DM.
- Hoher Analysendurchsatz. Je nach Auslegung der Absaugvorrichtung können nahezu beliebig viele Extraktionen nebeneinander durchgeführt werden.
- Steigerung der Nachweisgrenze und Erhöhung der Analysengenauigkeit durch gute Anreicherungs-faktoren. Bei der Isolierung können bis mehrere Liter Wasser eingesetzt werden. Dann verlängert sich allerdings die Absaugzeit entsprechend.

3.2 Gaschromatographischer Nachweis der Triazine und deren Metabolite

Die Triazine und deren chlorhaltige Metabolite zählen zu den relativ einfach gaschromatographisch bestimmbaren Verbindungen. Da sie in der Regel 5 N-Atome im Molekül enthalten, ist die Verwendung eines stickstoffspezifischen Detektors hier von besonderem Vorteil. Auch ein Nachweis unter Einsatz eines ECD ist möglich, wegen der deutlich geringeren Empfindlichkeit jedoch nicht zu empfehlen.

Für die im Betriebs- und Forschungslaboratorium des Zweckverbandes Landeswasserversorgung durchgeführten Untersuchungen zu den Gehalten von Grund- und Oberflächenwässern an Triazinen wird ein Siemens-Doppelofen-Gaschromatograph in Kombination mit einer nachgeordneten Datenstation verwendet.

Obwohl dies nicht unmittelbar zum Thema gehört, sei an dieser Stelle ein Hinweis zur zweckmäßigen Auswertung von Gaschromatogrammen gestattet. Neben den bisher üblichen Integratoren werden seit einiger Zeit von mehreren Firmen auch Datenstationen angeboten, die im Verein mit einer meist sehr komfortablen Software neue Dimensionen hinsichtlich der Auswertung von Gaschromatogrammen eröffnen. Die in den Rechner überspielten und dort gespeicherten Rohdaten können beliebig oft und in nahezu jeder denkbaren Weise ausgewertet und daneben zur Dokumentation oder späteren weiteren Auswertung auf Floppy gespeichert werden. Die wiederholbare Darstellung des gesamten Chromatogramms oder frei wählbarer Ausschnitte auf dem Bildschirm gestattet eine optimale visuelle Kontrolle z.B. der Peakform, der Lage der Basislinie nach erfolgter Integration oder des Rausch-Signal-Verhältnisses bei Vorliegen sehr kleiner Peaks. Der Analytiker kann somit in die Auswertung direkt eingreifen und dort korrigieren, wo es erforderlich ist. Diese Art der Auswertung spart nicht nur Zeit, sondern erhöht die Sicherheit einer analytischen Aussage in außerordentlichem Maße. Es kann daher nicht verwundern, wenn mittels der Bildschirmauswertung noch eine Erfassung von beispielsweise 1 ng/l Atrazin möglich ist. Derartige Genauigkeiten mögen zwar für den routinemäßigen Nachweis von Pflanzenbehandlungsmitteln als unnötig, wenn nicht gar als deplaziert, weil übertrieben, erscheinen. Für spezielle Zwecke, z.B. die Verfolgung des jahreszeitlichen Konzentrationsverlaufs bei verschiedenen Grundwässern kann ein solches Vorgehen jedoch durchaus nützlich sein, insbesondere wenn, wie später noch gezeigt wird, die Werte im Bereich niedriger Konzentrationen stärker schwanken.

Als für die Trennung der Triazin-Herbizide mit Abstand am geeignetsten hat sich bei Versuchen mit insgesamt 8 Kapillarsäulen eine 30-m-Kapillarsäule DURABOND DB 17 erwiesen. Diese ist als mittelpolar eingestuft und kann bei Ofentemperaturen von 25 bis 280 °C, kurzfristig bis 300 °C, betrieben werden. Da die stationäre Phase kreuzweise vernetzt und chemisch gebunden ist, läßt sich ohne Nachteile auch Aceton als Lösungsmittel einsetzen.

Die in der Bundesrepublik im wesentlichen angewendeten Triazin-Herbizide erscheinen im Gaschromatogramm in zwei Gruppen. Die erste Gruppe, zu der auch die besonders interessierenden Stoffe Atrazin, Simazin und Terbutylazin gehören, kann bei Verwendung der DB 17 isotherm einwandfrei getrennt werden (s. Tab. 1).

Tab. 1: Retentionszeiten für Triazin-Herbizide, 1. Gruppe. 30-m-Säule DB 17. Isotherm 220 °C

Nr.	Wirkstoff	Retentionszeit (sec)
1	Prometon	411
2	Propazin	430
3	Atrazin	456
4	Terbutylazin	466
5	Simazin	480

Die Trennung der in der Tabelle 1 angeführten Triazine läßt sich noch geringfügig verbessern, wenn man die Ofentemperatur auf 180 °C reduziert. Dann müssen etwa doppelt so lange Retentionszeiten in Kauf genommen werden.

Will man zusätzlich die zweite Gruppe (Desmetryn, Prometryn, Ametryn und Terbutryn) mit erfassen, muß mit einem sorgfältig angepaßten Temperaturprogramm gearbeitet werden, weil ansonsten eine Trennung von Desmetryn und Prometryn nicht möglich ist. Für eine befriedigende Trennung der Stoffe in beiden Gruppen hat sich das folgende Temperaturprogramm gut bewährt: 19,5 min bei 185 °C, Aufheizen mit 25 °/min, 8 min bei 260 °C.

Wie das Beispiel in der Tabelle 2 zeigt, ist mit dem angegebenen Temperaturprogramm eine Verlängerung der Analysendauer auf über eine halbe Stunde verbunden. Da die Stoffe der 2. Gruppe bisher auch nicht in Spuren nachgewiesen werden konnten, wird im Betriebs- und Forschungslaboratorium der Landeswasserversorgung in der Regel nur isotherm bei 220 °C gearbeitet. Die noch sicher erfaßbare Minimalmenge liegt unter Verwendung des stickstoffspezifischen Detektors bei 1 ng/l pro Stoff.

Tab. 2: Retentionszeiten für Triazin-Herbizide. 1. und 2. Gruppe. 30-m-Säule. Temperaturprogramm

Nr.	Wirkstoff	Retentionszeit (sec)
1	Prometon	948
2	Propazin	992
3	Atrazin	1056
4	Terbutylazin	1089
5	Simazin	1118
6	Desmetryn	1344
7	Prometryn	1364
8	Ametryn	1376
9	Terbutryn	1398

Ähnlich gut wie die Wirkstoffe lassen sich im Prinzip auch die chlorhaltigen Metabolite mittels der Gaschromatographie nachweisen. Bei der Einbeziehung der Atrazinmetabolite - nur diese standen bisher als Reinsubstanzen zur Verfügung - in die Untersuchungen zeigte sich allerdings, daß die Retentionszeiten der Stoffpaare Desisopropyl-Atrazin/Propazin und Desethyl-Atrazin/Prometon nahezu identisch sind [8]. Nachdem aber durch Befragung der örtlichen Verkaufsstellen sichergestellt werden konnte, daß weder Propazin noch Prometon im Einzugsgebiet in nennenswerten Mengen Anwendung finden, darf davon ausgegangen werden, daß die zu den fraglichen Retentionszeiten im Gaschromatogramm erscheinenden Peaks den genannten Atrazinmetaboliten zuzuordnen

sind. Das Vorkommen von Metaboliten weiterer Triazinwirkstoffe in den untersuchten Grundwässern kann ausgeschlossen werden, da in den Gaschromatogrammen außer den Peaks für die Wirkstoffe Atrazin, Simazin und Terbutylazin sowie für das Desethyl-Atrazin und das Desisopropyl-Atrazin keine weiteren Signale zu erkennen waren. Dies erscheint auch plausibel, weil in allen Fällen die Atrazinkonzentration weit höher lag als die der anderen Wirkstoffe. Bei gleichzeitigem Vorliegen mehrerer Wirkstoffe in größeren Konzentrationen dürfte es allerdings wegen der vermutlich nahe beieinander liegenden Retentionszeiten der verschiedenen möglichen und dann u.U. auch vorhandenen Metaboliten recht schwierig werden, diese zu trennen und zu identifizieren. In solchen Fällen wird, was ansonsten bei der Triazinanalytik nicht erforderlich ist, auf die Massenspektroskopie zurückzugreifen sein.

3.3 Wiederfindungsraten bei der Fest-Flüssig-Extraktion

Im Herbst 1985 wurden im Rahmen einer im Betriebs- und Forschungslaboratorium der Landeswasserversorgung in Langenau durchgeführten Diplomarbeit [8] eingehende Untersuchungen zur Ermittlung der Wiederfindungsraten für Triazin-Herbizide und chlorhaltige Metabolite des Atrazins bei der Fest-flüssig-Extraktion vorgenommen. Gearbeitet wurde dabei mit C-18-Röhrchen (Baker) mit 1000 mg Füllung. Als Testwasser diente triazinfreies Grundwasser aus der Fassung 4 der Landeswasserversorgung im Donauried, dem zunächst je 100 ng/l an den vorgenannten 9 Triazinen zugegeben wurde. Das Ergebnis dieser interessanten Untersuchungen ist in der Tabelle 3 wiedergegeben.

Wie die Tabelle 3 erkennen läßt, lagen die mittleren Wiederfindungsraten bei allen Triazin-Herbiziden bei gleichzeitiger Vorgabe aller 9 Triazine zwischen 90 und 108%. Diese Wiederfindungsraten konnten bei Einzelstoffanalysen noch deutlich verbessert werden. Unter Berücksichtigung der bei gaschromatographischen Analysen kaum auszuschließenden Fehlermöglichkeiten ist damit die Aus-

Tab. 3: Mittelwerte aus 5 Versuchsreihen zur Ermittlung der Wiederfindungsraten bei der Isolierung von Triazinwirkstoffen aus Wasser mittels der Fest-Flüssig-Extraktion. C-18-Material, 1000 mg

Nr.	Triazin-Wirkstoff	Wiederfindungsrate (%)
1	Prometon	90,0
2	Propazin	106,9
3	Atrazin	98,4
4	Terbutylazin	104,4
5	Simazin	99,3
6	Desmetryn	100,8
7	Prometryn	94,0
8	Ametryn	107,5
9	Terbutryn	99,3

sage berechtigt, daß mit der beschriebenen Fest-flüssig-Extraktion die Triazin-Herbizide praktisch quantitativ aus Wässern isoliert werden können. Diese Aussage gilt zumindest für den Bereich von etwa 1 bis 1000 ng/l.

Demgegenüber deutlich schlechtere Wiederfindungsraten wurden für die Atrazin-Metabolite ermittelt. Wie die Tabelle 4 ausweist, lagen hier die Wiederfindungsraten je nach Stoff bei 7 bis 56%.

Die im Vergleich zur Wiederfindungsrate für den Wirkstoff deutlich schlechteren Wiederfindungsraten für dessen Metabolite lassen sich mit der unterschiedlichen Löslichkeit dieser Stoffe im C-18-Material erklären. Man kann davon ausgehen, daß der Grad der Rückhaltung im wesentlichen durch die beiden Seitenketten bedingt ist, wobei die Isopropylgruppe eine deutlich höhere Löslichkeit bewirkt als die Ethylgruppe. In diese Vorstellung ordnet sich auch zwanglos die extrem geringe Wiederfindungsrate für das Desethyl-desisopropyl-Atrazin ein. Mit Sicherheit ist der Grund nicht eine an sich denkbare nur partielle Herauslösung der Stoffe beim Eluieren. Dazu durchgeführte Untersuchungen haben gezeigt, daß bei einer nochmaligen Behandlung mit Aceton jetzt nicht einmal Spuren der Metabolite im Eluat nachweisbar waren. Es wird weiteren Arbeiten vorbehalten sein, z.B. durch Wahl anderer Materialien die Wiederfindungsraten auch bei den Metaboliten zu verbessern.

Tab. 4: Mittlere Wiederfindungsraten bei der Isolierung von chlorhaltigen Atrazin-Metaboliten aus Wasser mittels der Fest-Flüssig-Extraktion, C-18-Material, 1000 mg

Nr.	Atrazin-Metabolit	Wiederfindungsrate (%)
1	Desethyl-Atrazin	56,6
2	Desisopropyl-Atrazin	25,0
3	Desethyl-desisopropyl-Atrazin	6,9

4 Meßergebnisse

4.1 Untersuchungen von Grundwässern im Donauried auf Triazin-Herbizide

Seit dem Sommer 1984 wurden vom Betriebs- und Forschungslaboratorium der Landeswasserversorgung eine große Zahl von Triazinuntersuchungen an Grundwässern, insbesondere an den im Donauried gelegenen Grundwasserfassungen 1 bis 6 mit über 200 Vertikalbrunnen, durchgeführt.

Das Fassungsgebiet erstreckt sich in Ost-West-Richtung über etwa 12 km, die Jahresfördermenge liegt bei 40 Mio cbm. Der nur 3 bis 12 m mächtige Grundwasserleiter besteht aus Kiesen und Sanden. Er ist von einer 1 bis 3 m dicken Lettendeckschicht überlagert, die ein direktes Eindringen von oberflächlichem Wasser und damit von Verunreinigungen weitgehend verhindert. Da dieser Bereich des Donaurieds noch zu Beginn des Jahrhunderts weitgehend von Moor bedeckt war und erst später durch Entwässerung der landwirtschaftlichen

Nutzung zugeführt wurde, weist der aufliegende Boden heute noch eine gewisse torfige Beschaffenheit auf, erkennbar z.B. an der schwarzen Farbe. In den Grundwasserleiter wird Niederschlagswasser aus dem 570 km² umfassenden Einzugsgebiet auf der Schwäbischen Alb überwiegend aus der Tiefe über sogenannte "Kalkstotzen" eingespeist.

In Abb. 4 ist zunächst anhand der monatlichen Untersuchungsergebnisse der jahreszeitliche Gang der Atrazinkonzentrationen für das Grundwasser der Fassungen 1, 2, 3 und 6 im Jahr 1985 dargestellt, in Abb. 5 der für das Wasser der Fassung 5. Die Fassung 4 ist hier nicht berücksichtigt, da es sich bei dieser um ein altes, von anthropogenen Einflüssen freies Tiefengrundwasser handelt.

Wie aus Abb. 4 zu ersehen ist, fanden sich die mit Abstand geringsten Atrazinkonzentrationen bei der Fassung 2. Hier sanken die Meßwerte im Frühjahr unter die Nachweisgrenze von 1 ng/l und stiegen dann nach der Spritzperiode wieder auf knapp 10 ng/l an. Ein jahreszeitlicher Gang ist somit zumindest tendenziell erkennbar.

Demgegenüber deutlich höhere Werte im Bereich von 20 bis 60 ng/l wurden für die Wässer der Fassungen 1, 3 und 6 ermittelt. Während man bei der Fassung 1 noch von einem Anstieg der Atrazinkonzentration im Frühjahr und Sommer sprechen kann, lag ein gegenüber dem Jahresmittel merklich erhöhter Wert bei der Fassung 3 nur im Mai vor. Bei der Fassung 6 wurden über das gesamte Jahr hinweg nahezu konstante Atrazinkonzentrationen beobachtet.

Völlig aus dem durch die übrigen Fassungen gegebenen Rahmen fällt das Wasser der Fassung 5 (Abb. 5) mit Konzentrationen bis zu 300 ng/l. Hier ist auch ein deutlich ausgeprägter jahreszeitlicher Gang erkennbar, wobei die zeitliche Verzögerung zwischen den Spritzungen und dem Auftreten des Atrazins im Grundwasser verhältnismäßig gering ist. Dies zwingt zu der Annahme, daß zumindest bei dem Grundwasser der Fassung 5 der überwiegende Teil des Atrazins von den der Fassung noch innerhalb der Schutzzone II vorgelagerten Maisfeldern, nicht aber aus dem Einzugsgebiet (Schutzzone III) stammt. Dafür spricht auch, daß die Bepflanzung mit Mais im Bereich der Fassung 5 deutlich dichter ist als bei den übrigen Fassungen und daß sie im Bereich der Fassung 2 vergleichsweise am geringsten ist. Diese Beobachtung gibt allerdings nur Tendenzen wieder. Eine direkte Proportionalität zwischen Atrazinkonzentrationen im Wasser und Bepflanzungsdichte mit Mais liegt jedoch nicht vor.

Noch ungeklärt sind die Transportmechanismen, die ermöglichen, daß trotz der vorhandenen Lettendeckschicht, die nachweislich einen guten, wenn auch nicht absoluten Schutz des Grundwassers gegen oberflächliche Verunreinigungen darstellt, das Atrazin überhaupt und sogar schon kurz nach der ersten Spritzung im Frühjahr in das Grundwasser gelangen kann. Für die in dieser Richtung laufenden und beabsichtigten Untersuchungen ist es aber ein Hinweis, daß auch die Nitratkonzentrationen im Wasser der einzelnen Fassungen tendenziell ein ähnliches Gefälle aufweisen wie die Atrazinkonzentrationen und bei der Fassung 5 mit größenordnungsmäßig 50 mg/l ein Maximum erreichen.

Die im gleichen Beobachtungszeitraum in den Grundwässern ermittelten Kon-

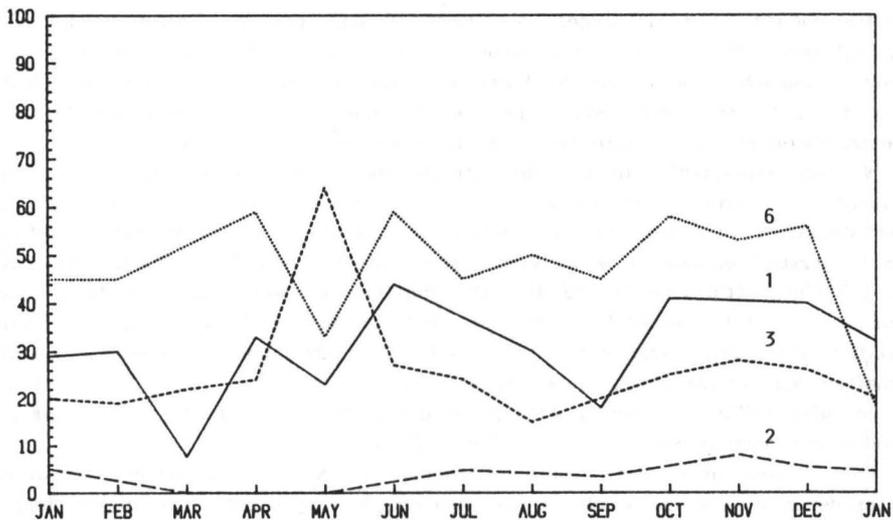


Abb. 4: Atrazinkonzentrationen in Grundwässern. Fassungen 1, 2, 3 und 6. Monatliche Untersuchungen 1985. Angaben in ng/l

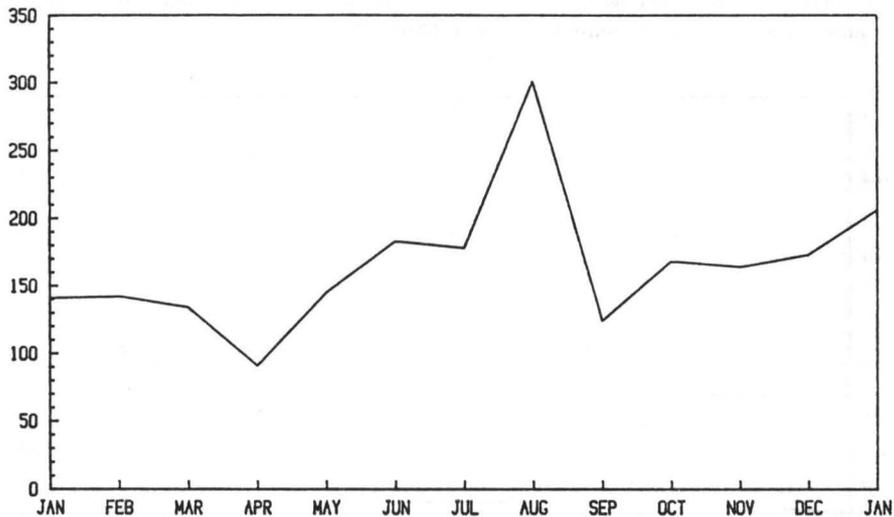


Abb. 5: Atrazinkonzentrationen in Grundwässern. Fassung 5. Monatliche Untersuchungen 1985. Angaben in ng/l

zentrationen an Simazin liegen mit unter 10 ng/l bei den Fassungen 1,2 und 3, mit unter 15 ng/l bei der Fassung 6 und mit maximal 76 ng/l bei der Fassung 5 deutlich niedriger als die korrespondierenden Atrazinkonzentrationen (Abb. 6 und 7). Es fällt insbesondere bei der Fassung 5 der mit dem des Atrazins nahezu identische jahreszeitliche Konzentrationsgang des Simazins auf.

Weitere Triazin-Wirkstoffe außer Atrazin und Simazin wurden bei diesen Untersuchungen nicht in nennenswerten Mengen gefunden. Dies gilt auch für das Terbutylazin, das seit 1985 im Bereich Langenau in einem gewissen Umfang als Ersatzstoff eingesetzt wird. Von diesem wurden lediglich im Wasser der Fassung 5 Konzentrationen bis zu 10 ng/l ermittelt. Es wäre jedoch verfrüht, daraus schon jetzt Schlußfolgerungen im Hinblick auf im Vergleich zum Atrazin deutlich verringerte oder sogar nicht vorhandene grundwassergefährdende Eigenschaften des Terbutylazins ziehen zu wollen.

In allen Fällen, in denen Atrazin in größeren Mengen nachgewiesen wurde, fanden sich auch dessen chlorhaltige Metabolite.

Die Konzentration des Desethyl-Atrazins lag dabei nicht selten nur wenig unter der des Atrazins. Auch das Desisopropyl-Atrazin konnte fast immer gleichzeitig bestimmt werden, allerdings meist in geringeren Mengen. Desethyl-desisopropyl-Atrazin konnte hingegen bis jetzt noch nicht nachgewiesen werden.

4.2 Untersuchung eines Karstgrundwassers auf Triazin-Herbizide

Parallel zu den Grundwässern im Donauried wurde ebenso auch das Rohwasser einer größeren Karstquelle untersucht (Abb. 8).

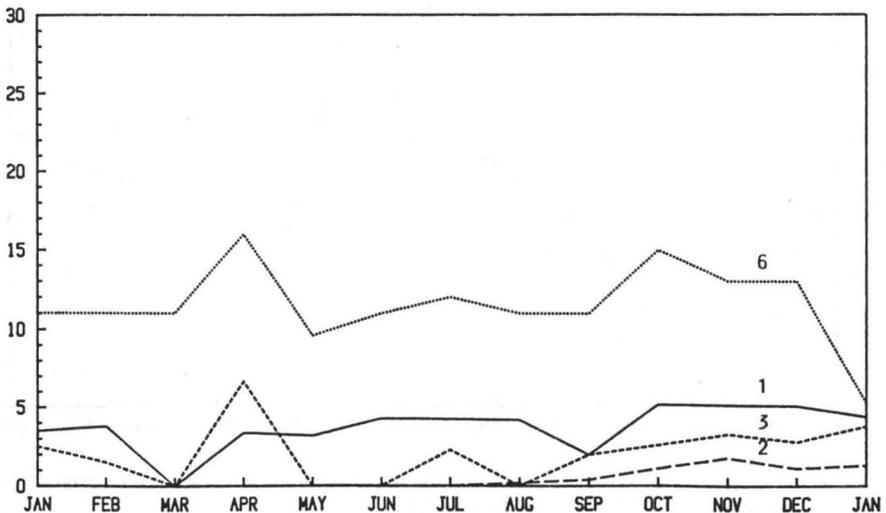


Abb. 6: Simazinkonzentrationen in Grundwässern. Fassungen 1, 2, 3 und 6. Monatliche Untersuchungen 1985. Angaben in ng/l

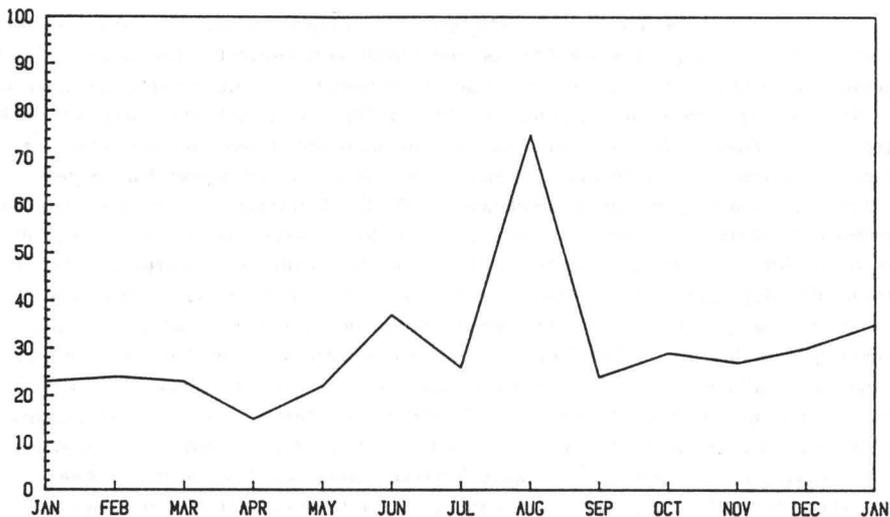


Abb. 7: Simazinkonzentrationen in Grundwässern. Fassung 5. Monatliche Untersuchungen 1985. Angaben in ng/l

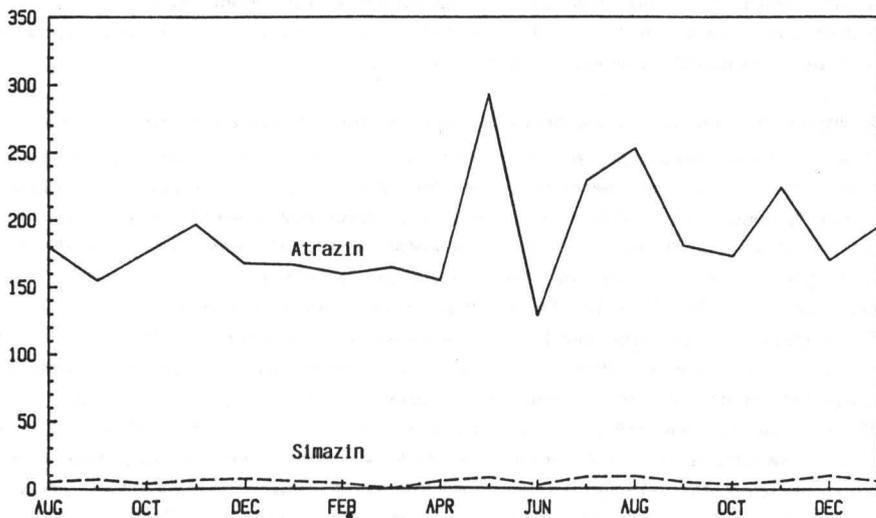


Abb. 8: Atrazin- und Simazinkonzentrationen in einem Karstgrundwasser. Monatliche Untersuchungen von August 1984 bis Januar 1986. Angaben in ng/l

Die in dieser Karstquelle ermittelten Konzentrationen an Atrazin liegen in einer Größenordnung, wie sie bereits von Gießl und Hurlle [1] für andere Karstquellen angegeben wurde. Simazin konnte hingegen nur in Konzentrationen bis zu 10 ng/l nachgewiesen werden. In Abb. 8 fällt auf, daß die Atrazinkonzentration von August 84 bis April 85 nahezu konstant blieb, ab da jedoch z.T. starke Schwankungen aufwies. Bei dem Versuch einer Erklärung für dieses Verhalten ist zunächst zu berücksichtigen, daß der Karst einen Verbund von Untergrundspeichern mit hoher Kapazität darstellt. Diese Speicherkapazität dürfte auch für die ziemlich gleichmäßige Konzentration an Atrazin in der Zeit außerhalb der eigentlichen Spritzperiode verantwortlich sein. Andererseits ist ebenso bekannt, daß eingebrachte Verunreinigungen im Karst mit Fließgeschwindigkeiten von bis zu 15 km/Tag transportiert werden können. Ein Teil der durch Regenfälle während der Spritzperiode ausgewaschenen oder durch Unachtsamkeit, z.B. durch Wegschütten von Spritzmittelresten, in den Karstuntergrund gelangten Pflanzenbehandlungsmittel kann daher bereits wenige Tage später in der Karstquelle erscheinen. Je nach Witterungslage muß demnach während der Spritzperiode mit mehr oder weniger stark schwankenden Konzentrationen an Pflanzenbehandlungsmitteln gerechnet werden.

Neben Atrazin und Simazin konnten auch die chlorhaltigen Metabolite des Atrazins nachgewiesen werden. Die Konzentration des Desethyl-Atrazins lag hier mit etwa 60%, die des Desisopropylatrazins mit knapp 20% der Atrazinkonzentration etwas niedriger als bei den Grundwässern des Donaurieds. Weitere Triazin-Herbizide wurden nicht gefunden.

4.3 Untersuchungen des Rohwassers aus der Donau auf Triazin-Herbizide

Die Landeswasserversorgung entnimmt seit 1973 bis zu 2300 l/sec Rohwasser aus der Donau und bereitet dieses im Wasserwerk Langenau zu Trinkwasser von Grundwasserqualität auf. Zur Erweiterung der Kenntnisse über die Beschaffenheit des Donauwassers werden ebenfalls seit 1973 wöchentlich an 5 Stellen, beginnend ca. 40 km oberhalb des Rohwasserförderwerkes, sowie an den Mündungen von Iller und Illerkanal Wasserproben entnommen und im Betriebs- und Forschungslaboratorium der Landeswasserversorgung untersucht [9].

Nachdem ab August 1984 auch die Triazin-Herbizide in dieses Rohwasserüberwachungsprogramm mit einbezogen wurden, konnte zunächst bis zum Mai 1985 ein nahezu gleichbleibender Atrazin-Gehalt von rund 30 ng/l - bezogen auf die Entnahmestelle Rohwasserförderwerk - beobachtet werden. Die Simazinkonzentration lag demgegenüber niedriger und schwankte zwischen etwa 4 und 10 ng/l. Anfang Juni 85 wurde ein Wert von 46 ng/l Atrazin, zwei Wochen später ein solcher von 70 ng/l ermittelt.

Bei der routinemäßigen Beprobung der Strecke am 3. Juli 1985 wurden erstmalig Konzentrationen von deutlich über 100 ng/l Atrazin gefunden. Die Werte für diesen Untersuchungstag sind auf der folgenden Tab. 5 zusammengestellt:

Tab. 5: Atrazin- und Simazinkonzentrationen in der Donau am 3.7.1985. Donauabfluß bei Leipheim: 122 cbm/sec. Angaben in ng/l

Probenahmestelle	Atrazin	Simazin
Dettingen bei Ehingen	335	65
Gamerschwang bei Ehingen	290	55
Öpfinger Stausee	405	63
Zufluß Baierzer Rot	n.b.	n.b.
Zufluß Schmiech	n.b.	n.b.
Wiblingen bei Ulm	1380	109
Zufluß Iller	130	19
Zufluß Illerkanal	26	6
Zufluß Blau	n.b.	n.b.
Rohwasserförderwerk bei Leipheim	790	60

Wie aus Tab. 5 zu ersehen ist, war die Donau bereits bei Dettingen, d.h. 40 km oberhalb des Rohwasserförderwerkes der Landeswasserversorgung, stark mit Atrazin belastet. Auf der weiteren Fließstrecke bis zum Öpfinger Stausee (16 km) blieb die Atrazinkonzentration nahezu konstant, stieg aber dann bis Wiblingen auf 1380 ng/l an. Hier muß man davon ausgehen, daß diese starke Konzentrationserhöhung in der Donau durch die vergleichsweise kleinen Zuflüsse von Rot und Schmiech bewirkt wurde. In diesen müßte demnach eine noch weit höhere Atrazinkonzentration als in der Donau selbst vorgelegen haben. Von Interesse ist weiterhin, daß auch in der Iller höhere Werte als sonst gemessen wurden, nicht aber im Illerkanal. Der in Höhe des Rohwasserförderwerkes ermittelte Wert von 790 ng/l Atrazin resultiert aus der Konzentration bei Wiblingen und der deutlichen Verdünnung des Donauwassers durch die Iller. Auch bei den - demgegenüber niedrigeren - Simazinwerten war ein analoger Gang zu verzeichnen. Bemerkenswert ist allerdings in diesem Zusammenhang, daß das ansonsten vorliegende Konzentrationsverhältnis von Atrazin und Simazin an diesem Tag deutlich zugunsten des Atrazins verschoben war.

Eine plausible Erklärung für diese Verschiebung gegenüber sonst sehr hohen Triazinkonzentrationen in der Donau und deren Zuflüssen kann z.Z., auch wenn man die Witterungsverhältnisse mit berücksichtigt, noch nicht gegeben werden, zumal in den folgenden Wochen und Monaten wieder nur Werte um 40 ng/l Atrazin und knapp 20 ng/l Simazin gemessen wurden. Selbst in der Niedrigwasserperiode im Spätherbst lagen die Meßwerte kaum höher. Um hier klarer sehen zu können, ist für das Jahr 1986 beabsichtigt, ab Mai eine tägliche Triazinuntersuchung zumindest an der Probenahmestelle Rohwasserförderwerk durchzuführen.

Weitere Triazin-Herbizide konnten in der Donau zu keinem Zeitpunkt nachgewiesen werden. Hingegen fanden sich bei allen Untersuchungen die Atrazinmetabolite Desethyl-Atrazin und Desisopropyl-Atrazin, allerdings in deutlich kleineren Konzentrationen als in den Grundwässern.

Bei der Aufbereitung des Donauwassers im Wasserwerk Langenau werden, wie eine große Anzahl von Untersuchungen ergeben hat, die Triazin-Herbizide und deren Metabolite, unabhängig von deren Ausgangskonzentration, nahezu quantitativ aus dem Wasser entfernt. Von Interesse ist hier, daß die Aufbereitungsstufen Flockung und Sedimentation, Bioreaktor, Ozonbehandlung und Flockungsfiltration keine merkbare Konzentrationsverringerung bewirken. Die Triazineliminierung erfolgt ausschließlich bei der anschließenden obligaten Filtration über gekörnte Aktivkohle.

5 Maßnahmen zur Verringerung der Grundwasserbelastung mit Triazinen

Bereits wenige Monate nach Vorliegen der ersten Untersuchungsergebnisse der Landeswasserversorgung wurde seitens des Regierungspräsidiums Tübingen bei einer Aufklärungsveranstaltung in Langenau für die ortsansässigen Landwirte klargestellt, daß die Anwendung von Atrazin in Schutzzonen II nicht gestattet ist. Den Landwirten wurde dringlich nahegelegt, auf die Verwendung von Atrazin in der Schutzzone II im Donauried zu verzichten und ggf. auf das im Boden deutlich weniger mobile Ersatzmittel Terbutylazin auszuweichen. Eine solche Umstellung ist allerdings mit höheren Kosten verbunden, da die Terbutylazinanwendung z.Z. noch etwa 5 mal so teuer ist wie die von Atrazin. Außerdem muß Terbutylazin zeitlich gezielter angewendet werden, um einen ähnlichen Erfolg wie mit Atrazin erreichen zu können.

Die Landeswasserversorgung, welche die ihr gehörenden Grundstücke in der Schutzzone II schon seit Jahrzehnten an ortsansässige Landwirte verpachtet hat, hat darüber hinaus ihren Pächtern schriftlich zur Auflage gemacht, Atrazin in keinem Fall weiter zu verwenden. Für die Pachtgrundstücke ist bis auf weiteres aber Terbutylazin zugelassen. Die Einhaltung dieser Auflage wird von der Landeswasserversorgung durch Untersuchung von Bodenproben kontrolliert. Im Falle der Nichtbeachtung ist die sofortige Kündigung des Pachtvertrages in Aussicht gestellt.

Die Untersuchung der betreffenden Bodenproben obliegt dem Betriebs- und Forschungslaboratorium der Landeswasserversorgung in Langenau. Ergänzend sind auf der folgenden Tab. 6 die Ergebnisse der Bodenuntersuchungen auf einem der verpachteten Äcker zusammengestellt.

Im vorliegenden Fall mußte die Kündigung des Pachtvertrages ausgesprochen werden, bisher die einzige. Die anderen Pächter hatten Verständnis für den Schutz des Grundwassers gezeigt.

Die Tab. 6 gibt daneben einige Hinweise auf das Verhalten von Atrazin und Terbutylazin in dem betreffenden torfigen Boden. So ist beispielsweise deutlich erkennbar, daß in 4 Monaten die Atrazinkonzentration unmittelbar an der Oberfläche von 12,1 auf 0,58 mg/kg zurückging, was auf eine starke Aus-

Tab. 6: Ergebnisse von Bodenuntersuchungen auf Atrazin und Terbutylazin.
Grundstück mit Maisanbau

Tag der Probenahme	Bodentiefe (cm)	Atrazin mg/kg	Terbutylazin mg/kg	Bemerkungen
09.10.84	0-10	0,77	n.n.	NO-Ecke
09.10.84	0-10	0,48	n.n.	Mitte Feld
09.10.84	0-10	5,70	n.n.	SO-Ecke
03.06.85	Oberfl.	10,0	0,83	Mischprobe
17.06.85	Oberfl.	12,1	0,86	"
20.08.85	0-30	0,50	0,10	"
20.08.85	30-60	0,16	0,045	"
20.08.85	60-90	0,021	0,003	"
14.10.85	0-30	0,26	0,18	"
14.10.85	30-60	0,054	--	"
14.10.85	60-90	n.n.	--	"
28.10.85	Oberfl.	0,58	0,17	"

waschung hindeutet. Die Konzentration des neben Atrazin in kleinen Mengen ebenfalls gespritzten Terbutylazins fiel im gleichen Zeitraum von 0,86 auf 0,17 mg/kg ab. Dieser Rückgang entspricht ziemlich genau dem nach der Halbwertszeit zu erwartenden Abbau und läßt somit Schlußfolgerungen in Richtung auf eine im Vergleich zum Atrazin deutlich geringere Mobilität des Terbutylazins auch in diesem Boden zu.

6 Zusammenfassende Folgerungen

Mit der in Vorbereitung befindlichen neuen Trinkwasser-Verordnung wird aller Voraussicht nach noch 1986 die EG-Richtlinie über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch vom 15.7.80 in deutsches Recht überführt. Mit hoher Wahrscheinlichkeit werden dabei auch die in der EG-Richtlinie für Pflanzenbehandlungsmittel aller Art festgelegten Grenzwerte von 0,1 µg/l (100 ng/l) für Einzelsubstanzen und 0,5 µg/l (500 ng/l) für die Gesamtheit aller Einzelstoffe Eingang in die Trinkwasser-Verordnung finden. Diese Grenzwerte sollen darüber hinaus auch für die "toxischen Hauptabbauprodukte" (Metabolite) gelten.

Auch wenn die Neuaufnahme der Pflanzenbehandlungsmittel in die TWVO vom Prinzip her begrüßenswert erscheinen mag, darf zunächst nicht vergessen werden, daß hier eine Festlegung ohne irgendwelche Differenzierung zwischen hygienisch bedenklichen und weniger bzw. nicht bedenklichen Stoffen erfolgte. Ebenso muß man sich darüber im klaren sein, daß nach dem heutigen Stand der Analytik ein exakter Nachweis aller über 300 infrage kommender Einzelstoffe überhaupt noch nicht möglich ist, von den Metaboliten ganz zu schweigen.

Aber auch bei den derzeit bereits gut nachweisbaren Stoffen, ein besonders gravierendes Beispiel dafür sind die Triazine, sind erhebliche Probleme zu erwarten. Wie eine Reihe in den letzten Jahren durchgeführter Untersuchungen, so auch die der Landeswasserversorgung, gezeigt haben, liegen die Konzentrationen an Triazinen, insbesondere an Atrazin, bei einer erheblichen Anzahl von Grundwässern in der Nähe des künftigen Grenzwertes oder z.T. sogar erheblich darüber. Dies gilt insbesondere für Grundwässer in Gebieten mit intensivem Maisanbau.

Für den Bereich des Zweckverbandes Landeswasserversorgung haben die in den beiden letzten Jahren vorgenommenen Untersuchungen inzwischen klar erkennen lassen, daß die künftigen Grenzwerte in jedem Fall im abgegebenen Trinkwasser eingehalten und selbst kurzzeitige Überschreitungen ausgeschlossen werden können. Eine hohe zusätzliche Sicherheit bieten hier die bestehenden, mit Aktivkohlefilter ausgestatteten Aufbereitungsanlagen im Wasserwerk Langenau und im Egauwasserwerk. Auch wurden in diesem Bereich bereits wirksame Maßnahmen zum Schutz des Grundwassers eingeleitet.

Man darf aber nicht übersehen, daß derartige Möglichkeiten, wie sie großen Wasserversorgungsunternehmen, so auch dem Zweckverband Landeswasserversorgung, zur Verfügung stehen, nicht überall erwartet werden dürfen. Es wäre auch eine Utopie, davon ausgehen zu wollen, alle in den vielen Gebieten mit intensivem Maisanbau gelegenen örtlichen Wasserversorgungen könnten sich mit Hilfe von Aktivkohleanlagen vor eventuellen Grenzwertüberschreitungen insbesondere im Hinblick auf das Atrazin schützen. Angesichts dieser Situation erscheint es als der einzige vernünftige und praktikable Weg, zumindest auf die Verwendung von Atrazin ganz zu verzichten und dieses Pflanzenbehandlungsmittel so rasch als möglich aus dem Handel zu ziehen.

Literatur

1. Gießl, H.: Untersuchungen zum Vorkommen des Herbizids Atrazin in den Grundwässern der Schwäbischen Alb. Diplomarbeit, Universität Stuttgart-Hohenheim. 1983/84.
2. Perkow, W.: Wirksubstanzen der Pflanzen- und Schädlingsbekämpfungsmittel. Paul Parey Verlag, 2. Auflage, 1983
3. Deutsche Forschungsgemeinschaft: Methodensammlung zur Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln. Verlag Chemie, 1982
4. Deutsche Forschungsgemeinschaft: Wirkstoffe in Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln, Physikalisch-chemische und toxikologische Daten.

5. Maier-Bode, H.: Herbizide und ihre Rückstände. Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart, 1971
6. Pflanzenschutzdienst Baden-Württemberg: Pflanzenschutzmaßnahmen im Ackerbau
7. Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Baden-Württemberg: Leitfäden "Gezielte Stickstoffdüngung", "Gülle sinnvoll verwerten", "Hinweise zur Stickstoff-Düngung im Gemüseanbau" u.s.w.
8. Peschke, W., Werner, G., Bux, R.: Untersuchungen zur Fest-Flüssig-Extraktion von Triazinen und Metaboliten des Atrazins aus Wasser sowie zur Optimierung des gaschromatographischen Nachweises von stickstoffhaltigen Herbiziden. Diplomarbeit, FH Sigmaringen, 1986
9. Werner, G.: Ergebnisse einer zehnjährigen Untersuchung der Beschaffenheit des Donauwassers durch die Landeswasserversorgung. LW-Schriftenreihe, Heft 5, Oktober 85

Über das Vorkommen einiger ausgewählter Pflanzenschutzmittel im Grundwasser

K. Hurlé, H. Giebl, J. Kirchhoff

1. Zusammenfassung

Von 11 verschiedenen Stellen der Mittleren Schwäbischen Alb wurden von 1983 bis 1985 Grundwasserproben auf Atrazin untersucht. In praktisch allen Wässern war das Herbizid nachweisbar. Der Grenzwert von 0,1 µg/l wurde 1983 (116 Proben) in 10%, 1984 (65 Proben) in 43% und 1985 (57 Proben) in 39% der Fälle erreicht bzw. überschritten. Außer Atrazin wurden gelegentlich Desethylatrazin und Simazin gefunden. Im Jahre 1985, in dem zusätzlich auf Mecoprop untersucht wurde, konnte in 8 von 50 Proben auch dieses Herbizid sicher nachgewiesen werden. Im Wasser der Bronnbachquelle (Rottenburg am Neckar), die von Mai 1984 bis August 1985 untersucht wurde, war in 12 Proben Atrazin und in 9 Simazin mit jeweils einer Grenzüberschreitung nachweisbar, daneben auch in einigen Fällen Mecoprop und Lindan. Die Untersuchung von 9 Trinkwasserquellen in Rheinland-Pfalz im August 1985 ergab für Atrazin bzw. Simazin und ihre Metaboliten positive Befunde. Der Grenzwert wurde je einmal für Atrazin und Simazin überschritten.

Im Drainagewasser zweier langjährig mit Atrazin behandelter Felder war Atrazin auch noch anderthalb Jahre nach der letzten Anwendung nachweisbar, und Terbutylazin, das erstmalig eingesetzt wurde, trat bereits 2 Wochen nach seiner Anwendung im Drainagewasser auf. Im Boden dieser Felder konnte Atrazin, wenn auch nur in Spuren, bis auf die untersuchte Bodentiefe von 1 m gefunden werden. Wasser von Drainagen, Dorf- und Feldbrunnen aus Weinbaugebieten in Rheinland-Pfalz war ebenfalls mit Atrazin, Simazin und ihren Metaboliten kontaminiert.

Im Wasser der Oberflächengewässer Donau und Schmiech (Bereich Mittlere Schwäbische Alb) war im Untersuchungszeitraum (1983-1985) Atrazin immer, Simazin gelegentlich nachweisbar.

Regenwasser, das von April bis August 1985 untersucht wurde, enthielt im

Frühjahr und Fröhsommer Atrazin, Desethylatrazin, Simazin, Mecoprop, Dichlorprop, Lindan und α -HCH in deutlichen Mengen; im August wurde keine dieser Verbindungen mehr gefunden.

2. Einleitung

Ausgehend von der EG-Richtlinie 80/778/EWG über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch [1] haben wir 1983 begonnen, uns mit der Thematik Pflanzenschutzmittel und Grundwasser zu beschäftigen, um mögliche Konsequenzen für die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln in der Landwirtschaft zu erkennen. Die ersten Untersuchungen führten wir an Grundwässern der Schwäbischen Alb durch, da diese Region als Karstgebiet mit sehr ungünstigen hydrogeologischen Verhältnissen geeignet schien, eine Antwort auf die Frage zu geben, ob Pflanzenschutzmittel in nachweisbaren Mengen überhaupt ins Grundwasser gelangen können. Als Untersuchungsobjekt wählten wir das Herbizid Atrazin, das einerseits seit längerem im zunehmenden Maisanbau in diesem Gebiet praktisch als alleinige Verbindung verwendet wurde und andererseits im in Frage stehenden Spurenbereich nachgewiesen werden konnte. Nachdem an allen Probestellen Atrazin nachweisbar war [2], wurden zur Überprüfung der Befunde die Untersuchungen in den Jahren 1984 und 1985 fortgesetzt. Im Jahr 1984 wurde ein weiteres, hydrogeologisch günstigeres Gebiet im Raum Rottenburg am Neckar in das Untersuchungsprogramm einbezogen; zusätzlich wurden stichprobenweise verschiedene Trinkwasserquellen in Rheinland-Pfalz auf Pflanzenschutzmittel untersucht. Ergänzend zu diesen Untersuchungen, die einen Einblick vermitteln sollten, ob und in welchem Ausmaß Grundwasser mit Pflanzenschutzmitteln kontaminiert ist, untersuchten wir in beschränktem Umfang Drainagen, Dorf- und Feldbrunnen, Oberflächengewässer, Regenwasser und das Bodenprofil eines Ackers auf die Anwesenheit von Pflanzenschutzmitteln.

Über die wichtigsten Ergebnisse dieser noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen wird im folgenden berichtet.

3 Versuchsstandorte und Probenahme

3.1 Grundwässer

An 11 verschiedenen Stellen im Bereich der Mittleren Schwäbischen Alb wurden von 1983 - 1985 Grundwasserproben gezogen. Bei den in den zugehörigen Einzugsgebieten vorkommenden Böden handelt es sich sowohl um humusarme, flachgründige Kalkskelettböden, als auch um lehmige und tonige Böden mit mehreren Metern Mächtigkeit. Die Proben wurden von Quellen, Wasserwerken und Pumpstationen entnommen und auf das Vorkommen von Triazinherbiziden sowie (1985) auf Phenoxyalkansäure-Herbizide untersucht.

Probenahmestellen von Karstgrundwasser:

- Kleine Lauterquelle; Einzugsgebiet: ca. 70 km².
- Tiefbrunnen des Wasserwerks Lautern (Wasserversorgung Ulmer Alb) (Trinkwasser).
- "Kalter Brunnen" (stillgelegte Pumpstation; ehemalige Wasserversorgung der Stadt Ulm); Einzugsgebiet: ca. 20 km².
- Blautopf; Einzugsgebiet: ca. 150 - 160 km².
- Wasserwerk Zwiefalten (Wasserwerk Albgruppe 7) (Trinkwasser); Einzugsgebiet ca. 80 - 85 km².
- Kesselbachquelle (Trinkwasser); (innerhalb Einzugsgebiet Wasserwerk Zwiefalten - speist Wasserwerk Zwiefalten).
- Tobelbachquelle (innerhalb Einzugsgebiet Wasserwerk Zwiefalten).
- Brunnen Kohlplatte (Trinkwasser); Einzugsgebiet: ca. 25 - 30 km².
- Zwiefaltener Achquelle; Einzugsgebiet: ca. 90 km².

Probenahmestellen von Porengrundwasser im Albvorland (Ermstal):

- Brunnen Bleiche (Horizontalfilterbrunnen der Stadt Metzingen) (Trinkwasser); Wassereinzugsgebiet: ca. 1 - 2 km².
- Brunnen Au (Horizontalfilterbrunnen der Stadt Metzingen) (Trinkwasser); innerhalb des Wassereinzugsgebiets Brunnen Bleiche.

Alle Einzugsgebiete werden vorwiegend landwirtschaftlich genutzt. Nähere Angaben hierzu sowie zum Umfang des Pflanzenschutzmittel-Einsatzes siehe [2].

Vom Mai 1984 bis August 1985 wurden im ca. vierwöchigen Abstand Wasserproben der Bronnbachquelle auf das Vorkommen von Triazinherbiziden und 1985 zusätzlich auf Phenoxyalkansäure-Herbizide und Chlorkohlenwasserstoff-Insektizide untersucht. Die Bronnbachquelle (mittlere Schüttung 450 l/sec.) liefert Trinkwasser für die Stadt Rottenburg am Neckar. Das Einzugsgebiet liegt im "Oberen Gäu" (Muschelkalk mit Lettenkeuperauflage) und umfaßt ca. 90 - 100 km². Die Sohlschicht des Grundwasserleiters (oberer Muschelkalk) liegt im Mittel in 80 m Tiefe. Die Böden im Einzugsgebiet sind überwiegend Lößlehme mit in der Regel mehreren Metern Mächtigkeit. Das Einzugsgebiet wird vornehmlich landwirtschaftlich genutzt.

Im August 1985 wurden einmalig Wasserproben von 9 Trinkwasserquellen aus Rheinland-Pfalz auf Triazinherbizide untersucht. Im Umfeld der Quellen werden landwirtschaftliche und Sonderkulturen angebaut. Die anstehenden Böden sind sehr unterschiedlich (Sand bis Lößlehm).

3.2 Drainage, Dorf- und Feldbrunnen

Drainagewasser wurde von 2 Maisfeldern der Gemarkung Scharnhausen (Landkreis Esslingen) und 3 Weinbergen in Rheinland-Pfalz untersucht.

Bei den beiden Maisfeldern handelt es sich um benachbarte Flächen mit 2,5 ha (Feld 1) und 1,5 ha (Feld 2), auf denen von 1974 bis 1983 kontinuierlich Mais angebaut wurde. Zur Unkrautbekämpfung wurden nach Aussage des Besitzers jedes Jahr in Feld 1 Gesaprim 500 flüssig (480 g/l Atrazin) in praxisüb-

licher Dosierung und in Feld 2 ebenfalls Gesaprim, jedoch in reduzierter Aufwandmenge, und andere Herbizide eingesetzt. 1983 wurde Feld 1 mit 3 l/ha und Feld 2 mit 2 l/ha Gesaprim behandelt. 1984 wurde auf beiden Feldern Winterweizen angebaut (kein Atrazineinsatz). 1985 wurden beide Felder erneut mit Mais bestellt und an Stelle von Atrazin 2 l/ha Gardoprim 500 flüssig (490 g/l Terbutylazin) und 5 l/ha Stomp (330 g/l Pendimethalin) eingesetzt. Beide Felder sind drainiert (Tiefe der Drainage: 0,8 - 1 m); Boden: sandiger Lehm; Neigung der Flächen: <1%. Von beiden Feldern wurden von 1983 bis 1985 Drainagewasserproben auf Atrazin und von Feld 1 zusätzlich auf Terbutylazin und Pendimethalin untersucht.

Die Drainagewasserproben aus den Weinbergen wurden im Juni und August 1985 gezogen und auf das Vorkommen von Simazin und Atrazin untersucht.

Wasserproben von 7 Dorf- und Feldbrunnen in Rheinland-Pfalz wurden ebenfalls im Juni und August 1985 gezogen und auf Triazinherbizide analysiert. Das Einzugsgebiet der Brunnen sind Weinberge mit Ausnahme eines Feldbrunnens mit Wald als Einzugsgebiet.

3.3 Oberflächengewässer

Zeitlich parallel zur Probenahme der Grundwässer der Schwäbischen Alb wurden auch von 2 Oberflächengewässern in diesem Gebiet (Donau und Schmiech) Proben entnommen und auf Triazinherbizide untersucht.

3.4 Regenwasser

Regenwasser wurde in der Zeit von Ende April bis Ende August 1985 zu verschiedenen Zeitpunkten, abhängig von der Niederschlagsintensität, gesammelt und auf das Vorkommen von Triazin- und Phenoxyalkansäure-Herbiziden sowie von Chlorkohlenwasserstoff-Insektiziden untersucht. Hierzu diente ein in einem Gestell befestigter Trichter aus V2A-Stahl (Fläche der Trichteröffnung: 0,5 m²), der sich 2 m über der Bodenoberfläche befand. Das Wasser wurde in verschließbaren braunen 2,5-l-Glasflaschen aufgefangen. Die Vorrichtung war am Ortsrand der Gemeinde Hailfingen (Nähe Rottenburg) in einem ca. 30 ar großen eingezäunten Areal installiert, in dem keine Pflanzenschutzmittel angewendet werden. Die gesamte Region wird überwiegend landwirtschaftlich genutzt.

3.5 Boden

Um die Verteilung von Atrazinrückständen im Bodenprofil langjährig behandelter Flächen zu untersuchen, wurden im Herbst 1984 aus den beiden Maisfeldern (Feld 1 und 2) Bodenproben bis 1 m Tiefe entnommen (20 Einstiche je Feld) und die Bohrkerne in 20-cm-Abschnitte aufgeteilt.

4. Rückstandsanalyse

4.1 Behandlung der Proben bis zur Analyse

Bis zur Analyse der Wasserproben wurden diese bei 4 °C nicht länger als 3 Wochen in den zur Probenahme verwendeten braunen 2,5-l-Glasflaschen aufbewahrt. Die Bodenproben der beiden Maisflächen wurden luftgetrocknet, gesiebt (Maschenweite: 2 mm) und bis zur Analyse bei -20 °C gelagert.

4.2 Analysengang für wäßrige Proben

Die Wasserprobe wird mit Dichlormethan zunächst in schwach alkalischem, danach mit frischem Lösungsmittel in saurem Milieu extrahiert (s. Abb. 1). Der alkalische Extrakt, der neutrale und basische Substanzen enthält, wird vom Lösungsmittel befreit; der verbleibende Rückstand wird in Aceton aufgenommen

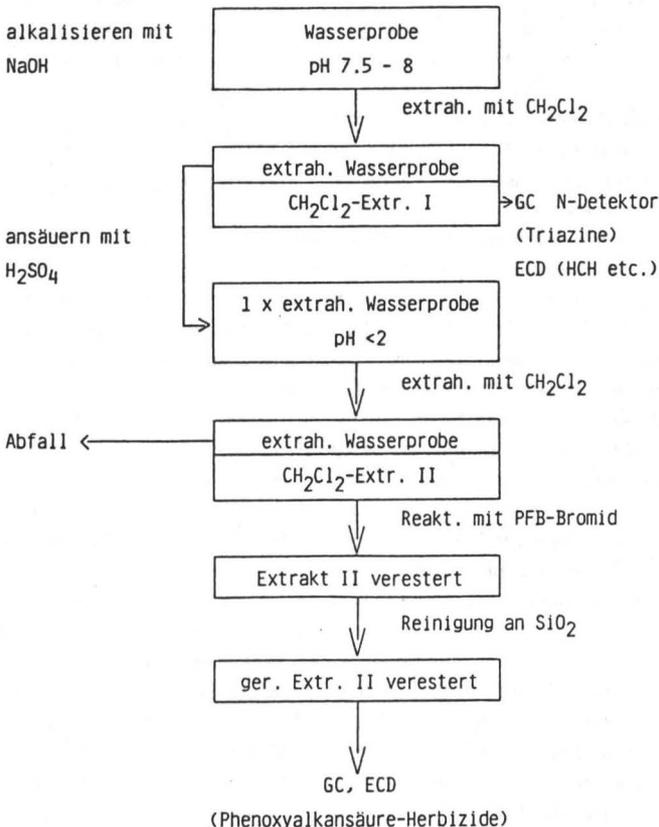


Abb. 1: Schema des Analysengangs für Wasserproben

men und gaschromatographisch mit einem thermionischen Detektor untersucht (Triazin-Herbizide, Pendimethilin). Anschließend wird die Probe nach Verdampfen des Acetons in Isooktan aufgenommen und ebenfalls gaschromatographisch mit einem Elektroneneinfangdetektor untersucht (HCH und andere Chlorkohlenwasserstoff-Insektizide). Der saure Extrakt wird zur Trockne eingeeengt und der Rückstand in Aceton mit Pentafluorbenzylbromid in Gegenwart von 4-(Dimethylamino)pyridin umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wird in Isooktan überführt, an einer Mini-Kieselgelsäule gereinigt und gaschromatographisch mit einem Elektroneneinfangdetektor untersucht (Phenoxyalkansäure-Herbizide).

4.3 Durchführung der Wasseranalysen

Eine Wasserprobe von 500 ml wird tropfenweise mit Natronlauge (0,5% g/v) auf pH 7,5-8 eingestellt und in einem Flüssig-flüssig-Extraktor vier Stunden mit 200 ml dest. Dichlormethan extrahiert [2]. Der Dichlormethanextrakt wird abgetrennt (Extrakt I) und die Wasserphase, nach Ansäuern mit ca. 6 ml Schwefelsäure (25% v/v) auf pH < 2, mit frisch zugesetztem Dichlormethan (200 ml) weitere vier Stunden in der Apparatur extrahiert. Der Dichlormethanextrakt wird abgetrennt (Extrakt II), die Wasserphase verworfen.

Extrakt I wird nach Trocknen mit wenig wasserfreiem Natriumsulfat im Rotationsverdampfer bis fast zur Trockene gebracht; die letzten Reste des Lösungsmittels werden durch vorsichtiges Aufblasen eines schwachen Stickstoffstromes vollständig entfernt. Der Rückstand wird in 1 ml dest. Aceton aufgenommen und gaschromatographisch mit einem thermionischen Detektor untersucht. Danach wird die Lösung mit Hilfe eines schwachen Stickstoffstromes vom größten Teil des Acetons befreit; der noch feuchte Rückstand wird in dest. Isooktan gelöst, die Lösung auf ein definiertes Volumen gebracht und gaschromatographisch mit einem Elektroneneinfangdetektor untersucht.

Extrakt II wird nach Trocknen mit wenig wasserfreiem Natriumsulfat im Rotationsverdampfer zur Trockene eingedampft und der Rückstand in 4 ml Aceton aufgenommen. Die in dieser Lösung vorhandenen Phenoxyalkansäure-Herbizide werden nun nach Amrein et al. in ihre Pentafluorbenzylester (PFB-Ester) überführt [3]. Die hieraus resultierende Lösung der Ester in Isooktan wird auf 1 ml eingeeengt und anschließend in Anlehnung an de Beer et al. [4] an einer Mini-Kieselgelsäule gereinigt. Die Minisäule stellt man sich wie folgt her: Ein pipettenähnliches Glasrohr (i.D. 4 mm) wird mit einem kleinen Glaswollepfropf versehen, den man bis zur Verjüngung des Röhrchens vorschiebt. Hierauf füllt man unter leichtem Klopfen gegen die Glaswandung 570 mg Kieselgel (Kieselgel 60, Korngröße 0,063-0,2 mm (Merck Nr. 7734), deaktiviert durch Zusatz von 5 ml Wasser/100 g). Man wäscht die Säule mit 5 ml dest. n-Hexan vor und gibt, bevor der letzte Rest der Spülflüssigkeit in die Säule eingedrungen ist, die zu reinigende Lösung in mehreren Anteilen auf die Säule. Das Gefäß wird zweimal mit je 1 ml n-Hexan ausgespült und die Spülflüssigkeit ebenfalls auf die Säule gegeben. Anschließend eluiert man mit 12 ml n-Hexan-Toluol-Gemisch (9 + 1). Dann wechselt man die Vorlage, eluiert mit 5 ml n-Hexan-To-

luol-Gemisch (1 + 3) weiter und fängt die nächsten 3 ml Eluat auf. Diese Fraktion, die die PFB-Ester der Phenoxyalkansäuren enthält, wird mit Toluol auf ein definiertes Volumen, meist 5 oder 10 ml, aufgefüllt und gaschromatographisch mit einem Elektroneneinfangdetektor untersucht.

4.4 Beschreibung der Analysemethoden für Bodenproben

Die Bodenprobe wird mit Methanol im Heiextraktor extrahiert. Der Extrakt wird eingedampft; der verbleibende Rückstand wird in Aceton aufgenommen und gaschromatographisch mit einem thermionischen Detektor untersucht.

4.5 Durchführung der Bodenanalysen

23 g der intensiv gemischten lufttrockenen Bodenprobe werden nach Hörmann [5] mit 100 ml dest. Methanol zwei Stunden in einem Heiextraktor extrahiert. Nach dem Abkühlen wird der Extrakt im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit; der Rückstand wird in dest. Aceton gelöst und auf ein definiertes Volumen gebracht (1,5 oder 10 ml, je nach zu erwartendem Rckstandsgehalt). Diese Lösung wird ohne weitere Reinigung gaschromatographisch mit einem thermionischen Detektor untersucht.

4.6 Gaschromatographische Messung

Alle Messungen erfolgten mit einem Gaschromatographen Varian 3740 unter Verwendung einer der folgenden Trennsäulen

- Säule 1: Glassäule, i.D. 2 mm, Länge 1,40 m, Säulenfüllung Carbowax 20 M trgergebunden auf Chromosorb W-AW (0,125-0,15 mm)
 Säule 2: Glassäule, i.D. 2 mm, Länge 3,15 m, Säulenfüllung 3% SE-30 auf GasChrom-Q (0,125-0,15 mm)
 Säule 3: Glassäule, i.D. 2 mm, Länge 1,85 m, Säulenfüllung 5% DC-550 auf GasChrom-Q (0,125-0,15 mm)

und unter folgenden Bedingungen:

Triazin-Herbizide einschließlich Metaboliten, Pendimethalin

Trennsäule	Säule 1	
Detektor	Thermionische Spezifischer Detektor (TSD), Varian	
Temperaturen (°C)	Injektor 210 Säule 163 Detektor 220	
Trägergas (ml/min)	Stickstoff nachgereinigt, 30	
Brenngase (ml/min)	Wasserstoff nachgereinigt, ca. 4,5 ; Luft, 175	
Einspritzvolumen (µl)	2	
Retentionszeiten (min)	Terbuthylazin	3,4
	Pendimethalin	3,9
	Atrazin	4,0
	Simazin	5,1
	GS 26379 (Terb.azin-Metabolit)	6,5

GS 30033	
(Atrazin-Metabolit)	8,5
GS 28279	
(Atr.- u. Sim.-Metabolit)	11,3

Alternativ (für den Nachweis von Pendimethalin neben Atrazin)

Trennsäule	Säule 3	
Temperatur (°C)	Säule 200	
alle anderen Bedingungen wie oben		
Retentionszeiten	Atrazin	2,9
(min)	Pendimethalin	7,5

Hexachlorcyclohexan (HCH) und andere Chlorkohlenwasserstoff-Insektizide

Trennsäule	Säule 2	
Detektor	Elektroneneinfangdetektor (ECD)	⁶³ Ni, 8 mCi
Temperaturen	Injektor 210	
(°C)	Säule 160	
	Detektor 230	
Trägergas Stickstoff nachgereinigt, 30		
Einspritzvolumen (µl)	2	
Retentionszeiten	α-HCH	3,8
(min)	β-HCH	4,3
	γ-HCH (Lindan)	4,8
	δ-HCH	5,0
	Aldrin	10,4
	Dieldrin	21,0
	p.p'-DDT	41,0

Alternativ (für den Nachweis von α-HCH und γ-HCH)

Trennsäule	Säule 1	
Temperaturen	Injektor 190	
(°C)	Säule 140	
alle anderen Bedingungen wie oben		
Retentionszeiten	α-HCH	3,7
(min)	γ-HCH (Lindan)	6,1

Phenoxyalkansäure-Herbizide

Trennsäule	Säule 2	
Detektor	Elektroneneinfangdetektor (ECD)	⁶³ Ni, 8 mCi
Temperaturen	Injektor 210	
(°C)	Säule 196	
	Detektor 230	
Trägergas (ml/min)		
Einspritzvolumen (µl/)	Stickstoff nachgereinigt, 30	
	2	
Retentionszeiten	Mecoprop	4,0
(min) der Penta-	MCPA	4,6
fluorbenzylester	Dichlorprop	4,9
	2,4-D	5,8

Alternativ

Trennsäule	Säule 1
Temperaturen	Injektor 200
(°C)	Säule 166

alle anderen Bedingungen wie oben

Retentionszeiten (min) der Penta- fluorbenzylester	Mecoprop Dichlorprop	4,2 6,1
--	-------------------------	------------

4.7 Auswertung und Absicherung der Messungen

Die Registrierung der Chromatogramme erfolgte mit einem Schreiber Varian 9176 oder einem Integrator HP 3390 A, die Auswertung über die Signalhöhe (Schreiber) bzw. -fläche (Integrator) unter Verwendung externer Standards.

Da die Versuche zur Festlegung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen noch nicht abgeschlossen sind, können auf der Basis der bisherigen Ergebnisse hier nur vorläufige, grobe Schätzwerte angegeben werden. Danach betragen die Nachweisgrenzen für die Triazin-Herbizide und HCH in Wasser ca. 0,01 µg/l, für die Phenoxyalkansäuren und die Triazin-Metaboliten ca. 0,02 µg/l. Die Nachweisgrenzen für die Triazin-Herbizide im Boden liegen bei ca. 0,005 µg/g. Die jeweiligen Bestimmungsgrenzen dürften etwa um den Faktor 5 höher liegen. Für Pendimethalin können noch keine Werte angegeben werden.

Bei den Untersuchungen auf Chlorkohlenwasserstoff-Insektizide und Phenoxyalkansäuren wurden positive Befunde regelmäßig durch Chromatographie an der Alternativsäule (Säule 1) abgesichert. Stichprobenartig wurden außerdem einige Extraktlösungen nach der gaschromatographischen Messung dünn-schicht-chromatographisch aufgetrennt (DC-Fertigplatte mit Konzentrierungszone, Kieselgel 60 F₂₅₄, Schichtdicke 0,25 mm Merck Nr. 11798; Fließmittel: Isooktan + Dichlormethan + n-Propanol 85 + 10 + 5 (HCH); Benzol + Cyclohexan 8 + 2 (Mecoprop-PFB-Ester). Die Wirkstoff enthaltenden Zonen wurden abgehoben (HCH R_f = 0,5 - 0,6; Mecoprop-PFB-Ester R_f = 0,7) und extrahiert; diese Extrakte wurden abermals gaschromatographisch untersucht. In allen Fällen konnten auf diese Weise die zuvor erhaltenen Befunde zumindest qualitativ bestätigt werden. Für eine Wasserprobe (Tiefbrunnen Wasserwerk Lautern; Probe vom 30.1.1985) wurde der gaschromatographische Befund (positiver Nachweis von Mecoprop) durch eine weitere Analyse mit GC-MS-Kopplung zusätzlich abgesichert.

In Anlehnung an Thier [6] wurde außerdem versucht, Mecoprop-PFB-Ester durch Reaktion mit Brom-Jod-Gemisch in sein Bromderivat zu überführen. Wie Abbildung 2 zeigt, entstehen hierbei aus dem reinen Mecoprop-PFB-Ester (Syntheseprodukt; Chromatogramm 1, Retentionszeit RT = 4,16 min) mindestens zwei deutlich nachweisbare Umsetzungsprodukte (Chromatogramm 2, RT = 7,80 und 8,63 min), von denen inzwischen die zuletzt eluierende Verbindung massenspektrometrisch als Monobromderivat des Mecoprop-PFB-Esters identifiziert werden konnte. Bei der nach 7,80 min eluierenden Verbindung handelt es sich vermutlich um ein isomeres Bromderivat. Auf dieselbe Weise wurde eine Wasserprobe (Zwiefaltener Achquelle vom 21.8.1985) bromiert, die nach dem gaschromatographischen Befund 0,5 µg/l Mecoprop enthielt. In Abbildung 2 sind die Chromatogramme dieser Probe vor (3) und nach der Umsetzung (4) darge-

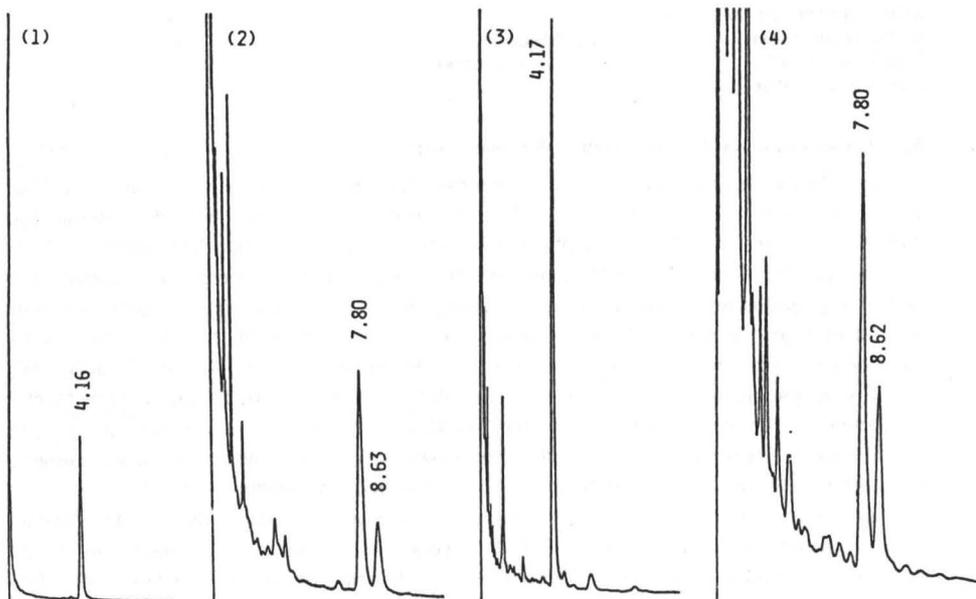


Abb. 2: Bromierung von Mecoprop-PFB-Ester mit Brom-Jod-Gemisch

Chromatogramm 1: 100 pg Mecoprop-PFB-Ester (Syntheseprodukt)

Chromatogramm 2: 50 pg Mecoprop-PFB-Ester (Syntheseprodukt) nach Bromierung

Chromatogramm 3: Wasserprobe Zwiefaltener Achquelle vom 21.8.1985 (nach DC-Reinigung)

Chromatogramm 4: Wasserprobe Zwiefaltener Achquelle vom 21.8.1985 nach Bromierung (Parallelprobe zu 3 vor der DC-Reinigung)

Säule 2, 196°C; Injektor 210°C; Detektor

ECD 230°C, Meßbereich 10, Abschwächung

64 x (1, 3, 4), 16 x (2); 30 ml N₂/min; Einspritzvolumen je 2 µl; Papiervorschub 5 mm/min.

stellt. Das Auftreten der Peaks der beiden Bromderivate (Chromatogramm 4, RT = 7,80 und 8,62 min) erscheint uns als überzeugende Bestätigung des ursprünglich erhaltenen Befundes.

5. Ergebnisse

5.1 Grundwässer

In praktisch allen Wässern im Bereich der Mittleren Schwäbischen Alb konnte im ersten Untersuchungsjahr (1983) Atrazin nachgewiesen werden (Tab. 1). (Bezüglich der Absicherung der analytischen Befunde sowie Umfang des Pflanzenschutzmittel-Einsatzes in den verschiedenen Wassereinzugsgebieten siehe [2]). Dieser positive Befund wurde durch die Untersuchungen in den beiden folgenden Jahren bestätigt (Tab. 2). Die Ergebnisse zeigen, daß die Wässer der verschiedenen Probestellen unterschiedlich hohe Atrazinkonzentrationen aufwiesen; Stellen, die 1983 höhere Werte zeigten, waren auch 1984 und 1985 stärker kontaminiert. Größere jahreszeitliche Schwankungen der Atrazinkonzentrationen an den jeweiligen Probestellen konnten in der Regel nicht beobachtet werden. In einigen Fällen wurden jedoch, insbesondere im Zeitraum Mai-Juni, deutlich höhere Werte gemessen. Vergleicht man die Konzentrationen der verschiedenen Stellen über die drei Jahre, so ist festzustellen, daß die Werte 1984 und 1985 deutlich über denen von 1983 lagen. Die Ursache hierfür ist unbekannt, dürfte jedoch trotz der geringen Datenbasis nicht zufälliger Natur sein. Legt man für die Bewertung der gefundenen Atrazinkonzentrationen die EG-Richtlinie zugrunde, dann wurde die zulässige Höchstmenge (0,1 µg Wirkstoff je Liter Wasser) 1983 (116 untersuchte Proben) in 10%, 1984 (65 Proben) in 43% und 1985 (57 Proben) in 39% erreicht bzw. überschritten.

Neben Atrazin war gelegentlich auch sein Metabolit Desethylatrazin nachweisbar. Das Triazinherbizid Simazin konnte ebenfalls in verschiedenen Proben nachgewiesen werden; seine Konzentrationen lagen in der Regel deutlich unter denen von Atrazin. Terbutylazin, wie auch Pendimethylin, die als Alternativen zu Atrazin im Mais empfohlen werden, wurden in keiner der Proben gefunden.

1985 wurden die Proben zusätzlich auf Mecoprop (Herbizidwirkstoff; Einsatz hauptsächlich in Getreide) untersucht. Dies wurde in 8 von 50 Proben im Zeitraum Januar - August in Konzentrationen zwischen 0,05 µg/l (Minimalwert) und 0,6 µg/l (Maximalwert) sicher nachgewiesen, in einem dieser Fälle durch eine zusätzliche GC-MS-Analyse. Es besteht der Verdacht, daß auch in weiteren Fällen Mecoprop anwesend war, die Konzentrationen jedoch so niedrig lagen, daß eine gesicherte Aussage zur Zeit noch nicht möglich ist. Das Problem wird weiterhin untersucht. Das in etwa gleichem Umfang eingesetzte Herbizid Dichlorprop wurde in keinem der Grundwässer gefunden.

Im Wasser der Bronnbachquelle, das von Mai 1984 bis Ende August 1985 untersucht wurde, konnte in 12 der insgesamt 13 Proben Atrazin und in 9 Pro-

Tab. 1: Atrazin-Gehalte ($\mu\text{g/l}$) in den Grundwasserproben der Mittleren Schwäbischen Alb (1983)

Ort der Probenahme	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Tag der Probenahme											
26.01.1983	0,09	0,06	0,03	0,04	0,04	0,03	0,05	n.n.	0,05	n.n.	n.n.
30.03.	0,13	0,10	0,05	0,06	0,07	0,06	0,08	0,02	0,08	n.n.	0,02
28.04.	0,13	0,07	0,05	0,08	0,04	0,05	0,04	0,02	0,08	n.n.	n.n.
26.05.	0,10	0,08	0,07	0,50	0,09	0,08	0,09	0,02	0,50	0,01	n.n.
23.06.	0,23	0,12	0,04	0,10	0,04	0,05	0,04	0,01	0,10	n.n.	0,02
19.07.	0,10	0,09	0,03	0,08	0,04	0,03	0,04	0,02	0,08	n.n.	0,03
11.08.	0,09	0,07	0,04	0,10	0,04	0,03	*	0,03	0,08	0,01	0,03
13.09.	0,09	0,07	0,04	0,06	0,03	0,03	*	0,02	0,08	0,01	0,03
11.10.	0,08	0,09	0,03	0,06	0,03	0,03	*	0,02	0,07	0,01	0,04
14.11.	0,07	0,08	0,03	0,06	0,03	0,03	*	0,02	0,06	0,03	0,03
02.12.	0,10	0,07	0,03	0,07	0,05	0,04	*	0,01	0,10	0,01	0,03

1 Kleine Lauterquelle
 2 Wasserwerk Lautern
 3 "Kalter Brunnen"
 4 Blautopf
 5 Wasserwerk Zwiefalten

6 Kesselbachquelle
 7 Tobelbachquelle
 8 Brunnen Kohlplatte
 9 Zwiefaltener Achquelle
 10 Brunnen Bleiche

11 Brunnen Au
 * Quelle trocken
 n.n. nicht nachweisbar

Tab. 2: Atrazin-Gehalte ($\mu\text{g/l}$) in den Grundwasserproben der Mittleren Schwäbischen Alb (1984 und 1985)

Ort der Probenahme	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Tag der Probenahme											
09.05.1984	0,18	0,10	0,25	0,26	0,05	0,06	0,06	-	0,11	n.n.	0,07
06.06.	0,21	0,15	0,26	0,10	0,08	0,10	0,09	0,02	0,76	n.n.	0,03
12.07.	0,15	0,12	0,07	0,13	0,05	0,05	*	-	0,12	-	0,02
09.08.	0,12	0,10	0,04	0,12	0,06	0,05	*	-	0,13	0,01	-
07.09.	0,13	0,10	0,06	0,09	0,06	0,06	*	0,04	0,10	-	0,03
30.10.	0,11	0,10	0,04	0,06	0,06	0,06	*	0,01	0,10	-	0,03
18.12.	0,15	0,12	0,05	0,09	0,05	0,06	*	0,04	0,10	n.n.	0,03
30.01.1985	0,17	0,10	0,04	0,11	0,08	0,08	*	-	0,14	n.n.	0,03
27.02.	0,23	0,15	0,05	0,10	0,09	0,09	*	0,03	0,14	n.n.	0,02
16.04.	0,15	0,10	0,05	0,11	0,07	0,06	*	0,02	0,02	n.n.	n.n.
17.05.	0,19	0,15	0,08	0,08	0,08	0,08	*	0,03	0,17	n.n.	0,02
27.06.	0,20	0,17	0,08	0,11	0,08	0,08	*	0,03	0,19	-	0,02
21.08.	0,16	0,12	0,05	0,13	0,06	0,06	*	0,04	0,13	n.n.	-

Orte der Probenahme siehe Tab. 1

* Quelle trocken,

n.n. nicht nachweisbar, - nicht untersucht

ben Simazin, zum Teil auch ihre Metaboliten Desethylatrazin und Desethylsimazin nachgewiesen werden. Mecoprop und Lindan, die erst 1985 in das Untersuchungsprogramm aufgenommen wurden, waren in 2 der 5 bzw. in allen 3 untersuchten Proben nachweisbar (Tab. 3). Terbutylazin, Pendimethilin, Dichlorprop und α -HCH wurden nicht gefunden. Der EG-Grenzwert wurde nur bei Atrazin und Simazin je einmal (Juni 1984) überschritten.

Die Ergebnisse machen deutlich, daß Pflanzenschutzmittel auch unter weniger ungünstigen hydrogeologischen Bedingungen ins Grundwasser gelangen können. Um jedoch eine Vergleich mit den Befunden aus der Mittleren Schwäbischen Alb ziehen zu können, fehlen zur Zeit u.a. noch Angaben über den Umfang des Einsatzes der jeweiligen Pflanzenschutzmittel im Einzugsgebiet dieser Quelle.

Die Untersuchung der 9 Trinkwasserquellen in Rheinland-Pfalz auf Atrazin und Simazin im August 1985 ergab in allen Fällen einen positiven Befund. Keines der Wässer war frei von Atrazin bzw. Simazin. In 6 der Quellen kamen beide Verbindungen vor. Werte $> 0,1 \mu\text{g/l}$ traten je einmal für Atrazin und Simazin und zweimal für Desäthylatrazin auf (Tab. 4). Da es sich bei dieser Untersuchung quasi um eine Momentaufnahme handelt, kann keine Aussage darüber gemacht werden, ob die Quellen längerfristig kontaminiert waren bzw. sind. Legt man jedoch die Ergebnisse aus den Untersuchungen der Mittleren Schwä-

Tab. 3: Gehalte ($\mu\text{g/l}$) an Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen im Grundwasser der Bronnbachquelle (Rottenburg)

Tag der Probenahme	Atrazin	GS 30033	Simazin	GS 28279	Mecoprop	Lindan
09.05.1984	0,06	0,03	0,01	n.n.	-	-
06.06.	0,35	0,10	0,15	0,03	-	-
12.07.	0,02	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
09.08.	0,04	0,02	0,02	n.n.	-	-
07.09.	0,03	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
30.10.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
18.12.	0,03	n.n.	0,01	n.n.	-	-
30.01.1985	0,06	0,03	0,05	n.n.	-	-
27.02.	0,02	n.n.	0,01	n.n.	n.n.	-
16.04.	0,09	0,03	0,05	n.n.	n.n.	0,01
17.05.	0,08	n.n.	0,01	n.n.	n.n.	0,04
27.06.	0,03	n.n.	n.n.	n.n.	0,03	-
21.08.	0,04	0,02	0,02	n.n.	0,03	0,08

n.n. nicht nachweisbar
- nicht untersucht

GS 30033 = Desethylatrazin
GS 28279 = Desethylsimazin

Tab. 4: Atrazin- und Simazingehalte ($\mu\text{g/l}$) in Trinkwasserquellen in Rheinland-Pfalz; August 1985

Ort, Quelle	Angaben zur Umgebung der Quellen *	Atrazin	Simazin	GS 30033	GS 28279
Ockenheim Quelle II	Grundgew.-Anlage; Lößlehm, Bodenz. 70-80. In Zone II: 80% Getr. 20% Hackfr. Außerh.70% Obstb.	0,06	0,03	0,21	n.n.
Gau-Algesheim Quelle II	Grundgew.-Anlage; Leichter Löß, Bodenz. 70. Überwiegend Obstbau, l.d.w. Nutzung.	0,29	0,03	0,44	0,02
Ingelheim Quelle XIV	Grundgew.-Anlage; (Rheinfiltrat); Böden wechselnd. 80-90% Erwerbsobstbau.	0,03	0,03	0,03	n.n.
Sporkenheim Rheinhessische	Grundgew.-Anlage; Sandiger Lehm, Bodenz. 50-70. 70% Erwerbsobstbau, 10% Spargel, 20% Ldw.	0,04	0,01	0,02	n.n.
Ingelheim Blumengarten	Grundgew.-Anlage; Sande, Bodenz. um 40. Kiesweiher, Kleingärten, Obst- u. Spargelanbau.	0,09	0,15	0,08	0,06
Wackernheim Neubergquelle	Quellgew.-Anlage; Lößlehm auf Tonschichten. Kleingärten, Obst- u. Weinbau.	n.n.	0,01	n.n.	n.n.
Wackernheim Porthquelle	Quellgew.-Anlage; Lößlehm auf Tonschichten. Kleingärten, Obst- u. Weinbau.	n.n.	0,08	n.n.	n.n.
Wackernheim Klosterquelle	Quellgew.-Anlage; Lößlehm auf Tonschichten. Kleingärten, Obst- u. Weinbau.	0,01	0,08	0,02	0,03
Heidesheim Karlsquelle	Quellgew.-anlage; Sandige Lehme, Bodenz. um 60. Ldw. Nutzung, Obstbau.	n.n.	0,09	n.n.	0,02

* nach Mitteilung des Landespflanzenchutzamtes Rheinland-Pfalz
n.n. nicht nachweisbar

GS 30033 = Desethylatrazin
GS 28279 = Desethylsimazin

bischen Alb und der Bronnbachquelle zugrunde, scheint die Annahme berechtigt, daß die Quellen längerfristig kontaminiert sind. Für eine eingehende Interpretation der Ergebnisse fehlen jedoch außer Untersuchungen über einen längeren Zeitraum vor allem auch Kenntnisse der hydrogeologischen Verhältnisse und des Pflanzenschutzmittel-Einsatzes in den Einzugsgebieten.

5.2 Drainagen, Dorf- und Feldbrunnen

Im Drainagewasser der beiden 10 Jahre lang mit Atrazin behandelten Maisfelder ließ sich dieser Wirkstoff sowohl im Jahr der letzten Anwendung (1983) als auch in den beiden darauffolgenden Jahren, in denen kein Atrazin eingesetzt wurde, nachweisen (Tab. 5). Die höchsten Atrazinkonzentrationen traten erwartungsgemäß 1983 auf. Dabei waren die Gehalte der ersten zwei Proben von Feld 1 im Vergleich zur Aufwandmenge überproportional höher als von Feld 2. Im Jahr 1984 (ab Mai) waren in beiden Feldern die Konzentrationen etwa gleich

Tab. 5: Atrazin-Gehalte ($\mu\text{g/l}$) des Drainagewassers zweier langjährig mit Atrazin behandelter Felder; letzte Anwendung von Atrazin im Mai 1983; 3 l/ha (Feld 1), 2 l/ha (Feld 2); Gesaprim 500 fl. (480 g/l Atrazin)

Tag der Probenahme	Feld 1	Feld 2
30.05.1983	2,31	0,28
16.06.	0,94	0,20
22.06.	0,44	0,26
15.07	0,29	0,31
22.08.	*	0,61
18.05.1984	0,09	0,12
05.06.	0,09	0,08
10.07.	0,06	*
01.08.	0,04	*
27.08	0,19	*
24.09.	0,26	0,19
20.12.	0,18	0,17
05.02.1985	0,06	0,09
07.03.	0,06	0,09
15.04.	0,05	0,08
13.05.	0,06	0,08
22.05.	0,18	0,26
07.06	0,08	0,18
11.06.	0,05	0,06
28.06.	0,07	*
07.07.	*	0,29

* Drainage trocken

hoch, aber deutlich niedriger als 1983. Die Werte von 1985 unterschieden sich hingegen praktisch nicht von denen des Jahres 1984.

Terbuthylazin, das zusammen mit Pendimethalin am 28. April 1985 in Feld 1 erstmalig eingesetzt wurde, war, wie auch sein Metabolit Desethylterbuthylazin, bereits bei der Probenahme am 13. Mai in deutlich meßbaren Konzentrationen im Drainagewasser zu beobachten. Dagegen wurde Pendimethalin bis zur letzten Untersuchung (28. Juni) nicht gefunden (Tab. 6). Ende Juni waren die Konzentrationen von Terbuthylazin und seines Metaboliten praktisch gleich hoch wie die der "Altlast" Atrazin. Dieses Ergebnis zeigt, daß Terbuthylazin sich offensichtlich hinsichtlich seines Transportverhaltens im Boden ähnlich verhält wie Atrazin.

In den Proben aus Drainagen, Dorf- und Feldbrunnen in Weinbaugebieten von Rheinland-Pfalz wurden in allen Fällen, mit Ausnahme einer Drainage, Atrazin und/oder Simazin sowie die Metaboliten Desethylatrazin und Desethylsimazin nachgewiesen. Die Konzentrationen lagen für die beiden Herbizide zwischen 0,01 und 0,31 µg/l. Im Wasser des Feldbrunnens mit Wald als Einzugsgebiet, das als Vergleich diente, konnten diese Verbindungen nicht gefunden werden.

5.3 Oberflächengewässer

Bei den Untersuchungen der beiden Oberflächengewässer Donau und Schmiech im Bereich der Mittleren Schwäbischen Alb konnte in den Wasserproben sowohl

Tab. 6: Gehalte (µg/l) an Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen im Drainagewasser von Feld 1.

Letzte Anwendung von Atrazin im Mai 1983.
Herbizidanwendung 1985 (am 28. April):
2 l/ha Gardoprim 500 fl. (490 g/l Terbuthylazin)
5 l/ha Stomp (330 g/l Pendimethalin)

Tag der Probenahme	Atrazin	GS 30033	Terbuthylazin	GS 26379	Pendimethalin
05.02.1985	0,06	n.n.	n.n.	n.n.	-
07.03.	0,06	0,02	n.n.	n.n.	-
15.04.	0,05	n.n.	n.n.	n.n.	-
13.05.	0,06	0,02	0,06	0,02	n.n.
22.05.	0,18	0,17	1,92	-	n.n.
07.06.	0,08	0,04	0,28	-	n.n.
11.06.	0,05	0,02	0,10	0,07	n.n.
28.06.	0,07	0,05	0,07	0,07	n.n.
07.07.	*	*	*	*	*

n.n. nicht nachweisbar
- nicht untersucht
* Drainage trocken

GS 30033 = Desethylatrazin
GS 26379 = Desethylterbuthylazin

Atrazin als auch Simazin nachgewiesen werden. Die Ergebnisse sind zusammenfassend in Tabelle 7 dargestellt.

Tab. 7: Atrazin- und Simazingehalt in den Wasserproben der Oberflächengewässer Donau und Schmiech (Minimal- und Maximalwerte; µg/l)

Untersuchungszeitraum	Anzahl Proben	Donau		Schmiech	
		Atrazin	Simazin	Atrazin	Simazin
1983 (Jan.-Dez.)	11	0,03-1,15	n.n.-0,61	0,03-0,36	n.n.-0,03
1984 (Mai-Dez.)	7	0,07-0,27	n.n.-0,14	0,04-0,29	n.n.-0,03
1985 (Jan.-Aug.)	6	0,03-0,14	n.n.-0,05	0,05-0,09	n.n.-0,03

n.n. nicht nachweisbar

5.4 Regenwasser

Im Regenwasser, das von Ende April bis Ende August 1985 untersucht wurde, konnten Atrazin, Desethylatrazin, Simazin, Mecoprop, Dichlorprop, Lindan und α -HCH nachgewiesen werden (Tab. 8). Desethylsimazin, Terbutylazin und Desethylterbutylazin sowie andere Phenoxyalkansäure-Herbizide, die im Analysengang ebenfalls erfaßt werden, waren nicht nachweisbar.

Mit den Untersuchungen wurde kurz nach Beginn der Hauptsaison der Pflanzenschutzmittel-Anwendung im Ackerbau begonnen (übliche Applikationszeit in Ackerkulturen für Atrazin und Simazin: Mitte April bis Anfang Juni, für Mecoprop und Dichlorprop: Ende März bis Ende Mai, für Lindan: Frühjahr bis Sommer). Spätestens zu diesem Zeitpunkt muß mit einer Kontamination des Niederschlagswassers mit Pflanzenschutzmitteln gerechnet werden, wenn davon ausgegangen wird, daß Wirkstoff während der Applikation durch Abdrift, durch Verdampfen aus behandelten Beständen, Verwehen kontaminierter Bodenteilchen usw. in die Luft gerät und mit dem Niederschlagswasser wieder ausgewaschen wird. Wie die Meßwerte zeigen, waren in der Regel die Kontaminationen am Anfang der Untersuchungsperiode am höchsten und nahmen dann kontinuierlich ab, bis schließlich im August keiner der Wirkstoffe mehr nachgewiesen werden konnte. Die höchsten Konzentrationen wurden für Atrazin, Mecoprop und Dichlorprop gefunden, Verbindungen, die zur Unkrautbekämpfung in Mais bzw. Getreide in großem Umfang eingesetzt werden.

Diese Untersuchungen zeigen nicht nur, daß während der Spritzsaison ein ansehnlicher Anteil der ausgebrachten Pflanzenschutzmittelmenge in die Luft

Tab. 8: Gehalte ($\mu\text{g/l}$) an Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen in Regenwasser; Hailfingen, 1985

Tag der Probenahme	Atrazin	GS 30033	Simazin	Mecoprop	Di-chlor-prop	Linden	α -HCH
24.04.1985	0,51	0,05	0,22	1,10	0,64	0,09	0,01
01.05.	0,09	n.n.	n.n.	0,06	0,03	0,10	n.n.
08.05.	0,31	0,05	n.n.	1,39	0,99	0,12	0,05
11.05.	0,21	0,03	n.n.	0,39	0,28	0,10	0,03
19.05.	0,18	0,07	0,02	0,14	0,40	0,06	0,02
21.05.	0,25	0,08	0,01	0,33	0,27	0,05	0,01
07.06.	0,20	0,05	0,05	0,11	0,12	0,03	n.n.
08.06.	0,15	0,04	0,01	0,04	0,02	0,05	n.n.
02.07.	0,13	0,05	0,01	0,06	n.n.	0,02	n.n.
07.07.	0,02	n.n.	n.n.	0,04	n.n.	0,02	n.n.
28.07.	0,06	n.n.	n.n.	-	-	0,01	n.n.
29.07.	0,03	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,01	n.n.
25.08.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
26.08.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n. nicht nachweisbar
- nicht untersucht

GS 30033 = Desethylatrazin

gelangt, wie bereits mehrfach u.a. durch Abdriftmessungen belegt ist, sondern auch, daß dieser Effekt noch längere Zeit darüber hinaus anhält.

5.3 Boden

Ergänzend zu den Drainageuntersuchungen in den Maisfeldern der Gemarkung Scharnhausen wurde versucht, Hinweise auf die Ursache für die langandauernde Auswaschung von Atrazin in das Drainagewasser zu finden. Aus diesem Grund wurde in den beiden langjährig mit Atrazin behandelten Feldern 1984 begonnen, das Bodenprofil bis in die Drainagetiefe, zum Teil darüber hinaus, auf den Gehalt an Atrazin zu untersuchen. In beiden Fällen wurden, rund anderthalb Jahre nach der letzten Behandlung, in allen Zonen bis hinab in 1 m Tiefe nachweisbare Mengen an Atrazin gefunden (Tab. 9); dies erklärt das Vorkommen des Herbizids im Drainagewasser. Dabei waren die Gehalte in den obersten 20 cm jeweils am höchsten, während in den unteren Zonen keine deutlichen Unterschiede mehr erkennbar waren. Der niedrigere Rückstandsgehalt im Feld 2 dürfte auf die reduzierten Aufwandmengen an Atrazin zurückzuführen sein.

Tab. 9: Atrazin-Gehalte ($\mu\text{g}/\text{kg}$) im Bodenprofil zweier langjährig mit Atrazin behandelter Felder im Herbst 1984. Letzte Anwendung von Atrazin im Mai 1983

Bodentiefe (cm)	Feld 1	Feld 2
0 - 20	29	13
20 - 40	14	7
40 - 60	9	6
60 - 80	11	7
80 - 100	8	<5

6. Schlußfolgerungen

Obwohl unsere Untersuchungen zum Thema Pflanzenschutzmittel und Grundwasser noch lange nicht abgeschlossen sind und noch einige Zeit in Anspruch nehmen werden und obwohl viele Zusammenhänge bezüglich des Auftretens von Rückständen in Grundwässern noch im dunkeln liegen, möglicherweise nie eindeutig geklärt werden können, lassen sich aus unseren bisher erhaltenen, hier mitgeteilten Ergebnissen doch einige Schlußfolgerungen ziehen, wobei wir uns hier auf eine stichpunktartige und summarische Darstellung beschränken müssen.

Das Vorkommen von Pflanzenschutzmitteln nicht nur in Grundwässern der Schwäbischen Alb, sondern auch im Oberen Gäu sowie an verschiedenen Stellen in Rheinland-Pfalz zeigt, daß es sich bei der Grundwasserkontamination vermutlich um eine weiter verbreitete Erscheinung handelt, die nicht nur auf die hydrogeologisch ungünstigen Karstgebiete beschränkt ist. Darüberhinaus deutet das ständige, das ganze Jahr über anhaltende Vorkommen von Pflanzenschutzmitteln in den von uns über längere Zeit untersuchten Stellen darauf hin, daß es sich um lang andauernde Kontaminationen handelt.

Wie bereits früher vermutet [2], ist das Vorkommen von Pflanzenschutzmitteln in den von uns untersuchten Grundwässern nicht nur auf Atrazin, Simazin und ihre Metaboliten beschränkt. Dies konnten wir mit dem Nachweis von Mecoprop und Lindan in einigen Wasserproben zeigen.

Aus den Untersuchungen des Drainagewassers eines der Felder in der Gemarkung Scharnhäusen geht hervor, daß sich das als Alternative für Atrazin empfohlene Terbutylazin nicht viel anders verhält als das erstere, und es ist zu vermuten, daß bei längerem Einsatz dieser Verbindung es nur eine Frage der Zeit sein wird, bis auch sie im Grundwasser zu finden ist. Die Versuche am selben Standort zeigen weiterhin, daß Pflanzenschutzmittel im Boden, falls sie nicht in der oberen Schicht restlos abgebaut werden, ständig nach unten ver-

lagert werden, in Zonen, in denen zumindest ein biologischer Abbau praktisch nicht mehr stattfindet und auch abiotische Abbauprozesse nur noch sehr langsam, wenn überhaupt ablaufen. Hierauf ist zurückzuführen, daß auch noch weit länger als ein Jahr nach dem letzten Herbizideinsatz Rückstände dieses Mittels im Drainagewasser gefunden werden.

Das Auftreten von Pflanzenschutzmitteln in Oberflächengewässern ist nicht verwunderlich, wenn man die vielfältigen Möglichkeiten des Eintrags bedenkt [7, 8]. Ähnliche Überlegungen gelten auch für das Regenwasser. Grundsätzlich tragen beide dazu bei, daß Pflanzenschutzmittel zum Teil über weite Strecken verfrachtet werden. Inwieweit sie zu einer Kontamination des Grundwassers beitragen, ist schwer abzuschätzen.

Die Erscheinung, daß nicht nur persistente Verbindungen, sondern auch bekanntermaßen schnell abbaubare Pflanzenschutzmittel wie Mecoprop im Grundwasser gefunden werden, mag überraschen, kann jedoch als Hinweis darauf angesehen werden, daß über die Transportmechanismen von Chemikalien im Boden noch viel zu wenig bekannt ist. Um via Bodenpassage ins Grundwasser zu gelangen, genügt es offenbar, wenn eine Chemikalie nur eine von zwei Voraussetzungen erfüllt: entweder muß die Verbindung eine hohe Persistenz besitzen oder aber im Boden relativ mobil sein. Das erstere trifft für viele Triazinherbizide, das letztere für Mecoprop zu. Leider dürften die meisten Pflanzenschutzmittel eine dieser beiden Voraussetzungen erfüllen.

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein ins Grundwasser gelangtes Pflanzenschutzmittel dort auch aufgefunden werden kann, hängt dann nur noch von seiner analytischen Nachweisbarkeit ab, indirekt also von seiner Einsatzmenge und -häufigkeit bzw. von den Mengen, die in den Boden gelangen.

Ob der beschränkte Einsatz bzw. das Verbot einer Anwendung eines Pflanzenschutzmittels in Teilen eines Wassereinzugsgebiets (Schutzzonen, 50-Tage-Linie) gewährleistet, daß es nicht doch in der Grundwasserfassung auftritt, scheint fraglich. Es muß daher überlegt werden, ob die Methodik zur Feststellung des Auswaschverhaltens bei der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln nicht modifiziert werden sollte, um das Verhalten der Verbindungen in der Natur besser voraussagen zu können.

Dank

Diese Untersuchungen wären nicht möglich gewesen ohne die Unterstützung, die wir von vielen Seiten erfahren durften. Unser Dank gilt vor allem dem baden-württembergischen Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft, Umwelt und Forsten für die finanzielle Förderung, Herrn Dr. E. Villinger (Geologisches Landesamt Baden-Württemberg, Freiburg) für die Beratung bei der Auswahl der Untersuchungsgebiete und seine Hilfe bei hydrogeologischen Fragen, Herrn Dr. R. Schietinger (Landespflanzenschutzamt Rheinland-Pfalz, Mainz) für die Aus-

wahl der Untersuchungsstellen in Rheinland-Pfalz und die Bereitstellung der Wasserproben, unseren Assistentinnen Frau S. Frisch und Frau I. Preiss für ihre engagierte Mitarbeit bei der Analytik und - last not least - allen hier ungenannt gebliebenen Helfern. Ganz besonderen Dank schulden wir Herrn Dr. W. Rozdzinski (Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart) für die Aufnahme und Interpretation von Massenspektren und die Anfertigung von GC-MS-Analysen.

Literatur

1. Europäische Gemeinschaft: Richtlinie des Rates vom 15.07.1980 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (80/778/EWG). - Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften, L 229, 11 - 29, Brüssel
2. Gießl, H., Hurle, K.: Pflanzenschutzmittel und Grundwasser. - Agrar- und Umweltforschung in Baden-Württemberg, Band 8, 80 Seiten. Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart, 1984
3. Amrein, J., Hurle, K., Kirchhoff, J.: Modelluntersuchungen zum Abbau von Mecoprop im Boden - Abbaukinetik und Einfluß verschiedener Pestizide.- Z. PflKrankh. Pfl.Schutz, Sonderheft IX, (1981), 329 - 341
4. de Beer, J., van Peteghem, C., Heyndrickx, A.: Pentafluorbenzyl ester derivatives of nine chlorophenoxy acid herbicides: Spectroscopic properties and utility for identification purposes.- J. Assoc. Off. Anal. Chem. 61 (1978), 1140 - 1154
5. Hörmann, W.D.: Triazin-Herbizide; in Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg): Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln, Methode S 7, 3. Lieferung 1974. Verlag Chemie, Weinheim, 1974
6. Thier, H.-P.: Nachweis und Bestimmung von Rückständen der herbiziden Säuren und Phenole in pflanzlichem Material. - Deutsche Lebensmittel-Rundschau 66, (1970), 393 - 398
7. Hurle, K., Johannes, H.: Eintrag von Pflanzenschutzmitteln in Gewässer. - Schriftenreihe des Deutschen Verbandes für Wasserwirtschaft und Kulturbau (DVWK) Heft 40, (1979), 118 - 140. Verlag Paul Parey, Hamburg
8. Baier, Chr., Hurle, K., Kirchhoff, J.: Datensammlung zur Abschätzung des Gefährdungspotentials von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen für Gewässer.- DVWK Schriften, Heft 74, (1985), 30 Seiten, . Verlag Paul Parey, Hamburg

Modelluntersuchungen zur Charakterisierung des Mobilitätsverhaltens von Pflanzenschutzmitteln

K. Herklotz, W. Pestemer

1 Zusammenfassung

Ausgehend von der Fragestellung über das Verhalten ausgewählter Pflanzenschutzmittel (Lindan, Simazin) in häuslichen Abfällen, Böden und künstlichen Porengrundwasserleitern, werden Ergebnisse aus Sorptionsstudien im Labormaßstab und Langzeitstudien an einem belasteten Porengrundwasserleiter dargestellt.

Beide Pestizide unterscheiden sich eindeutig in ihrem Adsorptions-/Desorptionsverhalten an den verwendeten Bodenproben. Die sich daraus ableitende unterschiedliche Mobilität konnte auch bei Ausbreitungsstudien in einem mit Müllsickerwasser belasteten Porengrundwasserleiter (gesättigte Zone) über eine Fließstrecke von 100 m festgestellt werden. So wurde Simazin mit einer höheren Ausbreitungs- bzw. Abstandsgeschwindigkeit bei gleichzeitig höheren Durchgangskonzentrationen transportiert als Lindan. Ferner ist Simazin über die gesamte Versuchsdauer (414 Tagen) in deutlich höheren Konzentrationen nachweisbar als Lindan.

2 Einleitung

Im Rahmen eines interdisziplinären Forschungsvorhabens [Spillmann, 1986] wurde das Verhalten von ausgewählten Pflanzenschutzmitteln (Simazin, Lindan) in häuslichen Abfällen, künstlichen Porengrundwasserleitern und zwei Referenzböden untersucht. Für die Beurteilung des Umweltverhaltens in den verschiedenen Kompartimenten (Abfallkörper, Böden, Porengrundwasserleiter) wurden neben Sorptions- und Mobilitätstudien im Labormaßstab Langzeitstudien an mit Simazin und Lindan belasteten Müll-Großlysimetern sowie zwei künstlichen Porengrundwasserleitern durchgeführt. Auszugsweise soll anhand einiger Beispiele das unterschiedliche Adsorptions-/Desorptionsverhalten der beiden Pflanzen-

schutzmittel in Böden sowie ihre räumlich-zeitliche Ausbreitung in einem mit Müllsickerwasser kontinuierlich belasteten Porengrundwasserleiter dargestellt werden. Die vollständigen Untersuchungsergebnisse sind bei Herklotz [1985] dargestellt.

3 Material und Methoden

Die Auswahl der für die Sorptionsversuche verwendeten Referenzböden erfolgte hinsichtlich ihrer C_{org} -Gehalte. Diese Gehalte sowie weitere Eigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tab. 1: Eigenschaften der verwendeten Referenzböden

Bodenkurzbezeichnung Bodentyp Bodenart	HB Anmoor a tU	BBA Parabraunerde sU
pH (KCl)	7,1	7,4
CaCO ₃ (%)	13,8	0,7
org. C (%)	17,0	1,1
Körnung (%):		
Sand	8,5	51,6
Schluff	70,1	40,1
Ton	21,3	8,3

Für die Sorptionsversuche wurden jeweils 2 q Boden (Korngröße: <2 mm) in 50 ml Zentrifugenröhrchen eingewogen, mit 20 ml wäßriger Lindan- bzw. Simazinlösung versetzt und 4 (Lindan) bzw. 16 Stunden (Simazin) geschüttelt. Nach anschließendem Zentrifugieren erfolgte die Bestimmung des nicht adsorbierten Lindan- und Simazinanteils gaschromatographisch mit spezifischen Detektionssystemen aus 15 ml Überstandslösung. Folgende Konzentrationsbereiche wurden bei dem jeweiligen Pflanzenschutzmittel untersucht:

Lindan: 0,5, 1, 2, 4, 8, 10 µg/ml

Simazin: 0,5, 1, 2, 3, 4 µg/ml

Die Beschreibung des Adsorptionsverhaltens erfolgte durch die Bestimmung der K-Werte aus der Adsorptionsgleichung nach Freundlich sowie der über den jeweiligen Konzentrationsbereich mittleren prozentualen Adsorptionsrate.

Für die Bestimmung des desorbierbaren Anteils wurde die nach dem Adsorptionsexperiment entfernte Überstandslösung (15 ml) durch pflanzenschutzmittelfreie wäßrige Lösung ersetzt und erneut 4 bzw. 16 Stunden geschüttelt. Die nach dem Zentrifugieren gewonnene Überstandslösung wurde wie beim Adsorptionsexperiment auf Lindan- und Simazinanteile untersucht und der desorbierbare Anteil unter Berücksichtigung von 5 ml Überstandslösung berechnet. Zur

genaueren Untersuchung des Remobilisationsverhaltens wurden zusätzlich im Anschluß an den Adsorptionsvorgang mit einer vorgegebenen Ausgangskonzentration 10 aufeinanderfolgende Desorptionschritte durchgeführt.

Zur Erfassung des räumlich-zeitlichen Ausbreitungsverhaltens von Lindan und Simazin in der gesättigten Zone wurden beide Pflanzenschutzmittel punktuell über ein spezielles Einlaufsystem einem vom Leichtweiss-Institut der Technischen Universität Braunschweig konstruierten Porengrundwasserleiter zugeführt. Die gewählte Ausgangskonzentration betrug jeweils $25 \text{ g/m}^3 = 25 \text{ mg/l}$.

Die Füllung des 1 m breiten Grundwasserleiters besteht aus schluff-freiem mittel- bis grobkörnigem Sand, der mit einer ca. 0,7 m fein- bis grobkörnigen Sandschicht überdeckt ist. Beschickt wird der Leiter kontinuierlich mit Müllsickerwasser und Grundwasser im Mischungsverhältnis von ca. 1:10. Die organische Belastung des Müllsickerwassers - ausgedrückt als CSB - liegt in der Größenordnung von 1000 bis 1500 $\text{mg O}_2/\text{l}$. Parallel zu den Pflanzenschutzmitteln wurde vom Geologisch-Paläontologischen Institut der Universität Kiel 1 kg LiCl als Tracer zudotiert [Isenbeck et al., 1985]. Tracer und Pflanzenschutzmittel wurden gemeinsam in einem Grundwasservorratsbehälter mit 1 m^3 Grundwasser gemischt und über einen Zeitraum von 3 bis 4 Tagen dem in Abbildung 1 schematisch dargestellten Grundwasserleiter zugeführt. Da der Leiter kein Gefälle besitzt, wird die Fließgeschwindigkeit des Grund-/Müllsickerwassergemisches durch Einstellen bestimmter Wasserstände am Ein- und Auslauf geregelt. Weitere technische Details sind dem Bericht von Collins et al. [1982] zu entnehmen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Sorptionsversuche

Aus der Höhe der K-Werte nach Freundlich (Tab. 2) ist die stärkere Adsorption des Organochlor-Insektizids Lindan im Vergleich zum s-Triazin-Herbizid Simazin an beiden Referenzböden zu ersehen. Hieraus wird unter Einbeziehung

Tab. 2: Adsorptions-/Desorptionsverhalten von Lindan und Simazin an zwei unterschiedlich C_{org} -haltigen Böden

Boden- be- zeich- nung	Pflanzen- schutz- mittel	Freundlich Konstante		Korr.- Koeff. r	mittlere Adsorptions- rate		mittlere Desorptions- rate	
		K	1/n		%	s	%	s
BBA	Lindan	12,26	0,952	0,999	54,9	1,54	34,4	2,24
BBA	Simazin	2,61	0,836	0,999	20,1	2,40	42,2	4,58
HB	Lindan	116,41	0,902	0,999	93,2	0,87	3,1	0,31
HB	Simazin	14,54	0,905	0,999	60,2	2,05	16,9	3,19

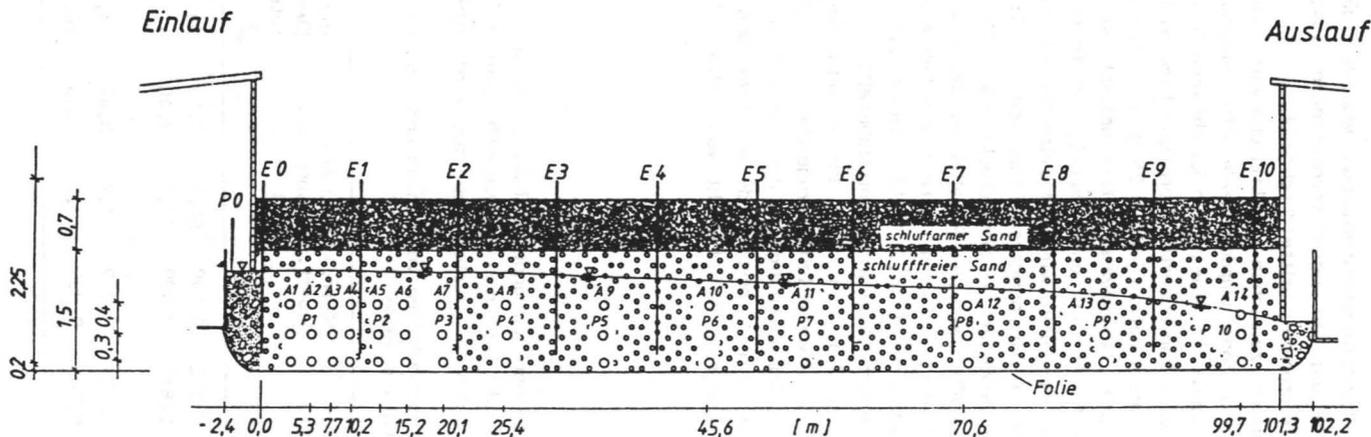


Abb. 1: Aufbau des Porengrundwasserleiters (Collins et al., 1982)

A1 bis A14: Probenentnahmestellen in drei Höhen

P0 : Stechpegel zum freien Wasserspiegel

E0 bis E10: Messung der Wasserstände durch Ultraschall-Pegel

der in Tabelle 1 zusammengestellten C_{org} -Werte deutlich, daß die Höhe der Adsorption nicht nur von den Eigenschaften des Adsorbenten, sondern ebenfalls von den chemisch-physikalischen Eigenschaften des Adsorbens beeinflusst wird [Bailey & White, 1964, 1970]; Harris & Sheets, 1965; Wahid & Sethunathan, 1979]. Bei Lindan zeigt sich die im Vergleich zu Simazin stärkere Adsorptionsaffinität an den C_{org} -reichen Anmoor-Böden, die auf eine höhere Lipophilie des Lindanmoleküls - charakterisiert durch den Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten - zurückzuführen ist. Daß chemisch-physikalische Eigenschaften des Adsorbenten sowie Milieubedingungen im System die Adsorption beeinflussen, kommt besonders beim Wirkstoff Simazin zum Tragen, da hier die Qualität der Adsorption eine vom pH-Wert abhängige Größe ist [Weber et al., 1969] und eine Abnahme des pH-Wertes einen Anstieg der Adsorption zur Folge hätte.

Der Unterschied zwischen den beiden Pflanzenschutzmitteln bezüglich ihres Adsorptionsverhaltens spiegelt sich auch in ihrem Desorptionsverhalten wider. Während vom Anmoor-Boden durchschnittlich 16,9% des adsorbierten Simazinanteils nach einem Desorptionsschritt remobilisiert wurde, zeigte Lindan eine wesentlich geringere Neigung zum Übergang in die wäßrige Lösung (3,1%) nach induzierter Gleichgewichtsverschiebung. Da die Höhe der Mobilität eines Pflanzenschutzmittels in umgekehrter Beziehung zum Adsorptions- und in direkter Beziehung zum Desorptionsverhalten steht, ist aus den deutlich höheren Desorptionsraten von Lindan (34,4%) und Simazin (42,2%) bei der Parabraunerde auf eine höhere Verlagerungsneigung zu schließen. Dieser Sachverhalt konnte in Perkolationsversuchen nach Applikation hoher Niederschlagsmengen belegt werden [Herklotz, 1985].

Die zur weiteren Abschätzung der Mobilität im Anschluß an den Adsorptionsvorgang durchgeführten 10 aufeinanderfolgenden Desorptionsschritte verdeutlichen ebenfalls den geschilderten Sachverhalt (Abb. 2). Bezogen auf den adsorbierten Anteil konnte von Lindan beim HB-Boden (Anmoor) 30% und von Simazin 62% desorbiert werden. Daraus ergibt sich für beide Pflanzenschutzmittel bei unterschiedlich hoher Adsorption eine deutlich voneinander abweichende Restadsorption, die für Lindan bei 65% = 26 $\mu\text{g/g}$ und für Simazin bei 22% = 9 $\mu\text{g/g}$ liegt. Da bei der Parabraunerde der adsorbierte Anteil beider Pflanzenschutzmittel nach 8 bzw. 10 Schritten nahezu vollständig desorbiert werden konnte, ist folglich bei langjähriger Anwendung eine Verlagerung in tiefere Horizontbereiche bei schwach sorptiven Böden mit ungünstigen pedologischen Eigenschaften nicht auszuschließen. Dabei ist generell im Boden mit einem dem Verlagerungsprozeß zusätzlich entgegenwirkenden mikrobiologischen und chemischen Abbau zu rechnen, der aber in tieferen Zonen verlangsamt abläuft.

4.2 Räumlich-zeitliche Ausbreitung

Ein wesentlicher Teilaspekt des bisher noch nicht abgeschlossenen Forschungsvorhabens besteht darin, das Ausbreitungsverhalten von Lindan und Simazin in der gesättigten Zone zu untersuchen, die bereits durch Müllsickerwasser bela-

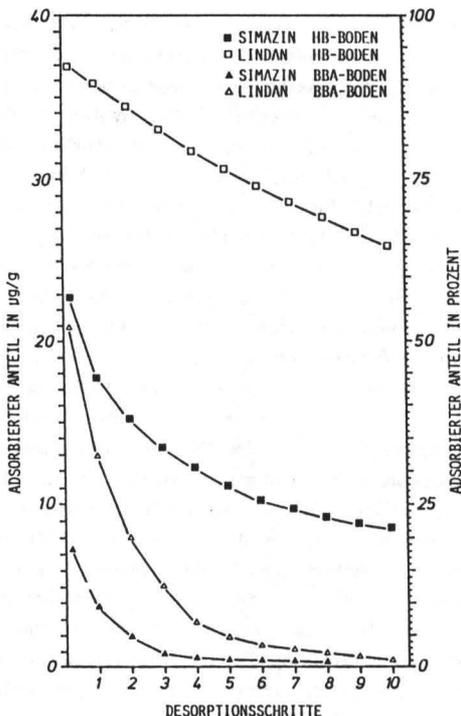


Abb. 2: Adsorbierte Anteile von Lindan und Simazin bei 10 aufeinanderfolgenden Desorptionsschritten
Ausgangskonzentration: 4 µg/ml Lösung $\hat{=}$ 40 µg/g Boden

stet ist. Durch den Eintritt von Müllsickerwasser in den künstlichen Porengrundwasserleiter (Abb. 1) herrschen Milieubedingungen, die ähnlich denen im Unterstrom von Abfalldeponien sind. Über diese Bedingungen sowie über Eliminations- bzw. Reinigungsvorgänge wurde bereits an anderer Stelle berichtet [Fresenius et al., 1982; Betz et al., 1983; Herklotz & Spillmann, 1984]. In Abbildung 3 ist exemplarisch die Konzentrationsverteilung der organischen Belastung des Müllsickerwassers über die Fließstrecke von 100 m dargestellt. Durch den Zufluß von organischer Fracht ist es im Verlauf der 5-jährigen Betriebsdauer zu einer gewissen Anlagerung von organischer Substanz an die beim Einbau davon nahezu freien Kornoberflächen gekommen. Untersuchungen der Festsubstanz ergaben für den einlaufnahen Bereich (0,7 m Entfernung zum Einlauf) C_{org} -Gehalte von 0,6 bis 1,1% und den dahinterliegenden Bereich zwischen 0,01 und 0,04%.

Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 4 über einen Zeitraum von 414 bzw. 301 Tagen (Tracer) dargestellt. Nach einmaliger punktueller Zugabe von Pflanzenschutzmittel und Tracer in die gesättigte Strömung des Grund-

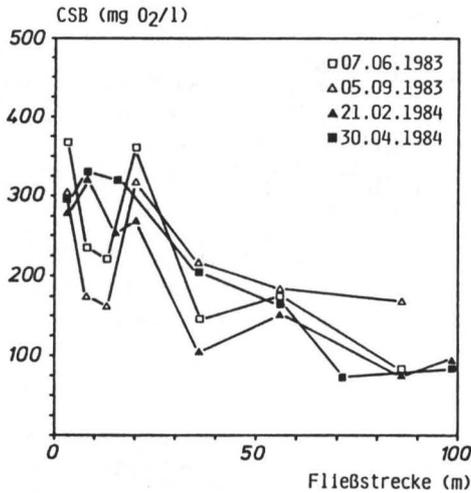


Abb. 3: Konzentrationsverteilung organischer Stoffe im Porengrundwasserleiter ausgedrückt als chemischer Sauerstoffverbrauch (CSB) (Analysendaten vom Institut Fresenius)

wasserleiters erfahren diese eine Ausbreitung durch Konvektion und hydrodynamische Dispersion, die den Vorgang der Diffusion mit einschließt. Durch diese Prozesse kommt es mit zunehmender Zeit und wachsendem Fließweg zu einer Vergrößerung des Ausbreitungsvolumens unter gleichzeitiger Konzentrationsabnahme durch Verdünnung [Matthess et al., 1985]. Neben diesen Prozessen bedingen die stetigen Adsorptions-/Desorptionsvorgänge sowie Abbauprozesse einen weiteren Konzentrationsrückgang.

Wie in Abbildung 4 zu erkennen ist, treten diese kombinierten Einflußgrößen bei einer Fließstrecke von 100 m wesentlich eindeutiger bei Lindan in Erscheinung als bei Simazin. Lindan unterscheidet sich dabei von Simazin nicht nur durch seine geringere Ausbreitungsgeschwindigkeit (Abstandsgeschwindigkeit), sondern ebenfalls durch seine bis zu 2 Zehnerpotenzen niedrigeren Durchgangskonzentrationen. Ferner konnte bei Lindan ein früheres Unterschreiten der Bestimmungsgrenze (0,2 µg/l) festgestellt werden. Ausgehend von ihren maximalen Abstandsgeschwindigkeiten (erster Nachweis an einer definierten Meßstelle) ergeben sich für das Erreichen des Auslaufsystems (102,2 m Fließstrecke) folgende Geschwindigkeiten:

Lithium: 1,31 m/Tag

Simazin: 0,97 m/Tag

Lindan: 0,76 m/Tag

Bezüglich ihrer mittleren Abstandsgeschwindigkeiten (zeitlicher Durchgang bei dem 50% der wiedergefundenen Tracer- und Pflanzenschutzmittelmengen das Auslaufsystem erreicht hat) konnten folgende Unterschiede ermittelt werden:

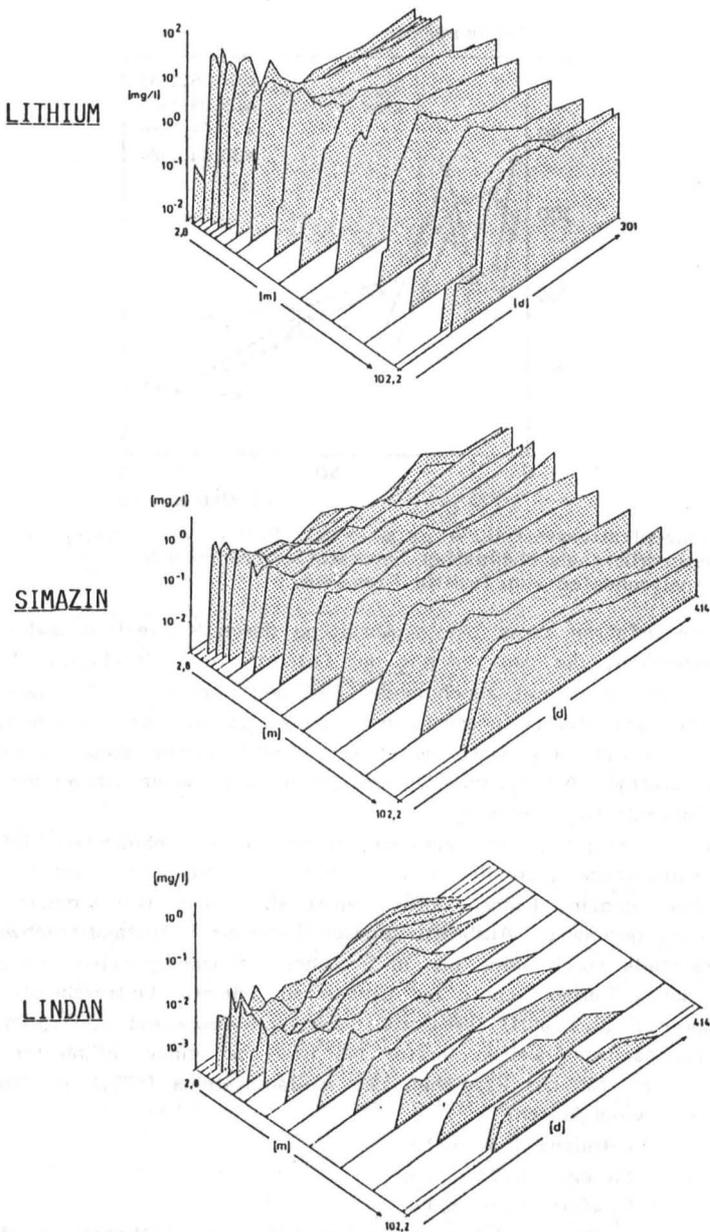


Abb. 4: Räumlich-zeitliche Ausbreitung von Lithium, Simazin und Lindan in einem mit Müllsickerwasser belasteten künstlichen Porengrundwasserleiter (mittlere Entnahmetiefe: 40 cm oberhalb der Grundwasserleiter-Sohle)

Lithium: 0,56 m/Tag

Simazin: 0,50 m/Tag

Lindan: 0,44 m/Tag

Daraus ergeben sich für Lindan und Simazin im Vergleich zum Tracer (Analysergebnisse des Geologisch-Paläontologischen Instituts der Universität Kiel) Retardationsfaktoren, die nach folgender Verzögerungsgleichung bestimmt wurden [Schröter, 1984]:

$$R_d = v_T/v_P$$

R_d = Retardationsfaktor

v_T = mittlere Abstandsgeschwindigkeit des Tracers

v_P = mittlere Abstandsgeschwindigkeit eines Stoffes

Simazin: $R_d = 1,1$

Lindan: $R_d = 1,3$

Die Retardationsfaktoren beschreiben dabei die Verzögerung des Ausbreitungsvorganges der Pflanzenschutzmittel im Vergleich zu einem sorptionsinerten Tracer. Die Verzögerung wird durch die stetig im Grundwasserleiter ablaufenden Adsorptions-/Desorptionsvorgänge verursacht. Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten der beiden Pflanzenschutzmittel an die Grundwasserleitermatrix (C_{org} -Gehalte: 0,04%) ergab für Lindan einen mittleren K-Wert (Verteilungskoeffizient) von 2,17 und für Simazin von 0,36. Obwohl diese Adsorptionsstudien nur mit Einschränkung als repräsentativ für den gesamten Grundwasserleiter zu bewerten sind, kann festgestellt werden, daß Lindan gegenüber Simazin um den Faktor 6 stärker adsorbiert wird und demzufolge einem verzögerten Transport unterliegt. Daß sich dieser Unterschied nicht gravierend auf die angegebenen Retardationsfaktoren auswirkt, könnte die Folge von sich unterschiedlich einstellenden Gleichgewichten beim Laborversuch im Gegensatz zu denen beim Versuch im Fließsystem sein.

Ein weiterer wesentlicher Unterschied zwischen den Pflanzenschutzmitteln besteht in ihren zu unterschiedlichen Zeitpunkten auftretenden Maximalkonzentrationen im Auslaufsystem. Für Simazin konnte die Maximalkonzentration von 0,168 mg/l bereits nach 148 Tagen Fließzeit ermittelt werden, während bei Lindan die höchste Durchgangskonzentration erst nach 232 Tagen (0,0029 mg/l) auftrat. Die mittels des Regeldurchflusses (ca. 350 l/Tag) berechneten prozentualen Rückgewinne (bezogen auf die Eingabemenge) lagen für Lindan bei 0,3% und für Simazin bei 23%. Lithium ergab einen Rückgewinn von mehr als 90%. Anhand dieser in der wäßrigen Phase ermittelten Konzentrationsverteilung über die Zeit sowie der berechneten Rückgewinne kann bei den hier vorliegenden Fließ-, Sorptions- und Milieubedingungen eine höhere "Reinigungswirkung" für Lindan festgestellt werden als für Simazin.

Aus diesen Versuchsergebnissen kann bei Annahme eines längeren Grundwasserleiters sowie der Berücksichtigung der Nachweisgrenze davon ausgegangen werden, daß Simazin ein größeres Ausbreitungsvolumen einnehmen würde als

Lindan. Dabei sollte aber berücksichtigt werden, daß schon bei doppelter durchströmender Grundwassermenge pro Zeiteinheit und gleicher Abstandsgeschwindigkeit des Grund-/Müllsickerwassergemisches die Ausbreitungsentfernung sich um ca. die Hälfte reduzieren würde.

Da durch den Eintrag von Müllsickerwasser im vorderen Einlaufbereich partiell anaerobe Bedingungen vorhanden sind und Lindan an der ersten Entnahmestelle (2,8 m Abstand) in deutlich geringeren Konzentrationen auftrat als Simazin, kann eine unter den Bedingungen beschleunigt ablaufende Metabolisierung nicht ausgeschlossen werden. Ferner führte die im Einlaufbereich C_{org} -reichere Grundwasserleitermatrix zu einem gewissen Depoteffekt gegenüber beiden Pestiziden.

Die sich aus diesen Ergebnissen ableitenden Fragestellungen zur Metabolisierung von Lindan unter diesen hier vorhandenen Milieubedingungen werden z.T. unter geänderten Versuchsbedingungen in weiteren Studien mit den am Forschungsvorhaben beteiligten Instituten untersucht.

Die Verfasser danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung des Projektes.

Literatur

Bailey, G.W. u. White, J.L.: Review of adsorption and desorption of organic pesticides by soil colloids, with implications concerning pesticide bioactivity. *J. Agr. Food Chem.*, 12, (1964), 324 - 332

Bailey, G.W. u. White, J.L.: Factors influencing the adsorption, desorption, and movement of pesticides in soil. *Residue Rev.* 32, (1970), 29 - 92

Betz, V., Fischer, G., Gorbauch, H., Rump, H.H., Scholz, B., Schneider, W., Golwer, A., Matthess, G., Pekdeger, A., Herklotz, K., Pestemer, W.: Zum Verhalten von Umweltchemikalien in künstlichen Grundwassergewinnen. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 315, (1983), 464 - 474

Collins, H.J., Regner, J., Namuth, M.: Untersuchungen an künstlichen Grundwasserleitern. DFG-Bericht CO 76/21, 1982

Fresenius, W., Schneider, W., Rump, H.H.: Eliminationsvorgänge bei der Passage von Müll-Sickerwässern in künstlichen Grundwasser-Gewinnen. *Vom Wasser* 59, (1982), 277 - 291

Harris, C.I. u. Sheets, T.J.: Influence of soil properties on adsorption and phytotoxicity of CIPC, Diuron, and Simazine. Weeds 13, (1965), 215 - 219

Herklotz, K.: Sorptions- und Mobilitätsverhalten in Hausmüll, Böden und Porengrundwasserleitern. Dissertation Universität Hannover, 1985

Herklotz, K., u. Spillmann, P.: Untersuchung von Reinigungsvorgängen in einem mit Deponie-Sickerwasser, Chemikalien und Keimen belasteten Porengrundwasserleiter. Referatesammlung zum 4. abfallwirtschaftlichen Fachkolloquium 26. und 27. April 1984, Saarbrücken, Kommunalen Abfallbeseitigungsverband Saar

Isenbeck, M., Kretschmer, W., Matthes, G., Pekdeger, A., Schröter, J., Schulz, H.D.: Vorläufige Auswertung der Tracerversuche in Gerinne A und C. Interner Bericht der Arbeitsgruppe Kiel zum Forschungsvorhaben: "Bewegungen von Umweltchemikalien in einem Porengrundwassergerinne und im Müllkörper", 1985

Matthes, G., Isenbeck, M., Pekdeger, A., Schenk, D., Schröter, J.: Der Stofftransport im Grundwasser und die Wasserschutzgebietsrichtlinie W 101. Forschungsbericht 10202202/09, Berichte 7/85, Umweltbundesamt, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 1985

Schröter, J.: Mikro- und Makrodispersivität poröser Grundwasserleiter. *Meyniana* 36, (1984), 1 - 34, Kiel, 1984

Spillmann, P. (Hrsg.): Wasser- und Stoffhaushalt von Abfalldeponien und deren Wirkungen auf Gewässer. Forschungsbericht der DFG, Verlag Chemie, Weinheim, 337 Seiten, 1986

Wahid, P.A. u. Sethunathan, H.: Sorption-desorption of alpha, beta and gamma isomers of hexachlorcyclohexane in soils. *J. Agric. Food Chem.* 27, (1979), 1050 - 1053

Weber, J.B., Weed, S.B., Ward, T.M.: Adsorption of s-triazines by soil organic matter. *Weed Sci.* 17, (1969), 417 - 421

Diskussion III

Prof. Führ, KFA Jülich:

Herzlichen Glückwunsch! Ich hätte gar nicht erwartet, so viele Zahlen vorzufinden, und mit vielen von Ihren Schlußfolgerungen, Herr Hurle, stimme ich voll überein. Ich danke Ihnen vor allem, daß sie Angaben zum Bodentyp und zum Teil zur Bodenart gemacht haben. Wenn wir Konsequenzen diskutieren wollen, dann müssen wir speziell auch bei den Arbeiten von Frau Roth und Herrn Werner noch etwas mehr über den Boden und über die Historie des Eintrags wissen. Wir haben nicht nur einen zwar relativ niedrigen Grundpegel an Atrazin, sondern wir werden auch noch eine ganze Menge anderer Stoffe finden. Manches wird sicher dann interpretationsfähig, wenn man die natürlichen Verlagerungsvorgänge in den Böden miterfaßt.

Sie sprachen die gebundenen Rückstände an. Nach unseren Untersuchungen kann es im Sommer bei ansteigender Biomasse durchaus zu stärkeren Umsätzen kommen. Dabei kann auch ein Stoff, der zwar stärker abgebaut wird, aber natürlich auch mobiler ist, schneller wandern, wie Sie bei Ihrem Bodenprofil auch gezeigt haben. Also meine Bitte an Sie, wenn Sie dies jetzt veröffentlichen, vielleicht etwas mehr an Hintergrundinformationen über Bodentyp oder Bodenart, möglichst über das gesamte Profil bis zum Grundwasser, zu geben.

Eine Frage, Herr Werner: Sie hatten an einem Tag sehr hohe Werte im Donauwasser. Eine Hochrechnung ergibt so ungefähr 150 kg Atrazin, die dort in der Donau präsent waren. Das kann nicht alles nur vom Weggekippten kommen.

Dr. Werner, Zweckverband Landeswasserversorgung, Langenau:

Das sind bisher natürlich Zufallswerte. Wir haben in diesem Jahr zum ersten Mal solche Untersuchungen durchgeführt. Selbstverständlich werden wir im nächsten Jahr in der Spritzperiode untersuchen und prüfen, ob wir eine Entwicklung der Werte zeigen können. Auch ich habe eine Überschlagsrechnung durchgeführt und bin auch zu ähnlichen Größenordnungen gekommen. Ich kann mir nicht vorstellen, daß das nur aus Abschwemmungen von den Feldern herühren kann. Ich habe aber die vage Vermutung, daß da auch noch andere Dinge beteiligt sind, die unter den Oberbegriff Abfallvernichtung oder ähnliches fallen.

NN

Zwei wichtige Dinge hat Herr Pestemer ausgeführt, die ich unterstreichen möchte. Zum einen den wichtigen Tatbestand, daß die Probenahme in einem Raum-Zeit-Kontinuum erfolgt, was oft nicht bedacht wird. In der Umweltanalytik resultieren große Fehler, wenn man die zeitliche oder die räumliche Kom-

ponente nicht berücksichtigt. Das haben die Raum-Zeit-Diagramme anschaulich belegt.

Zum zweiten, wir müssen uns vor zu simplen Betrachtungsmodellen hüten. Wir müssen die Datenbasis sehr viel präziser beschreiben. Das beginnt bei der Bodengeologie, führt dann in die Bodenhydrogeologie und letztlich zur Probenahme. Ich glaube, das sollten wir im weiteren diskutieren.

Vorsitzender

Die Frage wurde gestellt, ob man den Abbau mit einrechnen kann?

Dr. Pestemer, BBA, Braunschweig :

Wir haben versucht, zusammen mit Kollegen der Universität Kiel zu bilanzieren. Die im Gesamtversuch wiedergefundenen Mengen waren erschreckend niedrig. Es müssen eine Reihe von Prozessen das Rückhaltevermögen in Porengrundwassergerinnen beeinflussen.

Es ist nicht gelungen, in unserem Modell den Abbau zu berechnen.

Prof. Niemitz, Berlin:

Ich war etwas überrascht, daß in Herrn Hurles Vortrag die Hypothese anklang, daß es eigentlich nicht so wichtig sei, ob ein Stoff schneller oder etwas langsamer abbaubar ist. Ich meine, daß die Entwicklung von den chlorierten Kohlenwasserstoffen als Schädlingsbekämpfungsmittel zu z.B. leichter abbaubaren Phosphorsäureestern durchaus ein Schritt in die richtige Richtung war. Wir sollten anstreben, daß alle Stoffe, die in größeren Mengen, in die Umwelt gebracht werden, möglichst gut abbaubar sind.

Prof. Hurle, Inst. f. Phytomedizin, Hohenheim:

Ich wollte mit meiner Bemerkung auf einen Fehler aufmerksam machen, der bei Kollegen häufig gemacht wird, nämlich daß von schnell abbaubaren Verbindungen vermutet wird, sie würden tiefere Bodenschichten nicht erreichen. Das stimmt nicht. Verbindungen, die sehr langsam abgebaut werden, sollten wir im Pflanzenschutz nicht mehr einsetzen. Das ist ganz klar. Hierzu gehören z.B. die chlorierten Kohlenwasserstoffe, auch Paraquat oder Kupfer. Unsere Untersuchungen zeigen, daß z.B. Mecoprop oder Parathion, also Verbindungen, die schnell im Boden abgebaut werden, irgendwann im Laufe ihres Abbaus, bei etwa 1 % oder weniger der Ausgangskonzentration, eine ganz andere Abbaukinetik annehmen. Ihre Halbwertszeiten, die vorher vielleicht bei 7 oder 8 Tagen liegen, steigen dann auf 100 und mehr Tage. Das zeigt, daß wir auch bei schnell abbaubaren Verbindungen nicht generell davon ausgehen dürfen, daß sie nicht das Grundwasser erreichen.

Prof. Zakosek, Inst. f. Bodenkunde, Bonn:

Zu den Ausführungen von Herrn Werner: Nur im Bereich oberhalb der un-

terirdischen Wasserscheide steigen die Werte so schnell an. Das Wasser bewegt sich erst verhältnismäßig gleichmäßig zum Grundwasser, wenn es den intensiveren Zyklus oberhalb der unterirdischen Wasserscheide verläßt. Dann finden wir, auch beeinflusst durch die Mächtigkeit der ungesättigten Zone, ganz andere Verhaltensweisen in der zeitlichen Verlagerung als z.B. im Solum. Herr Hurles Profil ging nur bis zu einem Meter. Hier oberhalb der Wasserscheide sind solche Ergebnisse zu erwarten, das geht aber keineswegs in Form eines Gradienten nach unten so weiter und das gilt keineswegs für längere Zeiträume.

Prof. Aurand, Berlin:

Eine Frage hinsichtlich der Donau. Haben sie die Wirksamkeit Ihrer vorbildlichen Wasseraufbereitung bezüglich dieser Stoffe untersucht?

Dr. Werner, Zweckverband Landeswasserversorgung, Langenau:

Im Donau-Wasserwerk in Langenau beherrschen wir diese Stoffe. Wir haben dort eine Aufbereitung mit 7 Stufen, u.a. auch eine Aktivkohle-Stufe, die adsorptiv-biologisch arbeitet. Mit diesem sehr aufwendigen Verfahren, wie wir es auch normalerweise für die Donauwasser-Aufbereitung einsetzen, entfernen wir diese Stoffe. Nur, ich frage mich, wo ist so ein aufwendiges Verfahren vorhanden?

Wir haben auch festgestellt, daß frische Aktivkohle Atrazin, Simazin und weitere Stoffe praktisch zu 100 % zurückhält. Diese sind dann im Wasser nicht mehr nachweisbar. Die Frage ist nur, wie lange geht das? Aus der Donauwasser-Aufbereitung wissen wir, daß bei verhältnismäßig kleinen Mengen - auch wenn einmal ein Stoß kommt, der abgefangen wird - die Wirksamkeit der Aktivkohle relativ lange andauert. Dabei werden die Filter in einer Art und Weise betrieben, wie es normalerweise in Wasserwerken nicht üblich ist. Wir verwenden nämlich die Donauwasser-Aufbereitung für Zusatzwasser und fahren die Grundlast mit Grundwasser, das ist unüblich. Deshalb werden die Aktivkohlefilter sehr langsam - mit 5-6 m/h - betrieben. Das entspricht nicht den Gegebenheiten einer normalen Aktivkohleanlage, wo man üblicherweise 15 m/h fährt. Versuche mit einem Karstgrundwasser, das schon höhere Werte zeigt, sind jetzt angelaufen, in denen die Leistung der Aktivkohleanlage geprüft werden soll. Diese Versuche sind sehr zeitaufwendig, ich schätze, daß es über ein Jahr dauern wird, ehe brauchbare Ergebnisse vorliegen.

Dr. Weil, Inst. f. Wasserchemie, TU München:

Eine Anmerkung zur Analytik: Die Derivatisierung zu Pentafluorbenzylestern ist problematisch, weil aus allen Carbonsäuren sehr ECD-aktive Substanzen entstehen. Bei einem üblichen Trinkwasser oder Oberflächenwasser erhält man ein sehr unübersichtliches Chromatogramm, wie wir auch hier sehen konnten. Wir haben mit diesem Reagenz ebenfalls Versuche gemacht, wobei es sich gezeigt

hat, daß im Trinkwasser Fettsäuren in $\mu\text{g/l}$ sind und diese die Analytik stören. Deswegen ist es notwendig, auf eine aufwendige Weise die auftretenden Peaks zu identifizieren.

Prof. Aurand, Berlin:

Die Diskussion hat den Eindruck vermittelt, daß man nur die eine Frage beantworten will, wie sehr das Grundwasser gefährdet ist. Es geht bei der Diskussion verloren, daß die Pflanzenbehandlungsmittel um 4 Zehnerpotenzen unterschiedliche Werte in Hinblick auf die tatsächliche Gefährdung der Gesundheit aufweisen, wie die Tabelle von Herrn Hässelbarth zeigte. Wenn wir jetzt sagen, wir wollen andere Substanzen haben, sollten wir auch fragen, was bedeutet dann die Restmenge, die wir mit der Nahrung aufnehmen. Diese muß in die Risikobetrachtung einbezogen werden. Wir können nicht, nur um den Wert von $0,1 \mu\text{g/l}$ einzuhalten, andere Risiken eingehen. Bei der Entwicklung neuer Produkte sollte der Gesichtspunkt an erster Stelle stehen, die Gefahr für Anwender und Verbraucher zu minimieren. Bei der Verbrauchergefahr ist das Wasser nur ein Teil, wir müssen das darstellen.

Prof. Führ, KFA, Jülich:

Das Grundwasser ist Endprodukt nach einem langen Filterprozeß im Boden. Neben toxikologischen Fragen müssen in zunehmenden Maße auch ökobiologische Fragen beantwortet werden. Wir sind in den letzten Jahrzehnten wesentlich sensibler für diese Verbindungen geworden. Ich beobachte mit großem Interesse, wie auch die Industrie Untersuchungsmethodiken aufbaut, um Vorhersagen machen zu können. Die Zahl der Neuanmeldungen ist in den letzten Jahren drastisch zurückgegangen. Meines Wissens auf jährlich 4 bis 6, im Gegensatz zu mehr als 30 in den sechziger Jahren. Dies zeigt, daß die Anforderungen an die Substanzen höher wurden und daß auch die Industrie darüber nachdenkt, ob eine neue Substanz wirklich so viele Vorzüge bietet gegenüber einer Parallelschubstanz, die schon langjährig untersucht wurde. Wir haben früher teilweise den Fehler gemacht, Substanzen, über die wir schon sehr viel wußten aus dem Markt zu ziehen und durch solche mit unbekanntem Eigenschaften zu ersetzen.

Dr. Stichler, Gesundheitsamt Stuttgart:

Ich sehe das Dilemma von Grenzwerten sehr wohl. Auf der einen Seite hat der heutige Tag demonstriert, daß die Angabe irgendwelcher Grenzwerte eigentlich dazu führt, daß man versucht, bis zu diesem Grenzwert aufzufüllen. Die Industrie hat heute dazu einige schöne Beispiele geliefert. Auf der anderen Seite ist es so: in unserer Praxis ist es sehr schwer mit einem neuen Schadstoff zurecht zu kommen, ohne daß ein Grenzwert besteht. Es wird sehr schnell eine Bewertung gefordert, und wir müssen zu irgendeinem Wert kommen. Aber ganz

schwierig wird die Situation, wenn ein Grenzwert vorhanden ist, jetzt aber dessen Überschreitung gerechtfertigt werden soll. Das ist im heutigen politischen Raum zumindest vom schwächsten Glied dieser ganzen insuffizienten Kette, nämlich dem öffentlichen Gesundheitsdienst, nicht zu leisten. Man fällt regelmäßig damit auf die Nase. Es müssen dann große Behörden bemüht werden, und der Ausgang ist jeweils gleich: Es wird klein beigegeben und diejenigen, die zunächst meinten, eine Überschreitung toxikologisch rechtfertigen zu können, verschwinden im grünen Abfalleimer.

Grundwasserkontaminationen durch Pflanzenbehandlungsmittel in der Niederen Geest Schleswig-Holsteins und im Emsland

R. Stock, P. Friesel, G. Milde

1. Zusammenfassung

Die Anwendung von Pflanzenbehandlungsmitteln in der Landwirtschaft wird durch eine Reihe von Gesetzen geregelt, die eine Beeinträchtigung des vornehmlich aus Grundwasser gewonnenen Trinkwassers verhindern sollen. In den vergangenen Jahren wurden jedoch von mehreren Arbeitsgruppen Grundwasserkontaminationen durch Pflanzenbehandlungsmittel festgestellt. Nicht in allen Fällen können derartige Befunde durch eine unvorsichtige Anwendung der betreffenden Wirkstoffe erklärt werden.

Die im Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene laufenden Untersuchungen wurden Anfang 1984 begonnen und haben die Grundwasserbelastung durch Pflanzenbehandlungsmittel an Standorten mit oberflächennahen, wenig geschützten Grundwasservorkommen zum Gegenstand. Bei der Abgrenzung des Arbeitsgebietes wurden zwei Problembereiche ausgewählt:

Beim Stärkekartoffelanbau im Emsland, der in enger Fruchtfolge durchgeführt wird, kommen große Mengen des Nematizids 1,3-Dichlorpropan zur Anwendung. Die Art und Menge der Ausbringung bei geringem Grundwasserflurabstand läßt eine erhebliche Beeinträchtigung von Boden und Grundwasser vermuten. Als zweiter Problembereich wurde der Anbau von Silomais in der Schleswiger Vorgeest gewählt, der hier auf leichten Böden überwiegend in Dauerkultur angebaut wird.

Im Emsland wurden sechs Dauerbrunnen auf zwei Feldern in Abständen von einigen Monaten mehrmals beprobt. Die Vermutung von Grundwasserbeeinträchtigungen auf Grund ungünstiger Standortbedingungen und hoher Aufwandmengen an Dichlorpropan wurde durch Meßwerte bis 8620 µg Wirkstoff pro Liter Grundwasser bestätigt.

Bei der Untersuchung von Grundwasserproben aus Schleswig-Holstein konnten bei mehrmaliger Beprobung von sechs Flachbrunnen auf vier Feldern Wer-

te bis 6,8 µg/l Atrazin ermittelt werden.

Die durch mehrmalige Beprobung von Dauerbrunnen ermittelten Grundwasserbelastungen unterliegen im Laufe eines Jahres starken Schwankungen.

Im Juli 1985 wurden im Gebiet der Schleswiger Vorgeest Grundwasserproben aus 44 Brunnen entnommen und auf Atrazin untersucht. Insgesamt 33 Felder sind bei dieser Probenahme erfaßt worden, wobei jeder Brunnen innerhalb eines Tages gesetzt, beprobt und wieder abgebaut wurde. Hierbei fanden sowohl Felder mit einjährigem Maisanbau als auch solche mit Mais in Dauerkultur Berücksichtigung, was Rückschlüsse auf eine Kontaminationswahrscheinlichkeit bezüglich der Mais-Anbaudauer ermöglichen sollte.

Im Grundwasser von 18 Brunnen wurden Atrazinkonzentrationen unter 0,1 µg/l gefunden, in 16 Brunnen lagen die Meßwerte zwischen 0,1 bis 0,5 µg/l, in vier Brunnen zwischen 0,5 bis 1,0 µg/l und in sechs Brunnen wurden Konzentrationen über 1,0 µg/l ermittelt. Als ein wichtiges Ergebnis dieser Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß für die Grundwasserbelastung neben Art und Mächtigkeit der Deckschicht vor allem die Anbaudauer der Kultur und damit die Häufigkeit der Anwendung von Pflanzenbehandlungsmitteln bedeutsam ist.

2. Einleitung

Zwischen 1970 und 1980 stiegen die in der Bundesrepublik jährlich ausgebrachten Mengen an Pflanzenbehandlungsmitteln von 20.000 auf über 30.000 t, um sich in den darauffolgenden Jahren nur noch unwesentlich zu ändern [1].

An die chemischen Eigenschaften der zum Einsatz kommenden Mittel werden heute andere Anforderungen gestellt als noch vor 15 Jahren. So ist die Anwendung chlorierter Kohlenwasserstoffe wegen der hohen Persistenz dieser Verbindungen, die früher durchaus erwünscht war, heute durch entsprechende Verordnungen eingeschränkt oder verboten [2, 3]. DDT stellt das in diesem Zusammenhang bekannteste Beispiel dar [4].

Persistenz und Mobilität von Pflanzenbehandlungsmitteln im Boden können zu Kontaminationen im Grundwasser führen, wie Untersuchungen in den USA, in Holland und in der Bundesrepublik gezeigt haben [5, 6, 7]. Der Einsatz großer Mengen an Pflanzenbehandlungsmitteln macht die Überwachung des Grundwassers hinsichtlich dieser Stoffe in landwirtschaftlich intensiv genutzten Gebieten notwendig, da in der Bundesrepublik über 70% des Trinkwassers aus Grundwasser gewonnen wird [7].

Unter Anwendung weitgehend einheitlicher Methoden sollte die Durchführung eines langfristig abgesicherten Untersuchungsprogramms eingeleitet werden, da zu befürchten ist, daß sich erhebliche Mengen an bisher ausgebrachten Pflanzenbehandlungsmitteln gegenwärtig noch in der ungesättigten Zone vieler landwirtschaftlich genutzter Böden befinden und erst in den kommenden Jahren das Grundwasser erreichen.

2.1 Problemstellung

Die vorgestellten Untersuchungen orientierten sich an folgenden Gesichtspunkten:

- 1) Zum einen sollte festgestellt werden, welche Werte im ungünstigsten Fall auftreten können, um hieraus Schlüsse für Schutzstrategien zu ziehen, die auch unter ungünstigen Bedingungen greifen. Das entspricht einer "worst-case-Betrachtung".
- 2) Daneben wurde von der Annahme ausgegangen, daß die Beschaffenheit des jungen, oberflächennahen Grundwassers Hinweise auf zukünftige Belastungen tieferer, möglicherweise genutzter Grundwässer geben kann. Sontheimer hat im Zusammenhang mit dem Nitratproblem wiederholt auf diesen Aspekt hingewiesen. Auch auf der 18. Internationalen Hydrogeologischen Tagung 1985 wurde hinsichtlich des Atrazins ähnliches angenommen [8].
- 3) Ein wichtiges Kriterium für die Auswahl der Probegebiete war die intensive Anwendung von Pflanzenbehandlungsmitteln, die im Boden vergleichsweise mobil und persistent sind. Intensive Anwendung kann dabei gegeben sein
 - a) durch hohe Aufwandmengen,
 - b) durch dauerhafte Anwendungen.
- 4) Schließlich war auch die analytische Erfäßbarkeit der Wirkstoffe ein wesentliches Kriterium.

Die Untersuchungen wurden in zwei Problemgebieten begonnen (Abb. 1):

- I) Stärkekartoffelanbau im Emsland in enger Fruchtfolge,
- II) Silomais in der Schleswiger Vorgeest, der überwiegend in Dauerkultur angebaut wird.

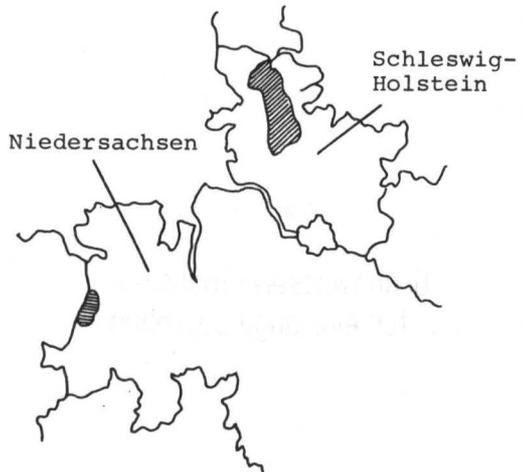


Abb. 1: Probenahmegebiet (schraffiert)

Das Gebiet im Emsland ist charakterisiert durch umgebrochene Moore und Podsol-Böden.

Die Gebiete in Schleswig-Holstein sind geprägt durch Sander, Moränen und holozäne Bildungen mit Podsol- und Gleyböden.

Zur längerfristigen Untersuchung von Grundwasserbeeinträchtigungen wurden seit Mitte vergangenen Jahres im Emsland und in der Schleswiger Vorgeest insgesamt zwölf Flachbrunnen auf sechs Feldern mehrmals beprobt.

Anfang Juli 1985 führten wir zusätzlich eine großflächige Untersuchung im interessierenden Gebiet Schleswig-Holsteins durch, bei der von insgesamt 44 Brunnen Grundwasserproben genommen wurden.

Die vorgestellten Untersuchungen stammen aus einem noch nicht abgeschlossenen Projekt und sollen für die beschriebenen Problemkreise vertieft und auf weitere ausgedehnt werden.

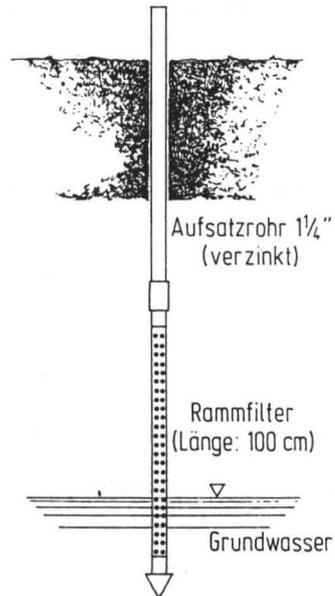
2.2 Probenahme

Alle Brunnen wurden nach Rücksprache mit den betreffenden Landwirten von den beteiligten Mitarbeitern selber gesetzt. Die Landwirte zeigten sich hierbei sehr hilfsbereit und baten des öfteren von sich aus um Beprobung.

Die Einrichtung der Flachbrunnen wurde unter Verwendung eines Edelmann-Handbohrers vorbereitet, mit dem das oberflächennahe Grundwasser bis zu einer Tiefe von etwa vier Metern erreicht werden konnte. In die hierbei erzeugten Bohrlöcher, die einen Durchmesser von etwa zwölf cm haben, wurde ein Rammfilter mit entsprechend langem Aufsatzrohr gesetzt. Mit Hilfe eines Hammers wurde das Rohr noch bis zu 50 cm weiter in den Boden gerammt, um für den Filter eine günstige Position zum Grundwasserspiegel zu erreichen (Abb. 2).

Abb. 2:

Grundwasserentnahmerohr für einmalige Beprobung



Der Filter des abgebildeten Grundwasserentnahmerohres besteht aus einem 100 cm langen Messinglochblech, das mit einem Metallsieb unterlegt ist, wodurch das Eindringen von Sand verhindert werden soll.

Abbildung 3 zeigt, wie das Grundwasser aus dem Brunnen über einen Kunststoffschlauch (PVC) in eine 10l-Glasflasche gesaugt wird, in der man mittels einer Handpumpe einen mäßigen Unterdruck erzeugt hat. Im ersten Schritt wird so lange gefördert, bis das Wasser sedimentfrei fließt. Dies zu erreichen bereitet manchmal Schwierigkeiten.

Das sedimenthaltige Grundwasser wird verworfen. Drei weitere Liter Grundwasser werden zum Spülen der Glasflasche verwendet. Anschließend entnimmt man die eigentliche Probe, die in einen 5l-Aluminiumbehälter ohne Luftüberstand umgefüllt wird.

In dieser Form werden die Grundwasserproben innerhalb möglichst kurzer Zeit zur Analyse in ein Labor gebracht.

2.3 Probenaufbereitung

Das im Grundwasser enthaltene Pflanzenbehandlungsmittel wird unter Verwendung einer Adsorbens aus dem Wasser entfernt und angereichert.

Die hierfür verwendete Apparatur besteht aus einem graduierten 2l-Reservoir und einer Glassäule, die einen inneren Durchmesser von 1 cm hat und 5 cm hoch mit dem Adsorbens XAD gefüllt wird (Abb. 4).

Bei der Probenaufbereitung werden jeweils zwei Liter des zu untersuchenden Wassers in das Reservoir gefüllt und mit Hilfe eines Stickstoffüberdrucks durch das XAD-Bett gefördert. Nachdem alles Wasser die Säule passiert hat und die Apparatur mehrmals mit hochreinem Wasser (LiChrosolv; Merck) nachgespült wurde, befindet sich der interessierende Wasserinhaltsstoff auf dem Ad-

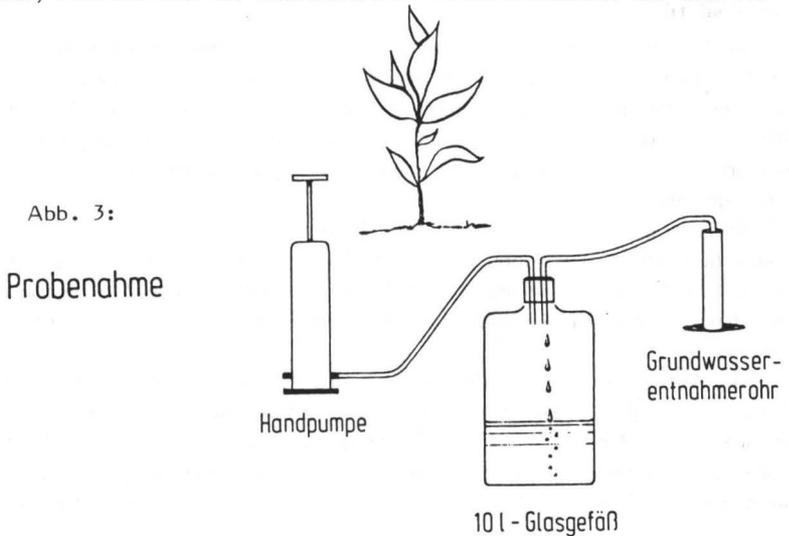
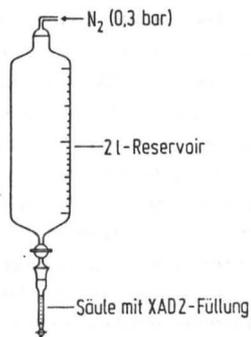


Abb. 4:
Sorptionapparatur



sorbens. Von dort kann er durch Zugabe eines organischen Lösungsmittels wieder entfernt werden.

XAD 2 diente bereits in der Vergangenheit häufig als Adsorbens bei Extraktionen organischer Stoffe aus der Matrix Wasser [9 - 14].

Um die Gefahr der Veränderung einer Probe im Zeitraum zwischen Probenahme und Analyse zu vermindern, wurde das zur Probenahme eingesetzte Fahrzeug mit der eben beschriebenen Aufbereitungsapparatur ausgestattet. Auf diese Weise wurde der interessierende Wasserinhaltsstoff unmittelbar nach der Beprobung an XAD angereichert und in ein organisches Lösungsmittel überführt. Im Laufe der Untersuchungen konnte jedoch festgestellt werden, daß sowohl bei Dichlorpropen wie auch im Falle von Atrazin die Aufbereitung im heimatischen Labor keine Nachteile gegenüber einer Feldaufbereitung hat, sofern die Proben innerhalb weniger Tage bearbeitet werden.

2.4 Analytik

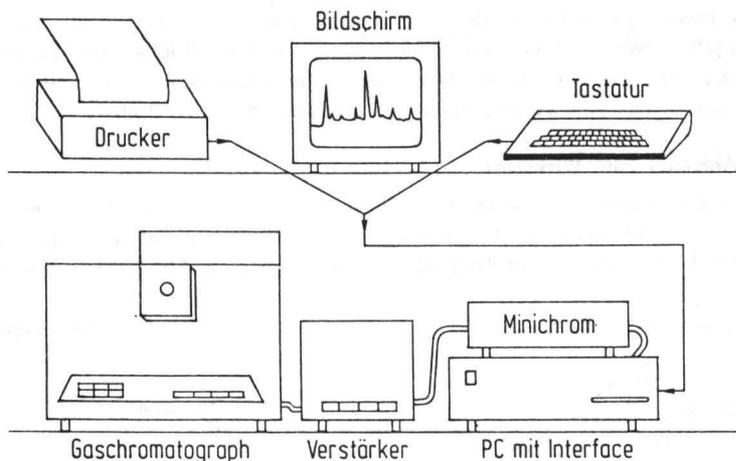
Die Extrakte werden unter Verwendung eines Gaschromatographen mit Quarzkapillarsäule und chemisch gebundener Phase analysiert (Abb. 5). Die Quantifizierung erfolgt mit Hilfe externer Standards. Als Detektoren werden ECD und PND verwendet. Da die Funktion dieser Geräte täglichen Schwankungen unterworfen ist, werden die Eichstandards und die zu analysierenden Proben abwechselnd gemessen.

Die Messungen wurden bei den Untersuchungen in mehreren unabhängigen Meßreihen unter Verwendung zweier Trennsäulen mit unterschiedlicher Polarität durchgeführt und überprüft. Außerdem wurden einige Meßwerte massenspektrometrisch und durch Derivatisierung (im Falle des Atrazins) zusätzlich abgesichert.

Zur Aufzeichnung und Auswertung der Chromatogramme steht ein Personal Computer (Digital Equipment, Professional 350) mit spezieller Chromatographie-Software (VG Chromatographie Datensystem Minichrom 4) zur Verfügung. Die Chromatogramme können auf einen Bildschirm projiziert werden. Die Grundlinie wird vom Computer berechnet und in das Chromatogramm eingezeichnet.

Abb. 5:

Aufzeichnung und Auswertung der Chromatogramme



stationäre Phasen:

- 1) PERMAPHASE CPMS/1701, Perkin-Elmer
(ID: 0,25 mm ; Länge: 25 m ; Filmdicke: 0,25 µm)
- 2) PERMAPHASE DMS (OV-1), Perkin-Elmer
(ID: 0,25 mm ; Länge: 50 m ; Filmdicke: 0,30 µm)

Nachdem man die gewünschten Meßwerte erhalten hat, können die Chromatogramme auf einer Diskette abgespeichert werden. Dies ermöglicht eine spätere Überprüfung der Meßergebnisse bzw. die Quantifizierung weiterer Wasserinhaltsstoffe.

3. Dichlorpropen im Emsland

3.1 Ausbringung von Dichlorpropen

Auf den untersuchten Kartoffelfeldern im Emsland wird das Nematizid Dichlorpropen eingesetzt. Im Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis der Biologischen Bundesanstalt findet man Angaben zur Ausbringung von Dichlorpropen, die Mengen bis zu 300 Litern des Wirkstoffs pro Hektar vorsehen. Durch Befragung der Bauern konnte festgestellt werden, daß sich diese bei der Anwendung von Dichlorpropen stark einschränken. Die hier üblicherweise ausgebrachten Mengen liegen bei 125 Litern pro Hektar.

Im Vergleich zu anderen Pflanzenbehandlungsmitteln ist dies jedoch noch immer eine um etwa den Faktor 100 größere Aufwandmenge an Wirkstoff.

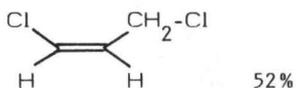
Die Anwendung des Präparats erfolgt im Jahr vor dem Kartoffelanbau außerhalb der Vegetationsperiode, meist im Monat November. Die Ausbringung er-

folgt so, daß vier kleine Pflugscharen den Boden 20-25 cm tief aufreißen. An den Scharen befinden sich Düsen, aus denen das flüssige Dichlorpropen mit jeweils etwa 0,5 l/min in den geöffneten Boden gespritzt wird. Hinter den Düsen laufen zwei Walzen. Die erste ebnet die Oberfläche, die zweite läuft sehr schnell, so daß der Boden sehr glatt und regelrecht abgedichtet wird. Diese Prozedur erhöht die Verweildauer von Dichlorpropen im Boden.

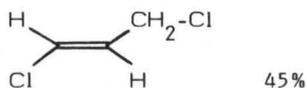
3.2 Angaben zum Wirkstoff

Dichlorpropen ist eine Flüssigkeit und stellt ein Isomerengemisch dar. In einer näher untersuchten Probe eines Präparats, das aus dem unverdünnten Wirkstoff besteht, konnte folgende Zusammensetzung festgestellt werden:

cis-1,3-Dichlorpropen



trans-1,3-Dichlorpropen



Außerdem wurden 3% Monobrom-monochlor-propen gefunden. Die prozentuale Zusammensetzung kann möglicherweise von Hersteller zur Hersteller schwanken. Dichlorpropen hat einen W1-Vermerk, der seinen Einsatz im Einzugsgebiet einer Grundwassergewinnungsanlage untersagt, nach der Pflanzenschutzanwendungsverordnung [2] ist die Anwendung in Schutzgebieten mit einem Erlaubnisvorbehalt für Schutzzone III B verboten.

3.3 Probenahme

Abbildung 6 gibt das Aussehen der im Emsland eingerichteten Brunnen wieder.

Da sie für eine mehrmalige Beprobung vorgesehen sind, wurde der obere Teil der Grundwasserentnahmeverrichtung durch ein Steinzeugrohr mit Abdeckplatte geschützt. Diese Maßnahme reichte jedoch nicht in allen Fällen aus. Zwei Brunnen wurden während der Zeit unserer Untersuchungen weggepflügt.

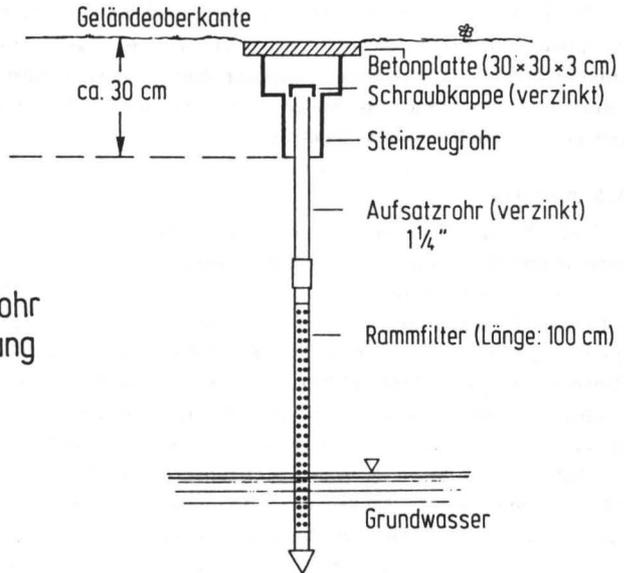
Untersucht wurden zwei Felder mit jeweils drei Brunnen, die bis zu 100 m voneinander entfernt sind. Bislang wurden diese Brunnen dreimal beprobt.

3.4 Meßergebnisse

Die ermittelten Meßwerte sind in Tabelle 1 aufgeführt. Man erkennt, daß sich die beiden Felder bezüglich der Grundwasserbelastung durch Dichlorpropen deutlich unterscheiden. Die Ursachen für diese gravierenden Unterschiede liegen vermutlich vor allem in der jeweiligen Intensität der Anwendung und in der jeweiligen Bodenbeschaffenheit. Die niedrigen Meßwerte findet man in einem Gebiet, in dem die Deckschicht über dem Grundwasser aus umgebrochenem Moor besteht, im Falle der hohen Meßwerte liegt ein Podsol vor.

Abb. 6:

Grundwasserentnahmerohr
für mehrmalige Beprobung



Tab. 1: Meßwerte: Dichlorpropen im Emsland
(Meßwerte in $\mu\text{g/l}$; die dazugehörigen Grundwasserflurabstände stehen
in Klammern)

Feld A	Brunnen	21.12.84	beprob. am 14.3.85	8.5.85
	A 1 (Grasrand)	54 (1,22 m)	19 (1,36 m)	5 (1,52 m)
	A 2	8620 (1,20 m)	3696 (1,44 m)	1843 (1,62 m)
	A 3	3220 (0,98 m)	2773 (1,04 m)	- -

Feld B	Brunnen			
	B 1 (Grasrand)	1 (1,68 m)	1 (1,71 m)	<1 (1,73 m)
	B 2	1 (1,66 m)	5 (1,82 m)	- -
	B 3	1 (1,65 m)	4 (1,73 m)	<1 (1,70 m)

Im Fall von Feld A nehmen die Dichlorpropen-Gehalte im Grundwasser ab, nachdem sie bei unseren Messungen im Dezember am größten waren. Da das Dichlorpropen im November ausgebracht wurde, deutet dieser Umstand auf eine schnelle Ausbreitung im Boden hin. Die Meßwerte sind aber auch nach Monaten noch verhältnismäßig hoch.

3.5 Analytik

Bei der Probenaufbereitung wurde das im Grundwasser enthaltene Dichlorpropen um den Faktor 200 angereichert.

Die Quantifizierung erfolgte mit Hilfe eines Elektroneneinfangdetektors (ECD). Die Bestimmungsgrenze lag deutlich unter 1 µg/l. Unter Anwendung des gleichen Verfahrens wurden umfangreiche Wiederfindungsversuche durchgeführt. Diese Versuche führten zu folgenden Ergebnissen:

Im Konzentrationsbereich von 1 µg/l ergaben sich Wiederfindungsraten von 40%; im Konzentrationsbereich von 1 mg/l lag die Wiederfindung bei 80%.

Auf Grund dieser starken Konzentrationsabhängigkeit der Wiederfindung, die zu gewissen Unsicherheiten bei der Quantifizierung führte, wurde auf eine Korrektur der ermittelten Dichlorpropengehalte bei den Grundwasserproben verzichtet. Die angegebenen Werte sind unkorrigiert, das bedeutet, daß die wahren Gehalte vermutlich größer sind als die in Tabelle 1 angegebenen. Diese Werte vermitteln einen deutlichen Eindruck davon, in welchem Maße die betroffenen Grundwässer beeinflusst sind.

Die Untersuchungen im Emsland tragen noch einen vorläufigen Charakter, weil noch nicht bekannt ist, inwieweit die Ergebnisse repräsentativ sind. Es ist jedoch geplant, in Kürze hier intensivere Beobachtungen anzustellen, die zu allgemeineren Aussagen führen sollen.

4. Atrazin

Atrazin ist ein in Mais häufig ausgebrachtes Herbizid. Auf Grund von fünf Stickstoffatomen im Molekül gehört es unter den Pflanzenbehandlungsmitteln zu den am besten analysierbaren Verbindungen. Von Grundwasserkontaminationen durch Atrazin wurde bereits mehrfach berichtet [15 - 18].

4.1 Zur Anwendung von Atrazin in Schleswig-Holstein

Der Anbau von Silomais in Dauerkultur auf leichten Böden hat in Schleswig-Holstein in den letzten etwa zehn Jahren stark zugenommen. Dabei wird oft alljährlich Atrazin eingesetzt. Nach Angaben der Landwirte beträgt die ausgebrachte Wirkstoffmenge 1 bis 1,5 kg pro Hektar und Spritzung. In Einzelfällen kommt es zur wiederholten Anwendung im selben Jahr.

4.2 Probenaufbereitung und Analytik

Die Probenaufbereitung erfolgte ähnlich wie bei den Proben aus dem Emsland. Beim Atrazin wurden jedoch die Probenextrakte nach Desorption vom Adsorbens weiter eingeeengt, wodurch eine höhere Anreicherung erzielt werden konnte. Im Gegensatz zu Dichlorpropen ist dies beim Atrazin ohne Substanzverluste möglich. Auf diese Weise wurde eine Anreicherungsrate von 10.000 erzielt.

Die Quantifizierung erfolgte mit Hilfe eines phosphor-stickstoffspezifischen Detektors (PND), die Bestimmungsgrenze liegt bei 0,01 µg/l. Die Wiederfindungsraten lagen für den gesamten interessierenden Konzentrationsbereich über 85%.

4.3 Meßergebnisse der Probenahme an einigen Dauerbrunnen

(mehrmalige Beprobung im Zeitraum von Juni 1984 bis März 1985)

Seit Mitte 1984 wird das Grundwasser von sechs Brunnen auf vier Feldern untersucht. Die ermittelten Atrazin-Meßwerte für die untersuchten Grundwasserproben sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Die hohen Meßwerte von Brunnen 1 auf Feld II sind auf die hier extrem geringen Grundwasserflurabstände zurückzuführen. Ansonsten erkennt man die Tendenz, daß mit der Dauer des Maisanbaus auch die Atrazinkonzentrationen im Grundwasser ansteigen. Dieser Zusammenhang bestätigt sich bei weiteren Untersuchungen.

Tab. 2: Atrazinkonzentrationen (µg/l) in sechs Grundwasserbeobachtungsrohren in Schleswig-Holstein und Grundwasserflurabstände (Dauerversuch)

Feld		N	D			B1	B2
Maisanbau seit		1971	1975			1979	1984
Rohr Nr.		1	2	3	4	5	6
Grundwasserflurabstände (cm)		71-104	40-71	92-116	114-142	161-262	130-147
Atrazin-	6/84	0,27	0,35	<0,05	0,11	<0,05	n.d.
konzentrationen	7/84	0,24	0,71	<0,05	0,15	0,12	n.d.
nach Beprobung	8/84	0,12	3,33	<0,05	0,18	0,06	<0,05
in	10/84	0,14	2,46	-	-	-	n.d.
	1/85	-	1,69	-	0,21	<0,05	<0,05
	3/85	-	6,75	0,52	0,23	0,17	n.d.

n.d. = nicht nachweisbar, Bestimmungsgrenze 0,05 µg/l

4.4 Ergebnisse der einmaligen Beprobung von 44 Brunnen auf 33 Feldern (vom 8.7. bis 19.7.1985)

4.4.1 Probenahme

Die großflächige Untersuchung in der Schleswiger Vorgeest diente dem Ziel, die bisher an nur wenigen Meßstellen erhaltenen Ergebnisse auf ein breiteres Fundament zu stellen. Ein großes, zusammenhängendes Gebiet wurde systematisch beprobt, wobei Flächen mit einjährigem Maisanbau ebenso Berücksichtigung fanden wie Felder, auf denen Mais bereits seit mehreren Jahren angebaut wird.

Ebenso verschieden waren die betreffenden Böden und die bei der Beprobung festgestellten Grundwasserflurabstände. Die Probenahme dauerte etwa zwei Wochen und wurde mit acht Mitarbeitern durchgeführt. Die verwendeten Brunnen wurden im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Untersuchungen innerhalb eines Tages gesetzt, beprobt und wieder abgebaut. Bei dieser Verfahrensweise ergaben sich zwei Probleme:

- a) Da nur fünf Grundwasserentnahmerohre zur Verfügung standen, könnte Atrazin unter Umständen im Entnahmerohr von einer Meßstelle zur nächsten verschleppt worden sein. Die Entnahmerohre wurden nach jeder Beprobung sorgfältig mit Leitungswasser ausgespült. Daher besteht nur für die sehr kleinen Atrazinkonzentrationen die Möglichkeit, durch Verschleppung entstanden zu sein.
- b) Die zweite Frage war, ob man verhindern kann, daß Atrazin bereits bei der Einrichtung des Bohrloches von der Oberfläche in den Grundwasserbereich gelangt, z.B. durch herabfallenden Sand. Auch diese Gefahr dürfte jedoch nur gering sein. Es erfolgte eine Überprüfung, indem bei der großflächigen Beprobung ein Feld mit einbezogen wurde, das bereits vorher über einen längeren Zeitraum beprobt worden war. Ganz in der Nähe der "alten" Brunnen wurden neue Entnahmestellen eingerichtet und sofort Grundwasserproben entnommen. Die in diesem Fall erhaltenen Atrazin-Meßwerte stimmen mit jenen überein, die unter Verwendung der alten Dauerbrunnen ermittelt werden konnten.

Die Wasserproben wurden in einem Laboranhänger aufbereitet. Der Sinn dieser Probenaufbereitung am Ort bestand darin, die anfallenden Probenvolumina zu reduzieren, so daß eine Unterbringung im Kühlschrank noch möglich war. Bei 220 Litern Wasser in 44 Aluminiumbehältern hätte es Schwierigkeiten gegeben. Eine Kühlung der Proben war aber aus Gründen der Haltbarkeit notwendig.

4.4.2 Meßergebnisse

Im Grundwasser aller 44 beprobten Brunnen auf 33 Feldern konnte Atrazin nachgewiesen werden. Tabelle 3 faßt die Meßergebnisse zusammen.

Auch hier wird deutlich, daß die Grundwasserbelastung durch Atrazin ganz entscheidend von der Maisanbaudauer abhängt. Demgegenüber scheint der Grundwasserflurabstand nicht so wichtig zu sein.

Tab. 3: Atrazin im Grundwasser (Schleswig-Holstein)

Probenahme: 8. bis 19. Juli 1985

Beprobte wurden 44 Brunnen auf 33 Feldern.

kleinste ermittelte Atrazinkonzentration: 0,01 µg/l

größte ermittelte Atrazinkonzentration: 17,52 µg/l

Atrazinkonzentration:	Zahl der Brunnen:
<0,1 µg/l	18
0,1 - 0,5 µg/l	16
0,5 - 1,0 µg/l	4
>1,0 µg/l	6

Anbaudauer und Grundwasserflurabstand im Falle der Brunnen mit Atrazinkonzentrationen über 0,5 µg/l:

Nr.	Atrazin-konzentration (µg/l)	Anbaudauer (Jahre)	Grundwasser-flurabstand (cm)
2a	1,93	6	247
4b	0,63	8	198
6a	17,52	7	313
6b	1,93	7	362
7	1,30	13	199
8a	2,34	3	249
9	0,54	15	198
10	0,78	2	179
24	1,45	5	40
26a	0,52	11	71

Mittelwert der Atrazinkonzentrationen im Grundwasser nach einem Jahr Maisanbau: 0,14 µg/l

kleinster Wert: 0,01 µg/l

größter Wert: 0,32 µg/l

In den zehn Fällen, wo Atrazinkonzentrationen über 0,5 µg/l nachgewiesen werden konnten, liegt die durchschnittliche Anbaudauer für Mais bei acht Jahren, nur in zwei Fällen wurde weniger als fünf Jahre lang Mais angebaut. Bei den Feldern mit nur einjährigem Maisanbau liegt die durchschnittliche Atrazinkonzentration im Grundwasser bei 0,14 µg/l.

Neben Atrazinkonzentrationen und Grundwasserflurabständen wurden noch weitere Größen bestimmt. Es wird zur Zeit untersucht, welche Zusammenhänge zwischen Bodenbeschaffenheit, Grundwasserparametern, Aufwandmengen und Atrazin-Meßwerten bestehen. Die hier vorliegenden Abhängigkeiten sind wahrscheinlich sehr komplex.

5. Schlußfolgerungen

Im Falle des Dichlorpropens ist zu klären, inwieweit die bisherigen Befunde repräsentativ sind. Sollten sich die ermittelten Belastungen an weiteren Standorten bestätigen, wäre die Untersuchung auch tiefer gelegenen Grundwassers angezeigt, um mögliche Beeinflussungen frühzeitig zu erkennen.

Im Falle von Atrazin ist festzustellen, daß eine Grundwasserbeeinträchtigung bei langjährigem Maisanbau auf sandigen Böden - verbunden mit der alljährlichen Ausbringung von Atrazin - wahrscheinlich ist.

Da ähnliches auch für weitere Pflanzenbehandlungsmittel und andere Kulturen gelten kann, sollten weitere gezielte Untersuchungen einsetzen, um eine Bestandsaufnahme mit hinreichendem Datenmaterial zu erhalten.

Dies würde helfen, die Diskussion um Pflanzenbehandlungsmittel im Grundwasser weiter zu versachlichen und wäre die Grundlage für einen verbesserten Grundwasserschutz.

Für die Förderung des Projekts danken wir dem Umweltbundesamt und dem Bundesminister des Innern.

Literatur

1. Jahresbericht des Industrieverbandes Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel e.V. (IPS), Frankfurt
2. Bundesgesetzblatt, Jahrgang 1980, Nr. 79. Verordnung über Anwendungsverbote und -beschränkungen für Pflanzenbehandlungsmittel (Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung)
3. Bundesgesetzblatt, Jahrgang 1982, Nr. 30. Erste Verordnung zur Änderung der Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung
4. DDT-Gesetz vom 7.8.1972 in der Fassung vom 2.3.1974
5. Zaki, M.H., Moran, D., Harris, D.: Pesticides in groundwater: the aldicarb story in Suffolk County, N Y. Am. J. Public Health 72 (1982), 1391 - 1395
6. Zandvoort, R., van den Born, G.W., Braber, J.M., Smelt, J.H.: Leaching of the herbicide bromacil after application on railroads in the Netherlands. Water, Air, Soil Pollut. 13 (1980), 363 - 372
7. Milde, G., Pribyl, J., Kiper, M., Friesel, P.: Problems of pesticides use and the impact on ground water in: International Symposium IAH, Prague, Czechoslovakia, 1982, Proceedings Part 1

8. 18. Kongreß der Internationalen Assoziation der Hydrogeologen in Cambridge unter dem Thema "Die Hydrogeologie im Dienste des Menschen" (1985)
9. Scoggins, M.W., Skurcenski, L.: Determination of N-methyl-2-pyrrolidone in waste water at the ppm level. *J. Chromatogr. Sci.* 15 (1977), 573 - 574
10. Yamato, Y., Suzuki, M., Watanabe, T.: Extraction of benzene hexachloride isomers from water samples, using a macroreticular resin. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 61 (1978), 1135 - 1139
11. Ramstad, T., Armentrout, D.N.: Determination of "total" chlorophenols in a brine by a modified 4-aminoantipyrine test after column cleanup. *Anal. Chim. Acta* 102 (1978), 229 - 231
12. Berkane, K., Caissie, G.E., Mallet, V.N.: The use of Amberlite XAD-2 resin for the quantitative recovery of fenitrothion from water - a preservation technique. *J. Chromatogr.* 139 (1977), 386 - 390
13. Coburn, J.A., Valdmanis, I.A., Chau, A.S.: Evaluation of XAD-2 for multiresidue extraction of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls from natural waters. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 60 (1977), 224 - 228
14. McNeil, E.E., Otson, R., Miles, W.F., Rajabalee, F.J.M.: Determination of chlorinated pesticides in potable water. *J. Chromatogr.* 132 (1977), 277 - 286
15. Spalding, R.F., Exner, M.E., Sullivan, J.J., Lyon, P.A.: Chemical seepage from a tail water recovery pit to adjacent ground water. *J. Environ. Qual.* 8 (1979), 374 - 383
16. Spalding, R.F., Junk, G.A., Richard, J.J.: Pesticides in ground water beneath irrigated farmland in Nebraska, August 1978. *Pestic. Monit. J.* 14 (1980), 70 - 73
17. Wehtje, G., Leavitt, J.R.C., Spalding, R.F., Mielke, L.N., Schepers, J.S.: Atrazine contamination of groundwater in the Platte Valley of Nebraska from nonpoint sources. *Sci. Total Environ.* 21 (1981), 47 - 51
18. Diplomarbeit von H. Gießl: Untersuchungen zum Vorkommen des Herbizides Atrazin in Grundwässern der Schwäbischen Alb. Universität Hohenheim, Institut für Phytomedizin (1983/84)

Anwendung von Bodenentseuchungsmitteln im Baumschulengebiet des Kreises Pinneberg (Schleswig-Holstein) im Hinblick auf Kontaminations- möglichkeiten von Grund- und Trinkwasser - Eine Bestandsaufnahme

L. Rexilius

1. Einleitung

In der Baumschulwirtschaft kommt man heutzutage ohne den Einsatz von Pflanzenbehandlungsmitteln nicht aus. Der Bodenentseuchung (= Bodenbegasung, Bodendesinfektion) mit chemischen Mitteln kommt hier eine besondere Bedeutung zu.

Seit Ende der 50er Jahre hat sich der Einsatz dieses Betriebsmittels als Standardmaßnahme in allen nach modernen Gesichtspunkten geführten Baumschulen durchgesetzt. Die chemische Bodenentseuchung besteht darin,

a) Nematoden verschiedener Art (Wurzelgallenälchen, zystenbildende Nematoden, wandernde Wurzelneematoden).

b) bodenbürtige pflanzenpathogene Pilze und

c) keimende Unkrautsamen

auf Kulturflächen zu beseitigen bzw. auf ein vertretbares Maß zurückzudrängen und so dem Problem der sog. "Bodenmüdigkeit" wirkungsvoll zu begegnen [1].

Die Notwendigkeit, Bodenentseuchungsmaßnahmen durchzuführen, besteht, wie gesagt, wegen der hohen Intensitätsstufe der Baumschulwirtschaft schon seit etlichen Jahren.

Die Aufwendungen für die Infrastruktur in Baumschulen, etwa in Form von Beregnungsanlagen und dichtem Wegenetz, sind so hoch, daß inzwischen auf dem Eigenland der Haupterwerbsbetriebe ein Wechsel zwischen landwirtschaftlicher Nutzung und Baumschulnutzung kaum noch möglich erscheint. Außerdem stellen die Abnehmerländer sehr hohe phytosanitäre Anforderungen an die Qualität der Baumschulerzeugnisse: Als besonders bedeutungsvoll gelten beispielsweise wurzelgallenbildende und bestimmte wandernde Wurzelneematoden. Sie werden von einigen Importländern als Quarantäne-Schädlinge angesehen. Befallene Sendungen würden bei der Einfuhr zurückgewiesen.

Da sich Nematoden im Gegensatz zu den Bodeninsekten im Boden kaum fortbewegen, müssen Nematizide die Fähigkeit haben, zu ihrem Wirkort zu gelangen. Der Wirkungsgrad eines Bodenbegasungsmittels hängt daher wesentlich von seinem Verteilungsvermögen im Boden ab. Also müssen diese Mittel relativ hohe Dampfdrücke besitzen; ihre Verbreitung erfolgt in erster Linie über die Gasphase.

Bei der Mehrzahl der geeigneten Produkte handelt es sich um kurzkettige halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Methylbromid, 1,2-Dibromethan, 1,2-Dibrom-3-chlorpropan oder 1,3-Dichlorpropan [2]. Vom letztgenannten wird in diesem Bericht noch häufiger die Rede sein.

Weiterhin zählen zu den nematiziden Wirkstoffen Methylisothiocyanat (Methylsenfö) und einige Methylisothiocyanat abspaltende Verbindungen, z.B. Dazomet [2].

In der Tabelle 1 sind die für die im Zusammenhang mit der zu behandelnden Thematik wichtigsten physikalisch-chemischen und toxikologischen Kenndaten der in zugelassenen Bodenentseuchungsmitteln enthaltenen Wirkstoffe aufgeführt; besonderes Augenmerk verdienen hierbei die Parameter Dampfdruck und Wasserlöslichkeit. Diese bedingen neben der hohen Mobilität der genannten Verbindungen in der Gasphase eine vergleichsweise hohe Beweglichkeit in der Bodenwasserphase.

Tab. 1: Physikalisch-chemische und toxikologische Kenndaten der in z.Z. zugelassenen Bodenentseuchungsmitteln enthaltenen Wirkstoffe [3, 4]

Wirkstoff (Common name)	Molmasse	Siedepunkt °C	Dampfdruck mbar (°C)	Wasserlös- lichkeit g/100ml(°C)	LD ₅₀ (Ratte, p.o.) mg/kg KM
Aldicarb	190,3	Zers. ab 100 °C	10 ⁻⁴ (25)	0,9 (30)	0,9
Dazomet	162,3	nicht destill.	3x10 ⁻⁶ (20)	0,3 (20)	520 - 640
1,3-Dichlor- propan	111				127 - 140
cis-Isomer		101	33 (20)	0,27	keine Angaben
trans-"		111	25 (20)	0,28	
Methyliso- thiocyanat	73,1	119	27,6 (20) 54 (35)	0,76	72 - 175
Methylbromid	94,95	4,5 (1013 mbar)	2426 (25)	1,34 (20)	0,63 (6h) *)

*) LC₁₀₀ (mg/l Atemluft)

2. Zulassungsbeschränkungen zum Grund- und Trinkwasserschutz

Die in der Bundesrepublik Deutschland z.Z. zugelassenen Bodenentseuchungsmittel sind in der Tabelle 2 zusammengestellt [5].

Für die Anwendung von Bodenentseuchungsmitteln sind in festgesetzten Wasserschutzgebieten Anwendungsverbote und -beschränkungen erteilt worden.

Die Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung vom 19.7.1980, geändert durch Verordnung vom 2.8.1982, verbietet ihre Anwendung in den Schutzzonen I und II. In den Schutzzonen III bzw. III A besteht ein Anwendungsverbot mit Erlaubnisvorbehalt [6].

Tab. 2: Alle für das Anwendungsgebiet "Baumschulen" in der Bundesrepublik Deutschland zugelassenen Nematizide und Bodenentseuchungsmittel (Stand: Oktober 1985) [5]

Wirkstoff(e)	Gehalt	Mittel	Anwendung gegen / zur	Aufwandmenge g o. ml/m ²
Aldicarb	5 %	Temik 5 G	Wandernde Wurzel- nematoden	10
Dazomet	98 %	Basamid Granulat	Bodenpilze sowie keimende Unkraut- samen Wandernde Wurzel- nematoden Gallenbildende Wurzel-nematoden	40 - 50 30 - 40 40 - 50
Dichlorpropen	1185,7 g/l	Shell D-D Super	Wandernde Wurzel- nematoden	30
Dichlorpropen	1108 g/l	Telone II	Wandernde Wurzel- nematoden	35
Dichlorpropen+ Methylisothio- cyanat	470+ 235 g/l	Di-Trapex	Bodenpilze sowie keimende Unkraut- samen Wandernde Wurzel- nematoden	75 20 - 30
Methylbromid	99,5 %	Terabol (Büchsver- fahren) Zedesa Methylbromid	Bodenpilze sowie Samen- und Wurzel- kräuter Wandernde und gallenbildende Wurzel-nematoden	50

Alle Mittel haben die BBA-Auflage: W 1

Neben diesen Anwendungsverböten und -beschränkungen gibt es zusätzlich gewisse Auflagen der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft als Zulassungsbehörde, die ebenfalls den Schutz des Grundwassers vor Verunreinigungen zum Ziel haben.

Die hier in Rede stehenden Bodenentseuchungsmittel (siehe Tabelle 2) sind sämtlich mit der Wasserschutzgebietsauflage W 1 bewehrt:

"Keine Anwendung in Zuflußbereichen, Einzugsgebieten von Grund- und Quellwassergewinnungsanlagen bzw. Trinkwassertalsperren."

Wenn also bei der Zulassung von Mitteln die Auflage W 1 erteilt wird, werden die entsprechenden Wirkstoffe auch in die Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung aufgenommen. Dies ist bislang bei Wirkstoffen mit den Auflagen W 2 bzw. W 3 nicht der Fall.

An dieser Stelle eine kurze Erläuterung des Rechtscharakters dieser Auflage: Die Hersteller bzw. Vertreiber von Pflanzenbehandlungsmitteln sind nach dem Pflanzenschutzgesetz verpflichtet, die besagten Auflagen der Zulassungsbehörde in die Gebrauchsanweisungen aufzunehmen. Der Anwender begeht pflanzenschutzrechtlich aber keine Ordnungswidrigkeit, wenn er die Auflagen mißachtet, da die Zulassung nur Einfuhr und Vertrieb, nicht aber die Anwendung von Pflanzenbehandlungsmitteln regelt.

Zwar wird sich normalerweise der Anwender nicht mit der Einrede mangelnden Verschuldens entlasten können, wenn er unter Mißachtung der Auflagen anwendet und als Folge dieses Handelns eine Verunreinigung des Grundwassers eintritt und ggf. Ersatzansprüche gestellt werden. Jedoch ist die Anwendung von Pflanzenbehandlungsmitteln mit grundwassergefährdenden Eigenschaften mit Hilfe der bisherigen Rechtsmittel vorbeugend nicht zu unterbinden.

Zu unterbinden ist die Anwendung solcher Mittel nur auf folgende Weise:

- a) für Wirkstoffe, die in die Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung aufgenommen worden sind, durch Festsetzung von Wasserschutzgebieten und
- b) für Pflanzenbehandlungsmittel, die bei der Zulassung mit den Wasserschutzgebietsauflagen W 2 und W 3 versehen worden sind, durch Aufnahme in den Verbotskatalog der Zone II von Wasserschutzgebiets-Verordnungen.

Danach bedürfte gemäß Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung die Anwendung dieser Mittel in der Schutzzone III bzw. III A der Zustimmung der nach Landesrecht zuständigen Behörde. In Schleswig-Holstein sind dies die 6 Ämter für Land- und Wasserwirtschaft.

3. Zur Baumschulwirtschaft in Schleswig-Holstein

Die Existenz von Baumschulen in Schleswig-Holstein ist schon seit Ende des 16. Jahrhunderts belegt. Das Baumschulengebiet speziell im Kreis Pinneberg, im Südwesten des Landes, geht historisch auf die Initiative eines Barons von Voght aus Flottbek zurück, der im Jahre 1796 mit Hilfe des schottischen Baumschulers Booth begonnen hat, Hamburger Kaufleute und Reeder zur Gestaltung

ihrer Parks und Gartenanlagen mit eigens hierfür herangezogenen Gehölzen zu versorgen [7].

Die in den nachfolgenden Jahrzehnten steigende Kultivierung von Forstpflanzen für die Anlage von Knickpflanzungen sowie die Anzucht von Weihnachtsbäumen führte gerade in dieser Region zu einer Häufung baumschulmäßig genutzter Flächen [7].

Begünstigt wurde diese besondere Nutzungsintensivierung vorrangig durch zwei Faktoren:

1. Boden

Das genannte Gebiet, im wesentlichen also der heutige Landkreis Pinneberg, ist Teil der norddeutschen Tiefebene. Es setzt sich zusammen aus Geest (Hohe Geest) und Marsch, wobei Sandböden ca. 40%, sandige Lehm Böden ca. 25%, Marschböden ca. 20% und Moorböden ca. 15% ausmachen. Zur Anfangszeit des Baumschulwesens waren die mageren Heide- und Moorflächen für eine herkömmliche landwirtschaftliche Nutzung wenig oder überhaupt nicht geeignet, so daß sich auf diesen die ältesten Baumschulen konkurrenzlos ansiedeln konnten [7].

2. Klima

Desgleichen hat das Klima im genannten Gebiet zur Ausweitung der Baumschulwirtschaft maßgebend beigetragen. Die Niederschläge - im langjährigen Mittel ca. 730 mm - sind so günstig verteilt, daß sie zur Zeit des Pflanzenwachstums ansteigen, im August ihr Maximum haben und sich ab September wieder verringern. Die Temperaturen werden - wie im übrigen Schleswig-Holstein auch - durch die Lage zwischen Nord- und Ostsee bestimmt.

Dieser maritime Einfluß äußert sich in ausgesprochen geringen Schwankungen zwischen den Jahreszeiten sowie zwischen Tag und Nacht. Z.B. sind im Herbst die Böden in Schleswig-Holstein noch offen, und ein Versand von Baumschulerzeugnissen (vor allem Gehölzen) ist noch lange möglich, während dann oft in Süddeutschland schon Frostwetter eingetreten ist.

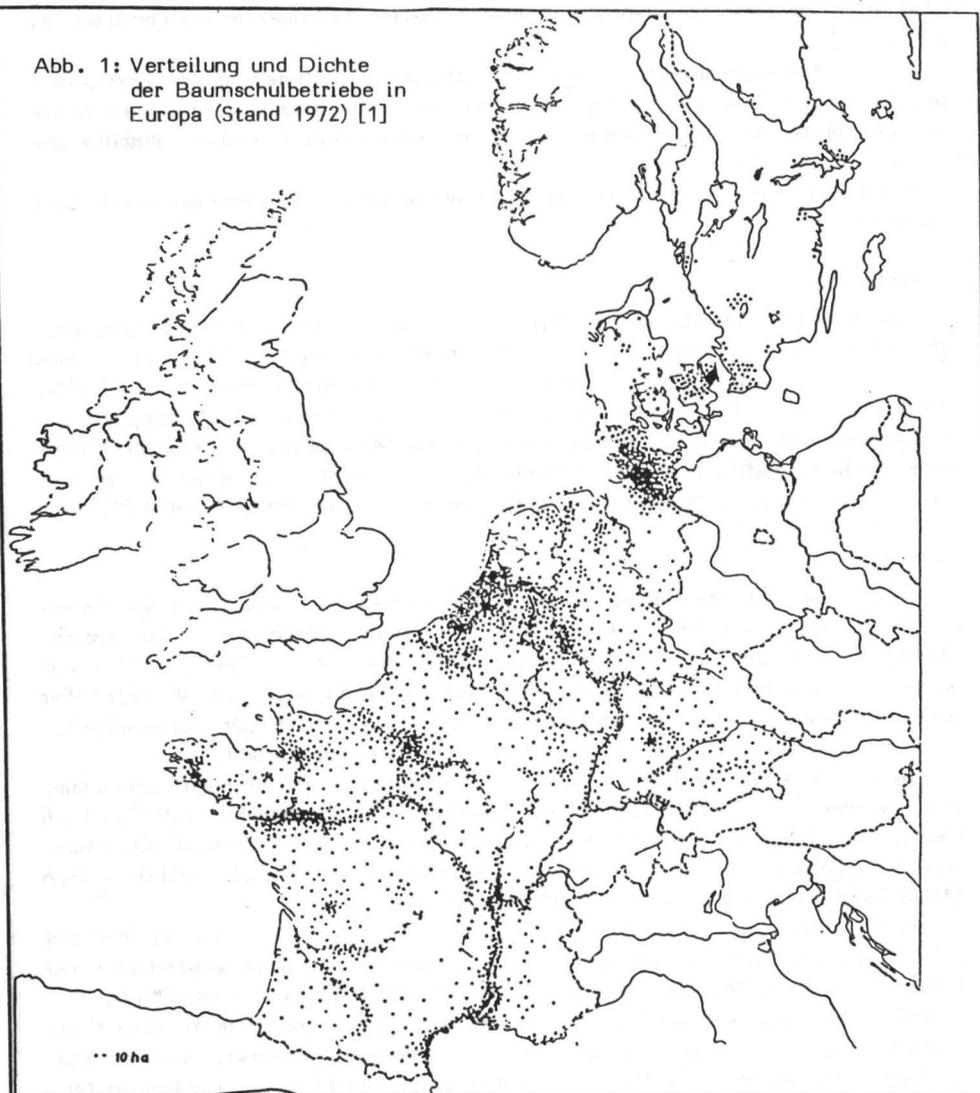
Im Frühjahr gilt praktisch das Gegenteil: Im Rhein-Main-Gebiet herrscht bereits offenes Wetter, während die Temperaturen in Schleswig-Holstein nur langsam ansteigen. Man spricht daher zu Recht vom "Kühlhaus Holstein" [7].

Die Lage zwischen den Meeren bedingt aber auch eine hohe relative Luftfeuchtigkeit, die sich deshalb nicht pflanzenschädigend auswirkt, weil windstille Tage sehr selten sind. Die Sonnenscheindauer weicht vom langjährigen Mittel des Bundesgebietes nicht wesentlich ab, sie zeigt in den Monaten Mai und Juni die höchsten Werte, was sich günstig auf das Pflanzenwachstum auswirkt.

Abbildung 1 gibt eindrucksvoll die Konzentration von Baumschulbetrieben im besagten Gebiet - auch im europäischen Rahmen - wieder.

Das Zusammenwirken aller Einflußgrößen hat schließlich dazu geführt, daß das Holsteiner Baumschulengebiet heute in bezug auf die baumschulmäßig genutzte Gesamtfläche, auf die Anzahl der Baumschulbetriebe sowie auf die Anzahl der angebauten Gehölze (Forstpflanzen, Laub- und Nadelgehölze, Veredlungsunterlagen) weltweit an der Spitze steht [1].

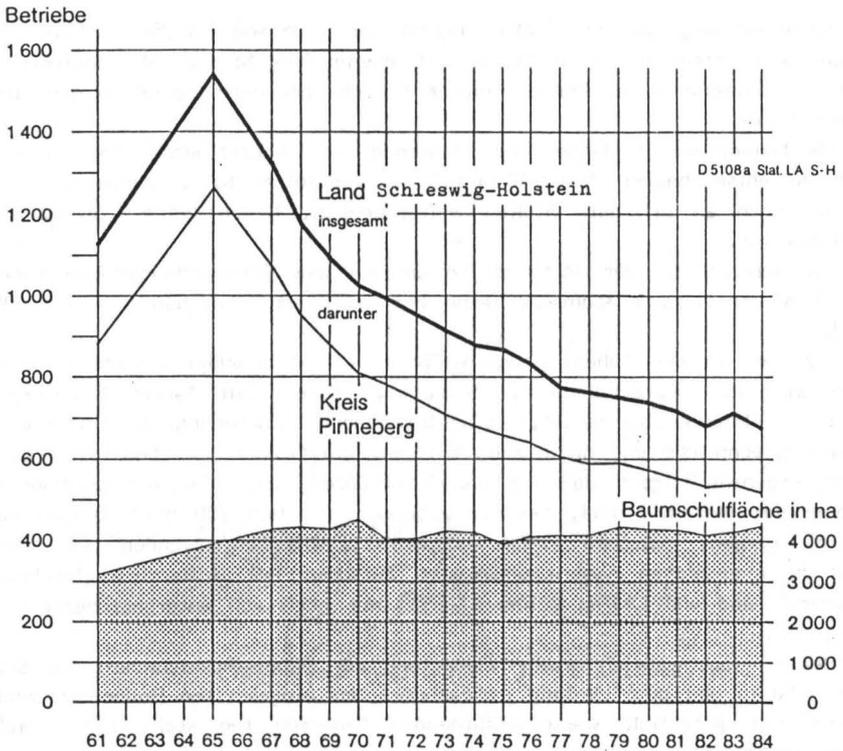
Abb. 1: Verteilung und Dichte der Baumschulbetriebe in Europa (Stand 1972) [1]



Die Abbildung 2 zeigt die Entwicklung der Baumschulwirtschaft von 1961 bis 1984 landesweit und bezogen auf den Kreis Pinneberg einmal an Hand der Zahl der Baumschulbetriebe und zum anderen an Hand der baumschulmäßig genutzten Flächen in Hektar [8].

Danach hat sich die Baumschulfläche in Schleswig-Holstein innerhalb der letzten 20 Jahre auf ca. 4.000 ha eingependelt, von denen sich allein im Anbau-

Abb. 2: Baumschulbetriebe und -flächen 1961 bis 1984 [8]



zentrum im Kreis Pinneberg über 80% befinden. Die gesamte Baumschulfläche in diesem Kreis beträgt nach amtlicher Erhebung 1985 (vorläufig) 3.525 ha und gliedert sich in 47% Ziergehölze (1.669 ha), 28% Forstpflanzen (970 ha) sowie 4% Obstgehölze (134 ha). Die verbleibenden 21% (752 ha) dienen zum großen Teil der "Erholung" (Brache, Gründüngung) bzw. der Aufnahme sonstiger Gehölze, von Einschlägen und von Mutterpflanzen [9].

Um einmal die wirtschaftliche Bedeutung dieser Produktionssparte zu verdeutlichen, seien die (aus den Katalogpreisen errechneten) Verkaufserlöse einiger Baumschulerzeugnisse beispielhaft genannt (Stand 1982) [10]:

Rosengewächse	160.000 DM/ha
Apfelarten	300.000 DM/ha
Edeltannen	1.650.000 DM/ha

Diese Zahlen werden nach 1 bzw. 2 Jahren Standzeit erreicht. Und auch ein Wort zum Gesamtwert der Exportsaison 1984/85 an Baumschulerzeugnissen aus Schleswig-Holstein: Im Bereich Hochbaumpflanzen wurden 14,3 Mio. DM und im Bereich Forstpflanzen wurden 6,9 Mio. DM, zusammen also 21,2 Mio. DM an Verkaufserlösen erzielt [10].

4. Bodenentseuchung in Baumschulen im Kreis Pinneberg

Wenn eingangs von der Notwendigkeit die Rede war, in Baumschulen allgemein Bodenentseuchungsmaßnahmen mit chemischen Mitteln durchzuführen, so gilt dies angesichts der Nutzungsdichte für das genannte Gebiet in ganz besonderem Maße.

Da bislang weder Handel noch Anwender verpflichtet sind, Angaben bezüglich zu entseuchender Anbauflächen bzw. verkaufter bzw. angewendeter Präparatmengen an offizielle Stellen weiterzugeben, liegen keine exakten Zahlen hierüber vor.

Im Durchschnitt der Jahre dürfte die jährliche Entseuchungsfläche aber etwa 10% der Gesamt-Baumschulfläche betragen, also zwischen 350 und 400 ha [10].

Von den in der Tabelle 2 aufgeführten - zugelassenen - Entseuchungsmitteln wird im Baumschulengebiet Schleswig-Holstein seit Jahren bevorzugt das Mittel Di-Trapex angewendet, wofür biologische, anwendungstoxikologische, anwendungstechnische und nicht zuletzt finanzielle Gründe sprechen [8]. Man muß sich vergegenwärtigen, daß für die Durchführung einer Bodenentseuchungsmaßnahme mit diesem Mittel, bei der zugelassenermaßen 200 bis 500 l/ha ausgebracht werden, zwischen 1.900 und 4.800 DM/ha aufzuwenden sind. Hierbei sind die eigentlichen Ausbringungskosten zwischen 180 DM/ha (Pflugfurchen-Dosiergerät) und 400 DM/ha (Climax-Gerät) nur noch von untergeordneter Bedeutung [10].

Bei der nachweislich großen Bedeutung der Baumschulwirtschaft für Schleswig-Holstein und dem Umfang insbesondere der eingesetzten Bodenentseuchungsmittel mit potentiell wassergefährdenden Eigenschaften stellt sich gleichsam zwingend die Frage nach ihrer denkbaren oder tatsächlichen Kontaminationsmöglichkeit für Grund- und im weiteren auch für Trinkwasser in der angesprochenen Region.

5. Trinkwasserversorgung im Großraum Pinneberg

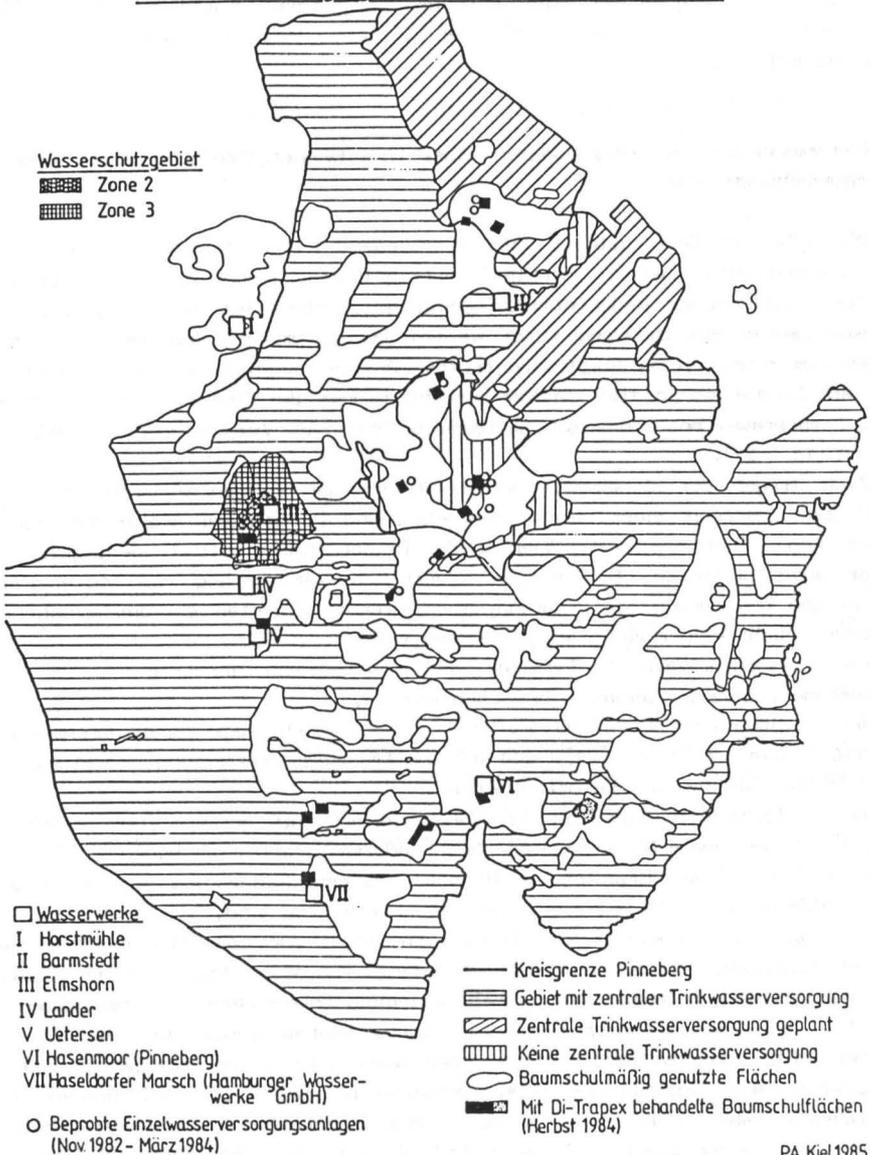
Die Abbildung 3 zeigt den Kreis Pinneberg mit den Gebieten, die inzwischen an eine zentrale Wasserversorgung angeschlossen sind, die demnächst zentral versorgt werden und für die vorläufig eine zentrale Versorgung nicht vorgesehen ist [11].

Der über die öffentliche Wasserversorgung erreichte Versorgungsgrad der Bevölkerung des Kreises Pinneberg betrug im Jahr 1979 bereits 93,4% und hat sich inzwischen auf über 97% erhöht [12].

Die im Großraum Pinneberg aus 19 Wasserwerken geförderte Rohwassermenge (ausschließlich Grundwasser) bewegte sich von 1975 bis 1983 zwischen 20,1 und 20,9 Mio. m³/Jahr [12].

Abb. 3

Landkreis Pinneberg
Trinkwasserversorgung und Baumschulfflächen (Stand 1985)



PA Kiel 1985

- Erstellt nach (10), (11) -

Das Wasserwerk "Haseldorfer Marsch" (Louisenhöhe) bei Wedel, das von der Hamburger Wasserwerke GmbH, Hamburg, betrieben wird, hat im gleichen Zeitraum jährlich durchschnittlich 8,45 Mio. m³ Rohwasser gefördert. Dabei ist der für die Versorgung der Stadt Hamburg vorgesehene Anteil auf 60 bis 70% zu veranschlagen; der Rest ergänzt den im Kreis Pinneberg benötigten Trinkwasserbedarf [13].

6. Untersuchungen zu Möglichkeiten einer Grundwassergefährdung durch Bodenentseuchungsmittel

Wie schon erwähnt, gibt es dort überwiegend leichte Böden, die sich zwar für baumschulische Zwecke vorteilhaft nutzen lassen, jedoch gleichzeitig bezüglich des Einsatzes von Bodenentseuchungsmitteln problematisch sein können.

Aus zahlreichen Untersuchungen weiß man inzwischen, daß gerade leichte Böden nur eine geringe Sorptionskapazität für die vorgenannten Stoffe besitzen und ein Eindringen in tiefere Bodenschichten über die Dampf- und auf Grund einer nennenswerten Wasserlöslichkeit auch über die Wasserphase zu befürchten ist [14 - 22].

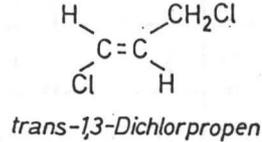
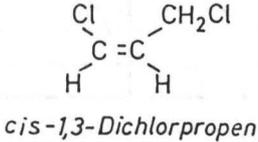
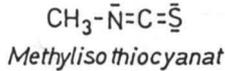
Zwar tragen die Wasserschutzgebietsauflagen der Zulassungsbehörde der berechtigten Besorgnis einer Grundwassergefährdung in gewisser Weise Rechnung, jedoch kann allein wegen der Vielfalt der in der Praxis auftretenden, d.h. im Labor nicht prüfaren, Bedingungen hinsichtlich Versickerung von Mittelanteilen in den Untergrund bis in grundwasserführende Schichten ein diesbezügliches Restrisiko nicht immer völlig ausgeschlossen werden.

Diese Besorgnis sowie die Tatsache, daß im Großraum Pinneberg

- besonders viele Wasserwerke betrieben werden,
- die Bevölkerungsdichte (390 P./km²) im Vergleich zum Landesdurchschnitt (166 P./km²) hoch ist [23] und deren Trinkwasserversorgung praktisch zu 100% aus Grundwasser bestritten wird,
- die Deckschichten über den Grundwasserleitern mit guten Filtereigenschaften z.T. geringere Mächtigkeiten als in anderen Landesteilen haben,
- schließlich in den Baumschulen Bodenentseuchungsmaßnahmen mit grundwassergefährdenden Mitteln bis auf weiteres unabwendbar sind,

fürten nach umfangreichen Vorarbeiten, an denen auch das Geologische Landesamt Schleswig-Holstein und das Landesamt für Wasserhaushalt und Küsten Schleswig-Holstein beteiligt waren, 1978 zu einem entsprechenden Untersuchungsvorhaben des Pflanzenschutzamtes des Landes Schleswig-Holstein. Bei diesem Projekt sollte zunächst modellhaft - wenn auch unter Praxisbedingungen - das Rückstands- und Migrationsverhalten von cis- und trans-1,3-Dichlorpropen und Methylsenfö (Abb. 4) im Boden sowie im oberflächennahen Grundwasser (Sickerwasser) nach praxisüblicher Ausbringung auf zwei typischen Baumschulflächen untersucht werden.

Abb. 4: Die Wirksubstanzen des Bodenentseuchungsmittels Di-Trapex



Dazu wurden am 20.10.1978 jeweils 50 ml/m² des Handelsproduktes Di-Trapex der Fa. Schering, Berlin, mit einem Pflugfurchen-Dosiergerät ausgebracht. Um die Einwaschung in den Untergrund zu forcieren, erhielten zuvor abgesteckte Teile beider Versuchsflächen über betriebseigene Beregnungsanlagen eine zusätzliche Regengabe von 40 mm. Die hierbei erzielten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen (siehe auch [24]).

1. Methylsenföl

1.1 Boden

Methylsenföl ließ sich im Boden beider Standorte bei maximaler Entnahmetiefe bis 400 cm vom 4.Tag (1. Probenahme) bis zum 59. Tag nach der Behandlung in den Schichten bis 40 cm Tiefe nachweisen.

1.2 Wasser

Im oberflächennahen Grundwasser, das auf den Versuchsflächen in 4 m langen Kunststoffröhrchen mit Siebschlitzenden gesammelt wurde, waren nur am 10. Tag nach der Behandlung in einer Probe Wirkstoffanteile von 37 µg/l gemessen worden (Bestimmungsgrenze: 1 µg/l).

2. 1,3-Dichlorpropen

2.1 Boden

auf beiden Versuchsflächen war 1,3-Dichlorpropen vom 4. bis zum 91. Tag nach der Behandlung in praktisch allen untersuchten Bodenschichten (bis 300 cm unter Flur) nachweisbar (Bestimmungsgrenze: 1 µg/kg).

Die zusätzliche Beregnung führte auf beiden Standorten bis zu einer Bodentiefe von 200 cm zu einem mehr oder minder deutlichen Einwaschungseffekt, wobei die Stoffkonzentrationen im Boden der beregneten Teilflächen über denen der unberegneten Teilstücke lagen (Abb. 5a, b).

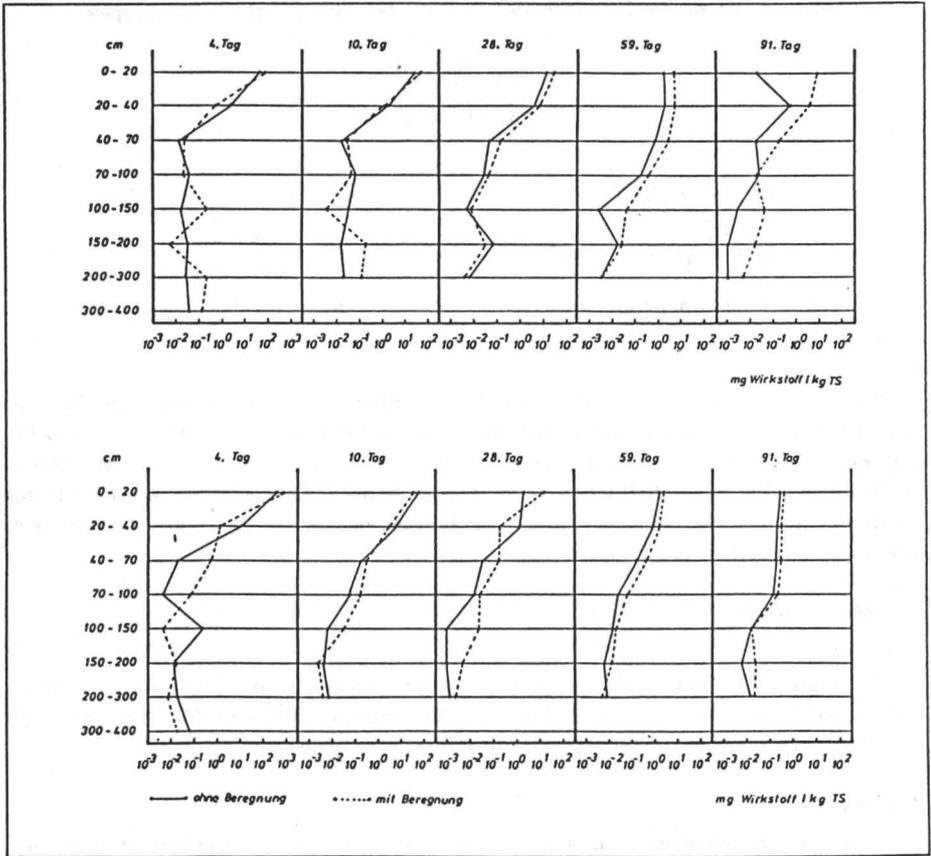


Abb. 5: Rückstände von 1,3-Dichlorpropen im Boden von
 a) Heidgraben (oben) und
 b) Groß-Nordende vom 4.-91. Tag nach der Behandlung [24]

2.2 Wasser

Im Wasser aus den als Brunnen genutzten Peilrohren beider Versuchsflächen wurden vom 28. bis zum 140. Tag nach der Behandlung kontinuierlich ansteigende Dichlorpropen-Gehalte gefunden. Die Werte bewegten sich zwischen 0,02 und 3,2 $\mu\text{g/l}$ (Bestimmungsgrenze: 0,02 $\mu\text{g/l}$ Gesamt-1,3-Dichlorpropen).

In einem Falle konnten noch 140 Tage nach der Applikation 1,4 $\mu\text{g/l}$ ermittelt werden.

In den Betriebsbrunnen, die 10 bzw. 25 m von den behandelten Flächen

entfernt lagen, wurde Dichlorpropen ebenfalls nachgewiesen, und zwar vom 59. bis zum 140. Tag mit Gehalten zwischen 0,06 und 0,9 µg/l.

Während die das Methylsolföl betreffenden Ergebnisse hinsichtlich der Grundwasserkontaminationsfähigkeit insgesamt als günstig angesehen werden konnten, gaben die Dichlorpropenbefunde insbesondere der Beregnungwasserproben den Ausschlag für weitere Untersuchungen.

7. Untersuchungen von Trinkwässern auf Bodenentseuchungsmittel

Nach diesen Befunden war es denkbar, daß unter ungünstigen Witterungsbedingungen (hohe Niederschläge, niedrige Boden- und Lufttemperaturen), wie sie z.Z. der Durchführung von Bodenentseuchungsmaßnahmen normalerweise herrschen, Wirkstoffanteile nach praxisüblicher Ausbringung auf Flächen mit hohem Grundwasserstand im Grundwasser gelöst und in Richtung einer Wasserentnahmestelle, z.B. Hausbrunnenanlage, transportiert werden. Außerdem war nicht auszuschließen, daß die örtlichen hydrogeologischen Bedingungen eine Verfrachtung in tiefere Bodenschichten und damit hin zu tieferliegenden Grundwasserleitern begünstigen könnten.

Da weitergehende Informationen hierzu nur mit einem erheblichen finanziellen Aufwand erreichbar gewesen wären, und man zunächst daran interessiert war, eine momentane - fiktive oder tatsächlich vorhandene - Belastungssituation für das Grund- und Brauchwasser mit Dichlorpropen im Kreis Pinneberg zu erkennen, entschlossen sich das Pflanzenschutzamt des Landes Schleswig-Holstein und das Landesamt für Wasserhaushalt und Küsten Schleswig-Holstein zu folgendem weiteren Vorgehen:

Über einen längeren Zeitraum sollten in regelmäßigen Abständen Roh- und Reinwasser einiger nach bestimmten Kriterien ausgewählter Wasserwerke aus dem Kreis Pinneberg sowie aus dem benachbarten Kreis Steinburg auf das Vorhandensein von 1,3-Dichlorpropen untersucht werden. Weiterhin war beabsichtigt, zum gleichen Zweck eine bestimmte Anzahl von Grundwassermeßstellen in den Einzugsgebieten dieser Wasserwerke zu beproben.

Auf diese Weise sollte - gewissermaßen nach Art einer "Rasterfahndung" - zu klären versucht werden, ob dieser Stoff nach bekanntlich langzeitiger Anwendung in dem besagten Gebiet inzwischen die grundwasserführenden Schichten der Einzugsgebiete erreicht hat und in meßbaren Konzentrationen im Grundwasser auftritt.

In Zusammenarbeit mit dem Landesamt für Wasserhaushalt und Küsten Schleswig-Holstein wurden zunächst 6 - später 7 - Wasserwerke ausgewählt, die wegen der Untergrundbeschaffenheit in ihren jeweiligen Einzugsgebieten bzw. wegen der z.T. relativ flachgründigen Entnahmetiefen der Förderbrunnen am ehesten Ergebnisse im Sinne der genannten Fragestellung erwarten ließen. Abbil-

Tab. 3: Untersuchung von Grund-, Roh- und Rein-(Trink-)wasserproben einiger Wasserwerke im Kreis Pinneberg auf 1,3 Dichlorpropan (Nov. 1981 - März 1984) - Gesamtprobenaufkommen -

Art des Wassers	*)	W A S S E R W E R K												
		Barmstedt n**)	Elmshorn I (Köhhholz) n	Haseldorfer Marsch n	Horstmühle n	Lander(Gr.- Nordende) n	Pinneberg (Hasenmoor) n	Uetersen n						
Rohwasser	PA	73	88		56	127	-	34	83					
	LW	4	40	6	37	7	66	3	27	3	30	14	130	
	Σ	113	133		93	193	27	64					213	
836														
Rein-(Trink-) wasser	PA	5	5		6	6	-	6	6					
	LW	1	10	1	10	1	10	1	10	1	10	1	10	
	Σ	15	15		16	16	10	16					16	
104														
Grundwasser (Grundwasser- meßstelle)	PA	-***)	37		-	-	-	-	-	48	-			
	LW	-	-	5	27	-	-	-	-	4	39	-	-	
	Σ	-	-	64	-	-	-	-	-	87	-	-	-	
151														
Σ 1091														

*) Probenahme- und Untersuchungsstelle:

PA - Pflanzenschutzamt des Landes Schleswig-Holstein (Nov. 1981 - Mai 1983)

LW - Landesamt für Wasserhaushalt und Küsten Schleswig-Holstein (Juni 1983 - März 1984)

***) n = Anzahl Entnahmestellen

***) nicht beprobt

Abbildung 3 zeigt die im Kreis Pinneberg beprobten Wasserwerke sowie die Verteilung und Dichte der baumschulmäßig genutzten Flächen. Außerdem wurde im Rahmen eines Sondermeßprogramms unter der Federführung des Landesamtes für Wasserhaushalt und Küsten Schleswig-Holstein die Beprobung einer Anzahl von Einzelwasserversorgungsanlagen mit aufgenommen, die auf Grund ihrer besonders ungünstigen Ausgangssituation (hohe Grundwasserstände, flache Brunnen, geringe Entfernung zu Flächen mit Baumschul- oder landwirtschaftlicher Nutzung) einem besonders hohen Risiko einer Wasserverunreinigung mit Bodenentseuchungsmitteln oder anderen Pflanzenbehandlungsmitteln ausgesetzt sind.

Auf Bemühen des Kreisgesundheitsamtes Pinneberg und des Amtes für Land- und Wasserwirtschaft Itzehoe konnten von den im Untersuchungsgebiet existierenden ca. 3.000 Einzelwasserversorgungsanlagen bis zum Herbst 1982 16 geeignete Anlagen für die Beprobung gefunden werden.

Diese Anlagen befanden sich z.T. in unmittelbarer Nachbarschaft zu solchen Flächen, die im Herbst desselben Jahres mit Di-Trapex entseucht worden waren und somit für die beabsichtigte Untersuchung besonders geeignet schienen. Die Abbildung 3 zeigt die Lage der 16 Anlagen und die in der Nähe befindlichen behandelten Baumschulflächen.

Vom November 1981 bis März 1984 wurden im Rückstandslaboratorium des Pflanzenschutzamtes und im Wasserlaboratorium des Landesamtes für Wasserhaushalt und Küsten (Leiter: Dr. E. Brandt) insgesamt 1091 Wasserproben aus 7 zentralen Wasserversorgungsanlagen auf 1,3-Dichlorpropan untersucht. Die Zuordnung der Proben zu den jeweiligen Anlagen sowie die Anteile der verschiedenen Wasser-"arten" sind der Tabelle 3 zu entnehmen. Das für die Untersuchung der Einzelwasserversorgungsanlagen angefallene Gesamtprobenaufkommen (insgesamt 241 Proben) ist, aufgeschlüsselt nach Art der Wässer, in der Tabelle 4 aufgelistet.

Das Ergebnis der gaschromatographischen Messungen der Wasserproben kann so zusammengefaßt werden:

In keiner der untersuchten Proben aus den zentralen Wasserversorgungsan-

Tab. 4: Untersuchung von Wasserproben einiger ausgewählter Einzelwasserversorgungsanlagen im Kreis Pinneberg auf 1,3-Dichlorpropan (Nov. 1982 - März 1983) - Gesamtprobenaufkommen -

Art des Wassers	Probenzahl
Rohwasser	42
Rein- (Trinkwasser)	56
Unbestimmt	143
Σ	241

Die Probenahme erfolgte durch das Gesundheitsamt des Kreises Pinneberg die Untersuchungen erfolgten beim Landesamt für Wasserhaushalt und Küsten Schleswig-Holstein

lagen, weder im Roh- noch im Reinwasser noch im Grundwasser der Grundwassermeßstellen (Pegel), aber auch in keiner Probe der 16 Einzelwasserversorgungsanlagen konnte bei einer unteren Grenze des praktischen Arbeitsbereichs der Analysenmethode von 0,001 µg/l je Isomer Spuren von cis- oder trans-1,3-Dichlorpropen nachgewiesen werden [25].

Dabei soll nicht verschwiegen werden, daß einige Befunde aus dem Winterhalbjahr 1981/82 Hinweise auf das Auftreten von Spuren dieses Wirkstoffes in Rohwasserproben geliefert hatten. Diese Meßergebnisse waren jedoch nicht abzuschließen und konnten entsprechend den Regeln guter analytischer Praxis nicht aufrechterhalten werden.

8. Schlußfolgerungen

Nach entsprechenden Erkundigungen seitens des zuständigen Amtes für Land- und Wasserwirtschaft Itzehoe wurden im Einzugsbereich der beprobten Wassergewinnungsanlagen im Untersuchungszeitraum nachweislich etwa 46 ha Baumschulflächen mit dem Präparat Di-Trapex behandelt. Bei einem angenommenen durchschnittlichen Mittelaufwand von 40 ml/m² dürften also - unter Zugrundelegung von 470 g Gesamt-Dichlorpropen/l Di-Trapex - auf diesen Flächen insgesamt ca. 8.650 kg Wirkstoff ausgebracht worden sein [25].

Bei der Berücksichtigung dieser Abschätzung ist das Gesamtergebnis dieser Feld-Untersuchung im Sinne der Fragestellung als ausgesprochen günstig anzusehen, so daß nach dem aktuellen Kenntnisstand eine unmittelbare und nachhaltige Beeinträchtigung des Grund- und damit auch des Trinkwassers im Großraum Pinneberg bei sachgerechter und bestimmungsgemäßer Anwendung der zugelassenen Bodenentseuchungsmittel, soweit sie 1,3-Dichlorpropen enthalten, nicht besteht.

Zum Schluß dieser Ausführungen ein Wort des Dankes: einmal an die Betreiber der Wassergewinnungsanlagen, ohne deren materielle wie immaterielle Unterstützung - immerhin auf freiwilliger Basis - über den gesamten Untersuchungszeitraum die Durchführung der hier vorgestellten Arbeit nicht möglich gewesen wäre; sodann an die Fa. Schering als Zulassungsinhaberin, die den Untersuchungsstellen Analysenmethoden, Referenzsubstanzen und spezielle Literatur zu dieser Thematik zur Verfügung gestellt und auf diese Weise zum Gelingen dieses Vorhabens beigetragen hat, und last but not least an all jene Of-fizialorgane der verschiedenen Ressorts und Verwaltungsebenen im Lande, die oft mit großem Engagement und unbürokratisch an der Erstellung dieser Studie ihren Anteil hatten.

Literatur

1. Krüssmann, G.: Die Baumschule, 5. überarb. Aufl., Parey-Verlag, Berlin 1981
2. Homeyer, B. in: R. Wegler (Hrsg.): Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Bd. 1, Springer Verlag, Berlin 1970, 573 ff.
3. Industrieverband Pflanzenschutz e.V. (Hrsg.): Wirkstoffe in Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln - Physikalisch-chemische und toxikologische Daten, 1. Aufl., Frankfurt/Main, 1982
4. Perkow, W.: Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, 2. Aufl. Parey-Verlag, Berlin 1983
5. Anonym: Pflanzenschutzverzeichnis der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft (Hrsg.), Teil 2 (Gemüsebau - Obstbau - Zierpflanzenbau), 33. Aufl., ACO-Druck GmbH, Braunschweig 1985
6. Anonym: Verordnung über Anwendungsverbote und -beschränkungen für Pflanzenbehandlungsmittel (Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung) vom 19. Dez. 1980, BGBl. I 2335, geändert durch Verordnung vom 2. Aug. 1982, BGBl. I 1125
7. Breves, J., unter Mitarbeit von O. Burchards, C. Schmitz, R. Streitberger und H. Thönges in: Wissenswertes für den Baumschuler, Verlag U. u. C.-H. Maass, Pinneberg 1969
8. Anonym: Statist. Ber. Statist. Landesamt Schl.-H., "Baumschulen, Baumschulflächen und Pflanzenbestände in Schleswig-Holstein 1984", C II 5 - j/84, 19. Dez. 1984
9. Anonym: Statist. Ber. Statist. Landesamt Schl.-H., "Baumschulen, Baumschulflächen und Pflanzenbestände in Schleswig-Holstein 1985", C II 5 - j/85 (vorläufig), Kiel, 18. Sept. 1985
10. Amt für Land- und Wasserwirtschaft Itzehoe, Abt. Pflanzenschutz, Rellingen, Auskunft vom 29. Okt. 1985
11. Amt für Land- und Wasserwirtschaft Itzehoe, Abt. Wasserwirtschaft, Auskunft vom 25. Sept. 1985
12. Statistisches Landesamt Schleswig-Holstein, Kiel, Fernmündliche Auskunft vom 15. Nov. 1985

13. Mewius, W., Hamburger Wasserwerke GmbH, Hamburg, Fernmündliche Auskunft vom 15. Nov. 1985
14. Youngson, C.R. und C.A.I. Goring: diffusion and nematode control by 1,2-dibromoethane, 1,3-dichloropropene, and 1,2-dibromo-3-chloropropane in soil; *Soil Science* 93,5 (1962) 306 - 316
15. Castro, C.E. und Belser, N.O.: Hydrolysis of cis- and trans-1,3-dichloropropene in wet soils; *J. Agric. Food Chem.* 14,1 (1966) 69 - 70
16. Leistra, M.: Distribution of 1,3-dichloropropene over the phases in soil; *J. Agric. Food Chem.* 18,9 (1970) 1124 - 1126
17. Dijk, H.v.: Degradation of 1,3-dichloropropenes in the soil; *Agro-Ecosystems* 1 (1974) 193 - 204
18. Smelt, J.H., Leistra, M., Sprong, M.C. und Nollen, H.M.: Soil fumigation with dichloropropene and metham-sodium: Effect of soil cultivations on dose pattern; *Pesticide Sci.* 5 (1974) 419 - 428
19. Dijk, H.v.: Dissipation rates in soil of 1,2-dichloropropane and 1,3- and 2,3-dichloropropenes; *Pestic. Sci.* 11 (1980) 625 - 632
20. Maier, D. und Scholl, W.: Ditrापex - Analytische Bestimmung und Verhalten im Boden; *Landwirtsch. Forschung* 33,4 (1980) 307 - 317
21. Peoples, S.A., Maddy, K.T., Cusick, W., Jackson, T., Cooper, C. und Frederickson, S.A.: A study of samples of well water collected from selected areas in California to determine the presence of DBCP and certain other pesticide residues; *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* 24 (1980) 611 - 618
22. Maddy, K.T., Fong, H.R., Lowe, J.A., Conrad, D.W. und Frederickson, A.S.: A study of well water in selected California communities for residues of 1,3-dichloropropene, chloroallyl-alcohol and 49 organophosphate or chlorinated hydrocarbon pesticides; *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* 29 (1982) 354 - 359
23. Anonym: *Statist. Jb. Schl.-H.* 1984, Hrsg. Statistisches Landesamt Schleswig-Holstein, Kiel 1985, 124
24. Rexilius, L. und Schmidt, H.: Untersuchungen zum Versickerungsverhalten von 1,3-Dichlorpropen und Methylisothiocyanat auf Baumschulflächen;

25. Anonym: Bericht über den Einfluß der Anwendung 1,3-Dichlorpropen-haltiger Pflanzenbehandlungsmittel auf das Grund- und Trinkwasser im Großraum Pinneberg, LW 21/30 - 5.36.02.06, des Landesamtes für Wasserhaushalt und Küsten Schleswig-Holstein, Kiel, 30. Nov. 1984

Diskussion IV

Dr. Amann, Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, München:

Herr Rexilius, die Ergebnisse Ihrer großräumigen Untersuchungen - keine Pflanzenschutzmittel in Haus- und Wasserwerksbrunnen - waren eigentlich sehr überraschend, nachdem bei den Voruntersuchungen in den Böden Dichlorpropen und wohl auch Dichlorpropan und Methylsenföhl nachweisbar waren und auch in den Betriebsbrunnen über längere Zeiträume hinweg Dichlorpropen gefunden wurde. Generell weiß man aus den Schadensfällen mit Lösungsmitteln auf LCKW-Basis, wie mobil diese Stoffe im Boden sind. Haben Sie eine Erklärung dafür, daß Sie bei den großräumigen Untersuchungen dann letztlich nichts mehr fanden?

Dr. Rexilius, Pflanzenschutzamt Schleswig-Holstein, Kiel:

1,2-Dichlorpropan wäre ein möglicher Inhaltsstoff im DiTrapex gewesen. Wir haben aber auch aus analysetechnischen Gründen auf die Erfassung dieses Stoffes verzichtet, der eine etwa um 2 Zehnerpotenzen geringere Nachweisempfindlichkeit als Dichlorpropen besitzt. Die Beregnungsbrunnen sind sehr flachgründig und sehr nahe an den behandelten Flächen gelegen. Über das oberflächennahe Grundwasser muß eine Migration bestanden haben, wie die Befunde zeigen. Bei den Grundwasserentnahmebrunnen für die Trinkwasserversorgung ist dies nicht möglich. Wir haben dort bei der überwiegenden Zahl der Förderbrunnen Entnahmetiefen bis zu 70 m mit unterschiedlich mächtigen Deckschichten, so daß hier eine Migration bisher noch nicht erfolgt ist, ich sage vorsorglich: noch nicht. Andererseits ist das Abbauverhalten von 1,3-Dichlorpropen ein anderes als das der genannten leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe in technischen Reinigungsmitteln auf der Basis von Per, Tri und Tetra. Wir haben es mit einer asymmetrischen Verbindung zu tun, die ungesättigt ist. Wir wissen aus Untersuchungen mit C14-markiertem Dichlorpropen, daß beim Abbau Chlorallylalkohol als nächste Komponente entsteht und dann Chloracrylsäure. Diese zerfällt bekanntermaßen sehr schnell. Insofern lassen sich die Ergebnisse der großflächigen Untersuchungen zwanglos interpretieren.

Dr. Iwan, Schering AG, Berlin:

Ein Teil der Diskussion entzündete sich an der Frage nach dem Wert von Feldversuchen gegenüber Modellversuchen. Wir haben heute in den Vorträgen von Herrn Stock und auch von Herrn Rexilius wieder etwas über modellhafte Untersuchungen zur Verfrachtung von Bodenentseuchungsmitteln in Grundwasser gehört, und wir haben - wenn Sie so wollen - gerade in dem Vortrag von Herrn Rexilius auch etwas über Feldversuche gehört, wenn Sie einmal die Un-

tersuchungen an Wasserproben aus Wasserversorgungsunternehmen so betrachten wollen. Daraus ergeben sich für mich zwei Konklusionen: Zum einen, daß man in der Beurteilung von modellhaften Versuchen sehr vorsichtig sein muß, und zum anderen, daß wir gerade in kritischen Bereichen den Feldversuch unbedingt brauchen, weil uns sonst bei der Beurteilung von Modellversuchen die Meßlatte fehlt.

Spuren von Pflanzenbehandlungsmitteln im Grundwasser – Konzeption und erste Ergebnisse von Untersuchungen in Böden hoher Durchlässigkeit in den Niederlanden

J. P. Loch, R. Hoekstra

1. Zusammenfassung

In den Niederlanden wird seit kurzem eine Untersuchung zum Schutzvermögen der ungesättigten Bodenzone gegen die Beeinflussung des Grundwassers durch Pflanzenschutzmittel durchgeführt. Hierzu wurden Böden, Kulturen und Mittel nach bestimmten Kriterien ausgewählt. Es handelt sich um Böden geringer Ton- und Humusgehalte bzw. einen zur Rißbildung neigenden tonreichen Boden; auf diesen werden Mais, Industriekartoffeln, Blumenzwiebeln und Obst großflächig angebaut. Im dreimonatigen Zyklus wird zwei Jahre lang auf zwölf ausgewählte Mittel oder Metabolite, die nach Laborversuchen nicht bedrohlich bis sehr bedrohlich für das Grundwasser sind, untersucht. Erste Ergebnisse werden vorgestellt.

2. Einleitung

In den Niederlanden entscheidet das 1962 erlassene und in den nachfolgenden Jahren noch weiter ergänzte Pflanzenschutzmittelgesetz über die Zulassung der einzelnen Pflanzenschutzmittel. Demzufolge wird ein Bekämpfungsmittel erst dann für den Gebrauch freigegeben, wenn es sowohl in Bezug auf die beabsichtigte Wirkung als auch hinsichtlich eventueller schädlicher Nebenwirkungen auf den Menschen und seine Umwelt untersucht worden ist. Weil bei dem Gebrauch dieser Mittel meistens auch ein Teil der verwendeten Dosis in den Boden gelangt, ist es für den Trinkwasser- und Umweltschutz wichtig zu wissen, ob der aktive Stoff oder schädliche Metaboliten möglicherweise in tiefere Bodenschichten eindringen und das Grundwasser erreichen können. Außerdem ist es sowohl für die Umwelt als auch für die Landwirtschaft von großer Bedeutung, daß man den Akkumulationsgrad von Substanzen in der Bodenkrume kennt.

Der Prüfungsausschuß "Commissie Toelating Bestrijdingsmiddelen" (1985), der sich mit der Einhaltung des Pflanzenschutzmittelgesetzes befaßt, fordert vom Produzenten eine Vielzahl von Experimenten, woraus sich das Verhalten des Bekämpfungsmittels im Boden herleiten läßt. Dabei handelt es sich an erster Stelle um Laborversuche, unter anderem Inkubationsversuche auf Umsetzungsgeschwindigkeiten und -wege, die Bestimmung von Adsorptionsisothermen und Säulenversuche zur Einschätzung der Mobilität im Boden. Der Prüfungsausschuß akzeptiert auch Ergebnisse von Feldversuchen, wobei es sich meistens um Daten handelt, die sich aus Residualgehaltsanalysen der Bodenkrume ergeben. Im Feld können klimatologische Schwankungen und die Zusammensetzung der ungesättigten Zone im Boden das Sickerverhalten der Pflanzenschutzmittel und ihrer Metaboliten stark beeinflussen. Man denke hier an die Variabilität in Bezug auf die Durchlässigkeit, das Vorhandensein von Rissen und anderen Vorzugsstrombahnen, kurzfristigen intensiven Niederschlag, das Vorhandensein von Vegetation und Temperaturluktuationen. Im Labor wird die Simulierung dieser natürlichen Verhältnisse grundsätzlich nicht angestrebt. Oft versucht man zu Aussagen über die Mobilität eines Stoffes zu kommen, indem man eine bestimmte Menge des zu untersuchenden Mittels auf kleine Bodensäulen (30 cm hoch mit homogenem Standardboden gefüllt) gibt und in kurzer Zeit (2 Tage) bei konstanter Temperatur eine bestimmte Wassermenge hindurchlaufen läßt.

Wenn sich nach der Auswertung der gefundenen Daten zeigt, daß der Prüfungsausschuß noch Zweifel hinsichtlich des Sickerverhaltens des untersuchten Stoffes hat, kann mit realistisch ausgeführten Säulen- oder Lysimeterversuchen das Datenmaterial ergänzt werden. So sind an unserem Institut Säulenexperimente vorgenommen worden mit 1,20 m hohen ungesättigten Bodensäulen zweier niederländischer Bodentypen: einem Podsol- und einem Plaggenboden. Bei einer Beregnung mit $7 \text{ mm} \cdot \text{Tag}^{-1}$ wurden bei einer Atrazindosis von $12 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ im Sickerwasser des Plaggenbodenprofils nach einem Jahr keine Atrazinspuren gefunden, während man im Sickerwasser des Podsolbodens beträchtliche Konzentrationen fand (s. Abb. 1 und [12]). Unter den Bedingungen praktischer Atrazin-Anwendung würde die beobachtete Menge einem Sickerverlust von etwa 0,4% entsprechen, und das heißt, die Konzentration im Sickerwasser hätte die EG-Norm für Trinkwasser überschritten. Übrigens ist der Gebrauch von Atrazin in niederländischen Wasserschutzgebieten erlaubt.

Im Auftrag des niederländischen Umweltministeriums soll nun untersucht werden, ob und in welchen Mengen bzw. Konzentrationen häufig benutzte Pflanzenschutzmittel und einige relevante Metabolite im obersten Grundwasser ausgewählter Kulturen vorkommen. Diese Untersuchung soll auf der einen Seite Aussagen über die Eignung der Labortests, deren Ergebnisse dem Prüfungsausschuß vorgelegt werden, ermöglichen. Auf der anderen Seite kann sie zu wichtigen Erkenntnissen in Bezug auf das Schutzvermögen der ungesättigten Zone gegen die Beeinflussung des Grundwassers durch Pflanzenschutzmittel führen.

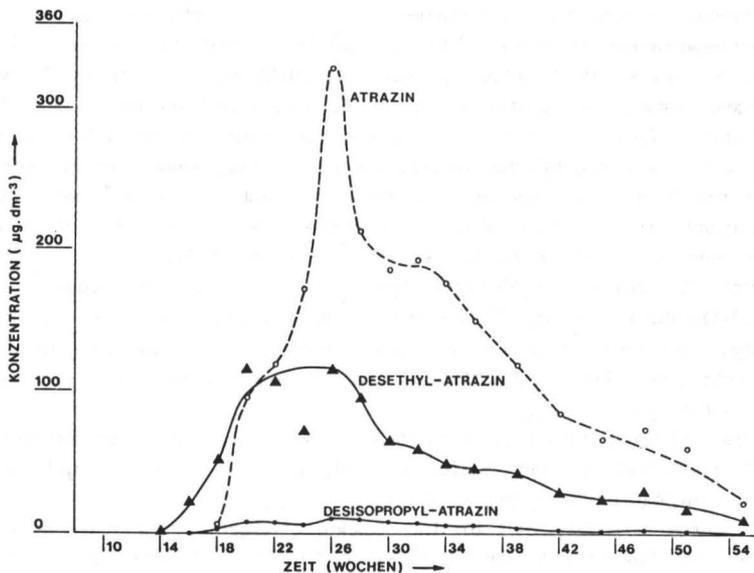


Abb. 1: Konzentrationsverlauf von Atrazin und Metaboliten im Sickerwasser einer Podsolssäule.
 (Säulenlänge 1,20 m, I.D. 20 cm, Grundwasserspiegel 1 m tief, Dosis 38 mg. Atrazin in den obersten 2 cm des Bodens, Perkolationsrate 7 mm/Tag)

Die Untersuchung von Böden, die für eine bestimmte Kultur repräsentativ sind, ist jedoch nicht sehr aussagefähig, wenn es um das Erkennen von für das Grundwasser bedrohlichen Verhältnissen geht. Ausgangspunkt bei der Wahl von Feldstudien ist daher, daß man das Sickerverhalten in Böden mit einer hohen Durchlässigkeit und geringer Bindungsfähigkeit für Pflanzenschutzmittel untersuchen möchte. Dazu wurde das oberste Grundwasser auf zwölf Pflanzenschutzmittel hin untersucht, die nach Ergebnissen der oben erwähnten Labortests von wenig bis sehr beweglich variieren. Man muß aber stets im Auge behalten, daß die Ergebnisse nicht repräsentativ für das jeweils gewählte Kulturgebiet als Ganzes sind, sondern nur etwas aussagen über das Sickerverhalten unter spezifischen Verhältnissen. Abb. 1 zeigt einen Entwurf zur Untersuchung dieser Problemstellung und die Ergebnisse der ersten Versuche.

3. Der Stand der Forschung

In den Niederlanden gibt es nur wenige veröffentlichte Untersuchungen auf Residualgehalte von Pflanzenschutzmitteln im Grundwasser. Die Untersuchung auf das Vorhandensein von Einzelstoffen im Grundwasser befindet sich noch im Anfangsstadium. Im folgenden wird ohne Anspruch auf Vollständigkeit näher auf

einige dieser Untersuchungen eingegangen. Es zeigt sich, daß es sich in Fällen nachgewiesener Pflanzenschutzmittelgehalte hauptsächlich um Nematizide handelt. So wurde 1980 bekannt, daß Methylbromid, das oft in Blumen- und Gemüsegewächshäusern benutzt wird, in Trinkwasserrohren unter den Gewächshäusern und in Gräben, die sich in der unmittelbaren Umgebung befanden, nachweisbar auftrat. Beträchtliche Auswaschung entstand, weil man die ungesättigte Zone mit Wasser nachspülte. Die schädliche Substanz konnte so in die Entwässerungsanlage des Gewächshauses gelangen. Im Dränwasser wurden Konzentrationen von 0,76 [14] bis zu 9,2 mg.dm⁻³ gemessen [13].

Leistra [10] spricht von Konzentrationen bis zu 50 und 40 µg.dm⁻³ cis- bzw. trans-1,3-Dichlorpropen im Dränwasser eines humosen sandigen Bodens in 80 cm Tiefe. Hier hatte man eine für Industriekartoffeln vorgeschriebene Aufwandmenge gebraucht. Die Beobachtungen wurden im Februar nach Anwendung im Oktober gemacht.

Leistra und Smelt [11] berichten, daß in 80 cm Tiefe in einem humosen Sandboden Aldicarb-Sulfoxid und -Sulfon mit 10 bis 16% der im Frühjahr applizierten Menge im Winter gemessen wurde.

1985 wurde bekannt, daß im Industriekartoffelgebiet auf den Sandböden im Nordosten der Niederlande das Grundwasser in Trinkwasserbrunnen mit 1,2-Dichlorpropan in Konzentrationen bis zu 10 µg.dm⁻³ verunreinigt war. Dieses Wasser kam aus einer Tiefe von 25 bis 40 m. Das 1,2-Dichlorpropan ist ein Nebenbestandteil in Formulierungen von 1,3-Dichlorpropen, das in Wasserschutzgebieten angewendet wurde, obwohl es dazu nicht freigegeben war.

4. Bodentypen und Kulturen

Die Wahl der Probenahmepunkte wurde von folgenden Kriterien bestimmt:

- Die Böden sollten eine hohe Durchlässigkeit und ein geringes Adsorptionsvermögen haben. Schlechtdurchlässige Schichten und Scheingrundwasserspiegel sollten vermieden werden. Im allgemeinen handelt es sich dann um Böden mit einem niedrigen Ton- und Humusgehalt, einer dünnen humosen Oberschicht und grober Sandfraktion. Man sollte darauf achten, daß auch Kurzschlußstrombahnen in Schwundrissen zwischen Bodenkrume und Grundwasser eine hohe Durchlässigkeit verursachen können. Der Einfluß dieser Schwundrisse auf die Durchlässigkeit in schweren Böden ist von Bouma u.a. [1] und Dekker [4] besprochen worden. Ein hoher Tongehalt in der ungesättigten Zone ist Voraussetzung für das Vorhandensein von Schwundrissen. Für diese Untersuchung wird eine sandige gesättigte Zone bevorzugt.
- Die niedrigsten Grundwasserstände sollten nicht tiefer als 2,5 m sein.
- Weil nur die oberste Schicht des Grundwassers untersucht werden soll, darf die jährliche Schwankung des Grundwasserstandes nicht zu groß sein (< 1,5 m), weil sonst die Filterlänge so groß sein müßte, daß man bei hohem Grundwasserstand eine Mischprobe einer zu mächtigen Wasserschicht nehmen würde.

- Die ausgewählte Kultur sollte in größerem Umfang bereits mehrere Jahre angebaut werden, vorzugsweise in enger Fruchtfolge. Die Bekämpfungsmittel sollten bereits längere Zeit angewendet werden.
- Jede Versuchsfläche sollte bodenkundlich so homogen wie möglich sein und ein Flächenmindestmaß von 5 ha haben.

Aufgrund der vorstehenden Kriterien sind die folgenden Kulturen und Böden für die Untersuchung gewählt worden:

Blumenzwiebelkultur auf humusarmem Sandboden

Diese Bodenart, in der niederländischen Bodenklassifikation [3] "vlakvaagbodem" genannt, findet man auf abgegrabenen Strandwällen. Wegen des nur wenig fluktuierenden Grundwasserspiegels, niedriger Ton- und Humusgehalte und eines hohen Kalkgehalts eignet sich diese Bodenart sehr für den ununterbrochenen Blumenzwiebelanbau, der hier auch schon seit über hundert Jahren betrieben wird. Die gewählte Versuchsfläche liegt zwischen Hillegom und Lisse, hinter den Dünen an der Nordseeküste. Hier wurden auf vier Parzellen fünf Filterrohre aufgestellt. Abb. 2 zeigt die Profilbeschreibung dieses Bodens.

BODENPROFIL HILLEGOM (BLUMENZWIEBELKULTUR)

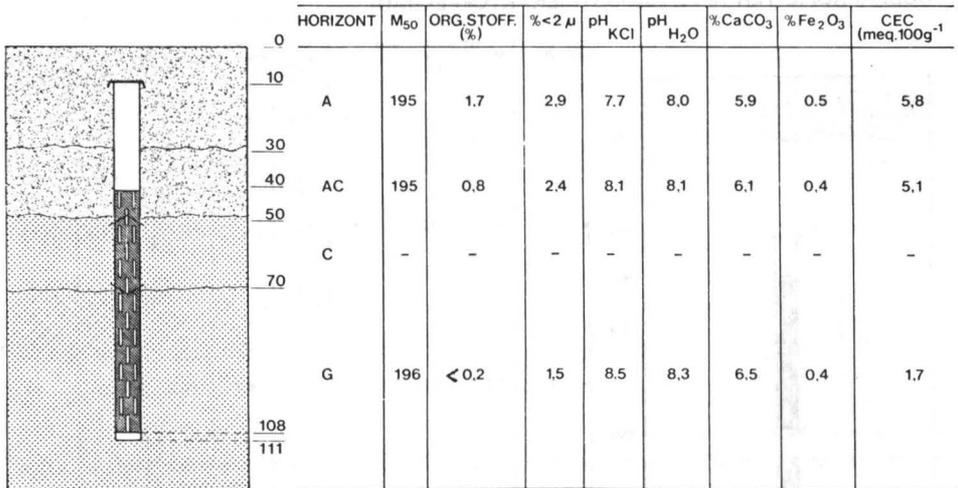


Abb. 2: Beschreibung des Bodenprofils und die Position des Filterrohres bei Hillegom (Blumenzwiebelkultur).

Bodenklassifikation: "Vlakvaagbodem" (Zn 50A);

Alle Horizonte bestehen aus mäßig feinem Sand und sind lehmarm;-

A durchschnittlich höchster Grundwasserstand;

V durchschnittlich niedrigster Grundwasserstand

Industriekartoffelanbau auf humusarmem Sandboden

In den Niederlanden befindet sich der größte Teil des Industriekartoffelanbaus auf Böden aus Sand und kultiviertem Moor im Nordosten des Landes, in den Provinzen Groningen und Drenthe. Man hat hier im Laufe der Zeit das Hochmoor abgegraben, und demzufolge besteht heute die Bodenkrume aus einer Mischung aus Sand und Moorresten. Die Bodenzusammensetzung in diesem Gebiet variiert jedoch beträchtlich, denn es gibt Moorböden mit einer Torfschicht von mehr als 40 cm Mächtigkeit und Humuspodsolböden ohne oder mit geringmächtigem Resttorf. Weil im kultivierten Moor fast immer noch Resttorf vorhanden ist, wurden diese Böden in der vorliegenden Untersuchung vermieden. Die gewählte Versuchsstelle liegt auf einem Sandboden in der Nähe von Ter Apel, auf dem Industriekartoffeln angebaut werden. Es handelt sich dabei um einen einem armen Ackerpodsol ähnlichen Boden, dem der typische Podsol-B-Horizont fehlt (irr der Bodenklassifikation "Gooreerd bodem"). Der umfangreiche Gebrauch von Bodenentseuchungsmitteln hat die Wahl dieser Kultur mitbestimmt. Der Gebrauch dieser Mittel ist dort vorgeschrieben, wo jedes zweite oder dritte Jahr Kartoffeln angebaut werden. Diese Fruchtfolge wird in diesem Gebiet, also auch auf den vier gewählten Feldern, im allgemeinen eingehalten. Abb. 3 zeigt eine Profilbeschreibung dieses Bodens.

BODENPROFIL TER APEL (INDUSTRIEKARTOFFELBAU)

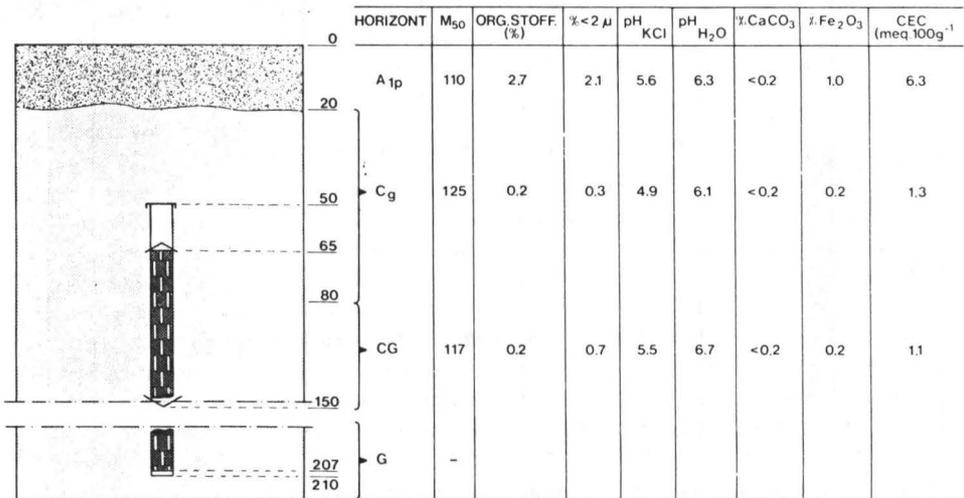


Abb. 3: Beschreibung des Bodenprofils und die Position des Filterrohres bei Ter Apel (Industriekartoffelanbau).

Bodenklassifikation: "Gooreerd bodem" (P Zn 21);

Alle Horizonte bestehen aus sehr feinem Sand;

A_{1p} und C_g sind schwach lehmig; CG und G sind lehmarm;

^ Vergl. Abb. 2

Maisanbau auf humusarmem Sandboden

Der Maisanbau auf den Sandböden der östlichen und südlichen Niederlande hat sich in den letzten 15 Jahren sehr stark ausgedehnt. Der Grund dafür ist die enorme Vergrößerung des Viehbestandes. An vielen Stellen wird bereits jedes Jahr Mais angebaut. Die Verwendung einiger Bekämpfungsmittel, die hinsichtlich ihres Sickerhaltens untersuchungsbedürftig sind, hat zur Wahl dieser Kultur beigetragen. In der Provinz Noord-Brabant wurde eine Versuchsfläche auf einem "Gooreerbodem" (dem Ackerpodsol nahe verwandt) mit einem grobsandigen Untergrund gefunden. Die fünf Filterrohre wurden in der Nähe von Bergeijk auf zwei Maisfeldern mit Übergängen von "Gooreerbodem" zu Ackerpodsol installiert, auf denen seit über 20 Jahren Maisanbau erfolgt. Abb. 4 zeigt die Profilbeschreibung dieses Bodens.

BODENPROFIL BERGEYK (MAISBAU)

HORIZONT	M ₅₀	ORG. STOFF. (%)	% < 2 μ	pH KCl	pH H ₂ O	% CaCO ₃	% Fe ₂ O ₃	CEC (meq. 100g ⁻¹)
0								
A 1p	148	3,2	2,7	4,8	5,6	<0,2		6,6
30								
C 11	144	0,7	1,2	4,8	6,1	<0,2		2,0
55								
C 12	175							
75								
80								
C 13	527	0,2	0,5	4,7	5,9	<0,2		0,8
100								
C 14	600							
115								
G								
150								
211								
215								

Abb. 4: Beschreibung des Bodenprofils und die Position des Filterrohres bei Bergeijk (Maisanbau).

Bodenklassifikation: "Gooreerbodem" (P Zn 21g);

A1p ist schwach lehmig; alle tieferen Horizonte sind lehmarm;

A1p, C11 und C13: mäßig bis sehr feiner Sand,

darunter: grober Sand;

Meist fanden sich vereinzelte dünne, oft unterbrochene Lehmschichten im Profil unter 1,50 m Tiefe;

∧ Vergl. Abb. 2

Obstanbau auf Flußlehm Böden mit Rißbildung

Entstanden aus den Ablagerungen mäandrierender Flüsse ist das mittelniederländische Flußgebiet durch den Wechsel von bassin-förmigen Senken und höher liegenden Strombetten gekennzeichnet. Im allgemeinen enthalten diese Senken schwere Böden mit einem hohen Tongehalt, während die Strombettböden aus größerem Material bestehen. Der Mäanderprozeß hat zu großen Inhomogenitäten der Bodenzusammensetzung innerhalb relativ kleiner Gebiete geführt. Für den Obstanbau werden von alters her die Strombettböden genutzt. Durch kulturtechnische Maßnahmen wurden in den letzten Jahren auch die schwereren Senkenböden verbessert und teilweise für den Obstanbau in Nutzung genommen. Für die Untersuchung wurde in der Gegend von Geldermalsen ein junger schwerer Strombettboden (in der Bodenklassifikation kalkhaltiger "poldervaagbodern" und "oovaagbodern") gewählt mit einem "ablaufenden" Profil auf einem sandigen Untergrund. Es wurden in zwei Obstgärten fünf Filterrohre installiert. Abb. 5 zeigt die Profilbeschreibung.

In klimatologischer Hinsicht unterschieden sich die vier oben besprochenen Gebiete. Dies wird in Tabelle 1 anhand des Nettoniederschlags, der Temperatur im Januar und im Juli gezeigt.

BODENPROFIL GELDERMALZEN (OBSTBAU)

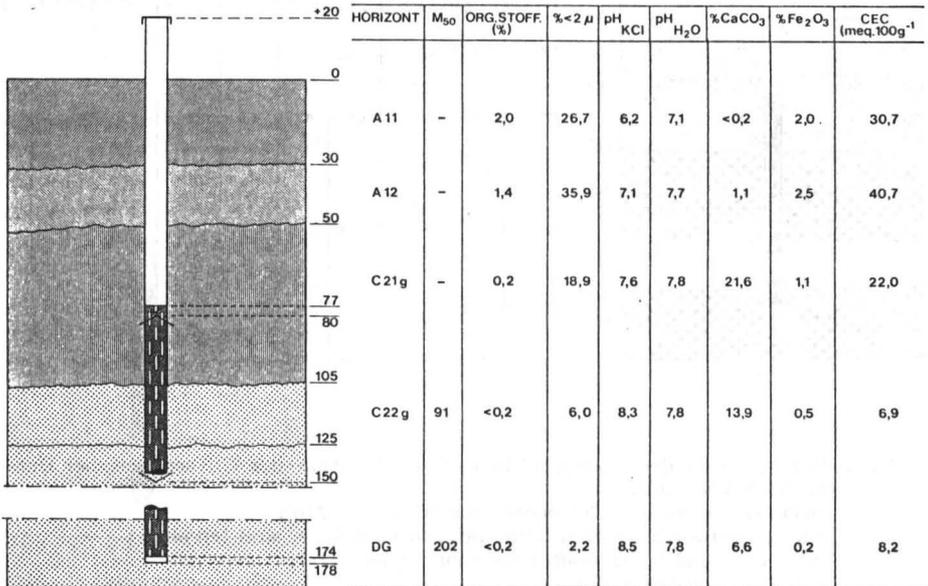


Abb. 5: Beschreibung des Bodenprofils und die Position des Filterrohres bei Geldermalsen (Obstanbau).

Bodenklassifikation: kalkhaltiger "Ooivaagbodern" (Rd 90A);

Im DG-Horizont eine dünne Tonschicht;

↑ Vergl. Abb. 2

Tab. 1: Die durchschnittliche Differenz zwischen Niederschlag und Verdunstung (1), die durchschnittliche Temperatur im Januar (2) und im Juli (3) in den vier Gebieten (Klimaatlas van Nederland, 1972)

	(1) mm	(2) °C	(3) °C
Ter Apel	200-225	<1	<16,5
Hillegom	175-200	2-2,5	16,5-17
Geldermaalen	175-200	1,5-2	17 -17,5
Bergeijk	150-200	1,5-2	17 -17,5

5. Stoffe

Die Auswahl der Pflanzenschutzmittel für diese Untersuchung geschah anhand folgender Kriterien:

- Die Bekämpfungsmittel sollten in den vier gewählten Kulturen bereits seit mehreren Jahren umfangreich angewendet werden;
- Die benutzte Dosis und/oder die Gebrauchsfrequenz sollte relativ hoch sein;
- Es sollten Stoffe mit sowohl größerer als auch geringerer Mobilität bzw. Persistenz untersucht werden.

Die Mittel, die gewählt wurden, sind in Tabelle 2 mit Angaben zu Mobilität und Persistenz sowie zur Zulassung in niederländischen Wasserschutzgebieten genannt. Weiter ist zu ergänzen, daß bei Maneb und Metham-Natrium auf die Metaboliten Ethylenthioharnstoff (ETU) und Methylisothiocyanat (MIT) untersucht wird, weil im Boden diese Ausgangsstoffe schnell umgesetzt werden und die Metaboliten mobil bzw. mäßig mobil sind. Der Mobilitätsgrad beruht auf einer Klassifikation nach K_d - (Adsorptionskoeffizient) und R_f - (Retardationsfaktor) Werten, die dem System von Helling [16] sehr ähnlich ist. Bei den DT_{50} -Werten handelt es sich vorwiegend um Daten, die dem Prüfungsausschuß vorgelegt wurden. Für einige Stoffe wurden weitere Quellen [5, 6, 7, 8] herangezogen. Außerdem muß beachtet werden, daß bei einigen der gewählten Stoffe eine Anpassungsperiode bei ihrer biologischen Umsetzung im Boden auftritt, so daß Angaben zur Halbwertszeit teilweise problematisch sind. Dies gilt insbesondere für DNOC, Dinoseb und Chlorpropham. Die Bewertung bei der Zulassung in Wasserschutzgebieten beruht auf Mobilität und Persistenz des aktiven Stoffes und seiner Metaboliten sowie auf dem Anwendungszeitpunkt. Tabelle 3 zeigt die von den Bodennutzern eingesetzten Mittel, die Aufwandmenge, die Gebrauchsfrequenz und die Zeitpunkte, an denen die Mittel auf den untersuchten Parzellen ausgebracht wurden.

6. Methoden

Wie bereits ausgeführt, wurden in jedem Kulturgebiet fünf Filterrohre in-

Tab. 2: Ausgewählte Mittel, ihre Persistenz, Beurteilung ihrer Mobilität und Zulassung in Wasserschutzgebieten

Kultur	Stoff	Art 1)	Mobilität 2)	DT ₅₀ (Tage) ³⁾ (10-25°C)	Zulassung in 4) Wasserschutz- gebieten
Maisanbau	Atrazin	H	mäßig mobil	40 - 130	weiß
	Alachlor	H	mäßig mobil	8 - 38	schwarz
Kartoffelanbau	1,3-Dichlorpropan	N	mobil	3 - 45	schwarz
	Aldicarb (einschl. Metaboliten Aldicarb-sulfon und -sulfoxid)	N	sehr mobil	22 - 44 (Aldicarb)	schwarz
	DNOC	H	mobil	6 - 42	weiß 8)
	Dinoseb	H	mobil	7 - >168	weiß
	Fentinacetat	F	≤mäßig mobil	140	weiß
	Ethylenthioharnstoff (ETU) (Metabolit von Maneb)	F	mobil	<7 (ETU) 5) 28 - 56 (Maneb) 5)	weiß
	Obstanbau	Amitrol	H	mobil	2 - 61 6)
	Captan	F	wenig mobil	1 - 42	weiß
Blumenzwiebelanbau	Chlorpropham	H	wenig mobil	43 6), 65 7)	weiß
	Methylisothiocyanat (MIT)	N	≥mäßig mobil	<1 (Metham-Na) 7)	weiß
	(Metabolit von Metham-Natrium)			<21 (MIT) 7)	

1) H = Herbizid, N = Nematizid, F = Fungizid

2) Geschätzt aus Adsorptionskoeffizienten und Säulenversuchen

3) DT₅₀-Werte: im Labor ermittelt, außer ETU und Maneb (dort Felddaten)

4) weiß = zugelassen, schwarz = verboten

5) nach Kahn (1980)

6) nach Hamaker (1972)

7) nach Herbicide Handbook (1974)

8) Anwendung nicht erlaubt in der Periode 1. Oktober bis 1. April

Tab. 3: Dosis, Anwendungszeitpunkte und -frequenz der ausgewählten Mittel
(nach Angaben der Landwirte)

Kultur	Stoff	Filter Nr.	Anwendung in den Jahren								Dosis (kg.ha ⁻¹)	Zeitpunkt der Anwendung
			'79	'80	'81	'82	'83	'84	'85			
Mais	Atrazin	1,2	+	+	+			+	+	0,5-1,2	Juni	
		3,4,5	+			+	+	+	+	0,5-1,2	Mai-Juni	
	Alachlor	1-5						+		1,1	Mai	
Obst	Amitrol	1,2,4,5	+	+	+	+	+	+	+	12,2	Apr.+Nov.	
		3				+	+	+	+	9,1	"	
	Captan	1,2	+	+	+	+	+	+	+	15-17,4	Apr.-Dez.	
3			+	+	+	+	+	+	32,4-41,5	"		
4,5		+	+	+	+	+	+	+	17,4-42,3	"		
Kar- toffeln	Dichlor- propen	2		+	+					225	Oktober	
		3						+		180	"	
		4		+	+			+		180-225	Okt.-Nov.	
		5		+				+		210-225	"	
	Aldicarb	1,2,4,5							+	1,5	April	
	DNOC	1,3,4,5							+			
		2							+	3,2	April	
	Dinoseb	1				+		+			1,4	Mai
		2					+		+		2,5-6,3	Apr.+Juni
		3	?		?		+		+		8,3	Mai+Juli
4						+				2,5	April	
5				+		+		+		2-2,5	Mai	
Fentin- acetat	1		+		+		+			1,1-1,4	Juni-Sept.	
	2,4,5	?		+		+		+		0,8-2,9	"	
	3			?		+		+		0,8-1,7	"	
Maneb	1		+		+		+			3,3-4,1	"	
	2,3,4					+		+		0,8-8,5	"	
	5			+		+		+		10-12,5	Juni-Sept.	
Blumen- zwiebeln	Chlor- propham	1,3	?	?	?	?		+	+	2	März	
		2,4	+	+	+	+	+	+	+	2-4	März+Dez.	
		5	+	+	+	+	+	+	+	4	Jan.+Apr.-Mai	
	Metham- Natrium	1,3					+	+		190	August	
5		+	+	+	+	+			214	"		

stalliert. 1985 und 1986 werden alle drei Monate Grundwasserproben aus den Rohren entnommen und analysiert.

Die Filter wurden so angebracht, daß die Proben der obersten Wasserschicht (1 - 1,5 m) unter dem Grundwasserspiegel entnommen werden. Es handelt sich hier also um Wasser, das sehr kleinräumig vom Sickerwasser aus der ungesättigten Zone beeinflusst ist. Außerdem wurden einmalig in unmittelbarer Nähe der Filter Bodenproben genommen, und zwar in zwei Tiefen: eine wassergesättigte Probe auf dem Niveau des permanenten Grundwassers, und eine ungesättigte gerade unter der humosen Bodenkrume.

Bei der Wahl der Materialien wurden dort, wo Kontaminationsgefahr besteht, PVC, Lötmetall, Fette und Öle vermieden, weil diese Analysen beeinflussen können. Die 100 bis 200 cm langen Filterrohre sind aus rostfreiem Stahl mit inneren bzw. äußeren Durchmessern von 57,5 und 60,3 mm. Sie sind über eine variierende Länge von 65 bis 150 cm mit Schlitzfenstern von 12 cm Länge und 1,2 cm Breite versehen, und zwar 12 Schlitzfenster pro 50 cm Rohrlänge. Der perforierte Teil der Rohre wurde mit einem rostfreien Stahldrahtgeflecht (Maschenweite 0,14 mm) einmal umwickelt. Dieses Geflecht wurde mit rostfreien Stahlstreifen an das Rohr geschweißt. Weil man die Probe aus der obersten Grundwasserschicht entnehmen will, variiert die Länge des Rohres und des Filters je nach Versuchsort. Das Rohr selber ist unten geschlossen und oben mit einem Schraubdeckel und einem Luftloch versehen. Die Filterrohre wurden soweit wie möglich in der Mitte der Felder eingebaut. In der Blumenzwiebelkultur war dies jedoch wegen tiefer Bodenbearbeitung und möglicher Verbreitung von Krankheiten nicht möglich. Die vier Filterrohre wurden hier am Rande der Parzellen in der Nähe von Wassergräben installiert; Infiltration aus Wassergräben kann deshalb nicht ausgeschlossen werden. Das obere Ende dieser Rohre liegt dicht unter der Bodenoberfläche. Auch auf den Mais- und Kartoffelparzellen mußten die Rohre unter die Bodenoberfläche versenkt werden, um die Bodenbearbeitung nicht zu stören. Auf den Obstparzellen ragen die Rohre über die Bodenoberfläche hinaus. Die Abbildungen 2 bis 6 zeigen die verschiedenen Positionen der Rohre in den Böden, die Umhüllung der Filter und die Anordnung der oberen Abdeckung.

Bei dem Einbau der Rohre und bei der Probenahme mußte vermieden werden, daß Teile der Bodenkrume in das Bohrloch fallen. Dazu wurde vor Bohrbeginn 1 m² Bodenkrume schichtweise bis zu einer Tiefe, die von der Position der Oberkante des Rohres abhängig war, abgegraben. Das Bohrloch selbst wurde während des Bohrens abgeschirmt. Der erste Teil des Bohrlochs bis zum Grundwasserspiegel wurde mit dem Stangenbohrer erstellt. Dann wurde ein Bohrrohr in das Loch hinuntergelassen, worin dann mit Stangenbohrer und Handpulsierbohrer weitergebohrt wurde. Beim Bohren wurde kein Wasser gebraucht. Nachdem das Filterrohr hinuntergelassen worden war, wurde der Raum zwischen der Bohrlochwand und dem Filter mit Filterkies (1,5-2,5 mm) gefüllt. Oberhalb des Filters wurde zwischen Rohr und Lochwand Betonit eingebracht (s.

AUSBAUPROFILE (Einheiten in cm)

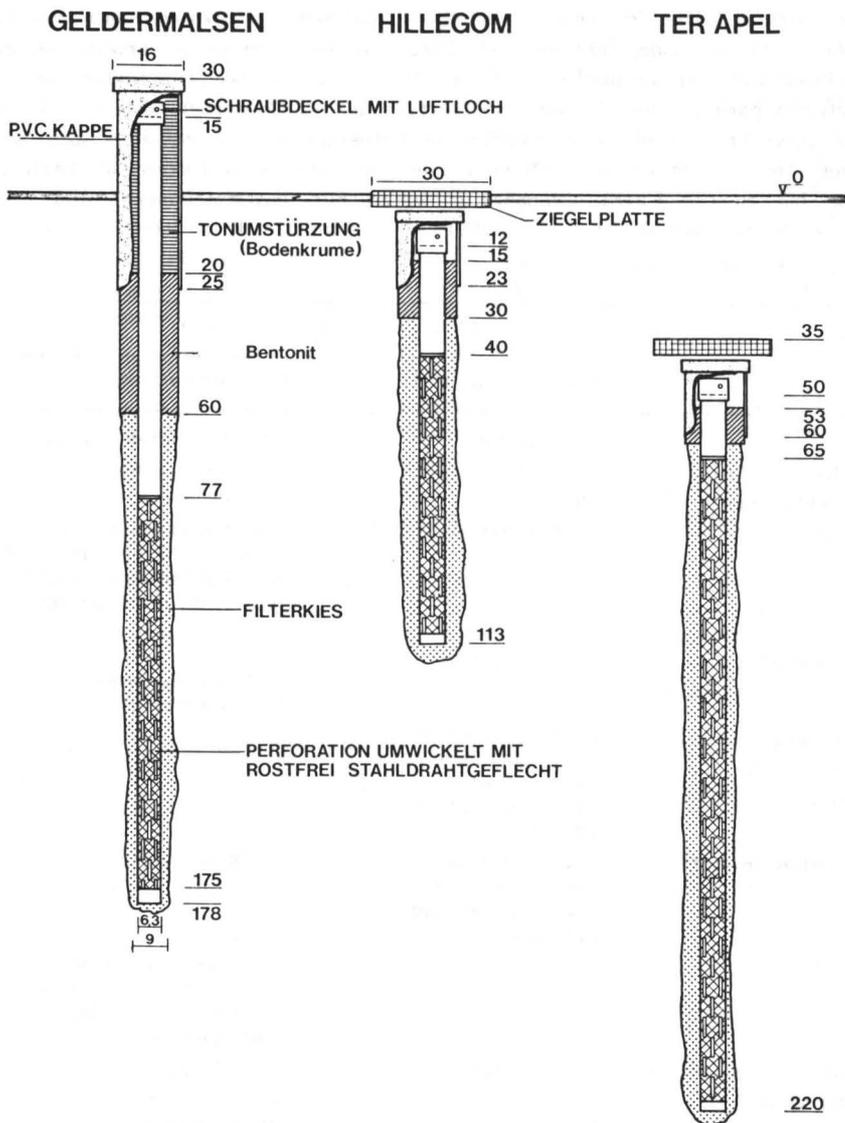


Abb. 6: Position, Umwicklung und Abdeckung der Filterrohre an den verschiedenen Beprobungsorten (die Position des Rohres bei Bergeijk ist ähnlich wie bei Ter Apel)

Abb. 6). Oben sind die Rohre mittels kurzer PVC-Kappenrohre mit Schraubdeckel geschützt. Zum Schluß wurde die Bodenoberfläche im alten Zustand wiederhergerichtet. Die Probenahme erfolgte, nachdem der Wasserinhalt des Filterrohrs zehnmal abgepumpt worden war, mit Hilfe einer Unterwasserpumpe, um Verdunstung zu vermeiden. Aus der Pumpe wurde das Grundwasser in eine Filtrationsapparatur aus Teflon überführt, mit N_2 -Überdruck durch $0,45 \mu m$ Filter gedrückt und in einer Glasflasche aufgefangen. Die volle Flasche wurde zur Analyse ins Labor geschickt. Die Leitungen vom Filterrohr durch die Pumpe bis zu der Filtrationsapparatur waren alle aus rostfreiem Stahl. Eine kurze Zusammenfassung der Analysemethoden befindet sich in Tabelle 4.

Tab. 4: Grundwasseranalysenmethoden

Stoff	W a s s e r a n a l y s e	
	Extraktionsmittel	Analysenmethode
Atrazin	Ethylacetat	GC (N/P-Detektor)
Alachlor	"	" (ECD)
1,3-Dichlorpropen	Hexan	" "
Aldicarb	Dichlormethan	" (S-Detektor) (nach Oxydation mit $KMnO_4$ zum Aldicarb-sulfonyl- Extraktion mit Dichlor- methan)
DNC+Dinoseb	Dichlormethan	GC (ECD) (nach Methylierung mit Diazomethan in Ether)
Fentinacetat	Methylisobutylketon für Zinn (nach Zer- setzung mit Schwefel- säure und Salpeter- säure)	AAS
Ethylenthioharnstoff	Dichlormethan (nach Zugabe von Na-Ascorbat und Thio- harnstoff)	GC (S-Detektor)
Amitrol		Spektralfotometrisch bei 455 nm (nach Dia- zotierung mit 1-Naphthyl- ethylendiamin)
Captan	Ethylacetat	GC (ECD)
Chlorpropham	"	GC (N/P-Detektor)
Methylisothiocyanat	Diethylether	GC (S-Detektor)

7. Erste Ergebnisse und Diskussion

1985 wurden in der 2. Julihälfte die ersten Grundwasserproben genommen. Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse der Analysen dieser Proben. Im ersten Jahr dieser Untersuchung werden noch drei weitere Probenahmen folgen. Auch das Bodenmaterial aus zwei Tiefen wird analysiert. Man muß bei der Interpretation der Werte in Tabelle 5 jedoch beachten, daß es sich hier nur um eine Momentaufnahme handelt. Beprobte man zum Beispiel kurze Zeit nach der Anwendung des Bekämpfungsmittels, können ganz andere Konzentrationswerte gefunden werden als bei späterer Probenahme. Man kann deshalb aus diesen Ergebnissen noch keine Schlüsse ziehen.

Für Aldicarb liegen noch keine Analysenergebnisse vor (gerade nach Fertigstellung dieses Aufsatzes wurde bekannt, daß bei der zweiten Probenahme, Ende Oktober, Aldicarb in Filter Nr. 3 mit einer Konzentration von $130 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ gefunden wurde). Bei Atrazin, 1,3-Dichlorpropen und Dinoseb wurden Konzentrationen gemessen, die über der Nachweisgrenze lagen, bei allen anderen Stoffen lagen die Gehalte unter dieser Grenze. Tabelle 3 gibt Hinweise zur Interpretation dieser Werte: Die drei höheren Konzentrationswerte von Atrazin wurden in den Grundwasserproben gefunden, die aus den Feldern stammen, auf denen am längsten und in unmittelbarer Fruchtfolge Mais angebaut wurde. Der

Tab. 5: Konzentrationen in den ersten Grundwasserproben (Juli, 1985)

Kultur	Stoff	Konzentration ($\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$) *)				
		Filterrohr Nr.				
		1	2	3	4	5
Mais	Atrazin	0,3	<0,3	0,5	0,3	0,4
	Alachlor	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Obst	Amitrol	<10	<10	<10	<10	<10
	Captan	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Blumen- zwiebeln	Chlorpropham	<2	<2	<2	<2	<2
	Methylisothiocyanat	<3	<3	<3	<3	<3
Kartoffeln	1,3-Dichlorpropen	-	<1	<1	80	30
	DNOC	-	<0,5	-	-	-
	Dinoseb	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	0,3
	Fentinacetat (als Zinn)	<10	<10	<10	<10	<10
	Ethylenthioharnstoff	<2	<2	<2	<2	<2

*) < = unter Nachweisgrenze
- = nicht analysiert

Unterschied der gefundenen Konzentrationen von 1,3-Dichlorpropen und Dinoseb zwischen den fünf Rohren kann nicht mit Daten aus Tabelle 3 erklärt werden. Die hohe 1,3-Dichlorpropen-Konzentration in einigen Filterrohren rechtfertigt das Anwendungsverbot dieses Stoffes innerhalb von Wasserschutzgebieten. Nach Bestimmungen des niederländischen Gesetzentwurfes "bodembescherming", der auf die Herstellung eines allgemeinen Schutzes für Boden- und Grundwasser ausgerichtet ist, sollen jetzt mehrere Böden in verschiedenen Tiefen noch eingehender als bisher auf das Vorkommen und die Verbreitung dieses Stoffes im Boden und im Grundwasser untersucht werden.

Die Atrazinkonzentration übersteigt die EG-Norm für Pflanzenschutzmittel im Grundwasser, das für die Trinkwassergewinnung bestimmt ist, um das dreibis fünffache. Die Ergebnisse der bereits erwähnten Laborversuche mit Atrazin deuten in die gleiche Richtung. Dieses Mittel ist für den Gebrauch in Wasserschutzgebieten vorläufig freigegeben, eine Zulassung auf längere Sicht steht noch zur Diskussion. Unsere Ergebnisse deuten in Übereinstimmung mit anderen Untersuchungen zum Beispiel [15], darauf hin, daß die Antwort auf die Frage, ob und in welcher Konzentration Atrazin im Trinkwasser vorkommen wird, eine gründlichere Erforschung erfordert. Das heißt: Mehr Grundwasserproben müssen aus unterschiedlichen Böden und aus verschiedenen Tiefen genommen und auf Atrazin und Metabolite analysiert werden. Über Dinoseb läßt sich erst nach den nächsten Probenahmen etwas sagen.

In der zweiten Phase dieser Untersuchung werden wir Analysen auf Metabolite und andere Stoffe intensivieren.

Literatur

1. Bouma, J., Dekker, L.W., Wösten, J.M.: A case study on infiltration into dry clay soil. I. Morphological Observations. II. Physical Measurements. *Geoderma*, 20. (1978), 27 - 51
2. Commissie Toelating Bestrijdingsmiddelen. Aanvraag tot Toelating van een Bestrijdingsmiddel. Toelichting bij het Aanvraagformulier A. Onderdeel G: Gedrag van het middel en zijn omzettingsprodukten in grond, water en lucht. Bureau Bestrijdingsmiddelen, Wageningen (1985)
3. De Bakker, H., Schelling, J.: Systeem van bodemclassificatie voor Nederland. De hogere niveaus. Centrum voor Landbouwpublicaties en Landbouwdocumentatie, Wageningen (1966)
4. Dekker, L.W.: Stikstofverliezen bij inregening van kalkammonsalpeter op komkleigrasland. *Bedrijfsontwikkeling* 15 (1984), 23 - 26

5. Hamaker, J.W.: Decomposition: Quantitative Aspects. Ch. 4 in: Organic Chemicals in the Soil Environment (Ed. C.A.J. Goring and J.W. Hamaker) (1972), 253 - 340
6. Hance, R.J.: Interactions between Herbicides and the Soil. Academic Press, London, New York (1980)
7. Herbicide Handbook: Third Edition. Weed Science Society of America, Champaign, Ill. 61820 (1974)
8. Khan, S.U.: Pesticides in the Soil Environment. Fundamental Aspects of Pollution Control and Environmental Science 5. Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam (1980)
9. Klimaatatlas van Nederland: Koninklijk Nederlands Meteorologisch Instituut. Staatsuitgeverij. 's-Gravenhage (1972)
10. Leistra, M.: Diffusion and adsorption of the nematicide, 1,3-dichlorpropene in soil. Verslagen Landbouwkundige Onderzoekingen 769, Pudoc, Wageningen (1972)
11. Leistra, M., Smelt, J.H.: Computer simulation of leaching of Aldicarb residues from arable soils in winter. In: Quality of Groundwater. Studies in Environmental Science 17. (1981), 941 - 952. Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam
12. Loch, J.P.G., van Gestel, C.A.M., Lagas, P., Wegman, R.C.C.: Het gedrag van het herbicide Atrazine in kolommen met twee onverzadigde Nederlandse bodemprofielen. Rijks Instituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne, Bilthoven. Rapport Nr. 840192001 (1985)
13. Wegman, R.C.C., Greve, P.A., de Heer, H., Hamaker, Ph.: Methyl bromide and bromide-ion in drainage water after leaching of glasshouse soils. Water, Air and Soil Pollution 16. (1981), 3 - 11
14. Wegman, R.C.C., Hofstee, A.W.M., v.d.Broek, H.H., de Korte, G.A.L., Wammers, J.Y.: Bestrijdingsmiddelen in drainwater en oppervlaktewater tijdens uitspoeling van kasgronden na ontsmetting met methylbromide. Rijks Instituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne, Bilthoven. Rapport Nr. 218004002 (1982)
15. Wehtje, G., Leavitt, J.C.R., Spalding, R.F., Mielke, L.N., Schepers, J.S.: Atrazine contamination of groundwater in the Platte Valley of Ne-

- braska from non-point sources. *The Science of the Total Environment*, 21, (1981), 47 - 51
16. Helling, C.S.: Pesticide mobility in soils I, II, III. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 35 (1971), 732 - 748

Monitoring Ground Water for Pesticides in the U.S.A.

S. Z. Cohen, C. Eiden, M. N. Lorber

1. Zusammenfassung

In 23 Bundesstaaten der U.S.A. wurden mindestens 17 Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel im Grundwasser als Folge landwirtschaftlicher Anwendung nachgewiesen (Tab. 1). Diese Ergebnisse stammen aus Grundwasserüberwachungsuntersuchungen mit drei unterschiedlichen Untersuchungsansätzen: 1. großflächig-retrospektiv, 2. kleinflächig-retrospektiv, 3. kleinflächig-prospektiv. Die retrospektiven Untersuchungen haben unterschiedlich große Räume (Großregion/Land bzw. Anbaugbiet/Kleinregion) zum Gegenstand, in denen ein oder mehrere zu untersuchende Mittel schon angewendet wurden. Als prospektiv bezeichnet wird eine ausführliche Felduntersuchung, bei der ein Mittel ausgebracht und durch begleitende Untersuchungen vom Anwendungszeitpunkt an verfolgt wird. Oft sind Bodenuntersuchungen an Bohrkernen o.ä. mindestens so wichtig wie Grundwasseranalysen. Die Möglichkeit, aus großflächigen Untersuchungen aussagefähige Schlußfolgerungen zu erhalten, ist erheblich eingeschränkt, wenn diesen kein Beprobungskonzept zugrunde liegt, in dem eine Zufallsauswahl nach statistischen Kriterien repräsentativ für die zu erfassenden Grundgesamtheiten erfolgt.

Der vorliegende Beitrag dient drei Zielen: der Beschreibung der drei unterschiedlichen Untersuchungstypen, als Richtlinienvorschlag für Grundwasser- und Bodenprobenahme und den Ausbau von Beprobungsbrunnen sowie als aktualisierte Zusammenfassung der Befunde zum Auftreten von Pflanzenschutzmitteln im Grundwasser nach landwirtschaftlicher Anwendung in den U.S.A.

Summary

At least 17 pesticides have been found in ground water in a total of 23 states as a result of agricultural practice. These results have been obtained through three different types of monitoring studies: (1) large-scale retrospec-

tive, (2) small-scale retrospective, and (3) small-scale prospective. The first two types of studies survey areas where the pesticide(s) in question has already been used. The third type of study is an intensive field study where the pesticide is applied and monitoring begins at time zero. Often, soil core data are at least as important as ground water data. The ability to draw meaningful conclusions from large-scale studies is greatly diminished unless the studies have a statistical, stratified design. The purpose of this paper is threefold: to describe the three study types; suggest guidelines for groundwater sampling, soil sampling and well construction; and update the data summary of pesticides in ground water from agricultural practice.

2. Introduction

In 1984, Cohen et al. reviewed leaching and monitoring data on 12 different pesticides found in ground water in a total of 18 different states as a result of agricultural practice [1]. They also established criteria for predicting whether certain pesticides could leach to ground water as a result of normal use. In the less than 2 years since that paper was published, the number of pesticides found in ground water has increased significantly as has the number of states found to have pesticides in ground water. Seventeen pesticides have now been found in the ground water of 23 states as a result of agricultural practice (Figure 1, Table 1). (As described in the "Occurrence" section at the end of this paper, many additional findings can be attributed to poor disposal practices, mixing-loading operations, etc. and are not included in this count). This significant increase is more likely due to an increase in the quality and quantity of studies rather than an increase in the problem. However, our knowledge of the true extent of pesticide occurrence in ground water has increased only slightly. This is not to say that EPA has been idle in the interim. On the contrary, there has been a tremendous increase in activity in this area. The problem is that the task is enormous. The task is to characterize the extent of contamination or extent of potential contamination, in terms of:

1. pesticides in general and the nation as a whole;
2. specific pesticides and groups of pesticides, e.g., nematicides;
3. specific crop growing areas, e.g., citrus;
4. areas as defined by specific field conditions, e.g., soil permeability and ground water depth;
5. areas as defined politically, e.g., counties;
6. individual pesticides, the relationship between their properties, field condition, and the mechanisms of leaching.

Table 1.: Typical Positive Results of Pesticide Ground Water Monitoring in the U.S.A.+

Pesticide	Use*	State(s)	Typical Positive (µg/l)
Alachlor	H	MD, IA, NE, PA	0.1-10
Aldicarb (sulfoxide & sulfone)	I, N	AR, AZ, CA, FL, MA, ME, NC, NJ, NY, OR, RI, TX, VA, WA, WI	1-50
Atrazine	H	PA, IA, NE, WI, MD	0.3-3
Bromacil	H	FL	300
Carbofuran	I, N	NY, WI, MD	1-50
Cyanazine	H	IA, PA	0.1-1.0
DBCP	N	AZ, CA, HI, MD, SC	0.02-20
DCCA (and acid products)	H	NY	50-700
1,2-Dichloropropane	N	CA, MD, NY, WA	1-50
Dinoseb	H	NY	1-5
Dyfonate	I	IA	0.1
EDB	N	CA, FL, CA, SC, WA, AZ, MA, CT	0.05-20
Metolachlor	H	IA, PA	0.1-0.4
Metribuzin	H	IA	1.0-4.3
Oxamyl	I, N	NY, RI	5-65
Simazine	H	CA, PA, MD	0.2-3.0
1,2,3-Trichloropropane (impurity)	N	CA, HI	0.1-5.0

+ Total of 17 different pesticides in a total of 23 different states.

* H = herbicide, I = insecticide, N = nematocide

These characterizations are necessary in order to make better informed regulatory decisions on pesticide regulation and drinking water contaminant regulations. Clearly, no single monitoring or predictive exercise can address all of these issues. What needs to be done, in the case of monitoring studies, is to clearly state and limit the objectives of the studies, and then design these studies so that they contain consideration for hydrogeology, pesticide usage, and statistics. This paper will discuss three study types which, collectively, can be used to characterize the problem in the six different ways described above. Large-scale retrospective probability, small-scale retrospective, and small-scale prospective surveys are described below. The two other purposes



Fig. 1: Numbers of pesticides found in ground water as a result of agricultural practice in 23 US-States

of this paper are to offer some guidelines for the conduct of these studies and to update the data summary of pesticides in ground water from agricultural practice. But first it would be helpful to list some of the tools available to design these studies.

It is important to note that potential pesticide leachers can be and have been identified [1, 2]. Criteria are available to assess ground water vulnerability for pesticide application [1, 3, 4]. The acronym "DRASTIC" describes a scheme for combining weighted evaluations of seven different hydrogeological parameters into a score, which is an indicator of relative ground water contamination potential for a county or subcounty region [3]. Also, regional pesticide sale data [5] and county level crop data [6] are available to the public, while more specific and confidential sales or use data can be provided to the EPA by the pesticide industry ("registrants"). Finally, statistical survey methods are available [7 - 11]. Thus various tools are available which can be integrated into studies designed to satisfy certain objectives as described above.

3. Large-Scale Retrospective Studies

The objective of large-scale retrospective ground water studies is to characterize the extent of occurrence of pesticides in wells over a large area. These statistical surveys cover multicounty or multistate areas and typically involve sampling of more than 100 wells. They are complex and expensive surveys and are usually done for specific pesticides after determination of a human hazard concern and after documented well contamination. This type of survey can also be useful to state or other agencies who would like to make estimates about percentages of wells contaminated by various chemicals using multiresidue methods. A brief discussion of some principles of probability surveys follows. Fuller explanation of the basic methods and theories of survey statistics are given elsewhere [7 - 11].

Probability surveys are surveys where samples are selected by a specified random process. The population from which the samples will be selected is called the universe or the target population. The data collected from these surveys are used to make inferences about the target population of wells which may be categorized in various ways. Some examples of target populations are wells in:

- all corn-growing counties where pesticide X is applied to >10% of the land area;
- certain ground water basins in the southeast,
- the United States;
- the State of Florida;
- areas with highly vulnerable hydrogeologies in a certain state, etc.

Once the target population has been defined, two principles should be considered. First, statistical conclusions drawn from the study are not reliably applicable outside the target population. Second, if wells are arbitrarily excluded from sampling at later stages of the survey design or execution, the statistical validity of the study suffers significantly. The converse is true - wells can not be arbitrarily included. This is a corollary of the statement that all sampling units (wells, farm fields, etc.) must have a non-zero probability of selection. Otherwise, water quality results from wells selectively chosen may reflect a particular well-construction or "aquifer-material effect", and will not be representative of all the water in the specific aquifer that is under study [12]. Helsel and Ragone make use of an example where wells from two areas are selectively chosen, one set of wells screened in coarse gravels, the second set screened in a variety of materials. Residue concentrations may differ between the two sets, reflecting the difference in lithologic materials surrounding the well screens, and not the differences in pesticide use patterns.

After the sample population has been determined and the constraints understood, an overall experimental design can be constructed. The major possibili-

lities are simple random sampling, random sampling within geographical or spatial clusters, and stratified random sampling. (In this paper, "random sampling" is a convenient term which means sampling of equal or proportionate probability and without replacement). In all cases, a critical step is the determination of the sample size. There are established ways for calculating the required numbers, n [7, 9 - 11]; but basically n is a function of the desired precision of the conclusion (where precision implies a limit on the probability, say .05, that the conclusions differ from the true answer by at most a specified percentage (say 15%) of the true answer), the target population size, and the cost per sample.

Often, probability surveys are designed in stages. This is especially the case when the target population is large and successive stages are necessary to reduce the potential number of wells, farms, etc., to be sampled. Once the target population has been identified, it is carved up into convenient population segments such as counties, enumeration districts, basins, etc. These segments are called primary sampling units (PSU's). The next step in staged design is to randomly select some PSU's for further study. This subpopulation of randomly selected PSU's is referred to as the first stage sample. In a two-stage design, wells are then randomly selected from the sample frame for field sampling, i.e., water analysis.

Before the specific survey types are discussed, some advantages of probability surveys should be mentioned. Such surveys are efficient in that results from a relatively small number of samples can be used to draw reliable conclusions about a large target population. The probability approach also reduces possible selection bias resulting from the 'let's grab a sample here because it looks good' philosophy. Put in different words, "the major obstacle to random selection is convenience - if it is more convenient to select sampling points in a particular fashion, the process is probably not random and should be avoided" [12].

In simple random sampling, samples are randomly selected from the target population, where the target population is usually wells, but may be the ground water under farms, golf courses, etc. This design strategy is generally only recommended in limited circumstances for studies of pesticides in ground water because of expected high variances in the statistical conclusions and the fact that it does not allow one to incorporate knowledge of field conditions into the design. One example where this approach makes sense is when the population to be sampled is very narrowly defined and is known to be relatively homogeneous. For example, a target population could be wells of similar construction in a karst limestone region of a two county area dominated by one soil texture, e.g., a loamy sand. In this case, estimates resulting from simple random sampling would likely have a lower variance compared to other regions containing widely varying types of soil and subsurface hydrogeology. Thus knowledge of ground water vulnerability was used to limit the target po-

pulation, but was not a part of the statistical design.

The second type of random sampling, which has some spatial control on the sample distribution, is a special case of stratified random sampling. No examples of this type could be found in the literature pertaining to well sampling design; however, an example of this second type of random sampling pertaining to soil core sampling was found and is discussed in the section on soil sampling under small-scale retrospective studies. As regards well sampling design a possible design strategy is as follows: The wells of the eastern shore of a mid-Atlantic state are identified as the target population. Grids corresponding to 5 mi x 5 mi areas are laid over a map of the region of the state. One or more wells are then randomly sampled within each grid section. This study type may have limited application to areas which contain large hydrogeology and human activity (e.g., disposal sites) data gaps and in the situations when the time required for an appropriate reconnaissance analysis is too long. In such a situation, this may be considered a preliminary study which would lead to the generation of hypotheses and the initiation of additional studies.

The third type of random sampling discussed in this paper is stratified random sampling. The principal weakness of simple random sampling is that it does not use relevant information or judgement that we have about the environment, i.e., about pesticides leaching to ground water. For example, it would incorporate our knowledge that with loamy sands overlying solution limestone aquifers are particularly vulnerable to pesticide pollution. This knowledge can be used in stratified random sampling. In this survey approach, the target population is divided into subpopulations or strata that are internally more homogeneous than the target population as a whole [11]. Then specified numbers of samples are randomly selected from each stratum. Recommended stratification variables are ground water vulnerability and pesticide usage. Human or well population density may be used or it may be used as a 'size measure', a weighting factor to increase the probability that certain areas may be selected. The strata should be constructed so that they are mutually exclusive and account totally for the target population.

Following is an example of a stratified random survey. EPA's Office of Drinking Water and Office of Pesticide Programs (OPP) are jointly designing a national stratified random survey with the help of statistical and hydrogeology contractors. The survey is being designed in three stages - select counties, select county segments, select wells. As of this writing, the design of the second and third stages is uncertain. However, in the first stage the stratification variables are pesticide usage [5, 6] and ground water vulnerability [3]. All counties in the U.S. are being categorized according to whether they have high, medium, low or uncommon pesticide usage and high, medium, or low ground water vulnerability. Thus all counties in the U.S. will be placed into one of the 12 (3 x 4) strata. The number of counties will probably be near 200 and will be determined using the criteria described above (desired preci-

sion, etc.).

There are three advantages of stratified random sampling for large target populations, when properly done, relative to simple random sampling. The overall variance for the estimates should be significantly lower. Theoretically, there is an inverse square relationship between the number of strata and the variance, although practically the results are usually less dramatic [7, pp. 133-5].

The second advantage is that estimates can be provided for certain subdivisions of the population. For example, EPA staff desires to draw meaningful conclusions about the high-high stratum in the national survey - the counties with high pesticide use and high groundwater vulnerability. The third advantage is that the possibility that certain segments of the target population may not be sampled at all can be eliminated. For example, if there is a small but significant cotton-growing area in a state, which is of interest, that area can be made into its own stratum, with similar treatments to other crop areas.

This discussion has emphasized the theory and basic principles of probability sampling of wells in a large area. The next two sections address studies of areas of a few acres or less. The guidelines for well sampling in those sections are appropriate for this section as well.

4. Small-Scale Retrospective Studies

For a small-scale retrospective study, participants enter and study a field in which a pesticide has been used over a period of time. The purposes of small-scale retrospective studies are to determine whether the pesticide(s) in question has leached to ground water in certain fields, and to characterize the leaching pattern in the soil profile at a given point in time. This section contains discussions on site selection, site characterization, the number and location of observation wells, well construction and sampling, and soil sampling.

Site Selection. The following criteria are important in choosing a site [13, 14].

- 1) There should be documented prior usage of the pesticide in the field site, preferably for several previous years. If possible, the field should be separate hydrogeologically and physically from other fields where the pesticide under study has been previously used. This avoids the possibility of runoff from other fields contaminating the study fields and leaching from other fields contaminating the underlying aquifer.
- 2) Land owner/farmer cooperation is essential since he/she will be closely involved in the study.
- 3) It is preferable to install observation wells specifically designed for the purposes of the study. Guidelines for well construction are given in the well construction section. However, existing wells can be used if sufficient in-

formation is available to characterize the wells. If existing wells are used, the history of the well-construction will be necessary. The well should be rejected from the study if these data are not complete. Some pertinent questions to ask are: What is the well depth? At what depth is it screened? With what material is the well annulus filled, i.e., gravel, cement? Was the well sealed properly? Does the well have a device to prevent backsiphoning installed in it? Of what material is the well casing constructed? There should be only one short screen or perforation the casing. Well casings with several screens or perforations at different depths should be rejected from the study. The well casing may be inadequate for monitoring certain organics if it is constructed with any type of plastics or plasticizers known to adsorb organics.

- 4) Uniform soil characteristics on the field are desirable. Uniformity in this context refers to slope and texture. Ideally, the field should have a slope of less than 2%, and if possible, there should be only one soil series on the field. If more than one soil series is on the field, all the series should be of the same texture, i.e., all should be sandy loams. This criterion does not preclude the possibility of layered soils (soils with distinct horizons) as long as the entire field is characterized by this layered soil. The more uniform the field, the easier will be the interpretation of results. Soil Conservation Service (SCS) soil surveys give sufficiently detailed information to characterize a field.

Characterizing a Site. The soil in the field must be characterized. A minimum of the following kinds of information should be recorded:

- permeability of the individual soil layers as a function of depth down to the water table;
- organic matter;
- bulk density;
- particle size distribution of sand, silt, and clay as a function of depth, if distinctly different horizons exist in the soil column down to the water table;
- available water holding capacity, as defined by the difference of field capacity and wilting point, both of which should also be ascertained for the soil;
- SCS soil series classification for the soils of the study site, if information is available.

The hydrogeology of the field must be characterized. In many cases, only semiquantitative analyses are necessary. Some points to consider are:

- type, depth, and extent of layers of reduced permeability such as clay pans and silt-clay lenses;
- water table depth below the surface as a function of time; the water table

- may fluctuate seasonally with rainfall/runoff events and snowmelt;
- the direction of ground water flow (construction of a flow-net);
 - type of aquifer (confined, unconfined, artesian);
 - geologic materials comprising the aquifer (sand and gravel, glacial till, carbonates, etc);
 - hydraulic conductivity(s) ($K; m^2/day$) - whether the local portion of the aquifer is characterized by one K (isotropic) or several K values (anisotropic);
 - transmissivity;
 - whether the aquifer has recharging or discharging characteristics;
 - any man-made activities that may affect the water level of the aquifer such as ground water pumpage.

Climatological information for the site will be necessary. Precipitation data, air temperature and pan evaporation data, and any use of irrigation water must be carefully recorded. Irrigation and natural recharge is a critical aspect of pesticide leaching. A water balance detailing the water inputs and outputs from the field can be used to estimate recharge. Inputs to this balance include precipitation and irrigation. The outputs which can be estimated are runoff and evapotranspiration, and the remainder can be assumed to be recharge.

Number and Location of Observation Wells. The precise amount of pesticide which was applied to the soil surface and is available for leaching is known as the source term. For pesticides which are applied directly to the soil, such as granules or liquid formulations sprayed only onto the soil surface, the source term can be assumed to be equal to the total amount of application.

However, if the pesticide is sprayed onto a developing canopy, then some of the pesticide will be intercepted by the plant and will be unavailable for leaching. The source term obviously cannot be estimated accurately without post-application sampling, which is why landowner records are important. Estimation of the source term is critical for the interpretation of all subsequent data collection efforts, as well as for modeling purposes (if that will be part of the use of field data).

Another critical information need for either a retrospective or a prospective study is the direction of ground water flow. If it can be determined from preexisting hydrogeological information on the study site, then the design and placement of the monitoring wells can be determined. If the direction of ground water flow cannot be determined from existing data, and previously installed wells are present on the property, they can be used to try to establish the ground water flow net.

Understanding the direction of ground water flow is necessary to determine the location of monitoring wells. The minimum number of well sites is suggested to be 4 for one study site. (Federal Regulations in 40 CFR Part 256, subpart F of the Resource Conservation and Recovery Act suggest at least four

monitoring wells as the minimum number for landfills.) A "well site" can be defined as a cluster of three wells, located very near each other, which penetrate three depths of the aquifer, i.e. each well is screened at a different depth to obtain 3 dimensional sampling of the aquifer at each well site. The first well is placed centrally with respect to the study site up-gradient and outside of the study site boundary; the second well is placed centrally with respect to the study site and down-gradient and outside of the study site boundary; and the third and fourth on either side of the center of the study site within the study site boundaries.

Once the wells are in place, ground water samples can be taken for water quality measurements. Assuming the field has had several years of seasonal pesticide use, pesticides may be detected in well samples any time of the year. However, the two optimal times for sampling beneath and just down-gradient of the field are not long following application in late spring and early summer, and during the winter-spring snowmelt period (ca. March). Experience has shown that leaching pesticides typically contaminate very shallow ground water beneath the field with the first major period of recharge following application; i.e., with spring recharge following application in the spring for pesticides in the Northeast, or with summer rain for spring applied pesticides in the Southeast. Because of the temporal changes in ground water quality [15 - 17], wells should be sampled beginning at the onset of the sampling program and continuing through the winter and into the next season.

Well Construction. The selection of a drilling method for this phase of work should be based on the ability of a particular method to achieve the objectives of a drilling program, which include the following points from Luhdorff and Scalmanini [18]:

- 1) the ability to penetrate all anticipated formations and materials, to penetrate at a desired rate, and to construct a borehole of desired diameter for the anticipated well, as well as for the placement of a gravel or sand pack and necessary formation sealing material such as bentonite or cement;
- 2) identification of lithology or development of a geologic log of all formations and materials penetrated, including physical characteristics and visual description of color, texture, etc.;
- 3) collection of samples of aquifer fluids during the drilling process and prior to well construction, while at the same time minimizing potential for cross-contamination ("cleanliness" is a key issue in drilling - there should be no contamination from surface soils and water, in addition to cross-contamination between layers);
- 4) collection of "undisturbed" soil samples from the center line or sidewall of the borehole (this objective often requires the drilling to be halted while soil samples are taken from the bottom of the incomplete borehole);
- 5a) completion of the borehole into a monitoring well during the initial con-

struction process, i.e., constructing a well as the borehole is drilled or constructing a well in the borehole immediately after the drilling tools are removed;

or:

- 5b) completion of a monitoring well in the borehole following a time lapse for interpretation of geologic or geophysical data from the borehole.

Though geophysical logging of the borehole is desirable in many situations, the additional expense and equipment necessary may be prohibitive. For the smaller, more shallow wells used in small-scale ground water studies this is not necessary.

There are many drilling techniques available for well construction: hollow stem; flight auger; direct circulation rotary drilling; cable tool drilling; reverse circulation rotary drilling; and air rotary drilling. Barcelona, Gibb, and Miller (1983) provide a more detailed discussion of each [19].

For the purpose of a small-scale retrospective or prospective study, the hollow stem, continuous-flight auger is recommended. The hollow-stem auger is mobile and inexpensive to operate. It is capable of drilling approximately 150 feet into unconsolidated material. (Practical experience indicates that 100 feet may be successfully drilled.) The rig is equipped with a removable plug that helps in the drilling process, but that is inserted inside the hollow stem of the auger and is, therefore, easily removable. The drilling procedure uses no drilling fluids, thereby minimizing contamination problems between the borehole materials and the drilling process [20]. Once the borehole has been drilled to the desired depth, the plug is removed from inside the hollow stem and a small-diameter well casing, 1 1/4"-2" (3-5 cm), can be inserted inside the hollow stem. The hollow-stem auger can then be pulled out of the borehole leaving the well casing in place, which can then be easily grouted in. Soil core samples can also be obtained during the drilling process by inserting a Shelby Tube or a split spoon (split barrel) sampler inside the hollow stem, lowering the assembly to the bottom of the hole and driving the sampling tube into the undisturbed profile [21]. These core samples will be used for lithologic identification.

Cross-contamination of drilled materials and soil samples collected for lithologic identification can be minimized during drilling by installing temporary casing as the drilling proceeds, and reversing the drill spin in place. After the first well has been drilled from the soil surface to the desired depth, usually the water table and below, the soil cores from this site may be used for lithologic identification, as mentioned. For any other wells drilled on the same plot, in which a Shelby Tube or split spoon sampler are not used, the first 18" of earth can be removed with a shovel reducing the possibility of soil from these upper zones from contaminating the lower drilling depths. This is desirable for retrospective studies as the first 18" of soil often contains the higher

concentrations of pesticides.

In most cases the hollow-stem auger will produce a sufficiently deep bore-hole for a small-scale ground water study designed to detect the leaching of pesticide from normal agricultural use. Where deeper wells are needed or where consolidated formations are encountered other techniques may be researched for their applicability.

Once a new well is in place it needs to be developed. Well development refers to the procedure used to clear the well-screen of fine silts and clay produced during drilling. Pumping the well until sediment free flow is established or by using a surge block to loosen clogged material are recommended [21]. For the purposes of small and large scale ground water studies, all wells should be constructed with a single, short screen at a known depth [12].

Once a screened casing has been lowered into the borehole to the depth of interest, quartz sand, frac sand or pea gravel should be filled in around and a few inches above the screened interval. Expandable grout should be used to fill in the annulus above the screen to the surface around the well. The entire length of the casing from surface to the screened interval should be grouted in to prevent seepage from the surface down along the casing [21]. The permeability of grout seals is further discussed by Kurt and Johnson (1982) [22]. It is recommended that cement seals be used, and bentonite seals be avoided.

The recommended monitoring well diameter is 2 inches (5 cm) [23]. The type of well casing is important, and will be determined by the types of compounds sampled for. The following materials were ranked by the U.S. Geological Survey (USGS) as to their inertness and suitability as casing materials: glass, Teflon, stainless steel, galvanized steel, PVC, black pipe, fiberglass. From the aforementioned USGS memorandum a combination of materials for well casing is recommended, specifically, "a Teflon or stainless steel screen and casing in the water bearing zone and PVC casing for the remainder of the hole". This procedure is recommended for both volatile and non-volatile pesticides of expected low concentration levels in a non-corrosive environment, i.e., pH greater than 5, no iron precipitation, and low concentrations of organic solvents. Whenever PVC is used, no organic-based solvents or sealers should be used because of the possibility of contamination. Joints of casing should be threaded and screwed together, not glued together.

As with well construction and drilling method precautions, all sampling devices should be carefully cleaned prior to use. There are many suggested methods. Current practice at the U.S. Geological Survey recommends a hot detergent scrub with an inorganic detergent, preferably a sulfonated detergent, followed by a distilled water rinse for plastic and Teflon parts and an organic solvent rinse for metal parts [24]. All sampling devices should be pre-rinsed with the well water to be sampled.

Well Sampling. Before a well is sampled, it must be purged of its standing water or storage water until the well yields representative aquifer water upon pumping. Storage water is water that "does not come into contact with the flowing ground water" [25, 26]. In the past, the most common method used to obtain a representative aquifer sample was to flush the well-bore by pumping a specified number of well-bore volumes of water. This procedure is considered outdated, and is not advised. The following excerpt is a compilation of the information compiled by Gibbs and others outlining recommendations for the collection of ground water samples [25].

- 1) A two or three hour pumping test should be conducted on each monitoring well to be sampled. Analysis of the pump test data and other hydrologic information should be used to determine the frequency at which samples will be collected and the rate and period of time each well should be pumped prior to collecting the sample. If pumping tests cannot be conducted, slug tests may be substituted to provide the needed hydrologic information.
- 2) In general, peristaltic and Teflon pumps are recommended for small diameter, 2" (5 cm), wells. The peristaltic pump is used to help evacuate the casing.

The U.S. Geological Survey requires that the specific conductance and temperature stabilize before taking a water sample that is considered representative of the aquifer; this is the OPP/EPA policy, as well. The pH of the sample should be recorded to ± 0.1 . There is no set number of well casing volumes to be pumped.

These small 2" wells should not be overpumped to the point of dryness. A pumping rate slow enough to allow the well to recharge or recover is recommended. Overpumping can cause excessive silt and clay fines to be drawn from the well [27].

Measurement of chemical parameters is best accomplished with an in-line closed measurement cell [25]. When the values of the indicator parameters are observed to vary less than + 10% over three consecutive well-bore storage volumes, the well may be presumed to have been adequately flushed for representative sampling. When in-line measurement cells are not practical, standard pH and conductivity meters and thermometers are used. All containers used for measurements must be rinsed 3 times with representative well water.

- 3) Once the water has been determined to be representative of the aquifer, the peristaltic pump should be removed. A Teflon bladder pump or positive displacement pump should be used to collect the actual water samples. At least 1 liter of representative well water should be pumped through the bladder pump before sampling. The bladder pump (3 feet long) is inserted into the well and fills passively with water. The Teflon bladder inside of the pump inflates with N_2 gas and displaces the water sample up a Teflon tube and into the sample container.

It is important that there is enough water to completely cover the pump in order to prevent the introduction of air into the water sample. Sampling devices should be selected that minimize the introduction of air and gas bubbles into the sample [28, 29]. For wells without enough water to cover the bladder, a Teflon or stainless steel bailer resembling a long, narrow bucket may be used [27]. All collection containers should be rinsed 3 times with representative well water prior to collection.

Most pesticides still in use are not volatile organics. However, for volatile organics, the following procedures are recommended [30]:

- 1) A Silicon/Teflon septum capped vial is recommended for the collection of volatile organic compounds. This allows the laboratory conducting the chemical analyses to withdraw a sample through the septum top, minimizing the sample's exposure to air.
- 2) Fill the vial until a positive meniscus forms at the top. Avoid aerating the sample while sealing the container.
- 3) Look for air bubbles by turning the container upside down. Any bubbles are an indication of trapped air and the sample should be discarded and a new sample collected.

Because pesticides may degrade after collection, the following steps may be considered to minimize that breakdown. 1) Follow collection procedures outlined above. 2) Wrap the glass sample container in aluminum foil or use amber glass bottles or use Teflon sample containers to shield pesticides from the effects of sunlight. 3) Deaerate samples with N_2 , He or Ar gas when they arrive in the lab. 4) Store samples at 4°C until analysis, or if samples are collected in Teflon bottles they can be frozen until analysis. Extract the samples as soon as possible, preferably within 2 weeks. DO NOT freeze samples in glass containers. Freezing may crack glass containers. Although Teflon containers can be shipped with frozen samples, freezing and thawing procedures may disturb the chemical equilibria of solutes in solution, and is therefore not recommended [31].

Soil Sampling. Soil sampling provides information on unsaturated zone migration, and as such, is a critical component of retrospective and prospective studies. For this reason, soil sampling for a retrospective field study should adequately describe pesticide fate horizontally (over the entire field surface) and vertically (through the various soil horizons to the ground water). Unlike water sampling, this can be accomplished with only a single sampling date. This requirement results in a significant savings of resources in contrast to a prospective field study, which requires several soil sampling dates over time. Obviously, the timing of this soil sampling date is critical. It should occur following a time period when the previous application would have spread out in the profile

and leached, if that is what it would do. For a spring application, this is usually in the fall, for example.

Few examples of experimental designs for soil sampling were found in the literature. Tourtelot and Miesch [32] discuss the estimation of the total geochemical variation of a shale unit using a design approach called a "hierarchical analysis of variance." This is one approach which could be applied to the variance of pesticide residues in a soil study in the following manner. For a plot of variable soil characteristics:

- a) determine areas of variable soil types (textures, % organic matter) on the field, and consider these different "areas" level 1 of the hierarchical analysis of variance;
- b) determine, by grid placement, sections within each "area" to be sampled, and consider these "sections" level 2 of the design; and
- c) determine, randomly, the number of samples per grid section to be taken, and consider this level 3 of the design.

Several procedures may be used as to where to take samples within a grid placement: at intersection points of the grid, in the center of the grid, in the center of the grid sections, and at opposite corners of the grid sections. The number of samples taken per grid section should be at least two for the purposes of sample comparison within a given grid section. Levels 1, 2 and 3 allow for comparison of the variance in the parameter in question (here, pesticide residue concentrations in soil) as affected by differences between samples from "areas" of different soil characteristics, differences between samples from grid "sections" of the same soil characteristics, and differences between samples from the same grid "section". The percentage of variance contributed by each level of the design for the pesticide residue involved of interest can be determined [32]. Krumbein and Slack [33] illustrate details of the calculations involved in computing the variance components. The sample variance contributed by analytical technique, level 4, can be estimated by duplicate analyses of the samples.

There are then 4 levels of variance which are additive and their sum is equal to the total variance of the soil plot as a whole, if sampling and analyses biases are absent throughout the experimental design procedure [32].

For a plot where all soil characteristics are homogeneous, level 1, described above, would not be necessary, and there would be 3 levels of variance to compare.

The use of a grid to select sections to be sampled has been referred to as "regularly spaced" sampling, as opposed to random selection procedures, [32]. A systematic sampling procedure, such as a grid is recommended [34, 35].

The preceding discussion is illustrative and is one strategy for soil core sampling. EPA continues to investigate this issue. Basically, the guidance which the authors give to pesticide companies and others is 1) locate soil coring si-

tes in a X pattern or other regularly spaced pattern as described above, and 2) choose at least 5 sites per 1 to 3-acre plot.

Generally, soil probes and hand augers are used to collect soil cores from depths near the surface. Probes are stainless steel tubes, approximately 2.5 cm in diameter sharpened and bevelled on one end, and fitted with a T handle that is used to push the probe into the soil. Augers are used where probes will not penetrate the soil. Augers are twisted or screwed into the ground. They are 3-20 cm in diameter. Augers collect a disturbed sample by virtue of the twisting motion used to insert the tube into the soil. Probes and hand augers are designed to sample the upper 2 meters of soil [36].

Shelby tubes and split barrel samplers are used for deeper soil core sampling as mentioned earlier under well construction. Cross contamination of soil layers during the coring process should be avoided. This can be accomplished either by installing temporary casing as drilling proceeds, or by drilling to a point, reversing the spin of the auger flight to carry loose soil out of the hole, and ensuring that the soil at the surface is stamped down.

Soil samples should be taken to the depth of pesticide penetration at each sampling event, and then a little further to ensure that all the pesticide is accounted for. This depth can be estimated with a computer simulation model, by judgement and experience, or the sampling can be to a certain depth, three feet for example. When the pesticide nears that level, the sampling depth can be increased by increments such as a foot at a time. The location of the ground water should be considered when determining the total depth of soil sampling, with deeper sampling for a deeper ground water level. Sampling should be done in 6-inch increments.

Each individual sample should originate from a continuous core which has been taken to the predetermined total depth of sampling. Resources permitting, there should also be at least one set of deep cores to characterize the profile to the ground water, if the soil profile has not already been established from past or current well drilling procedures.

5. Small Scale Prospective Studies

These studies are done by pesticide registrants and other scientific researchers, and are usually associated with the pesticide-use registration process. The primary objective of this study type is to characterize the subsurface fate of a particular pesticide, i.e., establish the leaching potential in a controlled study. A prospective study design attempts to follow the pesticide from the time it is applied to the surface and until it has degraded, reached the saturated zone, or reached a depth significantly greater than the root zone. As such, particular emphasis is placed on soil coring.

Since many of the details of retrospective and prospective studies are si-

milar, such as constructing wells and extracting samples, only the differences between the two will be covered in the following sections.

Site Selection and Characterization. The most important criteria for site selection is that there should be no prior use of the pesticide in question on the field site. This demands a landowner/farmer who keeps careful records of his field and method of application for the pesticide of interest. All other criteria, including hydrogeologic considerations, soil homogeneity, existing well information, and new well construction are similar in the prospective and retrospective study. Characterization of a prospective field site is similar to retrospective field site characterization.

Collection of Soil and Water Samples. Soil sampling provides information on unsaturated zone pesticide migration, and as such, is the most critical data that will come out of a prospective field study. For this reason, soil sampling programs should adequately describe pesticide fate horizontally, vertically, and temporally (over time).

One set of soil samples should be taken prior to pesticide application, to ensure that the field is free of residues. Another set of samples should be taken on the same day as pesticide application or on the day after application. Three to four more sets of samples should be taken over the course of the season, particularly after rainfall events to demonstrate the effects of water infiltration on pesticide leaching. One set should be taken after the winter fallow period at springtime during snowmelt. Soil cores will need to be timed with irrigation events in fields using irrigation practices.

One set of well samples should be taken prior to pesticide application to ensure that the well water is free of residue. Water sampling should then occur following major recharge events, i.e., major storms producing recharge. Placement and number of well sites is similar to retrospective field sites.

One important difference between a prospective and retrospective study is the application and analysis of tracers. Davis (1980) discussed types of tracers that are available [37]. The addition of tracers along with the pesticide is valuable for the following reasons:

- 1) Tracers allow the researcher to track the "water front" as it moves down the soil profile.
- 2) Tracers allow for the determination of the "retardation factor" R , of the pesticide as it traverses down the unsaturated zone. R is defined as a ratio of the distance of travel of the water front to the distance of travel of the pesticide front.
- 3) Tracers allow for the determination of a phenomena known as "macropore flow", which is the rapid flow of a small portion of water through macropores, e.g. worm holes, through the soil profile at the onset of a storm, directly to the aquifer. Tracers appearing at the well following a storm can

allow for macropore flow analysis.

- 4) Tracers allow for the determination of the hydraulic conductivity (K) in the saturated zone.

Chloride and bromide are the tracers of choice. Tracers must be applied at the time of pesticide application, so that the movement of the tracer can be directly correlated to the movement of pesticide. However, in a more detailed study, Tennyson and Settergren [38] found that bromide moved more rapidly in soil-water than would be expected from the laboratory determined soil hydraulic conductivity (K). Radioactive materials, organic dyes, gases, and fluorocarbons are not recommended for use as tracers. The fluorocarbons have been used successfully, though they have not been used extensively to date [39]. After the application of pesticide and tracer, the procedure previously outlined should be followed for monitoring soil and ground water.

6. Occurrence of Pesticides in Ground Water

At least 17 pesticides have been found in ground water in a total of 23 states as a result of agricultural practice. These data are summarized in Table 1 and Figure 1 as well as in the discussion below. Two of these pesticides, 1,2-D and 1,2,3-TCP, are not usually considered to be part of the active ingredients but are synthetic by products of the active ingredients. Unlike the 1984 summary [1], the term "at least" has to be used. This is because of the significant increase in the number of data generators as well as in the data generated. It is difficult to keep track of so much knowledge. The next update of this statistic will require either additional coauthors or a qualifier such as "...many more than X pesticides...". Hopefully, the next update will be more conclusive as a result of more systematic and rigorously designed surveys.

At present, we cannot yet determine the extent of the problem. The EPA is designing a national statistical survey which will attempt to answer this question (described below). In addition, EPA's Office of Pesticide Programs (OPP) continues to involve itself in various field projects around the U.S. in collaboration with state, county, and USGS staff. These studies and other which are being done or have been done since 1984 are very interesting and are worth highlighting below. The authors regret if key, current studies are not mentioned in the synopsis below. The intent was to list only the most recent and exciting studies of which the authors have personal knowledge. They are listed in no particular order by chemical, state and agency. Following this summary of recent project highlights is a more complete summary of monitoring results organized by chemical.

Aldicarb. Union Carbide Corporation continues to monitor for aldicarb around

the U.S. with the assistance of local government officials. As well, more mechanistic studies continue on its subsurface persistence and mobility in Long Island and Florida [40 - 43]. OPP is in the midst of a regulatory decision on this chemical, a public use-by-use risk-benefit analysis.

Regional Assessments. OPP is collaborating with the Water Resources Division of USGS and local universities on a multi-year study of certain areas of the High Plains or Ogallala Aquifer as well as certain areas in the San Joaquin Valley. The objective is to study the relationship between agricultural land use and ground water quality in these areas.

National Survey. EPA's Office of Drinking Water and OPP are designing a national statistical survey of pesticides in existing drinking water wells. The goals are to make statistical estimates about nationwide occurrence, to relate the occurrence to field conditions (pesticide usage and hydrogeology), and to make broad estimates of the population exposed. Technical details were described above under "Large-Scale Retrospective Studies". A final report is expected in 1989.

Dibromochloropropane (DBCP) in California and Hawaii. DBCP has now been found in 2500 private domestic, public, and irrigation wells in California, and was recently found to have leached 400 feet downward through the unsaturated or vadose zone [44]. California State Assembly Bill 1803, passed in 1984, requires the state health department to monitor 40 priority pesticides and other organics. The remaining use of DBCP on pineapples in Hawaii was cancelled [45]. In a collaborative effort between EPA and USGS, a field by field ground water vulnerability reconnaissance analysis was performed on Maui [46].

Iowa. The State of Iowa Geological Survey and the Department of Water, Air, and Waste Management continue to aggressively monitor for pesticide in ground water in many areas of the state [47 - 50]. EPA/OPP is collaborating with the University of Iowa and the IGS in a two-year stratified random survey of wells and farm fields in four types of hydrogeologic environments.

Ethylene Dibromide (EDB). Results of a collaborative study of EDB between USGS and EPA/OPP in southwest Georgia were recently published [51]. A follow up project is continuing. The State of Florida has been successfully struggling with detections of EDB in approximately 1000 private and public wells (11% positives), resulting in exposure to greater than 50,000 people [52]. Laboratory research on the subsurface fate of EDB continues [53, 54].

Cape Cod. EPA/OPP is collaborating with the Cape Cod Planning and Economic Development Commission and the USGS to design and conduct a small-scale

retrospective study of ground water quality under golf courses treated with pesticides. The USGS district office is also lending some technical support to this effort.

Two other recent California reports are worth highlighting. The California Department of Food and Agriculture recently completed and reported on a useful computerized well inventory data base for agricultural pesticides in ground water from nonpoint sources [55]. A 1983 report by Ramlit Assoc. showed that the number of pesticides found in ground water as a result of point source pollution greatly outnumbered those from nonpoint sources [56]. This latter report underscores the need to determine contamination sources so that proper remedial and regulatory actions are taken.

Following is a chemical-specific summary of ground water monitoring results. This is an update of the 1984 tabulation, which also contained environmental chemistry data [1]. In order for a pesticide to be included on this list, there must be analytical confirmation, there must be lab and/or controlled field data which demonstrate some leaching potential in certain environments, and the findings must be tied to agricultural practice. The same criteria applied to the 1984 tabulation. The chemicals are listed in alphabetical order. The data are summarized by chemical and by state in Table 1 and Figure 1, respectively. There are additional reports of pesticides in ground water, but the reports only satisfy two of the three criteria for inclusion on the list. The three pesticides in question are arsenic in Texas and EDB and atrazine in Hawaii.

These reports all focus on nonpoints sources of pesticides leaching to ground water. However, the extent of occurrence of pesticides in ground water from agricultural and industrial point sources is also not known. A separate investigation into this topic would be warranted.

Alachlor. Alachlor has been found recently in Iowa [47 - 50], Pennsylvania [57], and Maryland [58]. The studies would all be classified as large-scale retrospective. All study designs had strong hydrogeological components, but had little, if any, probabilistic components. In the more localized areas the latter components would not be necessary. The Iowa findings have been in private wells, public wells, and observation wells in various areas around the state and hydrogeologic environments ranging from alluvial to karst limestone. In Pennsylvania, the USGS reported six positives in a network of approximately 82 observation and residential wells in central Pennsylvania sampled for pesticides. Likewise, it was found in four public and private wells out of 30 wells sampled in various locations on Maryland's Eastern Shore. Most positive fall in the 0.1 - 10 ppb range. Alachlor has now been found in four states' ground water.

Aldicarb. As noted previously [1], the aldicarb species usually found are the

biooxidized metabolites, aldicarb sulfoxide and aldicarb sulfone. The only new state with a report of aldicarb in ground water is Rhode Island. The finding resulted from a water quality investigation by the USGS in the vicinity of potato fields [59]. The well screens generally ranged between 15 and 50 feet (4.6 - 15.2 m) deep. As Table 1 indicates, aldicarb has now been found in the ground water of 15 states. The findings have been in observation, irrigation, and private domestic wells but apparently not in public wells. Based on work cited previously [1] and other more recent work [42, 60], roughly 2000 wells nationwide have been found to contain aldicarb residues, at levels typically ranging from 1 to 50 ppb total aldicarb residues. These study designs would be classified under all three study types. The site selection process has been purposive in nature with a heavy emphasis in soil type, well depth, and pesticide application timing with respect to recharge events and crop growth.

Atrazine. Atrazine was found in the same Pennsylvania survey mentioned in the alachlor discussion above. Atrazine was reported in 21 of those wells. It was also reported in three public wells in the Maryland survey mentioned in the alachlor discussion. It has now been reported in five states' ground water at levels typically ranging between 0.3 and 3.0 ppb.

Bromacil. There are no new positive of bromacil to report, although it is seldom analyzed for in well surveys.

Carbofuran. The only new state with a report of carbofuran in ground water is Maryland. The finding was beneath test plots on Maryland's Eastern Shore in a small-scale prospective study, and positives typically exceeded 6 ppb. A tracer was applied. More details cannot be given due to the fact that the information is considered by the registrant, FMC, to be confidential business information [60]. Carbofuran has now been reported in three states' ground water, at levels typically ranging between 1 and 50 ppb. It should be noted that carbofuran ground water monitoring has rarely attempted to detect the toxic metabolites, 3-OH and 3-keto carbofuran. This is a deficiency which should be addressed in future monitoring.

Cyanazine. This chemical had not been found in ground water as of the time the 1984 list [1] was written. The new findings are in northeastern Iowa [47 - 49] and central Pennsylvania [57]. In the Iowa studies, cyanazine was found at low levels in three wells and a spring in incipient karst and karst areas. Cyanazine was reported at 1.1 ppb in one of the 82 wells in the central Pennsylvania study where the water level in the well was approximately 75 feet below land surface.

DBCP. No additional states have reported DBCP findings. In 1984, DBCP was

reported in wells of five states [1].

DCPA (and acid products). No additional states have reported DCPA findings. It was reported in New York ground water [1]. These chemicals are not usually included in ground water monitoring programs.

1,2-Dichloropropane. 1,2-D was recently reported in at least seven shallow wells in western Washington in association with soil injection in strawberry fields [61]. The purposive well selections in this retrospective study were done with strong bases in hydrogeology and pesticide usage information. 1,2-D has now been reported in four states' ground water at levels generally ranging between 1 and 50 ppb.

Dinoseb. No additional states have reported dinoseb findings. It had been found in New York ground water [1]. This chemical is not usually included in ground water monitoring programs.

Dyfonate. This chemical was not on the 1984 list. It was found at 0.11 ppb in a spring draining a solution limestone aquifer in northeast Iowa [49]. It is a marginal leacher; i.e. its persistence and mobility are less than most of the other ground water contaminants [2].

EDB. Four additional states have reported EDB in ground water. EDB was found in 14 public, private, and observation wells, out of 95 wells sampled, tapping shallow unconfined and deeper confined aquifers in western Washington [62, 63]. EDB has been found in several wells in southwest Arizona at sub-ppb levels, including community wells in Phoenix [64]. Contamination of over 220 public and private wells was reported in western Massachusetts and western Connecticut where it had been used in the Connecticut River Valley [65, 66]. In many cases these large-scale retrospective studies have involved saturation sampling. That is, every possible threatened well was sampled. In such situations, a statistical/probabilistic design is meaningless and not required. EDB has been found in the ground water of eight states at widely varying levels which usually range between 0.05 and 20 ppb.

Metolachlor. Both state reports of metolachlor are new. It was found in 4 out of 82 wells sampled in the USGS central Pennsylvania study [57]. Metolachlor was also found in a well in an incipient karst area and in two springs draining a solution aquifer in northern Iowa [48, 49]. Concentrations typically range between 0.1 and 0.5 ppb.

Metribuzin. This pesticide is a recent addition to the list. It was found in three observation wells in northern Iowa at levels ranging from 0.09 to 4.35 ppb [48].

Oxamyl. The only new state reporting oxamyl in ground water is Rhode Island [59]. It was found in at least four observation wells out of 11 sampled. Typical levels of oxamyl in ground water range from 1 to 60 ppb, with the Rhode Island results closer to 1 ppb. Oxamyl has now been found in the ground water of two states.

Simazine. Simazine was recently found in eight out of 82 wells sampled in central Pennsylvania [57]. It was also found in one well at the detection limit in the previously mentioned Maryland study [58]. Simazine has been found in the ground water of three states at levels typically ranging between 0.2 and 3.0 ppb.

Trichloropropane. 1,2,3-Trichloropropane (TCP) had been a byproduct of the manufacture of dichloropropene/dichloropropane nematicides. It is uncertain whether this persistent and mobile impurity is still present in pesticide formulations. TCP has been found in small-scale and large-scale retrospective studies in California and Hawaii soil and ground water [67, 68]. It was found at least 10 feet down in the soil profiles in Hawaii, and in wells in Oahu and the Central Valley of California. Positives typically range between 0.2 and 2 ppb in the soil and in ground water.

7. Concluding Remarks

The extent of the problem of pesticides in ground water is not known. What we have is a collection of monitoring studies, conceived with different objectives and using different design strategies, although most are various scales of retrospective studies. (Most of these have either been cited in the present work or previously [1]). Therefore the reader is cautioned about making generalizations about the results so far. For example, it would be easy to look at Figure 1 and conclude that Iowa has a worse ground water problem than, say, Missouri. However, Figure 1 may only reflect the fact that the Iowa State government has a very active monitoring program, especially when one considers that Missouri has a potential high use of nematicides in permeable soils over solution limestone aquifers. Perhaps the next update of this general assessment will be more conclusive and will cite additional good monitoring studies which contain several of the key elements described earlier in this paper. Likewise, improvements in our predictive capabilities should enable us to be more conclusive in our assessments.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the assistance of the Statistics Team of OPP's Toxicology Branch for several helpful suggestions. Likewise, George DeBuchananne of DeBuchananne & Associates and Les McMillion of EPA-Las Vegas were invaluable sources of information on well construction and hydrogeology.

Literature

1. Cohen, S.Z., Creeger, S.M., Carsel, R.F., Enfield, C.G.: In "Treatment and Disposal of Pesticide Wastes"; Grueger, R.F., Seiber, J.N., Eds.: ACS SYMPOSIUM SERIES No. 259, American Chemical Society: Washington, DC, 1984; pp. 297 - 325
2. Cohen, S.Z.: "List of Potential Ground-Water Contaminants", Office of Pesticide Programs (TS-769C), Environmental Protection Agency, Washington, DC 20460, August 28, 1984
3. Aller, L., Bennett, T., Lehr, J.H., Petty, R.J. "DRASTIC: A Standardized System for Evaluating Ground Water Pollution Potential Using Hydrogeologic Settings," EPA/600/2-85/018, Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory, Environmental Protection Agency, Ada, Oklahoma 74820
4. Helling, C.S., Gish, T.J.: "Soil Characteristics Affecting Pesticide Movement Into Ground Water", 189th ACS National Meeting, PEST 2, Florida, 1985
5. "1984 Herbicide Market Study", Doane Marketing Research, Inc., Princeton, New Jersey 08540; 1984 (also available are reports on insecticides and specialty crops).
6. "1982 Census of Agriculture, Volume 1, Geographic Area Studies," Bureau of the Census, Department of Commerce, 1984
7. Cochran, W.G.: "Sampling Techniques Second Edition": John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1967; Chaps. 2, 5
8. Nelson, J.D., Ward, R.C.: Ground Water (1981), 19, 617 - 625

9. Mason, R.E., McFadden, D.D., Iannachione, V.G., McGrath, D.S.: "Survey of DBCP Distribution in Ground Water Supplies and Surface Water Ponds," EPA 68-01-5848, Research Triangle Institute, Research Triangle Park, North Carolina 27709
10. Williams, B.: "A Sampler on Sampling"; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1978
11. Snedecor, G.W., Cochran, W.G.: "Statistical Methods Seventh Edition"; The Iowa State University Press: Ames, Iowa, 1980; Chap. 21
12. Helsel, D.R., Ragone, S.E.: "Evaluation of Regional Ground-Water Quality in Relation to Land Use: U.S. Geological Survey Toxic Waste-Ground-Water Contamination Program", 1984, Water Resources Investigations Report 84 - 4217, 33 pages
13. "RCRA Permit Writer's Manual Ground-Water Protection 40 CFR Part 264, Subpart F, " U.S. EPA, 1983
14. Smith, C.N., Brown, D.S., Dean, J.D., Parrish, R.S., Carsel, R.F.: "Field Agricultural Runoff Monitoring (FARM) Manual," U.S. EPA, EPA-600/3-85/054, 1985, 300 pages
15. Porter, K.S., Trautmann, N.M.: "Seasonality in Ground Water Quality," EPA Office of Research and Development, Las Vegas, NV; in press
16. Keith, S.J., Wilson, L.G., Fitch, H.R., Esposito, D.M.: Ground Water Monitoring Review 1983, 2, 21 - 32
17. Hallberg, G.R., Libra, R.D., Bettis, A.E., Hoyer, B.E.: "Hydrologic and Water Quality Investigations in the Big Spring Basin," 1984, Iowa Geological Survey, Open-File Report, 231 pages
18. Luhdorff, G., Scalmanini, J.: "Ground Water and the Unsaturated Zone Monitoring and Sampling," National Water Well Assoc., unpublished training manual, 359 - 365
19. Barcelona, M.J., Gibb, J.P., Miller, R.A.: "A Guide to the Selection of Materials for Monitoring Well Construction and Ground-Water Sampling," 1983, Ill. State Water Survey, Contract Report 327
20. Scalf, M.R., McNabb, J.F., Dunlap, W.J., Cosby, R.L., Fryberger, J.: "Manual of Ground Water Sampling Procedures", National Water Well

Association/Environmental Protection Agency Series

21. "Quality of Water Branch Technical Memorandum No. 85.09," U.S. Department of the Interior Geological Survey, April 22, 1985
22. Kurt, C.E., Johnson, R.C.: Ground Water. 1982, 20(4) 415 - 419
23. Nacht, S.J.: Ground Water Monitoring Review. 1983, 3, 23-8
24. Feltz, H.: U.S. Geological Survey, Reston, VA., July 1, 1985, personal communication
25. Wilson, L.C., Rouse, J.V.: Ground Water Monitoring Review. (1983), 1, 103 - 108
26. "Ground Water and the Unsaturated Zone Monitoring and Sampling", National Water Well Assoc.; Unpublished training manual, pp. 257 - 262
27. *ibid.* pp. 143 - 148
28. Schuller, R.M., Gibb, J.P., Griffin, R.A.: Ground Water Monitoring Review. 1981, Spring, 42 - 46
29. Gibb, J.P., Barcelona, M.J.: J. Am. Water Works Assoc. 1984, May, 48 - 51
30. Holden, P.W.: "Primer on Well Water Sampling for Volatile Organic Compounds," Water Resources Research Center, University of Arizona, U.S. Department of the Interior, 1978
31. Steinheimer, T.: U.S. Geological Survey, Central Analytical Lab, Aravada, CO, July 9, 1985, personal communication
32. Tourtelot, H.A., Miesch, A.T.: The Geological Society of America-Special Papers. (1975), 155, 107 - 119
33. Krumbein, W.C., Slack, H.A.: Geol. Soc. Am. Bull. (1956), 67(6), 739 - 762
34. Hormann, W.D., Karlhuber, B., Ramsteiner, K.A.: Proc. Eur. Weed Res. Coun. Symp. Herbicides-Soil. 12-3, 129 - 140
35. Redd, J.F., Rigney, J.A.: J. Am. Soc. Agron. (1947), 39, 26 - 40

36. Mason, B.J.: "Preparation of Soil Sampling Protocol: Techniques and Strategies," U.S. Environmental Protection Agency, 1982
37. Davis, S.N., Thompson, G.M., Bentley, H.W., Stiles, G.: Ground Water. (1980), 18, 14 - 23
38. Tennyson, L.C., Settergren, C.D.: Water Resources Bulletin. (1980), 16, 433 - 437
39. Thompson, G.M., Hayes, J.M: Water Resources Research. (1979), 15, 546 - 554
40. Jones, R.L., Back, R.C.: Environ. Toxicol. Chem. (1984), 3, 9 - 20
41. Miles, C.J., Delfino, J.J.: J. Agric. Food Chem. (1985), 33, 455 - 460
42. Porter, K.S., Lemley, A.T., Hughes, H.B., Jones, R.L.: In Second International Conference on Ground-Water Quality Research Proceedings", National Center for Ground Water Research, Oklahoma State University, Stillwater, OK, in press
43. Lemly, A.T., Zhong, W.: J. Agric. Food Chem. (1984), 32, 714 - 719
44. Cohen, D.B.: "Ground Water Contamination By Toxic Substances: A California Assessment," 189th ACS National Meeting, PEST 91, Florida, 1985
45. "Dibromochloropropane; Intent to Cancel Registrations of Pesticide Products Containing Dibromochloropropane (DBCP)", EPA Fed. Reg. 50, 1122 - 1130, 1985
46. Cohen, S.Z.: "DBCP Use on Certain Pineapple Fields on Maui - Implications for Potential Drinking Water Contamination," TS-769C, U.S. EPA, Washington, DC 20460, 1985
47. "Hydrogeology, Water Quality, and Land Management in the Big Spring Basin, Clayton County, Iowa," Iowa Geological Survey, Open File Report 83-3, Iowa City, IA, 1983
48. "Ground Water Quality and Hydrogeology of Devonian-Carbonate Aquifers in Floyd and Mitchell Counties, Iowa," Iowa Geological Survey, Open File Report 84-2, Iowa City, IA, 1984

49. "Hydrogeologic and Water Quality Investigations in the Big Spring Basin, Clayton County, Iowa 1983 Water-Year," Iowa Geological Survey, Open File Report 84-4, Iowa City, IA, 1984
50. Kelly, R., Iowa Department of Water and Waste Management, Des Moines, IA, 1984 and 1985, personal communications
51. McConnell, J.B., Hicks, D.N., Lowe, L.E., Cohen, S.Z., Jovanovich, A.P.: "Investigation of Ethylene Dibromide (EDB) in Ground Water in Seminole County, Georgia," USGS Circular 933; Reston, VA, 1984
52. Reich, A.: Florida Dept. Health & Rehab. Serv. - Env. Epi. Sect.; personal communications, 1985
53. Junglaus, G., Cohen, S.Z.: "Hydrolysis of Ethylene Dibromide," Environ. Sci. Technol., in review
54. Weintraub, R.A., Jex, G.W., Moye, H.A.: "Degradation of 1,2-Dibromoethane in Florida Ground Water and Soil," American Chemical Society 189th National Meeting, PEST 110, Florida, 1985
55. "Agricultural Pesticide Residues in California Well Water: Development and Summary of a Well Inventory Data Base for Non-Point Sources", Environmental Hazards Assessment Program, Cal. Dept. Fd. Ag., Sacramento, CA, 1985
56. Litwin, Y.: "Groundwater Contamination by Pesticides: A California Assessment", Ramlit Assoc., Berkeley, CA, 1983
57. Buchanan, J.W., Loper, W.C., Schaffstall, W.P., Hainly, R.A.: "Water Resources Data Pennsylvania Water Year 1983 Volume 2. Susquehanna and Potomac River Basins," USGS/WRD/HD-84/060, U.S. Geological Survey; Harrisburg, PA, 1984
58. "Results of a Maryland Groundwater Herbicide Survey Fall 1983," Office of Environmental Programs, Dept. Health and Mental Hygiene; Annapolis, MD, 1984
59. Johnston, H.E.: United States Geological Survey, Providence, RI, July 24, 1985, personal communication, and subsequent contacts with that office
60. EPA/Office of Pesticide Programs confidential business information files

61. "EDB Contamination Survey, Skagit County, WA," EPA - Drinking Water Branch, Seattle, WA; 1984
62. "Results and Implications of the Investigation of Ethylene Dibromide in Ground Water in Western Washington," Washington Department of Social Services and Health, Water Supply & Waste Section, Olympia, WA, 1985
63. Plews, G., Baum, L., Ibid.: personal communication
64. "Results of Ethylene Dibromide (EDB) Sampling in Arizona." Ambient Water Quality Surveys and Data Management, Division of Environmental Health Services, Phoenix, AZ, in press
65. Wing, S., Robionson, B.R.: Connecticut Dept. Env. Protection; personal communications, 1984
66. Higgins, J., Massachusetts Dept. Env. Qual. Engg.- Western Region, Springfield, MA; personal communication, 1984
67. Wong, W., Arizumi, T.: Hawaii Department of Health, personal communication, 1983
68. Cohen, D.. California State Water Resources Control Board, personal communication, 1985

Diskussion V

Prof. Müller, Staatl. Medizinaluntersuchungsamt, Braunschweig:

Herr Loch, ich habe folgende Frage: Meines Wissens sind die Niederlande das einzige Land, in dem z.Z. die EG-Trinkwasserrichtlinie schon in nationales Recht überführt worden ist. Sie haben, ebenso wie auch wir und die USA, Überschreitungen dieses Grenzwertes. Welche Maßnahmen werden ergriffen und was passiert, wenn solche Überschreitungen erfolgt sind?

Dr. Loch, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne, Bilthoven, NL:

Wir haben tatsächlich, wie ich auch in meinem Vortrag erwähnt habe, Fälle, wo Stoffe im tiefen Grundwasser gefunden wurden, die wir dort nicht hätten finden sollen. Das war in diesem Jahr insbesondere bei Dichlorpropan so. Ich meine, diese Befunde haben uns gezeigt, daß wir Gesetze haben, die aber bisher nicht gut umgesetzt wurden. Die Dichlorpropanverunreinigung war durch die - in Wasserschutzgebieten verbotene - Anwendung von Dichlorpropan, in dem Dichlorpropan enthalten war, verursacht. Bei dem Fund dieses Stoffes zeigte es sich dann, daß Dichlorpropan dort noch bis zu diesem Frühjahr benutzt wurde. Die erste Konsequenz daraus ist, daß nun die gesetzlichen Bestimmungen tatsächlich wirksam werden. Die Bauern in Wasserschutzgebieten wurden erst in diesem Sommer ausreichend informiert. Die Folge der Funde ist jetzt, daß wirklich etwas mit dem Gesetz angefangen wird.

Atrazin wurde von uns in Trinkwasserfassungen noch nicht untersucht. Die Daten, die ich vorgetragen habe, beziehen sich auf das obere Grundwasser. Die Untersuchungen dienen der Kontrolle: Ist die Beurteilungsmethode für die Zulassung der Mittelanwendung in Wasserschutzgebieten gerechtfertigt? Das Urteil über einen Stoff wie Atrazin basiert hierbei darauf, daß man aus Säulenversuchen, Adsorptionskoeffizienten, Halbwertszeiten und dem Anwendungszeitpunkt schlußfolgert, wie groß die Möglichkeit einer Auswaschung des Stoffes in das obere Grundwasser ist. Unsere Forschung soll diese Methodik überprüfen.

Untersuchungen von Grundwasserproben aus einem Anbaugbiet mit intensiver und kontrollierter Pflanzenbehandlungsmittel-Anwendung

H. Hulpke

Im Rahmen der umfangreichen Abschätzungen der Gefahren für Mensch und Umwelt bei der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln wird der Frage einer möglichen Verunreinigung des Grundwassers bereits seit sehr langer Zeit große Aufmerksamkeit geschenkt. Untersuchungen zu diesem Themengebiet liegen in zahlreichen Forschungsinstituten vieler Länder vor. Auf der Grundlage solcher Forschungsergebnisse wurden Modellversuche konzipiert, bei welchen man mit Hilfe von Bodensäulen (Glassäulen mit gesiebten Böden angefüllt) unter künstlicher Beregnung das Auswaschverhalten untersuchte. Auf der Basis solcher Untersuchungen wurden Testverfahren entwickelt, welche die Grundlage für die amtliche Zulassung im Registrierungsverfahren bilden.

Solche Modellversuche im Labormaßstab können nur einen ersten Anhaltspunkt über das tatsächliche Verhalten unter Umweltbedingungen abgeben. Daher hat es nicht an Bemühungen gefehlt, praxisnähere Modelle zu entwickeln. Natürlich bieten Freiland-Untersuchungen eine zusätzliche gute Möglichkeit, die im Labor ermittelten Ergebnisse in der realen Praxis zu überprüfen.

Im Zuge der Diskussion über Grenzwerte von Pflanzenschutzmitteln im Rohwasser für die Verwendung als Trinkwasser wurden verschiedene Untersuchungen durchgeführt und publiziert. Dabei haben sich unter spezifisch ungünstigen Verhältnissen bei bestimmten Pflanzenschutzmitteln Rückstände im Spurenbereich ergeben. Auch wenn die Konzentrationen, welche ermittelt wurden, toxikologisch nicht als bedenklich anzusehen sind und deutlich unter den Rückstands-Toleranzen für Nahrungsmittel liegen, gibt das Vorhandensein solcher Rückstände Veranlassung, das Einwasch-Verhalten von Pflanzenschutzmitteln unter Praxisbedingungen näher zu beleuchten.

Eine gute Möglichkeit, sich über die Verhältnisse ein detailliertes Bild zu verschaffen, bieten Untersuchungen in einem Gebiet, wo unter kontrollierten Bedingungen Pflanzenbehandlungsmittel angewendet werden. Im folgenden soll daher über einen landwirtschaftlichen Versuchsbetrieb berichtet werden, auf wel-

chem Freiland-Versuche zur Erforschung und Entwicklung von Pflanzenschutzmitteln durchgeführt werden. Dabei sollen Lage, Geologie, Hydrogeologie sowie analytische Befunde vorgestellt werden.

Der Laacher Hof wurde im Jahre 1962 von der Bayer AG als Versuchsgut für die Pflanzenschutzforschung eingerichtet. Der Betrieb hat eine Größe von 412 ha, davon sind 365 ha landwirtschaftliche Nutzfläche.

Das Versuchsgut liegt am östlichen Rheinufer in der Gemarkung Monheim zwischen Leverkusen und Düsseldorf. Geologisch liegt dieses Gebiet auf der Niederterrasse des Rheins, die aus Kiesen und Sanden aufgebaut ist, welche während der letzten Eiszeit abgelagert wurden. An der Wende Pleistozän/Holozän (Eiszeit/Nacheiszeit), d.h. vor ca. 12.000 Jahren wurde die Niederterrasse von Hochflutlehm überlagert, der bei den periodischen Überschwemmungen des Rheins abgesetzt worden ist.

Die im östlichen Teil des Laacher Hofes verbreiteten Böden bestehen aus dem vom Rhein abgelagerten Hochflutlehm, der hier 40 bis 120 cm mächtig ist. Die Bodenart ist aufgrund der Korngrößenanalysen vorwiegend als sandiger Lehm anzusprechen (Bodenzahl: sL AL 68/72). Nach dem Bodentyp, d.h. nach der Entstehung, gehören diese Böden zu den im gemäßigt humiden Klimabereich weitverbreiteten Parabraunerden.

Die Böden im westlichen Teil des Laacher Hofes bestehen bodenartlich aus Sand bis lehmigen Sand mit 20 bis 30 cm Mächtigkeit auf Kiesen und Sanden der Niederterrasse des Rheins (Bodenzahl: S 4AL 30/35). Diese flach- bis mittelgründigen Sandböden sind typologisch meist als Braunerde mit Übergängen zur Parabraunerde ausgebildet. Der südliche Teil besteht aus lehmigen Sanden von 50 bis 60 cm Mächtigkeit, die sich ebenfalls auf Kiesen und Sanden der Niederterrasse des Rheins befinden.

Der Laacher Hof liegt 40 bis 45 m über dem Meeresspiegel, und zwar auf 51 Grad 4' nördlicher Breite und 6 Grad 55' östlicher Länge.

Im langjährigen Mittel betragen die jährlichen Niederschläge 710 mm, während sich die mittlere Jahrestemperatur auf 10,3 °C beläuft.

Die Aufteilung der landwirtschaftlichen Versuchsfläche ist in etwa wie folgt:

Ackerbau	94 %
Gemüsebau	1 %
Obstbau	5 %

Die eigentliche Aufgabe des Laacher Hofes ist es, für die Freiland-Prüfung neu zu entwickelnder Pflanzenschutzmittel bei den verschiedenen Kulturpflanzenarten, die geeigneten Versuchsmöglichkeiten zu schaffen. Zum anderen soll auf dem Versuchsgut mit Dauerversuchen die Auswirkung auf die Umwelt unter kontrollierten Bedingungen getestet werden. Die hydrogeologischen Verhältnisse sind auf Abbildung 1 wiedergegeben.

Von besonderer Bedeutung für die Klärung der Frage einer möglichen Einwaschung in den Untergrund ist der Umstand, daß sich in der Nähe des Versuchsbetriebes ein Wasserwerk befindet, welches mit der Schutzzone IIIa an die

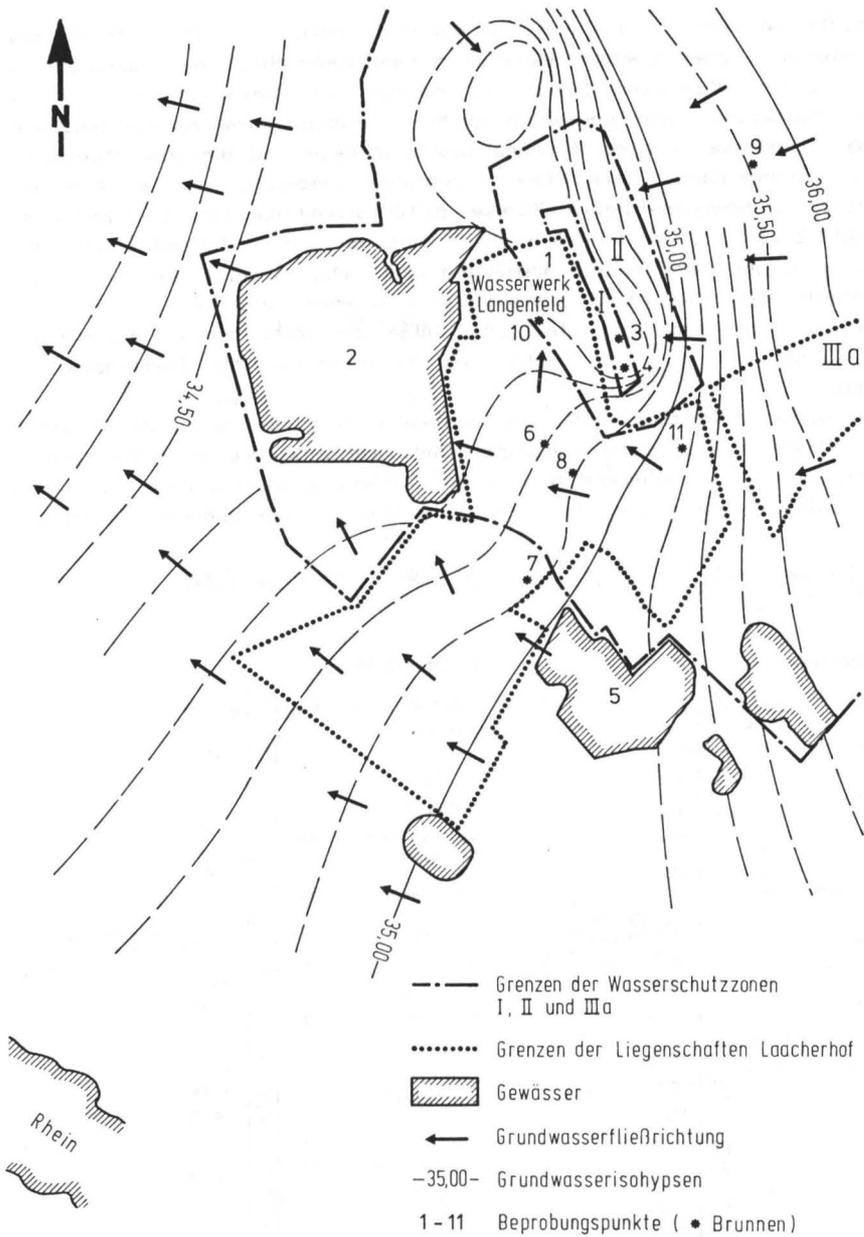


Abb.1: Hydroisohypsenplan der Umgebung Laacherhof v. 29.10.84

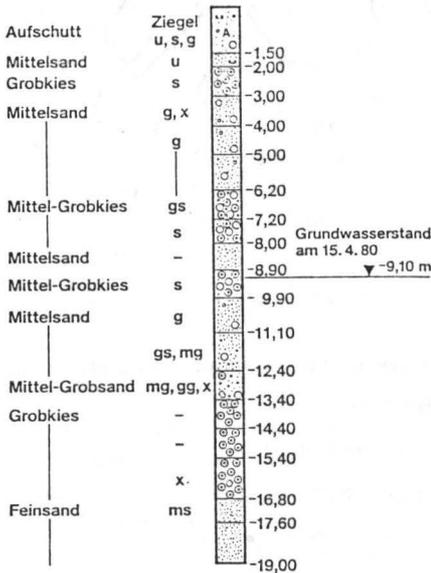
Versuchsflächen angrenzt und diese teilweise überlappt. Auf dem Gelände des Versuchsgutes wurden Beobachtungsbrunnen niedergebracht, um zusätzlich zu Proben aus dem Wasserwerk Langenfeld und aus zwei Kiesgruben durch Analyse von Grundwasserproben ein Bild möglicher Kontaminationen zu erhalten. Auf Abbildung 1 ist die Lage der Probenahmeorte in bezug auf die Wasserfließrichtung des Grundwassers (durch Pfeile angedeutet) wiedergegeben. Die hier beschriebenen Grundwasser-Fließverhältnisse gelten streng nur für den Erhebungszeitpunkt (29.10.84), da die Nähe des Rheins mit seinem fallenden und steigenden Pegel die Verhältnisse modifizieren kann. Die wiedergegebenen Verhältnisse entsprechen jedoch der üblicherweise vorkommenden Situation.

Das Trinkwasserwerk Langenfeld ist infolge der recht hohen Fördermengen von 5 Millionen m³ pro Jahr deutlich an der Absenkung des Grundwassers zu erkennen.

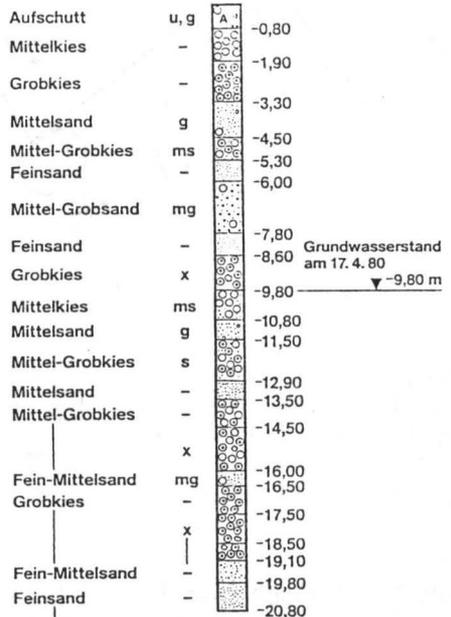
Zum weiteren Verständnis der geologischen Verhältnisse dienen die Bohrkern der Abbildung 2. Die hier gezeigten Bodenprofile wurden an Stellen aufgenommen, wo früher Baulichkeiten gestanden hatten, weshalb anstelle des Oberbodens Aufschutt sowie Ziegelbruch ansteht. Obgleich die Bodenprofile an un-

Abb. 2: Geologische Profile an den Probenahmepunkten 10 (A) und 11 (B)

Bohrung A (16-019)



Bohrung B (16-020)



terschiedlichen Orten entnommen wurden, zeigen sie im großen ganzen ein gemeinsames charakteristisches Bild der kreuzgeschichteten Kiese und Sande unterschiedlicher Körnung.

Da auf dem Versuchsgut eine große Vielzahl neuer Verbindungen geprüft wird, war es sinnvoll, Leitsubstanzen auszuwählen, welche stets zu Vergleichszwecken bei der Ermittlung der biologischen Wirkung mit angewendet werden. Die Abbildung 3 gibt diejenigen Stoffe wieder, welche in die Untersuchung ein-

Abb. 3: Liste der untersuchten Stoffe

Stoffklasseneinteilung

Klasse:	Common name:	Formel:
Phosphorsäureester	Azinphos-ethyl	
	Azinphos-methyl	
Carbamate	Parathion-ethyl	
	Carbofuran	
Aryloxyalkansäuren	2,4-D	
	MCPA	
1,2,4-Triazine	Metamitron	
	Metribuzin	
Triazole	Bitertanol	
	Triadimefon	
	Triadimenol	
Harnstoffe	Diuron	
	Methabenzthiazuron	

bezogen wurden. Bei der Auswahl der Verbindungen wurde so vorgegangen, daß sowohl die anwendungsrelevanten Klassen Insektizide, Herbizide und Fungizide wie auch die unterschiedlichen chemischen Stoffklassen vorhanden waren. Wie zu ersehen ist, sind unter den Leitsubstanzen praktisch alle heute relevanten chemischen Stoffklassen vertreten, welche im chemischen Pflanzenschutz Anwendung finden. Neben Phosphorsäureestern finden sich Harnstoff-Derivate, Phenoxyalkancarbonsäuren, Carbamate sowie heterozyklische Verbindungen. Die stoffliche Breite der Leitsubstanzen soll durch die Formelbilder in Abbildung 3 verdeutlicht werden.

Eine Übersicht über die Vielfalt der unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften gibt Abbildung 4 wieder. Hierbei ist deutlich zu sehen, daß Flüssig-

Abb. 4: Physikalische Eigenschaften und gebräuchlichste Anwendungsformen der untersuchten Pflanzenschutzmittel

Common name:	Beschaffenheit:	Löslichkeit in Wasser:	
Azinphos-ethyl	Kristallin farblos	praktisch unlöslich	Emulgierbares Konzentrat 40% Spritzpulver 25%/33,3%
Azinphos-methyl	Kristallin farblos	30 mg/l bei 25 °C	Spritzpulver 25%
Parathion-ethyl	Gelbbraune Flüssigkeit	24 mg/l bei 25 °C	Emulsionsspritzmittel 46,7% Spritzpulver, Ölspritzmittel
Carbofuran	Kristallin farblos	700 mg/l bei 25 °C	Granulat 5% Emulsionskonzentrat 330 g/l
Bitertanol	Kristallin farblos	5 mg/l bei 20 °C	Wasserdispergierbares Pulver 25%/50%, emulgierbares Konzentrat 300 g/l
Triadimefon	Kristallin farblos	260 mg/l bei 20 °C	Spritzpulver 25%/5% Emulsionskonzentrat 100 g/l
Triadimenol	Kristallin farblos	95 mg/l bei 20 °C	Trockenbeizmittel 25%
Diuron	Kristallin farblos	42 mg/l bei 25 °C	Spritzpulver 80%, Kombinationspräparate
Methabenz-thiazuron	Kristallin farblos	59 mg/l bei 20 °C	Spritzpulver 70%, Kombinationspräparate
2,4-D	Kristallin farblos	600 mg/l bei 20 °C	Salze oder Ester als lösliche Pulver, wässrige Lösungen, u. a. Gemische
MCPA	Kristallin farblos	1500 mg/l bei 25 °C (Säure)	Emulsionskonzentrate der Säure oder ihrer Ester, pulverförmige der Salze, Granulate, Kombinationen
Metamitron	Kristallin farblos	1820 mg/l bei 20 °C	Spritzpulver 70%
Metribuzin	Kristallin farblos	1220 mg/l bei 20 °C	Spritzpulver 70%, wasserdispergierbares Granulat 70%, Suspensionskonzentrat 480 g/l

keiten wie Feststoffe in unterschiedlicher Zubereitung vorkommen. Auch die Wasserlöslichkeit überspannt einen breiten Rahmen von praktisch unlöslich bis zur schon recht guten Wasserlöslichkeit von ca. 1,8 g/Liter.

Bezüglich der Löslichkeit gibt es eine allgemeine Faustregel, welche in Tabelle 1 wiedergegeben ist. Danach steigt die Löslichkeit in Wasser von den Organochlorverbindungen über die Organophosphate, die Carbamate zu den Verbindungsklassen, welche mehrheitlich Herbizide und Fungizide repräsentieren.

Tab. 1: Löslichkeitsbereiche wichtiger Pflanzenschutzmittelgruppen

Organochlorverb.

- 0,0012 mg/l für DDT bis 7 mg/l für Lindan

Organophosphate

- 24 mg/l für Parathion bis 2500 mg/l für Dimethoat

Carbamate

- 40 mg/l für Carbaryl bis 6000 mg/l für Aldicarb

Herbizide (Allg.)

- 5 mg/l für Simazin bis 890 mg/l für 2,4-D

Eine wichtige Charakterisierung des Wanderungsverhaltens von Wirkstoffen in den Bodenuntergrund ist durch die leaching-Versuche gemäß den Merkblättern der BBA möglich. Bei den Untersuchungen werden 3 Bodentypen eingesetzt, welche bezüglich pH-Wert, Kohlenstoffgehalt sowie Textur eine breite Palette gängiger Bodentypen abdecken. Die Tabelle 2 gibt die Ergebnisse der Versickerungs-Versuche wieder. Die Mehrzahl der ausgewählten Leitsubstanzen lag in der Kategorie, bei welcher weniger als 5 % der aufgebracht Menge im Auswaschwasser der Bodensäulen nachzuweisen war. 4 Verbindungen liegen in der Klasse, bei der in den Modellversuchen mehr als 20 % ausgewaschen wird. Diese Aufstellung zeigt, daß bei den ausgewählten Leitsubstanzen eine breite Palette von Stoffen vorliegt, welche bezüglich des Auswasch-Verhaltens leichtere Auswaschbarkeit und schwerere Auswaschbarkeit abdecken.

Ein weiteres wichtiges Charakteristikum zur Beurteilung des Umwelt-Verhaltens von Pflanzenschutzmitteln im Boden ist die Verweilzeit der Stoffe im landwirtschaftlich genutzten Boden. Das Schwergewicht dieser Aussage liegt beim Begriff "landwirtschaftlich genutzt". Infolge der landwirtschaftlichen Bearbeitung zeichnen sich die Böden durch eine außerordentlich intensive Besiedlung mit Mikroorganismen verschiedener Art aus. So gibt es eine große Vielzahl von Bakterien, Pilzen und Algen, welche mittels verschachtelter und vielfältig ineinandergreifender mikrobiologischer und biochemischer Prozesse den Abbau bewirken. Eine besondere Stärke dieser Bodenbiozönose ist die Tatsache, daß die Organismen quasi im Verband gemeinsam als Konsortium arbeiten.

Tab. 2: Ergebnisse aus Standardversuchen zur Bestimmung der Mobilität von Pflanzenschutzmitteln in Böden nach BBA-Vorschrift

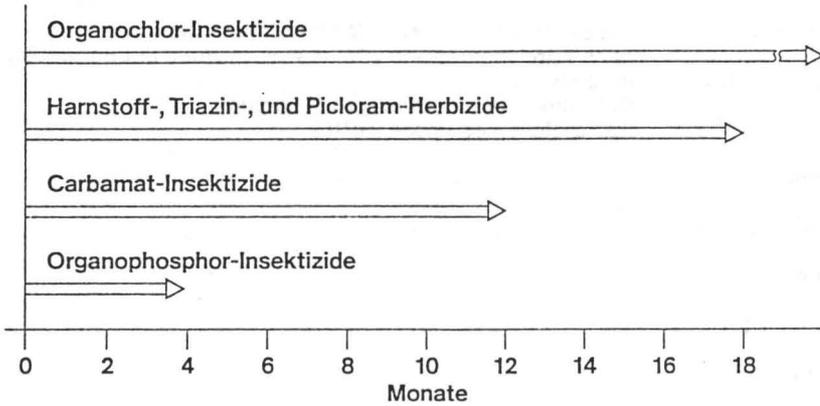
Boden			
% a. i. Wasser	2.1	2.2	2.3
< 5	Azinphos-ethyl	Azinphos-ethyl	Azinphos-ethyl
	Azinphos-methyl	Azinphos-methyl	Azinphos-methyl
	Bitertanol	Bitertanol	Bitertanol
	Diuron	Diuron	Diuron
	Methabenzthiazuron	Methabenzthiazuron	Methabenzthiazuron
	Parathion-ethyl	Parathion-ethyl	Parathion-ethyl
	Triadimefon	Triadimefon	Triadimefon
		Triadimenol	Triadimenol
	Metamitron	Metamitron	
	Carbofuran		
	Metribuzin		
5-20	Triadimenol	2,4-D MCPA	
> 20	Carbofuran		Carbofuran
	2,4-D		2,4-D
	MCPA		MCPA
	Metamitron		Metribuzin
	Metribuzin		

Bodentypen: 2.1 = Sand (0,3-0,8 %C/ 5-15%AT/pH 5,5-7,5)
 2.2 = Sand (2,5-3,5 %C/ 10-20%AT/pH 5,5-7,5)
 2.3 = sandiger Lehm (0,6-1,75% C/ 20-30%AT/pH 5,5-7,5)

Es wurden die jeweils ungünstigsten Ergebnisse angegeben.

Das Endresultat dieser gemeinsamen Abbauleistung ist vielfach die Mineralisierung des Produktes, was anhand der Bildung von radioaktivem CO_2 nach Verfüterung von radioaktiv markiertem Ausgangsmaterial nachgewiesen werden kann. Die Abbildung 5 gibt einen Trend wieder, der das Resultat zahlreicher Untersuchungen auf dem Gebiet des Bodenabbaus zusammenfaßt. Danach zeigt sich eine deutliche Rangfolge des Abbaus im Boden bei den verschiedenen Stoffklassen. Bekanntermaßen sind die Organochlor-Pflanzenschutzmittel am stabilsten. Am leichtesten abbaubar sind die Organophosphor-Insektizide. In der Mitte liegen die verschiedenen anderen Körperklassen, wobei bestimmte Heterozyklen sich durch eine besonders gute Abbaubarkeit auszeichnen können.

Abb. 5: Verweilzeit im Boden von verschiedenen Insektizid- und Herbizidklassen



Lit.: Kearney, P. C., Nash, R. G. und Isensee, A. R., in Current Research on Persistent Pesticides, 1969, 54

Das eigentliche Ziel der Untersuchungen bestand in einer geeigneten Probenahme bei den verschiedenen Probenahmeorten und der analytischen Untersuchung der gezogenen Wasserproben. Die aufgeführten Probenorte wurden alleamt nach sachgerechten Methoden beprobt und der Untersuchung zugeführt.

Die Analytik orientiert sich an einer unteren Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/l. Es soll an dieser Stelle hervorgehoben werden, daß die analytische Bestimmung einer so geringen Konzentration selbst in einer reinen Matrix wie Grundwasser außerordentlich große Schwierigkeiten mit sich bringen kann. Aus diesem Grund mußten für das durchzuführende Projekt spezielle Analysemethoden entwickelt werden. Eine Übersicht der Analysemethoden wird in Tabelle 3 gegeben. Daraus ist zu ersehen, daß in überwiegendem Maße HPLC sowie GLC zum Einsatz kamen. Bei einigen Verbindungen erwies sich jedoch eine in unserem Hause neu entwickelte dünnschichtchromatographische Technik als besonders vorteilhaft. Bei dieser Technik werden Dünnschichtplatten sukzessive mehrfach entwickelt, so daß jeweils die Steighöhe um einen kleinen Betrag oberhalb des vorherigen Chromatographie-Laufes lag. Auf diesem Wege erzielt man außerordentlich scharfe Trennungen, ohne daß es zu Bandenverbreiterungen kommt. Mit dieser Methode läßt sich dann auch in schwierigen Fällen nach geeigneten Aufbereitungs-Methoden eine untere Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/l erzielen.

Die Befunde der Untersuchung sind in der Tabelle 4 wiedergegeben. Die Übersicht zeigt, daß trotz der breiten Palette untersuchter Verbindungen an keinem der Probenahmeorte eine Wirkstoff-Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/l nachgewiesen werden konnte.

Tab. 3: Analysenmethode

Wirkstoff:	Methode:
Azinphos-ethyl	Die Bestimmung dieser 9 Wirkstoffe erfolgt gemeinsam, nach Anreicherung von 200 ml Wasserprobe auf der Säule, durch HPLC. Detektion: UV (im jeweiligen Maximum) Säule: Reversed Phase (RP18)
Azinphos-methyl	
Diuron	
Metamitron	
Methabenzthiazuron	
Metribuzin	
Parathion-ethyl	
Triadimefon	
Triadimenol	
Bitertanol	
Carbofuran	Bestimmung durch HPLC, nach Anreicherung von 80 ml Wasserprobe auf der Säule. Detektion: Fluoreszenz Säule: Reversed Phase (RP18)
2,4-D	Die Bestimmung dieser beiden Wirkstoffe erfolgt gemeinsam, nach Anreicherung der Wasserprobe, durch DC mit dem AMD-Verfahren nach Burger. Detektion: UV (mittels TLC-Scanner)
MCPA	

Zusammenfassende Bewertung

In einem groß angelegten Freiland-Versuch auf dem Versuchsgut Laacher Hof wurde ein flächendeckendes Probenahmeraster angewandt, um eine repräsentative Beprobung vorzunehmen. Als Leitsubstanzen für die Untersuchung diente eine breite Palette von Pflanzenschutzmitteln, die auf dem Versuchsgut unter kontrollierten Bedingungen praxisnah eingesetzt werden. Diese ausgewählten Leitsubstanzen repräsentieren in guter Weise die Breite der verschiedenen chemischen Körperklassen, welche im chemischen Pflanzenschutz Anwendung finden. Auch bezüglich der Wasserlöslichkeit, des Auswasch-Verhaltens sowie der Abbaubarkeit im Boden werden das Umweltverhalten sowie die physikalisch-

chemischen Eigenschaften breit und repräsentativ abgedeckt. An keinem der Probenahmeorte konnte eine der Leitsubstanzen bei einer Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/l analytisch nachgewiesen werden.

Zu beachten ist, daß die bodengeologischen Verhältnisse auf dem Laacher Hof nicht durch besonders sorptive oder mächtige Oberbodendeckschichten gekennzeichnet sind. Die Tatsache, daß an keinem Probenahmeort eine der Verbindungen nachgewiesen werden konnte, erhält insofern besondere Bedeutung. Die Untersuchungen führen zum Schluß, daß ein gelegentlich beobachtetes Einwaschen von Pflanzenschutzmitteln in das Grundwasser sicherlich nicht einen häufigen oder gar den Regelfall darstellt. Dort wo solche Beobachtungen gemacht werden, sind spezifische Verhältnisse des Bodens oder ggf. nicht bestimmungsgemäßer Gebrauch die Ursache für den Befund. In diesen Fällen sollte der Ursache nachgegangen werden, um das Problem des Einwaschens von Pflanzenschutzmittel in den Untergrund durch geeignete Maßnahmen soweit wie möglich zu unterbinden. Verallgemeinerungen derart, daß sachgerecht praktizierter chemischer Pflanzenschutz gleichbedeutend mit einer Kontamination des Grundwassers ist, erscheinen nach den vorliegenden praxisnahen und hart prüfenden Freiland-Versuchen sehr wenig wahrscheinlich.

Tab. 4: Analysenbefunde

Probenahmeort:

Wirkstoff:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Azinphos-ethyl	nn.										
Azinphos-methyl	nn.										
Bitertanol	nn.										
Carbofuran	nn.										
2,4-D	nn.										
Diuron	nn.										
MCPA	nn.										
Metamitron	nn.										
Methabenzthiazuron	nn.										
Metribuzin	nn.										
Parathion-ethyl	nn.										
Triadimefon	nn.										
Triadimenol	nn.										

nn. = Nicht nachweisbar
(untere Grenze des praktischen Arbeitsbereiches (Kap. : 11/DFG) = 0,1 ppb)

Anforderungen an Abwassereinleitungen aus der Herstellung von Pflanzenbehandlungsmitteln

H. Irmer

Pflanzenbehandlungsmittel können in Gewässer auf mehreren Wegen gelangen. Während das Grundwasser im wesentlichen großflächig durch die Anwendung belastet wird, ist für Oberflächengewässer insbesondere die Abwassereinleitung entsprechender Herstellungs- und Formulierungsbetriebe bedeutsam. Ein weiterer Belastungspfad ist die Beseitigung von Restsubstanzen bei der Behälterreinigung.

Der letztgenannte Bereich kann nach Aussagen namhafter Anwender als technisch gelöst gelten. Durch die Trennung des Pflanzenbehandlungsmittels und des Verdünnungswassers in zwei Behälter und deren Dosierung kurz vor oder in der Spritzdüse bei der Anwendung gibt es praktisch keine Restbrühen mehr. Wenn dann überdies das Leergut zurückgenommen und schadlos beseitigt wird, geht hiervon keine Gewässerbelastung mehr aus.

Die Grundwasserbeeinflussung aus der Anwendung ist Thema der anderen Beiträge dieses Bandes, so daß sie hier außer Betracht bleiben kann. Übrig bleiben als Quelle der Belastung die Bereiche der Herstellung und Formulierung der Pflanzenbehandlungsmittel. Wenn auch im Einzelfall die dabei resultierende Belastung oder emittierte Fracht kleiner als diejenige aus der Anwendung sein kann, so bleibt sie dennoch nicht vernachlässigbar. Zuverlässige Zahlenangaben zur Abwasserfracht dieser Betriebe können z.Z. noch nicht gemacht werden.

Charakteristisch für Betriebe, die Wirkstoffe der Pflanzenbehandlungsmittel herstellen, ist deren Integration in große Chemiekomplexe, so daß sie von der Rechtslage her unter die sogenannte Mischabwasser-Verwaltungsvorschrift für das Einleiten von Abwasser gemäß § 7a Wasserhaushaltsgesetz (WHG) fallen. Die betriebliche Situation ist dadurch gekennzeichnet, daß oftmals verschiedene Wirkstoffe chargenweise in wechselnder Abfolge hergestellt werden, die Abwasserbelastung entsprechend unterschiedlich und somit eine Einzelstoffbegrenzung nicht möglich ist. In Fachkreisen wird die Anzahl der Wirkstoffe, die zum Teil auch gewässerrelevant werden, auf bis zu 300 geschätzt.

Formulierungenbetriebe sind in der Bundesrepublik Deutschland im wesentlichen Indirekteinleiter in öffentliche Abwasseranlagen, so daß bislang eine Beschränkung dieser Einleitungen nur über die jeweiligen Ortssatzungen möglich ist. Dies wird aber in der Regel bis heute aus vielfältigen Gründen nicht praktiziert.

Im folgenden werden neue behördliche Überlegungen aufgrund der vorliegenden 5. Novelle des WHG vorgestellt, um auch in dem Bereich der Pflanzenbehandlungsmittelherstellung zu einer wirksamen Emissionsverminderung zu gelangen.

Im nunmehr vorliegenden Entwurf für eine Novelle des Wasserhaushaltsgesetzes wird im § 7a bestimmt, daß "für Abwassereinleitungen mit gefährlichen Stoffen Menge und Schädlichkeit der Stoffe mindestens so gering gehalten werden müssen, wie es dem Stand der Technik entspricht". Diese Anforderungen können auch am Ort des Anfalls des Stoffes oder vor seiner Vermischung mit anderen Stoffen festgelegt werden.

Für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln ergeben sich aus der Neuformulierung des § 7a WHG zwei Fragen:

- Welches sind die "gefährlichen Stoffe" und fallen Pflanzenbehandlungsmittel darunter?
- Wie ist der "Stand der Technik" definiert und welche abwassertechnischen Anforderungen ergeben sich hieraus für diesen Industriebereich?

Der Begriff der "Gefährlichkeit" ist in o.a. Gesetzentwurf mit der "Besorgnis einer Giftigkeit, Langlebigkeit, Anreicherungsfähigkeit oder einer krebserzeugenden, fruchtschädigenden oder erbgutverändernden Wirkung" charakterisiert worden. Diese Begriffe werden in ähnlicher Weise auch für die sogenannte Liste I der EG "betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft" von 1976 verwandt. Im Entwurf dieser Liste I werden 129 Stoffe aufgeführt, von denen 25 Pflanzenbehandlungsmittel sind. Eine kritische Fortschreibung dieser "gefährlichen Stoffe" für die Belange des neuen § 7a WHG führte im Umweltbundesamt und im Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene zu einer Ausweitung der EG-Stoffliste auf 393 Stoffe, von denen 52 Pflanzenbehandlungsmittel sind. Unabhängig davon, ob die Benennung von Abwassereinleitern mit gefährlichen Stoffen über eine solche Stoffliste oder im einzelnen über eine Rechtsverordnung erfolgt, erscheint heute bereits sehr sicher, daß die Herstellung von Pflanzenbehandlungsmitteln zu denjenigen Produktionsbereichen gehören wird, bei denen zukünftig die Verminderung oder Vermeidung der Abwasserbelastung nach dem Stand der Technik erfolgen muß.

Die Definition des "Standes der Technik" im Sinne des neuen § 7a WHG wird sich an der des Bundesimmissionsschutzgesetzes orientieren. Demnach bezeichnet der Stand der Technik den "Entwicklungsstand fortschrittlicher Verfahren, Einrichtungen oder Betriebsweisen, der die praktische Eignung von Maßnahmen

zur bestmöglichen Begrenzung von Emissionen zum Schutz der Gewässer gesichert erscheinen läßt, ohne daß dadurch die Umwelt in anderer Weise schädlicher beeinträchtigt wird. Bei der Bestimmung des Standes der Technik sind insbesondere vergleichbare Verfahren, Einrichtungen oder Betriebsweisen heranzuziehen, die mit Erfolg erprobt worden sind".

Die Anwendung der o.a. Definition führt dazu, bei Anforderungen im Sinne des § 7a WHG noch stärker als bei den "allgemein anerkannten Regeln der Technik" über den engen Begriff der Abwasserbehandlungstechnik hinauszugehen. Der Stand der Technik reicht demnach von der Abwasser- bzw. Stoffvermeidung über Stoffsubstitution, neue Produktionstechniken, Erfassung von diffusen Quellen über die neuesten Verfahren zur Abwasserteilstrom- bzw. Mischabwasserreinigung bis hin zur schadlosen Abfallbeseitigung dieser Stoffe.

Folgende Schlußfolgerungen sind demnach zu ziehen:

1. Die neuen Anforderungen an die Einleitung von Abwasser aus der Herstellung und Formulierung von Pflanzenbehandlungsmitteln werden zukünftig an den Teilstrom und nicht nur an die Gesamteinleitung des Mischabwassers gestellt werden.
2. Neben dem chemischen Summenparameter werden auch einzelne gefährliche Stoffe begrenzt.
3. Eine große Bedeutung für die Emissionsbeschränkung werden wirkungsbezogene Biotests wegen der integralen Erfassung der Schädlichkeit erhalten. Für Pflanzenbehandlungsmittel kommen hierfür in erster Linie in Frage:
 - Algentest
 - Daphnientest
 - Fischttest
 - Leuchtbakterientest
 - Cholinesterasehemmtest
4. Die alleinige biologische Abwasserreinigung des Mischwassers dürfte dem "Stand der Technik" bei der Herstellung von Pflanzenbehandlungsmitteln nicht genügen. Zur Festlegung zukünftiger Anforderungen für diesen Abwasserteilstrom sind weitere Vorbehandlungsmaßnahmen noch in der Diskussion. Hierzu gehören auch Neutralisation, Fällung, Destillation, Adsorption bis hin zu Eindampfung und Verbrennung.

Es ist zu erwarten, daß die in diesem Beitrag angesprochenen abwassertechnischen Fachfragen 1986 im Rahmen des "Mischabwassers" zwischen den Behörden und den Betroffenen intensiv erörtert werden, so daß entsprechende fortschrittliche Abwasser-Verwaltungsvorschriften nach dem "Stand der Technik" mit Zustimmung des Bundesrates voraussichtlich 1987 erlassen werden können.

Applikationsuntersuchungen von Pflanzen- behandlungsmitteln im System Pflanze/Boden in Lysimetern unter Einsatz ^{14}C -markierter Substanzen und der besonderen Berücksichtigung des Leaching-Verhaltens

I. Scheunert, F. Korte, D. Reiml

1. Einleitung

Für die mögliche Grundwasserbeeinflussung durch Pflanzenbehandlungsmittel ist es von Bedeutung, nicht nur das Vorkommen der im Pflanzenschutz eingesetzten Substanzen selbst im Grundwasser zu untersuchen, sondern auch die Möglichkeit des Vorkommens von Umwandlungsprodukten, die aus diesen im Boden-Pflanzen-System entstehen können. Um die Summe von Ausgangsprodukt und allen Umwandlungsprodukten quantifizieren und unbekannte Umwandlungsprodukte identifizieren zu können, sind Versuche mit ^{14}C -markierten Pflanzenbehandlungsmitteln unerlässlich. Da jedoch der Einsatz radioaktiver Isotope im offenen Feld nicht möglich ist, müssen Versuchsanordnungen konzipiert werden, die einerseits eine Kontrolle und Begrenzung der Radioaktivität erlauben, andererseits den Bedingungen im Feld möglichst ähnlich sind.

2. Versuchsbedingung

Es werden seit über 16 Jahren Freilandlysimeter, wie in Abb. 1 dargestellt, benutzt. Die Versuchsanordnung besteht aus Holzkästen von 60x60x70 cm, die in einer Grube stehen, so daß die Pflanzen darin auf gleichem Niveau wie das umgebende Gelände sind. Diese Lysimeter sind den natürlichen Witterungsbedingungen voll ausgesetzt. Sie haben am Grund einen Lattenrost, durch den das Sickerwasser in einer Tiefe von ca. 60 cm abfließen kann, das in Metallwannen gesammelt und analysiert wird. Die Lysimeter werden mit dem gleichen Boden gefüllt, der auch in der Landwirtschaft für den Anbau der zu untersuchenden Pflanzen benutzt wird. Die Pestizide werden in ^{14}C -markierter Form eingesetzt und Pflanzen gemäß landwirtschaftlicher Praxis kultiviert. Die Versuche werden über mehrere Jahre durchgeführt und Massenbilanz, Verteilung,

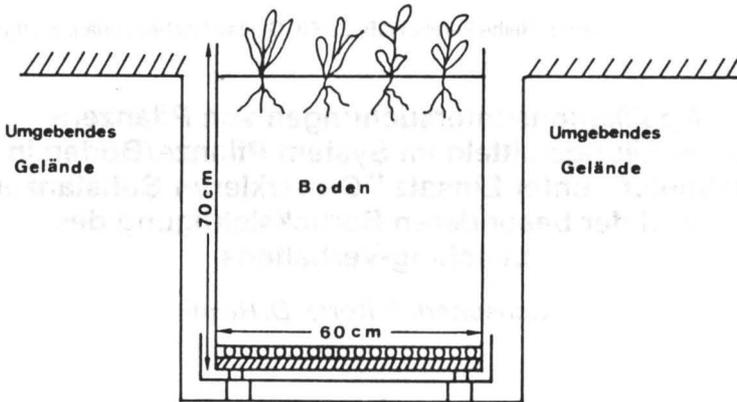


Abb. 1: Lysimeterversuche mit ^{14}C -markierten Pflanzenschutzmitteln im Freiland

Umwandlung, Abbau und Auswaschung der eingesetzten Substanzen und ihrer Umwandlungsprodukte, gemessen.

Am Beispiel des Insektizids Aldrin konnte gezeigt werden, daß das Rückstandsverhalten von organischen Chemikalien in Pflanzen und Boden bei dieser Versuchsanordnung innerhalb der Schwankungsbreiten der Rückstände echter Feldversuche liegt [1]. Für eine Beurteilung des gemessenen Leaching-Verhaltens ist es jedoch wichtig zu erwähnen, daß die Versuchsbedingungen durch den Einsatz eingefüllter statt gewachsener Böden sowie durch das zeitweilige Aufbewahren des Sickerwassers in offenen Sammelwannen von natürlichen Feldbedingungen abweichen. Es wurde berichtet, daß die Auswaschung von Pflanzenschutzmitteln aus gewachsenen Böden niedriger sein kann als aus eingefüllten Böden [2]. Die hier vorgestellten Ergebnisse sind deshalb in quantitativer Hinsicht nicht exakt auf Feldverhältnisse übertragbar, sondern sollen qualitativ die Möglichkeit des Auftretens wasserlöslicher Umwandlungsprodukte im Sickerwasser aufzeigen und in quantitativer Hinsicht Größenordnungen geben. Die Tatsache, daß die ausgewaschene Radioaktivität in nur ganz wenigen der Sickerwässer unveränderte Ausgangssubstanz enthielt, läßt den Schluß zu, daß die benutzten Lysimeter nicht zu "durchlässig" sind.

3. Untersuchte Pestizide

Tabelle 1 gibt eine Liste der bisher untersuchten Pestizide aus verschiedenen chemischen Gruppen. Die Versuchszeit betrug zwischen 3 und 16 1/2 Jahren. In der rechten Spalte ist gezeigt, bei welchen Substanzen bei einer Nachweisgrenze von etwa 1 ppb Radioaktivität im Sickerwasser gefunden wurde. Diese Tabelle zeigt, daß das Auftreten von Radioaktivität im Sickerwasser weniger mit physikalisch-chemischen Stoffeigenschaften der eingesetzten Pestizide,

Tab. 1: In Lysimeterversuchen eingesetzte ¹⁴C-markierte Pestizide

Chemische Gruppe	Vertreter	Versuchszeit (Jahre)	¹⁴ C im Sickerwasser (>0,001 mg/l)
Cyclodiene	Aldrin	16,5	+
	Dieldrin	14,5	-
Dodecachlorpenta-cyclodecan-Derivate	Kelevan	5	-
	Kepone	13,5	-
Chlorierte Benzole und Phenole	Hexachlorbenzol	3,5	-
	Pentachlornitrobenzol	10,5	+
	Pentachlorphenol	10,5	-
	2,4,6-Trichlorphenol	3	-
Aniline und Derivate	4-Chloranilin	13,5	+
	3,4-Dichloranilin	11,5	+
	Imugan	3	+
Phenylharnstoff-Derivate	Buturon	12,5	+
	Monolinuron	12,5	+
Triazine	Atrazin	5,5	+
	Metribuzin	13,5	+

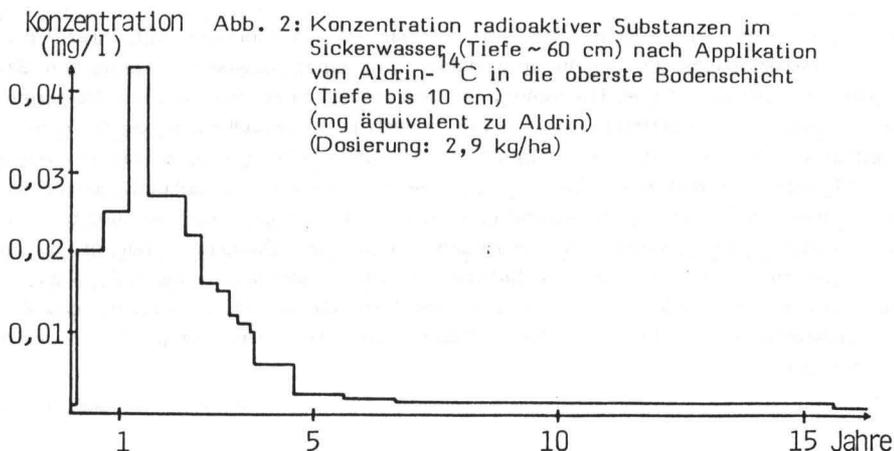
wie z.B. ihrer Wasserlöslichkeit, korrelierbar ist als vielmehr mit ihrer Fähigkeit, wasserlösliche Umwandlungsprodukte mit einer gewissen chemischen Stabilität zu bilden. Keine Radioaktivität wurde gefunden bei solchen Pestiziden, die entweder so persistent sind, daß derartige Umwandlungsprodukte nicht in meßbaren Mengen entstehen (Dieldrin, die Dodecachlorpenta-cyclodecan-Derivate, Hexachlorbenzol) oder die, wie die beiden Phenole, so schnell mineralisiert bzw. irreversibel in Bodenbestandteile eingebaut werden, daß es nicht zu einer Auswaschung kommt. Im folgenden sollen vier Beispiele, bei denen eine Identifizierung der radioaktiven Substanzen im Sickerwasser möglich war, näher dargestellt werden. Es sind dies das Cyclodieninsektizid Aldrin, das Phenylharnstoffherbizid Buturon, das 4-Chloranilin sowie das Fungizid Pentachlornitrobenzol.

4. Ergebnisse

4.1 Aldrin

Das erste Beispiel ist das Cyclodieninsektizid Aldrin, das bei Versuchsbeginn noch zur Bekämpfung von Bodenschädlingen zugelassen war. Obwohl dieses Insektizid seit einigen Jahren nicht mehr angewandt wird, sind noch heute Rück-

stände im Boden mit der Möglichkeit der Auswaschung vorhanden. Abbildung 2 zeigt den Verlauf der Konzentration radioaktiver Substanzen im Sickerwasser für 16 1/2 Jahre nach einer einmaligen Applikation in praxisüblicher Dosierung [3, 4]. Die Konzentration erreichte nach etwa 1 1/2 Jahren ihren Höhepunkt mit 0,043 mg/l (mg äquivalent zu Aldrin) und ist jetzt nach 16 1/2 Jahren auf etwa 1 ppb abgesunken, aber noch nachweisbar. Zur Zeit der maximalen Konzentration wurde die Radioaktivität analysiert und identifiziert. Es zeigte sich, daß die Radioaktivität nur aus einer einzigen, stark polaren Substanz mit aziden Eigenschaften bestand, einer durch oxidative Spaltung der nicht chlorierten Doppelbindung entstandenen Dicarbonsäure (Abb. 3). Obwohl das Aldrin im Boden-Pflanzen-System zu einem Gemisch verschiedener Substanzen umgewandelt wird, ist nur ein Bestandteil, nämlich die erwähnte Dihydrochlorden-Dicarbonsäure, hydrophil genug, um im Sickerwasser ausgewaschen zu werden. Mit der für Aldrin/Dieldrin empfohlenen Rückstandsanalytik kann diese Substanz nicht nachgewiesen werden, da sie einerseits aus Wasser bei neutralem oder alkalischem pH-Wert nicht mit organischen Lösungsmitteln extrahiert werden kann und andererseits ohne Derivatisierung nicht gaschromatographierbar ist. Sie wurde übrigens auch als Bestandteil "gebundener Rückstände" in der Huminsäurefraktion des Bodens gefunden [3], aus der sie im Laufe der Jahre beim Ab- und Umbau dieser natürlichen Bodenbestandteile kontinuierlich in geringen Mengen frei wird, was die langjährige, fast konstante niedrige Konzentration im Sickerwasser ab 7 Jahren nach Applikation erklärt (Abb. 2).



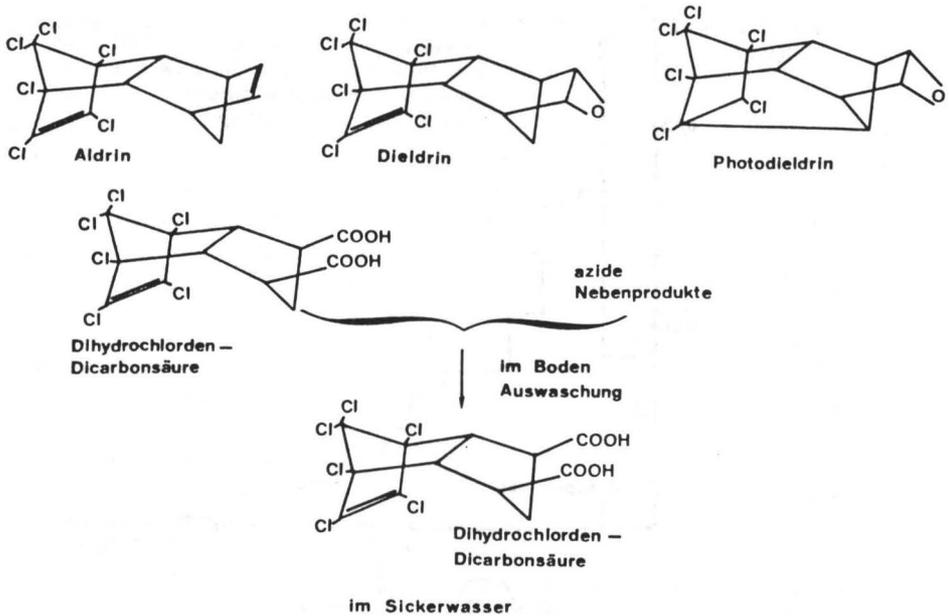


Abb. 3: Umwandlung von Aldrin im Boden und Auswaschung eines wasserlöslichen Abbauprodukts ins Sickerwasser

4.2 Buturon

Das Sickerwasser nach Applikation des Phenylharnstoff-Herbizids Buturon in gleicher Dosierung wie bei Aldrin [5] enthielt niedrigere Konzentrationen radioaktiver Substanzen als das des Aldrin-Versuchs (Abb. 4). Nach einer 2. Applikation vor der 2. Vegetationsperiode entstand eine kurzzeitige Spitze von 0,025 mg/l; dann ging die Konzentration wieder schnell zurück und beträgt heute nach 12 Jahren nur noch 0,5 ppb. Die radioaktiven Produkte wurden sowohl nach der ersten Saison als auch nach 12 Jahren isoliert und identifiziert (Abb. 5). Das Ausgangsprodukt wurde auch hier im Sickerwasser nicht gefunden. Die Tatsache, daß diese Umwandlungsprodukte durchweg weniger hydrophil sind als die aus dem Aldrin entstandene Dicarbonsäure, mag eine Erklärung dafür sein, daß die Konzentration an Radioaktivität im Sickerwasser niedriger ist als nach Aldrin-Applikation. 4-Chloranilin wurde nach der ersten Vegetationsperiode noch nicht im Sickerwasser gefunden. Dies verwundert nicht, da auch in Boden und Pflanzen nach einer Vegetationsperiode 4-Chloranilin nur in Spuren nachweisbar war [5, 6]. Nach 7 Vegetationsperioden wurde 4-Chloranilin jedoch im Boden als einer der Hauptmetaboliten gefunden [7]. Im Sickerwasser lag es noch nach 12 Jahren vor, und zwar sowohl in freier als auch in konjugierter Form. Größere Moleküle, wie z.B. das nach einer Saison gefundene hydroxylierte Buturon, wurden nach dieser langen Zeit nicht mehr nachgewiesen.

Konzentration
(mg/l)

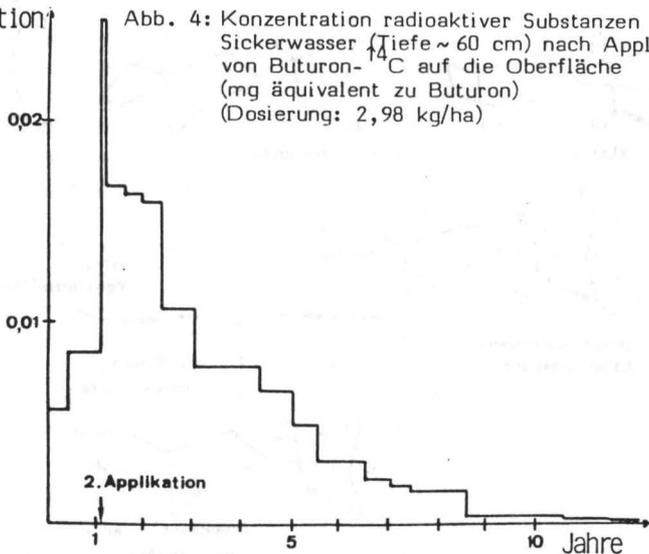
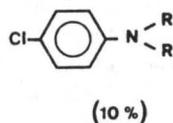
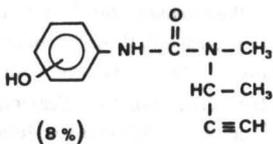
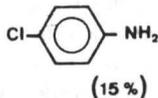
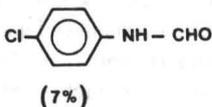
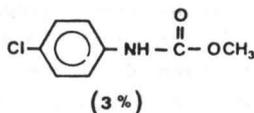
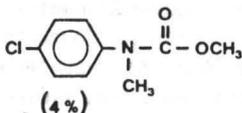
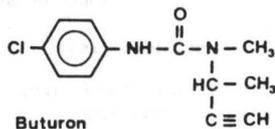


Abb. 4: Konzentration radioaktiver Substanzen im Sickerwasser (Tiefe ~ 60 cm) nach Applikation von Buturon-¹⁴C auf die Oberfläche (mg äquivalent zu Buturon) (Dosierung: 2,98 kg/ha)



nach 1 Saison

nach 12 Jahren

Abb. 5: Formel von Buturon und seiner Umwandlungsprodukte im Sickerwasser (%bezogen auf die gesamte Radioaktivität im Sickerwasser)

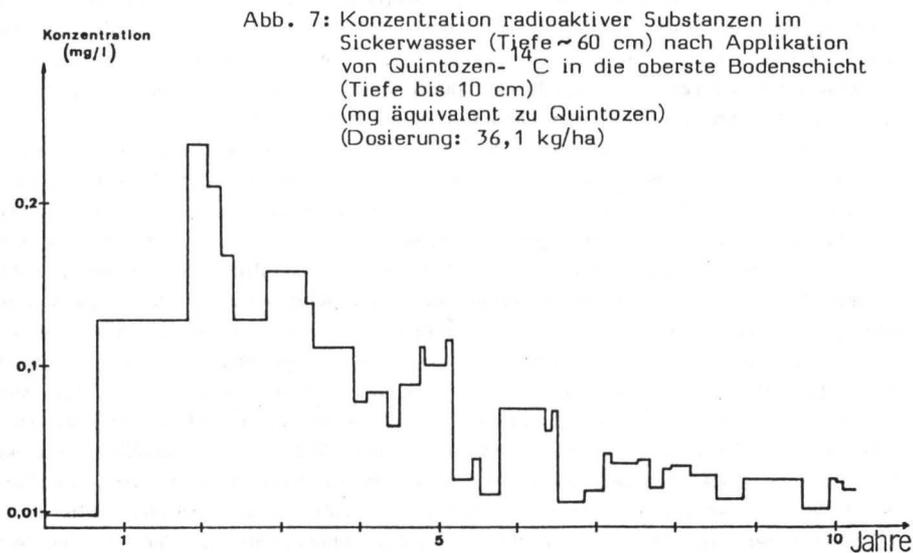
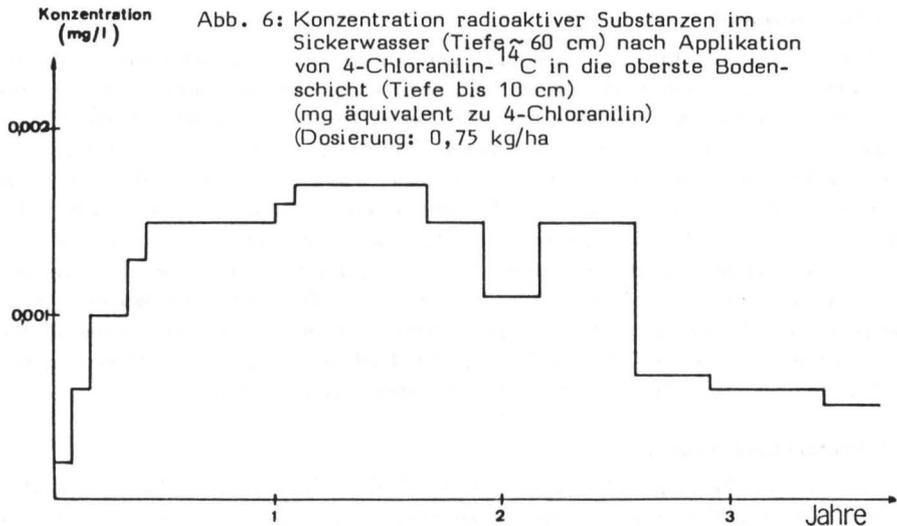
4.3 4-Chloranilin

Auch 4-Chloranilin, ein Baustein und Abbauprodukt verschiedener Pestizide, wurde in ^{14}C -markierter Form in einem Lysimeter untersucht [8]. Da dieses Produkt nicht als solches eingesetzt wird, sondern nur als Metabolit entsteht, wurde es in wesentlich geringerer Dosierung angewandt. Die Konzentration radioaktiver Substanzen im Sickerwasser war sehr niedrig (Abb. 6). Sie erreichte ihren Höhepunkt nach 1 1/2 Jahren mit 1,7 ppb und sank nach 3 1/2 Jahren unter die Nachweisgrenze. Die Radioaktivität war mit organischen Lösungsmitteln nicht aus der wäßrigen Phase extrahierbar, was für das unveränderte 4-Chloranilin der Fall gewesen wäre. Deshalb wurde das Wasser eingedampft, der Rückstand alkalisch hydrolysiert und einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Es zeigte sich, daß 16% der Radioaktivität zu 4-Chloranilin hydrolysierbar war [8]. Der Rest konnte nicht identifiziert werden.

4.4 Pentachlornitrobenzol

Als letztes Beispiel soll das Fungizid Pentachlornitrobenzol (Quintozen) diskutiert werden. Es wurde in der praxisüblichen Dosierung von 36 kg/ha eingesetzt [9]. Die Radioaktivität im Sickerwasser war deshalb höher als bei den anderen untersuchten Pestiziden und erreichte als Maximum nach 2 Jahren 0,236 mg/l (Abb. 7). Auch nach 10 Jahren lag die Konzentration radioaktiver Substanzen im Sickerwasser noch bei etwa 0,025 mg/l. Der ungleichmäßige zeitliche Verlauf der Konzentration mit wechselnden Maxima und Minima läßt erwarten, daß die Radioaktivität aus mehreren Komponenten besteht, deren Maxima nacheinander das Sickerwasser erreichen. Eine qualitative Untersuchung der Radioaktivität wurde nach 8 Jahren durchgeführt. Sie ergab nach Säurehydrolyse eine Vielzahl verschiedener Umwandlungsprodukte (Tab. 2).

Mit Hilfe der kombinierten Gaschromatographie/Massenspektrometrie wurden Phenole, Anisole, Benzole, Aniline und Anilide verschiedener Chlorierungsgrade identifiziert; die Hauptprodukte - Trichlorphenole und -anisole- machten jeweils nur etwa 4% der gesamten Radioaktivität im Sickerwasser aus. Es wurden auch einige nicht chlorierte Substanzen wie Vanillin, Benzoesäure, 4-Nitrobenzaldehyd und 3,4-Dimethoxybenzaldehyd nachgewiesen. Diese Substanzen waren radioaktiv, sind also aus dem applizierten Fungizid entstanden. Sie sind nur noch teilweise als Fremdstoff-Rückstände anzusehen, zum Teil vielmehr als Naturstoffe, die nach Totalabbau der Fungizid-Rückstände zu $^{14}\text{CO}_2$, Assimilation und nachfolgendem Abbau der betreffenden Naturstoffe entstanden sind. Alle nach Hydrolyse extrahierbaren und identifizierten Umwandlungsprodukte machten nur 41% der gesamten Radioaktivität im Sickerwasser aus. Die übrige Radioaktivität blieb auch nach Hydrolyse voll wasserlöslich. Mit einem TOX-Analyzer zur Bestimmung des organisch gebundenen Halogens wurde festgestellt, daß diese Radioaktivität nur wenige chlorierte Substanzen enthielt. Der Rest bestand aus voll wasserlöslichen, nicht chlorierten, vermutlich zu Naturprodukten assimilierten Substanzen.



Tab. 2: Im Sickerwasser identifizierte Umwandlungsprodukte von Quintozen (8 1/2 Jahre nach Applikation im Boden)

Nr.	Verbindung	Anteil in % *
1	2-Chlorphenol	0,10
2	3-Chlorphenol	0,21
3	4-Chlorphenol	0,31
4	2,3,5-Trichlorphenol	4,51
5	2,4,6-Trichlorphenol	3,95
6	2,4,5-Trichloranisol	4,10
7	2,4,6-Trichloranisol	4,36
8	3,4,5-Trichloranisol	0,15
9	2,3,5-Trichloranisol	0,97
10	2,3,6-Trichloranisol	0,21
11	ein Dichloranisol	0,10
12	ein Dichlordimethoxybenzol	< 0,1
13	ein weiteres Dichlordimethoxybenzol	< 0,1
14	ein Dichlormethoxyethoxybenzol	< 0,1
15	1,2,4-Trichlor-5-ethoxybenzol	< 0,1
16	1,3,5-Trichlorbenzol	3,13
17	1,2,3,5-Tetrachlorbenzol	0,77
18	Pentachloranilin	0,15
19	3,4-Dichloranilin	1,13
20	2,3-Dichloranilin	1,13
21	ein Dichloranilin	0,05
22	2,6-Dichlor-4-aminophenol	2,57
23	ein Dichloranisidin	2,82
24	ein Trichloranisidin	1,28
25	ein Dichloranisidinacetat	3,03
26	4-Chloracetanilid	1,18
27	2,4-Dichloracetanilid	0,77
28	2,5-Dichloracetanilid	0,72
29	Vanillin	1,08
30	Benzoessäure	1,03
31	4-Nitrobenzaldehyd	0,51
32	3,4-Dimethoxybenzaldehyd	0,72
		<u>41,04</u>

* % der Radioaktivität im Sickerwasser

5. Schlußfolgerung

Für alle vier hier näher diskutierten Modellsubstanzen wurde festgestellt, daß im Sickerwasser nur hydrophile Umwandlungsprodukte der eingesetzten Pestizide erschienen. Das Konzentrations-Maximum lag jeweils bei 1 - 2 Jahren nach der Applikation. Danach ging die Konzentration zurück, aber Spuren radioaktiver Substanzen ließen sich - mit Ausnahme des 4-Chloranilin-Versuchs - noch 10 Jahre danach oder später im Sickerwasser nachweisen. Aus diesen Versuchen kann gefolgert werden, daß es nicht ausreichend ist, das Augenmerk

nur auf das Vorkommen unveränderter Pestizide im Grundwasser zu richten. Vielmehr muß ihrer Fähigkeit, wasserlösliche Umwandlungsprodukte zu bilden, besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden. Dies gilt besonders für voll wasserlösliche Umwandlungsprodukte, die mit der für die Ausgangssubstanzen ausgearbeiteten analytischen Methodik nicht entdeckt werden können.

Literatur

1. Scheunert, I., Kohli, J., Kaul, R., and Klein, W.: Fate of (^{14}C) aldrin in crop rotation under outdoor conditions. *Ecotox. Environ. Safety* 1 (1977), 365 - 385
2. Jarczyk, H.J.: Behaviour of pesticides in soil as determined by undisturbed soil cores and lysimeter systems. Paper presented at the 4th International Congress of Pesticide Chemistry (IUPAC), Zürich, 24. - 28.7.1978
3. Klein, W., Kohli, J., Weisgerber, I., and Korte, F.: Fate of aldrin- ^{14}C in potatoes and soil under outdoor conditions. *J. Agric. Food Chem.* 21 (1973), 152 - 156
4. Moza, P., Weisgerber, I., and Klein, W.: Auswaschen eines wasserlöslichen Aldrin- ^{14}C -Abbauproduktes aus Boden. *Chemosphere* 1 (1972), 191 - 195
5. Haque, A., Weisgerber, I., Kotzias, D., and Klein, W.: Conversion of (^{14}C) buturon in soil and leaching water under outdoor conditions. *Pest. Biochem. Physiol.* 7 (1977), 321 - 331
6. Haque, A., Weisgerber, I., Kotzias, D., Klein, W., and Korte, F.: Contributions to ecological chemistry CXII. Balance of conversion of buturon- ^{14}C in wheat under outdoor conditions. *J. Environ. Sci. Health*, B11 (3), (1976), 211 - 223
7. Constenla, M.A., Moza, P., Scheunert, I., Haque, A., and Klein, W.: Fate of buturon ^{14}C in soil during seven seasons of exposure under outdoor conditions. *J. Agric. Food Chem.* 32 (1984), 208 - 211
8. Freitag, D., Scheunert, I., Klein, W., and Korte, F.: Long-term fate of 4-chloroaniline- ^{14}C in soil and plants under outdoor conditions. A contribution to terrestrial ecotoxicology of chemicals. *J. Agric. Food Chem.* 32 (1984), 203 - 207
9. Begum, S., Scheunert, I., Haque, A., Klein, W., and Korte, F.: Conversion of (^{14}C) pentachloronitrobenzene in onions. *Pest. Biochem. Physiol.* 11 (1979), 189 - 200

Abschlußdiskussion

Prof. Milde, WaBoLu, Berlin:

Wenn ich die Untersuchungsstrategien, die im Laufe der beiden Tage durchgeführt worden sind, vergleiche, dann ist man meist so vorgegangen, daß man eine mögliche Grundwasserkontamination oder Wege dahin verfolgt hat, indem man sich die vom pedologisch-hydrogeologischen Aufbau her ungünstigsten Örtlichkeiten mit den nachhaltigsten, also langzeitigsten, Mittelanwendungen genommen hat und auf der anderen Seite auch die Mittel, die durch ihr Substanzverhalten am ehesten einen Transport zum Grundwasser und dann mit dem Grundwasser vermuten lassen.

Mir ist von Ihrem Versuchsgut bekannt, daß Sie einige Teilgebiete haben, die relativ ungeschützt sind, d.h. wo wenig bindiges Material enthaltende Sande bis zur Erdoberfläche anstehen. Mich interessiert, ob in diesen Bereichen speziell langfristig solche Mittel angewandt worden sind, die man als eine Art Pflanzenschutzmitteltracer betrachten könnte, und ob dann in der Nähe dieser besonders verletzlichen Bereiche Probenahmestellen waren. Haben Ihre verhältnismäßig breiten Untersuchungen solche spezifischen Grundwassertracermöglichkeiten mit beinhaltet oder war das aufgrund der untersuchten Mittel und der Anwendungsverhältnisse nicht möglich?

Dr. Hulpke, Bayer AG, Leverkusen:

Der Versuch repräsentiert das Ergebnis der realen Verhältnisse, wie sie dort vorliegen. Wenn Sie die mögliche Kontamination des Grundwassers über bestimmte spezifische Schwachstellen der Oberfläche ansprechen, dann muß ich sagen, wir haben das Probenraster nicht so gelegt, daß der gesamte Bereich mit Deckschichten von 40 cm bis 1,20 m Mächtigkeit abgedeckt wird. Was uns selbst überrascht hat, ist die Tatsache, daß bei so verhältnismäßig dünnen Oberböden - es gibt kaum noch andere Standorte, wo bis 40 cm unter Flur Kies ansteht - trotz der umfangreichen Berasterung eben keine Rückstände nachgewiesen werden konnten.

Prof. Führ, KFA Jülich:

Zwei Anmerkungen, eine zu Herrn Hulpke: Wir haben mit Parabraunerde und Standardboden über 16 Jahre hinweg in Lysimetern mit radioaktiver Markierung insgesamt 35 Wirkstoffe unter Freilandbedingungen untersucht. Das Gros dieser Verbindungen wird in der Parabraunerde so stark mineralisiert oder gebunden, zudem hat dieser Boden eine so hohe Feldkapazität, daß die Chance eines Transports des Ausgangsstoffes zum Grundwasser relativ gering ist.

Zweitens zu Frau Scheunert: Sie haben Möglichkeiten weiterer Untersuchungen mit radioaktiv markierten Substanzen und auch deren Einschränkungen genannt. Sie haben auch auf die natürliche Bildung von Verbindungen hingewiesen, die von der Struktur her keinen Bezug mehr zu der ursprünglich applizierten Struktur haben, denn im Boden entsteht markiertes CO_2 und durch Dunkelfixierungsreaktion wird das in den normalen Stoffwechsel eingeschleust, wie wir das bei pflanzlichen Untersuchungen auch finden. Man muß aufpassen, wenn man bei einer Markierung eines einzigen Kohlenstoffatoms eines Moleküls schon Schlußfolgerungen zieht. Herr Jarczyk hat uns seinerzeit eine Verbindung zur Verfügung gestellt, meines Wissens bisher die Einzige, bei der alle Kohlenstoffatome einzeln markiert waren. Daran wurde sehr intensiv der Abbau untersucht. Das Ergebnis war, daß jedes Kohlenstoffatom einer organischen Verbindung eine eigene Geschichte hat und diese durch das Enzymbesteck des jeweiligen Bodens geprägt wird. Was zum Grundwasser verlagert wird, kann letztlich also sehr verschieden sein und man muß sehr aufpassen, wie man es interpretiert.

Wenn man im Grundwasser Konzentrationen an Pflanzenschutzmitteln im ppb- oder ppt-Bereich mißt, muß man dies in Relation sehen zum Gehalt der Böden an organischen Substanzen, ca. 40.000 kg/ha organischer Kohlenstoff beispielsweise in der Ackerkrume einer Prabraunerde. Von diesem organischen Kohlenstoff verlagert sich immer ein Teil nach unten, so entsteht ja Boden. Diese Verlagerung nun führt im Huckepack alles mit sich, was an organischen Verbindungen letztlich in der Tiefe erscheint. Frank Stevenson, der das umfassendste Buch über organischen Kohlenstoff im Boden veröffentlicht hat, sagt, wenn wir die Pflanzenschutzmittel in den Boden bringen, dann arbeiten wir zunächst mit einer definierten Struktur, aber was dann im Grundwasser erscheint, müssen wir uns letztlich so ähnlich vorstellen wie beim Kartenspiel, nämlich daß mit jedem neuen Mischen neue Verbindungen entstehen. Alle Ansätze, die uns bisher auf einen Weg bringen sollten, der uns erkennen lassen könnte, ob es bestimmte Strukturelemente gibt, die den Boden passieren, haben uns bisher in die Irre geführt. Man muß also damit rechnen, daß bei dem Fortschritt der Analyse immer mehr verschiedene Verbindungen gemessen werden, aber daß man auch mitmessen muß, was aus dem Boden an nativen organischen Verbindungen herausgewaschen wird.

Dr. Amann, Landesamt für Wasserwirtschaft, München:

Meine Frage geht an Herrn Irmer: Inwieweit kommen die 393 Stoffe dieser neuen Liste tatsächlich in Gewässern vor, so daß man ihre Verminderung darin als vorrangig sehen muß und von der Immissionsseite her begründen kann? Zweitens: Welche Behandlungsverfahren sieht man primär als die dem Stand der Technik entsprechenden an?

Prof. Irmer, WaBoLu, Berlin:

241 dieser 393 Stoffe sind nach einer Liste des Stanford Research Institute als industriell bedeutsame Stoffe anzusehen, die in den USA in den Gewässern nachgewiesen wurden. Bei uns sind in der Tat immerhin 122 Stoffe der Liste von 393 im Rhein nachgewiesen worden.

Über den Stand der Technik wird man noch diskutieren. Er ist natürlich für jede Industriebranche gesondert festzulegen. Die Problematik reicht vom Anwendungsbereich bis zur endgültigen Unterbringung der Restsubstanzen auf Deponien und den daraus herrührenden Abwasserbelastungen. Das kann im Detail nicht allgemeingültig gesagt werden. Es wird jedenfalls nicht so sein, daß, wie es bisher war, die allgemein anerkannte Regel der Abwassertechnik für den Pflanzenbehandlungsbereich die vollbiologische Kläranlage ist. Die Diskussion darüber ist im Gange. Das Novellierungsverfahren des Wasserhaushaltsgesetzes soll 1986 zum Abschluß gebracht werden, so daß im nächsten Jahr das neue technisch höhere Niveau gilt. Die entsprechenden Arbeitsgruppen werden im Augenblick installiert. Die Arbeitsgruppe, die bei der Festlegung des Standes der Technik am weitesten ist, bearbeitet den Bereich der Zellstoffindustrie, der einer der abwasserrelevantesten ist.

Prof. Zakosek, Inst. f. Bodenkunde, Bonn:

Ich möchte noch anmerken, daß bei der ganzen Diskussion mir die ungesättigte Zone etwas zu kurz gekommen zu sein scheint. Diese hat Herr Hulpke sehr gut vorgestellt. Wir wissen leidlich Bescheid, wie die Wasserbewegungen in mächtigen Lehm- und Lössdecken sind, und relativ gut, was diese in Kies- und Sanddecken angeht. Wir wissen aber so gut wie gar nichts, was an Stoffbewegung und Oxidationsumsetzungsprozessen in der ungesättigten Zone im Bereich von Schotterkörpern, die wie gezeigt nicht homogen sind, stattfindet. Dort gibt es sehr grobkörniges und auch feineres Material, es gibt feinkörnige Schichten und Nester, wo Stoffe zurückgehalten werden und reagieren können. Darüber ist wenig bekannt. Ich bin so optimistisch zu behaupten: Je größer diese Zone ist, um so günstiger ist das für die Umsetzungsprozesse ganz allgemein. Wenn man Betrachtungen anstellt für den Bereich oberhalb der unterirdischen Wasserscheide im Boden, muß man ganz anders herangehen, als wenn man den Teil der ungesättigten Zone unterhalb der unterirdischen Wasserscheide auf solche Stoffe untersucht. Die Fluktuationen, die beispielsweise Herr Werner vorgeführt hat, hängen mit der Düngung, mit dem Witterungsablauf und weiteren Faktoren zusammen. Sie wären unter der unterirdischen Wasserscheide nicht denkbar. Dort würde sich ein ganz anderes Bild ergeben.

Prof. Aurand, Berlin:

Herr Hulpke, Sie haben nur das Grundwasser auf Stoffe untersucht, die schon dort angekommen sind. Aber die Stoffe, die evtl. noch in der ungesättigten

Zone haften, nicht metabolisiert sind und vielleicht mit irgendeiner Zeitverzögerung ins Grundwasser gelangen können, sind damit nicht erfaßt. Sind auch in den jeweiligen Bodenkörpern die Stoffmengen, die dort noch vorhanden sind, erfaßt worden?

Dr. Hulpke, Bayer AG, Leverkusen:

Bei diesem Projekt sollten lediglich Grundwasseranalysen durchgeführt werden. Sie haben aber vollkommen Recht. Die Grundwasseranalysen können weder in Versuchen mit Modellsäulen noch mit Lysimetern noch im Freiland eine hinreichende Aussage geben. Wir dürfen nicht vergessen, daß das metabolische Geschehen im Boden beachtet werden muß. Aus diesem Grunde wird im Zulassungsverfahren der Metabolismus im Boden obligatorisch untersucht. Ich könnte mir vorstellen, daß eine weitergehende Untersuchung des Metabolismus im Boden Auskünfte zu den Fragenkomplexen, die Sie angesprochen haben, gibt. Auch Fragen z.B. nach Vorgängen in der Oxidationszone oder der ungesättigten Zone kann man mit solchen Untersuchungen beantworten. Aber es besteht die Gefahr, daß, wenn Sie noch zusätzliche Parameter untersuchen, Sie ins Uferlose kommen, also keine Aussage mehr erhalten.

Es sind teilweise Bodenkerne gezogen und analysiert worden; dabei haben sich auch in der Kieszone keinerlei Rückstände ergeben.

Prof. Aurand Berlin:

Was ist passiert mit den Rückständen?

Dr. Hulpke, Bayer AG, Leverkusen:

Es sind drei Effekte, die hier dazu führen, daß die Werte unter der Nachweisgrenze liegen. Der erste ist Bindung an den Oberboden, der zweite Umsatz im Bodenkörper durch mikrobielle Prozesse und der dritte ist, daß in einem so gut durchströmten Grundwasserleiter Verdünnungseffekte stattfinden. Das führt natürlich zu der Frage nach der Relevanz solcher Untersuchungen. Auf der anderen Seite muß intensiv diskutiert werden, wohin wir unsere analytischen Standards setzen, wenn wir an Vorsorge denken. Ich glaube, daß die Grundwasseranalyse alleine nicht zur Vorsorge ausreicht. Wir müssen Prozesse wie z.B. Bodenmetabolismus und Transport im Boden viel stärker in den Vordergrund stellen.

Ziel dieser Untersuchungen war eigentlich etwas anderes als das, was hier als Themenkreis ansteht. Es ging uns um eine Beweissicherung für ein Versuchsgut. Der zweite Gesichtspunkt ist, daß man prüft, ob und wie ein ordnungsgemäß geführter Versuchsbetrieb Grundwasser belasten kann. Ich persönlich glaube aus vielen Befunden, die mir vorliegen, daß bestimmte andere Effekte wie z.B. nicht ordnungsgemäßes Entsorgen und ähnliches eine viel größere Rolle spielen, als man sich das vorstellt.

Dr. Jarczyk, Bayer AG, Leverkusen:

Frau Scheunert, Sie haben mit bewachsenen Lysimetern gearbeitet. Sind die Lysimeter wie in der landwirtschaftlichen Praxis üblich im Fruchtwechsel oder immer gleichmäßig kultiviert gewesen? Sie haben darauf hingewiesen, daß die Lysimeter eingefüllt wurden. Wir haben bei der Bayer AG seit 8 Jahren große Monolithlysimeter unter landwirtschaftlichen Bedingungen im Versuch. Es sind gewachsene Lysimeter, die absolut ungestört aus einem landwirtschaftlichen Gebiet in Zusammenarbeit mit dem Institut für Bodenkunde, Prof. Zakosek, gewonnen wurden. Wir haben bei diesen Untersuchungen bis auf zwei Spuren keine Rückstände gefunden. Hier ist ein Aspekt, auf den ich besonders hinweisen möchte, deswegen meine Frage mit der Bewachsung. Wenn Sie Messungen der Wasserdurchflußmenge unter bewachsenen Böden durchführen, werden Sie im Durchschnitt nur 20 % der jährlichen Niederschlagsmenge im Sickerwasser unter 1,50 m finden. Wenn Sie das Feld nicht bewachsen, haben Sie bis zu 60 % der Regenniederschläge als Wasser in der Tiefe aufzufangen. Das sind Erfahrungen vieler Jahre, und die Versuche laufen weiter. Bei der Beurteilung von Sickerwasser muß dies besonders berücksichtigt werden, denn nicht jeder Regentropfen kommt unten als Sickerwasser an.

Dr. Scheunert, GSF, Neuherberg:

Unsere Lysimeter waren in Fruchtfolge, abwechselnd Getreide, Kartoffel, Zuckerrüben und manchmal Mais, bewachsen.

Wir haben Unterschiede zwischen gewachsenem und eingefülltem Boden nicht quantifiziert. Wenn jemand hier wäre, der solche vergleichenden Untersuchungen tatsächlich durchgeführt hat, würde es mich interessieren, wie hoch der Unterschied in Prozent ausgedrückt tatsächlich ist. Ich glaube, Herr Jarczyk, Sie haben das genau untersucht, das wäre vielleicht ganz interessant.

Dr. Jarczyk, Bayer AG, Leverkusen:

Die Daten, d.h. Niederschlags- und Sickerwassermengen, sind bis einschließlich 31.12.1982 in den Pflanzenschutznachrichten von Bayer publiziert worden und stehen zur Verfügung. Über die Sickerwassermengen-Versuche bis einschließlich November 1985 liegen alle Untersuchungen vor, im nächsten Jahr sollen sie publiziert werden. Das ist ein wichtiger Faktor für die Diskussion: Was kann überhaupt nach unten kommen? Ich sage bei Führungen immer gerade zu dieser Frage: Ich kenne keinen Bauer in der Bundesrepublik Deutschland, der sich teure Pflanzenschutzmittel kauft, um diese auf einer Düne auszubringen und zu beweisen, daß sie im Grundwasser ankommen.

Dr. Scheunert, GSF, Neuherberg:

Ich glaube, es wäre interessant, wenn man in Prozent ausdrücken würde, wie groß der Unterschied zwischen einem geschütteten und einem gewachsenen Boden ist, und wenn man diesen Unterschied dann mit den Unterschieden vergleichen würde, die sich bei verschiedenen Bodenarten ergeben.

Prof. Zakosek, Inst. f. Bodenkunde, Bonn:

Diese Frage kann man nicht generell beantworten. Im allgemeinen ist es so, daß gestörte Böden eine höhere Durchlässigkeit haben, das muß aber nicht immer sein. Man muß auch beachten, daß in einer Parabraunerde aus Löß, wie sie hier mehrfach angesprochen wurde, die Sickerwassermengen bei 60 - 70 cm unter Geländeoberkante ungleich höher sind als 2 m unter Geländeoberkante. Das muß man bei der Interpretation Ihrer Untersuchungsergebnisse auch mit berücksichtigen.

Prof. Führ, KFA Jülich:

Wir haben gestern und heute mitgenommen, daß Pflanzenschutzmittel, weil man diese schon sehr intensiv untersucht und Analysemethoden erarbeitet hat, als erste ins Blickfeld geraten, wenn man das Grundwasser analysiert. Wir haben auch erfahren, daß Pflanzenschutzmittel im Grundwasser ankommen.

Auf der anderen Seite sollte auch die Industrie mit nach Hause nehmen, daß Methoden benötigt werden, die Anwendung der Mittel unter Reduzierung der Aufwandmengen zu optimieren. Bei Fungiziden wird dies ja schon sehr intensiv versucht. Wenn nur 5 % eines Mittels ausreichenden Schutz über einen bestimmten Zeitraum bewirken, ist nicht einzusehen, warum man dann 20fach applizieren muß. Bei einigen Bodenherbiziden wird auch schon je nach Bodenart, auf die eine Ausbringung erfolgt, die Aufwandmenge differenziert. Hier sollten Denkanstöße mitgenommen werden, daß auch dies ein Weg ist, die Möglichkeit zu verringern, ich würde noch nicht Gefahr sagen, daß organische Verbindungen aus Pflanzenschutzmittelanwendungen den Boden passieren. Man sollte den Landwirt dahin bringen, daß er auch in dieser Richtung bei der Ausbringung mitdenkt. Ich besuche regelmäßig 5 größere Betriebe in Westfalen, Niedersachsen und Schleswig-Holstein und beobachte dabei in den zurückliegenden Jahren immer stärker, daß die Landwirte auch aus Kostengründen sehr wohl bereit sind, solche Überlegungen anzustellen.

Dr. Hulpke, Bayer AG, Leverkusen:

Wer aus einem solchen Gespräch herauskommt und für sich keine Anregung mitnimmt, der ist fehl am Platz. Ich glaube, wir alle, sowohl Industrie wie Landwirtschaft, sollten Schlüsse daraus ziehen. Es gibt viele praktische Möglichkeiten.

Die vielfach angesprochene "gute landwirtschaftliche Praxis" ist ein recht unbestimmter Begriff, der sich gleichwohl eingebürgert hat. Er beinhaltet ja so etwas wie ein Normalverhalten, wenn man das definieren kann. In dem Bereich muß man sehr gut nachdenken, denn bei einigen Bildern, z.B. von den maisbewachsenen Böden, dreht sich jemandem, der sich mit Bodenkunde befaßt, schon das Herz im Leibe um. Auf der anderen Seite sollten wir ernsthaft überlegen, wie weit wir über den Grundwasserschutz z.B. Agrarpolitik beeinflussen können und sollen. Ich glaube, das ist auch nicht unsere Aufgabe. Da wird

sehr häufig über das Ziel hinausgeschossen, wenn man diese Dinge miteinander vermenget. Ich würde mir wünschen, daß wir insgesamt die Sache kritischer aber mit mehr Gelassenheit sehen. Es gibt weder einen Grund, sich beruhigt in den Sessel zurückzulegen, noch gibt es einen, in eine apokalyptische Stimmung zu fallen. Es kann auf dem Gebiet viel verbessert werden und eine sorgfältige Fehleranalyse ist der erste Anfang dazu.

Prof. Aurand, Berlin:

Bezüglich Indirekt- oder Direkteinleiter wollte ich auf die Bedeutung der Kanalisation für mögliche Untergrundverunreinigungen auch mit Pflanzenschutzmitteln hinweisen. Das muß stärker bei der Anwendung, bei der Restbeseitigung und bei der Reinigung von Geräten bedacht werden. Sind denn jetzt die Indirekteinleiter generell bei der Novellierung berücksichtigt?

Prof. Irmer, WaBoLu, Berlin:

Ja, ganz präzise. Für denjenigen, der gefährliche Stoffe einleitet, können Anforderungen sowohl bezüglich der gemeinsamen Kläranlage als auch bezüglich des Teilstromes im Indirekteinleiterbereich von Kläranlagen gestellt werden.

Püttmann, Gesundheitsamt des Hochsauerland-Kreises, Meschede:

Der Wasserwirtschaftler weiß, daß der größte Teil des Niederschlages wieder verdunstet, daß also eigentlich die Vegetation der größte Wasserverbraucher ist. Was geschieht mit den im Wasser gelösten Pflanzenschutzmitteln in der Pflanze? Werden diese verstoffwechselt? Gibt es Untersuchungen der Transpirationsflüssigkeit der Pflanze? Was geschieht nachher, ich muß vermuten, daß ein Teil davon in die Atmosphäre gelangt.

Prof. Führ, KFA Jülich:

Wir sind mit Hilfe der radioaktiven Markierung in der Lage, diese Vorgänge nicht nur im Anwendungsjahr, sondern über Vegetationsperioden und Fruchtfolgen hinweg zu verfolgen. Das haben wir getan, wobei bei uns die rheinische Fruchtfolge im Vordergrund steht: Zuckerrüben, Weizen, Gerste. Die Aufnahme-raten variieren im ersten Jahr je nach Applikation, ob über Boden oder direkt, zwischen 1 % und 30 % des Kohlenstoffgerüstes. Im nächsten Jahr bleiben die Rückstände z.T. im Boden oder werden mit den behandelten Pflanzen als pflanzliche Rückstände dem Boden wieder zugeführt. Dann reduziert sich aber die Aufnahme in der Regel um mindestens den Faktor 10 für die Folgekultur. Diese kann noch durchaus bestimmte Rückstände aufnehmen. Das setzt sich fort und kann bis nach 3 oder 4 Jahren, je nach spezifischer Markierung, nachgewiesen werden. Beispielsweise für den Wirkstoff Metamitron wurde nach der Voraufaufbehandlung in insgesamt 300 dt Zuckerrüben je Hektar 3 g Wirkstoffäquivalent nach 7 kg Ausbringung von Goltix gefunden. Von diesen 3 g wa-

ren 800 mg in Form von CO_2 reassimiliert in der Saccharose. 800 mg im Hektarertrag waren damit nicht mehr Rückstände im Sinne der Definition. Die nachfolgende Kultur hat an Wirkstoffäquivalenten in der Größenordnung von 200 mg aus der ursprünglichen Kohlenstoffstruktur aufgenommen. So kann man das fortsetzen und versuchen, in der Pflanze zu analysieren, welche Stoffe aus dem markierten Kohlenstoff gebildet werden und wie diese erneut beim Abbau der pflanzlichen Rückstände in den Stoffwechsel einbezogen werden und je nach Energiesituation im Boden einen anderen Weg gehen. Darüber wissen wir sehr viel. Es zeigt, wie kompliziert es wird, wenn man einen Austrag aus einer Krume interpretieren will.

Dr. Pestemer, BBA, Braunschweig:

Eine allgemeine Frage nach der Darstellung von Analyseergebnissen zu Rückständen im Bereich der Nachweisgrenze. Wenn man alle Vorträge Revue passieren läßt, dann haben ungefähr 50 % der Referenten diese Rückstände als n.n., also nicht nachweisbar, angegeben und 50 % als kleiner als die Nachweisgrenze. Dabei mag dahingestellt sein, ob hier genau zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze unterschieden worden ist. Was macht man aber nach einer Doppel- oder Mehrfachbestimmung bei der Mittelwertbildung, wenn man einen Wert oberhalb der Nachweisgrenze und einen darunter hat? Hier wird sehr unterschiedlich verfahren. Mir ist die ganze Wand voll n.n., wie Herr Hulpke das hatte, lieber als viele Zahlen. Es ist für einen Nichtfachmann sehr schwierig, daraus zu ersehen, daß nichts gefunden wurde. n.n. ist ehrlicher bei diesem brisanten Thema.

Dr. Eichler, Celamerck, Ingelheim:

Auch ich habe, allerdings in anderer Hinsicht, die Vorträge der beiden Tage überdacht. Wir haben Vorträge mit Ergebnissen, die sich im Nanogramm Bereich bewegen, gehört. Wir haben mit wenigen Ausnahmen nur Identifizierungen dieser sehr niedrigen Mengen ohne GC/MS präsentiert bekommen. Ich habe mich das ganze Symposium über gefragt, was mit GC/MS möglich ist. Wo können wir noch identifizieren und wo nicht mehr messen? Wenn im Bereich von Nanogramm gemessen wird, dann muß bei der GC/MS-Kopplung etwa im Bereich von 10 Pikogramm pro injiziertem Mikroliter noch ein eindeutiger qualitativer und quantitativer Nachweis erfolgen. Wer kann das heute? Wir können es wahrscheinlich nicht und die meisten anderen wohl auch nicht. Daraus resultierend muß man große Vorsicht vor solchen Ergebnissen fordern, die nur die gaschromatographische Basis haben. Viel zu leicht ist es möglich, daß Artefakte bestimmt werden.

Dr. Stichler, Gesundheitsamt, Stuttgart:

Ich möchte mir als Außenseiter eine ironische Bemerkung erlauben. Mich hat die Semantik sehr beeindruckt: Wenn jemand den Boden mit einem toxischen

Stoff verunreinigt und darin bis zu einer gewissen Tiefe mehr oder weniger das gesamte Leben ausrottet, so heißt das nicht Bodenverseuchung, sondern Bodenentseuchung. Ich meine, für den Außenseiter ist so eine Umdrehung erst nach einigen Minuten verstehbar.

Prof. Milde, WaBoLu, Berlin:

Damit wollen wir die Diskussion beenden und zum Abschluß unserer Veranstaltung kommen. Gestatten Sie mir, meinen ganz herzlichen Dank an die Referenten und an das Auditorium auszudrücken. Ich habe mich ganz besonders über die intensive Diskussion gefreut. Selbstverständlich wäre diese schöpferische Diskussion nicht möglich gewesen, wenn sich nicht nahezu ausnahmslos alle angesprochenen Kolleginnen und Kollegen bereit erklärt hätten, hier neueste Untersuchungsergebnisse vorzulegen. Es war sehr wenig mühevoll, hier den Versuch zu unternehmen, einen kompletten Überblick über die Befunde im Zusammenhang von Pflanzenschutzmittelanwendung und Grundwasserbeeinflussung zu geben. Das war das Ziel dieses Fachgesprächs, wir sollten es diesmal ganz besonders dem Grundwasser widmen. Wenn auch randliche Aspekte mitbetrachtet worden sind, dann mag der Eine sagen, das sei zu viel, und der Andere, das hätte mehr gemacht werden müssen. Uns kam es darauf an, einmal die vorliegenden Grundwasserbefunde zusammenzufassen. Die Frage war, was wir hier im mitteleuropäischen Raum in Ergänzung zu den US-amerikanischen Erkenntnissen bieten können, und insofern bin ich auch den Kollegen aus den Niederlanden sehr dankbar, daß sie sich zur Verfügung gestellt haben, hier ihre Untersuchungen darzustellen.

Schließlich möchte ich auch meinen Mitarbeitern, die sich für die verschiedensten Dinge vom Programmschreiben bis Buffetvorbereiten und Tagungsdienst in vorbildlicher Weise eingesetzt haben, sehr sehr herzlich danken.

Es ist unsere Aufgabe, mögliche Beeinflussungen der Grundwasserqualität und eventuelle Auswirkungen auf die Trinkwasserversorgung zu erkennen, zu bewerten und ggf. zu verringern. In diesem Sinne sollte dieses Symposium über Pflanzenschutzmittel einer nüchternen Bestandsaufnahme dienen. Uns liegt weder daran, die Problematik zu übertreiben noch daran, sie herunterzuspielen. In den Beiträgen und Diskussionen dieser Tage wurden unterschiedliche Gewichtungen deutlich. Das war gut und wird in der Veröffentlichung zu diesem Fachgespräch dokumentiert werden. Jeder kann dann selbst seine Schlüsse daraus ziehen. Für mich persönlich war gerade die Breite der Befunde und deren Absicherung im bundesrepublikanischen Raum aufschlußreich.

Es hat sich bestätigt, daß eine so umfangreiche Chemikalienausbringung unbedingt umfassende und ernsthafte Begleituntersuchungen erfordert. Wir haben auch Verbesserungsnotwendigkeiten im Zulassungsverfahren - ich erinnere an die Problematik 50 Tage, W2, und daran, daß eben theoretisch weiter als 2

km von der Wasserfassung jeder machen kann, was er will im sogenannten III-B-Bereich. Da sind Dinge, die auf jeden Fall berücksichtigt werden müssen, wobei es intensiver Diskussion bedarf, wie das dann im Detail auszugestalten ist.

Schließlich ist - ich erinnere an die Frage Abwasserbelastung durch Restebeseitigung - die Problematik der Verbesserung der Ausbildung der Anwender, der Anleitung und Bereitstellung von Informationen deutlich geworden.

Diese große Dreiheit von Begleituntersuchungen und Begleitforschung von Verbesserung der Zulassung und Verbesserung von Ausbildung wird nach wie vor bestehen und in diesem Sinne ist es unsere Aufgabe, die hier gegebenen Anregungen aufzugreifen und daran weiterzuarbeiten.

Schlußbemerkungen

G. v. Nieding

Am Ende dieser Veranstaltung seien mir als Lufthygieniker und Nichtfachmann noch einige kurze abschließende Bemerkungen zu diesem Kolloquium erlaubt. Die Referate und Diskussionen haben gezeigt, daß dieses Gespräch wieder einmal zum richtigen Zeitpunkt geführt wurde: erste Ergebnisse aus Felduntersuchungen waren aufgelaufen, EG-Normen waren seit dem letzten Fachgespräch in nationales Recht umgesetzt worden, und die Grenzwerte für einige Pflanzenbehandlungsmittel wurden für einzelne Wasserfassungen schon überschritten.

Vor diesem Hintergrund sind die während des Fachgesprächs u.a. vertretenen - zugegebenermaßen etwas vergrößert zusammengefaßten - Standpunkte zu sehen: da sind zunächst die Trinkwasserfachleute mit ihrer Forderung nach Durchsetzung des Reinheitsgebotes. Die Vertreter der Wasserwirtschaft stellen die Frage, wer soll im Sinne des Verursacherprinzips für die Kosten von Maßnahmen bei Überschreitung von Werten aufkommen. Dann stand da die Behauptung der Anwender im Raum, Entwesungsmaßnahmen und Pflanzenbehandlungen seien unverzichtbar. Schließlich stellten die Hersteller die Frage nach der toxikologischen Begründung der vorgeschlagenen Grenzwerte, und was deren Überschreitung eigentlich bedeutet.

Das Kolloquium hat für mich neben anderen interessanten Ergebnissen folgende wichtige Erkenntnisse erbracht: Es gibt Probleme bei der Anwendung von Pflanzenbehandlungsmitteln, die nicht nur auf Unfälle und Wegschütten von Restbrühen zurückzuführen sind. Einige der Pflanzenbehandlungsmittel sind in den interessierenden Konzentrationsbereichen, wie sie von der EG in die Deutsche Trinkwasserverordnung übernommen wurden, analytisch überhaupt nicht, andere nur mit gewissen Unsicherheiten und lediglich von wenigen Instituten zu messen. Dies wurde gestern und eben gerade noch mit bemerkenswerter Offenheit eingestanden. Es ist schon heute sicher, daß bei einzelnen Wasserversorgungsanlagen Grenzwerte überschritten werden. Dies trifft z.B. auf das analytisch leichter erfaßbare Atrazin zu, wo Grenzüberschreitungen von einer Größenordnung und mehr beobachtet wurden. Die laufenden Meßprogramme werden hier sicher noch weitere Überraschungen bringen. Ich erinnere in diesem Zusammenhang an die beiden Beiträge aus den USA und den Niederlanden.

Dies wird zur Folge haben, daß Ausnahmeregelungen, wie sie in der Trinkwasserverordnung vorgesehen sind, umgesetzt werden müssen. Dies ist ein Problem, mit dem sich die Trinkwasserkommission kurzfristig auseinandersetzen muß, um die toxikologischen Bewertungsmaßstäbe für die Ausnahmeregelungen festzulegen. Hierfür wird in Kürze eine spezielle Arbeitsgruppe der Trinkwasserkommission zusammentreten, die sich dieser Aufgabe am Beispiel des Atra-

zins einmal unterziehen soll. Ich möchte Sie von dieser Stelle aus schon jetzt auffordern, uns aus Ihrem Kreise Fachleute für diese Aufgabe zu benennen.

Die Schlußfolgerung, die ich u.a. ziehe, ist, daß Strategien für eine gezielte Überwachung entwickelt werden müssen. Dies muß sich auf die natürlichen Grundwässer im Vorfeld der Wasserwerke als Schutzmaßnahme für das Trinkwasser beziehen; im Bereich der Wasserwerke als Schutzmaßnahme für das Trinkwasser, d.h. im Anwendungsbereich müssen exponierte Grundwässer untersucht werden. Es ist begrüßenswert, daß die Industrie über den IPS schon ein Meßprogramm aufbaut. Aber auch die öffentlichen Stellen sind hier sicher gefordert und, eingangs ist es schon erwähnt worden, dies wird sicher eine Menge Geld erfordern.

Damit sind wir am Ende dieses 5. Fachgespräches angelangt. Ich danke Ihnen nochmals für Ihr sehr zahlreiches Erscheinen und das rege Interesse an dieser Veranstaltung. Mein besonderer Dank gilt den Referenten und den Diskussionsrednern, die hier auf hohem Niveau die aus der Pflanzenschutzmittelanwendung entstehenden Probleme angesprochen haben und sie möglicherweise einer Lösung ein Stückchen zugeführt haben. Zumindest ist unser Erkenntnisstand nach diesem Fachgespräch gewachsen, das Fachgespräch hat damit das gewünschte Ziel erreicht.

Ich wünsche Ihnen eine gute Heimreise, und denen, die noch ein wenig länger hier in Berlin bleiben, einen recht angenehmen Aufenthalt in unserer winterlichen Stadt. Ich danke Ihnen.

Autorenverzeichnis

Cohen, Stuart, Dr.

U.S. Environmental Protection Agency TS-769 C,
401 M. Street SW, Washington D.C. 20460 USA

Guth, Johann, Dr.

CIBA-GEIGY AG, R 1061.2.13, Abt.f. Agrochemikalien,
CH-4002 Basel

Hulpke, H., Dr.

Bayer AG, Werksverwaltung Leverkusen - Umweltschutz -,
5090 Leverkusen Bayerwerk

Hurle, K., Prof. Dr.

Inst.f. Phytomedizin (360) d. Univ. Hohenheim,
Postfach 700562, 7000 Stuttgart 70

Loch, J.P.G., Dr.

Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiene,
Antonie van Leeuwenhoeklaan 9, Postbus 1, NL-3720 BA Bilthoven

Meinert, G., Dr.

Landesanstalt für Pflanzenschutz,
Reinsburgstr. 107, 7000 Stuttgart

Pestemer, W., Priv.-Doz. Dr.

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft - Inst. f. Unkrautfor-
schung -
Messeweg 11/12, 3300 Braunschweig

Quentin, K.-E., Prof. Dr.

Institut f. Wasserchemie und chemische Balneologie d. TU München,
Marchioninstr. 17, 8000 München 70

Rexilius, L., Dr.

Pflanzenschutzamt Schleswig-Holstein,
Westring 383, 2300 Kiel 1

Roth, Maria, Dr.

Chemische Landesuntersuchungsanstalt,
Breitscheidstr. 4, 7000 Stuttgart 1

Scheunert, Irene, Dr.

Gesellschaft f. Strahlen- und Umweltforschung mbH München, Inst. f. Öko-
logische Chemie,
Ingolstädter Landstr. 1, 8042 Neuherberg

Weber, W., Dr.

Chemische Landesuntersuchungsanstalt Sigmaringen,
Hedinger Str. 29, 7480 Sigmaringen

Werner, G., Dr.

Zweckverband Landeswasserversorgung Laboratorium,
7907 Langenau

Im Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes,
Corrensplatz 1, 1000 Berlin 33 tätige Autoren

Aurand, Karl, Prof. Dr.

Hässelbarth, Ulrich, Prof. Dr.

Herzel, Fritz, Dr.

Irmer, Harald, Dr.

Milde, Gerald, Prof. Dr.

von Nieding, Giselher, Prof. Dr.

Stock, Reiner, Dr.

Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene E.V.

Band 1*:	Stooff: Chemische und physikalisch-chemische Fragen der Wasserversorgung	
Band 2:	Meinck: Englisch-deutsche und deutsch-englische Fachausdrücke aus dem Gebiete der Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung	7,00 DM
Band 3:	Kisker: Die Überwachung der Grundstückskläranlagen	0,50 DM
Band 4:	Kolkwitz: Ökologie der Saprobien	5,00 DM
Band 5*:	Beger: Leitfaden der Trink- und Brauchwasserbiologie	
Band 6*:	Meinck/Stooff/Weldert/Kohlschütter: Industrie-Abwässer	
Band 7*:	Lüdemann: Die Giftwirkung des Mangans auf Fische, Krebse und Fischnährtiere	
Band 8:	Büsscher: Untersuchungen über den Aufwuchs in Wasserbecken und seine Bekämpfung mit Kupfersulfat	2,60 DM
Band 9:	Meinck/Thomaschk: Untersuchungen über den anaeroben Abbau von Viskoseschlamm	4,40 DM
Band 10:	Beyreis/Heller/Bursche: Beiträge zur Außenlufthygiene	9,60 DM
Band 11:	Steinkohlenflugasche	15,00 DM
Band 12*:	Bethge/Löbner/Nehls/Kettner/Lahmann: Außenlufthygiene. 1. Folge	
Band 13*:	Bethge/Büsscher/Zinkernagel/Löbner: Außenlufthygiene. 2. Folge	
Band 14a*:	Kruse: Einheitliche Anforderungen an die Trinkwasserbeschaffenheit und Untersuchungsverfahren in Europa	
Band 14b:	Einheitliche Anforderungen an die Beschaffenheit, Untersuchung und Beurteilung von Trinkwasser in Europa	8,60 DM

Band 15:	Löbner: Ergebnisse von Staubniederschlagsmessungen an verschiedenen Orten Deutschlands . .	2,00 DM
Band 16:	Naumann/Heller: Probleme der Verunreinigung von Grund- und Oberflächenwasser durch Mineralöle und Detergentien. Luftverunreinigung und Abhilfemaßnahmen	2,50 DM
Band 17:	Aurand/Delius/Schmier: Bestimmung der mit Niederschlag und Staub dem Boden zugeführten Radioaktivität (Topfsammelverfahren)	4,00 DM
Band 18*:	Naumann: 60 Jahre Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene	
Band 19:	Abhandlungen aus dem Arbeitsgebiet des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene	17,60 DM
Band 20:	Sattelmacher: Methämoglobinämie durch Nitrate im Trinkwasser	4,80 DM
Band 21:	Vorträge auf der Jahrestagung des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene 1963 in Berlin	4,80 DM
Band 22:	Langer/Kettner: Vorträge auf der Jahrestagung des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene 1964 in Köln	5,10 DM
Band 23:	Lahmann: Luftverunreinigung in den Vereinigten Staaten von Amerika	5,60 DM
Band 24*:	Mauch: Bestimmungsliteratur für Wasserorganismen in mitteleuropäischen Gebieten	
Band 25:	Lahmann / Morgenstern / Grupinski: Schwefeldioxid-Immissionen im Raum Mannheim/Ludwigshafen	6,80 DM
Band 26:	Kempf/Lüdemann/Pflaum: Verschmutzung der Gewässer durch motorischen Betrieb, insbesondere durch Außenbordmotoren	8,50 DM
Band 27:	Neuzeitliche Wasser-, Boden- und Lufthygiene . .	10,80 DM
Band 28:	Lahmann: Untersuchungen über Luftverunreinigungen durch den Kraftverkehr	13,40 DM
Band 29:	Heller/Kettner: Forschungsarbeiten über Blei in der Luft und in Staubniederschlägen	11,60 DM
Band 30:	Meteorologie und Lufthygiene	19,80 DM

Band 31*:	Die Desinfektion von Trinkwasser	
Band 32:	Rattenbiologie und Rattenbekämpfung	29,40 DM
Band 33:	Beiträge aus dem Gebiet der Umwelthygiene . .	30,80 DM
Band 34:	Gewässer und Pestizide. 1. Fachgespräch	15,20 DM
Band 35:	Kettner: Geruchsbelästigende Stoffe	15,00 DM
Band 36:	Durchlässigkeit von Lockersedimenten – Methodik und Kritik	9,20 DM
Band 37:	Gewässer und Pflanzenschutzmittel. 2. Fachgespräch	27,40 DM
Band 38:	Umweltschutz und öffentlicher Gesundheitsdienst	34,60 DM
Band 39:	Schadstoff-Normierung der Außenluft in der Sowjetunion – MIK-Werte und Schutzzonen 1972 . .	4,60 DM
Band 40:	Hygienisch-toxikologische Bewertung von Trinkwasserinhaltsstoffen	21,50 DM
Band 41:	Lufthygiene 1974	26,00 DM
Band 42:	Immissionssituation durch den Kraftverkehr in der Bundesrepublik Deutschland	70,00 DM
Band 43*:	Schwimmbadhygiene (vgl. Nr. 58)	
Band 44:	Zur Diskussion über das Abwasserabgabengesetz	18,00 DM
Band 45:	Siedlungshygiene und Stadtplanung	31,00 DM
Band 46:	Gewässer und Pflanzenschutzmittel. 3. Fachgespräch	32,00 DM
Band 47:	Dulson: Organisch-chemische Fremdstoffe in atmosphärischer Luft	28,00 DM
Band 48:	Chemisch-ökologische Untersuchungen über die Eutrophierung Berliner Gewässer unter besonderer Berücksichtigung der Phosphate und Borate . .	35,50 DM
	Mitglieder:	17,75 DM
Band 49:	Lahmann/Prescher: Luftverunreinigungen in der Umgebung von Flughäfen	33,50 DM
	Mitglieder:	16,75 DM
Band 50:	Oetting: Hydrogeochemische Laboruntersuchungen an Bergmaterialien und einer Hochofenschlacke	43,20 DM
	Mitglieder:	21,60 DM

Band 51:	Gewässer und Pflanzenbehandlungsmittel IV 4. Fachgespräch	28,50 DM Mitglieder: 14,25 DM
Band 52:	Aktuelle Fragen der Umwelthygiene	65,00 DM Mitglieder: 32,50 DM
Band 53:	Luftqualität in Innenräumen	69,50 DM
Band 54:	Limnologische Beurteilungsgrundlagen der Was- sergüte (Kolkwitz-Symposium)	12,50 DM
Band 55:	Atri: Schwermetalle und Wasserpflanzen	29,00 DM
Band 56:	Zellstoffabwasser und Umwelt	48,00 DM
Band 57:	Gewässerschutz - Abwassergrenzwerte, Bioteste, Maßnahmen	36,00 DM
Band 58:	Schwimmbadhygiene II	33,00 DM
Band 59:	Lufthygiene 1984	48,00 DM
Band 60:	Atri: Chlorierte Kohlenwasserstoffe in der Umwelt I	58,00 DM
Band 61:	Figge/Klahn/Koch: Chemische Stoffe in Ökosystemen	48,00 DM
Band 62:	Chemical Water and Wastewater Treatment	60,00 DM
Band 63:	Humanökologie - Umwelt-, Innenraum- und Siedlungshygiene	38,00 DM
Band 64:	Boden- und Grundwasserschutz	46,00 DM
Band 65:	Umwelthygiene für Ärzte und Naturwissenschaftler	78,00 DM
Band 66:	Atri: Chlorierte Kohlenwasserstoffe in der Umwelt II	65,00 DM
Band 67:	Luftverunreinigung durch Kraftfahrzeuge	48,00 DM
Band 68:	Gewässer und Pflanzenbehandlungsmittel V ...	
Band 69:	Smogepisoden	58,00 DM

Die genannten Veröffentlichungen können beim Gustav Fischer Verlag, Postfach 72 01 43, D-7000 Stuttgart 70, bestellt werden.

Mit * gekennzeichnete Nummern sind vergriffen, können jedoch als Fotokopien vom Verein für Wasser-, Boden und Lufthygiene E.V., Corrensplatz 1, D-1000 Berlin 33, geliefert werden.

Vereinsmitglieder können die Veröffentlichungen beim Verein zu Vorzugspreisen erwerben.

Der gemeinnützige Verein fördert insbesondere die wissenschaftlichen Arbeiten des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes.

Wer an Informationen über den Verein für Wasser-, Boden- und Lufthygiene E.V. interessiert ist oder Mitglied dieses Vereins werden möchte, wende sich bitte an den Geschäftsführer, Herrn Dipl.-Ing. H. Schönberg, Telefon (030) 8 66 23 42 (Anschrift: Verein für Wasser-, Boden- und Lufthygiene E.V., Corrensplatz 1, D-1000 Berlin 33).



ISBN 3-437-30518-2