89-049
enthält 89-050 bis 89-055

Pflanzenschutzmittel und Grundwasser

Bestandsaufnahme, Verhinderungs- und Sanierungsstrategien

Herausgegeben von
G. Milde und U. Müller-Wegener

Gustav Fischer Verlag · Stuttgart/New York · 1989

02-WA15 0004/6

Schriftenreihe des Vereins für
Wasser-, Boden- und Lufthygiene

79

Herausgegeben von **R. Leschber** und **E. Lahmann**

Standort: Bibliothek 2

Der 1902 gegründete gemeinnützige Verein für Wasser-, Boden- und Lufthygiene E.V. fördert das gleichnamige Institut des Bundesgesundheitsamtes.

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

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

Geschäftsführender Vorstand:

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

Geschäftsführung:

Dipl.-Ing. Heiner Nobis-Wicherding, Postfach, 1000 Berlin 33

Alle Rechte der Übersetzung vorbehalten
© Copyright 1989 by Verein für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Berlin-Dahlem
Printed in Germany
ISBN 3-437-30590-5

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

Schriftenreihe des Vereins für
Wasser-, Boden- und Lufthygiene 79

Pflanzenschutzmittel und Grundwasser

Bestandsaufnahme, Verhinderungs- und Sanierungsstrategien

Gewässer und Pflanzenschutzmittel VI
6. Fachgespräch in Berlin
30.5.–1.6.1988

Herausgegeben von
G. Milde und U. Müller-Wegener

Gustav Fischer Verlag · Stuttgart/New York · 1989

27543

Inhaltsverzeichnis

Seite

Vorwort 5

Tessendorff, H.
Begrüßung durch den Vorstand des Vereins
für Wasser-, Boden- und Lufthygiene E.V. 7

Müller-Wegener, U., G. Milde, 89 - 050
Pflanzenschutzmittelanwendung und Grund-
wasserschutz -Eine Einführung zu den aktu-
ellen Fragen- 9

Scholz, H.
Pflanzenschutzmittelanwendung ohne Grund-
und Trinkwassergefährdung -Aspekte der
Landwirtschaft- 25

Steinbach, M.
Pflanzenschutzmittelanwendung ohne Grund-
und Trinkwassergefährdung -Aspekte des
Gesundheitsschutzes- 35

Ruchay, D.
Pflanzenschutzmittelanwendung ohne Grund-
und Trinkwassergefährdung -Aspekte des
Umweltschutzes- 39

Diskussion I 45

Schinkel, K.
Pflanzenschutzmittel - Zulassungs-
praxis und Grundwasserschutz 57

Lingk, W., F. Herzel
Bewertung von Pflanzenschutzmitteln im
Zulassungsverfahren in Bezug auf Trinkwas-
serkontaminationen 69

Hertel, W.
Gesichtspunkte des Grundwasserschutzes
beim Vollzug des Pflanzenschutzgesetzes 77

Diskussion II 85

Nolting, H.-G.
Sammlung von Methoden zum Pflanzen-
schutzmittelnachweis im Grundwasser im
Rahmen des Zulassungsverfahrens
-Ansprüche und Realität- 97

Führ, F., B. Brumhard, W. Mittelstaedt, Th. Pütz
Möglichkeiten und Grenzen von Untersuchungen mit 14C-markierten Herbizidwirkstoffen zur Vorhersage der Auswaschungsneigung von Pflanzenschutzmitteln in Böden 107

Hurle, K.
Pflanzenschutz und Grundwasser 129

Meinert, G.
Gute fachliche Praxis der Landwirtschaft in Wasserschutzgebieten 137

Diskussion III 151

Amann, W., M. Schuster, W. Gilsbach, H. Kees, A. Rappl
Auftreten von Pflanzenschutzmitteln im Grundwasser in Bayern 159

Weber, W.
Pflanzenschutzmittel und ähnliche Stoffe in Grund- und Trinkwässern: Tendenzen bei der Analytik aus der Sicht chemischer Untersuchungsanstalten 183

Werner, G.
Zur Entwicklung von Nachweismethoden für Pflanzenschutzmittelgruppen - Erfahrungen aus einem Wasserwerklabor- 217

Diskussion IV 227

Nordmeyer, H., W. Pestemer
Untersuchungen an naturnahen Grundwassergerinnen und Laborsäulen für die Beurteilung der Grundwassergefährdung durch Pflanzenschutzmittel 239

Häfner, M.
Wichtige Aspekte zum Schutz des Grundwassers vor Pflanzenschutzmittel-Rückständen - dargestellt am Beispiel der Chlortriazine Atrazin, Simazin und Terbuthylazin 261

Mattheß, G., M. Isenbeck-Schröter, J. Reichling, J. Schröter
Verhalten von Pflanzenschutzmitteln bei der Grundwasserleiterpassage 295

Pestemer, W., H. Nordmeyer, G. Scholz
Abbauverhalten von Pflanzenschutzmitteln in Porengrundwasserleitern 313

Diskussion V 329

Eiden, C.
A Strategy for Reducing the Impact
of Pesticides on Groundwater in the U.S. 341

Loch, J.P.G., B. Verdam
Pesticide Residues in Groundwater in
The Nederlands: State of observations
and Future Directions of Research 349

Roth, M.
Pflanzenschutzmittelkontaminationen in
Grund- und Trinkwasser -Eine Übersicht für
Baden-Württemberg- 365

Ahlsdorf, B., R. Stock, U. Müller-Wegener, G. Milde 89-051
Zum Verhalten ausgewählter Pflanzenschutz-
mittel in oberflächennahen Grundwässern
heterogener Lockersedimente 375

Diskussion VI 387

Friege, H., W. van Berk
Pestizide in Oberflächen- Grund- und Rohwässern
in Nordrhein-Westfalen: Meßstrategie, Analytik
und Ergebnisse 397

Köhler, S.
Vorstellungen der Industrie zur künftigen
Entwicklung und Anwendung von Pflanzen-
schutzmitteln unter Berücksichtigung des
erforderlichen Grundwasserschutzes 415

Diskussion VII 435

Schmitz, M.
Erkenntnisse zur Gewässerbelastung durch
Pflanzenschutzmittel bei den Wasserwerken
in der Bundesrepublik Deutschland 443

Kötter, K., C. Schlett
Herbizide in Roh- und Trinkwässern
eines Wasserversorgungsunternehmens
-Analytik und Befunde- 457

Frimmel, F., H.-J. Brauch
Verhalten ausgewählter Pflanzenschutzmittel
im Grund- und Trinkwasserbereich 481

Diskussion VIII 501

Klein, G. 89-052
Ökodynamische Prozesse in Böden und
Grundwasserleitern unter dem Einfluß von
Pflanzenschutzmitteln 511

Dean, J. D., K. A. Voss, S. Al-Hassan
Model for Simulating the Effects of Management Practices on Pesticide Concentrations in Groundwater 527

Diskussion IX 581

Staupe, J.
Das Vorsorgeprinzip beim Schutz von Grund- und Trinkwasser vor Pflanzenschutzmittelkontaminationen 587

Hässelbarth, U., G. Klein
Die Erteilung von Ausnahmegenehmigungen nach § 4 der Trinkwasserverordnung bei Pflanzenschutzmittelkontaminationen 601

Dieter, H. H.
Toxikologische Aspekte bei der Bewertung von Pflanzenschutzmittel-Rückständen im Trinkwasser 607

Diskussion X 637

Krause, E.
Konsequenzen eines strikten Grundwasserschutzes vor Pflanzenschutzmittelkontaminationen für landwirtschaftliche Betriebe im Münsterland 653

Aurand, K.
Umwelthygienische Konzepte zur Vermeidung von Grund- und Trinkwasserkontaminationen durch Pflanzenschutzmittel 661

Litz, N., W. Kleine, U. Müller-Wegener, G. Milde
Strategien der Sanierung eines Einzugsgebietes 675

Diskussion XI 689

Autorenverzeichnis 699

Vorwort

Die bewußte Ausbringung biozider Substanzen in die Umwelt, in der Landwirtschaft im Rahmen der Pflanzenschutzmittelanwendung, hat frühzeitig das Bedürfnis geweckt, diese Aktivitäten regelnd zu begleiten und mögliche Schäden zu verhindern. Es entstand ein Instrumentarium, das alle Bereiche vom Gesetz- und Verordnungsgeber bis zum Anwender einbezieht.

In die Bestrebungen sinnvolle Regelungs- und Schutzmaßnahmen zu etablieren, war von Anfang an das Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, Deutschlands älteste der Umwelthygiene verschriebene Forschungsinstitution, eingebunden. Da auf einem derartig vielschichtigen Gebiet die Einbeziehung des breitesten Erfahrungsschatzes erforderlich ist, führt das Institut seit 1970 Fachgespräche zu der von ihm forschend betreuten Thematik "Gewässer- und Pflanzenschutzmittel" durch, die allen an dieser Fragestellung wissenschaftlich Interessierten die Möglichkeit eines fundierten Meinungsaustausches bieten.

Auf dem IV. Fachgespräch im Jahre 1979 wurde mit besonderer Deutlichkeit darauf hingewiesen, daß in speziellen Situationen mit einer Grundwasserkontamination auch bei landwirtschaftlichen Regelanwendungen zu rechnen ist. Eine stellt die Anwendung grundwassergängiger Mittel im Verbreitungsgebiet eliminationsschwacher Böden, also verletzlicher Grundwasservorkommen, dar. Die Richtlinie der Europäischen Gemeinschaft "Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch" vom Juli 1980 und ihre Umsetzung in deutsches Recht, in die Trinkwasserverordnung vom Mai 1986 lenkte mit neuem Nachdruck die Aufmerksamkeit darauf, daß Pflanzenschutzmittel nicht in das Grundwasser, die Ressource des Trinkwassers gelangen sollten, das abgegebene Trinkwasser nur Pflanzenschutzmittelgehalte von 0,1 μg/l für die Einzelsubstanz insgesamt 0,5 μg/l enthalten darf.

So entsprach die Zusammenführung der Interessierten im V. Fachgespräch "Gewässer- und Pflanzenschutzmittel" mit dem Spezialthema "Grundwasserbeeinflussung durch Pflanzenschutzmittel" im November 1985 einem dringenden Bedürfnis. Seit dieser Zeit sind die Untersuchungen sehr intensiviert worden und eine Vielzahl neuer Erkenntnisse reiften. So war es wiederum dringlich an der Zeit, ein Diskussionsforum, diesmal mit besonderer Berücksichtigung von Bestandsaufnahme, Verhinderungs- und Sanierungsstrategien zu veranstalten.

Es war das Anliegen der Veranstalter, an diesem die weitere Arbeit möglichst reichlich befruchtenden Diskussionsforum auch alle involvierten Bereiche zu beteiligen. Die Veranstalter sind daher sehr dankbar, daß eine breite Mitwirkung durch Vorträge, Diskussionen und die Teilnahme erreicht wurde, von den wichtigsten forschenden Institutio-

nen, den die gesetzlichen Regelungen erstellenden Ministerien, den zulassenden Behörden, der herstellenden und vertreibenden Industrie und der Anwender. Die unmittelbaren Betreuer der Landwirtschaft, die Pflanzenschutzämter waren ebenso vertreten, wie die Wasserbehörden, die chemischen Untersuchungsanstalten und die Wasserwerke. Schließlich war es sehr zu begrüßen, daß auch Erfahrungen aus den Niederlanden und den Vereinigten Staaten in die Diskussion einbezogen werden konnten.

Neben diesem Dank an alle Beteiligten soll aber auch den Vortragenden besonders gedankt sein für Ihre Mühe, das Diskussionsforum zu bereichern und auch, abgesehen von zwei Ausnahmen die Zeit zu finden, ihre mündlichen Darlegungen zu hier gebotenen Publikationen umzuarbeiten.

Neben der Abstattung des Dankes möchten die Herausgeber das Fachgespräch und die eigenen bisher erworbenen Erkenntnisse zu folgenden vereinfachenden Feststellungen zusammenfassen:

Eine grundwasserschonende Landwirtschaft und damit die Existenz von moderner Landwirtschaft und auf dem Grundwasser beruhende Trinkwasserversorgung in einem Raum ist möglich, wenn folgende Grundsätze ausnahmslos und strikt befolgt werden:

1. Die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln erfolgt prinzipiell nur im Rahmen einer "guten fachlichen Praxis in der Landwirtschaft";
2. alle grundwassergefährlichen Pflanzenschutzmittel sind zu erkennen und zu kennzeichnen;
3. die grundwassersensiblen Räume sind zu kartieren;
4. die zur Trinkwasserversorgung genutzten Grundwassereinzugsgebiete sind abzugrenzen und im Hinblick auf ihre Verletzlichkeit zu differenzieren;
5. die landwirtschaftliche Pflanzenschutzmittelanwendung muß stets die Grundwassergefährlichkeit der einzelnen Pflanzenschutzmittel und die Sensibilität der Anwendungsräume (Verletzlichkeit der Grundwasservorkommen) berücksichtigen, z.B. daß gefährliche Mittel in hochsensiblen Räumen nicht zur Anwendung kommen.

G. Milde und U.Müller-Wegener

Begrüßung durch den Vorstand des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene E.V.

H. Tessendorff

Bereits im Jahre 1970 lud das Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene zum ersten Fachgespräch mit dem Thema "Gewässer und Pestizide" ein. Die rege Teilnahme an dem heute beginnenden Fachgespräch zeigt in deutlicher Weise die unveränderte Aktualität dieses Themas.

Die Intensivierung und Spezialisierung der Landwirtschaft in den letzten Jahrzehnten hat dazu geführt, daß in zunehmendem Umfang chemische Produkte u.a. für den Pflanzenschutz eingesetzt werden. Lange Zeit glaubte man, daß diese Substanzen in den oberen Bodenschichten festgehalten und dort abgebaut werden. Gezielte Untersuchungen in jüngerer Zeit haben jedoch gezeigt, daß Pflanzenschutzmittel und deren Metabolite in das Grundwasser und in die Oberflächengewässer gelangen.

Derzeit werden in der Bundesrepublik ca. 300 verschiedene Wirkstoffe zur Verwendung in mehr als 1800 Pflanzenschutzmitteln eingesetzt. Die Zahl der Metaboliten dürfte bei einigen Tausend liegen. Analytisch nachweisbar sind in den erforderlich niedrigen Konzentrationen gegenwärtig jedoch weit weniger als 100 Wirkstoffe. Etwa 100 Tonnen Pflanzenschutzmittelwirkstoffe werden täglich auf Felder, in Gärten, Plantagen, Gewächshäuser und öffentliche Anlagen versprüht oder vespritzt. Dies führt zu einer jährlichen durchschnittlichen Belastung der landwirtschaftlichen Nutzfläche von 2,6 kg pro Hektar.

Vor diesem Hintergrund haben der Deutsche Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. (DVGW) und der Bundesverband der Deutschen Gas- und Wasserwirtschaft e.V. (BGW) bereits seit langem zu diesem Themenkomplex Stellung bezogen und aus der Sicht der öffentlichen Wasserversorgung eindeutige Forderungen zum Schutz der Gewässer erhoben.

Mit der am 01.10.1986 in Kraft getretenen Trinkwasserverordnung haben die Pestizide für die öffentliche Wasserversorgung eine besondere Bedeutung erhalten. Sie legt nunmehr auch den Grenzwert für solche Stoffe im Trinkwasser fest. Daß der festgelegte Grenzwert mit Rücksicht auf die fehlenden Analyseverfahren erst ab 01.10.1989 von den Wasserversorgungsunternehmen verbindlich einzuhalten ist, ändert an der Gesamtproblematik nichts.

Dieser Grenzwert hat nicht in erster Linie gesundheitliche Bedeutung, sondern dient dem in der Trinkwasserversorgung schon immer praktizierten Vorsorgeprinzip. Ziel der Grenzwertfestlegung ist es aber, derartige Stoffe aus den Gewässern fernzuhalten und

auf diesem Wege Gewässerschutz zu betreiben. Daher kann es nicht im Sinn der Verordnung sein, die Grenzwerte im Trinkwasser durch aufbereitungstechnische Maßnahmen im Wasserwerk zu unterschreiten. Vielmehr muß auch hier die Strategie der Schadensvermeidung und nicht die der Schadensreparatur verfolgt werden. Die den Naturschutz und den Gewässerschutz regelnden Gesetze müssen zu praktischen Maßnahmen führen, der Vollzug ist gefordert.

Aus dem vorliegenden Programm seien nur einige Schwerpunkte herausgegriffen, die Wege zum Erreichen dieses Zieles ansprechen:

- Die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln ohne Grund- und Trinkwassergefährdung,
- ihre Nachweismethoden im Grund- und Trinkwasser,
- die Vorhersage der Auswaschungsneigung in den Böden,
- ebenso wichtig sind die Themen der Entwicklung von PSM unter Berücksichtigung des erforderlichen Grundwasserschutzes und die
- Voraussetzungen für ihre Zulassung,
- weiterhin Maßnahmen zum Schutz des Grundwassers vor Pflanzenschutzmittelkontamination.

Aus den sich den Vorträgen anschließenden Diskussionen zwischen den Experten der verschiedenen Disziplinen erhoffe ich mir neben dem Erfahrungsaustausch auch Impulse für die Bewältigung dieses wichtigen und sensiblen Themas.

Auch soll diese Veranstaltung den besorgten Fachleuten und der interessierten Öffentlichkeit aufzeigen, welche vielfältigen Anstrengungen auf diesem Gebiet unternommen werden, um über einen gemeinsamen Konsens das Ziel des Gewässerschutzes und der Erhaltung der Trinkwassergüte zu erreichen.

Pflanzenschutzmittelanwendung und Grundwasserschutz - Eine Einführung zu den aktuellen Fragen -

U. Müller-Wegener, G. Milde

1 Einleitung

Mit der Einführung von Grenzwerten für Pflanzenschutzmittel wurde die Aufmerksamkeit auf die Frage gelenkt: Treten Pflanzenschutzmittel im Grund- und Trinkwasser auf? Eine zunehmende Anzahl von Berichten beantworten diese Frage positiv. Ein Überblick zeigt unstreitig, daß unter ungünstigen regionalen Bedingungen auch bei sachgerechter Anwendung der Pflanzenschutzmittel, einige in das Grundwasser vordringen können. Da das Grundwasser in der Bundesrepublik Deutschland die Hauptressource für das Trinkwasser darstellt, sollten für die Trinkwasserproduktion genutzte Grundwässer weitest möglich von Pflanzenschutzmitteln freigehalten und geeignete Schutzstrategien für potentiell gefährdete Standorte entwickelt werden.

2 Bestandsaufnahme

Der Versuch einer Bestandsaufnahme läßt Wirkstoffe in sehr unterschiedlichen Konzentrationsbereichen als Kontaminanten in der Bundesrepublik Deutschland zutage treten. Sie sind in einem Überblick in der Tabelle 1 zusammengefaßt. Hier sind all jene Wirkstoffe aufgeführt, die in der Literatur mehrfach als Kontaminanten benannt wurden.

In dieser Aufstellung sind drei aufgeführt, die bisher noch mit keinerlei Kennzeichnungsauflage im Rahmen der Zulassung versehen wurden. In diese Gruppe einzureihen wären auch die nur mit

der Auflage 230 gekennzeichneten Mittel, da diese sich vordringlich auf Oberflächengewässer bezieht. Unter der Voraussetzung der sachgerechten Anwendung legt dies Überlegungen zur Weiterentwicklung der Untersuchungen im Rahmen der Prüfung der Wirkstoffe nahe.

Tab. 1: Grundwasserkontaminationen durch Pflanzenschutzmittel -BGW-Zusammenstellung- (1)

Wirkstoff	Konz.-Bereich (µg/l)	Kennzeichnung durch die BBA	Anzahl der Zitate
Atrazin	0,01- 17,5	W 2, 230	25
Bentazon	0,01- 1,00	W 2	4
1,3-Dichlorpropen	0,2 -8620	W 1, 230	5
Isoproturon	1,00		2
Lindan	0,01- 0,08	W 2,3, 230	2
Mecoprop	0,03-1000	230	7
Methabenzthiazuron	0,05- 0,33	230	2
Propazin	0,02- 0,24		3
Simazin	0,01- 1,00	W 2	17
Terbuthylazin	0,01- 1,00		3

Jeweils nur eine Nennung wiesen auf: Aldrin, Bromacil, Chlorfenvinvos, Chloridazon, Clopyralid, 2,4-D, 1,2-Di-chlorpropan, Dimethoat, Dinoseb-acetat, Heptachlor, MCPA, Metazachlor, Methylisothiocyanat, Pendimethalin, Prometryn, Pyridat, 2,4,5-T, Vinclozolin

Bei den nur einmal genannten Wirkstoffen sind drei nicht als wassergefährdend gekennzeichnet. Es muß abgewartet werden, ob es sich hier um einmalige Ereignisse handelt oder ob das Vorkommen dieser Mittel im Grundwasser in weiteren Untersuchungen bestätigt wird.

3 Systematische Untersuchungen

Anhand systematischer Untersuchungen ist bisher erst für relativ wenige Chemikalien das Verhalten bei der Bodenpassage zum und im Grundwasser untersucht worden. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse aus einigen dieser Ansätze gibt die Tabelle 2. Dabei zeigt sich, daß die Anwendung von **manchen** Pflanzenschutzmitteln auf **bestimmten** Böden zu einer besonderen Grundwassergefährdung führt. Gut durchlässige und humusarme Böden müssen unter diesem Gesichtspunkt als besonders sensibel angesehen werden. Doch

kann diese Aussage nicht immer verallgemeinert werden, denn auch unter schwereren, weniger durchlässigen Böden mit einem höheren Humusgehalt wurden deutliche Pflanzenschutzmittelkontaminationen im Grundwasser gemessen, wie das Beispiel des Aldicarb-Sulfon unter dem humusreicheren Pseudogley belegt.

Wie stark der Einfluß der Durchlässigkeit des Untergrundes auf die Grundwasserbelastung durch Pflanzenschutzmittel sein kann,

Tab. 2: Auswahl systematischer Grundwasseruntersuchungen

Boden	Pflanzenschutzmittel	Befund (µg/l)	Literatur
A: Mittelsand	Dinoseb	bis 9,2	(5)
B: niedrig bis mittelhumoser Sand	Aldicarb	bis 130	(5)
	1,3-Dichlopropen	bis 80	(5)
A: Karst			
B: humusarme, flachgründige Kalkskelettböden	Atrazin	bis 0,5	(6)
A: Fein- bis Mittelsand			
B: Gley-Podsole, Podsol-Gleye, Gley-Braunerden,	1,3-Dichlorpropen	bis 8620	(7)
A: Fein- bis Mittelsand			
B: Gley-Podsole, Podsol-Gleye	Atrazin	bis 17,5	(8)
A: Fein- bis Mittelsand			
B: Podsolgleye, Pseudogleye, teilweise humusreich	Aldicarb (als Sulfon)	bis 22,5	(4)

A: Aquifer, B: Boden

verdeutlicht die Abbildung 1. Hier sind die Einzugsgebiete dreier Karstquellen dargestellt jeweils mit dem prozentualen Anteil an Maisanbau. Schon ein Anteil von 1 % Maisanbau an der gesamten landwirtschaftlichen Nutzfläche und der entsprechenden Atrazinanwendung sind in diesem Karstgebiet mit humusarmen,

flachgründigen Kalkskelettböden ausreichend, um eine Kontamination von 0,12 µg/l im Quellwasser hervorzurufen.

Andererseits zeigen ebenfalls offene, ungeschützte aber sandige Aquifere durchaus die Möglichkeit, daß bei einer Beschränkung der mit grundwassergängigen Mitteln behandelten Kulturen, etwa Mais mit Atrazin, auf um 20 % im Einzugsgebiet, eine Förderung von unbelastetem Trinkwasser möglich ist.

Neben dem Untergrund sind für die Beurteilung der Grundwassergängigkeit der Mittel unter natürlichen Bedingungen ihre relevanten Eigenschaften, die Aufwandmenge und die Anwendungshäufigkeit von Bedeutung. Für das Beispiel Aldicarb sei aus einer Vielzahl von Ergebnissen, die am Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene im Rahmen der Untersuchung flach anste-

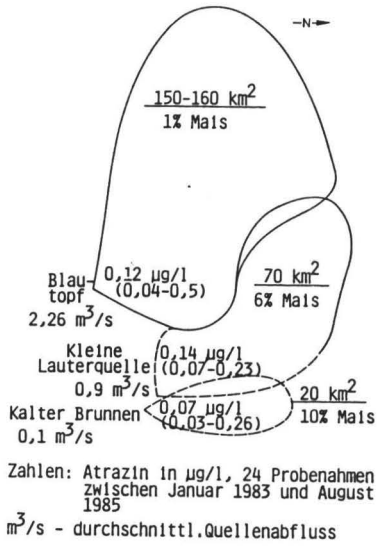


Abb. 1: Atrazingehalte im Quellwasser von drei Einzugsgebieten und deren landwirtschaftlicher Nutzung (9)

hender Grundwässer erarbeitet wurden, nur eines herausgegriffen. Bei der Anwendung von Aldicarb in Zuckerrüben mit 1 kg/ha und bedingt durch Fruchtfolge in dreijährigem Rhythmus wurden nur sporadische Kontaminationen durch den Bodenmetaboliten Aldicarb-Sulfon aufgefunden, unter Baumschulen hingegen, bei 5 kg/ha jährlicher Anwendung, trat er regelmäßig im Grundwasser mit teilweise höheren Konzentrationen und deutlichen Zeitbezügen zur Anwendung auf.

Tab. 3: Verteilung von Aldicarb (A) und Aldicarb-Sulfon (As) in flachem Grundwasser (4)

Brunnen 1)	Zeitpunkt der Anwendung		Konzentrationen zu den Probenahmen (µg/l) im Monat 3	5	6	7	8	9
M 1.1	4/84, 4/87	A	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
		As	0,20	0,07	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
1.2	4/84, 4/87	A	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
		As	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,46	n.n.
R 1.1	6/86, 6/87	A	--	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
		As	--	2,28	1,58	1,81	11,3	22,25
3.1	6/86, 6/87	A	--	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
		As	--	6,87	1,55	3,99	9,67	11,58
3.2	6/86, 6/87	A	--	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
		As	--	1,31	0,98	0,87	2,20	11,76
4.1	6/85, 6/86 6/87	A	--	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
		As	--	8,47	--	--	8,52	18,23

1) Die Flächen der mit M bezeichneten Brunnen trugen Zuckerrüben und wurden mit 1 kg/ha behandelt. Die mit R bezeichneten waren als Baumschulgebiete Sonderkulturen und mit 5 kg/ha behandelt.

Hat ein vergleichsweise persistentes Pflanzenschutzmittel erst einmal den Grundwasserleiter erreicht, scheinen seinem Transport in der gesättigten Zone sich keine all zu großen Widerstände mehr entgegenzustellen (Abb. 2). So sind sowohl in der Entfernung vom Injektionsort (bis 100 m), als auch nach einer erheblichen Zeit (mehr als 1 Jahr) in diesem von Herklotz und Pestemer (10) verwendeten Modellgrundwasserleiter deutliche Konzentrationen von Simazin zu ermitteln.

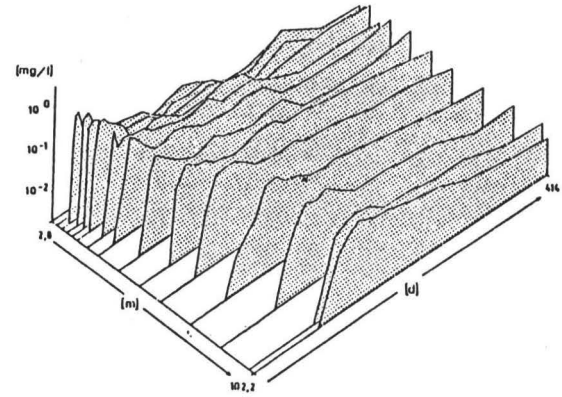


Abb. 2: Räumlich-zeitliche Ausbreitung von Simazin in einem mit Müllsickerwasser belasteten künstlichen Porengrundwasserleiter (mittlere Entnahmetiefe: 40 cm oberhalb der Grundwasserleiter-Sohle) (10)

Der viel zu kurze Abriß der Forschungsaktivitäten "Grundwasser und Pflanzenschutzmittel" muß hier abgebrochen werden. Es sei hier auf die vielfältigen Ansätze verwiesen, die in diesem Band publiziert sind. Dennoch ist ein Ausblick auf die langfristig angelegten Forschungsziele notwendig.

4 Forschungsziele

Zunächst sind eine Reihe von Forschungszielen zu formulieren, die sich zum Teil schon ansatzweise in der Realisierung befinden (Tab. 4). Als ein wichtiger Schritt ist eine Offenlegung und anschließende Zusammenstellung aller Anwendungsdaten in den besonders grundwassersensiblen Gebieten zu empfehlen. Diese Kenntnisse könnten dann die Basis eines Grundwassermonitorings der Bundesrepublik Deutschland bilden, in dem besonders empfindliche Räume aufgefunden und abgegrenzt und hinsichtlich des Belastungszustandes untersucht werden. Dabei sollten die schon für die Trinkwasserförderung genutzten Gebiete zuerst und weiterhin auch solche einbezogen werden, deren Nutzung zu erwarten ist.

Tab. 4: Untersuchungsbedarf

- Offenlegung und Zusammenstellung der Anwendungsdaten der PSM in grundwassersensiblen Räumen
- Kartierung der grundwassersensiblen Räume in der BRD mit anschließendem Grundwassermontoring
- weitere exemplarische Geländestudien in sensiblen Räumen mit grundwassergängigen Wirkstoffen
- Verhalten von PSM insbesondere auch in der gesättigten Zone
- Untersuchung auch flacher Grundwasser in sensiblen Räumen zur vorbeugenden Gefahrenerkennung

---

Parallel wäre durch weitere exemplarische Untersuchungen das Verhalten problematischer Wirkstoffe auf besonders durchlässigen Böden zu untersuchen. Auch das generelle Verhalten der Pflanzenschutzmittel in der gesättigten Zone bedarf weiterer intensiver Untersuchung, um so vorbeugend Erkenntnisse gewinnen zu können, die die Wanderung zu tieferen Grundwässern ausreichend erfassen. Unter diesem Aspekt müßten auch die Kenntnisse über das Verhalten in flacheren Grundwässern erweitert werden.

Eins der Probleme, das im weiteren zur Lösung ansteht, ist das der Trinkwassereinzugsgebiete, die als grundwassersensibel erkannt und durch Pflanzenschutzmaßnahmen grundwasserbelastete sind. Hier bieten Sanierungskonzepte klare Lösungsmöglichkeiten (Tab. 5).

Tab. 5: Sanierung eines Trinkwassereinzugsgebietes

- exakte naturwissenschaftliche Untersuchung des Einzugsgebietes
  - * Ermittlung sensibler Räume
  - * Ermittlung des PSM-Verhaltens
- Schlußfolgerungen für die landwirtschaftliche Praxis
  - * differenzierte Anwendungshinweise

In einem umfangreichen Einzugsgebiet eines bedeutenden westdeutschen Wasserwerkes hat das Institut für Wasser-, Boden- und

Lufthygiene mit einschlägigen Untersuchungen begonnen (11). Ziel ist es dabei, im Einzugsgebiet sensible Räume herauszuarbeiten und das räumliche und zeitliche Verhalten der auffälligen Pflanzenschutzmittel zu ermitteln. Die Ergebnisse dieser Arbeit werden in der Formulierung differenzierter Anwendungshinweise für den chemischen Pflanzenschutz in diesen Flächen ihren Niederschlag finden.

5 Lösungsansätze

Eine tragbare Lösung, die zur Verminderung oder gar Vermeidung von landwirtschaftlich bedingten Pflanzenschutzmitteleinträgen in das Grundwasser führt, kann nur unter rückhaltloser Beteiligung der in die Entstehung dieses Problems involvierten Gruppen erarbeitet werden.

Im folgenden seien hier nur einige Aspekte genannt, die hilfreich für einen Lösungsansatz sein könnten.

5.1 Mittelprüfung

Zunächst wären die im Rahmen der noch zu erweiternden Mittelprüfung erhaltenen Ergebnisse zugänglich zu machen und zwar in einer Form, die für die wissenschaftliche Benutzung aussagekräftig ist (Tab. 6). Diese Kenntnisse machen dann eine detaillierte und differenzierte Abschätzung der Grundwassergängigkeit

Tab. 6: Mittelprüfung

- erweiterte Mittelprüfung und zusätzliche Aufarbeitung der grundwasserrelevanten Erkenntnisse
- begleitende Felduntersuchungen für grundwassergängige PSM mit vorgeschalteten Lysimeterstudien
- weitergehende Untersuchung zur Grundwassergängigkeit der Metabolite
- kritische Untersuchung der empfohlenen Höchstmengen in bezug auf Grundwassergefährdung und wiederholte Anwendungen
- Abbaustudien im Milieu der gesättigten Zone von potentiell grundwassergefährdenden PSM

der Mittel möglich, die über die W-Gruppen hinausgeht. Dabei wäre ein Beurteilungsschema möglich, wie es für organische Chemikalien allgemein erarbeitet wurde (14).

Nach dieser, auch aus physikalisch-chemischen Parametern abgeleiteten Beurteilung, könnten auch die als grundwassergängig erkannten Mittel, nach einer ersten Zulassung, Felduntersuchungen unterzogen werden, so daß deren Verhalten bezüglich ihrer Grundwassergefährdung auch unter natürlichen bzw. naturnahen Bedingungen erarbeitet werden kann. Als eine Stufe zwischen reinen Labor- und den Freilanduntersuchungen sei noch die Möglichkeit der Studien in Großlysimetern erwähnt. Die hier gewonnenen Erkenntnisse könnten dann in endgültige Entscheidungen einfließen. Ein solches Vorgehen ist geeignet, die heute aufzeigbaren Differenzen zwischen dem Ziel des praktizierten Grundwasserschutzes und den experimentell ermittelten Pflanzenschutzmittelkontaminationen lösen zu helfen.

Daneben scheint eine Ausweitung der Betrachtung der Grundwassergefährlichkeit der Metabolite geraten. Dies gilt besonders, da u.a. das Beispiel Aldicarb gezeigt hat, daß im Boden vollständige Umwandlungen der Wirkstoffe in ihre Hauptmetabolite möglich sind (4).

Eine besonders kritische Überprüfung der empfohlenen Höchstmengen kann ebenfalls zu einer bedeutenden Verminderung der in das Grundwasser eingetragenen Pflanzenschutzmittelrückstände führen, da ein Zusammenhang zwischen Aufwandmenge und Grundwasserkontamination unstrittig ist.

Ebenso müssen natürlich wiederholte Anwendungen, wie sie z.B. im mehr als 10-jährigen Maisanbau in Monokultur also ohne Fruchtfolge praktiziert werden, solchen Betrachtungen unterzogen werden.

Neben den Abbauversuchen im Oberboden, sind auch solche im Milieu der gesättigten Zone unabdingbar, um Prognosen über langfristiges Verhalten im Untergrund anstellen zu können.

5.2 Wasserwirtschaft

Obwohl bei der Ausweisung der Schutzgebiete und der Einzugsgebietsabgrenzung Fortschritte erzielt wurden, ist der regionale Stand noch recht uneinheitlich. Die Beispiele Baden-Württemberg und Schleswig-Holstein zeigen diese Differenzierung besonders deutlich (Tab. 7).

Eine zügige Ausweisung aller Trinkwassereinzugsgebiete und deren Überführung in Schutzgebiete ist aber eine notwendige Voraussetzung für eine sinnvolle grundwasserschützende Pflanzenschutzmittelanwendung auf den einbezogenen Flächen. Dabei wäre dann auch darauf zu achten, daß bei Ausweisung von Schutzgebieten auch das gesamte Einzugsgebiet tatsächlich abgedeckt wird (Tab. 8).

Tab. 7: Schutzgebietsausweisung in den Bundesländern (2, 3)

A Baden-Württemberg (1987)

öffentliche Versorgung durch 8500 Brunnen
3 300 Wasserschutzgebiete als notwendig erkannt

70 % rechtskräftig ausgewiesen
20 % im Verfahren, mindestens fachtechnisch abgegrenzt

B Schleswig-Holstein (1986)

220 Wasserwerke und 1200 genossenschaftliche Anlagen
ca. 1 400 Wasserschutzgebiete als notwendig erkannt

13 = 0,93 % rechtskräftig ausgewiesen
7 = 0,5 % im Verfahren, mindestens fachtechnisch abgegrenzt

Diese Ausweisungen erfüllen nur ihren Zweck, wenn eine umfassende Information der Nutzer der Flächen erfolgt. Die Veröffentlichung der Grenzen in amtlichen Mitteilungen kann lediglich als ein erster Schritt gesehen werden, der durch detaillierte und gut verständliche Informationen zu ergänzen ist. Dabei wäre dann auch besonders auf die Lage der einzelnen Brunnen hinzuweisen.

Tab. 8: Wasserwirtschaft

- Ausweisung aller Trinkwassereinzugsgebiete
- zügige Überführung in Schutzgebiete
- Abdeckung des gesamten Einzugsgebietes durch das Schutzgebiet
- umfassende, "griffige" Information der Landwirtschaft über Einzugsgebiete
- keine Anwendung der 50-Tagelinie (Zone II) auf PSM

Die für die mikrobiologische Qualitätsbeurteilung des Grundwassers sinnvolle und notwendige 50-Tagelinie als Grenze der Zone II ist für Pflanzenschutzmittel und andere organische Chemikalien von keiner Relevanz. Persistente Wirkstoffe, die in das Grundwasser gelangt sind, werden auch innerhalb von 50 Tagen nicht vollständig oder auch nur überwiegend abgebaut.

Statt dessen könnte erwogen werden, die als Grenze der Schutzzone III A verwendete 2-km-Linie heranzuziehen, um Pflanzenschutzmittel aus der unmittelbaren Umgebung der Trinkwasserfassungen fernzuhalten.

In der Zone III B nun allerdings, dabei ist über die tatsächliche Notwendigkeit des vollen 2-km-Abstandes in jedem Falle noch zu diskutieren, wären die folgenden Anwendungshinweise sinnvoll (Tab. 9).

Tab. 9: Anwendungshinweise für die Zone III B

Wenn Anwendungen in der Zone III B dann:

- Differenzierung hinsichtlich PSM (Persistenz, Adsorption usw.)
- bei Zulassung trotz geringer Grundwassergängigkeit
  * standortspezifische Regelungen
  * flächenmäßige Anwendungsbeschränkungen

Es sollte hier eine Differenzierung auch hinsichtlich eingesetzten Mittel vorgenommen werden. So könnten durch das schon erwähnte Bewertungsschema für organische Chemikalien auch sol-

che Mittel hinsichtlich ihres Grundwassergefährdungspotentials klassifiziert werden, die bisher keine W-Kennzeichnungsauflagen tragen. Ist eine Grundwassergängigkeit von Pflanzenschutzmittel zwar vorhanden, diese aber so gering, daß Anwendungen auch innerhalb von Trinkwassereinzugsgebieten zugelassen werden können, so wären standortspezifische Regelungen denkbar neben solchen, die die Anwendung auf definierte Bruchteile des fassungsfernen Einzugsgebietsanteils beschränken.

Voraussetzung für solche Überlegungen ist allerdings, daß die Wasserwirtschaft die genutzten Einzugsgebiete genau kennt und das nicht nur in geologischer und hydrogeologischer Hinsicht, sondern auch in bodenkundlicher und ackerbaulicher, daß sie also genaue Kenntnis über die dort angewandten Pflanzenschutzmittel haben. Dann zeigt sich, daß aus den 280 zugelassenen organischen Wirkstoffen diejenigen herausgesucht werden können, die durch hohe relative und absolute Aufwandmengen auffallen. Dies wird, regional differenziert, zu 10 - 20 Wirkstoffen führen (Tab. 10). Anschließend nun ist eine Wertung hinsichtlich der Grundwassergängigkeit durchzuführen. In der Regel verbleiben nur einige, wenige Wirkstoffe als potentiell für das Grundwasser gefährlich, die dann auch durch gezielte Untersuchungen analytisch bestimmt werden können. Die sehr starke regionale und hier auch sehr kleinräumige Differenzierung muß dabei beachtet werden.

Tab. 10: Eingrenzung des möglichen Vorkommens von PSM in Trinkwassereinzugsgebieten

zugelassene Mittel:	1.800
zugelassene Wirkstoffe:	280
regionale Beurteilung nach absoluter und relativer Aufwandmenge:	10-20
regionale Beurteilung nach Grundwassergängigkeit:	max. 5

5.3 Landwirtschaft

Die intensive landwirtschaftliche Nutzung von Flächen in Einzugsgebieten von Wasserfassungen stellt besondere Anforderungen an den bewirtschaftenden Landwirt. Zunächst ist auf eine Durchsetzung der "guten fachlichen Praxis (12, 13)" zu drängen (Tab. 11). Daß hier immer noch in weiten Bereichen ein großes Defizit herrscht, kam bei Flächenbegehungen und Gesprächen unmittelbar zum Ausdruck. Dabei ist der Ausbringung der Pflanzenschutzmittel durch geschultes Personal Beachtung zu schenken. Die Durchführung der Anwendung durch z.B. Lohnunternehmer weist zumindest für Klein- und Mittelbetriebe eine Reihe von Vorteilen auf, nicht zuletzt die der problemlosen Restbrühenbeseitigung. In diesem Zusammenhang muß besonders auf die Einhaltung der Kennzeichnungsauflage 230 durch den Landwirt hingewiesen werden, die eine Anwendung in unmittelbarer Nähe von Gewässern und auf abschwämmungsgefährdeten Gebieten untersagt. Gegen sie wird der Erfahrung nach am häufigsten verstoßen.

Die Anwendung der Pflanzenschutzmittel nach dem Schadensschwellenprinzip könnte ebenso eine Reduzierung der ausgebrachten absoluten Wirkstoffmenge bedingen, wie die verstärkte Einbeziehung von pflanzenzüchterischen Maßnahmen. Auch anbau- und kulturtechnische Veränderungen könnten zum Ziel der Mittelminimierung erheblich beitragen.

Tab. 11: Landwirtschaft

- Durchsetzung der guten fachlichen Praxis (auch Kenntnisse des Grundwassers)
- PSM-Ausbringung durch geschultes Personal (Lohnunternehmer)
- Beachtung der Auflage 230
- Beachtung der Schadensschwellen
- stärkere Einbeziehung von Pflanzenzüchtung, Bio-, Anbau-, Kulturtechnik in den Pflanzenschutz
- Berücksichtigung der wasserwirtschaftlichen (Einzugsgebiete) und bodenkundlichen (grundwasserempfindliche Standorte) Hinweise

Nicht zuletzt wäre eine stärkere Berücksichtigung wasserwirtschaftlicher Hinweise durch den Landwirt anzumahnen. Die bekanntgemachten Einzugs- und Schutzgebiete müssen dabei ebenso in die Nutzungsplanung miteinbezogen werden, wie auch bodenkundliche Aspekte, die eine besondere Grundwasserempfindlichkeit der bewirtschafteten Flächen erkennen lassen.

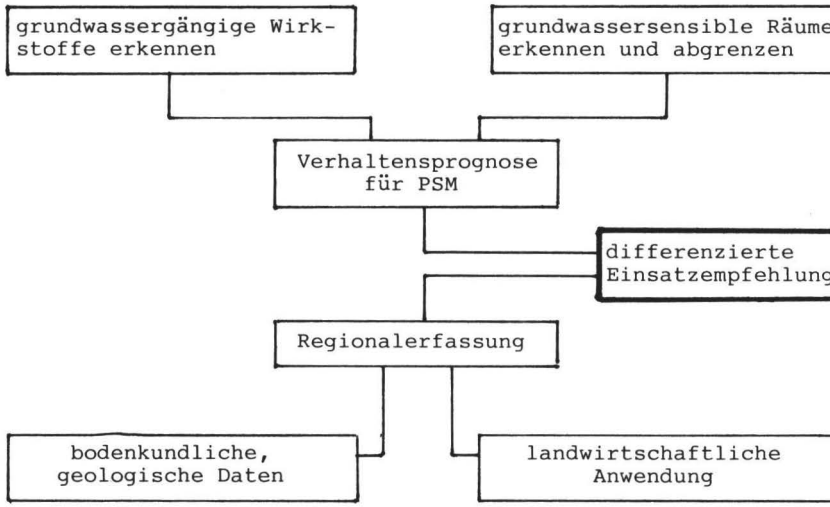


Abb. 3: Möglichkeiten der Verminderung des Pflanzenschutzmitteleintrages

6 Ausblick

Die Hauptaspekte, die zu einer langfristigen Verminderung des Pflanzenschutzmitteleintrags in das genutzte Grundwasser führen könnten, sind in der Abb. 3 in ihrer Verflechtung dargestellt.

Durch bodenkundliche und hydrogeologische Untersuchungen sind grundwassersensible Gebiete im Rahmen der Bundesrepublik Deutschland zu erkennen. Die grundwassergängigen Wirkstoffe sind nach physikalisch-chemischen Daten differenziert zu ermitteln. Daraus kann eine Grundwassergängigkeitssprognose der Wirkstoffe erarbeitet werden. Die bodenkundlichen und geologischen Daten und Kenntnisse der landwirtschaftlichen Praxis

führen zu einer Regionalerfassung. Diese Erkenntnisse fließen ein in differenzierte Einsatzempfehlungen für die ausgewählten Wirkstoffe und zu einem sinnvollen Miteinander von Landwirtschaft und Trinkwasserversorgung.

7 Literatur

1. Schmitz, M.: Vorkommen von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen in Brunnen, Uferfiltrat, Quellen, Grund- und Trinkwasser. Stand 15.9.1987, BGW, Bonn

2. Meinert, G. und Häfner, M.: Möglichkeiten und Probleme bei der Anwendung von Pflanzenbehandlungsmitteln in Wasserschutzgebieten. Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 68 (1987) 51 - 63

3. Minister für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten des Landes Schleswig-Holstein: Bericht zur Wassergewinnung und Wasserversorgung in Schleswig-Holstein, Kiel (1986)

4. Müller-Wegener, U., Ahlsdorf, B., Litz, N. und Stock, R.: Neue Erkenntnisse zum Auftreten von Pflanzenschutzmitteln in Grundwässern. Tätigkeitsbericht 1987, Bundesgesundheitsamt, im Druck.

5. Loch, J.P.G. und Hoekstra, R.: Spuren von Pflanzenbehandlungsmitteln im Grundwasser -Konzeption und erste Ergebnisse von Untersuchungen in Böden hoher Durchlässigkeit in den Niederlanden. Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 68 (1987), 247-264

6. Hurle, K., Gießl, H. und Kirchhoff, J.: Über das Vorkommen einiger ausgewählter Pflanzenschutzmittel im Grundwasser. Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 68 (1987), 169 - 190

7. Friesel, P., Stock, R., Ahlsdorf, B., von Kunowski, J., Steiner, B. und Milde, G.: Untersuchung auf Grundwasserkontamination durch Pflanzenbehandlungsmittel. Materialien 3/87, Erich Schmidt Verlag, Berlin (1987)

8. Stock, R., Friesel, P. und Milde, G.: Grundwasserkontamination durch Pflanzenbehandlungsmittel in der Niederen Geest Schleswig-Holsteins und im Emsland. Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 68 (1987), 209 - 224

9. Gießl, H. und Hurle, K.: Pflanzenschutzmittel und Grundwasser. Eugen Ulmer Verlag, Stuttgart (1984)

10. Herklotz, K. und Pestemer, W.: Modelluntersuchungen zur Charakterisierung des Mobilitätsverhaltens von Pflanzenschutzmitteln. Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 68 (1987), 191-201

11. Litz, N., Kleine, W., Müller-Wegener, U. und Milde, G.: Strategien der Sanierung eines Einzugsgebietes. Schr.-Reihe Verein WaBoLu, dieser Band

12. Agrarministerkonferenz: Grundsätze einer ordnungsgemäßen Landbewirtschaftung. München, 23.09.1987

13. Zentralausschuß der Deutschen Landwirtschaft: Zum Begriff "ordnungsgemäße Landwirtschaft"

14. Schleyer, R., Arneth, J.-D., Kerndorff, H., Milde, G., Dieter, H. und U. Kaiser: Standardisierte Bewertung von Grundwasserkontaminationen durch Altlasten. II. Stoffbewertung, Expositionsbewertung und ihre Verknüpfung. Bundesgesundheitsblatt, 31, 1988, 160 - 168

Pflanzenschutzmittelanwendung ohne Grund- und Trinkwassergefährdung - Aspekte der Landwirtschaft -

H. Scholz

Zusammenfassung:

1. Die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln weiter verringern.

   Die Pflanzenschutzmittel-Entwicklung muß noch stärker als bisher auf den Gewässerschutz ausgerichtet werden.

2. Ein neues Denken bei der Grenzwertfestlegung ist notwendig:

   - keine Null-Emissions- und Null-Risiko-Ideologie, weil sie nicht einmal theoretisch zu verwirklichen ist;

   - mehr auf Fachleute hören.

3. Zusammenarbeit zwischen Wasserwirtschaft und Landwirtschaft vor Ort intensivieren.

   Öffentlichkeitsarbeit gemeinsam versachlichen, Halbwahrheiten erzeugen nur ungerechtfertigte Ängste in der Bevölkerung und erschweren eine ganzheitliche Umweltpolitik.

4. Moratorium für Pflanzenschutzmittel-Grenzwerte in der Trinkwasser-Verordnung über den 1. Oktober 1989 hinaus, bis der zu bildende EG-Durchführungsausschuß den Sachstand festgestellt und Änderungsvorschläge erarbeitet hat.

Einleitung

Der 1. Oktober 1989, an dem die Grenzwerte für Pflanzenschutzmittel in der Trinkwasserverordnung in Kraft treten, rückt näher. Es stellt sich die Frage: Sind bis dahin die Probleme gelöst? Die Antwort lautet meines Erachtens: nein.

Was ist zu tun?

- Die Landwirtschaft muß die Anwendung von chemischen Pflanzenschutzmitteln noch weiter verringern.

- Die Pflanzenschutzmittelhersteller müssen ihre Produktentwicklung noch mehr auf den Gewässerschutz ausrichten als bisher.

- Landwirtschaft und Wasserwirtschaft müssen zusammen und nicht gegeneinander arbeiten. Vor Ort funktioniert das zum Teil schon recht gut. Der öffentliche Streit der Verbandsfunktionäre verwirrt die Öffentlichkeit. Die komplizierten Sachzusammenhänge werden durch Halbwahrheiten verdeckt. Halbwahrheiten schüren aber Ängste, die nicht gerechtfertigt sind.

- Im politischen Raum ist ein neues Denken erforderlich. Die Null-Emissions- und die Null-Risiko-Ideologie sind schon vom theoretischen Ansatz her nicht zu verwirklichen.

1. Landwirtschaft - Ziele/Maßnahmen

1.1. Ziel

Ziel der Pflanzenschutzpolitik im Hinblick auf den Gewässerschutz ist es, die Anwendung von chemischen Pflanzenschutzmitteln weiter zu verringern.

1.2. Maßnahmen

a) Es sind die Grundsätze des Integrierten Pflanzenbaues zu verwirklichen. Das heißt: Optimale Kombination aller pflanzenbaulichen Maßnahmen (Einzelheiten siehe AID-Heft "Integrierter Pflanzenbau", Bonn 1987, 273 S.). Das AID-Heft zeigt in eindrucksvoller Weise, wie kompliziert die Zusammenhänge sind und was heute einem Landwirt an Wissen und Können abverlangt wird.

   Integrierter Pflanzenbau bedeutet im einzelnen:

   - Resistente Pflanzensorten mit hoher Auswertung der angebotenen Nährstoffe standortgerecht anbauen,

   - optimale Bodenbearbeitung (und Glück mit dem Wetter)

   - umweltverträgliche Fruchtfolgen sind notwendig. Die Rahmenbedingungen der EG-Agrarpolitik müssen besser als bisher hierauf ausgerichtet werden. Bislang stand die Marktordnungspolitik in der EG im Vordergrund. In Zukunft wird eine umweltgerechte Landbewirtschaftung stärkere Beachtung finden müssen.

   - Aussaat- und Anbauverfahren sind am Standort zu optimieren. Laufende Bestandskontrollen sind notwendig.

   - Bedarfsgerechte Pflanzenernährung / Bodenuntersuchungen,

   - chemischen Pflanzenschutz minimieren / enge Zusammenarbeit mit Pflanzenschutzdienst / Biologie der Schädlinge genau kennen / Schadensschwellenprinzip verwirklichen usw.

   In einem Satz: Der Integrierte Pflanzenbau zielt auf gesunde, ertragsreiche Kulturpflanzenbestände mit geringem Aufwand an chemischen Pflanzenschutzmitteln.

b) Ausbildung, Weiterbildung und Beratung sind die wichtigsten Voraussetzungen für eine umweltgerechte Landwirtschaft.

c) Rechtsvorschriften, z.B. das neue Pflanzenschutzgesetz, und die Harmonisierung der Rechtsvorschriften in der EG sind wichtige ordnungspolitische Maßnahmen für eine umweltgerechte Landwirtschaft.

1.3 Erfolge?

Ist es gelungen, die Anwendung von chemischen Pflanzenschutzmitteln zu verringern?

Ja, seit 1980 ist eine gewisse Tendenz zum Rückgang zu erkennen (s. Folie 1).

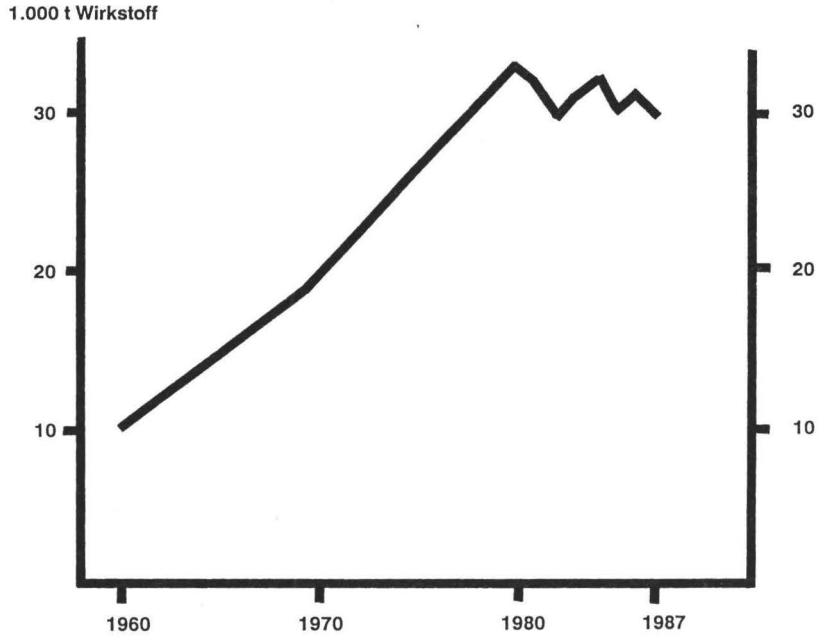
Ausbildung, Weiterbildung und Beratung, die den Integrierten Pflanzenbau in der Landwirtschaft verbreitet haben, zeigen erste Erfolge, aber es ist noch viel zu tun.

2. Anforderungen an die Pflanzenschutzmittelhersteller

Die Anforderungen an die Pflanzenschutzmittelhersteller in der Bundesrepublik Deutschland sind durch die Rechtsvorschriften immer weiter erhöht worden. Die Entwicklung eines neuen Pflanzenschutzmittels kostet zur Zeit ca. 80 bis 90 Mill. DM und dauert ca. 8 Jahre. Hieran wird deutlich, daß die Anforderungen nicht unbegrenzt weiter ausgedehnt werden dürfen; denn sonst könnte folgende Entwicklung eintreten: Leistungsfähige Chemieunternehmen mit guten Forschungsabteilungen ziehen sich allmählich aus dem Pflanzenschutzbereich zurück, weil sie wegen ihrer Gewissenhaftigkeit gegenüber den Rechtsvorschriften diesen Betriebszweig unter betriebswirtschaftlichen Gesichtspunkten nicht mehr aufrechterhalten wollen. In diese Lücke könnten langfristig Firmen treten, die nicht so gewissenhaft arbeiten. Aus Mangel an "guten Mitteln" wird man dann notgedrungen die "schlechten Mittel" akzeptieren müssen.

Der wichtigste Lösungsansatz für das Problemfeld "Gewässer und Pflanzenschutzmittel" ist die Entwicklung von Pflanzenschutzmitteln mit kurzer Abbauzeit und ein Abbau in harmlose Bestandteile. Diese Ziele sind deshalb so wichtig, weil schädliche Wirkungen, die erst im Laufe der Anwendung erkannt werden, im

Inlandsabsatz von Pflanzenschutzmitteln
Bundesrepublik Deutschland, in 1.000 t Wirkstoff



Grundwasser nur dadurch abgestellt werden können, daß die Mittel nicht mehr angewendet werden dürfen. Mittel mit geringer Beständigkeit verschwinden dann von selbst.

3. Wasserwirtschaft und Landwirtschaft sollten zusammen und nicht gegeneinander arbeiten

Die Wasserwirtschaft sollte gemeinsam mit der Landwirtschaft vor Ort Problemlösungen suchen. Beide Gruppen haben mindestens 50 % gemeinsam, nämlich das Wort "wirtschaft", das heißt, beide müssen praktikable Wege suchen, um die Bevölkerung mit qualitativ hochwertigen Nahrungsmitteln und Wasser zu angemessenen Preisen zu versorgen.

Außerdem zeigen die Image-Untersuchungen über Trinkwasser: Wenn Halbwahrheiten über das Problemfeld "Gewässer und Pflanzenschutzmittel" in der Öffentlichkeit verbreitet werden, dann leiden darunter nicht nur die Landwirtschaft, sondern auch die Wasserversorgungsbetriebe.

Es gibt bereits erfolgversprechende Kooperationen zwischen Wasserwirtschaft und Landwirtschaft. Ich will nur ein Beispiel erwähnen, das ich mir selbst angesehen habe: Das Kooperationsmodell der RGW mit Landwirten im Raum Köln.

Wasserwirtschaft und Landwirtschaft sollten gemeinsam mit den Fachleuten in den Ministerien über die bisherigen praktischen Erfahrungen mit den Grenzwerten für Pflanzenschutzmittel in der Trinkwasserverordnung sprechen.

Warum gemeinsam?

Weil fachlich nicht vertretbare Grenzwerte Wasserwirtschaft und Landwirtschaft vor kaum lösbare Probleme stellen und neue Umweltprobleme hervorrufen können:

Die Wasserwirtschaft muß unvertretbar hohe Kosten für die Wasseraufbereitung aufwenden, die aus gesundheitlichen Gründen nicht notwendig sind. Außerdem muß wissenschaftlich untersucht werden, ob die ständige Verwendung von großen Mengen Aktivkohle nicht andere Umweltprobleme aufwirft.

4. Neues Denken erforderlich

Bei der Festsetzung des Pflanzenschutzmittelgrenzwertes in der Trinkwasserverordnung standen die Null-Emissions- und die Null-Risiko-Ideologie Pate. Der Rat von Sachverständigen für Umweltfragen warnt im Umweltgutachten 1987 (Seite 442) vor dieser Ideologie, weil man sich "zum Gefangenen der chemischen Analytik macht. Jeder Fortschritt der Analytik, der es möglich macht, um Zehnerpotenzen geringere Konzentrationen von Stoffen nachzuweisen, hätte sofort schwerwiegende Folgen."

Wie sieht nun der Sachstand bei den Grenzwerten für Pflanzenschutzmittel in der Trinkwasserverordnung aus?

Der bekannte Toxikologe Professor Dr. Ohnesorge, Düsseldorf, meint hierzu: "Als gesundheitlich völlig unbedenklich werden von mir und von nahezu allen meinen Kollegen die bisher festgestellten Verunreinigungen und Grenzwertüberschreitungen durch Pestizide (Nr. 13 a) angesehen."[1)]

Eine weitere Betrachtung zeigt die Problematik der EG-Trinkwasserrichtlinie. Ein Beispiel: Für Arsen ist der Grenzwert 400fach höher als für Pflanzenschutzmittel. Arsen ist aber wegen seiner Giftigkeit als Pflanzenschutzmittel seit langem verboten. Gegen den Arsengrenzwert selbst ist nichts einzuwenden, weil selbst bei 400fach höherem Grenzwert keine gesundheitlichen Gefahren bestehen.

Der Hinweis im politischen Raum: Einmal fehlerhaft zu niedrig festgesetzte Grenzwerte könne man nicht mehr korrigieren - trotz aller Sachargumente -, erscheint gefährlich. Die Angst, auf diese Weise Wählerstimmen zu verlieren, ist kurzsichtig. Langfristig wird man sie ohnehin verlieren, weil man Scheinproblemen nachgejagt ist und die tatsächlichen Probleme nicht gelöst hat. Hierzu auch Bundeskanzler a.D. Helmut Schmidt:
"Je weiter man der Meinung des Publikums oder seiner Erwartung entgegenkommt, um so größer ist die Gefahr, auf Orientierung und Führung zu verzichten."[2)]

---

1) F.K. Ohnesorge: Was ist gutes Trinkwasser? Stellungnahme aus der Sicht der Toxikologie; Zwischenbericht eines Gesprächs über Wasserversorgung und Gewässerschutz, Wage 3, Institut für Europäische Umweltpolitik, 1./2. Dezember 1987, Bonn

2) Helmut Schmidt: Menschen und Mächte, Berlin 1987, S. 299

Wir sollten aus den Fehlern, die gemacht worden sind, lernen:

- Keine Null-Emissions- und keine Null-Risiko-Ideologie.

- Vorsorgeprinzip ja, aber Grenzwerte nach toxikologischer Bewertung festlegen.

- EG-Trinkwasserrichtlinie überarbeiten, damit wir nicht Scheinproblemen nachlaufen und uns dafür andere Probleme in der Wasserversorgung einhandeln.

- Fachleute sollten bei der Grenzwertfestlegung wieder mehr gehört werden, sonst kann die deutsche Volkswirtschaft die Lösung wirklicher Umweltprobleme nicht mehr finanzieren.

Noch ist es Zeit zur Umkehr, aber ein neues Denken ist erforderlich, das sich den wirklichen Umweltproblemen ganzheitlich zuwendet.

Ein allgemeines Null-Risiko kann es, auch theoretisch, nicht geben, weil jede Maßnahme, die ein spezielles Risiko mindert, Nebenwirkungen hat, die neue Risiken verursachen. Entscheidend ist, daß die größten Risiken vermindert werden, und zwar mit Maßnahmen, die insgesamt ein niedrigeres Risiko-Niveau bewirken. Jegliches menschliches Handeln ist mit Risiken verbunden. Wo die Angst das Handeln lähmt, schwinden die Chancen, Probleme zu lösen. "Wo Risiken mißverstanden werden, entstehen Zerrbilder. Verzerrte Vorstellungen von Risiken aber erzeugen Angst."[3)]

Ein solches Zerrbild ist die Behauptung, daß das Trinkwasser in Deutschland mit Pflanzenschutzmitteln "verseucht" sei, wenn der Grenzwert ohne gesundheitliche Risiken überschritten wird.

---

3) Klaus Heilmann: Technologischer Fortschritt und Risiko; Wege aus der Irrationalität; Knaur-Sachbuch, München 1985

5. Wie soll es weitergehen?

Fast alle EG-Mitgliedstaaten halten die Grenzwerte für Pflanzenschutzmittel nicht für praktikabel. Deshalb wird die EG-Kommission im Herbst 1988 dem EG-Ministerrat vorschlagen, einen EG-Durchführungsausschuß zur EG-Trinkwasserrichtlinie zu bilden, der den Sachstand feststellen und Änderungsvorschläge für die EG-Trinkwasserrichtlinie erarbeiten soll.

Wir in der Bundesrepublik Deutschland sollten alsbald prüfen, wie wir uns auf diese neue Situation in der EG einstellen, schon um Fehlinvestitionen zu vermeiden.

Meines Erachtens scheint ein Moratorium für die Pflanzenschutzmittel-Grenzwerte über den 1. Oktober 1989 hinaus aus verschiedenen Gründen angebracht (zum Teil noch keine Analytik im Ultraspurenbereich für viele Pflanzenschutzmittel, neue Situation in der EG usw.).

Allerdings möchte ich folgendes herausstellen, um Mißverständnissen vorzubeugen:

Die von mir genannten Ziele der Pflanzenschutzpolitik müssen mit hoher Intensität weiterverfolgt werden:

- Integrierten Pflanzenbau intensivieren und mit weniger Pflanzenschutzmitteln auskommen;
- Pflanzenschutzmittel-Entwicklung noch mehr als bisher auf Gewässerschutz ausrichten;

- enge Zusammenarbeit der Wasserwirtschaft und der Landwirtschaft vor Ort, vor allem unter Beachtung der jeweiligen Bodenverhältnisse.

Dies ist schon deshalb notwendig, weil auch sachlich fundiert festgelegte Grenzwerte für Pflanzenschutzmittel eine sehr große Herausforderung für die Pflanzenschutzmittel-Hersteller, die Landwirtschaft und die Wasserwirtschaft bleiben werden.

Pflanzenschutzmittelanwendung ohne Grund- und Trinkwassergefährdung - Aspekte des Gesundheitsschutzes -

M. Steinbach

Mein Vorredner, Herr Scholz aus dem Bundeslandwirtschaftsministerium, hat soeben die Notwendigkeit betont, daß die drei maßgeblichen Ministerien sich in Sachen Trinkwasser und Trinkwasserverordnung erneut zusammensetzen müssen, da man sich auch in Brüssel erneut mit der Trinkwasserrichtlinie befassen wird und weil der Termin 01.10.89 näherrückt. Er verbindet die Zusammenkunft, so entnehme ich seinen Ausführungen, mit der Hoffnung, daß wir im Hinblick auf die sehr strengen Pestizidwerte von unserer bisherigen Linie abweichen mögen - eine Linie, die wir allerdings befürworten und verteidigen werden, so daß die angekündigten Gespräche sehr lebhaft werden können.

Lassen Sie mich zunächst aus der Sicht des Gesundheitsministers und des Gesundheitswesens die Feststellung treffen, daß Trinkwasser "ein ganz besonderer Saft" ist. Man muß sich die Rolle des Wassers im Bau und bei der Funktion menschlicher, tierischer und pflanzlicher Organismen vor Augen führen, um die Sonderstellung des Trinkwassers zu verstehen. Trinkwasser ist kein Lebensmittel wie die anderen, sondern ein ganz besonderes. Geht es um die Indikatoren für Gesundheit und Rahmenbedingungen für Gesundheit, dann wird neben der Mütter- und Säuglingssterblichkeit auch immer die Trinkwasserversorgung angeführt. Für diese gab es eine eigene weltweite Dekade, für sie finden sich quantitative und qualitative Positionen in Gesundheit 2.000. An das Trinkwasser werden ganz besonders strenge Anforderungen gestellt, was im Ergebnis zu der Problematik führt, vor der wir zur Zeit stehen. Als ich vor Jahr und Tag mich erstmalig mit diesen Fragen zu befassen hatte, bin ich zu Herrn Prof. Aurand gegangen, dem damaligen Direktor des WaBoLu, um mir die damals veranschlagten Grenzwerte für Pestizide quasi toxikologisch erklären zu lassen. Damals habe ich gelernt: Pestizide als antropogene Substanzen gehören nicht ins Trinkwasser, deren Grenzwert kann sich nur in die Nähe der Nachweisgrenze finden, er ist damit nicht toxikologisch begründet. Es war für mich erstaunlich, daß dieser Wert um die dazugehörige - Herr Scholz hat gesagt Ideo-

logie, man könnte auch sagen Dogma oder Philosophie breiten Konsens gefunden hat. Konsens z.B. im eigenen Lande und in der Regierung, die diesen Wert in Brüssel mit festgelegt hat, Konsens auch mit den anderen EG-Ländern. Ein Zeichen dafür, daß Trinkwasser in der Tat anders gesehen wird als andere Stoffe, die im wesentlichen toxikologische Grenzwerte haben. Zwar ist uns ein solcher ästhetisch-hygienischer Grenzwert nicht ganz fremd, wenn ich an die Ekeltatbestände denke, im Ergebnis aber sind wir hier für sehr viele Stoffe weit, weit unterhalb der toxikologischen Grenzwerte geblieben.

Trinkwasser und seine Beschaffenheit ist das Ende einer Kette, einer Kette von Verhaltensweisen in Industrie und Landwirtschaft, aber auch von regulatorischen Eingriffsmöglichkeiten, angefangen in der Landwirtschaft, fortgeführt bei Produktion und Zulassung, sei es im Wasserrecht, sei es im Pflanzenschutzrecht. Ist im Vorfeld des Trinkwassers alles aufs beste bestellt, dann hat es eine Trinkwasserverordnung leicht. Sind aber in diesem Vorfeld die Probleme nicht gelöst, der Eintrag von Schadstoffen - hier von Pestiziden - nicht geordnet, dann hat es die Trinkwasserverordnung schwer, wird zum Teil überfordert.

In der gegenwärtigen Situation ergeben sich für die Rolle der Trinkwasserverordnung mehrere Möglichkeiten: Sie kann ihre Kraft nach hinten entfalten und auf Landwirtschaft, Wasserwirtschaftsgesetz und Pflanzenschutzrecht stimulierend wirken. Sie stellt die Wasseraufbereitung vor Probleme und trägt damit zu vernünftigen Lösungen bei, allerdings im Wissen, daß nicht alle Versäumnisse im Vorfeld technisch und ökonomisch bei der Wasseraufbereitung aufgeholt werden können. Es vermag die Trinkwasserverordnung auch dazu führen, daß gesundheitlich nicht mehr zuträgliches Wasser nicht mehr ausgegeben werden darf, und schließlich bestünde theoretisch die Möglichkeit, daß die Trinkwasserverordnung hier oder in anderen Ländern an den Realitäten und ihrer nicht erreichbaren Veränderung gewissermaßen scheitert, wofür ich keine Anzeichen sehe.

Studien der letzten Jahre, die sich vor allem aus den neuen Möglichkeiten erweiterter Meßtechnik entwickeln ließen, haben uns gezeigt, daß Grundwasser und auch Trinkwasser durchaus durch Pflanzenschutzmittel kontaminiert sein kann. Gewiß kann nicht, wie es die Presse gelegentlich wiedergibt, von einer Verseuchung unseres Trinkwassers gesprochen werden. Zumindest aber ergeben sich punktuelle Überschreitungen der ab 1989 geltenden Werte, eine Situation, die zu Maßnahmen zwingt. Wir werden, und das haben die Vorreden gezeigt und werden die folgenden Reden auch bestätigen, mit Sicherheit vermehrt Messungen vorzunehmen haben, um uns ausreichende Überblicke zu verschaffen.

Schließlich ist die EG-Richtlinie mit den angesprochenen Grenzwerten für Pflanzenschutzmittel seit dem 15.07.80 europäisches Recht, hier sind jene 0,1 µg für einzelne Substanzen und 0,5 µg für deren Summe festgelegt. Allerdings sieht auch die EG Ausnahmemöglichkeiten vor, die im deutschen Recht im Vergleich zum EG-Recht eher eingeschränkt sind. Bei der Erarbeitung der EG-Richt-

linie mit jenen Grenzwerten habe ich mich oft gefragt, wie andere Länder mit geringeren auch labortechnischen Möglichkeiten damit zurechtkommen wollen. Für uns stellte sich bei der Umsetzung in der Trinkwasserverordnung vom 1. Oktober 86 sehr klar die Schwierigkeit heraus, daß von den über 250 Substanzen nicht einmal 100 meßtechnisch zu erfassen waren. In unserem Rechtssystem hieße es, dem Rechtsunterworfenen etwas Unmögliches abzuverlangen, was hier nicht geht. So haben wir den notwendigen und ehrlichen Schritt getan, hier eine Übergangsfrist zu setzen, die am 01.10.89 erst abläuft.

In dieser Zeit müssen wir die noch fehlenden Voraussetzungen schaffen. Zwar droht uns die EG mit einer Klage, allerdings kommt jetzt die Feststellung dazwischen, daß andere Länder nicht mit dieser Trinkwasserrichtlinie zurechtzukommen scheinen und daher eine neue Befassung damit erreicht haben. Allerdings kann ich mir nicht vorstellen, daß als Ergebnis dieser Neubearbeitung des Themas eine Abkehr von den jetzigen Grenzwerten hin auf mehr toxikologisch errechnete Grenzwerte zustande käme, vielmehr halte ich es eher für möglich, daß im EG-Rahmen jetzt das ermöglicht wird, was wir von Anfang an getan haben, nämlich realistischere Fristen gesetzt. Ganz klar will ich hier sagen, daß wir nach Brüssel gehen werden mit der Vorstellung, dem besonderen Anspruch ans Trinkwasser gerecht zu bleiben und jene von Herrn Scholz Nullinie genannte Position zu halten. Uns scheint mit dieser Forderung nicht der ökonomische oder ökologische Untergang des Abendlandes eingeläutet zu sein. Wir sagen ja immer wieder, daß nur an einigen Stellen die strengen Werte nicht einzuhalten waren und zur Stunde überschritten sind, das heißt im Umkehrschluß aber, daß es an vielen, an sehr vielen Orten geht, daß die Werte einzuhalten sind. Dann müßte es doch mit dem Teufel zugehen, wenn nicht auch das zu sanieren ist, was saniert werden muß. Stellt man in Rechnung, daß wir uns nun unter dem Druck der Trinkwasserverordnung allesamt erst in den letzten Jahren, manchmal Monaten verstärkt um das gesamte Feld des Wassers bis hin zum Grundwasser und dann Trinkwasser bemühen, sehe ich durchaus gute und realistische Chancen zum Erfolg. Natürlich mit Anstrengungen aller Beteiligten.

Das derzeitige Recht läßt zu, daß trotz der Übergangsfrist auch jetzt schon Grenzwerte festgesetzt werden können. Natürlich ist die Situation jetzt für die zuständige Behörde schwerer: Es ist eine andere Situation, im Falle eines Verbots Ausnahmen zu ermöglichen, als bei offenen Flanken Verbote auszusprechen. Die günstigere Rechtslage wird es in der Tat erst ab 89 geben.

Nun muß auch berücksichtigt werden, daß nicht jede Überschreitung des dann gültigen Grenzwertes gesundheitliche Bedrohung bedeuten muß, denn es sind ja expressis verbis keine toxikologischen Grenzwerte, sondern ästhetisch-hygienische. Allerdings bin ich davon überzeugt und finde mich in dieser Annahme nicht allein, daß wir angesichts der noch großen Wissenslücken über die vielen Stoffe, ihre Metaboliten und ihre Eigenschaften in der Natur und dann im menschlichen Organismus durchaus noch in die Lage kommen, Überlappun-

gen der beiden Typen von Grenzbereichen zu erleben, so daß die strengen Werte der Trinkwasserverordnung im Sinne des Wortes Vorsorgewerte bei zum Teil noch unbekannten Eigenschaften darstellen.

Vieleicht wird die Situation in der Praxis dadurch einfacher, daß an konkreten Orten der Grenzwertüberschreitungen gleichwohl überschaubare, nämlich wenige Substanzgruppen jeweils in Betracht kommen, wir bei Übertretungen nicht jeweils das ganze Spektrum der 280 Substanzen vor uns haben.

Wie sieht die Perspektive aus: Unabhängig davon, was sich in Brüssel noch bewegen wird, bin ich optimistisch, wenn wir uns alle genügend einsetzen und gut miteinander kooperieren. Da ist von guter Landwirtschaft die Rede, ein Vorgang, der noch sehr viel Instruktion, Aus- und Fortbildung voraussetzt. Das Pflanzenschutzrecht, vor allem mit dem zugehörigen Zulassungsverfahren bietet weitere Chancen, dazu kommen die Bemühungen der Industrie, neue und bessere Stoffe zu entwickeln, beispielsweise Stoffe, die schneller abgebaut werden können und uns damit von bestimmten Problemen entlasten. Wo es Überschreitungen gibt, wird man gemeinsam Sanierungskonzepte zu beraten haben, und wenn alle Maßnahmen ineinandergreifen, muß es gelingen, einwandfreies Trinkwasser nach den Vorstellungen und Vorschriften der Trinkwasserverordnung zu liefern.

Pflanzenschutzmittelanwendung ohne Grund- und Trinkwassergefährdung – Aspekte des Umweltschutzes –

D. Ruchay

An erster Stelle möchte ich mich beim Veranstalter nicht dafür bedanken,

- daß er dieses heiße Eisen "Pflanzenschutzmittel und Gewässer" angefaßt hat,
- und auch nicht dafür, daß er mir nun auch noch Gelegenheit gibt, meine Vorstellungen hier aus der Sicht des Umweltschutzes darzulegen,
- sondern vor allem, daß er Herrn Kollegen Steinbach heute hier einbezieht.

Tatsächlich ist die intensive Diskussion um die Pflanzenschutzmittel nur dadurch ausgelöst worden,

- daß wir einerseits immer besser lernen, chemische Stoffe auch noch in geringen Spuren zu messen, und
- daß wir andererseits über die EG-Trinkwasser-Richtlinie und die deutsche Trinkwasser-Verordnung sehr scharfe Grenzwerte gerade für Pflanzenschutzmittel gesetzt bekommen haben.

Die Problematik ist lange Zeit übersehen, nicht ernst genommen (?) oder schlicht vernachlässigt worden, denn die heute diskutierten Grenzwerte sind ja bereits in

der zweiten Hälfte der 7oer Jahre erörtert und 198o durch die EG-Richtlinie über die Qualität von Trinkwasser für den menschlichen Gebrauch normiert worden. Leider erst sehr spät versucht man nun, mit moderner Meßtechnik die tatsächliche Belastung des Grundwassers festzustellen. Die Erwartung, durch vorsorgenden Schutz Gefahren vom Grundwasser fernzuhalten, haben sich - wie sich zeigt - nicht bestätigt.
Dabei galten gerade dem Grundwasserschutz seit langem schon die schärfsten Schutzregelungen: eine Verunreinigung oder sonstige nachteilige Veränderung des Grundwassers darf nicht zu besorgen sein. Dabei ist nicht an eine bevorstehende Gefahr im Sinne des Ordnungsrechts gedacht, es darf lediglich nach menschlichem Ermessen nicht unwahrscheinlich sein, daß eine Gefahr besteht.

Wenn wir die punktuelle oder die schleichende Grundwasserbelastung insgesamt betrachten, dann sind

- Altlasten
- defekte Abwasserkanalisation oder
- schadhafte Lagerbehälter und Leitungssysteme

ebenso als Ursachen auszumachen, wie sich

- die Belastung aus der Luft direkt und indirekt auf das Grundwasser auswirken.

Für die Belastung des Grundwassers mit Pflanzenschutzmitteln aber trägt die Landwirtschaft und natürlich auch die solche Mittel produzierende Industrie besondere Verantwortung.
Nun höre ich natürlich immer wieder das Argument der Ungleichgewichtigkeit von Grenzwerten für verschiedene Stoffe in der EG-Trinkwasser-Richtlinie und der deutschen Trinkwasser-Verordnung. Dies ist sicher bis zu einem gewissen Grad richtig, wenngleich es dafür einige Gründe gibt. Dennoch begründet diese Argumentation na-

türlich nicht, daß die Pestizid-Grenzwerte weniger stringent gefaßt werden müßten. Eher löst diese Diskussion die Überprüfung der Grenzwerte für Arsen und Chlorkohlenwasserstoffe in der Trinkwasser-Verordnung oder in der Pflanzenschutzmittel-Höchstmengenverordnung aus. Nun haben Sie mir das Thema gestellt, die Aspekte des Umweltschutzes bei der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln auszuleuchten. Da Herr Kollege Steinbach sich bereits eingehend mit den Aspekten des Gesundheitsschutzes auseinandergesetzt hat, stellt sich für mich das Problem der Abgrenzung von Gesundheitsschutz und Umweltschutz, ein Thema, über das viel philosophiert werden kann und auch viel philosophiert wird. Lassen Sie mich sehr verkürzt sagen: Umweltschutz dient auch und in besonderem Maße dem Gesundheitsschutz des Menschen, Umweltschutz schützt aber darüber hinaus die Natur vor dem Menschen, fragt also, wo ist Natur selbst dann noch gefährdet, wenn der Mensch unmittelbar nicht mehr betroffen ist. Ich sage bewußt "unmittelbar", denn ob der Mensch nicht "mittelbar" doch noch betroffen ist, bedarf im Einzelfall einer genaueren Überprüfung.

Nun haben wir eben gehört, wie außerordentlich schwierig es ist, die unmittelbare Gefährdung des Menschen festzustellen und sie praktisch auszuschließen. Daher bitte ich Sie jetzt inständig, nicht zu glauben, ich könnte in aller Kürze hier ein plausibles Grenzwertsystem aus Umweltschutzgründen aufzeigen. Als erklärter Umweltschützer fordere ich selbstverständlich, anthropogene Stoffe und insbesondere Pflanzenschutzmittel gehörten grundsätzlich überhaupt nicht in das Grundwasser. Sie dürften im Grundwasser überhaupt nicht nachweisbar sein. Als real denkender Mensch aber möchte ich gerne konkrete Grenzen erkennen und erforderliche Grenzwerte formulieren. Ich nehme es gleich vorweg: Dies ist zur Stunde noch nicht möglich. Wir müssen also hoffen, daß

die Vorsorgegrenzwerte, die gesetzt worden sind, um Gefährdungen des Menschen langfristig auszuschließen, auch für das Ökosystem ausreichend sind.
Dennoch bleibt ein Gefühl der Besorgnis. Denn leider wissen wir über das Ökosystem des Grundwassers noch sehr viel weniger als über das der Oberflächengewässer. Aber, wir wissen natürlich, daß das Grundwasser nicht steril ist, auch hier gibt es eine Fülle von Mikro- und sogar auch Makroorganismen. Welche Aufgaben sie im einzelnen zu erfüllen haben, welche Wechselwirkungen sie aufeinander ausüben und welche Schädigungen sie beispielsweise durch Pflanzenschutzmittel erfahren, ist noch weitgehend unerforscht. Offensichtlich aber laufen viele Lebensvorgänge im dunklen kühlen Grundwasser deutlich langsamer ab als im Oberflächenwasser. Dies wiederum bedeutet, daß einmal eingetretene Schädigungen sich sehr viel länger auswirken, als wir dies von Oberflächengewässern her kennen. Insbesondere kann eine Schädigung des Selbstreinigungsvermögens mit allen Folgen nicht ausgeschlossen werden. Ich will damit sagen, wir müssen den Vorsorgegedanken in der Ökotoxikologie des Grundwassers noch sehr viel konsequenter einsetzen als in der Humantoxikologie. Hinzu kommt, der Schutz von Trinkwassereinzugsgebieten reicht natürlich überhaupt nicht aus, wenn ich wirklich Umweltschutz des Grundwassers treiben will und muß.
Und während ich den Menschen auch noch durch technische Maßnahmen der Trinkwasseraufbereitung schützen kann, fällt diese Möglichkeit zum Schutz des Grundwasserökosystems völlig aus.

Welche Konsequenzen haben wir aus diesen Erkenntnissen zu ziehen?

1. Bei der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln muß den ökotoxikologischen Auswirkungen auf das Grund- und Oberflächenwasser sehr intensiv nachgegangen werden.

2. Aus Vorsorgegründen muß ich schon heute den Eintrag von Schadstoffen in das Grundwasser ganz allgemein, also auch den Eintrag von Pflanzenschutzmitteln minimieren. Die aus humantoxikologischer Vorsorge gesetzten Grenzwerte müssen aus ökotoxikologischen Überlegungen mindestens eingehalten werden.

Selbstverständlich sehe ich auch die Probleme, die solche allgemeinen Forderungen für die landwirtschaftlichen Betriebe auslösen. Sie wollen Landwirtschaft treiben und auf dem Markt bestehen. Dazu benötigen sie Dünge- und Pflanzenschutzmittel. Dennoch appelliere ich an das Verantwortungsbewußtsein der Landwirte und fordere sie auf, diese Verantwortung wirklich ernst zu nehmen. Integrierter Pflanzenschutz und sehr intensive Beratung mit dem Ziel der Minimierung des Pflanzenschutzmitteleinsatzes sowie äußerste Sorgfalt beim Umgang mit Pflanzenschutzmitteln sind sinnvolle Ansätze.

Und natürlich weiß ich auch um die Schwierigkeiten der pflanzenschutzmittelproduzierenden Industrie, einerseits wirksame Mittel herstellen zu müssen, die andererseits aber im Boden und im Grundwasser in kürzester Zeit wieder in völlig ungefährliche Bestandteile zerfallen oder abgebaut werden. Dennoch trägt die Industrie hier eine hohe Verantwortung, aus der wir sie nicht entlassen können. An ihre Adresse richten sich aber auch die Forderungen,

- Analysenverfahren für den Spurenbereich verfügbar zu machen und
- die ökotoxikologischen Auswirkungen vor Einführung neuer Mittel zu überprüfen und darzulegen.

Ein bittender Blick richtet sich auch auf Forschung und Wissenschaft.

Helfen Sie mit, unsere Erkenntnisse über das Ökosystem Grundwasser und seine Wechselbeziehungen zum Gesamtsystem zu verbessern.

Und als letztes spreche ich die Verantwortung der Behörden von Bund und Ländern an. Hier meine ich, muß vor allem ein umfassender Überblick über die Grundwasserbelastung geschaffen und auf aktuellem Stand gehalten werden.

Die zuständigen Behörden tragen große Verantwortung bei der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln. Sie müssen dafür sorgen, daß die Fragen der Grundwasserbelastung und deren Folgen ausreichend beantwortet und bei der Zulassung berücksichtigt werden. Mittel mit W-Auflage stehen dabei vordringlich im Verdacht, in das Grundwasser zu gelangen, hier muß die Überprüfung ansetzen.

Vor allem aber gilt es, europäischen Umweltschutz zu treiben und damit auch für mehr Wettbewerbsgleichheit zu sorgen.

Wohl wissend,daß ich wenig Brot, aber viel Steine gereicht habe, wollte ich Sie hier und heute einmal sensibel machen für die über den Schutz des Menschen hinausgehende Verantwortung für die uns anvertraute und uns ausgelieferte Natur.

Diskussion I

Vortragende: U. Müller-Wegener, H. Scholz, M. Steinbach,
D. Ruchay
Vorsitzender: G. Milde

Dr. Leber, Industrieverband Agrar (IVA) Frankfurt: An das von Herrn Milde einleitend gesagte möchte ich anknüpfen, wir wollen eine wissenschaftliche Diskussion. Heute morgen sind einige Beiträge gekommen, die über den naturwissenschaftlichen Bereich hinausgehen. Herr Ruchay, Sie haben gesagt: "Es steht zwei zu eins gegen Herrn Scholz". Dies würde ich so sehen: Die Ästhetik und die Philosophie drohen in der Tat einen Sieg über die Naturwissenschaften zu erringen. Anthropogene Stoffe sind Stoffe, die vom Menschen kommen. Der Mensch ist ein Bestandteil dieser Natur und auch seine Produkte sind Bestandteile dieser Natur. Dann,sagten sie, anthropogene Stoffe gehören nicht in die Natur. Ich frage: "Was ist aus wissenschaftlicher Sicht der Unterschied zwischen einem anthropogenen und einem natürlichen Stoff"? Wenn tatsächlich die Natur mit den anthropogenen Stoffen nicht fertig würde, oder sie an sich böse wären, wie kommt es, daß die Natur trotzdem mit ihnen fertig wird - zugestanden mit den einen besser, mit den anderen schlechter - aber sie werden ja wieder abgebaut und in den Kreislauf der Natur zurückgeführt. Ich glaube, der entscheidende Punkt ist der, daß in all diesen Diskussionen Pflanzenschutzmittel zu einem Teufelszeug gemacht werden - aus philosophischer Sicht wohlbemerkt - zu einem Teufelszeug, das vom Menschen gemacht wird, um zu töten. Der Sinn des Einsatzes von Pflanzenschutzmitteln wird überhaupt nicht mehr beachtet. Was wir wollen, was die Industrie möchte, was auch rational begründbar ist, daß diese Stoffe in ihrer Gefährlichkeit genau so beurteilt werden, wie das für andere Stoffe, sowohl anthropogene wie auch natürliche, gilt. Ich fürchte, daß dieses 2:1 für die Ästhetik und Philosophie gegen die Naturwissenschaften uns noch sehr viel zu schaffen machen wird und daß es auch sehr schwer sein wird, das in der Öffentlichkeit zu verdeutlichen.

Prof. Führ, KFA Jülich: Ich habe einige Anmerkungen und auch Fragen. Herr Kollgege Steinbach, Ihren Vortrag habe ich genossen mit Ausnahme der Spekulation um die Toxikologie. Denn, nehmen wir das Beispiel Atrazin, reden wir letztlich über einen Wert (0,1 ug/l), der ein Millionstel des no effect le-

vels ist. Da kann ich nicht nachvollziehen, daß man nun noch eine Wolke aufbaut und sagt, dahinter verbirgt sich noch etwas. Beim Herrn Kollegen Ruchay möchte ich anmerken, wir haben in den 70er Jahren nicht die Situation im Grundwasser erkennen können. Zum einen war die Analytik noch nicht so weit, zum anderen war es auch so, daß man gerade hier noch zu wenig wußte über die Wassereinzugsgebiete. Der "Tracer Atrazin" hat uns geholfen, etwas genauer zu erfahren, wo nun die Einzugsgebiete wahrlich liegen. Insofern hatte das noch nebenbei etwas Positives und es gibt uns jetzt die Möglichkeit, bei der Flächenstillegung und Extensivierung diese Fragen insgesamt mit einzubeziehen. In diese Richtung geht auch meine Frage an den Kollegen Scholz: Die Beratung, die von Herrn Ruchay so stark abgewertet wurde, ist doch bei weitem besser. Mindestens ein Mal im Monat rede ich mit Landwirten, dabei bin ich erstaunt, in welchem Umfang die Landwirtschaftsschulen für ihre Gebiete, die sie kennen, Konzepte entwickelt haben. Und last but not least, es wurde hier gesagt, wir müssen auf die "Basis" des Volkes Rücksicht nehmen. Kalifornien ist ein hervorragendes Beispiel. Dort stellt man dann solche Fragen zur Volksabstimmung und man hat also in der Frage 65 (Proposition 65) dies 1986 mit der Wahl verbunden. Zwei Drittel der Bevölkerung haben gesagt, wir wollen, daß keine Schadstoffe und Laststoffe im Grundwasser enthalten sind. Ein Drittel hat in voller Kenntnis der Tatsache, daß wir ja die Bodenbildungsprozesse nicht aufhalten oder umdrehen können, gesagt, wir akzeptieren sie und leben damit. Dies ist die Situation, die wir als Agrikulturchemiker und Bodenkundler in den 70er Jahren schon kannten. Wir wußten, daß die Stoffe, wenn sie genügend langlebig sind, in den gleichen Relationen wie native organische Stoffe im Grundwasser auftauchen müssen. Wir hätten keine Lüneburger Heide, wenn wir die Gesetze von heute damals angewendet hätten. Die Heide ist entstanden als Folge der Nutzung und der lang andauernden Podsolierungsprozesse, die "Naturlandschaft" Heide ist also "man made". Zum Schluß: Sie sprachen es an, wir haben wirklich große Probleme bei der Trinkwasserhygiene. Ich bin Ihnen dankbar, daß dies in die Relation mit hineingenommen wird, damit in Zusammenhang mit dem Grenzwert von 0,1 ug/l die Unverhältnismäßigkeit der Ziele deutlich wird.

Prof. Kampe, VDLUFA, Speyer: Ich habe eine Verständnisfrage an Herrn Müller-Wegener: Bei Ihrem Strategiemodell sagten Sie, etwa 280 Wirkstoffe, davon bleiben 20 über und dann noch, im speziellen Fall, vielleicht noch 5

und dann am Ende ein Wirkstoff. Mich interessiert, wie diese Rechnung zu Stande kommt und weiter haben Sie auf die Wasserschutzzonen hingewiesen.
Herr Ruchay, Sie haben im Vortrag mehr beiläufig, aber doch auch ganz gezielt, im Zusammenhang mit dem Eintrag von PSM ins Grundwasser gesagt: Wir haben ja im Umweltbereich gesehen, das die landwirtschaftlichen Böden ihre Pufferung verloren haben. Nach meinem Wissen gibt es dafür keinen zu generalisierenden Aspekt dies so festzustellen. Wir sprechen von der Landwirtschaft nicht etwa von der Forstwirtschaft.
Eine letzte Frage an Sie, bei allem Respekt vor Ihrer Motivation schien mir doch viel im Annahmebereich zu liegen. Sie haben z.B. gesagt: Im Grundwasserstock sind die Dinge viel zu unbekannt. Dies ist sicherlich richtig, haben dann aber rückgeschlossen und gemeint, die kleinen Mengen um die es geht (0,1 ug/l) könnten im bakteriellen Bereich, möglicherweise doch nachteilige Auswirkungen haben. Ich frage: Gibt es dafür Beweise oder irgendeine Untersuchung? Ich bin der Meinung, wir sollten nur dann diskutieren, wenn wir zumindest im Ansatz irgendeinen Anhaltspunkt haben. Ohne naturwissenschaftliche Ergebnisse sollte man solche Dinge nicht behaupten.

Dr. Festl, Gesundheitsamt Märkischer Kreis Lüdenscheid: Noch einmal zur Psychologie der Sprache. Auf der diesjährigen Essener Tagung für Siedlungswasserwirtschaft, wurde angeregt von Pflanzenbehandlungsmitteln zu reden. Der Unterschied zwischen PSM und PBM wird ja deutlich wenn man die Position des Redners ansieht. Aus der übergeordneten Position nämlich der ökologischen und nicht aus Position der Produzenten. Von den Kartoffeln oder den chemischen Produkten her, ist das Ziel dieser Mittel, bestimmte Pflanzen zu vernichten und nicht zu schützen, es kommt nur darauf an welche. Und hier hat sich gezeigt, daß wir auch im Bereich der Psychologie mit Drohungen und Andeutungen arbeiten und wir als Menschen gar nicht drum herum kommen, zu überlegen, ob wir nicht auch ein bißchen mehr Sachlichkeit reinbekommen, wenn wir von Pflanzenbehandlungsmitteln sprechen. Denn der Schutz ist ja nur ein sehr einseitiger Schutz.

Prof. Milde, WaBoLu Berlin: Ich möchte nur anmerken, daß der Begriffswandel PBM und PSM eigentlich immer gesetzteskonform ging. Das neue Gesetz spricht eben von PSM aus diesem Grunde ist es sinnvoll, diesen Begriff zu verwenden. Aber auch wenn jemand PBM sagt, wo dann eben Wachstumsregler und ähnliche Substanzen hinzugehören, dann ist dieser Begriff auch verständlich.

Min-Dir. Ruchay, BMU Bonn: Zunächst zu Herrn Leber, von wegen anthropogene Stoffe gleich Teufelszeug. Ich glaube, das habe ich auch ganz deutlich gesagt, als ich von der Quadratur des Kreises gerade für die PSM-erzeugende Industrie sprach. Gesucht werden doch solche Stoffe - nicht nur für die Pflanzenbehandlung, sondern ebenso für andere technische oder industrielle Produktionen -, die sich immer dann, wenn sie in die Umwelt gelangen, in relativ kurzer Zeit in ihre Grundbausteine zerlegen lassen, die wir auch in der Natur finden und aus denen solche Stoffe letztendlich auch einmal, wenn auch auf anderen Wegen, entstanden sind. Sei es, daß sie chemisch, physikalisch oder insbesondere durch bakteriellen Abbau zerlegt werden. Mein Ansporn geht dahin, solche Stoffe ernsthaft unter die Lupe zu nehmen, die diesen Charakteristika nicht entsprechen und die wir daher über sehr lange Zeit immer noch in der Umwelt finden oder deren Metaboliten auch noch ein erhebliches Gefahrenpotential enthalten. In dieser Richtung bitte ich mich zu verstehen.

Herr Führ, Sie haben eben gesagt:Die Analytik sei Mitte der 70er Jahre noch nicht in dem Maße bekannt gewesen wie heute. Das ist richtig, aber dennoch haben wir in Oberflächengewässern bereits damals einzelne dieser Stoffe im 1 - 0,1 ug/l-Bereich gemessen. Dabei sind wir uns sicher einig, daß die Matrix des Oberflächenwassers für die Messung sicherlich kritischer ist als die des Grundwassers. Aus verschiedenen Gründen sind diese Erkenntnisse nicht auf das Grundwasser übertragen worden und dies war das Versäumnis, auf das ich uns alle einschwöre. Da nehme ich jetzt keinen aus, mich selber auch nicht. Es stört mich aber schon sehr, wenn Sie sagen: Atrazin war der Tracer, um die Einzugsgebiete festzulegen. Das ist natürlich mit Sicherheit nicht richtig, denn wir haben schon Anfang der 70er Jahre und sogar schon in den 60er Jahren Einzugsgebiete ermittelt und zwar so genau, daß diese Einzugsgrenzen auch heute noch gelten. Wir haben aus verschiedenen Gründen, vor allem in einzelnen Bundesländern, die Schutzgebietsgrenzen nicht mit den Einzugsgebietsgrenzen zur Deckung gebracht. Das ist ein anderes Problem, das sich heute hier an dieser Stelle möglicherweise als kritisch herausstellt und das heute sicherlich zu überprüfen ist. Aber die Technik, ein Einzugsgebiet sauber festzustellen und zu begrenzen, war schon seit langem bekannt.

Herr Kampe, Sie haben natürlich mit Recht darauf hingewiesen, daß man keine Verdächtigungen aussprechen sollte, wenn man nicht weiß, ob Stoffe im Grundwasser genauso wirken wie gegen Schädlinge. Nur habe ich auch gelernt, gerade die Diskussion hier zeigt es wieder, daß man sich nicht auf den

Standpunkt stellen kann, solange ich nichts weiß, macht es mich auch nicht heiß, sondern ich meine schon, wir müssen die kritische Frage, ob nämlich solche Stoffe auch eine Auswirkung auf die typischen Lebewesen des Grundwassers haben können, stellen und hier müssen Sie mit uns nach Antworten suchen. Nur das war mein Bestreben, ich habe nicht Antworten vorweg genommen, sondern ich habe darauf aufmerksam gemacht, daß hier ein Potential von Fragen besteht, das möglicherweise auch einmal ein Potential von Risiken werden kann. Ich möchte nicht Mitte der 90er Jahre vorgeführt werden nach dem Motto "Du hättest doch mindestens Mitte der 80er Jahre diese Fragen stellen können". Genau wie wir heute sagen, Mitte der 70er Jahre haben wir manche Fragen nicht gestellt, die uns heute selbstverständlich vorkommen.
Zur Sprachhygiene Pflanzenschutzmittel / Pflanzenbehandlungsmittel und Pestizide möchte ich nicht abschließend Stellung nehmen. Ich glaube, wir haben uns hier darauf verständigt, den Terminus des Pflanzenschutzgesetztes zu wählen. Ich persönlich mache nie einen Hehl daraus, daß mir der Begriff Pflanzenbehandlungsmittel besser gefällt. Wenn wir sogar das EG-Vokabular nehmen, müßten wir von Pestiziden sprechen. Das aber könnte wiederum als eine andere Suggestion verstanden werden.

Min-Dir. Dr.Scholz, BMELF Bonn: Ich glaube, wir sind uns einig, integrierter Pflanzenbau tut Not. Hier ist noch sehr viel zu tun. Wir sollten uns nicht über bisherige Fehler der Beratung unterhalten. In jedem Wirtschaftszweig, in den man hineinschaut, werden Fehler gemacht. Sie müssen nur schnell korrigiert werden.
Herr Führ hat das Stichwort Flächenstillegung in die Debatte geworfen. In der Tat, hier ist eine Chance, Wasserschutzprobleme und Extensivierung von Teilen der Landwirtschaft durch Flächenstillegung in Einklang zu bringen.
Nun noch eine kritische Anmerkung: Ich möchte Sie bitten, über das Null-Risiko ganz allgemein nachzudenken. Wenn ein spezielles Risiko beseitigt werden soll, dann entstehen Nebenwirkungen, die wieder Risiken verursachen. Deshalb kann es kein Null-Risiko geben. Unser Ziel kann es nur sein, das Niveau der Risiken insgesamt zu senken. Um das zu erreichen, muß man bei den wichtigsten Risiken beginnen.
Ein Null-Risiko gibt es auf der Erde nicht. Aber die öffentliche Meinung ist immer für ein Null-Risiko zu begeistern. Das ist gefährlich, weil falsche Hoffnungen geweckt werden. Das gilt auch für das geforderte Null-Risiko bei Pflanzenschutzmitteln. Wenn wir alle Pflanzenschutzmittel verbieten würden, müßten viele Millionen Menschen verhungern.

Eine weitere kritische Anmerkung möchte ich wiederholen: Was geschieht am 1. Oktober 1989? Was werden die Politiker dann der Bevölkerung sagen, wenn sie heute unwidersprochen die Behauptung gelten lassen: Eine Grenzwertüberschreitung von 0,1 ug/l Trinkwasser bedeute eine Verseuchung des Trinkwassers mit Pflanzenschutzmitteln. Die Fachleute sollten schon vorher immer wieder darauf hinweisen, daß die bislang festgestellten Grenzwertüberschreitungen gesundheitlich ohne Bedeutung sind.
Zum Schluß möchte ich noch - etwas humorvoll - ein Szenario beschreiben: Wir wären hier und heute in diesem Fachgespräch nicht so zahlreich, wenn wir keine Herbizide hätten. Dann müßte nämlich ein großer Teil von uns jetzt draußen auf den Feldern Unkraut jäten, und zwar - ich sage das aus eigener, früherer Erfahrung - für 70 Pfennige pro Stunde. Kaum einer hätte ein Auto oder das Fahrgeld, um hierher zu kommen.
Ich will nicht, daß die schlechten alten Zeiten wiederkehren. Aber man muß die Dinge immer zu Ende denken. Es ist sehr leicht, vom anderen - in diesem Falle von den Landwirten - etwas zu fordern, wozu man selber nicht mehr bereit ist; in diesem Fall für geringen Lohn Unkraut zu jäten .
Das war aber - wie gesagt - nur eine humorvolle Bemerkung von wegen des 2:1. Es wird gern über die Landwirtschaft gesprochen, ohne die tatsächlichen Probleme dort zu kennen.

Min-Dir. Prof.Steinbach, BMJFFG Bonn: Also ich würde nach dem Abpfiff an einem sportlichen Ergebnis nicht mehr herumkritteln wollen, ich bin mit dem 2:1 ganz zufrieden. Meine Damen und Herren, ich bin sicherlich zu weit von der Wasserwirtschaft und der Aufbereitung entfernt um hier etwas detailliert Vernünftiges sagen zu können. Ich habe doch nur den Eindruck, daß die Situation in unserem Lande doch besser ist, als es schwarzmalerisch und übertrieben draußen dargestellt wird. Wenn draußen Fälle auftauchen, die dann auch spektakulär dargestellt werden, sicherlich dann auch zurecht, dann heißt doch das nicht, daß in unserem Lande an jeder Stelle, wo nur irgendwo Trinkwasser ausgegeben wird, solche Überschreitungen von irgendwelchen fiktiven oder realen Grenzwerten da ist. Und wenn es also die Ausnahme, vielleicht eine häufige, aber die Ausnahme ist, daß wir derzeit mit einer ja noch nicht geregelten Einbringung, oder noch nicht optimal geregelten Einbringung, nur im Ausnahmefall im Trinkwasser was haben, dann müßte es doch mit dem Teufel zugehen, wenn diese wenigen Fälle nicht auch durch vernünftige Kooperation weggeschafft und gleichwohl so ein Wert dann eingehalten werden kann. Ich möchte zum ersten Diskussionsredner noch etwas

sagen. Natürlich sind Sie hier eingeladen zu einer naturwissenschaftlichen Diskussion der hier anstehenden Probleme. Ich halte das auch für das Hauptanliegen dieser Veranstaltung. Aber, wenn Sie sich vorher, quasi Gesundheitspolitiker dazusetzen, dann geht deren Ansprache natürlich über den rein naturwissenschaftlichen Aspekt hinaus, genauso wie Politik ja nicht nur die Übernahme eines naturwissenschaftlichen Seminars ist. Wenn in der Politik Dinge umgesetzt werden, dann hat die Politik zum Teil gar keine andere Möglichkeit als hinter oder vor naturwissenschaftlichen Ergebnissen zu bleiben. Das heißt also, sie sind nicht ohne weiteres umzusetzen, sondern müssen auch andere Gesichtspunkte mit berücksichtigen und deshalb ist es auch ganz gut, wenn über ihr naturwissenschaftliches Verständnis von den Dingen ihnen gesagt werden kann, mit welchen Problemen wir es darüber hinaus zu tun haben, die am Ende die Regelung ja dann mitbestimmen. Es wird jeder Regulierer staatlicher Gesetzgebung gut daran tun, sich im wesentlichen an die naturwissenschaftliche Basis zu halten, aber er wird ganz sicher nicht immer dicht dabei bleiben können, nach oben nicht und nach unten nicht. Und Sie haben in Ihren Worten so etwas postuliert, wie ein Grundrecht der Gleichberechtigung aller anthropogenen Stoffe. Ich bin der Meinung, daß klingt nur auf Anhieb richtig. Ich glaube schlechthin, daß die Gesellschaft die Möglichkeit und auch das Recht hat, einen Konsenz zu schaffen, das sie dieses oder jenes da oder dort nicht haben möchte, gleichgültig, ob es in unserem Seminarergebnis sich so auch ergeben müßte oder nicht. Und das ist dann ebenfalls eine politische Aufgabe, die dann den Naturwissenschaftler natürlich quasi matt setzt. Hier ist gemacht, was er eigentlich in der Form nicht gemeint hat. Ich bin davon überzeugt, daß die Unterschiede von naturwissenschaftlicher Grenzziehung und unserer beim Trinkwasser im Hinblick auf die Probleme der Einhaltung nicht so groß sind, wo wir doch eh beim Molekülezählen sind.

Prof. Müller-Wegener, WaBoLu Berlin: Zur Frage von Herrn Kampe. Es ist natürlich nicht so, daß in der Landwirtschaft der Pflanzenschutz mit einem Mittel betrieben werden kann und das war auch nicht beabsichtigt. Wir gehen von 280 zugelassenen organischen Wirkstoffen aus. Die Betrachtung der Landwirtschaft eines Wassereinzugsgbietes hinsichtlich der hauptsächlich angewandten Pflanzenschutzmittel reduziert diese auf 10 bis 20. Wenn diese jetzt weiter untersucht werden, welche aufgrund ihrer Mitteleigenschaften davon grundwassergängig sind und somit überhaupt in das Grundwasser gelangen können, dann werden sich als Ergebnis 1 bis maximal 5 verdächtige Mit-

tel ergeben. Diese Möglichkeit einer Abschätzung der Wassergefährdung läßt uns die Hoffnung, daß kontaminierte oder durch Pflanzenschutzmittelanwendung belastete Einzugsgebiete überhaupt zu sanieren sind. Wäre das nicht der Fall, müßte die Sanierung auf alle 280 PSM ausgelegt werden, dann wäre eine Sanierung mit Sicherheit nicht möglich.

Prof. Hässelbarth, WaBoLu Berlin: Herr Dr. Scholz, ich finde jenes neue Denken durchaus interessant. Die Fakten sind allerdings die, die wir immer haben. Sie haben in ihrem Beitrag gesagt, daß der Grenzwert für die PSM keine fachliche Begründung habe, das stimmt nicht. Er hat eine fachliche Begründung, er hat aber keine toxikologische Begründung, das ist ein himmelweiter Unterschied und dieser sollte in diesem Zusammenhang beachtet werden. Wenn sie jetzt einen Vergleich machen mit anderen Parametern der TVO, dann bitte ich zu beachten, daß bei den meisten Parametern, oder sie können beinahe sagen bei allen, auch wiederum der toxikologische Aspekt zwar berücksichtigt ist, aber für die Grenzwertfestsetzung nicht ausschlaggebend ist. Sie bringen das Beispiel des Arsens, dort sieht es so aus, daß wir in der Versorgung Konzentrationen im Wasser haben, die ein Zehntel bis ein Hundertstel des Grenzwertes entsprechen und wir hatten 1984 sage und schreibe 23 Wasserwerke, die im Bereich von 20-40 ug/l lagen. Wir haben heute von der WHO immer noch keine Daten, die hier eine strengere Haltung an den Tag legen. Wir haben aber außerdem in der TVO den Paragraphen 2, Absatz 3, über die Herabsetzung unterhalb des Grenzwertes, der hier angewendet wird. Aufgrund der Untersuchung am Menschen beim Arsen werden wir in nächster Zeit gezwungen sein diesen Wert herabzusetzen, es sind einige Vorschläge im Spiel. Vielleicht sollte man solche Dinge berücksichtigen wenn man die Grenzwertfestsetzung für die PSM kritisiert.

Prof. Flinspach, Landeswasserversorgung Stuttgart: Ich möchte noch mal ausdrücklich betonen, daß auch die Wasserversorgungsunternehmen diese Null-Linie, diese Null-Immission im Grundwasser begrüßen. Was uns stört ist, daß man diesen Immissionsgrenzwert, den man im Grundwasser haben will, in die Trinkwasserverordnung hineingesetzt hat, und daß man jetzt über das Trinkwasser den Grundwasserschutz betreibt. Für uns entsteht jetzt die Frage, die Sie, Herr Scholz aufgeworfen haben, was geschieht am 1.10.1989. Wir sehen momentan, daß auf Bundesebene noch recht wenig geschieht. Wir haben in Baden-Württemberg über die Schutzgebiets- und Ausgleichsverordnungen wenigstens nur die Zulässigkeit des Positivkatalogs als Anwendung in den Schutz-

zonen, so daß man erwarten kann, daß sich da etwas tut. Aber draußen bei den Wasserwerken ist es eben so, daß sich nach und nach die Sorge häuft, was machen wir am 1.10.1989 - und da möchte ich Herrn Dr. Steinbach doch korrigieren - so wenige Wasserwerke, die die 0,1 ug/l oder gar die bisher nirgends nachgewiesene Summe von 0,5 ug/l überschreiten, sind es nicht. Ich glaube, daß wir in der Größenordnung von über 10% aller Wasserversorgungsunternehmen liegen und das kann man dann nicht mehr als Ausnahme sehen, die mit diesen Werten nicht hinkommen werden. Diese Wasserwerke sind zur Zeit dabei, Aktivkohlefilter usw. einzurichten und zu überlegen, wie sie mit Zuleitung von anderem Wasser durch Mischen irgendwie hinkommen, insofern liegt die Verantwortung momentan ausschließlich bei den Wasserversorgungsunternehmen.

Prof. **Dieter**, WaBoLu Berlin: Sie haben die Steinzeit der Herbizidbekämpfung genannt, daß wir sonst alle Unkraut jäten müßten. Ich darf den Ball zurückspielen und Sie auf eine Publikation aus Ihrer Feder aufmerksam machen, wo Sie den Gewichtsvergleich zwischen PSM und Wasser als Basis für die Analytik von PSM zu Rate gezogen haben, nämlich gesagt haben: 0,1 ug eines PSM in einem Liter Wasser zu finden, sei so schwierig, wie einen Menschen aus zehn Milliarden Menschen herauszufinden. Das hieße, daß ein Analytiker, der heute zwei Liter Wasser nebeneinander stellt, von denen der eine Liter 0,1 ug eines Stoffes enthält und der andere enthält ihn nicht, die vollkommen unlösbare Aufgabe hätte, diese beiden Liter Wasser durch Gewichtsvergleich voneinander zu unterscheiden. Das wäre die Steinzeit der Analytik. Wir können heute sehr viel mehr, denn es gibt bessere Methoden für diesen Zweck als das Wiegen.

Prof. Ebing, BBA Berlin: Eine gesetzliche oder verordnungsmäßige Maßnahme zur Verbesserung eines Zustandes ist immer nur so gut oder so sinnvoll, wie sie auch überprüfbar durchgeführt werden kann. Nun gibt es seit eh und je Arbeitskreise von Spezialisten und Praktikern, die Spurenanalyse durchführen, die sich in erster Linie auf dem Gebiet der Kontrolle der Höchstmengenverordnung betätigt haben. Das sind Arbeitskreise von Leuten, die also keinen der hier vertretenen diskutierenden Bundesministerien angehören, keinen der vertretenen Industriezweige angehören, sondern diejenigen, die eben auf Länderebene zu überwachen haben, wie weit die Höchstmengenverordnung eingehalten wird, inwieweit der Verbraucher geschützt wird und werden muß. Und da werden seit ca. 1970 in immer stärkerer Frequenz Ringuntersu-

chungen durchgeführt, an denen sich dann der Analytiker über die Qualität der eigenen Leistung orientiert, wobei aber auch herauskommt, wie groß die Sicherheit der Angabe eines gefundenen Analysenergebnisses ist. Und die Ergebnisse in diesen Kreisen sind natürlich in den Jahren von 1970 bis heute immer besser und immer empfindlicher geworden und man wird über kurz oder lang auch in der Lage sein, alle relevanten Stoffe in der von der neuen TVO gewünschten Empfindlichkeit, das heißt auch noch etwas unter dem Grenzwert (um sicher zu sein, muß man ja auch darunter noch messen können) nachweisen und bestimmen zu können. Aber ein Trend, der seit eh und je festgestellt wurde, und zwar innerhalb solcher Arbeitskreise in Deutschland und auch in Abstimmung mit anderen Kollegen innerhalb zumindestens der Europäischen Gemeinschaft, ein solcher Trend bei immer wieder durchgeführten Ringuntersuchungen hat sich nicht geändert: Nämlich, daß wir in etwa größenordnungsmäßig bei einer Feststellung von 1 mg/kg eines gesuchten Fremdstoffes in einer Matrix mit einer Streuung von +- 10% zu rechnen haben, bei 0,1 etwa mit +- 50% und bei 0,01 von schlechter als +- 50%; das liegt dann irgendwo zwischen 50 und 100%. Nun können sie sich selbst ausmalen, wie eine Feststellung eines Analysenergebnisses um etwa den Faktor 100 tiefer sich auswirken würde und welches Beanstandungstohuwabohu zu erwarten wäre.

Min-Dir. Prof. Steinbach, BMJFFG Bonn: Ich wollte nur diese 10%, die sie genannt haben zur Kenntnis nehmen. Dabei wird es sicherlich Fälle geringer und dann Fälle größerer Überschreitung geben. Diese größeren Überschreitungen sind es, die dann jeweils in der Tagespresse oder sonstwo ihre ganz große Negativkarriere machen. Ich halte auch die Zahl 10% für eine erstaunlich glimpfliche wenn man bedenkt, daß man mit großer Vehemenz jetzt eigentlich erst beginnt, dieses Gesamtproblem, von der Quelle bis zum Trinkwasser, in die Hand zu nehmen und anzupacken. Sicherlich mit der Kraft der Trinkwasserverordnung, die eine Rückwärtskraft ausübt und uns sogar terminlich zwingt. Insofern halte ich die Trinkwasserverordnung auch in den strengen Werten mit all ihren Problemen für eine gute Sache.

Min-Dir. Dr.Scholz, BMELF Bonn: Damit kein falscher Eindruck entsteht: Die ganze Grenzwert-Diskussion bei den Pflanzenschutzmitteln hat ein Gutes, sie hat intensive Bemühungen in Gang gesetzt, die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln im Interesse des Gewässerschutzes zu verringern.
Ich nenne noch einmal das Stichwort: Integrierter Pflanzenbau!

Nun neigen wir in Deutschland nach George Bernard Shaw dazu, alles 150%ig zu machen. Die anderen EG-Mitgliedstaaten tun das nicht. Sie gehen pragmatisch an die Dinge heran. Das gilt auch beim Grenzwert für Pflanzenschutzmittel.
Jetzt zu Ihrer Frage, Herr Prof. Hässelbarth. Ich habe die toxikologische Bewertung des Grenzwertes für Pflanzenschutzmittel in den Vordergrund gestellt, weil das auch bei den anderen Grenzwerten in der Trinkwasser-Verordnung so gehandhabt wird. Natürlich muß da auch Vorsorge betrieben werden. Ich habe aber auch Probleme bei der Darstellung vom Kollegen Steinbach, wenn ästhetische Gesichtspunkte den Grenzwert bestimmen sollen, denn wie wollen wir Ästhetik im Trinkwasser messen?
Wir wissen über die Vorgänge im Boden und im Grundwasser bezüglich der Pflanzenschutzmittel und aller anderen Stoffe im Boden sehr wenig. Es besteht erheblicher Forschungsbedarf. Das gilt auch hinsichtlich der Entwicklung neuer Pflanzenschutzmittel im Interesse des Gewässerschutzes.
Das Ziel ist klar: Die Pflanzenschutzmittel sollen sich schnell im Boden abbauen, und zwar in Abbauprodukte, die nicht schädlich sind.
Herr Dieter, Sie sprachen von der Steinzeit der Herbizidanwendung. Ich meinte die Unkrautbekämpfung, wie sie vor 40 Jahren üblich war, nämlich ohne Herbizide. So lange ist das alles noch gar nicht her.
Ich denke - wie gesagt - mit großer Sorge an den 1. Oktober 1989, wenn die Grenzwerte für Pflanzenschutzmittel in der Trinkwasser-Verordnung in Kraft treten werden. Es wird zu unsachlichen Diskussionen kommen, die zur Lösung der tatsächlichen Probleme nicht viel beitragen werden.

Min-Dir. Ruchay, BMU Bonn: Ich möchte aus meiner Sicht nur noch zwei Dinge hinzufügen. Einmal an Herrn Flinspach: Ich habe volles Verständnis, wenn er sagt, die Wasserversorgung sieht sich plötzlich in einer Position, daß sie einen Grenzwert einzuhalten hat, den sie aber von der Belastung her nicht zu vertreten hat, der ihr durch das Grundwasser ins Haus geliefert wird. Dennoch müssen wir fairerweise feststellen, dieser Grenzwert gilt als Grenzwert im Trinkwasser, dazwischen findet also noch etwas statt. Dennoch, bei allem Verständnis für die Unbehaglichkeit, in der sie sich fühlen, meine ich, hier haben der Gesetzgeber und der Verordnungsgeber schon sauber unterschieden. Das heißt natürlich nicht, daß Sie nicht möglicherweise in eine Problemschere hineingeraten. Dies muß man erkennen, ohne aber hier unmittelbar Abhilfe schaffen zu können.

Zu Herrn Scholz noch zwei Bemerkungen: Ich bin sehr dafür, die Dinge seriös, ruhig, ohne Hysterie und Panik zu diskutieren. Wir sollten uns dann aber verständigen, warum es auf der einen Seite bei dem Wert 0,5 ug/l für alle Pestizide noch kein Nullrisiko gibt, denn auch da ist noch ein Risiko rechenbar, umgekehrt sollten wir uns davor hüten, zu sagen, ab 0,1 ug/l pro Einzelpestizid hätten wir es mit einer Verseuchung zu tun. Beides ist nicht richtig. Wir sollten dazu beitragen, die Diskussion zu versachlichen, auch daran liegt mir sehr.

Pflanzenschutzmittel -Zulassungspraxis und Grundwasserschutz

K. Schinkel

Die teilweise erregten Diskussionen in der Öffentlichkeit über das Auftreten von Pflanzenschutzmitteln im Grund- und Trinkwasser haben u.a. auch zu der Frage geführt, ob dieses Gefährdungspotential im Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel überhaupt geprüft bzw. hinreichend berücksichtigt wird.

Aus diesem Grunde sollen kurz die Prüfkriterien zum Verhalten von Pflanzenschutzmitteln im Boden dargestellt werden, die von der Biologischen Bundesanstalt (BBA) in Übereinkunft mit dem Bundesgesundheitsamt (BGA) und dem Umweltbundesamt (UBA) festgelegt wurden.

Nach dem neuen Pflanzenschutzgesetz darf ein Mittel nur zugelassen werden, wenn es bei bestimmungsgemäßer und sachgerechter Anwendung oder als Folge einer solchen Anwendung keine schädlichen Auswirkungen auf die Gesundheit von Mensch und Tier sowie - und das ist neu - auf das Grundwasser hat. Soweit Trinkwasser betroffen ist, ist noch der in der neuen Trinkwasser-Verordnung vorgesehene Grenzwert von 0,1 µg pro Liter zu beachten.

Aufgrund dieser Vorgaben stellen sich die entscheidenden Fragen:

1. Reichen die bisherigen Prüfstrategien im Zulassungsverfahren aus, um den Grenzwert der Trinkwasser-Verordnung von 0,1 µg/l in Zukunft einzuhalten? und
2. was ist unter einer schädlichen Auswirkung auf das Grundwasser zu verstehen?

Es ist für die BBA keine Frage, daß das Trinkwasser möglichst unbelastet von Pflanzenschutzmittelrückständen sein muß. Dieses Ziel sollte in der Vergangenheit durch die Erteilung von Wasserschutzgebietsauflagen für jene Mittel, die als grundwassergefährdend anzusehen sind, erreicht werden. Diese sog. W-Auflagen sind ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, daß ein Mittel in das Grundwasser eindringen kann. Es wird dabei allerdings - und dies sei ganz deutlich herausgestellt - ein Eindringen dieser Mittel in Grundwasser, das nicht der Trinkwassergewinnung dient, in Kauf genommen.

Die Entscheidung, wann eine W-Auflage zu erteilen ist, orientiert sich an bestimmten physikalisch-chemischen Eigenschaften sowie insbesondere an Untersuchungen der Mittel zum Verhalten im Boden.

Unter den physiko-chemischen Eigenschaften seien beispielhaft nur genannt:

1. die Wasserlöslichkeit
2. die hydrolytische Stabilität
3. die Sorptionseigenschaften.

Auch einige andere physikalisch-chemische Eigenschaften spielen in dieser Hinsicht noch eine gewisse Rolle.

Die Angaben zu den physikalisch-chemischen Eigenschaften liefern erste Hinweise zur Beurteilung des Wassergefährdungspotentials von Pflanzenschutzmitteln. Sie sollen ferner in Modellrechnungen verwendet werden, die jetzt stärker in den Vordergrund treten.

Sehr viel wesentlicher für eine Beurteilung der Wassergefährdung sind jedoch direkte Untersuchungen zum Verhalten der Mittel im Boden, auch wenn sie teilweise nur Modellcharakter haben oder haben können. Unter dem Begriff Verhalten im Boden werden die Eigenschaften

der Persistenz,
des Metabolismus und
der Mobilität

zusammengefaßt.

Das Abbauverhalten und die Metabolisierung der Pflanzenschutzmittelwirkstoffe wird nach der Richtlinie der BBA mit dem Titel "Verbleib von Pflanzen-

schutzmitteln im Boden" (1) erarbeitet. Diese Richtlinie stellt eine wesentliche Erweiterung des entsprechenden, bereits vor 15 Jahren verfaßten BBA-Merkblattes Nr. 36 dar.

Das Prinzip dieser Richtlinie sei hier nur kurz erläutert:

Der notwendige Untersuchungsaufwand orientiert sich an der Abbaubarkeit des jeweiligen Pflanzenschutzmittelwirkstoffs, d.h. bei Wirkstoffen mit größerer Persistenz ist der Informationsbedarf und damit auch der Untersuchungsaufwand größer, als bei solchen geringerer Beständigkeit. Daher ist die Richtlinie nach einem Stufenplan aufgebaut.

In der ersten Stufe werden für jeden Wirkstoff Grunddaten zum Abbauverhalten und zum Metabolismus im Labor erarbeitet.
Das Abbauverhalten wird dabei nach Möglichkeit bis zum Erreichen eines 90 %igen Abbaus, des sog. DT-90-Werts verfolgt. Ist der DT-90-Wert $<$ 100 Tage, so gilt der betreffende Wirkstoff als nicht persistent. Eine Anreicherung kann dann ausgeschlossen werden und es sind keine zusätzlichen Abbauversuche erforderlich. Ist dagegen der DT-90-Wert $>$ 100 Tage, müssen weitere Versuche auf der Stufe 2, d.h. im Freiland an unterschiedlichen Standorten durchgeführt werden. Stellt sich hierbei heraus, daß eine Anreicherung des Wirkstoffes im Boden stattfinden kann, werden in der Stufe 3 Langzeitversuche erforderlich.

Bei Befolgung dieses Stufenplans ergeben sich für weniger persistente Wirkstoffe mindestens vier, für persistente Wirkstoffe hingegen acht Ergebnisse.

Für die Abschätzung des Risikos einer Grundwasserkontamination durch Pflanzenschutzmittel muß neben der Beständigkeit und der Metabolisierung des Stoffes im Boden in besonderem Maße das Versickerungsverhalten in Betracht gezogen werden.

Zur Ermittlung der Versickerungsneigung eines Pflanzenschutzmittels sind Modelluntersuchungen vorgesehen und in der Richtlinie der BBA mit der Bezeichnung "Versickerungsverhalten von Pflanzenschutzmittel" (2) beschrieben. Auch diese Richtlinie ist die Fortsetzung eines schon 1973 verfaßten BBA-Merkblattes.

Für diese Versuche werden die zu untersuchenden Präparate auf Bodensäulen unter Verwendung verschiedener Böden aufgebracht. Es folgt eine künstliche Beregnung - in der Regel mit einer Wassermenge, die 200 mm Niederschlag in zwei Tagen entspricht - und das Sickerwasser wird auf den Anteil eventuell durchgebrochenen Wirkstoffs untersucht. Die Beregnungsmenge kann erforderlichenfalls erhöht werden.

In bestimmten Fällen muß durch spezielle Versuche auch die Versickerungsneigung von Abbau- und Umwandlungsprodukten erfaßt werden.

Bei den Modellversuchen zum Versickerungsverhalten handelt es sich um ausreichend reproduzierbare Screeningtests, die in hohem Maße eine "worst case" Situation wiedergeben:
Es werden "geschüttete" statt "gewachsener" Böden verwendet, d.h. die Durchlässigkeit ist höher. Es wird zumindest ein Extremboden mit geringem Humus- und Feinkornanteil und damit gleichfalls hoher Durchlässigkeit herangezogen, und es wird eine extreme Niederschlagsmenge simuliert.

Es sei noch erwähnt, daß in letzter Zeit bei bestimmten Wirkstoffen auch praxisnähere Versuche sowie Modellrechnungen einbezogen werden, um die Verlagerung im Boden zu bewerten.

Nach Herzel (3) lassen sich aufgrund der Daten zum Abbau- und Versickerungsverhalten die Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe - bei fließenden Übergängen - in vier Gruppen einteilen:

1. Die immobilen und zugleich unbeständigen Verbindungen scheinen auf den ersten Blick ideale Eigenschaften zu haben. Sie gehen jedoch zuweilen in stabilere Umwandlungsprodukte über, die oft erst die eigentlichen Wirksubstanzen darstellen und sowohl persistent als auch mobil sein können.

2. Aus immobilen, aber stabilen Wirkstoffen erwachsen für das Grundwasser in der Regel weniger Probleme, da sie selbst nicht versickern und etwaige mobile Metaboliten nur so langsam entstehen, daß sie weitgehend sorbiert oder zersetzt werden können.

3. Mobile, dabei aber recht instabile Wirkstoffe kommen ziemlich häufig vor

und müssen besonders sorgfältig geprüft werden: Sie könnten in gewissen Mengen in den Untergrund gelangen, wo eine herabgesetzte Abbauleistung den weiteren Abwärtstransport begünstigt. Ist der Wirkstoff besonders leicht zersetzlich, so bilden sich rasch relativ hohe Konzentrationen an Metaboliten, deren Versickerungs- und Persistenzverhalten sorgfältig geprüft werden muß.

4. Bewegliche, stabile Wirkstoffe schließlich können leicht erkannt und als wassergefährdend eingestuft werden.

Neben der bisher geschilderten, praktisch nur auf die Stoffeigenschaften abgestellten Einschätzung der Wassergefährdung finden natürlich auch die Anwendungsbedingungen Berücksichtigung.
Letztere können sowohl eine günstigere als auch eine ungünstigere Bewertung des Gefährdungspotentials zur Folge haben.

Risikoerhöhend sind z.B.

hoher Wirkstoffaufwand
Herbstanwendung
Einarbeitung in den Boden
punktuelle Belastung des Bodens (z.B. Tauchen, Behandlung von Holzlagern im Forst).

Auf der anderen Seite können bestimmte Indikationen oder Zubereitungen als risikomindernd angesehen werden, z.B.

Mittel mit extrem niedrigem Aufwand
Beizmittel
Ködermittel oder
Aerosoldosen.

Bei der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln werden für jene Präparate, die nach den hier dargelegten Kriterien als grundwassergefährdend anzusehen sind, die schon erwähnten Wasserschutzgebietsauflagen oder W-Auflagen erteilt, die dem Schutz des Trinkwassers dienen. Die W-Auflagen sind - ich sagte es bereits - ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, daß ein Mittel nach seiner Anwendung in das Grundwasser eindringen kann.

Das Prinzip der Wasserschutzgebietsauflagen soll weiterhin beibehalten werden. Kritiker wenden hiergegen ein, daß das Grundwasser unteilbar ist, daß jedes Grundwasser schließlich einmal zu Trinkwasser werden könne, z.B. durch die Erschließung neuer Trinkwassergewinnungsanlagen. Daher dürfe das Grundwasser nicht vorbelastet sein.

Zur Begründung für die Unzulänglichkeit der W-Auflagen wird häufig die in der W2-Auflage genannte 50-Tage Fließzeitzone (Zone II) angeführt. Diese sei ja ursprünglich zum Schutz des Trinkwassers vor pathogenen Keimen festgelegt worden, weil diese Keime erfahrungsgemäß während eines 50-tägigen Aufenthalts im Untergrund eliminiert würden, was jedoch für den Abbau von Wirkstoffen nicht zutreffe.

In der Tat ist für die meisten Wirkstoffe, wenn sie einmal in das Grundwasser eingedrungen sind, eine wesentliche Konzentrationsverminderung aufgrund von Abbauvorgängen innerhalb einer 50-tägigen Verweildauer im Grundwasser nicht zu erwarten. Eine erhebliche größere Bedeutung kommt jedoch der Sorption zu, und zwar sowohl auf der Fließstrecke als auch im Grenzbereich zur ungesättigten Zone des Bodens.

Neben der Sorption tritt häufig ein weiterer Verdünnungseffekt in der Förderanlage ein, weil bei der Wasserentnahme außer den oberen, belasteten Schichten auch tiefere und unbelastete Teile des Aquifers erfaßt werden.

Es sei noch erwähnt, daß in der Richtlinie W 101 des Deutschen Vereins des Gas- und Wasserfachs (DVGW), die bei der Ausweisung von Wasserschutzgebieten maßgeblich ist - oder zumindest sein sollte - die 50-Tage-Zone durchaus auch für Nutzungseinschränkungen vorgeschlagen wird, die sich auf "chemische" Stoffe beziehen (Mineraldünger, Heizöl).

Würde die BBA der häufig geäußerten Forderung nachgeben und alle W-Mittel sowie alle Präparate verbieten, deren Wirkstoffe schon im Grund- und Trinkwasser gefunden wurden, beträfe dies mindestens 35 % der derzeit zugelassenen Präparate. Allein ein Verbot der W-Mittel würde ca. 30 % der Präparate betreffen.

Die Probleme der Fehlanwendung im weitesten Sinne als auch der unsachgemäßen

oder überhaupt unterbliebenen Ausweisung von Wasserschutzgebieten wird bei der Forderung nach einem Verbot zumeist nicht berücksichtigt.

Zum Schutz des Wassers sollten daher folgende Maßnahmen diskutiert werden:

I. Es sind hier zunächst Maßnahmen zu nennen, die von der Zulassungsbehörde wahrzunehmen sind, nämlich die
   - Überprüfung der Wirkstoffe hinsichtlich ihrer Wassergefährdung

   Diese Überprüfung kann eine
   - Einschränkung der Zulassung zur Folge haben im Hinblick auf die

   -- Anzahl der Anwendungsgebiete, die
   -- Zahl der Anwendungen, die
   -- Aufwandmengen und den
   -- Anwendungszeitpunkt

   Die Überprüfung kann aber auch zu einer
   - Verweigerung der Zulassung führen, wenn die Eigenschaften
   -- der Persistenz, der Mobilität oder der Anreicherung dies erfordern.
      Weiterhin können unzureichende Unterlagen zur
   -- Analytik zu diesen Maßnahmen führen.

   Ferner sind in diesem Rahmen die
   - Aufnahme der Wirkstoffe mit W2-Auflage in die Anlagen 2 bzw. 3 der Anwendungsverordnung und eine
   - Bußgeldbewehrung der W-Auflagen zu nennen. Beide Maßnahmen sind in die Wege geleitet.
     Schließlich sollte die
   - Aufstellung und Berücksichtigung toxikologisch begründeter Grenzwerte ins Auge gefaßt und die Diskussion hierüber nicht a priori abgelehnt werden.

   Die Zulassungsbehörde kann aber nicht allein im Sinne eines ausreichenden Wasserschutzes tätig werden. An weiteren Institutionen und Maßnahmen sind daher zu nennen:

II. die Pflanzenschutzmittelhersteller, die zur
   - Entwicklung schnell abbaubarer Pflanzenschutzmittel aufgerufen sind.

Ferner die

III. Wasserbehörden, die eine
- Verstärkte Ausweisung von Wasserschutzgebieten sowie die
- Erfassung wasserwirtschaftlich empfindlicher Bereiche vorantreiben müssen.

Auch für die

IV. Wasserwerke ergeben sich Möglichkeiten durch
- Reinigungsverfahren wie z.B.

-- Filteranlagen und durch

- Förderverfahren wie z.B.

-- Zumischen unbelasteten Wassers, Verlegung des
-- Förderorts oder Änderung der
-- Fördertiefe

Schließlich ist noch die

V. Praxis zu nennen, die durch
- Intensivierte Beratung der Anwender, worunter insbesondere zu verstehen ist
- Berücksichtigung der "Guten fachlichen Praxis" in Richtung auf

-- Verbesserte Ausbildung und Fortbildung,
-- Integrierten Pflanzenschutz,
-- Stillegung von Flächen mit Ausgleichszahlung,
-- Verzicht auf die Anwendung in wasserwirtschaftlich empfindlichen Gebieten und die ordnungsgemäße

- Beseitigung von Restmengen und Leerpackungen,

zum Wasserschutz beitragen kann.

Es soll auch darauf hingewiesen werden, daß noch ein erheblicher

VI. Forschungs- und Untersuchungsbedarf besteht, insbesondere im Hinblick auf die
- Prüfung der verwendeten Modelle, auf ein fortgesetztes
- Grundwasser-Monitoring sowie zur
- Ausbreitung der Mittel im Grundwasser und zur
- Wechselwirkung Wirkstoff-Mikroorganismen im Untergrund.

Bei dem letztgenannten Punkt sei noch einmal die Frage gestellt, was unter einer schädlichen Auswirkung auf das Grundwasser im Sinne von § 15 PflSchG zu verstehen ist. Hierbei muß auch der § 1 berücksichtigt werden, demzufolge die Gefahrenabwehr einer der Gesetzeszwecke ist. Es ist die Frage, ob hierfür der Grenzwert der Trinkwasser-Verordnung herangezogen werden kann.

Nach Aussagen von Toxikologen, z.B. des BGA, ist der Grenzwert als Vorsorgewert anzusehen. Human- oder veterinärtoxikologische Überlegungen haben bei der Festsetzung des Grenzwerts keine Rolle gespielt und können schwerlich als Grundlage der Definition einer schädlichen Auswirkung auf das Grundwasser herangezogen werden.

Es bleiben noch folgende Möglichkeiten, die schädliche Auswirkung auf das Grundwasser zu bestimmen:

- Die Anreicherung von Wirkstoffen im Grundwasser, die auf jeden Fall vermieden werden muß. Es ist allerdings nicht klar, wie der Begriff "Anreicherung" zu definieren ist.
- Die genannte Wechselwirkung zwischen Wirkstoffen und den Mikroorganismen des Untergrundes, d.h. eine Beeinträchtigung dieser Organismen. Hierzu besteht allerdings noch umfangreicher Forschungsbedarf.

Es erscheint zumindest fraglich, ob das bloße Vorhandensein von Pflanzenschutzmitteln im Grundwasser in Konzentrationen, die toxikologisch ohne Belang sind, als schädlich bewertet werden kann. Es muß auch darauf hingewiesen werden, daß eine Diskussion dieses Problems nur auf der Grundlage abgesicherter Befunde möglich ist.

Es ist nicht nur die Auffassung der BBA, daß die Zulassungsbehörde mit dem Instrumentarium des Pflanzenschutzgesetzes nicht allein die Verhinderung von Grundwasserkontaminationen gewährleisten kann.

Bei der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln geht die BBA davon aus, daß

1. ordnungsgemäße Landwirtschaft betrieben wird und
2. auch die wasserrechtlich zuständigen Behörden dort, wo sie einen absoluten Grundwasserschutz verlangen, diesen mit ihren Mitteln durchzusetzen versuchen. Die Schwierigkeiten, z.B. bei der Ausweidung von Wasserschutz-

gebieten, und zwar quantitativ wie qualitativ - werden nicht verkannt. Es ist auf der anderen Seite jedoch nicht weniger schwierig, dieses offene Problem durch restriktive Maßnahmen bei der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln zu lösen.

Das Problem der Wassergefährdung durch Pflanzenschutzmittel kann nur durch eine Zusammenarbeit aller beteiligten Behörden und Institutionen gelöst werden. Nur auf diese Weise besteht eine Chance, einen für alle Seiten tragbaren Kompromiß zu finden.

Literatur:

1. Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft:
Richtlinien für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln
Teil IV, 4-1
Verbleib von Pflanzenschutzmitteln im Boden - Abbau, Umwandlung, Metabolismus -

2. Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft:
Richtlinien für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln
Teil IV, 4-2
Versickerungsverhalten von Pflanzenschutzmitteln

3. Herzel, F.: Einstufung von Pflanzenschutzmitteln aus der Sicht des Trinkwasserschutzes.
Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd., 39, 97-104 (1987)

Bewertung von Pflanzenschutzmitteln im Zulassungsverfahren in bezug auf Trinkwasserkontaminationen

W. Lingk, F. Herzel

Pflanzenschutzmittel müssen biozide Stoffe enthalten, um die intendierte Wirksamkeit gegenüber Schadorganismen entwickeln zu können. Mit dem Einsatz somit a priori schädlicher Stoffe können Schäden für die Gesundheit des Menschen und die Umwelt verbunden sein. Pflanzenschutzmittel dürfen in der Bundesrepublik Deutschland nur an gewendet werden, wenn sie nach dem geltenden Recht zugelassen sind. Im Zulassungsverfahren werden Wirksamkeit und Unbedenklichkeit von Pflanzenschutzmitteln geprüft, wobei die möglichen Risiken im Sinne einer Nutzen-Risikobewertung bewertet werden.

Die Bewertung von Pflanzenschutzmitteln bedeutet damit die Festlegung von Vertretbarkeit und Zumutbarkeit. Zumindest jetzt tritt ein Problem auf, wenn es gilt, Nutzen und Risiko bei Stoffen und Produkten gegeneinander abzuwägen, sie also miteinander zu vergleichen. Der erwartete Nutzen liegt beim chemischen Pflanzenschutz in der landwirtschaftlichen Produktion, sei es in der Steigerung der Erträge, der Verminderung des Arbeitskräfteeinsatzes oder darin, die Abkehr von traditionellen Anbauformen wie Fruchtfolge und Mischanbau im Interesse einer Ertragssteigerung, flexibler Anpassung an Änderungen des Marktes, Mechanisierung und anderes ermöglichen. Sucht man hier den gemeinsamen Nenner, so ist es die Maximierung der Rentabilität bei gleichzeitiger Minimierung des Einsatzes menschlicher Arbeitskraft. Dem stehen Risiken für Anwender und anderer Dritter gegenüber, also auch für den Verbraucher landwirtschaftlicher Erzeugnisse und auch Risiken für die Umwelt. Die so beschriebenen Nutzen und Risiken, Rentabilitätssteigerung der Landwirtschaft und gesundheitliche Risiken für Anwender und Verbraucher sind jedoch miteinander nicht vergleichbar. Sie gehören unterschiedlichen Kategorien an.

Das Bundesgesundheitsamt ist in die Bewertung von Pflanzenschutzmitteln im Rahmen der Zulassung eingebunden. Hier - für dieses Fachgespräch wichtig - sollen 2 Aspekte dieser Tätigkeit kurz skizziert werden:

1. Bewertung der Grundwasser- bzw. Trinkwassergefährdung durch die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln

und

2. Die Bewertung von Pflanzenschutzmitteln zum Zwecke der Gefahrenabwehr für die Gesundheit von Mensch und Tier.

Zur Problematik Grund- bzw. Trinkwasser

Dr. Schinkel hat die wesentlichen Aspekte der Untersuchungen zum Grund- bzw. Trinkwasserschutz vorgetragen, soweit diese Voraussetzung für die Zulassung eines Pflanzenschutzmittels sind. Ich möchte mich deshalb auf eine kurze Zusammenfassung beschränken.

Die Ergebnisse aus Modelluntersuchungen sind eine wichtige, wenn auch nicht die alleinige Basis für die Erteilung der Wasserschutzgebietsauflagen. Modelle können die natürlichen Vorgänge im Bodenprofil nicht vollständig wiedergeben, auch wenn die Laborversuche unter worst-case Bedingungen durchgeführt werden. Befunde von Pflanzenschutzmitteln im Grund- bzw. Trinkwasser, obwohl vielfach keineswegs verifiziert, geben Veranlassung in Zukunft vermehrt Feldversuche in das Zulassungsverfahren zu integrieren, um besser abgesicherte Entscheidungen in Bezug auf den im neuen Pflanzenschutzmittel-Gesetz ausdrücklich geforderten Grundwasserschutz treffen zu können. Mit dieser Forderung ist eine weitere Forderung zu verbinden.

Es ist dringend erforderlich, für die Bundesrepublik Deutschland ein systematisches Programm für ein Grundwassermonitoring aufzubauen. In dieses Monitoring-Programm sind alle Beteiligten wie Land- und Wasserwirtschaft, Industrie und Behörden einzubeziehen. Nur so wird es möglich sein, frühzeitige Informationen in sinnvolle behördliche Maßnahmen zum Grundwasserschutz im Zulassungsverfahren umzusetzen.

Das Pflanzenschutzmittel-Gesetz fordert den Schutz der Gesundheit von Mensch und Tier. Es gilt also, den Menschen vor gesundheitlichen Schäden, die aus dem Umgang mit Pflanzenschutzmitteln resultieren können, zu bewahren. Hierfür sollte aus ethischen Gründen das Prinzip des individuellen Schutzes, zumindest soweit wie möglich, angestrebt werden. Dabei muß aber berücksichtigt werden, daß die allgemeine Bevölkerung ein sehr heterogenes Kollektiv ist, daß neben Gesunden auch Krank, Alte, Schwangere und Kinder umfaßt. Deshalb sollte aus der Sicht eines Toxikologen der Begriff des Kollektivschutzes nicht mit der Akzeptanz bestimmter Risikoquoten verbunden oder mit besonderen Risiko-Nutzen-Abwägungen verknüpft werden. Denn dies ist keine wissenschaftliche sondern eine politische Aufgabe, die aus dem gesamten sozio-ökonomischen Umfeld heraus zu lösen ist.

Nach welchen Kriterien erfolgt die toxikologische und damit gesundheitliche Beurteilung eines Pflanzenschutzmittels?

Unabdingbare Voraussetzung für ein sinnvolles methodisches Vorgehen ist die genaue Kenntnis des Wirkstoffes mit seinen physikalischen und chemischen Daten. Hieraus

können erste Rückschlüsse auf mögliche Wirkungen gezogen werden; gesetzmäßige Analogien zwischen chemischer Struktur und Wirkung sind bisher nur zum Teil erarbeitet; auf umfangreiche Tierversuche kann deshalb im Interesse der Sicherheit in absehbarer Zeit noch nicht verzichtet werden. Nachweisbare oder erwartbare Exposition für den Menschen sind weitere notwendige Daten. Der alleinige analytische Nachweis von Stoffen in der Umwelt kann noch nicht mit einer gesundheitlichen Relevanz verknüpft werden. Gerade hier ist ein höheres Maß von Rationalität in den Diskussionen notwendig.

Für die Bewertung möglicher gesundheitlicher Gefahren von Pflanzenschutzmitteln wurde ein umfangreicher toxikologischer Anforderungskatalog formuliert und durchgesetzt. In Untersuchungen mit Versuchstieren - und zunehmend auch in alternativen Testansätzen - werden für Pflanzenschutzmittel die akuten und langfristigen Wirkungen ermittelt; ebenso werden Prüfungen vorgenommen auf krebserzeugende, erb- und fruchtschädigende Stoffeigenschaften. Das Verhalten von Wirkstoffen im Organismus, d.h. die Untersuchung des Stoffwechselverhaltens, die Ausscheidung und mögliche Anreicherung im Organismus wird ebenfalls in umfangreichen versuchen aufgeklärt. Pflanzenschutzmittel werden also umfassend geprüft, bevor sie auf den Markt gebracht werden dürfen.

Wie sicher sind nun Pflanzenschutzmittel in Bezug auf die Gesundheit?

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt können gesundheitliche Beeinträchtigungen für den Anwender und Verbraucher mit wissenschaftlichen Methoden nicht belegt werden. Eine sachgerechte Anwendung muß vorausgesetzt werden.

Für den Anwender von Pflanzenschutzmitteln könnten aufgrund der höheren Exposition Gefährdungen angenommen werden. Aus den vorliegenden epidemiologischen und auch arbeitsmedizinischen Studien ergeben sich jedoch keine überzeugenden Hinweise, die auf gesundheitliche Schäden hindeuten.

Man kann feststellen, daß die Rückstandssituation von Pflanzenschutzmitteln in oder auf Lebensmitteln insgesamt als unbedenklich angesehen werden kann. Die derzeitigen Kenntnisse der Rückstandssituation lassen mit hoher Wahrscheinlichkeit keine gesundheitliche Gefährdung der Verbraucher erwarten.

Trotz dieser insgesamt positiven Tendenzen verstummen die Diskussionen um den chemischen Pflanzenschutz nicht. Der Hintergrund ist folgender:

In letzter Zeit ist über das Vorkommen von Pflanzenschutzmitteln im Grundwasser berichtet worden. Die Konzentrationen liegen fast ausschließlich unter einem Mikrogramm Pflanzenschutzmittel/pro Liter Wasser und damit erheblich unterhalb eines Bereiches, der aus der Sicht des Gesundheitsschutzes relevant ist.

Mit anderen Worten: Die bisher gefundenen und in der öffentlichkeit diskutierten Konzentrationen an Pflanzenschutzmittel im Grundwasser, welches der Trinkwassergewinnung dient, sind für die Gesundheit nicht schädlich. Diese Aussage wird durch Ergebnisse der Arbeit internationale Gremien z.B. der Weltgesundheitsbehörde unterstützt. Die Weltgesundheitsbehörde hat für ausgewählte Stoffe Grenzwerte festgelegt, die bedeutend höher liegen als die hier in der Bundesrepublik Deutschland gefundenen Meßwerte. Die immer wieder sehr emotional vorgetragenen Hinweise, daß das Trinkwasser durch Pflanzenschutzmittel verseucht und vergiftet sei, stimmen somit nicht.

In der neuen, kürzlich in Kraft getretenen Trinkwasserverordnung wird für Pflanzenschutzmittel ein Grenzwert von 0,1 /ug pro Liter Trinkwasser pro Einzelstoff oder 0,5 /ug pro Liter Trinkwasser für die Summe aller Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel festgelegt. Dieser Wert dient der Vorsorge. Er ist kein Grenzwert, der eine Schwelle zu schädlichen Wirkungen darstellt; eine nachträgliche und über den Verordnungsgeber hinausgehende gesundheitsbezogene Interpretation ist nicht notwendig und auch fachlich nicht begründbar. Überschreitungen bedeuten somit nicht notwendigerweise ein gesundheitliches Risiko für den Verbraucher. Die grundsätzliche Überlegung der EG bei der Festsetzung des Trinkwasserwertes war: Anthropogen Stoffe dürfen das Grundwasser nicht verunreinigen. Damit ist das Spannungsverhältnis zwischen landwirtschaftlicher Bodennutzung und der damit verbundenen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln und dem angesprochenen Vorsorgeprinzip im Grundwasserbereich klar und eindeutig angesprochen.

Das Bundesgesundheitsamt sieht den Grenzwert der Trinkwasserverordnung, obwohl er erst 1989 in Kraft tritt, heute schon als Zielgröße im Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel an. Zum Erreichen des wünschenswerten Maßes an Trinkwasserreinheit reicht dies aber nicht aus.

Als für die Zukunft zu fordernde weitgehende Schutzmaßnahmen für Trinkwasser sind hier zu nennen:

- konsequente Kennzeichnung der Einzugsgebiete von Trinkwasserversorgungsanlagen und Ausweisung von Trinkwasserschutzgebieten;

- Ausweisung von Gebieten, in denen aufgrund der Boden- und hydrogeologischen Verhältnisse eine Anwendung von Pflanzenschutzmitteln zu unterbleiben hat;

- Verbesserung der Sachkunde der Landwirte im Hinblick auf den Trinkwasserschutz;

- Entwicklung von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln, die besser an die geologischen Gegebenheiten der Böden angepaßt sind.

Herr Dr. Müller Wegener hat hierzu dezidierte Vorstellungen bereits vorgetragen.

Der Industrie gegenüber hat das Bundesgesundheitsamt immer wieder betont, daß der 1989 in Kraft tretende Grenzwert der Trinkwasserverordnung für Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel jetzt schon in die Überlegungen einzubeziehen ist. Die sachgerechte Anwendung von Pflanzenschutzmitteln darf nicht zu einer Überschreitung der Trinkwasserwerte führen, darauf haben sich Landwirtschaft und Pflanzenschutzmittelhersteller einzustellen.

Die Vergangenheit hat gezeigt, daß Trinkwasser gelegentlich punktuell den Grenzwert der Trinkwasserverordnung für Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel überschreitet.

In solchen Fällen gilt es, nach sachgerechten gesundheitlich-hygienischen Kriterien zu entscheiden, ob das Trinkwasser bis zur Behebung der Verunreinigung weiter verwendet werden kann.

Die TrinkwV sieht hierfür Ausnahmeregelungen vor. Für diesen Fall stellt sich dann die Frage der gesundheitsbezogenen Bewertung von Stoffen. Die wissenschaftliche Basis für die Bewertung ist die Beurteilung der Exposition unter ungünstigen Bedingungen, die in Beziehung zu den Kenntnissen aus der Toxikologie des Stoffes gesetzt wird (wobei im Bereich der Lebensmittel Trinkwasser ein quantitativer Teilaspekt der Exposition ist). Dies ist die generell geübte Verfahrensweise bei der Festlegung oder Empfehlung von Grenzwerten, wobei die Intentionen eines umfassenden Gesundheitsschutzes zu berücksichtigen sind.

Diese Vorgehensweise wird vom Verordnungsgeber in der Begründung zur TrinkwV ausdrücklich gefordert; allgemeine Besorgnisse oder entfernte Möglichkeiten einer Gesundheitsschädigung sind nicht ausreichend, um Verbote zu begründen oder Ausnahmeregelungen zu erschweren.

Auf internationaler Ebene wurde zur Harmonisierung der Bewertung von Stoffen das ADI-Konzept unter anderen auch für Pflanzenschutzmittel entwickelt. Hierbei wird für einzelne Wirkstoffe auf Basis der Kenntnisse zur Toxikologie ein tolerierbarer Grenzwert empfohlen, bei dem bei lebenslanger Aufnahme durch den Menschen keine krankmachende Wirkung hervorgerufen wird. Vom Prinzip her gilt dieses Konzept auch für die Bundesrepublik Deutschland als akzeptiert. Da auch das Trinkwasser nur ein Teil der Lebensmittel ist, die eine Exposition des Menschen bedingen, ergibt sich keine Ausnahme im Rahmen der gesundheitlichen Bewertung. Jedenfalls sind keine wissenschaftlich fundierten Argumente bekannt, warum eine Exposition gegenüber Stoffen im Lebensmittel Trinkwasser nicht auch den weltweit anerkannten Prinzipien des Gesundheitsschutzes beurteilt werden sollte.

Der Verwendung von Pflanzenschutzmitteln in der modernen Landwirtschaft ist mit dem Grenzwert ein Normwert vorgegeben, den es einzuhalten gilt. Das Bundesgesundheitsamt wird, soweit es als einvernehmende Behörde in das Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel integriert ist, alle Bemühungen unternehmen, schon jetzt den von der TrinkwV vorgegebenen Wert einzuhalten. Diese Bemühungen umfassen:

- Kritische Überprüfung der bisher im Trinkwasser auffällig gewordenen Wirkstoffe. Hiermit verbunden sind Überlegungen zu weiteren restriktiven Maßnahmen wie
  -- Einschränkungen der Anwendungsbreite
  -- Herabsetzung der Aufwandmengen der entsprechenden Mittel
  -- verschärfte Auflagenerteilung

Sollte die Bewertung ergeben, daß selbst bei sachgerechter Anwendung von Pflanzenschutzmitteln - d.h. auch bei Einhaltung aller Auflagen -ein begründeter Verdacht besteht, daß der Trinkwasserwert nicht eingehalten werden kann, müssen stärkere restriktive Maßnahmen ergriffen werden. Erforderlichenfalls kann das Einvernehmen zur Zulassung eines Mittels nicht erteilt werden.

Auch sollten wir überlegen, ob im Zulassungsverfahren nicht die Möglichkeit besteht, weitere restriktive Ebenen zum Grundwasserschutz zu überdenken. Mit anderen Worten: Es ist doch überlegenswert, ob auf bestimmten Böden oder Regionen grundwasserkritische Pflanzenschutzmittel überhaupt eingesetzt werden sollten.

Erlauben Sie mir ein abschließendes Wort:

Zwischen der Vorsorge im Grundwasserschutz und der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln in der modernen Landwirtschaft besteht gegenwärtig ein Spannungsverhältnis. Dieses Spannungsverhältnis gilt es abzubauen und zwar durch rationales Handeln und nicht durch irrationale Forderungen.

Stetige Fortentwicklung der Kontrollsysteme im Grundwasserbereich, der Sachkunde des Landwirts und der Überprüfung der Erforderlichkeit des Einsatzes von Pflanzenschutzmitteln sollten gegenwärtig die Forderungen sein.

Forderungen nach generellen Verboten von Pflanzenschutzmitteln helfen niemandem und dienen nur sehr bedingt dem Schutz der Gesundheit und der Umwelt.

Die Erfahrungen zeigen, daß fachlich nicht begründete oder begründbare Verbote nur dazu führen, daß dem Teufel auf der einen Seite die Tür gewiesen wird und der Beelzebub etwas später durch eine andere Tür hereintritt. Mit anderen Worten:

Wir müssen lernen mit Pflanzenschutzmitteln sachgerechter als bisher umzugehen, wenn wir in Deutschland eine moderne Landwirtschaft umweltgerecht fortentwickeln wollen.

Gesichtspunkte des Grundwasserschutzes beim Vollzug des Pflanzenschutzgesetzes

W. Hertel

Zusammenfassung:

Im neuen Pflanzenschutzgesetz ist das Grundwasser als absolutes Schutzobjekt neben die Gesundheit von Mensch und Tier gestellt worden. Das Umweltbundesamt ist nach § 15 als Einvernehmensbehörde zuständig für die Prüfung und Bewertung von PSM hinsichtlich der Belastung von Grund- u. Oberflächenwasser. Es wird ein Konzept vorgestellt, nach dem die Prüfungen und Bewertungen im UBA durchgeführt werden.

Einleitung:

Der Schutz des Grundwassers ist ein Schwerpunkt in der Umweltpolitik der Bundesregierung.
Grundlegende Forderung für das Grundwasser ist, es in einem möglichst sauberen, natürlichen Zustand zu erhalten. Der Eintrag anthropogener Stoffe muß, soweit irgend möglich, vermieden werden.
Grundwasserschäden sind Langzeitschäden, die nur sehr schwer oder überhaupt nicht zu beheben sind. Es ist daher äußerst wichtig, durch vorsorgende Maßnahmen schädliche Einträge von Stoffen zu verhindern.

Gesetzliche Grundlagen:

Durch Novellierung bzw. Neufassung verschiedener Umweltgesetze (so Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts = Wasserhaushaltsgesetz, Gesetz zum Schutz der Kulturpflanzen = Pflanzenschutzgesetz) hat die Bundesregierung die Voraussetzungen für den Grundwasserschutz geschaffen.
So wird im neuen Pflanzenschutzgesetz das Grundwasser als absolutes Schutzobjekt gleichberechtigt neben den Schutz der Gesundheit von Mensch und Tier gestellt.
Das Umweltbundesamt ist neu in den Vollzug des Gesetzes eingebunden worden. Es ist neben dem Bundesgesundheitsamt Einvernehmensbehörde im Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel und nach § 15 zuständig für die Vermeidung von Schäden, die durch Belastung des Wassers, der Luft, sowie durch Abfälle auftreten können.
Eine Zulassung von Pflanzenschutzmitteln ist ohne das Einvernehmen des Umweltbundesamtes nicht möglich.
Das Amt ist nach Gesetz sowohl für den Schutz des Grundwassers als auch des Oberflächenwassers zuständig. Trinkwasserbelastungen werden dagegen vom Bundesgesundheitsamt geprüft und bewertet.

Schutzziel:

Wegen des besonderen Schutzes des Grundwassers mußten die Prüfanforderungen zur Ermittlung des Gefährdungspotentials ausgeweitet werden.
Stoffbelastungen des Grundwassers wirken sich in der Regel langfristig deswegen aus, weil Abbau-, Eliminations- und Festlegungsvorgänge hier sehr viel langsamer ablaufen und Kontaminationen wegen der meist sehr geringen Fließgeschwindigkeit auch nach Beendigung des Stoffeintrags noch lange bestehen bleiben.
Da in der Bundesrepublik für die Belastung durch Pflanzenschutzmittel Felduntersuchungen erst relativ spät begonnen haben, kann über den Eintrag und die Auswirkungen dieser Stof-

fe abschließend noch nichts ausgesagt werden. Erschwerend kommt hinzu, daß von den hier in Pflanzenschutzmitteln zugelassenen Wirkstoffen erst für knapp die Hälfte Analysenverfahren zur Verfügung stehen, deren Nachweisgrenze so tief liegt, daß die nach der Trinkwasserverordnung geforderten Grenzwerte sicher kontrolliert werden können.
Dennoch kann aus Untersuchungen des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene und der Wasserversorgungsbehörden, aber auch aus dem Monitoringprogramm des Industrieverbandes Pflanzenschutz abgelesen werden, daß Pflanzenschutzmittelwirkstoffe in das Grundwasser gelangen können.
Für die Befunde sind verschiedene Erklärungen möglich: So kann durch nicht sachgemäße Anwendung, durch besondere hydrologische und geologische Verhältnisse, aber sicher auch aufgrund stoffimmanenter Eigenschaften eine Grundwasserkontamination erfolgen.

Durch das Pflanzenschutzgesetz und den Prüfauftrag für die Zulassung der Pflanzenschutzmittel sind obere Bundesbehörden aufgefordert, Sorge dafür zu tragen, daß Grundwasser nicht durch den Gebrauch oder die Beseitigung von Pflanzenschutzmitteln belastet wird.

Prüfkonzept des UBA:

Im Umweltbundesamt ist ein Konzept entwickelt worden, nach welchem eine Prüfung und Bewertung hinsichtlich Art und Umfang der Belastung des Grundwassers vorgenommen werden kann.
Kriterien für einen Verdacht der Kontamination des Grundwassers durch Stoffe sind deren
- Mobilität
- ihre schwere Abbaubarkeit
- die Anreicherung und
- ihre Einstufung als wassergefährdend nach dem Katalog wassergefährdender Stoffe

der Kommission wassergefährdender Stoffe.
Beim Zusammentreffen der oben genannten Eigenschaften und be-

sonders dann, wenn ein Wirkstoff mit Konzentrationen > 0.1 µg/l gefunden worden ist, muß von einer nachteiligen Veränderung des Grundwassers ausgegangen werden.
Es sollen jetzt Kriterien aufgezählt werden, mit denen Pflanzenschutzmittel mit einem Potential zur Grundwasserverunreinigung identifiziert werden können.

Abb. 1

Kriterien

- Wasserloeslichkeit > 30 mg/l
- Adsorptionskonstante K_{oc} < 500 bzw.
- Adsorptionskoeffizient K_F < 10
- Eluat aus Bodensaeulen mit sandigem Lehm > 10% des aufgegebenen Wirkstoffs (BBA/Merkbl.37)

und

- Aerober Metabolismus Boden $t_{1/2}$ > 3 Wochen
- Anaerober Metabolismus Boden $t_{1/2}$ > 3 Wochen
- Dissipation $t_{1/2}$ > 3 Wochen
- Hydrolyse $t_{1/2}$ > 6 Monate
- Photolyse $t_{1/2}$ > 3 Tage

und

- Hohe Aufwandmengen oder/und haeufige Applikation des Wirkstoffs

oder

- Wirkstoff wurde an mindestens zwei hydrogeologisch unterschiedlichen Standorten im Grundwasser > 0.1 µg/l gefunden

Bei entsprechendem Potential einer Grundwasserkontamination werden computergestützte Modellrechnungen (Sesoil, PRZM) unter Annahme spezifischer sowie "worst case" Voraussetzungen (Zeitpunkt der Applikation, Kulturtechnik, Erosionsanfälligkeit u. a.) durchgeführt. Die Rechenmodelle sind hierfür an Bundes-

deutsche Verhältnisse und Klimabedingungen angepaßt worden. Hinsichtlich der Wirkstoffeigenschaft "Anreicherung" wird sowohl auf die Grundwasserneubildungsrate als auch auf die oberen 0.3 m des Grundwassers normiert.
Zur Validierung rechnerisch ermittelter schädlicher Auswirkungen auf das Grundwasser werden Lysimeter-, ersatzweise Freilandversuche im Boden gefordert.

Lysimeterversuche sind unter Verwendung gewachsener Bodenkerne von 1 m Mächtigkeit und ca. 1 qm Fläche vorzunehmen. Hierbei sind leichte Böden (lehmiger Sand, Ton- und Schluffgehalt jeweils max. 10 %) mit einem schwachen Humusgehalt von maximal 1 % organischem Kohlenstoff im Bearbeitungshorizont, zu verwenden.
Freilandversuche sind an mindestens 2 Standorten auf ebenem Gelände durchzuführen. Die Bodenart muß den für Lysimeterversuchen beschriebenen entsprechen. Weitere Voraussetzung des jeweiligen Standorts ist ein Grundwasserflurabstand von etwa 1 m sowie eine Grundwasserneubildungsrate von ca. 180 - 200 mm. Dabei ist das Bodenprofil in 20 cm Schichten auf den Wirkstoff und biologisch wirksame Hauptmetabolite (Wirksamkeit als Pflanzenschutzmittel, bzw. meßbare Erhöhung der Auswirkungen des Wirkstoffs auf Wasserorganismen oder von humantoxikologischer Bedeutung) zu untersuchen.

Das Einvernehmen nach § 15 Abs. 2 Pflanzenschutzgesetz zum Schutz des Grundwassers vor schädlichen Auswirkungen wird versagt, wenn - empirisch gestützt - die Eigenschaften

- Mobilität
- schwere Abbaubarkeit
- Anreicherung
- wassergefährdend

nachgewiesen sind.

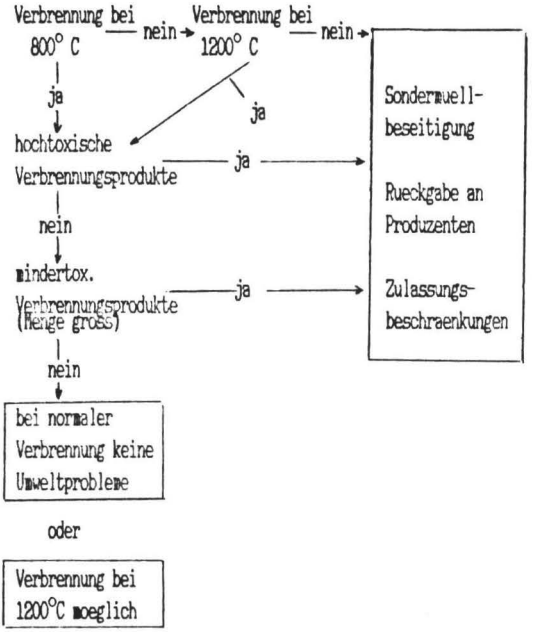
Einzelne Eigenschaften (z. B. Anreicherungsverhalten, schwere Abbaubarkeit) brauchen dann nicht besonders ausgeprägt zu sein, wenn die weiteren Parameter in hohem Maße (z. B. Mobilität, Wassergefährdung) für eine Verweigerung des Einvernehmens sprechen. Dies ist besonders dann der Fall, wenn das tatsächliche Auftreten eines Wirkstoffes im Grundwasser in Konzentrationen 0.1 µg/l an unterschiedlichen Standorten, die für die jeweiligen Kulturen repräsentativ sind, nachgewiesen worden ist.

Das Umweltbundesamt hat auch zu prüfen, wie eine schadlose Beseitigung von Pflanzenschutzmittelresten und Verpackungsmaterialien erfolgen kann. Hierzu werden im neuen Antragsformular auch Angaben gefordert, wie die Reste ordnungsgemäß beseitigt werden sollen, daß keine Belastung von Boden und Grundwasser auftreten kann. Es muß z. B. angegeben werden, wie sich die Inhaltsstoffe bei der Verbrennung bei den Temperaturen einer normalen und bei der Sondermüllverbrennung verhalten (Abb. 2).
Grundsätzlich ist eine Verbrennung der Deponierung vorzuziehen, doch kann in Sonderfällen auch die Deponierung die Methode der Wahl sein. Auch hierbei muß sichergestellt sein, daß eine Verlagerung in das Grundwasser ausgeschlossen ist.

Schlußfolgerung:

Zusammenfassend ist zu sagen, daß das neue Pflanzenschutzgesetz den Grundwasserschutz in hohem Maße verbessert hat. Dies wird dazu führen, daß bei der Entwicklung neuer Mittel von vornherein sichergestellt ist, daß unerwünschte Stoffe vom Grundwasser ferngehalten werden. Allerdings wird auch dann bei Extremsituationen in Einzelfällen mit einem Durchbrechen von Wirkstoffen gerechnet werden müssen.
Für diese Fälle müssen Maßnahmen getroffen werden, für begrenzte Zeiträume durch zusätzliche Reinigungsschritte das Rohwasser soweit zu dekontaminieren, daß eine einwandfreie

Abb. 2



Trinkwasserversorgung gewährleistet werden kann, ersatzweise käme ein Aufmischen mit unkontaminiertem Wasser infrage. Zum Schluß möchte ich allen Kollegen, besonders aber Herrn Dr. Klein danken, die das hier vorgestellte Konzept erarbeitet haben.

Diskussion II

Vortragende: K. Schinkel, W. Lingk, W. Hertel
Vorsitzender: H. Scholz

Dr. Habel, Landratsamt Konstanz: Zu ihrem Vorschlag Herr Lingk, Wasserschutzgebiete auszuweisen, und die Überwachung zu intensivieren darf ich folgendes ausführen: Wir können leider noch keine Aussage darüber treffen wie sich die Pestizidüberwachung durchführen läßt, denn die ersten Untersuchungen laufen gerade erst an. Wir können vielleicht die Erfahrung einbringen, die wir bei der Nitratüberwachung gemacht haben. Man muß allerdings eines deutlich sehen: Arbeitssparende Maßnahmen, Ertragssteigerungen und die Anwendung von Pflanzenbehandlungsmitteln verursachen einen echten kaum lösbaren Interessenkonflikt. Hierbei müssen wir erkennen, daß die Möglichkeiten einer flächendeckenden Überwachung beschränkt sind. Bei Flächenstillegungen ist darüber hinaus zu befürchten, daß die Landbewirtschaftung auf den Restflächen intensiviert wird. In fast allen Fällen mußten wir bei unseren Kontrollen feststellen, daß das ökonomische Prinzip bei der Landwirtschaft absolute Priorität hat und das es nicht möglich ist, eine flächendeckende Überwachung vorzunehmen. Es wäre wünschenswert, schon jetzt die Landwirtschaftsverwaltung verstärkt in die Überwachung einschalten. Bei Berücksichtigung möglicher materieller Konsequenzen für die Landwirtschaft wird man bald an eine Grenze stoßen, die die Berücksichtigung wasserwirtschaftlicher Belange erschwert. So wie es mit dem Nitratproblem ist, wird es möglicherweise auch bei einer ungünstigen Vorausschau mit der Anwendung der Pestizide werden.

Dr. Kubiak, Landes-, Lehr- u. Forschungsanstalt Neustadt: Herr Schinkel, zwei Anmerkungen und Fragen. Die erste Frage: Sie sprachen das Merkblatt 37, zum Leaching-Verhalten der Wirkstoffe in Bodensäulen an, und sprachen davon, daß es sich dabei um ein worst case Modell handelt. Ich gebe Ihnen recht, wenn Sie damit die Gesamtmenge an Wirkstoff meinen, die Sie durch eine solche Bodensäule chromatographieren. Wenn wir aber die Konzentrationen betrachten, so könnte es durchaus sein, daß wir hier einen anderen Fall haben. Wir wissen aus Desorptionsuntersuchungen zur potentiellen Pflanzenverfügbarkeit, daß mit steigender Wassermenge zwar die Menge an Wirkstoff absolut zunimmt, die Konzentration, aber wird geringer werden, lassen sie

es mich einmal überspitzt formulieren, so daß es ja auch sein könnte, daß Sie mit diesen hohen Bewässerungsmengen: 200 mm entsprechend unter Umständen ein best case Modell haben könnten, was die Konzentration anbelangt. Würden Sie das auch so sehen oder gibt es da andere Aspekte.
Zweite Anmerkung: Sie sprachen davon, daß wir einen Forschungsbedarf haben in Richtung Wechselwirkung von Mikroorganismen und Pflanzenschutzmitteln im Untergrund. Es ist ja nicht so, daß wir hier gar nichts wissen. Wir wissen einerseits aus detaillierten Lysimeterstudien mit ^{14}C- markiertem Material, daß das, was an Radioaktivität die oberen 20 cm des Bodens verläßt, meistens unter 1% der applizierten Menge liegt und nur ein Teil davon ist noch Wirkstoff oder Metabolit. Wir wissen zum anderen, daß die Biomasse unterhalb der 30 cm Grenze, also unterhalb der Ackerkrume, um den Faktor 10-20 geringer ist als im Oberboden. Von daher kann ich ein aktuelles Problem in dieser Frage nicht erkennen. Könnten Sie konkretisieren, was Sie damit meinen?

Dr. Tent, Gesundheits- und Umweltamt Wandsbek, Hamburg: Wir haben zum einen zu tun mit den privaten Brunnenbesitzern, die hier noch gar nicht angesprochen wurden, zum anderen über Umweltbeschwerden auch mit den privaten Anwendern von PSM. Ich habe drei konkrete Fragen. Die erste Frage betrifft: Wie unterscheiden sie die Landwirtschaft von privaten Anwendern von PSM in der Zulassung? Dies im Hinblick darauf, daß die sachgemäße Anwendung - die hier immer wieder zitiert worden ist - gerade von den privaten Anwendern zu erheblichen Anteilen nicht eingehalten wird.
Die andere Frage betrifft die Privatbrunnenbesitzer: Wie stellen sie sicher, daß Privatbrunnenbesitzer auch geschützt werden? Sagen sie jetzt bitte nicht durch Anschluß an die zentrale Wasserversorgung. Damit vertagen wir das Problem nur um zehn Jahre. Hier möchte ich auch anschließen an den Nitratbeitrag von vorhin. Wie also stellen Sie das sicher?
Zum Dritten: Wenn das Kind in den Brunnen gefallen ist, wie gehen sie dann damit um? Herr Lingk, ich kann Ihnen nicht zustimmen, daß Sie sagen, sie machen im Einzelfall dann eine ökotoxikologische oder humantoxikologische Untersuchung. Denjenigen möchte ich sehen, der das politisch durchsteht.

Dr. Klein, WaBoLu Berlin: Wir sind im Übergang von der ein wenig politischen zur schon richtig wissenschaftlichen Darstellung des Ganzen. Und eine Frage, die ich ein wenig an Herrn Scholz richte aber ganz konkret an Herrn Lingk, im Zusammenhang mit der wissenschaftlichen Überprüfung eines Grenz-

wertes, der nicht aufgrund toxikologischer Kriterien festgelegt wurde. Sie sagten, die toxikologische Überprüfung eines solchen Grenzwertes sei nicht notwendig, dem ist in gewisser Weise zuzustimmen. Ich möchte aus der wissenschaftlichen Perspektive ergänzen, sie darf aber auf jeden Fall nicht verboten sein. Und die Diskussion darüber, wie weit ein ursprünglich nach reinen Vorsorgeprinzipien festgelegter Grenzwert auch toxikologische Relevanz bekommen kann, wenn man sich längere Zeit damit beschäftigt, Literatur sammelt und auswertet usw., sollte auf jeden Fall Gegenstand der offenen Diskussion sein, um die Glaubwürdigkeit, die ja schwer angekratzt ist wieder auf die Füße zu stellen.

Reg-Dir. Vorreyer, BMU, Bonn: Ich habe Herrn Schinkel so verstanden, daß er nach wie vor die W-1- und W-2- Auflagendifferenzierung beibehalten will. Meine Frage an Herrn Lingk: Teilen Sie diese Auffassung, als diejenige Behörde, die für die Gesundheitsbeurteilung zuständig ist. Wenn ich Sie recht verstanden habe, sagten Sie, es gäbe zwar keine nennenswerten Abbau mehr im Grundwasser, aber es gäbe Adsorptionsvorgänge, die zu einer Verminderung führten. Ich meine, wenn das wirklich so ist, dann ist dieser Ansatz, W-1 oder W-2-Auflagen zu erteilen, völlig falsch, denn es kommt dann im wesentlichen auf die Menge der Stoffe an, die eingetragen werden. Da der Bereich des weiteren Wasserschutzgebietes, also die Zone III, erheblich größer ist, würde hier bei gleichen Bodenverhältnissen eine erheblich größere Menge eingetragen werden können, so daß also die Adsorption im Bereich der Zone II gar nicht ausreichend zum tragen käme. Und zum Zweiten ist die Adsorption ja auch ein reversibler Vorgang, d.h. irgendwann kann das Zeug wieder mobilisiert werden und dann dennnoch ins Trinkwasser gelangen.
Meine dritte Bemerkung ist: Wenn Sie schon bei W-Auflagen differenzieren, wäre ich dankbar, wenn sie nicht die gleichen Kriterien anlegten, wie sie jetzt z.B. bei Atrazin angelegt werden, denn da hat sich ja die Fehleinschätzung ganz deutlich gezeigt, weil eben nichts mehr im Grundwasser abgebaut wird.

Min-Dir. Dr. Scholz, BMELF Bonn: Ich möchte zwei Fragen an Herrn Lingk richten. Sie haben ja zwei Stichworte in die Diskussion geworfen:
(1) Das BGA sieht den Grenzwert für PSM als Zielgröße an. Meine Frage: Was verstehen die Juristen im BGA unter Zielgröße? Meines Erachtens ist Zielgröße etwas anderes als Grenzwert.

(2) Das zweite Stichwort: Ausnahmeregelungen nach dem 01.10.1989. Da drängt sich meines erachtens bei Wasserversorgungsbetrieben, der Landwirtschaft und der Pflanzenschutzmittelindustrie die Frage auf: Wie lange gelten diese Ausnahmeregelungen?

Dr. Schinkel, BBA Braunschweig: Zunächst zu den Fragen von Herrn Kubiak: Wir sind schon der Meinung, daß das Merkblatt 37 bzw. die Richtlinie IV 4.2, wie sie jetzt heißt, mit der Simulation von 200 mm Niederschlag in zwei Tagen eine "worst-case-Situation" widerspiegelt; denn es ist ja im Grunde genommen nicht so sehr ein Chromatographievorgang, der hier stattfindet, sondern es ist mehr oder weniger ein Durchspülen der Wirkstoffe. Nur wenn diese über sehr geringe Löslichkeit und über ein ausgesprochen hohes Adsorptionspotential verfügen, dann werden sie zurückgehalten. Ich meine, die Ergebnisse zeigen durchaus eine Übereinstimmung hinsichtlich der Durchlaufraten mit den Ergebnissen, die uns aus der Praxis berichtet worden sind. Es ist auch so, daß die neue Richtlinie, die das Versickerungsverhalten der Metaboliten, so weit das erforderlich ist, mit einbezieht, sowie alternativ zu dem üblichen Beregnungsmodus auch noch einen anderen Beregnungsmodus vorsieht, der mit geringeren Wassermengen über einen längeren Zeitraum arbeitet, so daß auf diese Weise vielleicht die Wirkstoffe erfaßt werden.
Was die Wechselwirkung mit den Mikroorganismen des Untergrundes anbetrifft, so hatte ich diesen Passus gebracht, um hier die Möglichkeit einer schädlichen Auswirkung auf das Grundwasser aufzuzeigen. Natürlich wissen wir, daß im Untergrund nur eine ausgesprochen geringe mikrobielle Aktivität herrscht. Die Mittel, die in den Untergrund vordringen, treten hier nur in einer sehr geringen Konzentration auf. Aber auf der anderen Seite wird diese Konzentration - das kommt auf den Standpunkt an - offensichtlich in vielen Fällen als zu hoch angesehen, auch wissen wir noch recht wenig über die Wechselwirkung zwischen diesen Wirkstoffen und den Mikroorganismen des Untergrundes, darum müßte man sich vielleicht einmal kümmern.

Prof. Lingk, BGA Berlin: Ich möchte versuchen die ersten beiden Fragen zu beantworten und zwar die zur Problematik verbrauchernaher Pflanzenschutzmittel. Bei diesen PSM ist in der Tat ein Problem für eine sachgerechte Anwendung gegeben. Wir können in der Zulassung nur darauf hinarbeiten - das wird Herr Schinkel bestätigen können - indem wir versuchen, verbrauchernahe Produkte besonders sicher zu machen, d.h. möglichst viel Sicherheitstechnik

in das Produkt zu integrieren, wie z.B. automatische Gießvorrichtungen usw.. Damit ist natürlich die Anwendung oder der verantwortungsvolle Umgang mit PSM im Privatbereich noch nicht gewährleistet und hier, glaube ich schlichtweg, müßte mehr Aufklärung geleistet werden als bisher. Möglicherweise sogar Aufklärung bis dahin, dem Verbraucher einmal deutlich zu machen, wie weit er überhaupt PSM in seinem privaten Bereich braucht; auch hier ist also eine ernsthafte Überprüfung der Erforderlichkeit notwendig.
Zur Frage, wie soll es nun mit den privaten Brunnen gehalten werden? Soviel ich weiß, unterliegen auch private Brunnen der Trinkwasserverordnung, d.h. sie müssen in gleichem Maße beprobt werden, und es sollten hier die gleichen Kriterien gelten, wie für die öffentliche Trinkwasserversorgung auch.
Herr Klein, zur Frage Trinkwassergrenzwert, wissenschaftliche Begründung und Vorsorge. Ich will nicht ausschließen, daß ein Grenzwert, der heute mit den Argumenten der Vorsorge etabliert wird, möglicherweise in zehn oder 15 oder hundert Jahren oder vielleicht überhaupt nicht wissenschaftlich begründet werden kann. Nur möchte ich auf der einen Seite nicht, daß man sagt, der Trinkwassergrenzwert ist nach den Prinzipien einer weitreichenden Vorsorge festgelegt worden und man ihn letztenendes auch mit diesen Prinzipien - eher politisch motivierten Prinzipien - durchzusetzen hat, auf der anderen Seite den Grenzwert nicht noch nachträglich fachlich begründet oder möglicherweise ins hypothetische Räsonieren gelangt, wie weit hier wirklich noch Restrisiken zu betrachten sind. Ich halte es nicht für notwendig, so zu argumentieren, sondern es bleibt ein Akt der Vorsorge und - so wie es hier Prof. Steinbach gesagt hat - dies gilt es durchzusetzen. Es bedarf keiner Begründung dieses Grenzwertes, zumindest nicht mit naturwissenschaftlichen Kategorien, wenn diese nicht sinnfällig in die Diskussion eingeführt werden können.
Zur Ihrer Frage, Herr Scholz, Sie sagten die Zielgröße ist 0,1 ppb und was wir uns darunter nun exakt für das Zulassungsverfahren vorstellen. Sie sprechen einen Zwiespalt an, den eigentlich der Gesetz- oder Verordnungsgeber beseitigen müßte. Das Pflanzenschutzgesetz spricht von der Gefahrenabwehr, die wasserrechtlichen Regelungen reden eher von weit im Vorsorgebereich liegenden Prinzipien; das ist insgesamt etwas inkompatibel. Aber, wir werden unsere Entscheidungen, so weit wir im Zulassungsverfahren beteiligt sind, an den Vorgaben des Pflanzenschutzgesetzes ausrichten müssen, d.h. sachgerechte Anwendung von Pflanzenschutzmitteln darf nicht dazu führen, daß der Trinkwasserwert von 0,1 ppb überschritten wird.

Zur Frage der Ausnahmegenehmigungen. Ausnahmegenehmigungen werden doch wohl dann zu überlegen und zu erteilen sein, wenn es gilt, eine Güterabwägung vorzunehmen zwischen einer behelfsmäßigen Trinkwasserversorgung und einem bestimmten Rückstandswert eines Pflanzenschutzmittels im Trinkwasser. Es gilt dann die Frage zu beantworten, wie groß ist das Risiko der Trinkwasserversorgung, wenn sie auf anderem Wege nicht wieder nach den Normen der Trinkwasserverordnung hergestellt werden kann; oder einfacher wie groß sind die Risiken, wenn ich den Trinkwasserhahn, salopp gesagt, schließe.
Zur Dauer der Ausnahmegenehmigung. Sicherlich wird man hier an längere Zeiträume denken müssen und ich glaube, daß die Zeiten auch von flankierenden Maßnahmen im Rahmen der Ausnahmegenehmigung abhängig sein müssen. Man wird nicht einfach nur Ausnahmen nach dem Motto genehmigen können: Jetzt ist der Trinkwasserwert 0,5 ppb, ist nicht schlimm und nun werden wir einmal für drei Jahre einen Wert von 1 ppb tolerieren. Ich glaube, hier müssen begleitende Maßnahmen zur Sanierung eingeführt werden, darüber wird im Bundesgesundheitsamt nachgedacht. D.h. man muß eine konsequente Ursachenermittlung betreiben, alle Möglichkeiten zur Sanierung ausschöpfen, die möglich sind. An diesen Bedürfnissen wird man die Zeitenräume abschätzen müssen für die eine Ausnahmegenehmigung letztendlich gegeben wird. Es werden nicht Tage sein, sondern es wird sicherlich in manchen Fällen notwendig sein, an längere Zeiträume zu denken. Für den Fall der Ausnahmegenehmigung gelten die - das versuchte ich in meinem Vortrag klar zu machen - toxikologischen Bewertungen oder Mechanismen der Bewertung, so wie sie für alle anderen Chemikalien auch herangezogen werden.

Prof. Hertel, UBA Berlin: Ich bin mit keiner Frage direkt angesprochen worden, möchte aber noch ein Argument vortragen, was hier vielleicht ein bißchen zu kurz gekommen ist. Es wird immer von der toxikologischen Bewertung gesprochen. Hierfür sind wir nicht zuständig und das werden wir auch nicht tun. Es gibt aber Organismen gerade Wasserorganismen, die z.T. wesentlich empfindlicher auf PSM ansprechen als der Warmblüter und da der Naturhaushalt jetzt in die Prüfung miteinbezogen wird, bin ich der Meinung, daß man die Untersuchung hinsichtlich Algentox, Daphnientox, Fischtox usw. durchaus nicht vernachlässigen kann.

Dr. Schinkel, BBA Braunschweig: Herr Vorreyer, wir sehen vorerst, keinen Anlaß von dieser Praxis der Unterscheidung der W-1- und W-2-Mittel abzuweichen. In der Tat ist es so, daß zwischen den W-1- und W-2-Mitteln Unter-

schiede bestehen, die wir nicht einfach ignorieren können und zwar sowohl hinsichtlich der Abbaubarkeit als auch der Versickerungsneigung. Wenn Sie jetzt das Atrazin als Beispiel einer Fehleinschätzung heranziehen, so ist dieses Beispiel nicht geeignet, das Prinzip dieser Unterscheidung generell in Frage zu stellen. Bei den Atrazinbefunden, die ja anscheinend massenweise vorgekommen sind, ist es bis jetzt unterblieben - jedenfalls habe ich bis jetzt keine Kenntnis davon erhalten, ob überhaupt jemals Anstrengungen unternommen worden sind - den Ursachen dieser Befunde nachzugehen. Ich meine, den Ursachen, die über die normale Anwendung des Atrazin hinausgehen, beispielsweise in Richtung Fehlanwendungen, in Richtung Unfälle usw.. Insofern sehen wir im Moment keinen Anlaß, von dieser Unterscheidung abzuweichen. Dazu sind die Unterschiede doch zu deutlich.

Min-Dir. Dr. Scholz: Ich möchte eine Anmerkung machen: Im Bundesrat neigt man mehr der Ansicht von Herrn Vorreyer zu.

Dr. Schinkel, BBA Braunschweig: Ich darf noch etwas hinzufügen: Als jetzt bekannt wurde, daß die Absicht besteht, die W-2-Mittel in die Anwendungsverordnung aufzunehmen, habe ich verschiedentlich Anrufe von Praktikern bekommen, die mich gefragt haben: "Um Gottes Willen, was sollen wir denn da machen, ich liege ja im Wasserschutzgebiet?"
Mit anderen Worten, es haben hier bisher eindeutig Fehlanwendungen stattgefunden. Gegen die Anweisungen der Auflage ist in den Wasserschutzgebieten mit diesen Mitteln gearbeitet worden.

Dr. Bleibaum, Industrieverband Pflanzenschutz Frankfurt: Gestatten Sie mir bitte einige Anmerkungen rechtlicher Art. Die Vertreter aller Zulassungsbehörden sind mehr oder minder wie selbstverständlich davon ausgegangen, daß der 0,1 ug/l-Grenzwert der Trinkwasserverordnung Auswirkungen für das Zulassungsverfahren hat. Dem möchte ich meine These gegenübersetzen, daß es sich um eine Maßnahme der Selbstverantwortung der Industrie handelt, wenn im Zulassungsverfahren Angaben zu einem Analysen-Methodenverfahren für Rückstände in der Größenordnung von 0,1 ug/l gemacht werden. Denn die Trinkwasserverordnung richtet sich lediglich an die Betreiber von Wasserversorgungsanlagen. Diese haben sicherzustellen, daß das abgegebene Trinkwasser den Maßstäben der Trinkwasserverordnung genügt. Dennoch zieht die Industrie mit. Sie liefert soweit möglich diese Methoden, auch um dem Vorsorgegrundsatz im Wasserecht gerecht zu werden. Aber Vorsorge hat eine

Grenze. Man kann nicht unter Berufung auf das Vorsorgeprinzip, einschneidende gesetzliche und zulassungsbehördliche Entscheidungen beliebiger Art vertreten, sondern es muß sich stets um eine stoffbezogene und individuelle Beurteilung handeln. Es darf also keine Vorsorge ins Blaue hinein betrieben werden und an rechtlichen Maßstäben gemessen, bedarf es, wie Herr Lingk betont hat, unter Umständen keiner wissenschaftlichen Begründung, aber zumindestens müssen die Politiker deutlich machen, daß es sich um verhältnismäßige und erforderliche Entscheidungen handelt. In den Diskussionsbeiträgen heute morgen ist schon verschiedentlich betont worden, es kann nicht allein Aufgabe der BBA und der anderen am Zulassungsverfahren beteiligten Behörden sein, sämtliche Risiken von Pflanzenschutzmitteln allein am Zulassungsverfahren festzumachen. Hier ist eine konzertierte Aktion der PSM-Hersteller, der Landwirtschaft, der Wasserwirtschaft und der Wasserbehörden erforderlich.

Dr. Amann, Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft München: Meine Frage an Herrn Lingk: Sie haben, wenn ich recht verstanden habe, gesagt, daß für private Wasserversorgungen die gleichen Voraussetzungen wie für öffentliche Wasserversorgungen gelten müßten. Ist Ihnen bewußt, daß es hier um Größenordnungen nicht von einigen tausend Schutzgebieten geht, die, wie vorher diskutiert wurde, ja eh zu klein sind, sondern daß es hier um Hunderttausende bis Millionen solcher Schutzgebiete ginge und daß dies ein Aufwand ist, den die Verwaltung nicht leisten kann. Man muß also hier, nicht bei der Verwaltung ansetzen, sondern bei den Mitteln, bei den PSM selbst.

Prof. Seeber, WaBoLu Berlin: Die in den Diskussionen immer wieder laut gewordenen Forderungen nach einem exakten Nachweis eines meßbaren Schadensausmaßes als Basis eines Vorsorgewertes verkennen im Prinzip den Grundsatzgedanken zur Umweltvorsorge: Vorsorge bedeutet Handlungsbedarf im Vorfeld eines Schadenseintrittes; sie bedeutet insbesondere Schutzmaßnahmen auch bei noch nicht ausreichenden naturwissenschaftlichen Erkenntnisstand, wie es von Herrn Ruchay und von den anderen Referenten, insbesondere auch von Herrn Steinbach dankenswerterweise hervorgehoben worden ist. Es muß noch einmal darauf hingewiesen werden, daß Grundwasserschutz gleichzusetzen ist mit Großbiotopschutz. Der Handlungseingriff bei Großbiotopen kann im Falle von Schadstoffkontamination nicht erst ab eintreten humantoxikologisch relevanter Schadwirkungen erfolgen, denn Grundwasser kann nicht - wie beispielsweise ein verdorbenes Lebensmittel - einfach aus dem Verkehr gezo-

gen werden. Die Berechtigung eines restriktiven Ansatzes im Umweltschutz bei der Ausbringung neuer "Stoffe" zeigt z.B. die Diskussion um Bacillus thuringiensis im Rahmen des integrierten Pflanzenschutzes. Galt Bacillus thuringiensis noch vor wenigen Jahren als vollkommen apathogen, so sieht heutzutage die Situation - wo man mehr über ihn weiß - ganz anders aus. Strengere Zulassungsbestimmungen sind daher notwendig und durchaus begrüßenswert. Hier bestehen z.Z. möglicherweise formale Schwierigkeiten mit den EG-Bestimmungen, aber bei Nichtbeachtung notwendiger Umweltschutzauflagen werden eines Tages diese Länder einen harten Tribut zahlen müssen, der wahrscheinlich und insbesondere ökonomisch viel höher zu Buche schlagen wird, als die vermeintlichen Umweltschutzauflagen zur Zeit ausmachen. Und langfristig können die Reparaturmaßnahmen im Grundwasserschutz nicht ausschließlich auf die Wasserwerke verlagert werden. Das ist vom Ansatz her eine falsche Strategie.

Prof. Lingk, BGA Berlin: Ich möchte zuerst Herrn Amann antworten. Es wurde wieder die Forderung nach dem Mittelverbot ausgesprochen. Hier müßte man sich über Strategien überhaupt im Chemiebereich einmal unterhalten, wo eine höhere Effektivität liegt: Im Verbot einzelner Stoffe oder in der Zurverfügungstellung von mehreren Stoffen und Produkten und deren richtiger Handhabung. Ich glaube, die Zukunft muß doch eher heißen, eine Verbesserung der Sachkunde ist notwendig und möglicherweise darin münden, daß wir auch etwas weiter träumen über die Auflagen W-1 und W-2 hinaus; daß man vielleicht einmal daran denkt eine bodenspezifische Pflanzenschutzmittelanwendung ins Auge zu fassen. Eine bodenspezifische oder hydrogeologisch orientierte Anwendung ist vermehrt in der Zukunft zu berücksichtigen. Es wird dann auch Aufgabe des Landwirtes sein, seinen Boden und die Grundwasserverhältnisse zu kennen. In dieser Situation ist es dann besser, der Landwirt hat die Möglichkeit aus einem großen Kanon von Mitteln das günstigste und das notwendige Mittel anzuwenden. Wenn weniger Mittel vorhanden sind, wenn nicht substituiert werden kann, treten alle die Probleme auf, die wir im Pflanzenschutz schon einmal durchgemacht haben. DDT ist das Beispiel. DDT war und ist ein Problem, weil es zur damaligen Zeit nur DDT gab und andere Mittel in die Praxis nicht breit eingeführt wurden, aus welchen Gründen auch immer.
Ich möchte aus der Sicht des Bundesgesundheitsamtes noch auf eines hinweisen: Grundwasser und Trinkwasser hin und her, ein Pflanzenschutzmittel hat viele Sicherheitsaspekte zu erfüllen. Es ist ja nicht nur das Grund- und

Trinkwasser zu bedenken und die Forderung nach einem Mittel, welches das Trinkwasser letztendlich schützt. Diese Forderung kann, darf und soll nicht bedeuten, daß andere Aspekte des Umweltschutzes oder Aspekte des Gesundheitsschutzes hier nun möglicherweise risikobehaftet tangiert sein können. Hier sollten zwischen Gesundheit, Umwelt und anderen Schutzaspekten keine Graduierungen durchgeführt werden. Das Grundwasser hat im Augenblick den höchsten Stellenwert allein schon durch die Ausformulierung des Grenzwertes.
Wenn ich die Gesundheitsaspekte des Menschen nehme und hier die weltweite Praxis der WHO, von der sogenannte ADI-Werte für Wirkstoffe festgelegt werden und würde hier eine Balance herstellen, so muß festgestellt werden, daß der Grundwasserschutz hier einen Stellenwert bekommen hat, der in seinen Schutzansprüchen weit vor der Gesundheit liegt.

Prof. Hertel, UBA Berlin: Herr Lingk, ich finde ganz interessant, daß Sie diesen Ansatz wählen einmal über die Anwendung bei den PSM nachzudenken. Nur glaube ich, da sind wir hier nicht die richtigen Gesprächspartner. Der Gesetzgeber hat kein Anwendungsgesetz, sondern ein Zulassungsgesetz gewollt, deswegen können wir das mit dem vorhandenen Instrumentarium, auf diese Weise derzeit nicht regeln. An sich wäre zu überlegen und es ist ganz sicherlich interessant, zu wissen, wo kann man was anwenden und wie kann es durchgeführt werden.

Min-Dir. Dr. Scholz, BMELF Bonn: Ich will versuchen zusammenzufassen. Es bestand allgemeine Einigkeit, der Einsatz von PSM in der Landwirtschaft muß verringert werden. Ein folgerichtiger Ansatz ist der integrierte Pflanzenbau. Die PSM-Hersteller müssen sich in der Mittelentwicklung mehr auf den Gewässerschutz einstellen. Wasserwirtschaft und Landwirtschaft, das war ein Wunsch von mir, sollten vor Ort noch enger zusammenarbeiten als bisher, auch in der Öffentlichkeitsarbeit. Der Bürger sollte vor Ort sehen, was wirklich geschieht und wie gut die Trinkwasserqualität in der Bundesrepublik Deutschland im internationalen Vergleich ist.
Ich schaue nach wie vor mit Sorge auf den 1.Oktober 1989. Da weiß ich noch nicht wie wir politisch und fachlich weiterkommen. Wollen wir dann diejenigen Wasserwerke, welche Grenzwertüberschreitungen aufweisen, schließen?
Wie wollen wir die Ausnahmegenehmigungen, die aus fachlichen Gründen sehr lang sein müssen, den Bürgern erklären?

Es bleibt auch die Frage offen: Was tun die anderen EG-Mitgliedstaaten im Trinkwasserbereich?
Oder wollen wir die Landwirtschaft in der Bundesrepublik Deutschland zum Erliegen bringen?
Dazu bleiben noch viele Fragen offen.

Sammlung von Methoden zum Pflanzenschutzmittelnachweis im Grundwasser im Rahmen des Zulassungsverfahrens - Ansprüche und Realität -

H.-G. Nolting

Pflanzenschutzmittel dürfen nur zugelassen werden, wenn für die Wirkstoffe und ihre Umwandlungsprodukte geeignete Analysenmethoden zur Kontrolle des Grenzwertes der TrinkwasserVO vorliegen. Bei Nichterfüllung dieser Voraussetzung sollten bereits bestehende Zulassungen umgehend widerrufen werden. Diese Forderungen werden in der öffentlichen Diskussion der Grund- und Trinkwasserbelastung durch Pflanzenschutzmittel häufig gestellt.
In meinem Vortrag soll diese Problematik aus Sicht der Zulassungsbehörde für Pflanzenschutzmittel dargestellt werden.
Dazu möchte ich im folgenden

1. kurz auf die gesetzlichen Voraussetzungen eingehen,
2. die Umsetzungen der Methodenforderungen im Zulassungsverfahren darstellen,
3. die Weitergabemöglichkeiten der Methoden an Überwachungslaboratorien erläutern und
4. auf die außerordentlichen Schwierigkeiten dieser speziellen Analytik hinweisen.

Das Pflanzenschutzgesetz schafft die Voraussetzung zur Anforderung von Analysenmethoden. Nach § 12 Abs. 3 Nr. 10 des Gesetzes muß ein Zulassungsantrag Angaben über ein geeignetes Analysenverfahren enthalten, mit dem Rückstände des Pflanzenschutzmittels einschließlich gesundheitlich erheblicher Abbau- und Reaktionsprodukte zuverlässig bestimmt werden können.

Auch die PflanzenschutzmittelVO enthält in § 1 Abs.2 Nr.3 diese Forderung. Hier wird im einzelnen ausgeführt, daß Analysenverfahren zur Bestimmung der Wirkstoff- und Metabolitenrückstände in Lebensmitteln einschließlich Trink-

wasser, in Futtermitteln, in Böden und in Gewässern im Zulassungsverfahren vorzulegen sind.

Die Umsetzung dieser Forderungen im Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel zeigt Abb. 1. Das Antragsformblatt der BBA - in der seit Juli 1987 geltenden Fassung - enthält auf Seite B/8 die in Abb. 1 zusammengestellten Angaben zur Rückstandsanalytik.

Abb. 1 Forderungen zur Rückstandsanalytik im Zulassungsverfahren

1. Rückstandsanalysenmethoden für die Überwachung
1.1 Boden
1.2 Wasser
1.3 Erntegut/Verarbeitungsprodukt

2. Rückstandsanalysenmethoden, die zur Erarbeitung von Versuchsberichten verwendet wurden
2.1 Boden
2.2 Wasser
2.3 pflanzliches Material
2.4 tierisches Material
2.5 Luft

3 Zusammenfassende Darstellung und Bewertung der Rückstandsanalytik

Antragsformblatt BBA AP-01-05 Seite B/8

Wir unterscheiden zwischen Methoden für die Lebensmittelüberwachung - das sind die Punkte 1.1 bis 1.3 dieses Antragsteils - und Methoden, die der Antragsteller zur Erarbeitung von Versuchsberichten verwendet hat, z.B. zum Abbau- und Versickerungsverhalten. Die Vorlage von Methoden zu Überwachungszwecken ist für die Firmen neu. Die Antragsteller sind aufgefordert, zu versuchen, ihre Wirkstoffe in die gängigen von der Lebensmittelüberwachung verwendeten Multimethoden einzuarbeiten. Gedacht ist hier insbesondere an die in der Methodensammlung "Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln" der DFG veröffentlichten Multimethoden.

Die zur Erstellung von Versuchsberichten verwendeten Analysenvorschriften werden von der BBA allerdings bereits seit Inkrafttreten des Pflanzenschutz-

gesetzes im Jahre 1968 gefordert. Ich möchte ausdrücklich betonen, daß der BBA für alle Wirkstoffe und relevanten Metaboliten, die das Zulassungsverfahren in den letzten 20 Jahren durchlaufen haben, Rückstandsanalysenmethoden für die verschiedenen Matrices, Wasser eingeschlossen, vorliegen. Die Bestimmungsgrenzen dieser Methoden lagen aber vielfach erheblich über dem in der Trinkwasserverordnung vorgesehenen Grenzwert. Zur Erarbeitung der Unterlagen, z.B. zur Hydrolysestabilität und zum Versickerungsverhalten, waren diese Methoden aber ausreichend. Sie werden im Rahmen der Zulassungsprüfung auch experimentell überprüft, und ich bin froh darüber, daß die labortechnischen und apparativen Voraussetzungen hierzu in der BBA bestehen.

Diese Methoden haben wir auch auf Anfrage den öffentlichen Kontrollaboratorien im Rahmen der Amtshilfe weitergegeben. Die Weitergabemöglichkeit der Methoden ist auch in § 1 Abs. 6 der neuen Pflanzenschutzmittelverordnung festgeschrieben worden.

Für die Zulassungsbehörde hat sich die Frage gestellt, ob aufgrund der von mir geschilderten rechtlichen Voraussetzungen die im Zulassungsverfahren vorzulegende Methode für Wasser auch eine Kontrolle des Trinkwassergrenzwertes ermöglichen muß. Die Antwort der Biologischen Bundesanstalt und der Einvernehmensbehörden "Bundesgesundheitsamt" (BGA) und "Umweltbundesamt" (UBA) ist ein eindeutiges "Ja". Für uns ist eine vom Verordnungsgeber festgelegte Norm, in diesem Falle der Grenzwert der Trinkwasserverordnung, bindend. Darüber hinaus sind nicht nur bei der Anwendung, sondern auch beim Inverkehrbringen eines Pflanzenschutzmittels im besonderen Maße die Erfordernisse des Schutzes der Gesundheit von Mensch und Tier zu beachten. Auch bei Transportunfällen muß nachprüfbar sein, ob eine Grenzwertüberschreitung auftritt.

Ich möchte an dieser Stelle nicht verschweigen, daß unser klares "Ja" und somit unsere Interpretation der Gesetzeslage nicht unumstritten war. Die kritischen Stimmen haben sich aber nicht durchsetzen können.

Was hat die BBA nun unternommen, um geeignete Wassermethoden zur Kontrolle des Grenzwertes im Rahmen des Zulassungsverfahrens zu erhalten und wie soll die Weitergabe an die Überwachungslaboratorien erfolgen?

Bereits im Dezember 1986 sind alle Zulassungsinhaber von der BBA aufgefordert worden, für jedes Pflanzenschutzmittel bis zum 01. Oktober 1988 Rückstandsanalysenmethoden vorzulegen, die eine Bestimmung von Wirkstoffrück-

ständen einschl. der Umwandlungsprodukte von mindestens 0,1 µg/l gestatten.

Hierbei sollen die Umwandlungsprodukte erfaßt werden,
- die in nennenswertem Umfang im Boden entstehen,
- bei denen damit zu rechnen ist, daß sie aufgrund ihrer Mobilität in das Grundwasser eindringen können,
- die in der Pflanzenschutzmittel-Höchstmengenverordnung aufgeführt sind und
- die die Auswirkung auf die Ökotoxikologie eindeutig meßbar erhöhen.

Diese Forderungen an die Zulassungsinhaber wurden 1987 im Januarheft des Nachrichtenblattes des Deutschen Pflanzenschutzdienstes wiederholt.

Von dieser Anforderung ausgenommen sind lediglich Stoffe wie z.B. Wildverbißmittel, Vergrämungsmittel, Baumwachse und einige anorganische Salze.

Nach anfänglichem Unverständnis sind die Rückmeldungen der Antragsteller insgesamt positiv zu bewerten. Bis heute wurden für ca. 100 Wirkstoffe, also für mehr als 1/3 der z.Z. zugelassenen Wirkstoffe, entsprechende Methoden vorgelegt. Wenn ich darüber hinaus die mir bekannten Veröffentlichungen hinzurechne, sind für beinahe die Hälfte der zugelassenen Wirkstoffe Methoden vorhanden.

Die BBA wird auf die fristgerechte Beibringung der Methoden bestehen, wobei ich natürlich die großen Schwierigkeiten bei der Erstellung sehe. Diese Probleme, seien sie apparativer, finanzieller oder zeitlicher Art, sind allerdings für die Zulassungsbehörden kein Grund, von der Forderung Abstriche zu machen.

Lediglich im Einzelfalle wird es Substanzen geben, bei der die Erarbeitung einer entsprechenden Analysenmethode aufgrund der chemischen Zusammensetzung objektiv unmöglich ist. Als Beispiel fallen mir z.Z. nur die Dithiocarbamate ein. Einige weitere Wirkstoffe oder Wirkstoffklassen sind zwar von den Antragstellern genannt worden. Diese Beispiele konnten aber aufgrund eigener experimenteller Arbeiten und unserer Kenntnisse der Aktivitäten der Konkurrenzfirmen nicht akzeptiert werden.

Sollte die Erarbeitung einer Methode im Ausnahmefall tatsächlich nicht möglich sein, so prüfen wir im Rahmen des Zulassungsverfahrens, ob auf die

Vorlage der Methoden verzichtet werden kann. In diesen Fällen muß aufgrund der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Substanz, ihrer Versickerungsneigung und ihres Abbauverhaltens im Boden eine Gefährdung des Grundwassers und des Trinkwassers mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen sein.

Grundsätzlich gilt jedoch, daß z.Z. in Prüfung befindliche Pflanzenschutzmittel bei fehlender Wasser-Analytik über den 01. Oktober 1989 hinaus nicht zugelassen werden können.

Was geschieht nun mit den Pflanzenschutzmitteln, die bereits eine Zulassung über den 01. Oktober 1989 hinaus haben und für die bis zum Inkrafttreten des Grenzwertes keine Methoden beigebracht werden? Der Widerruf bestehender Zulassungen ist in diesen Fällen nicht beabsichtigt, da die Voraussetzungen des § 49 Abs. 2 des Verwaltungsverfahrensgesetzes, z.B. Gefahr im Verzuge, nicht gegeben sind. Allerdings wird in jedem Einzelfall zu prüfen sein, ob weitere Auflagen für das Mittel erteilt werden müssen.

Aber allein durch die Tatsache, daß BBA, BGA und UBA in den Jahren 1988 und 1989 ca. 2/3 aller Wirkstoffe in zugelassenen Mitteln reevaluieren müssen, werden für die Mehrzahl der Wirkstoffe bis zum Oktober 1989 die Methoden vorliegen. Das zeigen auch die derzeit bei der BBA eingehenden Zulassungsanträge, in aller Regel sind hier unsere Analytikforderungen erfüllt worden.

Diese Analysenverfahren sollen - gemäß der Vorgabe der Pflanzenschutzmittelverordnung - den Überwachungslaboratorien auf Anforderung zur Verfügung gestellt werden. Aufgrund personeller, arbeitstechnischer und fachlicher Gesichtspunkte ist es aber nicht sinnvoll, nun Kopien aller in der BBA eingehenden Analysenmethoden zu versenden. Papier-Berge müßten bewegt werden. Vielfach liegen für einen Wirkstoff mehrere Methoden verschiedener Antragsteller vor, die sich in der Arbeitstechnik kaum unterscheiden. Ich gebe auch zu bedenken, daß die Entwicklung einer Methode nie zum Stillstand kommt. Dank neuer Erkenntnisse und neuer apparativer Möglichkeiten erfolgt bei den Antragstellern eine ständige Weiterentwicklung der Methoden. Diese Modifikationen werden der Zulassungsbehörde oftmals unaufgefordert vorgelegt.

Mir erschien es deshalb sinnvoller, eine aktuelle Auswahl der Methoden für die einzelnen Wirkstoffe und Umwandlungsprodukte zu treffen. Um den Über-

wachungslaboratorien einen schnellen Überblick über die Verfahren geben zu können, haben wir Kurzfassungen dieser ausgewählten Methoden erstellt.

Sie können unter dem Titel

"Rückstandsanalysenmethode"

Kurzfassung zur Analytik von Pflanzenschutzmitteln in Wasser

bei der BBA, Fachgruppe für chemische Mittelprüfung, angefordert werden und sind dort kostenlos erhältlich. Der vorliegende Teil I enthält Methoden für 85 Substanzen. Aktualisierte Ausgaben werden in regelmäßigen Abständen erscheinen und - soweit die Interessenten in unserer Adressenkartei aufgenommen worden sind - unaufgefordert zur Verfügung gestellt werden.

Ein Beispiel - in diesem Falle für den Wirkstoff Flamprop-M-isopropyl - zeigt Abbildung 2.

Die Kurzfassungen enthalten u.a. Angaben zu den verwendeten Extraktionsverfahren, zu evtl. notwendigen clean-up-Schritten und Derivatisierungen und zu den Bestimmungsprinzipien einschl. der wichtigsten Gerätedaten. Diese Angaben sollten es dem Analytiker ermöglichen, abzuschätzen, ob in seinem Labor mit der dort vorhandenen apparativen Ausstattung die Verfahren durchgeführt werden können.

Ergeben sich aufgrund der Kurzbeschreibungen Detailfragen, so sollte sich das Untersuchungslabor in erster Linie damit an die Autoren der Methode wenden, eine Adressenliste ist dem Heft vorangestellt. Selbstverständlich ist auch die Zulassungsbehörde gerne bereit, im Einzelfalle die Originalmethoden weiterzugeben.

Ich darf zusammenfassen:

1. Die rechtlichen Grundlagen bieten die Voraussetzungen dafür, Methoden zur Überwachung des Trinkwassergrenzwertes im Zulassungsverfahren zu fordern.
2. Im Laufe der nächsten Monate werden für die überwiegende Mehrzahl der Wirkstoffe und Umwandlungsprodukte von den Antragstellern entsprechende Methoden erarbeitet und vorgelegt werden, soweit dies nicht geschehen ist.
3. Eine Zulassung über den 01. Oktober 1989 hinaus wird grundsätzlich nur nach Vorlage entsprechender Wassermethoden ausgesprochen. Bereits über

diesen Termin hinaus bestehende Zulassungen werden in der Regel nicht widerrufen.

4. Die Weitergabe der Methoden an die in der Pflanzenschutzmittelverordnung genannten Laboratorien ist geregelt.

Ich möchte meinen Vortrag aber nicht beenden, ohne auf die großen analytischen Schwierigkeiten bei der Anwendung der Methoden einzugehen. Meine optimistische Einschätzung der Situation darf nicht den Eindruck entstehen lassen, daß mit der Vorlage dieser Methoden im Zulassungsverfahren und ihrer Weitergabe die Analysenprobleme erledigt seien.

Wir müssen immer vor Augen haben, daß wir uns bei der Überwachung der Trinkwasserverordnung an den Bestimmungs- und Nachweisgrenzen der Methoden bewegen. Diese Ultraspurenanalytik ist bei den meisten Wirkstoffen und erst recht bei den Umwandlungsprodukten mit hohem personellen und apparativen Aufwand verbunden. Beim Messen in diesem Bereich werden die Schwankungsbreiten der Analysenwerte und damit die Fehlermöglichkeiten erheblich grösser. Der in der Trinkwasserverordnung genannte zulässige Fehler des Meßwertes von $\pm$ 50 % erscheint mir zum heutigen Zeitpunkt für viele Substanzen unrealistisch gering zu sein. Diverse Fehlermöglichkeiten müssen beachtet und eliminiert werden. Wesentliche Fehler werden oftmals vor der eigentlichen Analyse gemacht, nämlich bei der Probenahme, beim Probentransport und bei der Lagerung. Schwierigkeiten kann es ferner beim Aufarbeiten der Proben im Labor geben, ich möchte nur die Kontaminationsgefahr durch Glasgefäße oder durch die Laborluft nennen.

Bei der Endbestimmung und bei der Auswertung müssen systematische Fehler vermieden werden. Als Voraussetzung für die Labors, in denen diese Analysen durchgeführt werden, muß gelten, daß sie sich den Regeln der "Guten Laborpraxis", also den GLP-Vorschriften unterwerfen. Ganz besonders wichtig ist die Absicherung bzw. die Bestätigung der Analysenwerte im eigenen Labor durch Referenzverfahren und auch die Bestätigung durch andere Laboratorien. Nur abgesicherte Analysenergebnisse dürfen veröffentlicht werden!

Mit dieser Aufzählung der Analysenschwierigkeiten möchte ich zum Ausdruck bringen, daß die im Rahmen des Zulassungsverfahrens eingereichten Analysenmethoden nur einen kleinen Teil für das Gelingen einer Analyse erbringen können. Mit dem Zulassungsantrag werden in aller Regel z.Z. für die Wasseranalytik Einzelmethoden vorgelegt, wohingegen die Kontrollaboratorien be-

vorzugt in Ringversuchen überprüfte Multimethoden verwenden.

Trotz dieser Einschränkungen tragen die Methoden aus dem Zulassungsverfahren dazu bei, allgemeine Informationen über die Möglichkeiten dieser speziellen Ultraspurenanalytik zu geben. Sie erlauben die Analyse einzelner Substanzen, die nicht in das Schema der Multimethoden gepreßt werden können. Da die Firmenmethoden laufend modifiziert werden, geben sie -im Zusammenhang gesehen- einen guten Überblick über Trends und Neuentwicklungen auf diesem speziellen Analysengebiet. Beispielhaft möchte ich nur die großen Fortschritte bei der Extraktion und beim Aufarbeiten der geringen Substanzmengen mittels Festphasenextraktion mit Fertigkartuschen nennen. Weiterhin gewinnen in zunehmendem Maße Screening-Methoden an Bedeutung, z.B. AMD-Verfahren und serologische Arbeitstechniken. Unsere Methoden fließen vielfach in Methodensammlungen ein. In guter Zusammenarbeit zwischen Analytikern aus Überwachungs-, Industrie- u. Hochschullaboratorien haben es sich einige Arbeitsgruppen zur Aufgabe gemacht, Methoden für die Wasseranalytik in Ringversuchen zu überprüfen, und sie anschließend zu veröffentlichen. In diesem Zusammenhang möchte ich insbesondere auf die Aktivitäten der Arbeitsgruppe XI "Umweltanalytik" im VDLUFA und der Arbeitsgruppe "Analytik" der Pflanzenschutzmittelkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft hinweisen.

Wir können das Problem der Wasseranalytik nur dann befriedigend lösen, wenn alle Aktivitäten und Informationen auf diesem Gebiet offengelegt werden. Das bedeutet für die BBA, daß sie nicht nur Methoden zur Verfügung stellt, sondern daß andererseits z.B. von Forschungseinrichtungen und Überwachungslaboratorien auch Rückmeldungen über Erfahrungen, Verbesserungen oder eigene Entwicklungen erfolgen.

Nur durch gemeinsame Anstrengungen und enge, vertrauensvolle Zusammenarbeit aller Beteiligten wird es gelingen, die durch den EG-Grenzwert ausgelösten Schwierigkeiten zu bewältigen.

Abb. 2:
Flamprop-M-isopropyl Meth.Nr. 0468-001

Autor/Zitat:	Anonym, Determination of residues of SUFFIX BW and its breakdown product WL43421 in water - Gaschromatographic method, SAMS 441-1, Shell (September 1986)
Variante/Metabolit:	N-Benzoyl-N-(3-chlor-4-fluorphenyl)-D-alanin (WL43421 = Flamprop)
Probematerialien:	Wasser
Extraktion:	Ausschütteln von SUFFIX BW mit n-Hexan nach Einstellung der Probe mit Natriumcarbonat auf pH 8-9, Ausschütteln von WL43421 mit Diethylether nach Ansäuern der Probe mit konz. Salzsäure auf pH < 2
Bestimmungsprinzip:	GC-ECD, gepackte Säule: 2 % OV-225 auf Gaschrom Q
Bestimmungsgrenze:	50 ng/l
Wiederfindungsrate:	90 - 110%, im Mittel 95% für SUFFIX BW: 85 - 95%, im Mittel 90% für WL43421, jeweils bei Zusätzen von 500 ng/l
Blindwerte:	Keine Angaben
Überprüfung durch:	-
Bemerkungen:	SUFFIX BW ist das Warenzeichen von Shell für Flamprop-isopropyl. Die Absicherung der Ergebnisse erfolgt durch GC-MS-Bestimmung. Meßbedingungen: Kapillarsäule mit Phenylmethylsilikon als stationärer Phase, m/e = 276.
Reinigung und Derivatisierung:	Derivatisierung von WL43421 durch Erhitzen mit Methanol-konz. Schwefelsäure (95+5 v/v), Extraktion des gebildeten Methylesters (WL43423) aus dem Reaktionsgemisch durch Ausschütteln mit n-Hexan
Endbestimmung als:	Flamprop-M-isopropyl bzw. der Metabolit WL43421 als Flamprop-methyl (43423)

Möglichkeiten und Grenzen von Untersuchungen mit 14C-markierten Herbizidwirkstoffen zur Vorhersage der Auswaschungsneigung von Pflanzenschutzmitteln in Böden

F. Führ, B. Brumhard, W. Mittelstaedt, Th. Pütz

1. Zusammenfassung

Die Verlagerung von Pflanzenschutzmitteln und deren Metaboliten im Boden ist nur zu verstehen, wenn das Zusammenwirken der Prozesse Bindung/Sorption und Abbau/Mineralisierung in Abhängigkeit von klimatischen, bodeneigenen und biologischen Schlüsselparametern untersucht wird. Daraus resultieren Konzentration und Stabilität der Wirkstoffe und Metaboliten, die in die Bodenlösung entlassen werden. Der Einsatz der Tracertechnik, speziell der Markierung mit ^{14}C, erlaubt, neben der extremen Erniedrigung der Bestimmungsgrenzen nicht nur eine verbesserte Analyse und Zuordnung der extrahierbaren Rückstände, sondern ermöglicht auch, die Quantifizierung und die Verteilung der gebundenen Rückstände auf die Kohlenstofffraktionen des Bodens zu bestimmen. Die ^{14}C-Markierung gewährleistet die sichere Detektierbarkeit von Kohlenstoff aus einer definierten Position des Wirkstoffmoleküls. Die Berechnung von wirkstoffäquivalenten Rückständen auf der Basis der spezifischen ^{14}C-Aktivität gibt Auskunft über die maximale Beteiligung des definierten Kohlenstoffatoms an den untersuchten Prozessen, führt aber leicht auch zu Fehlinterpretationen. Erst die Kombination von chemisch-analytischen Verfahren (DC, GC, HPLC) mit tracertechnischen Methoden (Scanning, Flüssigkeits-Szintillationsspektrometrie) garantiert die tatsächliche Zuordnung. Möglichkeiten und Grenzen des Einsatzes der Tracermarkierung zur Verfolgung der Verlagerungsprozesse in Böden werden anhand von Ergebnissen aus umfangreichen Lysimeterversuchen im Freiland und parallel dazu durchgeführten Versuchen zur Abschätzung der Versickerungsneigung der Wirkstoffe Metamitron und Methabenzthiazuron aufgezeigt und diskutiert.

2. Einleitung

Herbizide repräsentieren ca. 60 % der in der Bundesrepublik jährlich ausgebrachten 30.000 t Wirkstoffe, eingesetzt als Pflanzenbehandlungsmittel (1). In der Regel werden diese im Vorauflauf direkt auf den saatfertigen Boden oder im Nachauflauf auf den sich entwickelnden Bestand gespritzt und zwar in Größenordnungen von 20 g bis ca. 5 kg Wirkstoff/ha. Umfangreiche Untersuchungen unter Einsatz der Markierung von Wirkstoffen mit dem Radiokohlenstoff ^{14}C haben gezeigt, daß bereits in der obersten 1-2 cm Krumenschicht ein Teil des Kohlenstoffgerüstes vieler Herbizidwirkstoffe durch Abbauprozesse unter Beteiligung von Sonnenenergie und vor allem der Mikroorganismen bis zum Kohlendioxyd (CO_2) mineralisiert wird (2). Diese Prozesse sind jedoch abhängig von einer Reihe von Parametern und zwar sowohl klimatischen wie Temperatur, Feuchte, Durchlüftung, bodeneigenen wie Textur, Tonminerale, Huminstoffe, pH-Wert, Nährstoffsituation als auch biologischen Parametern wie mikrobielle Biomasse, deren Artenzusammensetzung und schließlich pflanzliche Rückstände als Energie liefernde Quelle für die Mikrooranismenpopulationen.

Welchen Einfluß allein die Temperatur auf die Mineralisierung von Herbizidwirkstoffen im Boden hat, sei an Ergebnissen einer Abbaustudie nach der BBA-Richtlinie (3) aufgezeigt, in der einmal bei konstanter Feuchte von 50 % WK_{max} die vorgeschriebene Konstanttemperatur von 22°C im Boden eingehalten wurde. Parallel dazu wurde die Temperatur entsprechend dem Temperaturverlauf in den Monaten Mai, Juni, Juli in 10 cm Bodentiefe einer Parabraunerde simuliert. Diese Bodentemperaturen variierten zwischen 10 und 25°C, erreichten in der Temperatursumme jedoch nicht die Werte der 22°C-Konstantvariante. Trotzdem lag die Gesamtmineralisierung für [3-^{14}C] Metamitron nach 100 Tagen mit ca. 50 % der applizierten ^{14}C-Aktivität um den Faktor 2,5 höher im Vergleich zur Konstantvariante (4).

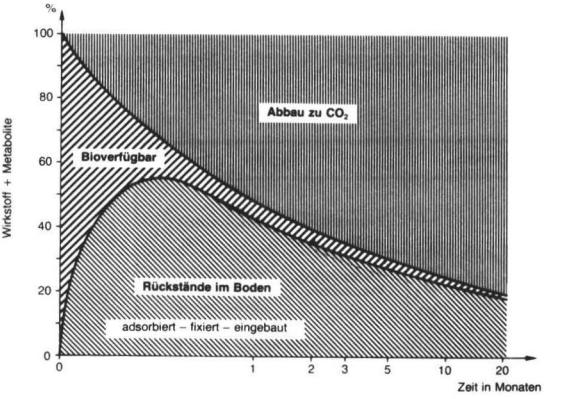
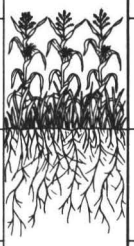


Abbildung 1: Die generelle Situation von Pflanzenschutzwirkstoffen im Boden

Während dieser Abbauprozesse werden unveränderte Wirkstoffe und deren Metaboliten in der organischen Masse des Bodens, dem Humus, chemisch gebunden oder durch Sorption an Ton- und Humusbestandteile angelagert (5,6). Diese Prozesse (Abbau, Sorption und Fixierung) bestimmen weitgehend, ob und in welchem Umfang eine Herbizidverbindung erneut in die Bödenlösung entlassen wird (Abb. 1), so daß eine Verlagerung mit dem Bodenwasser aus dem Krumenbereich in tiefere Bodenschichten bis in das Grundwasser möglich wird (6,7). Allerdings konkurrieren um die gelösten Wirkstoffanteile sowohl Pflanzenwurzeln als auch Mikroorganismen, so daß stets als Folge der Wurzelaufnahme und der Abbauprozesse mit einer weiteren Reduzierung der gelösten Rückstandsanteile zu rechnen ist. Trotzdem werden unter Einsatz spezifischer Analyseverfahren in verstärktem Maße Herbizid-Rückstände im Grundwasser nachgewiesen, und zwar in Konzentrationen, die über dem in der Trinkwasserverordnung vom 22. Mai 1986 festgeschriebenen Grenzwert von 0,1 µg/l Wasser liegen (8). Dies entspricht etwa der Zuckerkonzentration nach dem Auflösen von 1 Zuckerwürfel in 27 000 000 l Wasser. Dieser Grenzwert ist als Vorsorgewert zu diskutieren. Die Festlegung erfolgte ohne wissenschaftlich fundierte Begründung, ohne toxi-

kologischen Bezug und vor allem ohne Kenntnis der Abbau-, Bindungs-, Freisetzungs- und Verlagerungsprozesse im Boden (Abb. 2).

Umweltkompartimente		Wasser	Pflanzenschutzwirkstoffe	
			Eintrag	Verlust/Immobilisierung
Atmosphäre		Evaporation ⬆ Niederschlag ⬇	Applikation Abdrift	Photoabbau Kondensation
Oberirdische Pflanzenzone		Transpiration ⬆ Evaporation ⬆ Niederschlag ⬇ Tau/Kondensation ⬇ Bewässerung ⬇ Oberflächlicher Abfluß ➡	Spritzung Abdrift Kondensation	Pflanzenaufnahme Photoabbau Abtrag durch Regen Verdampfen Oberflächenabfluß (Erosion)
Ungesättigte durchwurzelte Zone *(Haftwasser)*		Evaporation ⬆ Perkolation ⬇ Wurzelaufnahme ⬅	Bodenapplikation Beizung Eintrag durch Regen Translokation ⬇	Abbau (chemisch, biologisch) Sorption, Fixierung Wurzelaufnahme Translokation ⬆
Ungesättigte nicht durchwurzelte Zone *(Sickerwasser)*	*(Kapillarsaum)*	Aufwärts ⬆ Lateral ⬅➡ Abwärts ⬇	Translokation ⬅➡	Abbau (chemisch, biologisch) Sorption, Fixierung Translokation ⬆
Grundwasserleiter		Aufwärts ⬆ Lateral ⬅➡ Abwärts ⬇	Translokation ⬅➡	Abbau (chemisch, biologisch) Sorption, Fixierung Translokation ⬆

(nach Cheng und Koskinen, 1986)

Abbildung 2: Prozesse, die Wasserbewegung und Wirkstofftransport im Agrarökosystem beeinflussen (9)

3. Verlagerung von Pflanzenschutzmitteln in Böden - Einsatz der ^{14}C-Markierung

Um die Komplexität dieser Prozesse im Boden aufzuschlüsseln und um Informationen zum Langzeitverhalten von Pflanzenschutzmitteln im Boden zu erhalten und zu bewerten, müssen umfangreiche Untersuchungen in verschiedenen methodischen Ansätzen durchgeführt werden (7,9,10). So werden für die Vorhersage der Auswaschungsneigung von Pflanzenschutzmitteln folgende Experimentansätze herangezogen:

- Laborversuche
  1) "Leaching" und "Aged Leaching", BBA- und EPA-Methode (11,12)
  2) Bodendünnschicht (13)
  3) Adsorption/Desorption (K_d, K_{OC}), OECD- und EPA-Methode (12,14)
- Lysimeterversuche (4,15,16)
- Feldversuche (17)
- Rechenmodelle (18, 19)

Die Laborversuche haben nur eine begrenzte Aussagekraft, da sie nur einige der in der Einleitung genannten Parameter, die Einfluß auf Abbau, Bindung und Freisetzung im Boden haben, berücksichtigen. Dies geschieht aber im Lysimeterversuch, der in Übereinstimmung mit allen landwirtschaftlichen Praxismaßnahmen durchgeführt wird (4,16). Die Markierung der Wirkstoffe mit dem Radiokohlenstoff ^{14}C erlaubt:

a. Die Quantifizierung der Gesamtrückstände in verschiedenen Bodenschichten

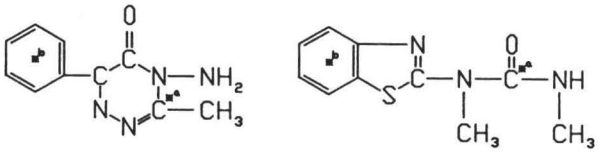
b. Die Quantifizierung der gebundenen, nicht extrahierten Rückstände und

c. Durch Kombination von konventionellen analytischen Methoden (DC, GC, HPLC) mit der ^{14}C-Bestimmung (Flüssigkeits-Szintillationsspektrometer, Dünnschichtscanning, Durchflußmessung)

   - Überprüfung der Extraktions- und Clean-up-Verfahren
   - Überprüfung der chromatographischen Trennung und Bestätigung der analytischen Bestimmung
   - spezifische Informationen über definierte Atompositionen im Wirkstoffmolekül und
   - eine extreme Erniedrigung der Bestimmungsgrenzen.

3.1 Ergebnisse aus Lysimeterversuchen mit ^{14}C-markierten Wirkstoffen

Der Einsatz der ^{14}C-Markierung soll am Beispiel der Wirkstoffe Metamitron und Methabenzthiazuron (Abb. 3) demonstriert werden. Die Versuche wurden mit einer Parabraunerde, Standort Jülich-Merzenhausen durchgeführt. Die wesentlichen physikalisch-chemischen Kenndaten sind in Tab. 4 zusammengestellt (s. 3.2).



Metamitron

Methabenzthiazuron

Abbildung 3: Strukturformeln und Markierungspositionen (*) der Wirkstoffe im Lysimeterversuch (a) und im Kleinsäulenversuch (b).

Weitere experimentelle Einzelheiten sind bei Kubiak (4), Kubiak et al. (15) und Hansper (16) aufgeführt. Es handelt sich um die bisher weltweit umfangreichsten Lysimeterversuche mit ^{14}C-markierten Wirkstoffen. Und zwar wurden 1983 [3-^{14}C] Metamitron (Abb. 3) im Vorauflaufverfahren zu Zuckerrüben auf 5 Freilandlysimeter und im April 1984 [carbonyl-^{14}C]Methabenzthiazuron (Abb. 3) im Nachauflaufverfahren zu Winterweizen auf 6 Lysimeter appliziert. Dabei wurden jeweils 2 Konzentrationen eingesetzt (Tab. 2). Neun dieser Lysimeter laufen jetzt im 5. bzw. 6. Fruchtfolgeglied, so daß erstmals aus einem derartig umfangreichen Versuch auch Ergebnisse zum Langzeitverhalten der Rückstände in ungestörten Bodenprofilen einer Parabraunerde mit 80 cm Profilhöhe (Metamitron) bzw. 110 cm Profilhöhe (Methabenzthiazuron) vorliegen.

Die Radioaktivitätsbilanzen belegen (4,16), daß bereits im ersten Jahr nach der Spritzung die Verluste an Radiokohlenstoff

aus den Lysimetern in der Größenordnung von 40 % liegen (Tab. 1). Ca. 0,2 % (Metamitron) bzw. 2 % (Methabenzthiazuron) wurden durch die behandelten Pflanzen aufgenommen (15,16). Der größte Teil wurde, wie deaillierte Abbauversuche zeigten (4,20), durch Mineralisierung zu Kohlendioxyd an den Naturkreislauf zurückgegeben. Rückstandsanalysen (4) und Humusfraktionierungen (21,22,23) belegten, daß die im Boden verbliebenen Rückstände vorwiegend in der organischen Masse des Bodens, und zwar bevorzugt im Humin gebunden wurden.

Tabelle 1: Radioaktivitätsbilanz in der durchwurzelten Bodenschicht (0-80 cm) der Lysimeter nach Vorauflaufspritzung von [3-^{14}C] Metamitron (vier Lysimeter) und Nachauflaufspritzung von [carbonyl-^{14}C] Methabenzthiazuron (fünf Lysimeter). Applizierte Radioaktivität = 100 %

	[3-^{14}C] Metamitron		[carbonyl-^{14}C] Methabenzthiazuron	
Spritzzeitpunkt	Mai 1983		April 1984	
	^{14}C-Aktivität im Lysimeterboden			
Probenahmezeitpunkt	0-30 cm	30-80 cm	0-30 cm	30-110 cm
	%	%	%	%
Oktober 1983	52.8	-		
August 1984	35.8	-	56.1	-
März 1985	38.2	0.4	48.6	0.7
Juli 1985	33.4	0.6	43.8	0.5
Oktober 1986	30.3	0.9	39.4	1.8
August 1987	23.5	1.0	33.6	1.7

Die Aufnahme an Radiokohlenstoff durch nicht behandelte Folgekulturen - gemessen über jetzt 4 bzw. 5 Vegetationsperioden - ist vernachlässigbar gering (15,16). Allein die Alterung der Rückstände im Boden reduziert die Bioverfügbarkeit für Pflanzenwurzeln in starkem Maße (21,22,23). Weder in den behandelten

noch in den nachgebauten Pflanzen konnten zum Erntezeitpunkt Wirkstoffe oder Metaboliten nachgewiesen werden (21).

Nach 51 bzw. 40 Monaten sind noch zwischen 25 und 35 % des ursprünglich eingesetzten Radiokohlenstoffs im Lysimeterboden (Tab. 1) und zwar fast ausschließlich relativ gleichmäßig verteilt in der bearbeiteten Krumenschicht von 0-29 cm. In den Unterboden (30-80 cm) wurden aus der Krume zwischen 1 und 2 % verlagert.

Tabelle 2: Applikation von [3-^{14}C] Metamitron zu Zuckerrüben im Mai 1983 und von [carbonyl-^{14}C] Methabenzthiazuron zu Winterweizen im April 1984 auf Lysimeter mit ungestörten Bodenprofilen (80 bzw. 100 cm tief): Niederschläge, Perkolatmengen und Radioaktivität im Perkolat (Jahressummen). Mittelwerte von jeweils zwei 0,5 m^2 Lysimetern (24).
Applizierte Radioaktivität = 100 %.

Niedrige Aufwandmenge: 3,5 kg Metamitron ha^{-1} bzw. 1,4 kg Methabenzthiazuron ha^{-1}
Hohe Aufwandmenge[1]: 7,0 kg Metamitron ha^{-1} bzw. 2,8 kg Methabenzthiazuron ha^{-1}

		METAMITRON		METHABENZTHIAZURON	
	Niederschlag mm	Perkolat l m^{-2}	appl. ^{14}C %	Perkolat l m^{-2}	appl. ^{14}C %
1983[2]	448	91	0.17		
		110	**0.13**		
1984	857	238	0.29	125	0.02
		291	**0.43**	**149**	**0.04**
1985	638	110	0.03	251	0.18
		92	**0.05**	**231**	**0.18**
1986	676	96	0.02	100	0.04
		136	**0.03**	**118**	**0.09**
1987(Juni)	449	145	0.03	288	0.17
		114	**0.02**	**318**	**0.22**
Total	3068	680	0.54	764	0.41
		743	**0.66**	**816**	**0.53**

[1] Bei Metamitron sind die angegebenen Werte Einzelwerte
[2] Mai bis Dezember

Der Wasseraustrag aus diesen Bodenkernen lag in der Größenordnung von 20 bis 30 % der Jahresniederschläge mit Schwerpunkt während der Wintermonate und Einzelereignissen nach hohen Niederschlägen zu Beginn einer Vegetationsperiode (Tab. 2, (24)). Für beide Wirkstoffe ergaben sich in etwa vergleichbare Anteile von ca. 0,5 % der applizierten Radioaktivität, die über einen Zeitraum von 51 bzw. 40 Monaten mit dem Sickerwasser, entsprechend 700 bis 800 mm Niederschlag, aus den Bodenprofilen ausgetragen wurden (Tab. 2). Bei Verdoppelung des Wirkstoffeinsatzes wurde eine leichte Erhöhung der Austragsraten registriert.

Im Falle des Metamitron wurde der überwiegende Anteil der insgesamt ausgewaschenen Radioaktivitätsmenge bereits im ersten Jahr nach der Vorauflaufspritzung gemessen. Danach zeigte sich eine starke Reduzierung der Austragsraten mit dem Perkolat, (Tab. 2, Abb. 4). Unmittelbar nach der Vorauflaufspritzung von Metamitron setzten unverhältnismäßig hohe Niederschläge ein. Diese führten offensichtlich zu einem Makroporenfluß, d.h. einem schnellen Massentransport von Wasser und gelösten Stoffen sowie Bodenpartikeln und sorbierten Wirkstoffen und/oder Metaboliten in tiefere Profilzonen, so daß hier Radioaktivität unmittelbar nach der Applikation im Perkolat, vergleichbar dem Drainagewasser, auftauchte. (Abb. 4).

Nach Methabenzthiazuron-Applikation wurden im 3. Nachbaujahr (1987) vergleichbare Radioaktivitätsgehalte im Perkolat gefunden, wie sie bereits im 1. Nachbaujahr 1985 registriert wurden (Abb. 5). Dagegen reduzierte sich dieser Radioaktivitätsaustrag im Trockenjahr 1986 auf weniger als 0,1 % der applizierte Radioaktivität (Tab. 2). Gemeinsame Anstrengungen mit Laboratorien der BAYER AG waren bisher nicht erfolgreich, die radioaktiven Verbindungen zu identifizieren. Die Nachweisgrenze liegt für beide Wirkstoffe und die Hauptmetaboliten bei 0,05 µg/l. Es muß sich also neben ^{14}C, gefunden als Karbonatkohlenstoff, um stark veränderte Bruchstücke oder an Ton-/Humuspartikel sorbierte, bzw. fixierte oder chemisch gebundene Verbindungen handeln, die mit dem Perkolat den Boden in 80 bzw. 110 cm Profiltiefe verließen.

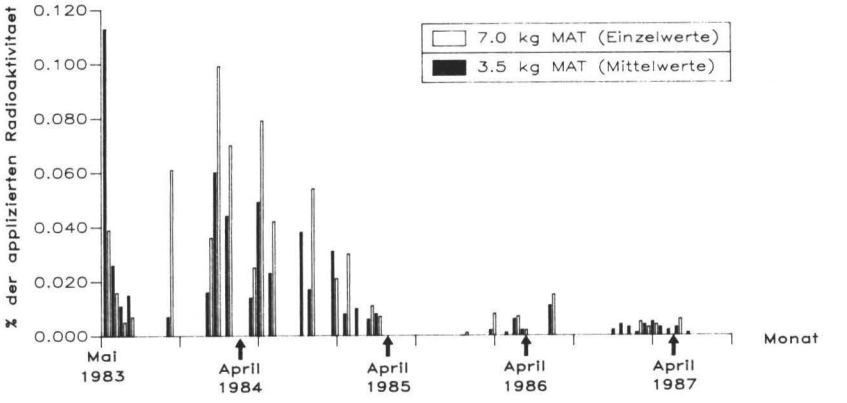


Abbildung 4: Radioaktivitätsaustrag mit dem Perkolat aus 80 cm Bodenprofilen (Parabraunerde) in Freilandlysimetern nach Vorauflaufspritzung von [3-^{14}C]Metamitron (MAT) zu Zuckerrüben im Mai 1983. Applizierte Radioaktivität = 100 %
3,5 kg Wirkstoff ha^{-1} = Durchschnittswerte von zwei 0,5 m^2 Lysimetern. 7,0 kg Wirkstoff ha^{-1} = Einzelwerte

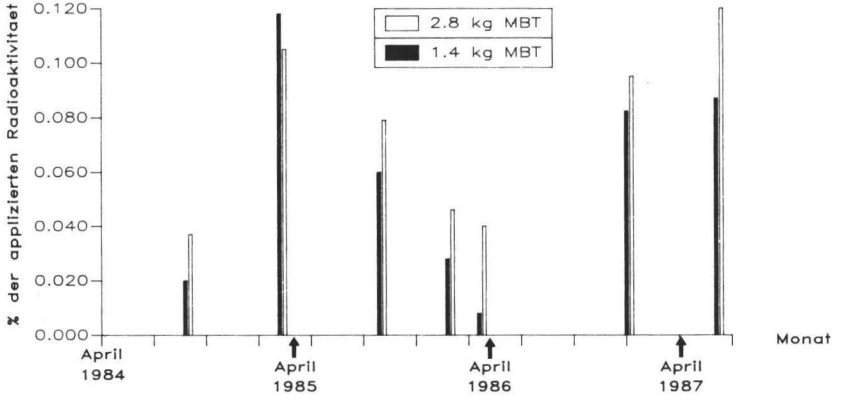


Abbildung 5: Radioaktivitätsaustrag mit dem Perkolat aus 110 cm Bodenprofilen (Parabraunerde) in Freilandlysimetern nach Spritzung von [carbonyl-^{14}C] Methabenzthiazuron (MBT) zu Winterweizen im April 1984. Applizierte ^{14}C-Aktivität = 100 %
Durchschnittswerte von je zwei 0,5 m^2 Lysimetern.

Hier zeigen sich auch die Grenzen des Einsatzes ^{14}C-markierter Wirkstoffe. Für gezielte Versuche müssen deshalb noch weitaus höhere spezifische Markierungen synthetisiert werden, um die Nachweisgrenze noch weiter herunterzusetzen. Berechnete wirkstoffäquivalente Rückstandsmengen auf der Basis der eingesetzten spezifischen ^{14}C-Aktivität der Wirkstoffe werden leicht fehlinterpretiert! Die ^{14}C-Bestimmung allein ermöglicht nur Angaben zum Schicksal des Kohlenstoffatoms aus der Markierungsposition. Im Institut laufen zur Zeit umfangreiche Untersuchungen, um weitergehende, detaillierte Informationen zum Lösungsverhalten ^{14}C-markierter Herbizdwirkstoffe und ihrer Metaboliten, aber auch von organischem Bodenkohlenstoff generell zu erarbeiten.

3.2 Kleinsäulenversuche

Läßt sich nun das Versickerungsverhalten von Herbizid-Wirkstoffen und Pflanzenbehandlungsmitteln generell aufgrund von Ergebnissen aus Testverfahren vor der Praxiszulassung abschätzen? Dazu dient z.B. der Laborversuch zum Versickerungsverhalten (11,12). Dieser wird in 30 cm langen, geschütteten Bodensäulen unter Einsatz von Standardböden gefordert (11). Nach Einmischen der Wirkstoffe in die oberen cm der Böden, erfolgt eine Intensivberegnung entsprechend 200 mm Niederschlag innerhalb von 48 Stunden. Die Ergebnisse spiegeln allerdings nur die Situation am Tage der Ausbringung von Wirkstoffen wider. Bereits kurzzeitige Alterung der Wirkstoffe im Boden führt zu Adsorptionsvorgängen (2,7). Je nach biologischer Aktivität im Boden setzen gleichzeitig in Abhängigkeit von den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Herbizidwirkstoffe und weiteren Faktoren (Tab. 3) Abbauvorgänge ein, die zur Mineralisierung des Wirkstoff-Kohlenstoffs führen (2,20).

Tabelle 3: Faktoren, die Abbau, Fixierung und biologische Verfügbarkeit von gebundenen Rückständen von Pflanzenschutzmitteln im Boden beeinflussen.

1. Physiko-chemisches Verhalten des Wirkstoffs
2. Menge, Art und Zeitpunkt der Applikation
   (z.B. Spritzung auf die Blattoberfläche, Granulatapplikation in das Saatbett, Saatgutbeizung)

3. Physikalische, chemische und biochemische Reaktionen im Boden abhängig von:

   Bodentyp und Bodeneigenschaften: Tonminerale, organische Masse des Bodens, pH, Eh, Sauerstoffgehalt und Wassergehalt, Nährstoffstatus

4. Klimatische Faktoren: Niederschlag, Temperatur, relative Luftfeuchte, Bodenfeuchte und Sonneneinstrahlung

5. Bodenbearbeitung, Wurzelentwicklung und Transpiration der Pflanzen, organische Düngung

In Übereinstimmung mit der Richtlinie für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln Teil 4-2 (11) wurde mit den Wirkstoffen Metamitron und Methabenzthiazuron (Abb. 3) der standardisierte Versuch zum Versickerungsverhalten in Bodensäulen sowohl mit dem empfohlenen Standardboden 2.1 der LUFA Speyer als auch mit der im Lysimeterversuch eingesetzten Parabraunerde durchgeführt (Abb. 6 und 7). Außer der Variante mit Direktberegnung unmittelbar nach Applikation der Wirkstoffe in die 0-4 cm Bodenschicht wurden 2 weitere Varianten entsprechend der Richtlinie für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln im Boden 4-1 (3), vor der Beregnung, 30 bzw. 105 Tage bei 21°C und 40 % der maximalen Wasserkapazität der Böden inkubiert (24).

Für den Wirkstoff Metamitron ergab sich für dieses gekoppelte Testverfahren eine gute Übereinstimmung mit den Befunden aus dem Langzeitlysimeterversuch (Abb. 6): eine beträchtliche Verlagerung aus der Applikationsschicht in die darunterliegenden

Bodenschichten unmittelbar nach der Anwendung am Tag 0 und eine deutliche Abnahme der Auswaschungsneigung mit zunehmender Alterung im Boden. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß im Lysimeterversuch zwar die gleiche Beobachtung gemacht wurde (Abb. 4), diese Entwicklung sich aber über einen Zeitraum von ca. 2 Jahren erstreckte, gegenüber 105 Tagen Verweilzeit des Wirkstofffs in den Böden des Versickerungsversuchs (Abb. 6). In der Parabraunerde verlief der Verlagerungs-prozeß bereits nach 30 Tagen Verweilzeit des Wirkstoffs im Boden stark retardiert und führte zu weiter abnehmenden Auswaschungsverlusten nach einer Verweilzeit von 105 Tagen.

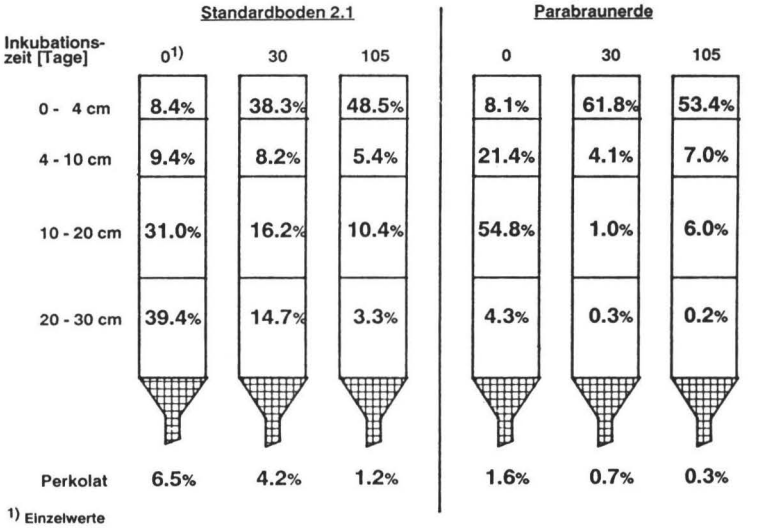


Abbildung 6: Versickerungsverhalten von [phenyl-U-^{14}C]Metamitron nach Alterung in einem Sandboden (BBA Standard- boden 2.1) und einer Parabraunerde. Verteilung der Radioaktivität in den Bodensäulen und Perkolaten (Mittelwerte aus zwei Wiederholungen). Aufwandmenge 7 kg a.i. ha^{-1}.
Applizierte Radioaktivität = 100 %

Tabelle 4:

Chemische und physikalische Eigenschaften der eingesetzten Böden

Boden	pH_{KCl}	C_{org}	Biomasse mg mikrobieller C	Gesamt-N	S-Wert	Ton	Schluff	Sand
		%	kg^{-1} Boden (TS)[1)]	%	mval 100 g^{-1}	%	%	%
Standardboden 2.1	5.8	0.7	131	0.04	2.5	1.4	9.2	89.4
Parabraunerde	6.6	1.3	235	0.08	9.5	9.7	83.8	6.5

[1)] zu Beginn des "Aged leaching" Versuchs

Welche Rolle der Boden bei diesen Prozessen spielt, belegen die Bodenkennwerte für den Standardboden 2.1 im Vergleich mit der Parabraunerde (Tab. 4).

Die Verlagerung und Auswaschung an Radioaktivität aus der 30 cm Bodensäule ist im Standardboden 2.1 ca. um den Faktor 4 bis 6 höher als in der Parabraunerde (24). In diesem Boden ließen sich nur in der Variante "Tag 0" Metamitron sowie die Metaboliten Desamino-Metamitron und Oxadiazol in Größenordnungen von maximal 0,1 % der applizierten Radioaktivität bestimmen. Bereits nach einer vorangegangenen Alterung von 30 Tagen betrug die im Perkolat gemessene Radioaktivität deutlich weniger als 1 %, so daß keine Wirkstoff- oder Metabolitenidentifizierung mehr unternommen wurde. Dies bestätigt die bereits früher festgestellten Abbauprozesse für diesen Wirkstoff im Boden (4,20,25). Auch lassen diese Ergebnisse den Schluß zu, daß die im Perkolat des Lysimeterversuchs gefundene Radioaktivität (Tab. 2, Abb. 4) Abbauverbindungen oder Wirkstoffbruchstücke repräsentiert, die mit bodeneigenen organischen Strukturen neue Bindungen eingingen einschließlich ^{14}C-markierter Karbonate.

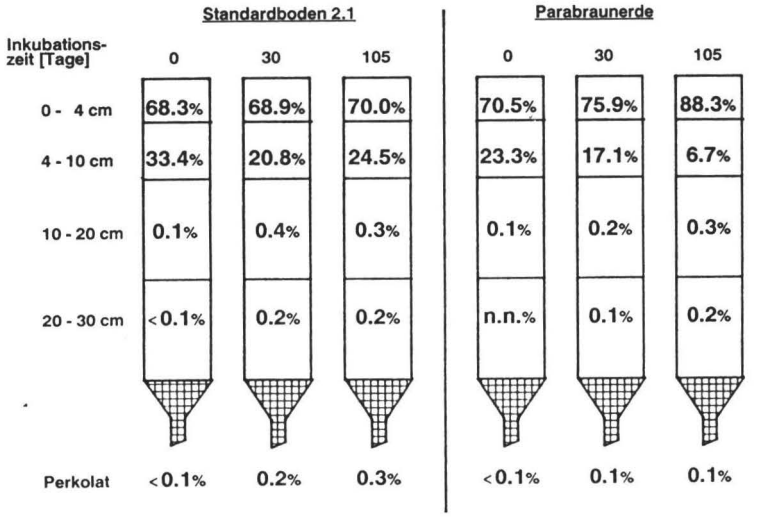


Abbildung 7: Versickerungsverhalten von [Benzolring-U-^{14}C] Methabenzthiazuron nach Alterung in einem Sandboden (BBA Standardboden 2.1) und einer Parabraunerde: Verteilung der Radioaktivität in den Bodensäulen und Perkolaten (Mittelwerte aus zwei Wiederholungen). Aufwandmenge 4 kg a.i. ha^{-1}. Applizierte Radioaktivität = 100 %

Methabenzthiazuron (Abb. 7) wird in beiden Böden bereits unmittelbar nach der Ausbringung stark sorbiert, so daß 200 mm Niederschlag nur maximal 1/3 der applizierten Radioaktivität aus der 0-4 cm Applikationsschicht in die darunterliegenden 4-10 cm Bodenschicht translozieren. Es zeigt sich hier jedoch mit zunehmender Verweilzeit im Boden ein schwacher Trend zur weiteren Verlagerung in tiefere Bodenschichten und auch zum Austrag mit dem Perkolat. Im Boden wird dieser Wirkstoff nur sehr langsam abgebaut und mineralisiert (20,26). Insgesamt deuten die Ergebnisse darauf hin, daß als Folge der im Boden ablaufenden Prozesse der Sorption/Desorption, Abbau und Verlagerung Spuren an Wirkstoff und Metaboliten den Krumenhorizont verlassen können.

Für beide Wirkstoffe wurde festgestellt, daß der Radiokohlenstoff aus der Markierung vorwiegend in der stabilen Kohlenstofffraktion des Bodens, dem Humin, auftaucht (1,23). In welcher Weise nun Wirkstoffe und Metaboliten in dieser Fraktion gebunden werden, läßt sich mit den bisher verfügbaren Analysemethoden nicht aufschlüsseln (6). Die organische Masse des Bodens besteht aus einer Vielzahl an Ringstrukturen, Brücken und Seitengruppen, mit denen Wirkstoffe und Metaboliten Bindungen eingehen können. Der Boden ist ein Bioreaktor, aus dem z.B. bei Intensivnutzung aus einer Parabraunerde unter den Bewirtschaftungs- und Klimabedingungen der Bundesrepublik im Verlaufe eines Jahres ca. 3,5 t Kohlenstoff als CO_2 an den Naturkreislauf zurückgeführt werden (6). In diese intensiven Umsetzungsprozesse werden auch Wirkstoffe aus der Pflanzenschutzmittelanwendung und deren Metaboliten mit einbezogen und in Abhängigkeit von vielen Parametern mineralisiert (Tab. 3). Im Lysimeterversuch, durchgeführt in Übereinstimmung mit der landwirtschaftlichen Praxis, sind vor allem die klimatischen und die pflanzeneigenen Faktoren berücksichtigt.

4. Möglichkeiten und Grenzen der ^{14}C-Markierung

Der Schlüssel zur Verhinderung einer Verlagerung von Pflanzenschutzmitteln aus dem Krumenbereich in den Unterboden liegt in einer genaueren Kenntnis der sich nach der Wirkstoffapplikation im Boden abspielenden Prozesse der Bindung, Freisetzung und Mineralisierung. Dabei müssen parallel dazu auch, wie in Abb. 2 dargestellt, die Wasserbewegung und die Prozesse, die diese beeinflussen, speziell im Austausch zwischen Krumenbereich und Unterboden intensiver erforscht werden. Die Markierung der Wirkstoffe mit ^{14}C gewährleistet die sichere Detektierbarkeit von Radiokohlenstoff aus einer definierten Position des Wirkstoffmoleküls. Zur Zeit sind gerade zu dieser Fragestellung im Institut für Radioagronomie spezielle Untersuchungen angelaufen unter Einsatz einer Neutronensonde und Druckaufnehmer-Tensiometern zur Erfassung der Wasserbewegung in 110 cm ungestört entnommenen Bodenkernen der beschriebenen Parabraunerde (Tab. 4) mit 1 m^2 Nutzfläche. Temperaturfühler in verschiedenen Bodentiefen geben Auskunft über die Tempera-

turgänge. Mit Hilfe von Saugkerzen ist geplant, Bodenlösung zu gewinnen, so daß Informationen sowohl über das Auftauchen von organischem Kohlenstoff aus dem Bodenvorrat als auch aus den im Boden gerade laufenden Umsetzungsprozessen unter Beteiligung der pflanzlichen Rückstände erhalten werden parallel zur Verfolgung von Radiokohlenstoff aus ^{14}C-markierten Pflanzenschutzwirkstoffen.
Erste Ergebnisse und eine Auswertung der Literatur erlauben bereits jetzt die Aussage, daß native organische Verbindungen aus den bodeneigenen Kohlenstoffvorräten und selbst aus der nicht extrahierbaren Kohlenstofffraktion, dem Humin, wieder in die Bodenlösung entlassen werden und im Bodenprofil verlagert werden. Es ist deshalb völlig selbstverständlich, daß bestimmte Wirkstoffstrukturen bei entsprechender Stabilität in den jetzt detektierten Spuren gleichfalls aus dem Krumenboden ausgetragen werden können.

Aus den dargestellten Lysimeterversuchen mit Metamitron und Methabenzthiazuron wurde deutlich, daß speziell im Unterboden stets nur äußerst niedrige Konzentrationen an Radioaktivität aus der Wirkstoffmarkierung auftauchen. Es müssen deshalb komplementär zu diesen Freilanduntersuchungen Laboruntersuchungen unter definierten Bedingungen speziell die Fragen der Abbau- und Bindungsprozesse im Unterboden mit niedrigem Kohlenstoffgehalt durchleuchten. Erst dann ist man in der Lage, die jetzt nur summarisch erfaßten Prozesse des Austrags an Radioaktivität aus dem Bodenprofil zu interpretieren. Der ^{14}C-Einsatz erlaubt bei entsprechend hoher spezifischer Markierung des Wirkstoffmoleküls, daß auch Detailstudien zur Humuschemie, zu Abbau, Bindung, Freisetzung und auch zur Verlagerung von Wirkstoffen und Metaboliten in Böden mit realistischen, extrem niedrigen Konzentrationen durchgeführt werden können. Dabei reicht jedoch die reine Radioaktivitätsmessung und Umrechnung in Wirkstoff-Äquivalente Rückstandsmengen nicht aus. Dies führt leicht zu Fehlinterpretationen. Es sei deshalb zum Schluß noch einmal betont, daß

1. eine ^{14}C-Bestimmung allein nur Angaben zum Schicksal des Kohlenstoffatoms der Markierungsposition ermöglicht und

2. auf der Basis der spezifischen ^{14}C-Markierung berechnete wirkstoffäquivalente Rückstandsmengen leicht fehlinterpretiert werden. Es sind die maximal möglichen Austräge, die noch aufgrund der ^{14}C-Markierung Bezug zum ursprünglichen Wirkstoff haben.
3. Der Einsatz ^{14}C-markierter Verbindungen in Lysimetern ist limitiert auf Versuchsgelände mit Umgangsgenehmigung für offene Radioisotope (Überwachungsbereich).

5. Literatur

1. Anonym: Jahresbericht 1986/87, Industrieverband Pflanzenschutz (IPS) Frankfurt/M.

2. Haider, K.: Der Einfluß von Bodenparametern auf den Abbau von Pflanzenschutzmitteln. Berichte über Landwirtschaft 198 (1985), 81-92.

3. BBA Biologische Bundesanstalt. Richtlinie für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln Teil 4-1: Verbleib von Pflanzenschutzmitteln im Boden - Abbau, Umwandlung und Metabolismus (1986).

4. Kubiak, R.: Vergleichende Untersuchungen zur Übertragbarkeit von Ergebnissen aus standardisierten Laborversuchen und Agrarökosystemausschnitten auf die reale Feldsituation am Beispiel der Herbizidwirkstoffe Metamitron und Methabenzthiazuron in einer Parabraunerde. Jül-Bericht Jül-2055 (1986).

5. Hance, R.J.: Interactions between Herbicides and Soil. New York (1980), 59-81.

6. Führ, F.: Non-extractable pesticide residues in soil. In: Pesticide Science and Biotechnology. Eds.: R. Greenhalgh and T.R. Roberts, Oxford (1987), 381-389.

7. Cheng, H.H. and Koskinen, B.C.: Processes and factors affecting transport of pesticides to groundwater, W.Y. Garner et al., (Eds.), ACS-Symp. Ser. 315 (1986), 2-13.

8. Anonym: Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe vom 22. Mai 1986. Bundesgesetzblatt Jhg 1986, Teil I, Nr. 22, 760-766.

9. Führ, F.; Brumhard, B.; Mittelstaedt, W und Pütz, Th.: Eintrag von Rückständen aus Pflanzenschutzmittelanwendung in den Untergrund. DVGW-Schriftenreihe Wasser (im Druck).

10. Helling, Ch.S. und Gish, T.J.: Soil characteristics affecting pesticide movement into ground water. ACS-Symp. Ser. 315 (1986), 14-38.

11. BBA Biologische Bundesanstalt. Richtlinie für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln Teil 4-2: Versickerungsverhalten von Pflanzenschutzmitteln.

12. Anonym: Pesticide Assessment Guidelines, Subdivision V, Environmental Fate, EPA 540/9-82-02 (1982).

13. Helling, C.S.: Pesticide Mobility in Soils. I. Parameters of Soil Thin-Layer Chromatography. II. Applications of Soil Thin-Layer Chromatography. III. Influence of Soil Properties. Soil Science Society of America Proceedings, 35 (1971), 732-748.

14. Anonym: OECD Guidelines for Testing of Chemicals. Section 106, OECD Publications (1981), Paris.

15. Kubiak, R.; Hansper, M.; Führ, F.; Mittelstaedt, W. und Steffens, W.: Quantifizierung der Rückstandssituation von Metamitron und Methabenzthiazuron in einer Fruchtfolge auf Parabraunerde: Lysimeterversuche mit ^{14}C-markierten Wirkstoffen. Proc. EWRS-Symp. "Factor Affecting Herbicidal Activity and Selectivity", Wageningen/Niederlande, 6.-9. Sept. 1988 (im Druck).

16. Hansper, M.: Vergleichende Untersuchungen zur Übertragbarkeit von Ergebnissen aus standardisierten Gefäß- und Lysimeterversuchen auf reale Feldbedingungen am Beispiel der Rückstandssituation von Pflanzen nach Spritzung von Goltix und Tribunil. Jülich-Bericht Jül-2067 (1986).

17. Isensee, A.R.; Helling, C.S.; Gish, T.J.; Kearney, P.C.; Coffman, C.B. und Zhuang, W.: Groundwater residues of atrazine, alachlor and cynazine under no-tillage practices. Chemosphere 17 (1988), 165-174.

18. Jury, W.A.; Focht, D.D. und Farmer, W.J.: Evaluation of pesticide groundwater pollution potential from standard indices of soil-chemical adsorption and biodegradation. J. Environ. Qual. 16 (1987), 422-428.

19. Boesten, J.J.T.I.: Modelling pesticide transport with a three-site sorption sub-model: a field test. Netherlands Journal of Agricultural Science 35 (1987), 315-324.

20. Führ, F. und Mittelstaedt, W.: Effects of varying soil temperatures on the degradation of methabenzthiazuron, isocarbamid and metamitron. Z. Pflanzenern. Bodenkde. 142 (1979), 657-668.

21. Kloskowski, R.; Führ, F. und Mittelstaedt, W.: The uptake of non-extractable soil-bound pesticide residues by roots-standardized experiments with four pesticides. In: Pesticide Science and Biotechnology. Eds.: R. Greenhalgh and T.R. Roberts, Oxford (1987), 405-410.

22. Kloskowski, R. und Führ, F.: Aged and bound herbicide residues in soil and their bioavailability. Part 1: Uptake of aged and non-extractable (bound) [3-^{14}C] metamitron resdidues by sugar beets.. J. Environ. Sci. Health B22 (1987), 509-535.

23. Kloskowski, R. und Führ, F.: Aged and bound herbicide residues in soil and their bioavailability. Part 2: Uptake of aged and non-extractable (bound) [carbonyl-^{14}C] methabenzthiazuron residues by maize. J. Environ. Sci. Health B22 (1987), 623-642.

24. Brumhard, B; Führ, F. und Mittelstaedt, W.: Leaching behaviour of aged pesticides: Standardized soil column experiments with ^{14}C-methabenzthiazuron. British Crop Protection Conference 2 (1987), 585-592.

25. Jarczyk, H.J.: Distribution and behaviour of metamitron in various soils. British Crop Protection Conference (1976), 619-626.

26. Cheng, H.H.; Führ, F.; Jarczyk, H.J. und Mittelstaedt, W.: Degradation of methabenzthiazuron in the soil. Agric. Food Chem. 26 (1978), 595-599.

27. Herzel, F.: Einstufung von Pflanzenschutzmitteln aus der Sicht des Trinkwasserschutzes. Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd. 39 (1987), 97-104.

Pflanzenschutz und Grundwasser

K. Hurle

Pflanzenschutz hat das Ziel, Kulturpflanzen vor Krankheiten, Schädlingen und Unkräutern zu schützen sowie pflanzliche Vorräte vor Verderbnis zu bewahren. Zwar verfügt der Pflanzenschutz über eine Reihe vorbeugender Maßnahmen; in der Regel sind aber noch zusätzliche, direkte Maßnahmen erforderlich, wenn in ausreichender Qualität und Quantität produziert werden soll. Hierfür werden vornehmlich Pflanzenschutzmittel eingesetzt; andere Verfahren (z. B. biologische) mit vergleichbar zuverlässiger Wirkung stehen zur Zeit nur für wenige Indikationen zur Verfügung. Pflanzenschutzmittel werden hauptsächlich im Ackerbau und in Sonderkulturen angewendet. Im Grünland ist der Einsatz vergleichsweise gering. Die in der Bundesrepublik Deutschland jährlich abgesetzte Menge beträgt seit einigen Jahren etwa 30.000 t Wirkstoff, wobei die Herbizide mit ca. 62 % den größten Teil einnehmen, gefolgt von den Fungiziden (24 %), den Insektiziden (7 %) und sonstigen Gruppen (7 %). Der Hauptverbraucher an Pflanzenschutzmitteln ist die Landwirtschaft mit einem Anteil von etwa 80 %; der Rest wird im wesentlichen im Vorratsschutz (hauptsächlich Insektizide), in Hausgärten und Haushalten sowie auf Verkehrswegen, insbesondere auf Gleisanlagen (Herbizide) eingesetzt.

Wenn Pflanzenschutzmittel, wie im Falle der Landwirtschaft, in daß offene System der Landschaft eingebracht werden, dann gelangt zwangsläufig ein Teil auch in die an die Zielflächen an-

grenzenden Kompartimente. Dies gilt u. a. auch für das Grundwasser, wie in jüngerer Zeit verschiedentlich gezeigt wurde (1, 2). Nach derzeitiger Kenntnis bewegt sich die Kontamination des Grundwassers im ppt- und ppb-Bereich und die vom Gesetzgeber vorgesehenen maximal zulässigen Höchstmengen für Trinkwasser* werden gelegentlich überschritten.

Aus den bisherigen Befunden kann geschlossen werden, daß eine sachgerechte Anwendung von Pflanzenschutzmitteln eine Kontamination des Grundwassers nicht ausschließt. Eine Null-Immission wäre deshalb nur durch einen völligen Verzicht auf den chemischen Pflanzenschutz zu erreichen. Dies läßt sich jedoch zur Zeit und wohl auch in absehbarer Zukunft nicht realisieren. Es muß deshalb überlegt werden, wie vor allem die Landwirtschaft dazu beitragen kann, den Eintrag von Pflanzenschutzmitteln ins Grundwasser zu verringern, ohne auf die Vorteile des chemischen Pflanzenschutzes verzichten zu müssen. Im folgenden werden hierzu einige Vorschläge gemacht, die zwar im einzelnen nur kleine Schritte darstellen, in der Summe jedoch einen meßbaren Beitrag erwarten lassen.

Verminderung des Pflanzenschutzmittel-Einsatzes

Die Grundvoraussetzung für einen rationalen Pflanzenschutzmittel-Einsatz ist die ständige **Bestandesüberwachung**. Nur wenn Informationen über den Zeitpunkt des Auftretens von Schadorganismen, ihre aktuelle Dichte usw. vorliegen, kann mit Hilfe von **Schadensschwellen** oder **Entscheidungsmodellen** eine rationale Entscheidung über die Notwendigkeit eines Pflanzenschutzmittel-Einsatzes getroffen werden. Wenn man sich dann für eine Behandlung entscheidet, sollte man möglichst zu solchen Präparaten greifen, die keine Wasserschutzgebiets-Auflage haben, und die beim geringstmöglichen Pflanzenschutzmittel-Aufwand zum gewünschten Erfolg führen.

---

* 0,1 µg/l bei Vorkommen eines Wirkstoffs
0,5 µg/l bei Vorkommen mehrerer Wirkstoffe

Ein bekanntes Verfahren zur Verminderung des Mittelaufwands ist die **Bandapplikation** beim Herbizideinsatz im Zuckerrübenbau. Hier wird, bedingt durch den weiten Reihenabstand, im Vergleich mit einer Ganzflächenbehandlung nur etwa die Hälfte der Herbizidmenge benötigt. Zwischen den Reihen erfolgt die Unkrautbekämpfung mechanisch. Das Verfahren hat sich aufgrund der hohen Herbizidkosten im Rübenbau eingeführt. Da es jedoch zusätzlich Investitionen für die Bandspritzeinrichtung und die Hackmaschine erfordert, ist das Verfahren erst ab einer bestimmten Mindestfläche rentabel. Die Bandapplikation von Herbiziden könnte auch in anderen Kulturen mit weiten Reihenabständen, wie Mais, Ackerbohnen und Sonnenblumen praktiziert werden. So würde sich in Mais die Herbizidmenge durch die noch weiteren Reihenabstände als in Rüben auf etwa ein Drittel reduzieren. Die relativ geringen Herbizidkosten in diesen Kulturen - insbesondere in Mais - machten aber die Kombination Bandspritzung plus Hacke im Vergleich zur Flächenspritzung zu teuer. In diesen Kulturen hat die relative Vorzüglichkeit preisgünstiger Herbizide einen verringerten Einsatz von Chemie verhindert.

Die Bandapplikation wird bislang nur bei Herbiziden angewendet. Dies ist aber nicht zwingend; so wäre z. B. der Einsatz von Insektiziden im Bandverfahren im Rübenbau gegen die Rübenfliege durchaus denkbar. Aber auch hierfür bestehen derzeit keine wirtschaftlichen Anreize.

Eine andere Möglichkeit, den Pflanzenschutzmittel-Einsatz zu vermindern, ist die Anwendung **reduzierter Aufwandmengen** in der Unkrautbekämpfung im Zuckerrübenbau und bei der Bekämpfung von Getreideblattläusen. Das Verfahren im Rübenbau basiert auf den Einsatz von Nachauflaufherbiziden zu einem sehr frühen und damit sehr empfindlichen Entwicklungsstadium der Unkräuter, so daß geringere als üblicherweise verwendete Dosierungen für die Bekämpfung ausreichen. Die Behandlung wird bei Bedarf wiederholt; in ungünstigen Fällen sind drei Behandlungen nötig. Aber selbst dann gelangt insgesamt weniger Herbizid auf die Fläche als beim vergleichbaren konventionellen Verfahren (Tab. 1). Um eine termingerechte Behandlung auch bei feuchten Bodenverhält-

Tab. 1: Strategien in der Unkrautbekämpfung im Rübenbau bei Flächenspritzung (Angaben je ha)

System A: Normale Aufwandmengen			System B: Reduzierte Aufwandmengen		
Herbizid	Wirkstoff		Herbizid	Wirkstoff	
VA Goltix 4 kg	Metamitron	2.800 g	NA_1 Betanal Tandem 1,5 l	Phenmedipham	146 g
				Ethofumesat	141 g
NA_1 Betanal Tandem 4 l	Phenmedipham	388 g	+ Goltix 1 kg	Metamitron	700 g
	Ethofumesat	376 g			
NA_2 Betanal Tandem 4 l	Phenmedipham	388 g			
	Ethofumesat	376 g			
	Gesamt:	4.328 g		Gesamt:	987 g
Kosten inkl. Ausbringung (DM):		653,-	Kosten inkl. Ausbringung (DM):		149,-

VA = Vorauflaufbehandlung; NA_1, NA_2 = erste, zweite Nachauflaufbehandlung

nissen durchführen zu können, bedarf es besonderer Leichtfahrzeuge mit einer Spezialbereifung. Diese zusätzliche Investition macht sich jedoch bei größeren Rübenflächen rasch bezahlt. Die Anwendung diese Konzepts in anderen Kulturen ist, wie unsere Versuche zeigen, durchaus möglich.

In der Bekämpfung von Getreideblattläusen konnte gezeigt werden, daß bei Einsatz nützlingsschonender Präparate bei gleichzeitiger Reduzierung der Aufwandmenge auf ein Drittel und weniger der Wirkungsgrad der Insektizide zwar erwartungsgemäß sinkt, die verbleibenden Blattläuse dennoch nicht mehr zum Problem werden. Der Grund liegt in der Erhaltung größerer Teile der Populationen von natürlichen Gegenspielern, die eine Massenvermehrung der Blattläuse verhindern (3).

Der Einsatz von reduzierten Aufwandmengen setzt sehr viel Erfahrung und eine genaue und häufige Kontrolle der Bestände voraus und verlangt vom Landwirt auch eine gewisse Risikobereitschaft.

Nur in wenigen Fällen wird es möglich sein die Flächenbehandlung durch eine **Saatgutbehandlung** wie sie als Beizung gegen samenbürtige Krankheiten (z. B. bei Getreide) schon lange praktiziert wird, zu ersetzen. Als Beispiel sei der Einatz des Insek-

tizids Carbofuran gegen die Rübenfliege und den Moosknopfkäfer genannt. Bei einer Flächenbehandlung werden von diesem Insektizid 1.250 g/ha benötigt, bei Verwendung von pilliertem Saatgut, das unter anderem das Insektizid enthält, dagegen nur 60 g/ha. In beiden Fällen wird ein ausreichender Schutz der Jungpflanzen erzielt. Es wäre zu prüfen, ob sich dieses Konzept auch für andere landwirtschaftliche Kulturen eignet.

Treten in einem Feld Schadorganismen lokal begrenzt auf (Bestandesüberwachung!), kann durch eine **Teilflächenbehandlung** der Pflanzenschutzmittel-Aufwand entsprechend verringert werden, was bei großen Feldern durchaus wirtschaftlich sein kann.

Ein weiterer, wichtiger Gesichtspunkt ist die Verbesserung der Wirkstoffanlagerung an die Zielflächen und die Rückführung des Anteils, der die Zielfläche nicht erreicht. Dieser ist in den pflanzenschutzintensiven Raumkulturen (Obst-, Wein-, Hopfenbau) besonders hoch. Versuche mit **Recycling**-Vorrichtungen ergaben im Weinbau z. B. Rückgewinnungsraten von etwa 50 % (4). Daß auf diese Weise nicht nur die Belastung des Bodens, sondern auch die der Luft deutlich verringert wird, liegt auf der Hand.

Wahl des Anwendungszeitpunktes

Der Eintrag eines Pflanzenschutzmittels ins Grundwasser wird umso geringer sein, je weniger davon auf den Boden gelangt und je schneller sein Abbau in der oberen Bodenschicht erfolgt. Unter diesem Gesichtspunkt ist es deshalb vorteilhaft, Pflanzenschutzmittel auf bewachsenem Boden und zu Zeiten günstiger **Abbaubedingungen im Boden** anzuwenden. Anwendungen im **Nachauflauf** sind deshalb günstiger zu beurteilen als solche im Vorauflauf. Anwendungen in der Zeit vom Frühjahr bis zum Sommer, in der für Abbauprozesse im Boden in der Regel günstigere Temperatur- und Feuchtebedingungen herrschen, sind deshalb einer Anwendung im Herbst vorzuziehen. In der Zeit vom Herbst bis zum Frühjahr herrschen ungünstige Bedingungen für den Abbau, jedoch günstige für die Verlagerung in tiefere Bodenschichten.

Rückstandsmanagement

Viele Untersuchungen zeigen, daß sich zum Zeitpunkt der Ernte der größte Teil der noch im Boden vorhandenen Pflanzenschutzmittel-Rückstände in den obersten Zentimetern befindet. Nach der Ernte sollte deshalb ein Vergraben des Ernterückstandes in tiefere Schichten vermieden werden. Vielmehr sollte durch **flaches Einarbeiten** der Rückstände für eine Erhöhung der mikrobiellen Aktivität gesorgt werden. Eine rasche Zersetzung der Ernterückstände dürfte sich auch günstig auf den Abbau der in ihnen enthaltenen Pflanzenschutzmittel-Rückstände auswirken.

Der Boden sollte außerdem über den Winter eine **Pflanzendecke** tragen, um die Sickerrate des Wassers und damit die Verlagerung von Pflanzenschutzmitteln in tiefere Bodenschichten zu reduzieren.

Ausblick

Wie die vorstehenden Ausführungen beispielhaft zeigen, ist es durchaus möglich, den Pflanzenschutzmittel-Einsatz zu verringern, ohne auf die Vorteile, die mit dem chemischen Pflanzenschutz verbunden sind, verzichten zu müssen. Zum Teil sind technische Lösungen vonnöten, die bereits verfügbar sind oder sich noch in der Entwicklung befinden. Nicht immer werden solche Verfahren freudig akzeptiert werden, zum einen, weil sie häufig teurer sind, zum anderen, weil sie umständlicher zu praktizieren sind. Es wird deshalb sehr darauf ankommen, das nötige Problembewußtsein zu schaffen, um die Akzeptanz zu fördern. Hier kommt der Beratung eine wichtige Aufgabe zu. Zu überlegen ist aber auch, ob darüber hinaus bei der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln zumindest bei problematischeren Präparaten Appikationsformen vorgeschrieben werden sollten.

Jeder einzelne der genannten Punkte kann dazu beitragen, daß der Eintrag von Pflanzenschutzmitteln ins Grundwasser vermindert wird. In ihrer Summe würden sie uns einen großen Schritt dem

Ziele nähern, auch in hydrogeologisch ungünstigen Gebieten weiterhin Landwirtschaft mit chemischem Pflanzenschutz betreiben zu können, ohne daß damit zwangsläufig ein größeres Risiko für das Grundwasser verbunden sein muß.

Literatur

1. Milde, G. und Friesel, P.- Hrsg.: Grundwasserbeeinflussung durch Pflanzenschutzmittel. Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, 68 (1987), 336 pp

2. Industrieverband Pflanzenschutz - Hrsg.: Pflanzenschutzwirkstoffe und Trinkwasser - Ergebnisse einer Untersuchungsreihe der Pflanzenschutzindustrie (o. J.), 36 pp

3. Poehling, H.M.: Nützlinge schonen - aber wie? Pflanzenschutz-Praxis, Heft 2 (1987), 14 - 19

4. Louis, F., Eichhorn, W. und Ipach, R.: Recycling beim Sprühverfahren als Möglichkeit zur Einsparung von Pflanzenschutzmitteln. Der Deutsche Weinbau 30 (1985), 1337 - 1339

Gute fachliche Praxis der Landwirtschaft in Wasserschutzgebieten

G. Meinert

1. Zusammenfassung

Es wird die rechtliche und fachliche Situation für die Anwender von Pflanzenschutzmitteln in Wasserschutzgebieten dargestellt, und die wirtschaftliche Lage der Landwirtschaft mit einigen Daten charakterisiert.

Nach dem neuen Pflanzenschutzgesetz dürfen Pflanzenschutzmittel nur nach guter fachlicher Praxis angewandt werden, d.h. nach den geltenden Rechtsvorschriften, unter Berücksichtigung der Gebrauchsanleitung, mit einwandfrei funktionierenden Geräten und nach den Grundsätzen des integrierten Pflanzenschutzes. Verstöße können als Ordnungswidrigkeiten geahndet werden.

In Wasserschutzgebieten gehören zur guten fachlichen Praxis insbesondere die unbedingte Beachtung der Wasserschutzgebietsauflagen für die Mittel, aber auch die ordnungsgemäße Aufbewahrung und Lagerung, die innerbetriebliche Beförderung der Mittel, die sachgerechte Anwendung und die Beseitigung der Reste von Pflanzenschutzmitteln. Hinzu kommt das ständige Bestreben durch verschiedene Verfahren und Hilfsmittel, die Anwendung chemischer Pflanzenschutzmittel auf das notwendige Maß zu beschränken.

Allerdings ist die Anwendung chemischer Mittel in der modernen Landwirtschaft zur Sicherung der Nahrungsgrundlage und aus

Kostengründen notwendig. Voraussetzung ist, daß der Anwender sachkundig ist und sein Wissen und seine Fertigkeiten ständig verbessert. Er wird dabei von der Pflanzenschutzberatung unterstützt.

2. Rechtsvorschriften

Das neue Pflanzenschutzgesetz von 1986 hat im Vergleich zu seinem Vorgänger von 1968 eine wesentliche Erweiterung erfahren: neben der Zulassung wird nun auch die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln geregelt. Bei Fehlverhalten kann gegen den Anwender von Pflanzenschutzmitteln von der zuständigen Behörde ein Ordnungswidrigkeitsverfahren eingeleitet werden. Die gesetzliche Grundlage hierfür bietet der § 6 des Pflanzenschutzgesetzes. Danach dürfen Pflanzenschutzmittel nur nach guter fachlicher Praxis angewandt werden. Zur guten fachlichen Praxis gehört, daß die Grundsätze des integrierten Pflanzenschutzes berücksichtigt werden. Pflanzenschutzmittel dürfen nicht angewandt werden, soweit der Anwender damit rechnen muß, daß ihre Anwendung schädliche Auswirkungen auf die Gesundheit von Mensch oder Tier oder auf Grundwasser ... hat (1).

Der Begriff der guten fachlichen Praxis ist in Anlehnung an die gute Laborpraxis aufgenommen worden. Er wurde im Gesetz absichtlich nicht näher erläutert, um der künftigen Entwicklung Freiraum zu lassen. Für die derzeitige Handhabung wurde die gute fachliche Praxis von einer Arbeitsgruppe des amtlichen Pflanzenschutzdienstes definiert (2). Dabei wird eingegangen auf die Aufbewahrung und Lagerung von Pflanzenschutzmitteln, den innerbetrieblichen Transport, die Anwendung und Applikation von Pflanzenschutzmitteln, weiterhin auf den Schutz des Verbrauchers, des Anwenders und des Naturhaushaltes sowie auf die Grundsätze des integrierten Pflanzenschutzes. Die gute fachliche Praxis bezieht sich demnach auf den praktischen Einsatz chemischer Pflanzenschutzmittel. Damit ist vom Gesetzgeber auch künftig die Anwendung chemischer Mittel erlaubt. Nach den Grundsätzen des integrierten Pflanzenschutzes ist "die Anwendung chemischer Pflanzenschutzmittel auf das notwendige Maß zu beschränken" (§ 6 PSchG).

Seit einigen Jahren werden gleichbleibend etwa 30 000 t Wirkstoff jährlich abgesetzt und auch ausgebracht. Aus diesen gleichbleibenden Absatzzahlen wird eine einsparende Tendenz in der Praxis deutlich, weil in dieser Zeitspanne eine Reihe neuer Indikationen, insbesondere im Getreide, hinzukam. Der Wert der Pflanzenschutzmittel entspricht etwa 1,2 Milld.DM/Jahr (3). Von den ca. 1700 zugelassenen Pflanzenschutzmitteln haben 155 Mittel die Auflage W_1, 315 Mittel die Auflage W_2 und 14 Mittel die Auflage W_3. Ein knappes Drittel der Pflanzenschutzmittel sind somit mit einer Wasserschutzgebietsauflage versehen (4).

3. Anwendung von Pflanzenschutzmitteln in Wasserschutzgebieten

3.1 Auswahl von Pflanzenschutzmittel

Das entscheidende Kriterium bei der Auswahl von Pflanzenschutzmitteln in Wasserschutzgebieten ist die Wasserschutzgebietsauflage. Nach der bisherigen Regelung können Pflanzenschutzmittel mit der W_1-Auflage in allen Zonen des Wasserschutzgebietes nicht eingesetzt werden. Pflanzenschutzmittel mit der W_2-Auflage können nicht in den Schutzzonen I und II angewendet werden, aber in der Schutzzone III, soweit die Zone II nach der 50-Tage-Linie abgegrenzt ist (Abb. 1).

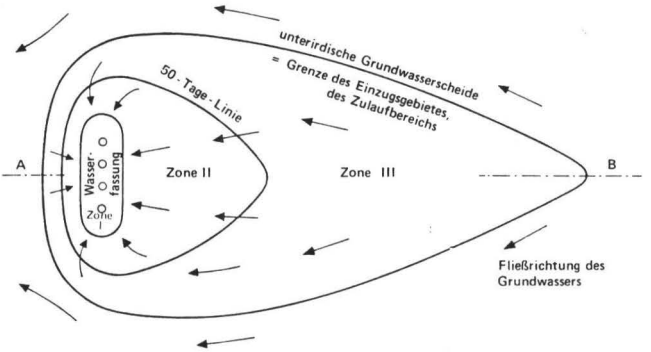


Abb. 1: Grundriß eines Wasserschutzgebietes (aus „Wasserschutzgebiete und Pflanzenschutzmittel" von M.H. Antze, Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Nr. 46).

Diese wichtige Voraussetzung wird oft vernachlässigt, so daß die Landwirte verunsichert sind. Die Erkundigung bei den zuständigen Wasserbehörden nach dem Verlauf der 50-Tage-Linie ist aufwendig und kann zudem nicht immer beantwortet werden. In Baden-Württemberg sind Fließgeschwindigkeiten des Grundwassers bis zu 150 m/ h bekannt. Die strikte Einhaltung der Wasserschutzgebietsauflagen ist deshalb praktisch schwierig. Rechtlich gesehen ist die Wasserschutzgebietsauflage sogar ein stumpfes Schwert. Denn die Auflage ist nur für den Vertreiber der Pflanzenschutzmittel rechtlich bindend, nicht aber für den Anwender. Allerdings kann über die gute fachliche Praxis die Einhaltung der Auflagen erzwungen werden.

Immer dringender stellt sich deshalb die Frage, ob die Wasserschutzgebietsauflagen mit der derzeitigen Definition fachlich und praktisch haltbar und durchführbar sind. Dieses Problem verschärft sich, wenn für vorhandene Wasserversorgungsanlagen noch keine Wasserschutzgebiete festgesetzt wurden. Dann müßte sich der Landwirt nach dem Einzugsgebiet von Grund- und Quellwasserversorgungsanlagen richten, die aber in der Regel nicht bekannt sind.

Auch die Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung hilft nicht weiter, weil sie sich auf die einzelnen Schutzzonen bezieht und die Situation ohne ausgewiesene Wasserschutzgebiete nicht regelt. Auch die anstehende Novellierung dieser Verordnung ändert nichts an diesem Tatbestand, wenngleich beabsichtigt ist, für die Mittel mit W-Auflagen Anwendungsbeschränkungen in Schutzgebieten vorzuschreiben. Da erfahrungsgemäß mit einer zeitlichen Verzögerung zwischen der Erteilung einer W-Auflage und der Aufnahme in die Verordnung zu rechnen ist, sollte die Zulassungsbehörde von ihrer Möglichkeit Gebrauch machen, bußgeldbewehrte "Anwendungsbestimmungen" gleichzeitig mit der Zulassung eines Mittels zu erlassen. Somit könnte sich der Anwender von Pflanzenschutzmitteln allein nach der Gebrauchsanleitung richten, was sich praktisch vorteilhaft auswirken würde.

Das Land Baden-Württemberg hat mit der Schutzgebiets- und Ausgleichsverordnung seit dem 1. Januar 1988 einen praktikablen und klaren Weg aufgezeigt, um das Grundwasser wirksam vor der

Kontamination durch Pflanzenschutzmitteln zu schützen (5). Nach dieser Verordnung dürfen nur Pflanzenschutzmittel in Wasserschutzgebieten angewandt werden, die im Positivkatalog der Verordnung aufgeführt sind. Grundsätzlich sind das alle Pflanzenschutzmittel ohne jegliche Wasserschutzgebietsauflage. Damit wird der Definition der Biologischen Bundesanstalt über die W-Auflagen Rechnung getragen, weil in den meisten Fällen bei den zu 80% ausgewiesenen Wasserschutzgebieten wegen der ungünstigen hydrogeologischen Verhältnisse die 50-Tage-Linie nicht berücksichtigt werden konnte. Die Einhaltung des Positivkataloges wird stichprobenartig geprüft. Die Pflanzenschutz- und Wasserschutzgebietsberater ziehen hierfür Proben von der Behandlungsflüssigkeit, dem behandelten Boden oder den behandelten Pflanzen in Wasserschutzgebieten. Diese werden auf nicht im Positivkatalog stehende Wirkstoffe untersucht.

Für Mehraufwendungen der Unkrautbekämpfung im Mais und Ertragsverluste durch die vorgeschriebene verminderte Stickstoffdüngung in Wasserschutzgebieten wird auf Antrag ein Pauschalausgleich von 310 DM/ha bezahlt. In bestimmten Fällen ist auch ein Einzelausgleich auf der Grundlage einer Schätzung der wirtschaftlichen Nachteile möglich, z.B. im Gartenbau, im Obstbau, im Weinbau und in anderen ähnlichen Intensivkulturen. Die Kosten werden aus dem Aufkommen des Wassernutzungsentgeltes getragen.

Aufgrund der Schutzgebiets- und Ausgleichsverordnung ergeben sich für den Pflanzenschutz prinzipiell keine gravierenden Probleme. Im Ackerbau ist die Unkrautbekämpfung im Mais teurer geworden und zur Unkrautbekämpfung in Erbsen steht bisher kein Mittel zur Verfügung. Im Obstbau muß Ersatz für das Simazin gesucht werden. Im Gartenbau ergeben sich bei einigen Kulturen insbesondere durch den Wegfall von Ungräserherbiziden höhere Aufwendungen für die mechanische Unkrautbekämpfung. Im Tabakbau werden wegen des Wegfalls eines kurativen Mittels wieder vorbeugend wirkende Präparate mehrfach angewandt.

Dieser Großversuch in Baden-Württemberg wird zeigen, ob unter den derzeitigen Gegebenheiten der Grenzwert für chemische Pflanzenschutzmittel einhaltbar ist.

In diesem Zusammenhang soll auf einen möglichen Nachteil der Schutzgebiets- und Ausgleichsverordnung eingegangen werden. Durch die einseitige Bevorzugung von Mitteln ohne Wasserschutzgebietsauflage - und in dieser Richtung forscht bereits die Industrie - werden andere wichtige Eigenschaften und Anforderungen an ein Pflanzenschutzmittel notgedrungen nicht mehr entsprechend beachtet. So verlangt der integrierte Pflanzenschutz nützlingsschonende und spezifisch wirkende Mittel, die möglichst nicht bienengefährlich sind. Werden solche Präparate mit einer Wasserschutzgebietsauflage versehen, dann werden sie möglicherweise nicht zur Zulassung angemeldet, weil ihr Anwendungsumfang und damit die Wirtschaftlichkeit zu gering sind. Nach der bisherigen kurzen Erfahrung in Baden-Württemberg werden vom Handel bevorzugt Pflanzenschutzmittel ohne Wasserschutzgebietsauflage angeboten, um die Fehlanwendungen in Wasserschutzgebieten auszuschließen. Besonders gravierend könnten sich Wasserschutzgebietsauflagen für alle Pflanzenschutzmittel aus Pilzen oder Viren auswirken, weil dann diese gesamte Forschungsrichtung zum Erliegen kommen würde. Diese Entwicklung kann die Einführung des integrierten Pflanzenschutzes in noch nicht absehbarer Weise negativ beeinträchtigen.

3.2 Möglichkeiten zur Verminderung der Anwendung chemischer Pflanzenschutzmittel

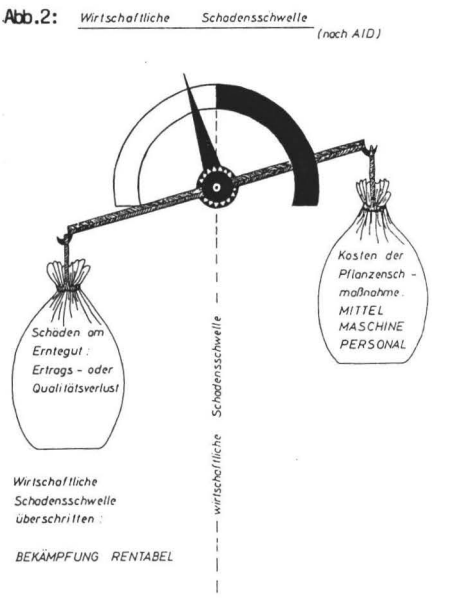
In Wasserschutzgebieten müssen alle Möglichkeiten ausgeschöpft werden, um wenig Pflanzenschutzmittel auszubringen. Damit wird die Gefahr einer Grundwasserkontamination gemindert.
Die Anwendung chemischer Mittel kann vermindert werden durch:

- Gezielten Einsatz
- Verminderung der Aufwandmenge
- Nichtchemische Verfahren und Maßnahmen.

Pflanzenschutzmittel werden gezielt angewandt, wenn der mögliche Schaden durch die Schadorganismen höher als die Bekämpfungskosten sind (Abb. 2). Dieses Schadensschwellenprinzip kann bei der Unkraut- und Schädlingsbekämpfung angewandt werden (Abb. 3). Voraussetzungen sind intensives Kontrollieren der Bestände auf Befall, kurativ wirkende Pflanzenschutzmittel und das Vorhandensein bzw. die Kenntnis der wirtschaftlichen Schadensschwellen. Die Feststellung von Krankheiten und die Entscheidung über eine notwendige Bekämpfung ist schwieriger, weil ihr Auftreten in hohem Maße von der aktuellen Witterung abhängt. So werden im Obstbau Schorfwarngeräte zur Bestimmung des Infektionszeitpunktes des Apfelschorfes eingesetzt, damit die Bekämpfung termingerecht erfolgen kann. Die Zahl der Behandlungen wurde im Durchschnitt von 25 auf 18 gesenkt. Ähnliche Möglichkeiten bestehen im Hopfen- und Getreidebau.

Abb.3:
Wirtschaftliche Schadensschwellen für Ungräser und Unkräuter in Weizen und Gerste

Ungras/ Unkraut	Anzahl Pflanzen je qm
Ackerfuchsschwanz	30
Windhalm	20
Ackerfuchsschwanz + Windhalm	25
zweikeimblättrige Unkräuter	40 (5%) *
Klettenlabkraut	0.1
* Deckungsgrad	



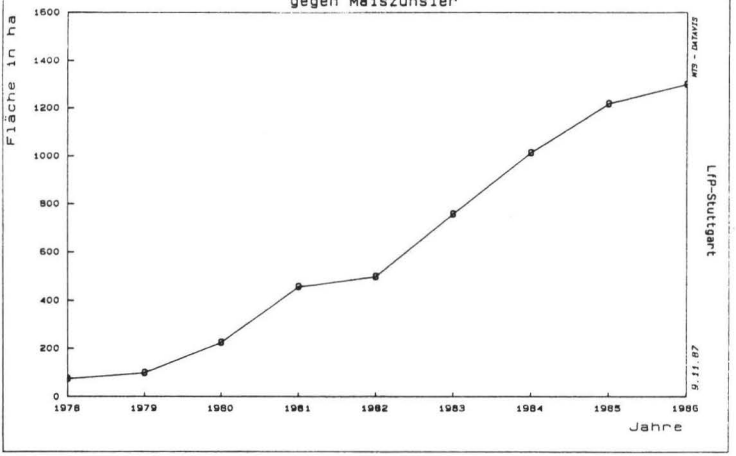
Eine Verminderung der geprüften Aufwandmenge ist bisher nur in Einzelfällen gelungen. Hervorzuheben ist die etwa 50%ige Verringerung des Herbizideinsatzes im Zuckerrübenbau durch Mittelkombinationen, geänderte Applikationstechnik und vorgezogenen Bekämpfungstermin. Weitere Möglichkeiten bestehen bei Reihen-, Rand- oder Teilbehandlungen der befallenen Flächen. Neue Applikationsverfahren, wie die Control Dropled Application (CDA-Verfahren) oder die elektrostatische Aufladung, haben keine nennenswerten Mitteleinsparungen gebracht.

Die mechanische Unkrautbekämpfung ist im Rüben- und Kartoffelbau auch heute noch von Bedeutung. In Mais- und Ackerbohnen in Wasserschutzgebieten kann sie zu einer durchaus wirtschaftlichen alternativen Möglichkeit werden, weil die Herbizide etwa 70 DM/ha teurer als Atrazin sind bzw. in Wasserschutzgebieten nicht eingesetzt werden dürfen.

Zur Virusbekämpfung kann die Wärmebehandlung der virusinfizierten Pflanzen genutzt werden.

Im einzigen biologischen Verfahren im Ackerbau wird der gefährliche Maiszünsler mit der Schlupfwespe Trichogramma evanescens in Schach gehalten. Allerdings sind die Kosten etwa 100 DM/ha höher als bei dem vergleichbaren Insektizideinsatz. Dennoch nimmt die Trichogramma - behandelte Fläche zu (Abb. 4).

Abb.4:
Behandelte Fläche mit Trichogramma in Ba-Wü gegen Maiszünsler



Im Gemüsebau wurden 1987 in Baden-Württemberg auf 38 Hektar Unterglasfläche Nützlinge gegen die Rote Spinne und Weiße Fliege eingesetzt. Weitere Indikationen mit Nützlingen sind im Versuch.
Als biotechnisches Bekämpfungsverfahren hat sich neuerdings die Verwirrmethode mit Pheromonen gegen den Traubenwickler versuchsweise in die Praxis eingeführt. Weibliche Sexualpheromone werden im Weinberg ausgebracht und damit das Sexualverhalten der Männchen gestört, so daß eine Kopulation nicht erfolgt.

3.3 Gerätetechnik muß Wasserschutz gewährleisten

Die gleichmäßige und genau dosierte Ausbringung der Behandlungsflüssigkeit ist nur mit zuverlässig funktionierenden Geräten möglich. Deshalb sollen die Feldspritzen regelmäßig in dafür anerkannten Werkstätten kontrolliert werden. Bei sachgerechtem Einsatz ist zu berücksichtigen, daß beim Befüllen des Gerätes keine direkte Verbindung zwischen Füllschlauch und Behälterinhalt besteht, um einen Rücksog zu vermeiden. In keinem Falle darf der Behälter überlaufen. Die angesetzte Behandlungsflüssigkeit soll beim letzten Einsatz etwas knapper bemessen sein als für die Fläche notwendig, damit keine Restmengen im Behälter verbleiben. Die unvermeidbaren technisch bedingten Restmengen in Leitungen und Pumpe werden mit Wasser verdünnt (mindestens 1:10) und auf der Behandlungsfläche ausgebracht.

Leere Präparatebehälter müssen sorgfältig gespült werden und können auf einer Mülldeponie entsorgt werden.

4. Notwendige Aus- und Fortbildung sowie Beratung

Hinsichtlich neuer Verfahren und Mittel im Pflanzenschutz muß sich der Anwender laufend fortbilden. Dies ist keine leichte Aufgabe, weil bei vielen Landwirten andere Schwerpunkte bestehen, z.B. die Viehwirtschaft.

Die Grundlage der Fortbildung ist eine solide Ausbildung. Berufsschule und Fachschule sind hier gefordert, mehr Pflanzen-

schutz in den Lehrplan aufzunehmen und den Stoff praxisbezogen anzubieten. Diese Verpflichtung kann nur mit sehr gut ausgebildeten Lehrern, die ständig auf dem neuesten Wissensstand sind, erfüllt werden. Auf diesem Gebiet der Aus- und Fortbildung sind durchaus noch Verbesserungen möglich, um den Pflanzenschutz sachgerecht durchführen zu können.

In allen Ländern werden Kurse für die Erlangung der Sachkunde angeboten, die nach § 10 des Pflanzenschutzgesetzes erforderlich ist. Landwirte, Gärtner, Winzer und Obstbauern nehmen dieses Angebot auch auf freiwilliger Basis an.

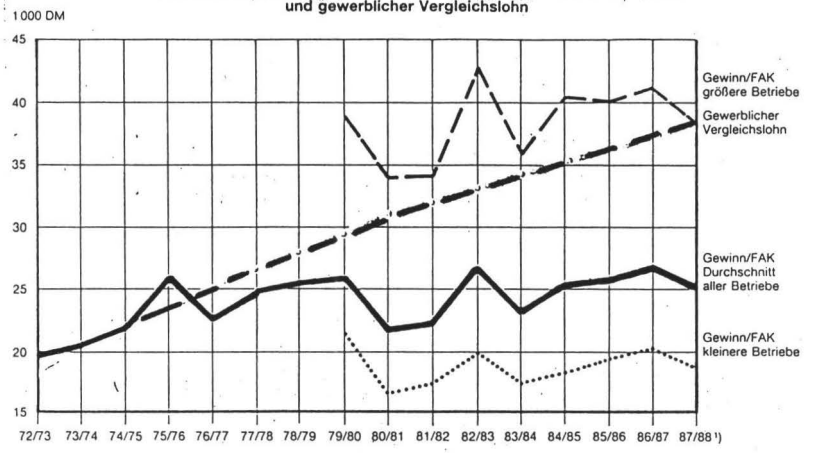
Die amtliche Pflanzenschutzberatung hat gerade für die landwirtschaftliche Produktion in Wasserschutzgebieten eine wichtige Aufgabe zu erfüllen:

- Bewußtsein für Wasserschutz wecken
- Information über die einsetzbaren Pflanzenschutzmittel durch schriftliche und mündliche Hinweise
- Aufzeigen von Alternativmöglichkeiten
- Mithilfe bei der Information über die Lage des Wasserschutzgebietes
- Beschaffung von Meßtischblättern, die das Wasserschutzgebiet genau ausweisen
- Aktuelle Warndienstmeldungen über telefonische Auskunftgeber oder BTX
- Kontrolle über angewandte Mittel.

5. Wirtschaftliche Lage der Landwirtschaft

Trotz der ständig gestiegenen Erträge ist die wirtschaftliche Lage der Landwirtschaft zum Teil besorgniserregend. Etwa 30% der landwirtschaftlichen Betriebe leben bereits von ihrer Substanz, etwa gleich viele Betriebe sind dagegen kerngesund. Auffallend ist die günstige Situation der größeren Betriebe hinsichtlich des Familienarbeitseinkommens, das nahe am Einkommen der vergleichbaren Berufe liegt (Abb. 5).

Abb.5: Gewinn der landwirtschaftlichen Vollerwerbsbetriebe nach Größenklassen und gewerblicher Vergleichslohn



Im Durchschnitt aller Betriebe besteht ein Rückstand von etwa 13 000 DM je Familienarbeitskraft bei einer 60 Stunden-Woche auf die vergleichbaren Einkommen. Im Vergleich zu den Mitgliedstaaten liegen die Einkommen der deutschen Landwirte im hinteren Drittel. Der einzelne Landwirt muß deshalb - trotz Überschüssen - kostengünstig produzieren und damit Pflanzenschutzmittel einsetzen. Hierbei liegt Erfolg und Mißerfolg sehr nahe beieinander (Abb. 6).

Abb. 6:
Deckungsbeitrag für Winterweizen mit und ohne Pflanzenschutzmittel

	Mit Pflanzenschutzmitteln		Ohne Pflanzenschutzmittel	
Marktleistung	65 dt/ha à 43,- = 2 795,-	100 %	55 dt/ha à 43,- = 2 365,-	85 %
Variable Kosten				
Saatgut	150,-		150,-	
Düngung	500,-	1 350,- 100 %	500,-	1 050,- 78 %
Pflanzenschutz	300,-		-	
Maschinen u.a.	400,-		400,-	
Deckungsbeitrag		1 445,- 100 %		1 315,- 91 %
10 ha - Fläche		14 450,- 100 %		13 150,- 91 %
Feste Kosten (produktionsunabhängig)		9 000,- 100 %		9 000,- 100 %
Gewinn		5 450,- 100 %		4 150,- 76 %
Verbrauch (Haushalt)		5 000,-		5 000,-
Nettoinvestitionen		450,- 100 %		- 850,-

An dieser Modellrechnung wird deutlich, daß ein Rohertragsverlust von 10 dt/ha Weizen bereits eine Nettoinvestition unmöglich werden läßt.

Eine allgemeine Umstellung auf alternative Produktionsweisen, die derzeit 0,2 % der gesamten landwirtschaftlichen Flächen umfassen, würde die Erträge erheblich reduzieren und instabil machen (Abb. 7). Die Preise müßten erhöht werden, um den Erzeugern ein angemessenes Einkommen zu garantieren (Abb. 8). Damit würden sich die Lebenshaltungskosten für die Bevölkerung erhöhen. Derzeit beträgt der Anteil an Ausgaben für Lebensmittel in einem 4-Personen-Haushalt etwa 18 % (1960 waren es noch 45 %).

Abb.7: Naturalerträge in alternativ und konventionell bewirtschafteten Betrieben in Baden-Württemberg 1983 in dt/ha (nach Angaben von knapp 200 alternativ bewirtschafteten Betrieben)

	Alternativ	Konventionell	Alternativ in % von konventionell
Winterweizen	33,4	47,5	70
Roggen	31,7	38,0	83
Wintergerste	34,5	48,1	72
Hafer	31,6	38,7	82
Kartoffeln	161,9	222,0	73
Rote Rüben	298,7	325,8	92
Möhren	405,3	422,5	96
Milch kg/Kuh	4013,0	4231,0	95

Quelle: Böckenhoff, E., Hamm, U. und Umhau, M.: Analyse der Betriebs- und Produktionsstrukturen sowie der Naturalerträge im alternativen Landbau. Berichte über Landwirtschaft, Band 64 (1986), Hef. 1, S. 1–39.

AID 1070/87

Abb.8: Erzeugerpreise in DM/100 kg für biologisch-dynamische bzw. organisch-biologische Produkte und aus konventionellem Anbau bei Verkauf an die aufnehmende Hand bzw. im Direktabsatz (Durchschnittspreise 1984/85)

Produkt	biologisch-dynamisch bzw. organisch-biologisch		konventionell
	Privatabnehmer	gewerbl. Abnehmer	gewerbl. Abnehmer
Weizen	120,— bis 180,—	76,— bis 93,—	43,70
Roggen	120,— bis 180,—	70,— bis 93,—	44,38
Hafer	—	73,— bis 78,—	40,67
Speise-kartoffeln	56,— bis 84,—	40,— bis 50,—	16,22
Möhren	140,— bis 350,—	20,— bis 29,50	11,00
Rote Bete	100,— bis 200,—	20,— bis 25,50	10,00

Quelle:

AID 1070/87

Literaturverzeichnis

1. Anonym: Pflanzenschutzgesetz vom 15. September 1986 (BGBl. I S. 1505)

2. Reschke, M., Bötger, H. und Ripke, F.O.: "Gute fachliche Praxis" im Pflanzenschutzgesetz. Ges.Pflanzen 12 (1987), 497-509

3. IPS: Jahresbericht 1987/88 des Industrieverbandes Pflanzenschutz e.V. 5

4. Kohsiek, H.: Zulassung von Pflanzenschutzmitteln, Nrbl. d.Dtsch.PSD 2 (1988) 31

5. Anonym: Schutzgebiets- und Ausgleichsverordnung vom 27. November 1987 (GBl. 1987 Nr. 22) 742-751

Dr. Säle, Industrieverband Agrar Frankfurt: Eine Frage an Prof. Führ: Lassen sich aus Ihren Versuchen des Verhaltens von PSM im Oberboden ackerbauliche Maßnahmen herleiten, um das Auswaschungsverhalten zu reduzieren oder die Auswaschung zu verhindern?

Prof. Nolting, BBA Braunschweig: Ich möchte zuerst auf die an Herrn Führ gerichtete Frage eingehen, bezüglich der Berücksichtigung des Bodenschutzes bei der Zulassung. Mein Kollege Schinkel hat heute nur einen kleinen Bereich dessen vorgetragen, was wir im Zulassungsverfahren berücksichtigen. Er hat vorgetragen über die Bereiche Versickerung und Abbauverhalten. Den gesamten Bereich des Einflusses eines PSM auf die Bodenmikroflora haben wir überhaupt nicht erwähnt. Hierzu gibt es eine entsprechende BBA-Richtlinie, in der speziell diese Fragen beantwortet werden müssen. Summenparameter werden hier bewertet. Natürlich werden auch Versuche zur Regenwurmtoxizität zum Einfluß eines PSM auf die Bodenmesofauna usw. gefordert. Es sollte hier auf gar keinen Fall der Eindruck entstehen, daß wir uns nur mit diesen Abbaukriterien befassen. Weitere Forderungen gibt es zum Einfluß auf die Oberflächengewässer. Wir fordern umfangreiche Unterlagen zur Daphnientoxizität, zur Algentoxizität, zur Bakterientoxizität, zur Fischtoxizität. Diese Bereiche werden natürlich mit in unsere Überlegungen einbezogen und ich hatte in meiner kurzen Übersicht vorhin zur Rückstandsanalytik auch gesagt, daß wir die relevanten Umwandlungsprodukte betrachten, auch die relevanten Umwandlungsprodukte, die einen Einfluß auf die Ökotoxikologie haben. Zu Ihrer Frage, Herr Kampe. Natürlich wird es Substanzen geben, z.B. Atrazin oder die chlorierten Kohlenwasserstoffe, bei denen man im Einzelfall sicherlich mit diesen 50 % Fehler auskommt. Gar keine Frage. Aber das Problem ist eben, daß eine Analyse nicht mit dem Eingang ins Labor beginnt, sondern mit der Probenahme und mit der Auswertung aufhört. Und in diesem ganzen Komplex haben wir natürlich diese großen Streubereiche. In der PHmV rechnen wir bei 0,01 mg/kg mit $\pm$ 100 %. Das sind Bereiche, die auch von der EG vertreten werden. Es werden auch, z.B. von Gunter von der EPA Größenordnungen von $\pm$ 200% genannt. Wir versuchen das Problem experimentell zu fassen. Wir arbeiten deshalb in den Arbeitsgruppen des VDLUFA und der Arbeitsgruppe der DFG mit. Wir sollten auch eng mit den Wasserbehörden zusammenarbeiten, sei es im Methodenaustausch, sei es in Diskussionen der apparativen Möglichkeiten. Aufgrund der Daten, die wir bei der experimentellen Überprüfung im Labor erhalten, wollen wir näheres über die Streubereiche erfahren. Letztendlich ist das aber kein Problem der Zulassungsbehörde

BBA, sondern es ist eine Aufgabe der Überwachungsbehörden. Ich mache darauf aufmerksam, daß auch die GLP-Vorschriften von den Überwachungslaboratorien berücksichtigt werden sollten. Die EG-Vorschriften zur GLP oder letztendlich die alten 83iger OECD-Vorschriften zur GLP werden im Januar 1989 in deutsches Recht überführt. Alle diese Dinge werden schrittweise dazu beitragen, zu einer abgesicherten Analytik zu kommen.

Prof. Führ, KfA Jülich: Herr Werner, Ihre Frage gehört nicht hier auf dieses Symposium, denn hier heißt es Grundwasserbeeinflussung durch PSM. Wenn nach Markierung der Wirkstoffe mit ^{14}C keine Radioaktivität aus dem Bodenkern mit dem Perkolat ausgetragen wird, kann auch nichts im Grundwasser landen. Die andere Frage ist intensiv untersucht. Ich erinnere hier nur an die großen DFG-Programme Herbizide und Nebenwirkungen, ich erinnere hier an die Auswertungen, die Kollege Domsch mit seinen Mitarbeitern von 2000 Arbeiten gemacht hat, ich erinnere auch daran, daß der BMFT im Rahmen seines großen Bodenschutzforschungsprogramms zur Zeit konzertierte Aktionen laufen hat, wo interdisziplinär auch die Nebenwirkungen von PSM untersucht werden und wo speziell die Tracertechnik mir dann einige Auskünfte gibt, ob die Chemikalie, der ich eine Wirkung zuschreibe, auch eine Chance hat, dort noch aufzutauchen, dieses dazu.
Im übrigen noch eine Anmerkung, auch neuerdings mehren sich die Meldungen, - Jim Tiedje in East Lansing/USA ist z.B. einer dieser Vertreter - die herausgefunden haben, daß gerade Mikroorganismen sich im Boden an diese Fremdchemikalien adaptieren, daß sie regelrecht darauf warten, daß diese Chemikalien wieder gespritzt werden. Sie zersetzen die Wirkstoffe dann so schnell, daß die ursprünglich beabsichtigte Wirkung über den Boden nicht mehr gegeben ist.
Vielleicht auch noch ein Wort zur Ökologie, weil sie das Stichwort gegeben haben. Die Landwirtschaft weltweit hat eine ökologische Leistung vollbracht, die ich in der gesamten Diskussion vermisse, denn bei Verdoppelung der Weltbevölkerung von 1950 bis heute, hat es die Landwirtschaft mit all den Maßnahmen, die heute hier geschildert wurden inklusive des Pflanzenschutzes, der die Erträge vorhersagbar macht, geschafft, auf der gleichen Fläche, nämlich 13,6 Mio km^2 landwirtschaftlicher Nutzfläche, die Weltbevölkerung im Prinzip besser zu ernähren. Daß es Hunger gibt, steht auf einem anderen Blatte, hat damit aber nichts zu tun. Und dies ist eine ungeheure ökologische Leistung. Wenn wir nämlich die doppelte Fläche gebraucht hätten, um die verdoppelte Weltbevölkerung von 2,5 auf 5 Milliarden Men-

schen zu ernähren, hätte diese Diskussion, glaube ich, in der Priorität anders ausgesehen.
Herr Säle, die Landwirtschaft kann durch ackerbauliche Maßnahmen erheblich das Auswaschungsverhalten von PSM beeinflussen. Aus unseren vielen Untersuchungen in enger Kooperation mit der Industrie mit jetzt 40 Wirkstoffen auch in Lysimetern, haben wir bereits dazu Empfehlungen gegeben. Ich habe sie in Mannheim auf der Jahrestagung vom Deutschen Gas- und Wasserfach aufgezeigt. Die Landwirtschaft kann z.B. - und das ist deckungsgleich mit einem Vorschlag von Herrn Hurle - die PSM gezielter einsetzen, nämlich im Nachauflauf im Frühjahr. Aber auch rein ackerbauliche Maßnahmen, wie z.B. Zwischenfruchtanbau. Dieser vermindert, einen erheblichen Abfluß an Wasser zum Grundwasser, weil nämlich das Wasser genutzt wird. Zweitens bringen Wurzeln und Blattmasse in den Boden zersetzbare Energie für mikrobielle Abbauprozesse, die dann wiederum zur intensivierten Umsetzung der PSM führen. Ein weiterer Vorschlag: Das Pflügen für Frühjahrskulturen möglichst lange hinauszuschieben.
Wie sie an unseren Ergebnissen gesehen haben, werden gerade durch das mechanische tiefe Einarbeiten PSM-Rückstände aus den obersten 3-5 cm in die 20-30 oder 25-30 cm Bodenschicht gebracht. Dort ist natürlich die Auswaschungsneigung oder -möglichkeit schon wieder größer.

Prof. Dieter, WaBoLu Berlin: Herr Führ, die Frage der Ökologie in der Landwirtschaft, es ist sicher eine beachtenswerte Leistung, die Verdopplung oder noch stärkere Erhöhung des Nahrungsmittelangebotes auf der selben Fläche. Es ist aber sicher nicht so, daß die Flächen heute noch genau so aussehen, wie sie vor 40, 50 oder vielleicht auch noch 30 Jahren ausgesehen haben. Sie können die ökologische Leistung nicht nur daran bemessen, was an Nahrungsmitteln mehr entstanden ist, das ist unbestritten, sondern auch daran, was an genetischer Verarmung damit verbunden war, sowohl in den nicht genützten Arten als auch in den genützten Nahrungspflanzen, die heute sich ja im wesentlichen auf sieben Einzelpflanzen erstrecken, das waren vor 30, 40 Jahren noch wesentlich mehr. Das ist eindeutig eine Verarmung, quantitativ und qualitativ.

Hirn, Bundeshaus Bonn: Welche konkrete Verbesserung der Umweltsituation allgemein und speziell der Belastung des Grundwassers erwarten sie durch Maßnahmen wie z.B den Wasserpfennig, der sich allein auf Wasserschutzgebiete bezieht?

Wäre es nicht angebracht, auf die Belastung der gesamten landwirtschaftlich genutzten Fläche einzugehen und zwar in Form einer flächendeckenden Reduzierung der chemischen Intensität, zu der gehören würde, eine Umstellung auf ökologische Bewirtschaftung zu fördern - da haben wir nämlich eine der besten Möglichkeiten, die Chemiebelastung zu reduzieren, weil nämlich dann keine Agrochemikalien mehr angewandt werden. - Wichtig wäre zumindest ein gezieltes Verbot bzw. der Verzicht auf die Anwendung von Mitteln, die tatsächlich schon im Grundwasser gefunden wurden. Ansonsten sehe ich für die Bauern die Gefahr, daß sie im Zuge der sogenannten Stärkung der Anwenderverantwortung plötzlich diejenigen sind, die das ganze Problem auszubaden haben. Daß sie als das letzte Glied der Kette dafür verantwortlich gemacht werden, wenn Belastungen im Grundwasser vorhanden sind und entsprechend regresspflichtig gemacht werden. Dadurch würden dann noch mehr Betriebe in größere ökonomische Schwierigkeiten gebracht und in ihrer Existenz absolut gefährdet. Ich halte es für notwendig, insgesamt auf einen anderen politischen Ansatz hinzuarbeiten, der es wieder ermöglichen muß, im Einklang mit der Natur zu wirtschaften. Dabei muß dann gesichert sein, daß die Bauern eine entsprechende Bezahlung für ihre Arbeit und für ihre Erträge bekommen.

Prof. Maier, Stadtwerke Karlsruhe: Herr Meinert, in Ihrem Vortrag klang an, als ob die Erhebung des Wasserpfennigs in Baden-Württemberg eine ideale Lösung sei, um die Probleme zu lösen. Ich finde, eine derartige Aussage ist, nachdem dieses Gesetz erst im Jahre 1987 verkündet wurde, noch viel zu früh. Ich glaube, erst in fünf Jahren können wir darüber entscheiden, wenn es dann dieses Gesetz überhaupt in Baden-Württemberg noch gibt. Als Vertreter der Wasserversorgung möchte ich ganz klar sagen, daß ich es ablehne, wenn die Wasserwerke nun die Verantwortung übernehmen müssen, sei es daß sie bezahlen, oder sei es, wie es heute vormittag anklang von dem Vertreter der Pflanzenschutzmittelindustrie, daß sie ihre Aufbereitungsverfahren nun verbessern. Ich finde, daß ist kein Weg. Der richtige Weg ist die Verbesserung des Grundwasserschutzes und des Bodenschutzes.

Prof. Führ, KFA Jülich: Herr Dieter, zur Artenverarmung: Ich mache seit zwölf Jahren Projektträgerschaft für den Bundesforschungsminister, und es ist dank dieser Projektträgerschaft auch gelungen, daß jetzt Ökosystemforschungsansätze endlich untersucht werden. Die Krux ist, wir wissen ja gar nicht, wie sah denn ein Bezugsökosystem aus. Sie stellen hier in den Raum

und sagen Artenverarmung. Gut, sie haben einige Arten, von denen wir jetzt wissen, das sie nicht mehr in dem Maße im Ackerboden vorkommen wie vor 30-35 Jahren.

Herr Ellenberg, der Nestor der Pflanzensoziologie, hat 1983 auf dem DFG-Symposium in Würzburg, wo die Toxikologie und die Umweltchemie miteinander diskutierte, und es ist dokumentiert, in dem kleinen grünen Büchlein der DFG, geantwortet auf die Frage, was würde denn passieren, wenn wir jetzt mit dem Pflanzenschutz so weiter machen mit Herbizideinsatz und mit den Unkräutern? Na ja, dann ist ein Drittel davon stark gefährdet. Dann habe ich Ihn gefragt, was würde passieren, wenn wir jetzt wieder zurückgehen zur "guten alten Zeit", die heute morgen Herr Scholz anführte - Stichwort "Rübenhacken"-? Antwort: "Ein Drittel der jetzt gefundenen Unkrautarten ist gefährdet, denn das sind die Spätentwickler, die früher unterdrückt wurden von ihren frühstartenden Verwandten". "Panta rhei", hat der Grieche gesagt, alles ist im Fluß. Ich bin dankbar, daß wir jetzt in Sachen Flächenstillegung das eine oder andere Konzept diskutieren. Aber auf den Agrarflächen ist weltweit erste Priorität die Erzeugung von qualitativ hochwertiger Nahrung zu billigen Preisen und hier hat uns Herr Meinert einiges vorgeführt. Nun möchte ich Sie fragen, wie hätten Sie gern die ökologische Situation im Ackerboden, wie 1880, 1930 oder 1950. Ökologie ist so diffizil. Die Waldschadensforschung, die auch im Rahmen der Projektträgerschaft für den BMFT mitbetreut wird, hat uns mit 98 Forschergruppen nach vier Forschungsjahren gezeigt, daß wir endlich über einen einzigen Organismus, den Baum, aus dem ganzen System ein bißchen wissen. Und dann reden wir jetzt schwammig davon, daß wir das ganze Ökosystem irgendwie "in Einklang" bringen wollen. Die Leistung stimmt auf den Flächen und deshalb stehe ich voll dazu, daß die Landwirtschaft hier bisher das erste Ziel erreicht hat und wir sind jetzt in der Lage, darüber nachzudenken, wie können wir optimieren. Die Landwirtschaft der Bundesrepublik hat von 1950 bis heute schon fast 2 Mio Hektar landwirtschaftlicher Nutzfläche ab- und zurückgegeben. Die Flächen sind zu einem großen Teil durch Siedlung und Verkehr genutzt worden - Stichwort je 2 km Straßen pro km^2 -. Aber Flächen sind auch zurückgegangen in Wald- und Naturnutzung. Wir haben jetzt die Gelegenheit im Rahmen eines - so hoffe ich - Gesamtkonzeptes weitere zwei Millionen Hektar zurückzugeben. Aber bitte vergessen Sie nicht, daß wir Deutschen auf fünf Mio. Hektar im Ausland für uns zusätzlich produzieren lassen. Ich glaube, dieses sollte Ihnen auch zu denken geben, wenn wir hier über diese Fragen diskutieren und wie

wir diskutieren, daß wir da auch eine Verantwortung haben, die vielleicht größer ist als das, was wir hier diskutieren.

Dr. Meinert, Landesamt für Pflanzenschutz Stuttgart: Zur Frage der alternativen Produktion. Natürlich hat die alternative Produktion ihren Platz in der gesamten Landwirtschaft, aber dieser Platz ist eben sehr klein. Das muß man sehen. Ich darf Ihnen sagen, daß wir derzeit auf 0,2% der gesamten landwirtschaftlichen Fläche alternativ produzieren. Wenn wir das verallgemeinern wollten, hinsichtlich der Preise habe ich das ganz kurz gemacht, dann würden wir eine Bewegung in die Lebensmittelpreise hineinbekommen, diese Bewegung würde sich auf die gesamte Volkswirtschaft auswirken. Darüber muß man sich im klaren sein. Eine direkte Einkommensübertragung, wie Sie sie sehen, wäre natürlich möglich aber auch nicht auf die gesamte ökologische Bewirtschaftungsweise, denn hier fehlen uns einfach die Arbeitskräfte, auch wenn wir Arbeitslose haben. Es fehlen die Arbeitskräfte, die bereit sind wirklich noch zu jäten. Es ist auch eine schwere Arbeit in alternativen Betrieben. Nur eine ganz geringe Anzahl von Landwirten wird bereit sein in dieser Weise noch zu arbeiten.
Dann zum Wasserpfennig. Ja, ich sehe in dem Wasserpfennig einen Vorteil, Sie haben das schon richtig gespürt, denn als Pflanzenschützer kann ich nicht zufrieden sein, wenn die Landwirtschaft nicht weiß, wo sie die PSM oder wie sie die PSM mit einer W-Auflage in den Wasserschutzgebieten ausbringen soll. Hier geht es immer wieder um die 50-Tage-Linie. Wir sind auf dem richtigen Wege, glaube ich, wenn wir hier diese Unterscheidung zwischen W-1, W-2, Zone II, Zone III nicht mehr haben, sondern dieses zusammenfassen und verbieten, diese Mittel mit einer W-Auflage in den Wasserschutzgebieten einzusetzen. Ich glaube, daß ist ein wichtiger und hier muß ich sagen ein erster Schritt auf dem richtigen Weg. Wenn man jetzt gleich verlangt, wir sollten die Einzugsgebiete berücksichtigen, oder wir sollten noch weiter gehen und Mittel mit W-Auflagen die man im Wasser gefunden hat verbieten, das könnte dann ein zweiter oder dritter Schritt sein. Aber den Schritt, den Baden-Württemberg gegangen ist, der ist richtig und führt dazu, daß wir das Grundwasser schützen. Notwendig ist, das es für die Landwirte, für die Gärtner und für die Obstbauern einen Ausgleich gibt. Ich glaube an den paar Zahlen, die ich Ihnen vorgeführt habe, sehen Sie es deutlich, man kann heute der Landwirtschaft nicht mehr zumuten, daß sie mit "gebremstem Schaum" produziert und diesen Einkommensverlust noch hinnimmt. Das ist ein-

fach so nicht möglich, denn die Konkurrenz auf EG-Ebene bzw. auf dem Weltmarkt ist außerordentlich groß.

Auftreten von Pflanzenschutzmitteln im Grundwasser in Bayern

W. Amann, M. Schuster, W. Gilsbach, H. Kees, A. Rappl

Zusammenfassung

Die Vervielfachung der landwirtschaftlichen Produktion in den Nachkriegsjahrzehnten hat zu steigenden Grundwasserbelastungen geführt. Die Grenzwerte nach der Trinkwasserverordnung werden in Bayern für das Herbizid Atrazin und dessen Abbauprodukt Desethylatrazin ähnlich häufig überschritten wie für Nitrat. Bei der Anwendung von Bodenentseuchungsmitteln sind örtlich zeitweise Grundwasserbelastungen festzustellen.

Abhilfemöglichkeiten werden vorrangig in der Entwicklung und Zulassung weniger mobiler und beständiger Pflanzenschutzmittel gesehen. Die Möglichkeiten durch Untersuchungen und Beratung auf die Anwendung einzuwirken, erscheinen dagegen gering, zumindest sobald der Anwender mit wirtschaftlich empfindlichen Ertragseinbußen zu rechnen hat. Ausgleichszahlungen in ausgewiesenen Schutzgebieten verschiedener Art können eine Extensivierung der Landwirtschaft unterstützen.

1 EINLEITUNG

Anlaß für unsere Untersuchungen über Pflanzenschutzmittelbelastungen des Grundwassers in Bayern war das Bewußtwerden von Ausmaß und Tendenz der Salz- bzw. insbesondere Nitratbelastung des Grundwassers infolge der Intensivierung der Landwirtschaft (Abb. 1 - 3).

Der Einsatz an Stickstoffdüngern in der Landwirtschaft hat sich in den letzten ca. 30 Jahren etwa vervierfacht; die Maisanbaufläche hat sich rund verzwanzigfacht (Abb. 4) und umfaßt nun viele ungünstige Standorte.

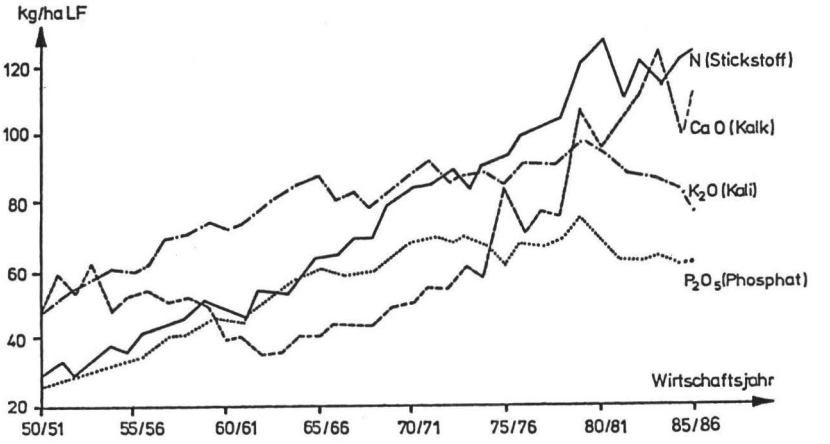


Abb. 1: Mineraldüngerverbrauch der Landwirtschaft in der Bundesrepublik Deutschland /1/, /2/

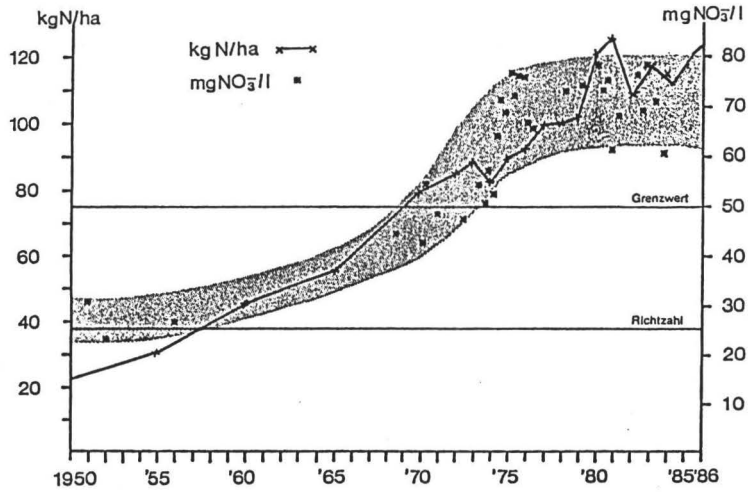


Abb. 2: Nitratanstieg im Grundwasser einer Wasserversorgung in Niederbayern mit Mais- und Zuckerrübenanbau im Einzugsgebiet, im Vergleich zum Verbrauchsanstieg an Stickstoffmineraldünger in der Bundesrepublik Deutschland (nach /3/)

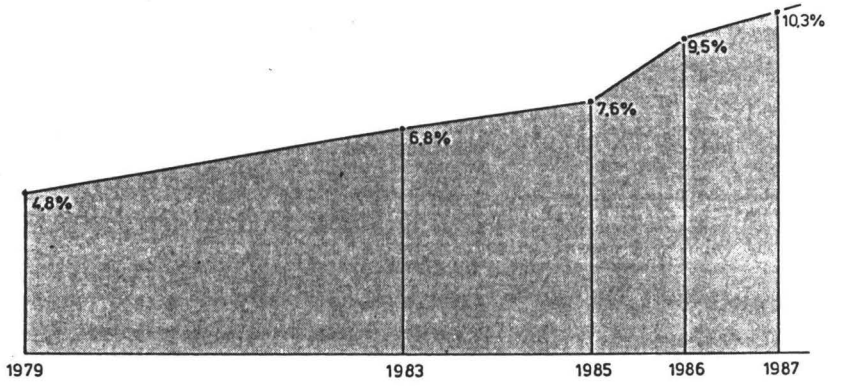


Abb. 3: Wassergewinnungsanlagen in Bayern mit einem Nitratgehalt über 50 mg/l

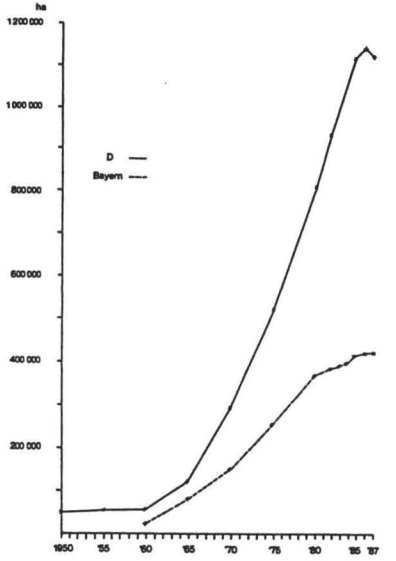


Abb 4: Zunahme der Maisanbaufläche in der Bundesrepublik Deutschland und in Bayern

In Bayern werden rund 95 % des Trinkwassers aus Grundwasser gewonnen. Bereits etwas mehr als 10 % der ca. 4 200 öffentlichen Wasserfassungen weisen Nitratgehalte über dem Trinkwassergrenzwert von 50 mg/l auf. Die Situation bei den ca. 50. - 100.000 Einzelwasserversorgungen dürfte weit ungünstiger sein. Es ist zu befürchten, daß die großflächige Belastung des Grundwassers durch Nitrat (und wohl meist auch durch Chlorid, Sulfat und Natrium (Abb. 5)) gebietsweise noch weiter ansteigt /4/.

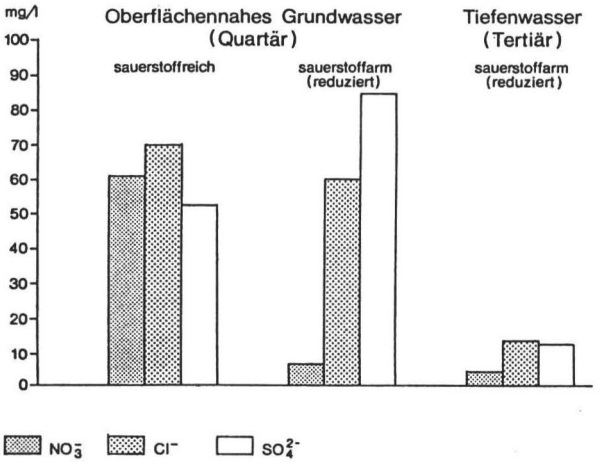


Abb. 5: Grundwasserbeschaffenheit in einer Gegend Niederbayerns

Tabelle 1: Flächennutzung in Bayern /5/

Landesfläche gesamt	70 552,86 km²
Gebäude-, Betriebs-, Industrie- und Verkehrsflächen	5 521,30 km² (7,8 %)
Waldfläche	23 786,16 km² (33,7 %)
Landwirtschaftsfläche	38 201,31 km² (54,1 %)
davon Ackerland	20 936,07 km² (29,7 %)
Dauergrünland	13 333,29 km² (18,9 %)

Nachdem sich in den letzten Jahrzehnten nicht nur der Einsatz an Düngern, sondern auch der an Pflanzenschutzmitteln (PSM) vervielfacht hat, war auch Grundwasserbelastungen durch diese Agrochemikalien großräumig nachzugehen.

1984 taten sich deshalb das Bayer. Landesamt für Wasserwirtschaft, die Landesuntersuchungsämter für das Gesundheitswesen Nord- und Südbayern sowie die Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau zusammen, um Ausmaß und Tendenz derartiger Grundwasserbelastungen in Bayern zu untersuchen. Bei Beginn der Untersuchungen stießen wir auch auf einschlägige Untersuchungsberichte aus anderen Ländern /6/ /7/.

Nachdem für unsere Untersuchungen kein zusätzliches Personal zur Verfügung stand und steht, beschränken sie sich weitgehend auf stichprobenhafte, orientierende Kontrollen in bestimmten Schwerpunktbereichen. Diese Schwerpunktbereiche sind hauptsächlich:

- vorsorgliche Untersuchungen des Trinkwassers allgemein auf die im Rahmen der Lebensmittelüberwachung routinemäßig analysierbaren PSM-Wirkstoffe und Hauptabbauprodukte im Vorgriff auf die am 01.10.1989 inkrafttretenden Grenzwerte nach der Trinkwasserverordnung gemäß Anlage 2, Nr. 13 /8/

- Sonderuntersuchungen von Brauch- und Trinkwasser auf Bodenentseuchungsmittel im Rahmen der Gewässerüberwachung,

- Vergleichsuntersuchungen von Dränwasser aus einigen Beobachtungsflächen.

Die Gebiete für die Trinkwasseruntersuchungen wurden zunächst vorzugsweise nach folgenden Kriterien ausgewählt:

. bereits hohe Nitratbelastung des Grundwassers
. empfindliche hydrogeologische Verhältnisse (z.B. Karst- und Kluftgrundwasserleiter)
. intensive Bodennutzung (z.B. Mais-, Wein-, Gemüseanbau)

Damit standen Auswahlkriterien im Vordergrund, die am ehesten den Nachweis von PSM-Rückständen erwarten ließen. Später kamen Wasserversorgungen dazu, die von sich aus oder auf Veranlassung des Gesundheitsamtes ihr Trinkwasser untersuchen ließen.

Um einen repräsentativeren Überblick zu gewinnen, wurden in einem weiteren Schritt die 51 größten Wasserversorgungen Bayerns untersucht. Diese decken zugleich den Trinkwasserbedarf von etwa der Hälfte der Bevölkerung. Nach Möglichkeit wurde das Rohwasser der Brunnen bzw. Erschließungsgebiete erfaßt.

Darüber hinaus werden Langzeituntersuchungen ausgewählter belasteter Brunnen zur Abklärung der weiteren Entwicklung durchgeführt; ferner sind Stichprobenuntersuchungen auch bei Einzelwasserversorgungen geplant.

Die Untersuchungen des Trinkwassers im sog. allgemeinen Programm umfassen derzeit etwa 150 PSM (einschließlich rd. 35 nicht mehr zugelassener "Altpestizide"), wobei bei rd. 100 Wirkstoffen (einschließlich 30 Altpestiziden) die Nachweisgrenze $\leq 0{,}1$ µg/l liegt und bei nur rd. 50 zugelassenen Wirkstoffen (einschließlich einiger Hauptmetabolite) die Nachweisgrenze von 0,1 µg/l deutlich unterschritten wird. Für eine Erstanalyse ist ein Aufwand von etwa 2 Manntagen je Wasserprobe anzusetzen.

Bezogen auf die in Bayern hauptsächlich verwendeten PSM (Tab. 2) lassen sich mit den bei den Landesuntersuchungsämtern für das Gesundheitswesen verfügbaren Routineverfahren nur etwa die Hälfte der PSM-Wirkstoffe mit genügender Empfindlichkeit bestimmen.

Insgesamt waren im Oktober 1987 1 706 PSM-Präparate bzw. 286 Wirkstoffe zugelassen, davon 481 Präparate mit Wasserschutzauflagen (W), davon wieder 155 Präparate bzw. 21 Wirkstoffe mit W 1-Auflage, d.h. "keine Anwendung, Lagerung oder sonstiger Umgang mit Präparat oder Behandlungsflüssigkeit in Einflußbereichen (Einzugsgebieten) von Grund- und Quellwassergewinnungsanlagen bzw. Trinkwassertalsperren" /10/.

Tabelle 2: Hauptsächlich verwendete Pflanzenschutzmittel in Bayern (nach /9/) und routinemäßige Analysierbarkeit im Wasser im Konzentrationsbereich $\leq$ 0,1 µg/l

Wirkstoff		hochgerechnete Menge in t	Hauptanwendungsgebiet	W-Auflagen	Analytik
Chlormequat	(W)	624	Getr.		-
Mecoprop	(H)	598	Getr.		+
DP	(H)	584	Getr.		+
Atrazin	(H)	453	Mais	W 1	+
TCA	(H)	349	Ra, Rü.	W 2	-
Schwefel	(F)	306	Getr.		-
Anilazin	(F)	282	Getr.		-
Metamitron	(H)	256	Rü.		-
Pendimethalin	(H)	237	Getr.		+
Isoproturon	(H)	168	Getr.		+
Mancozeb	(F)	147	Kart.		-
Fenpropimorph	(F)	144	Getr.	W 2	+
Dinoseb-acetat	(H)	131	Getr.	W 2	+
Pyrazon (Chloridazon)	(H)	117	Rü.		-

Abkürzungen: (F) - Fungizid, (H) - Herbizid, (W) - Wachstumsregler;
Getr. - Getreide, Kart. - Kartoffel, Ra - Raps, Rü. - Rüben

\+ =Empfindliches Standardanalysenverfahren für Trinkwasser verfügbar
\- =Empfindliches Standardanalysenverfahren für Trinkwasser nicht verfügbar

(Stand Anfang 1987)

Auf der landwirtschaftlich genutzten Fläche der Bundesrepublik Deutschland werden jährlich etwa 30 000 t Pflanzenschutzmittelwirkstoffe ausgebracht, das sind im Mittel etwa 2,5 kg/ha und Jahr. Die Aufteilung auf die hauptsächlichen Anwendungsbereiche zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3: Inlandabsatz von Pflanzenschutzmitteln (t/Jahr)

	1983	1984	1985	1986
Wirkstoffmenge insgesamt	31 350	32 395	30 053	31 384
davon Herbizide	19 339	18 843	17 390	18 630
Insektizide	2 152	2 331	1 566	1 456
Fungizide	7 572	8 546	8 491	8 689
Sonstige	2 287	2 675	2 606	2 609

(Nach Auskunft des Industrieverbandes Pflanzenschutz e.V. (ips))

In einigen Kulturen ist die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln die Regel, z.B. im Zuckerrüben- und Maisanbau der Herbizideinsatz und im Wein-, Obst- und Hopfenbau der Fungizid- und Insektizideinsatz /11/.

Die Entwicklung des Gesamtverbrauches an PSM-Wirkstoffen je ha landwirtschaftlicher Nutzfläche sowie in der Absolutmenge seit 1950 zeigt Abb. 6. Der Verbrauch einzelner Wirkstoffe kann jedoch von dieser allgemeinen Tendenz erheblich abweichen, z.B. ist davon auszugehen, daß die Verwendung des Herbizids Atrazin weitgehend der Zunahme der Maisanbaufläche gefolgt ist (Abb. 4).

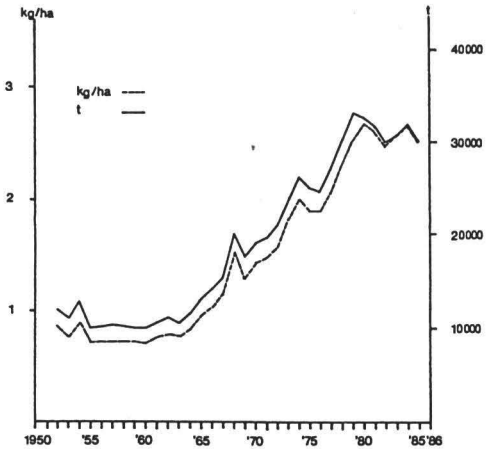


Abb. 6: Inlandsabsatz von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen in der Bundesrepublik Deutschland

Der zwischen Mitte der 60er und Ende der 70er Jahre starke Verbrauchsanstieg an PSM (etwa Verdreifachung) ist in den 80er Jahren zum Stillstand gekommen. Inzwischen scheint auch beim Maisanbau eine Grenze erreicht.

Die speziellen Aufwandmengen an PSM-Wirkstoffen können in folgenden Größenordnungen liegen /12/:

- . bis t/ha bei Mitteln gegen Nematoden und zur Bodenentseuchung
- . kg/ha bei Herbiziden wie Atrazin
- . g/ha bei neuentwickelten Herbiziden auf Basis Sulfonylharnstoff

Das auf den Trinkwassergrenzwert bezogene relative Grundwassergefährdungspotential eines PSM im Vergleich zu Nitrat und LCKW veranschaulicht die Tabelle 4 /12/.

Tabelle 4: Relative Grundwassergefährdungspotentiale

Stoff	Trinkwasser-Grenzwert	entspricht in 1 Mio m³	≙ Flächenbelastung bei 200 mm Versickerung
Nitrat	50 mg/l	50 t	100 kg/ha . Jahr
LCKW	25 µg/l	25 kg	50 g/ha . Jahr
PSM	0,1 µg/l	100 g	0,2 g/ha . Jahr

2 ERGEBNISSE UND WERTUNG

Die bisherigen Ergebnisse unserer Untersuchungen in Bayern über PSM-Rückstände im Grundwasser sind in den Abb. 7, 8, 9 und in den Tabellen 5, 6 und 7 zusammengefaßt. Einen Überblick über die Grundwasserlandschaften und Bodennutzung in Bayern geben die Abb. 10 und 11.

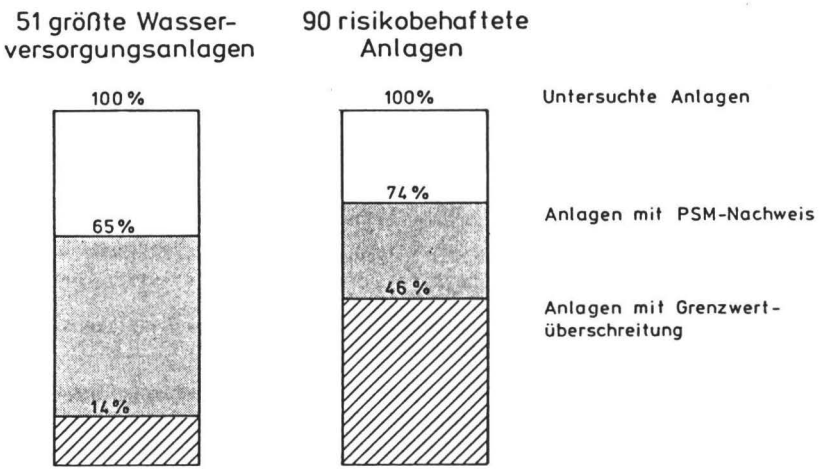


Abb. 7: PSM-Nachweis in Prozent der untersuchten Wasserversorgungsanlagen

Anhand der bisherigen Untersuchungsergebnisse ist folgende Zwischenbilanz möglich:

1. Bei den allgemeinen Trinkwasseruntersuchungen ist bisher fast ausschließlich Atrazin und dessen Abbauprodukt Desethylatrazin gefunden worden. Der künftige Trinkwassergrenzwert von 0,1 µg/l für die Einzelsubstanz ist bei etwa 1/3 der Anlagen überschritten, mit Höchstwerten bis zu wenigen µg/l. Selbst bei den repräsentativeren 51 größten Wasserversorgungen in Bayern sind bei 14 % der Anlagen Überschreitungen des Grenzwertes festzustellen. Die Grundwasserbelastungen sind also nicht auf besonders exponierte kleine Wasserversorgungen beschränkt, sondern flächenhaft.

2. Soweit bereits häufigere Untersuchungsergebnisse über einen längeren Zeitraum vorliegen, treten Spitzenwerte meist im Frühjahr und Sommer auf. Über die wenigen bisher erfaßten Jahre ist jedoch noch keine eindeutige Tendenz erkennbar (Abb. 9).

Tabelle 5: Untersuchungsergebnisse über Rückstände von PSM im Grundwasser und in Dränwasser in Bayern (Stand Januar 1988)

	Allgemeines Programm Trinkwasser				Sonderprogramm Bodenentseuchung	Sonderprogramm Dränwasser
	insgesamt		Teil "51 größte WV"			
Anzahl der Probenahmestellen	141 Wasserversorgungen	174 Erschließungsgebiete bzw. Einzelbrunnen	51 Wasserversorgungen	74 Erschließungsgebiete bzw. Einzelbrunnen	27 Wasserfassungen	10 Dränfelder
Anzahl Probenahmestellen mit PSM-Nachweis	100	116	33	41	8	6
Anzahl Probenahmestellen mit PSM-Nachweis > 0,1 µg/l	49	52	7	8	7	6
maximale PSM-Konzentrationen	2,4 µg/l Atrazin in stillgelegter WV, ansonsten 1,60 µg/l Atrazin 1,57 µg/l Desethylatrazin 0,03 µg/l Simazin		0,28 µg/l Atrazin 0,5 µg/l Desethylatrazin		5,6 µg/l Dichlorpropen 1,0 µg/l Dichlorpropan 75 µg/l CS_2-abspaltendes Präparat	8,3 µg/l Atrazin
Sonstige Ergebnisse	0,4 µg/l Chlorfenvinphos bei einem Beregnungsbrunnen!					

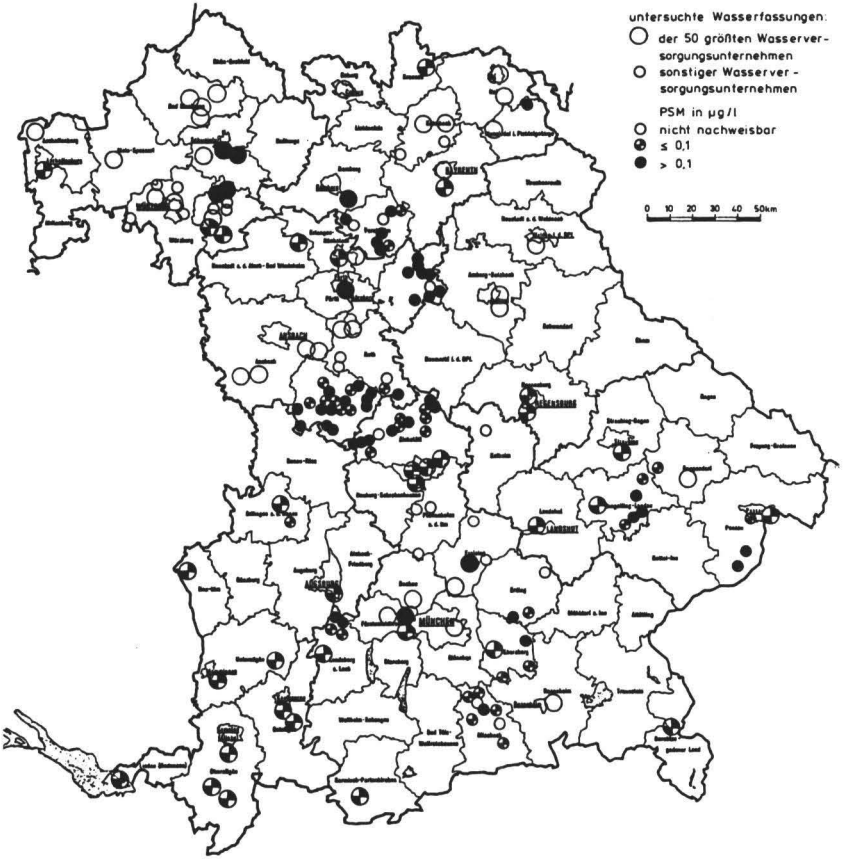


Abb.8: Übersicht über die Verteilung der bisher auf PSM-Rückstände untersuchten Wasserfassungen in Bayern (Stand 1/88)

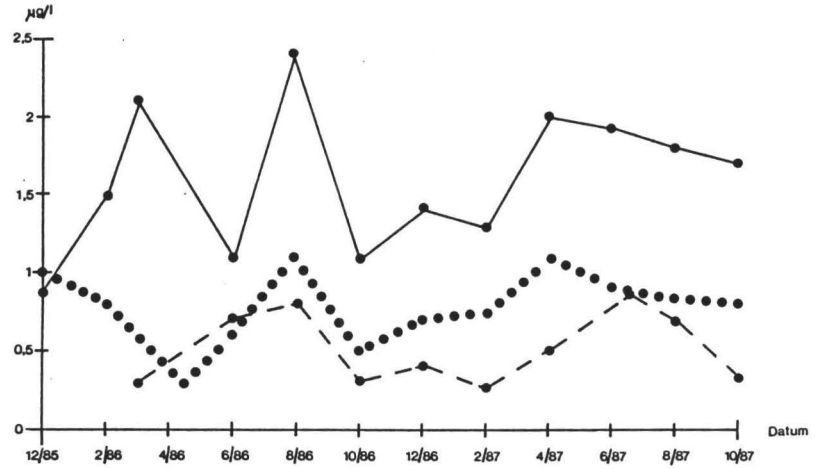


Abb. 9: Zeitliche Entwicklung der Atrazinbelastung in 3 Karstquellen

3. Die Konzentration des Abbauproduktes Desethylatrazin im Rohwasser kann mitunter höher als die Belastung durch Atrazin selbst sein.

4. Ausgehend von einem Atrazineinsatz in bestimmten Anwendungsbereichen (vorwiegend Mais, ferner früher Spargel, Wein sowie als Komponente in Totalherbiziden) im Einzugsgebiet der Wasserfassungen sind erhöhte Grundwasserbelastungen mit Atrazin festzustellen, insbesondere bei

   - Quellen und Flachbrunnen,

   - hydrogeologisch empfindlichen Bereichen (Karst- und Kluftgrundwasserleiter mit geringer Überdeckung),

   - intensivem Ackerbau, hohem Maisanteil, Sonderkulturen und erhöhtem Nitratgehalt auch bei hydrogeologisch günstigeren Verhältnissen (Tabelle 6).

   Weiteren möglichen Ursachen von Grundwasserbelastungen durch Atrazin z.B. bei Anwendung zur Gleisentkrautung, konnte bisher nicht näher nachgegangen werden.

Tabelle 6: Vergleich von Grundwasserbelastungen durch PSM und Nitrat mit den Untergrundverhältnissen und Bodennutzungen

Wasserfassung Brunnen = Br Quelle = Qu		Pflanzenschutzmittel		Nitrat-gehalt	Geologie des genutzten Grundwasserleiters	Typ des Grundwasserleiters			Untergrundbeschaffenheit [1]	Landnutzung [2]		
Nr.	Ruhewasserspiegel u. Gelände	Atrazin µg/l	Desethyl-atrazin µg/l	mg/l		Poren-	Kluft-	Karst-			Mais-anteil	Sonder-kulturen
1a	Br 1,3 - 2,3 m	0,13 - 0,28		16 - 20	Quartärkies + Muschelkalk	x		x	o	4	n.b.	Wein
1b	Br 3 - 7 m	0,06 - 0,19		17 - 20	Quartärkies Muschelkalk	x		x	o	4	n.b.	Wein
2	Br ~1 m / 15 m	0,13		25	Quartär-Sande / Keuper-Sandsteine	x	x		o / +	0		
3	Br ~2 m	0,18 - 0,19		15 - 18	Quartär	x			-	0		
4	Br ~4 m	n.n. - 0,15		70 - 200	Quartär: Kiese und Sande	x			o	3	*	Spargel
5	Br ~3 m	0,12		49	Quartär: sandiger Kies	x			-	0		
6	Qu	0,28 - 1,0	0,63 - 0,73	38 - 42	Malm			x	-	0		
7a	Br 6,7 m	0,2 - 0,27		68 - 78	Hangsande über Opalinuston	x			+	3	*	nein
7b	Qu	0,27 - 0,86	0,26 - 0,42	26 - 31	Malm			x	-	0		
8a	Qu	0,9 - 2,4	1,14 - 1,50	71 - 79	Malm			x	-	3	*	nein
8b	Qu	0,3 - 1,1	0,62 - 0,70	55 - 65	Malm			x	-	3	*	nein
9	Qu	n.n. - 0,15	0,06	60 - 63	Doggersandstein		x		-	5	*	nein
10	Qu	0,5 - 1,0	0,27 - 0,48	51 - 58	Doggersandstein		x		-	5	*(*)	nein
11	Qu	0,29 - 0,3	0,20	64 - 70	Doggersandstein		x		-	5	*	Obst
12	Qu	0,17 - 0,2	0,17	63 - 67	Doggersandstein und Malm		x	x	-	3	*	nein
13	Br 30 m	0,5 - 0,90	0,45 - 0,60	35 - 46	Malm			x	+	0		
14	Qu	0,14 - 0,19	0,27 - 0,40	47 - 52	Tertiäre Sedimente (Riestertiär)	x			n.b.	5	*	nein
15	Br ~3 m	0,6 - 1,33	0,37 - 0,76	32 - 36	Malm			x	-	0		
16	Qu	n.n. - 0,2		60	Doggersandstein und Malm		x	x	-	5	*	nein
17	Qu	n.n. - 0,48		51	Seichter Karst (Weißjura)			x	-	0		
18	Qu	0,09 - 0,18		22	Tiefer Karst (Weißjura)			x	-	0		
19	Qu	0,34	0,29	51	Weißjura			x	-	(5)	*	nein
20	Br 4,4 m	n.n. - 0,19		39 - 55	Quartär-Schotter	x			o	5	***	nein
21	Br ~7 m	n.n. - 0,16		64 - 77	sandige Kiese des Quartärs	x			o	5	*	nein
22	Qu	n.n. - 0,24		70 - 78	Sande des Jungtertiärs	x			o	5	***	nein
23	Br 13 m	0,20 - 0,24		40 - 42	Quartär-Schotter	x			+	5	***	nein
24	Br 1,5 m	0,15		54 - 60	Quartär-Schotter	x			-	5	**	nein
25	Br 5 m	0,12		28	Quartär-Schotter	x			o	0		
26	Qu	0,15		52 - 61	Sande des Jungtertiärs	x			-	3	**	nein
27	Br ~6 m	n.n. - 0,38		30 - 36	Malm			x	-	0		

Nr.	Wasserfassung Brunnen = Br Quelle = Qu; Ruhewasserspiegel u. Gelände	Pflanzenschutzmittel: Atrazin µg/l	Pflanzenschutzmittel: Desethyl-atrazin µg/l	Nitrat-gehalt mg/l	Geologie des genutzten Grundwasserleiters	Typ des Grundwasserleiters: Poren-	Kluft-	Karst-	Untergrundbeschaffenheit [1]	Landnutzung [2]:	Maisanteil	Sonderkulturen
28	Qu	0,29		77 - 93	jungtertiäre Sande	x			o	5	***	nein
29	Br 9 m	0,19		43	quartäre Kiese und Sande	x			o	0		
30	Br ~ 3 m	0,10 - 0,16		36 - 38	Quartär-Schotter	x			+/o	0		
31	Br 6 m	0,06 - 0,2		21 - 48	Malm			x	+	0		
32	Br ~ 3 m	0,06 - 0,37		28 - 50	Quartär-Schotter	x			o	0		
33	Br 0,7 m	0,03 - 0,12		14	Quartär-Schotter	x			o	0		
34	Br 2 m	0,09 - 0,15		11	Quartär-Schotter	x			o	0		
35	Qu	0,50	0,53	48	Rätolias (Sandsteine)		x		-	5	**	nein
36	Qu	0,13	0,10	15	Karst und/oder Doggersandstein		x	x	-	0		
37	Qu	0,60	0,28	54	Karst und/oder Doggersandstein		x	x	-	0		
38	Qu	0,60	1,00	48	Karst und/oder Doggersandstein		x	x	-	0		
39	Qu	0,24	0,43	16	Karst und/oder Doggersandstein		x	x	-	0		
40	Qu	0,64	0,66	28	Karst und/oder Doggersandstein		x	x	-	0		
41	Qu	0,72	0,21	31	Karst und/oder Doggersandstein		x	x	-	0		
42	Qu	1,60	1,46	31	Karst und/oder Doggersandstein		x	x	-	0		
43	Qu	0,53	1,57	41	Karst und/oder Doggersandstein		x	x	-	0		
44	Qu	0,47	0,30	33	Wanderschutt des Diluviums	x			o/-	0		
45	Br 1,2 - 3,5 m	0,10 - 0,28		16 - 18	Quartärsande und Muschelkalk	x		x	o	0		
46	Br 1,7 - 2,6 m	n.n. - 0,05	0,33 - 0,5	28 - 57	Quartär-Schotter	x			o	5	***	nein
47	Br 29 m	0,08 - 0,15	n.n. - 0,09	n.b.	sandiger Kies, quartärer Schotter	x			+	0		
48	Br 2,4 m	0,03 - 0,33		49 - 51	Weißjura: kluftiger Massenkalk			x	+	0		
49	Qu	0,10	0,13	50 - 56	Seichter Karst (Weißjura)			x	-	5	n.b.	nein

n.n. = nicht nachweisbar

n.b. = nicht bekannt

[1] Untergrundbeschaffenheit im unmittelbaren Bereich der Wasserfassung:

+ im allgemeinen günstige Untergrundbeschaffenheit
o im allgemeinen mittlere Untergrundbeschaffenheit
- im allgemeinen ungünstige Untergrundbeschaffenheit

Die Einteilung der Untergrundbeschaffenheit erfolgte in Anlehnung an das DVGW Regelwerk W 101. Die Aussagen über die Untergrundbeschaffenheit berücksichtigen hier allerdings in der Regel nur die allgemeinen Verhältnisse im unmittelbaren Bereich der Wasserfassungen, d.h. sie können nicht ohne weitergehende Prüfung auf das gesamte Einzugsgebiet übertragen werden.

[2] Landnutzung im wasserwirtschaftlich bedeutsamen Bereich des Grundwassereinzugsgebietes der Wasserversorgung

0: keine Angabe
1: Brach- und Weideland, keine ackerbaul. Nutz. (< 30 % Landw.)
2: Wald
3: Mischnutzung (Ackerbau, Wald, Kleingärten)
4: Weinbau
5: intens. landw. Nutzung, Ackerbau > 70 %

Maisanbau

* bis 10 % Maisanteil
** bis 25 % Maisanteil
*** > 25 % Maisanteil

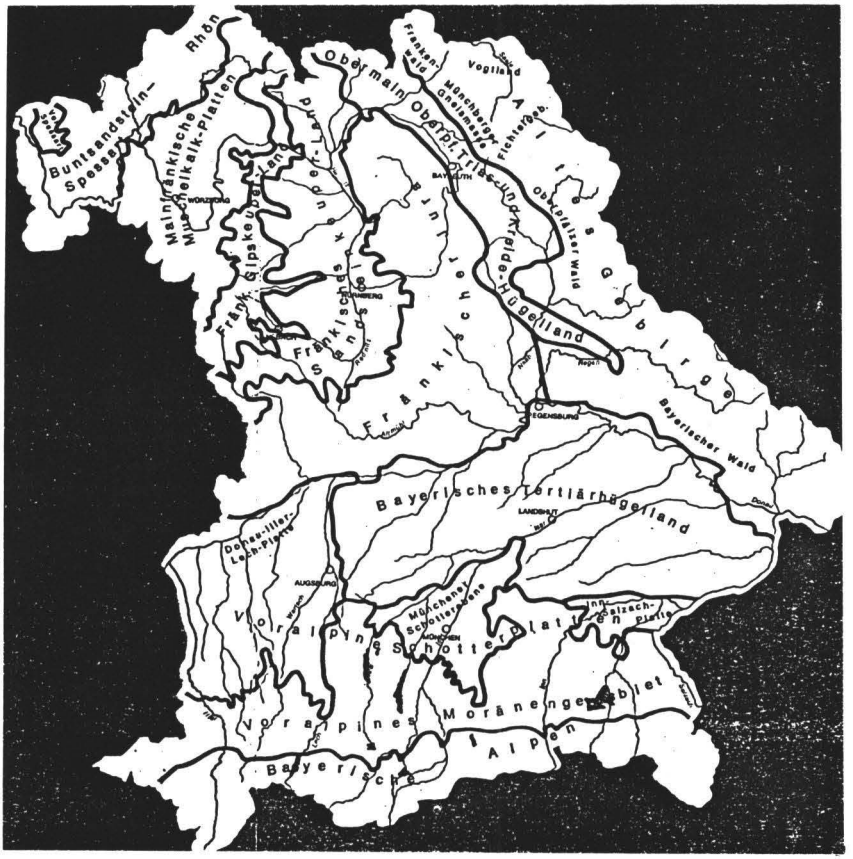


Abb. 10: Grundwasserlandschaften in Bayern /13/

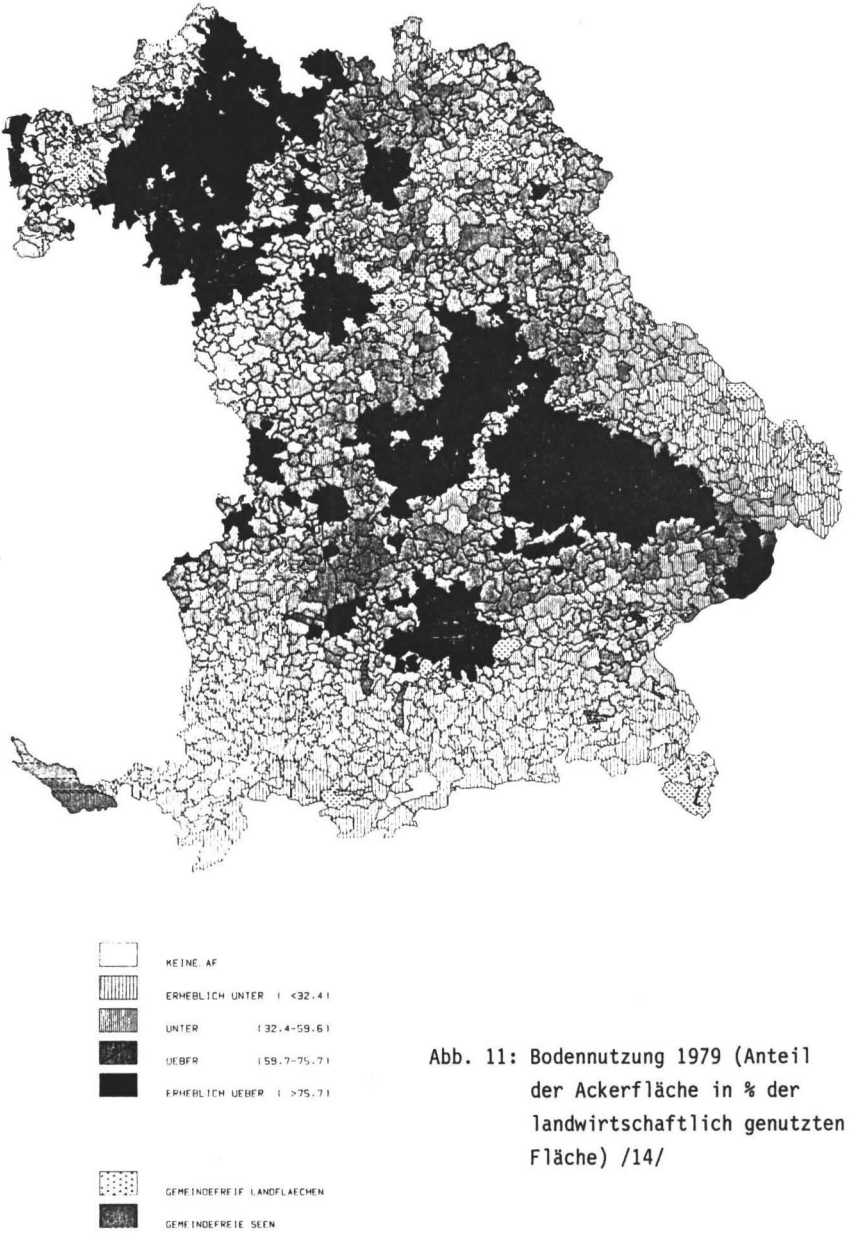


Abb. 11: Bodennutzung 1979 (Anteil der Ackerfläche in % der landwirtschaftlich genutzten Fläche) /14/

5. Erwartungsgemäß sind im Dränwasser unter entsprechend genutzten Feldern besonders hohe Atrazinbelastungen festzustellen (Tabelle 7).

Tabelle 7: Atrazingehalte im Dränwasser - Untersuchungen von Mai 1987 bis Januar 1988

Drän	Atrazin µg/l	Nitrat-N mg/l	Bodenart
R 1	n.n. - 2	30 - 50	lehmiger Sand bis toniger Lehm
R 3	n.n. - 0,3	23 - 30	sandiger Lehm bis lehmiger Ton
R 4	n.n. - 2	20 - 25	sandiger Lehm bis lehmiger Ton
K 1	n.n.	16 - 20	sandiger Lehm bis lehmiger Ton
K 2	7 - 8,3	24 - 26	schluffiger Lehm
F 1	Spuren	-	schluffiger Lehm
E 1	n.n.	1,8	Moor
E 2	n.n.	20	humoser Lehm
D 1	0,4 - 0,5	7,2	Lößlehm
D 2	n.n. - 0,2	5,1	Lößlehm

n.n. = nicht nachweisbar

Erste Untersuchungen von Bodenproben aus diesen Bereichen ergaben Gehalte an Atrazin bis zu 1 ppm und an Desethylatrazin sowie an Desisopropylatrazin bis zu 0,1 ppm in der oberen Bodenschicht (0 - 30 cm). Die Gehalte in den tieferen Bodenschichten (bis 5 m) zeigten starke Schwankungen in niedrigeren Konzentrationsbereichen.

6. Andere PSM-Rückstände im Grundwasser als aus der Anwendung von Atrazin wurden von uns bisher hauptsächlich im Bereich vermuteter Bodenentseuchungen im Wein- und Gemüseanbau gefunden. Diese örtlichen Belastungen treten anscheinend nur zeitweise auf, da bei Wiederholungsuntersuchungen nach wenigen Monaten oft keine Belastungen mehr festzustellen waren. Besonders auffällig sind gelegentliche, relativ hohe Grundwasserbelastungen durch schwefelkohlenstoffabspaltende Präparate.

7. Im Rahmen des Untersuchungsprogrammes des Industrieverbandes Pflanzenschutz e.V. (ips) in den Jahren 1985 - 1986 wurden von den beprobten

21 Brunnen öffentlicher bayerischer Wasserversorgungen in 6 Brunnen PSM-Rückstände in Konzentrationen über dem künftigen Trinkwassergrenzwert gefunden (Tabelle 8) /15/. Sicher bestimmt konnten dabei von den bis zu 18 analysierten Wirkstoffen die PSM Bentazon (4 x), Atrazin (4 x), Simazin (1 x) und Chloridazon (1 x) werden; die Analytik bei Metazachlor (3 x) war zweifelhaft.

Tabelle 8: Untersuchungsergebnisse des ips in Bayern

Wirkstoff	Anzahl der untersuchten Brunnen	Anzahl der Brunnen mit positivem Ergebnis	maximale Konzentration in µg/l
Atrazin	11	4	0,26
Bentazon	21	3	0,7
Simazin	11	3	0,14
Chloridazon	21	1	0,19
Metazachlor	21	4	0,32
2,4-DP	21	1	0,07
CMPP	21	1	0,05

8. Wie rasch die seit 1988 geltenden verschärften Anwendungsbeschränkungen für Atrazin und die spätestens im Oktober 1990 auslaufenden Zulassungen für die letzten atrazinhaltigen PSM zu einem Rückgang der Grundwasserbelastungen führen, wird sich noch zeigen müssen. Ferner wird Grundwasserbelastungen durch andere PSM und Kulturen nachzugehen sein. So hat sich z.B. der Anbau von Raps in Bayern in den letzten 10 Jahren etwa verzehnfacht /16/.

3 AUSBLICK

Grundwasserschäden

. akkumulieren
. dauern lange an
. sind schwer kontrollierbar
. und kaum reparierbar

Auch bei raschem, entschiedenen Handeln wirken Verbesserungsmaßnahmen oft erst mit großer Verzögerung. Die Sanierungsdauer kann so lange wie die Entstehungsgeschichte einer Grundwasserverunreinigung sein /12/.

Der mit dem Produktionszuwachs seit der Nachkriegszeit auch in der Landwirtschaft vervielfachte Einsatz wassergefährdender Stoffe wie Dünge- und Pflanzenschutzmittel hat zu einer nachhaltigen großräumigen Grundwasserbelastung geführt. Die Nachweisbarkeit von Belastungen ist primär eine Frage der

- Einsatzart, -zeit und -menge,
- Mobilität und Beständigkeit,
- analytischen Bestimmungsgrenze sowie
- örtlichen Boden- und Grundwasserverhältnisse.

Zur Sicherung der Einkommen wird die Landwirtschaft auch künftig eine hohe Intensität behalten oder sogar noch steigern. Eine allgemeine Extensivierung auf ein um Jahrzehnte zurückliegendes Niveau ist unrealistisch. Die Fachberatung zur Verbesserung von Grundwasserschutzmaßnahmen erreicht bei auftretenden Einkommenseinbußen des Landwirts zwangsläufige Grenzen.

Eine Landbewirtschaftung ohne jede Beeinflussung von Boden und Wasser ist nicht möglich. Die Minimierung von Grundwasserbelastungen aus der Landwirtschaft wird nur in einem Verbundsystem von Vorsorge- und Nachsorgemaßnahmen, d.h. auch in einem Bündnis zwischen Umwelt- bzw. Gewässerschutz und Landwirtschaft zu erreichen sein. Dabei gilt es einerseits Auswüchse der bisherigen Entwicklung bei Düngung und Pflanzenschutz rückgängig zu machen, andererseits einen Ausgleich für pflegerische Maßnahmen der Landwirtschaft zu leisten.

Beiträge der Wasserwirtschaft können nur in Teilbereichen Verbesserungen bringen. Hauptsächliche Ansatzpunkte sind

- Straffung des Grundwasserschutzes als Organisationseinheit
- Intensivierung der Überwachung von Grundwasser und Boden

- Gezielte Sanierung von Belastungsschwerpunkten auf der Basis des Kooperationsprinzips
- Ausweitung des Schutzgebietskonzepts im Rahmen des Vorsorgeprinzips, ggf. in Verbindung mit Ausgleichszahlungen /17/.

Der entscheidende Ansatz zur Vermeidung von Grundwassergefährdungen durch PSM liegt aber im Pflanzenschutzgesetz, das die Basis zur Steuerung von Entwicklung, Zulassung und Anwendung der PSM im Sinne weiterer Verbesserungen der Verträglichkeit der Mittel für Mensch und Umwelt bietet. Der Handlungsschwerpunkt zur Verbesserung des Grundwasserschutzes muß in einer Entlastung sowohl der Anwender als auch der überwachenden Behörden zu Lasten der Produktentwicklung und -zulassung liegen. Letztlich möchte der "Verbraucher" davon ausgehen können, daß zugelassene Mittel ohne umfangreiche Sicherheitsvorkehrungen angewendet werden können.

Literaturverzeichnis

/1/ Lübbe, E.: "Die Ausgleichszahlungen für Landwirte nicht als Subventionen mißverstehen" Handelsblatt Nr. 205 v. 24./25.10.1986, S. 8

/2/ Persönliche Mitteilung des Statistischen Bundesamtes, Wiesbaden, 1987

/3/ Schmeing, F.: "Langzeitmessung des Nitratgehaltes im Grundwasser - im Einzungsgebiet Bayern", Nitrat - ein Problem für unsere Trinkwasserversorgung?, Arbeiten der DLG, Band 177 DLG-Verlag Frankfurt, 1983

/4/ Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, "LAWA-Wasserversorgungsbericht 1986", Erich Schmidt Verlag

/5/ Bayer. Landesamt für Statistik und Datenverarbeitung "Gemeinde Daten, Ausgabe 1986", München

/6/ Gießl, H. und Hurle, K.: "Pflanzenschutzmittel und Grundwasser, Untersuchungen zum Vorkommen des Herbizids Atrazin in Grundwässern der Schwäbischen Alb", Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart 1984

/7/ Bericht der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG), "Beitrag zur Beurteilung der Grundwassergefährdung durch Pestizide in der Schweiz", August 1983

/8/ Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung) vom 22. Mai 1986, Bundesgesetzblatt, Jahrgang 1986, Teil I, S. 760 - 773

/9/ Persönliche Mitteilung der Bayer. Landesanstalt für Betriebswirtschaft und Agrarstruktur, München, 1988

/10/ Persönliche Mitteilung der Biologischen Landesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Braunschweig, 1987

/11/ Bericht "Boden" in der Reihe "Chemie und Umwelt" des Verbandes der Chemischen Industrie e.V., Frankfurt, August 1986, S. 16

/12/ Amann, W.: "Gefährdung und Schutz des Grundwassers", 20. Umwelttagung, Universität Hohenheim, 22.01.1988 (im Druck)

/13/ Oberste Baubehörde im Bayer. Staatsministerium des Innern, "Grundwassererkundung in Bayern", München 1970

/14/ Bayer. Landesanstalt für Betriebswirtschaft und Agrarstruktur, "Karten zur Agrarstruktur im Freistaat Bayern, Teil B: Bodennutzung", Heft 15, München

/15/ Broschüre "Pflanzenschutzwirkstoffe und Trinkwasser", Ergebnisse einer Untersuchungsreihe der Pflanzenschutzindustrie, Industrieverband Pflanzenschutz e.V., Karlstraße 21, Frankfurt a. Main

/16/ Bayer. Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, "Der Nahrung und Umwelt verantwortlich; Integrierter Pflanzenbau in Bayern", Heft 6

/17/ Villinger, E.: "Pflanzenschutzmittel und Grundwasserschutz in Baden-Württemberg", gwf, Wasser, Abwasser 128 (1987) H. 12

Pflanzenschutzmittel und ähnliche Stoffe in Grund- und Trinkwässern: Tendenzen bei der Analytik aus der Sicht chemischer Untersuchungsanstalten

W. Weber

1. ZUSAMMENFASSUNG

Es wird aus der Sicht der Chemischen Untersuchungsämter (im besonderen der Chemischen Landesuntersuchungsanstalt Sigmaringen) die Frage diskutiert, ob die in der Trinkwasser-Verordnung {1} bezüglich der Untersuchung von Pflanzenschutzmitteln und ähnlichen Stoffen fixierten Vorgaben zu lösen sind.

Dazu wird vorgestellt, wie umfangreich z.Z. untersucht werden kann und welcher Weg in Zukunft nach dem heutigen Stand der Technik eingeschlagen werden sollte, um große Probenzahlen routinemäßig auf möglichst viele Substanzen untersuchen zu können.

Dabei sollen keine "exotischen" Bestimmungsmethoden, sondern eine, der gestellten Aufgabe entsprechend, praxisnahe Analytik aufgezeigt werden.

Zunächst wird die Festphasen-Extraktion als Konkurrenzmethode zur Flüssig/Flüssig-Verteilung anhand der Diskussion einer Methodenentwicklung für ein bestimmtes Fallbeispiel vorgestellt.

Anschließend werden die Schwierigkeiten der Bestimmung von Phenoxyalkancarbonsäuren mit herkömmlichen Methoden aufgezeigt, um die Notwendigkeit neuer empfindlicher Detektionssysteme, wie der Massen-spezifischen Detektion im Selected- oder Single-Ion-Mode (MSD/SIM) zu dokumentieren. Im folgenden werden weitere Möglichkeiten für den Einsatz dieses Detektionssystems in Kombination mit der Gaschromatographie an Fused-Silica-Dünnfilmsäulen vorgestellt.

Abschließend wird die Möglichkeit des Einsatzes der Dünnschichtchromatographie, in Form der automatisierbaren Mehrfachentwicklung (AMD), im Bereich der Pestizid-Analytik diskutiert.

2. EINLEITUNG

Der Nachweis von Spuren chemischer Substanzen in komplexen biologischen Matrices, in Umweltproben aber auch in Grund- und Trinkwässern ist in aller Regel eine schwierige, langwierige und teure Angelegenheit, da "Rückstandsanalytik" (Abb. 1)

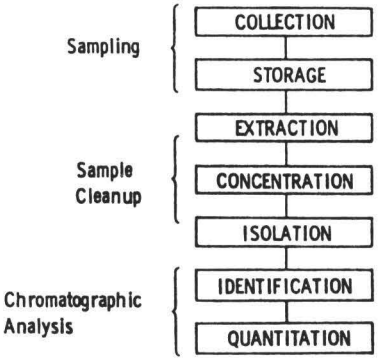


Abb. 1: "Flow diagramm of the procedures used to prepare samples for chromatographic analysis" (2)

- nicht nur Bestimmungsmethoden wie die Gaschromatographie, die Hochdruckflüssigkeitschromatographie oder andere kostspielige Verfahren beinhaltet, mit denen Verunreinigungen korrekt nachgewiesen und exakt bestimmt werden können,

- sondern ebenso wichtige Schritte, wie die Probennahme (Handhabung, Haltbarmachung sowie Lagerung) und auch die PROBENVORBEREITUNG, also die Extraktion, Aufreinigung, Konzentrierung und Derivatisierung der Substanzen, umfaßt.

Es ist somit den Untersuchungsbehörden, beispielsweise auch der Lebensmittelüberwachung, eine große Aufgabe gestellt, wenn es gilt, die in Angleichung an die EG-Richtlinie über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (3) am 01. Okt. 1986 in Kraft getretene Trinkwasser-Verordnung (1), die erstmals, wenn auch mit 3jähriger Übergangsregelung, Höchstwerte für Pflanzenbehandlungsmittel und ähnliche Stoffe enthält, in der Praxis umzusetzen.

3. METHODIK

3.1 Probenvorbereitung

Die Bestimmungsmethoden, d.h. die Chromatographie und die Detektion, stellen im Vergleich zur Probenvorbereitung gewöhnlich den spektakuläreren Teil der Analytik dar und stehen deshalb auch meistens im Vordergrund von Publikationen oder Vorträgen. Dies verwundert, da die Probenvorbereitung, die in der Regel neben der Überführung von Isolaten in eine für die Bestimmung besser geeignete Form:

1.) der Abtrennung störender Begleitstoffe
und
2.) der Anreicherung der zu bestimmenden organischen Stoffe

zur Verbesserung der Nachweisgrenze dient, die Basis für eine erfolgreiche Analytik darstellt und somit genügend Grund für eine intensive Diskussion bietet.

Nahezu alle für die Rückstandsanalyse umweltrelevanter Stoffe in Wasser geeigneten Extraktions-, Anreicherungs- und Aufreinigungsverfahren basieren auf zwei Grundprinzipien,

- erstens der Verteilung zwischen zwei nicht oder nur begrenzt miteinander mischbaren Phasen (FLÜSSIG/FLÜSSIG-EXTRAKTION)

  und/oder

- zweitens der Adsorption sensu lato mit nachfolgender Elution (FEST/FLÜSSIG-EXTRAKTION).

Die Heterogenität der in oben genanntem Rahmen zu untersuchenden Substanzen
- auszugsweise sollen hier Chlorkohlenwasserstoffe, Chlorphenole, Phosphorsäureester, Triazine, Phenoxyalkancarbonsäuren und deren Ester, Carbamate, Phenylharnstoff-Derivate sowie Pyrethroide genannt sein -
und die sehr niedrigen Grenzwerte von 0.1 ug je Einzelsubstanz bzw. 0.5 ug als Summe aller Verbindungen pro Liter Wasser erfordern mit der FLÜSSIG/FLÜSSIG-VERTEILUNG eine Vielzahl von Extraktionen aus jeweils großen Wassermengen, um umfassend und mit genügender Empfindlichkeit detektieren zu können.
Hieraus resultiert eine erschwerte Probennahme sowie eine Limitierung der Transport- und Lagerkapazität; außerdem wird der Probendurchsatz im Untersuchungslabor begrenzt.
Bedenklicher jedoch ist die Tatsache, daß größerere Mengen teurer sowie toxikologisch und ökologisch häufig nicht unrelevanter Lösungsmittel verbraucht werden; eine paradoxe Gegebenheit, wenn man bedenkt, daß es um die Suche nach zumindest teilweise verhältnismäßig harmlosen Substanzen im Ultra-Spuren-Bereich geht!

Es ist somit von großer Bedeutung, Methoden im Bereich der FEST/FLÜSSIG-EXTRAKTION zu entwickeln, die die genannten Nachteile größtenteils umgehen und die simultane Anreicherung einer großen Anzahl von Substanzen bei geringem Lösungsmittelverbrauch in kurzer Zeit ermöglichen, um den personellen, apparativen und finanziellen Aufwand zu minimieren bzw. den Transport und die Lagerung großer Probenmengen zu umgehen oder zumindest einzuschränken.

3.1.1 Festphasen-Extraktion

Benutzt man bei der herkömmlichen Flüssig/Flüssig-Extraktion die bessere Löslichkeit der zu bestimmenden Substanzen in einem organischen, mit Wasser nicht oder nur schlecht mischbaren Lösungsmittel, so bedient man sich bei der Festphasen-Extraktion der Affinität der zu bestimmenden Substanzen, zu einem festen

Sorbent. Früher wurden dazu beispielsweise XAD-Harze eingesetzt, während in neuerer Zeit vorzugsweise oberflächenmodifizierte Silicamaterialien Verwendung finden.

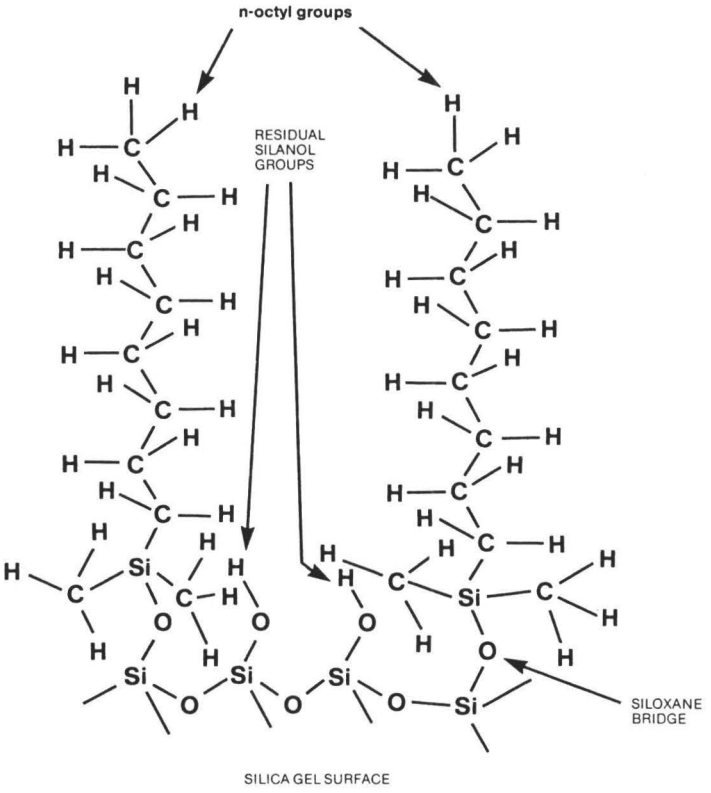


Abb. 2: Octyl-modifizierte Silicaoberfläche (4)

Dies sind Sorptionsmittel, deren Oberfläche mit verschiedenartigen Phasen, in Abb. 2 beispielsweise mit Octyl-Resten, mehr oder weniger stark belegt sein können und in Kartuschen, wie sie die Abb. 3 zeigt, angeboten werden.

Zur Durchführung der Festphasen-Extraktion muß dieses Material vor Gebrauch zunächst mit einer Säulenfüllung bestimmter Lösungsmittel (siehe im "Experimentellen Teil" unter 5.1.1.3) konditioniert werden (Abb. 4),

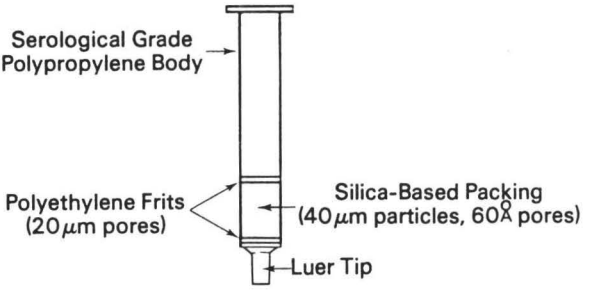


Abb. 3: "Solid Phase Extraction"-(SPE)-Einmaltrennsäulen

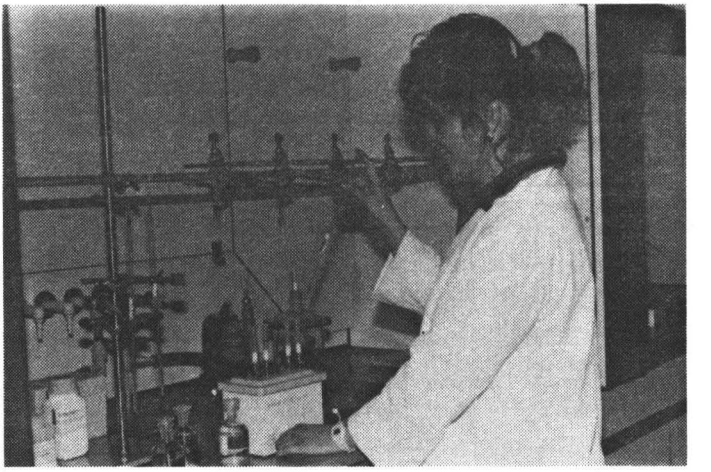


Abb. 4: Säulenkonditionierung

um anschließend die Proben unter umfassender Adsorption der Analyte durch die Kartuschen saugen zu können. Hierzu eignet sich das Einhängen der Kartuschen in die Proben (Abb. 5).

Dabei werden die Wasserverunreinigungen auf dem Sorptionsmittel zurückgehalten, während das bereits extrahierte Wasser über die Schläuche und die Absaugbox in den Abfluß oder einen Auffangbehälter geleitet wird. Diese Probenaufgabe dauert bei Verwendung einer herkömmlichen Wasserstrahl-Pumpe als Vakuumquelle etwa 60 bis 90 Minuten bei 4 bis 6 Proben.

Letztendlich wird mit einem oder zwei Millilitern Lösungsmittel(n) eluiert (Abb. 6), während die nächsten Proben bereits extrahiert werden können. Durch optimierte Vorgehensweise, d.h. bei Durchführung der Elution vorher verwendeter Kartuschen und

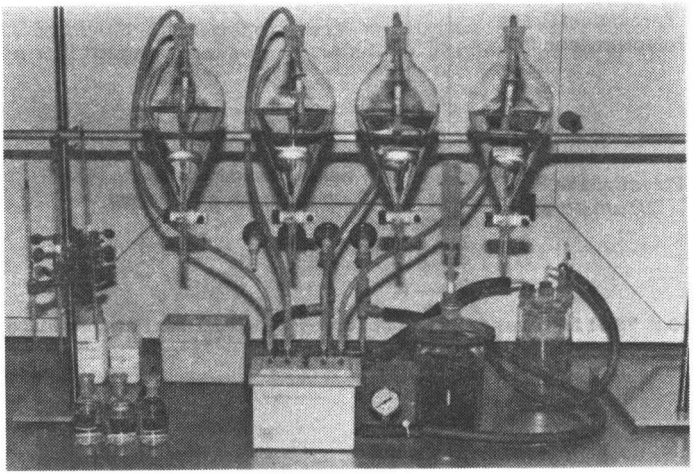


Abb. 5: Probenaufgabe

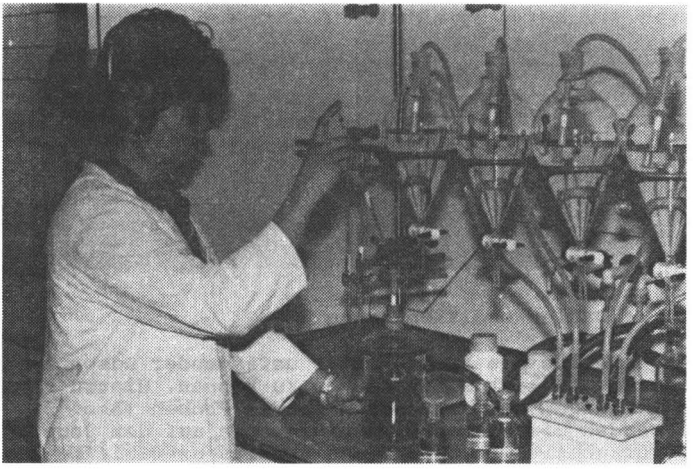


Abb. 6: Elution

Konditionierung neuer Systeme für spätere Extraktionen parallel zur Anreicherung aktueller Proben, lassen sich mehrere Serien pro Tag durchführen.

Im folgenden werden nun die Möglichkeiten dieses Extraktions- und Anreicherungs-Verfahrens durch die Entwicklung einer Methode (5) für ein bestimmtes Fallbeispiel diskutiert. Hierbei

soll die Aufgabenstellung als Grundlage dienen, die den Chemischen Landesuntersuchungsanstalten und Untersuchungsämtern gestellt war, als auf Initiative des Ernährungs- und Sozialministeriums Baden-Württemberg ein Untersuchungsprogramm gestartet wurde, um im Vorfeld der Übernahme eingangs genannter EG-Richtlinie in nationales Recht bereits entsprechende Kenntnisse über die Belastung der Trinkwässer zu erlangen (6).

Bearb.-Nr. Unt.-Lab.:

Pesticide und ähnliche Stoffe (PEST.) Grenzwert: 0,1 je Einzelstoff

Bestimmungsverfahren:
650 Anreicherung C18/PEST. TWV01 652 Derivatisierung/PEST. TWV02
651 Extraktion CH2C12/PEST. TWV01 653 Derivatisierung/PEST. TWV03

		BV	Messwert ug/l(16)			BV	Messwert ug/l(16)
PEST. TWV0 gesamt	1		0				
PEST. TWV01	2		0				
Aldicarb-sulfon	3		—,— —				
Atrazin	4		—,— —				
Carbofuran	5		—,— —				
Cyanazin	6		—,— —				
Dimethoat	7		—,— —	PEST. TWV02	1		0
Dinoseb-acetat	8		—,— —	2,4-D	2		—,— —
Fenpropimorph	9		—,— —	2,4-DB	3		—,— —
Fluazifop-butyl	10		—,— —	MCPA	4		—,— —
Metalaxyl	11		—,— —	MCPB	5		—,— —
Metazachlor	12		—,— —	2,4,5-T	6		—,— —
Metolachlor	13		—,— —				
Propazin	14		—,— —				
Simazin	15		—,— —				
Terbacil	16		—,— —				
Terbutylazin	17		—,— —	PEST. TWV03			0
PCB Nr. 28	18		—,— —	PCP (Pentachlorphenol)			—,— —
PCB Nr. 52	19		—,— —				
PCB Nr. 101	20		—,— —				
PCB Nr. 138	21		—,— —				
PCB Nr. 153	22		—,— —	Weitere Pesticide und ähnliche Stoffe:			
PCB Nr. 180	23		—,— —				
				Summe Pesticide u. Ähnl. Stoffe (Grenzwert 0,5)			

Abb. 7: Erfassungsbogen für Pestizide und ähnliche Stoffe

Es wurde zunächst das Ziel gesetzt, die in Abbildung 7 aufgelisteten Chemikalien zunächst in Wässern aus hydrogeologisch interessanten Brunnen zu bestimmen (7) 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.

Bei dieser Auflistung ist nicht die Anzahl der zu bestimmenden Parameter von Bedeutung, da hier beliebig viele weitere Substanzen ähnlicher Struktur genannt sein könnten; vielmehr ist deren chemische Heterogenität zu beachten. Es sind stark unpolare (z.B. polychlorierte Biphenyle) bis mittelpolare Verbindungen (z.B. Triazine) zu bestimmen, die alle an C18, also an der Octadecyl-Phase, in neutralem Milieu angereichert werden können.

Hier ist vorauszuschicken, daß die unpolare Reversed-Phase-C18-Phase für die Bearbeitung wässriger Proben sicherlich die umfassendsten Extraktionseigenschaften aufweist und somit als Phase der Wahl anzusehen ist!

Dennoch sind beispielsweise die Phenoxyalkancarbonsäuren (siehe Abb. 7, rechte Spalte in der Mitte), die pKa-Werte von etwa 4 besitzen und somit im Neutralen nahezu quantitativ als Salze vorliegen, bei pH-Werten normaler Wässer an C18 nicht extrahierbar. Als erste Möglichkeit zur Lösung dieses Problems bietet sich zunächst die Kopplung einer Anionenaustauscher-Säule an die C18-Kartusche an. Es gelingt auf diesem Wege jedoch nur die Anreicherung der Essigsäure- und Propionsäure-Derivate (Abb. 10), während die Buttersäure-Verbindungen auch an der Anionenaustauscher-Säule nur sehr unbefriedigend zurückgehalten werden. Außerdem ist diese Variante wegen der höheren Kosten, die durch die Verwendung einer zweiten Säule entstehen, nicht attraktiv.

Die zweite Möglichkeit zur Coextraktion der Phenoxyalkancarbonsäuren ist durch eine MATRIXMANIPULATION gegeben, denn nach Ansäuern auf etwa pH 2 lassen sich die nun undissoziierten Säuren sehr gut an C18 anreichern, da die protonierte Form überwiegend unpolaren Charakter aufweist und somit eine größere Affinität zur Phase als zur polaren Matrix gegeben ist. Die meisten anderen relevanten Verbindungen, auch Phosphorsäureester, Carbamate und Phenylharnstoff-Derivate, um nur einige zu nennen, sind unter diesen Bedingungen ebenfalls extrahierbar.

Nun steht noch aus, Pentachlorphenol (Abb. 7, rechte Spalte unten) und andere phenolische Substanzen in die Methode zu integrieren. Hier stellt jedoch die gute Wasserlöslichkeit dieser Verbindungen den limitierenden Faktor dar, so daß das Durchbruchvolumen teilweise bei wenigen Millilitern liegt, also keine größeren Wassermengen aufgegeben werden können. Die Extraktion großer Probenmengen (ab 500 ml Wasser) ist jedoch unumgänglich, um die Bestimmungsgrenzen zu erreichen, die den geforderten Vorgaben genügen.

Auch in diesem Fall ist eine Variante durch Ankopplung einer zweiten Säule nicht sinnvoll, da es keine geeigneten Phasen für diesen Problemfall gibt.

War im Fall der Phenoxyalkancarbonsäuren der Weg über eine MATRIXMANIPULATION erfolgreich, so führt für die Bestimmung der Phenole eine ANALYTMANIPULATION zum Ziel. Dies bedeutet, daß die phenolischen Substanzen bereits im Wasser, also vor der Extraktion derivatisiert werden müssen. Hierzu eignet sich bekanntermaßen die Reaktion mit Acetanhydrid in leicht alkalischem Milieu. Die Acetylierung bewirkt nicht nur die Extrahierbarkeit der Phenole, sie macht zusätzlich neben den Chlorphenolen eine Reihe von Pflanzenbehandlungsmitteln, wie beispielsweise Dinoseb oder Chloroxynil, der Gaschromatographie zugänglich.

SAMPLE PREPARATION

a) adjust 100 ml of the water sample to pH 8, add 1 ml freshly destilled acetic anhydride and shake!

→ chloro phenol acetats

b) adjust the pH value to 2

→ chlorophenoxy acids

Abb. 8: Probenvorbereitung im Überblick

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß zur simultanen Anreicherung der oben aufgeführten Substanzen

- zunächst alkalisiert werden muß, um die phenolischen Verbindungen acetylieren zu können
  und
- nach anschließendem Ansäuern zur Protonierung der Phenoxyalkancarbonsäuren

lassen sich nun neben einer großen Anzahl unpolarer und mittelpolarer Pestizide und sonstiger umweltrelevanter Stoffe die Phenole wie auch die Phenoxyalkancarbonsäuren simultan, d.h.

- aus einer Probe
- in einer Stufe
- auf einer Säule anreichern!

Zur Elution lassen sich Sekundäreffekte mit freien Si-OH-Gruppen der Sorbentoberfläche gezielt für Fraktionierungen ausnutzen.

Mit n-Hexan sind so zunächst beispielsweise die Chlorkohlenwasserstoffe, die Chlorphenolacetate und einige Phosphorsäureester isolierbar (Fraktion 1, siehe im "Experimentellen Teil" unter 5.1.1.6) und anschließend können dann die restlichen Sub-

fraction 1 (n-hexane)	fraction 2 (methanol)
organochlorine compounds	triazines
chloro phenol acetates	carbamates
some phosphoric acid esters	some phosphoric acid esters
	several acetates (dinoseb acetate, chloroxynil acetate etc.)
	carbofuran
	fenpropimorphe
	fluazifop-butyl
	metalaxyl
	metazachlor
	terbacil
	phenylurea derivatives
	chlorophenoxy acids

Abb. 9: Fraktionen 1 und 2 der Hexan/Methanol-Elution

stanzen in einer zweiten Fraktion aufgefangen werden.
Es besteht die Möglichkeit noch weitere Trennschritte einzubauen, jedoch wird eine solche Vorgehensweise nicht für notwendig erachtet. Die oben beschriebene Fraktionierung sollte aber grundsätzlich durchgeführt werden, da durch die Elutionsstufe mit n-Hexan restliches Wasser aus der Säule ausgetrieben wird und somit ohne lange Trocknungszeit eine wasserfreie Methanol-Phase erhalten werden kann. Das n-Hexan in der ersten Fraktion läßt sich leicht vom Wasser abdekantieren.

Es besteht in diesem Rahmen leider nicht die Möglichkeit alle wichtigen Punkte zur Festphasen-Extraktion anzusprechen. So könnte beispielsweise noch diskutiert werden,

- daß durch das Waschen der Kartuschen mit n-Hexan vor der Solvatisierung mit Methanol (siehe im "Experimentellen Teil unter 5.1.1.3) das "Phasenverhältnis" verbessert wird und so eine größere Adsorptions-Kapazität des Materials resultiert,

- welche Effekte durch das "Endcappen" des Materials hervorgerufen werden und inwieweit sich unterschiedliche Belegungen auf die Adsorption und Elution auswirken,

- weshalb n-Hexan als starkes Elutionsmittel im "Reversed-Phase-System" nur wenige Substanzen extrahiert und

- welche Variationen an der Methode je nach Aufgabenstellung durchgeführt werden können.

In diesem Zusammenhang wird auf die Literatur (8) und (9) verwiesen.

3.2 Chromatographie und Detektion

Die chromatographische Methode muß selbstverständlich eine große Trennkapazität bieten und kompatibel mit selektiven und sensitiven Detektoren sein.

Hier sind Möglichkeiten für die Hochdruckflüssigkeitschromatographie (siehe folgenden Beitrag {10}) gegeben, wie auch für die Gaschromatographie, die nicht nur an der Chemischen Landesuntersuchungsanstalt Sigmaringen die Methode der Wahl bei der Pestizid-Analytik ist.

3.2.1 Detektionsmöglichkeiten (GC-MS-Kopplung)

Die direkte Gaschromatographie wird hauptsächlich nur dadurch limitiert, daß verschiedene Substanzen nicht flüchtig sind, oder daß keine ausreichend empfindlichen Detektoren zur Verfügung stehen. Letzteres ist jedoch sehr unwahrscheinlich, da zusätzlich zu den herkömmlich bekannten Elektroneneinfang-, Phosphor-Stickstoff-, Schwefel- und Hall-Detektoren mittlerweile auch umfassend erprobte Massen-Detektionssysteme, wie der "Massenspezifische Detektor" (MSD) von Hewlett-Packard (im Selekted-Ion-Mode-Betrieb) oder der "Ion-Trap" von Finnagan angemessene Möglichkeiten bieten.

Im folgenden soll nun ein interessantes Beispiel für den Einsatz der Gaschromatographie in Kopplung mit der Massenspektrometrie aufgezeigt werden.

Wie bereits in dem Beitrag {6} zum 5. Fachgespräch diskutiert wurde, ist der Nachweis der Phenoxyalkancarbonsäuren re-

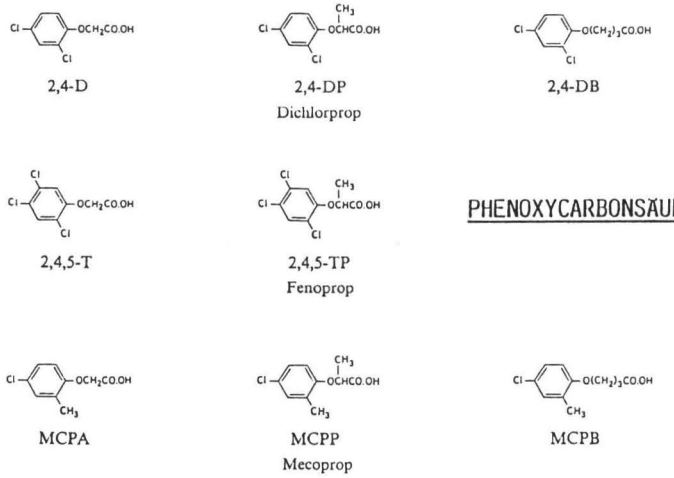


Abb. 10: Phenoxyalkancarbonsäuren: MCPA, MCPP (Mecoprop), MCPB, 2,4-D, 2,4-DP (Dichlorprop), 2,4-DB, 2,4,5-T und 2,4,5-TP (Fenoprop)

lativ aufwendig, da als Derivatisierungsstufe die üblicherweise verwendete Methylierung nicht genügt, um auch die einfach chlorierten Substanzen MCPA, MCPP und MCPB (siehe Abb. 10) ausreichend empfindlich am Elektroneneinfang-Detektor bestimmen zu können.

So macht die Abb. 11 deutlich, daß sich nur die höher chlorierten Säuren problemlos in dem geforderten Bereich nachweisen lassen. Die schwarz ausgezeichneten Peaks entsprechen etwa 100 Nanogramm der zwei- bzw. dreifach chlorierten Phenoxyalkancarbonsäuren.

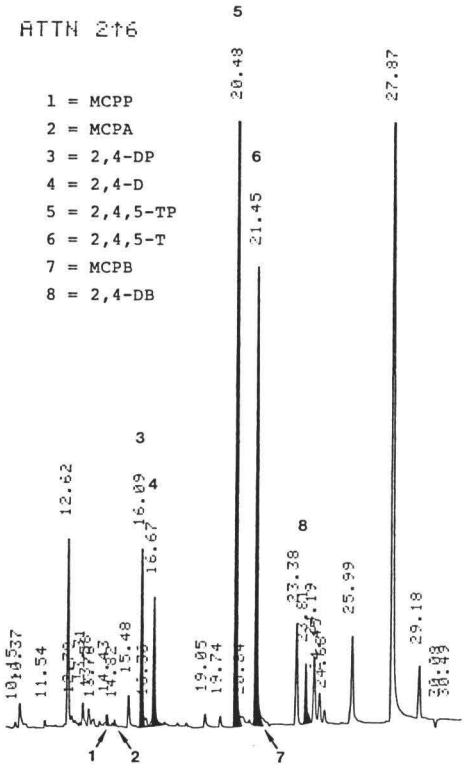


Abb. 11: Gaschromatogramm (EC-Detektion) eines methylierten Extraktes nach Zusatz von ca. 100 ng der Substanzen 1 bis 8 zu 500 ml rückstandsarmem Wasser

In Literatur (6) werden zwei Lösungen für dieses Problem angeboten, die aber beide mit Nachteilen verbunden sind.

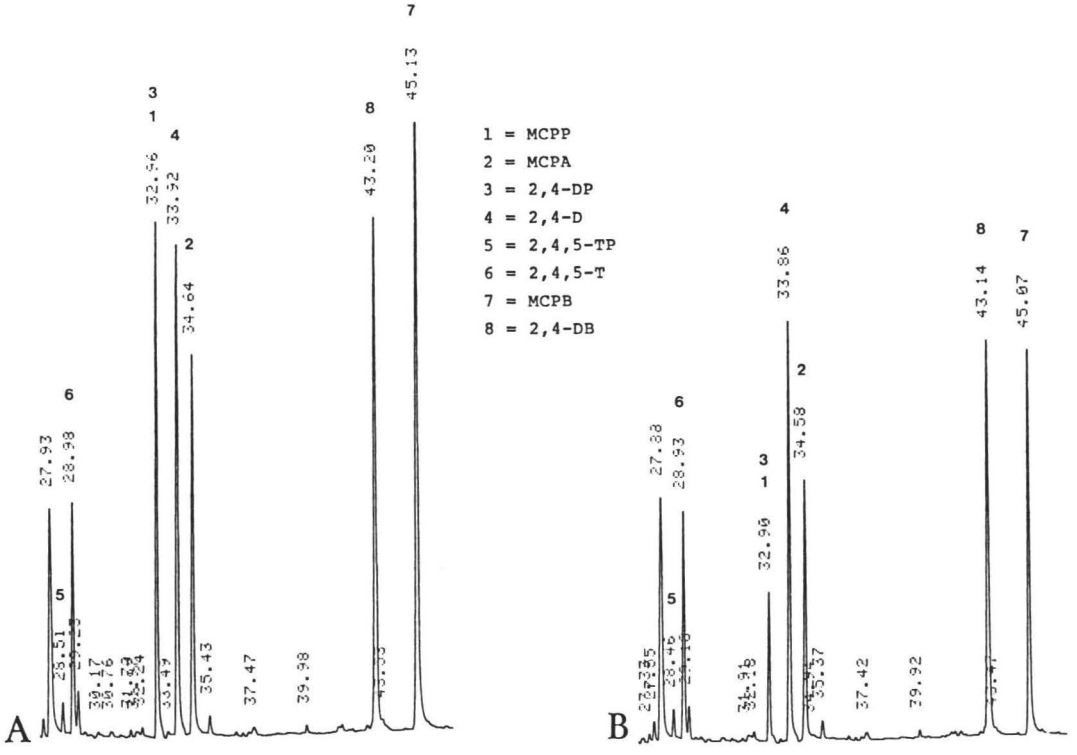


Abb. 12: Gaschromatogramm (EC-Detektion) der Nitrophenoxyalkancarbonsäure-methylester (Extrakte nach Zusatz von je ca. 100 ng zu 500 ml rückstandsarmem Wasser)
A) direkt nach der Derivatisierung
B) nach zwei Stunden Sonneneinstrahlung

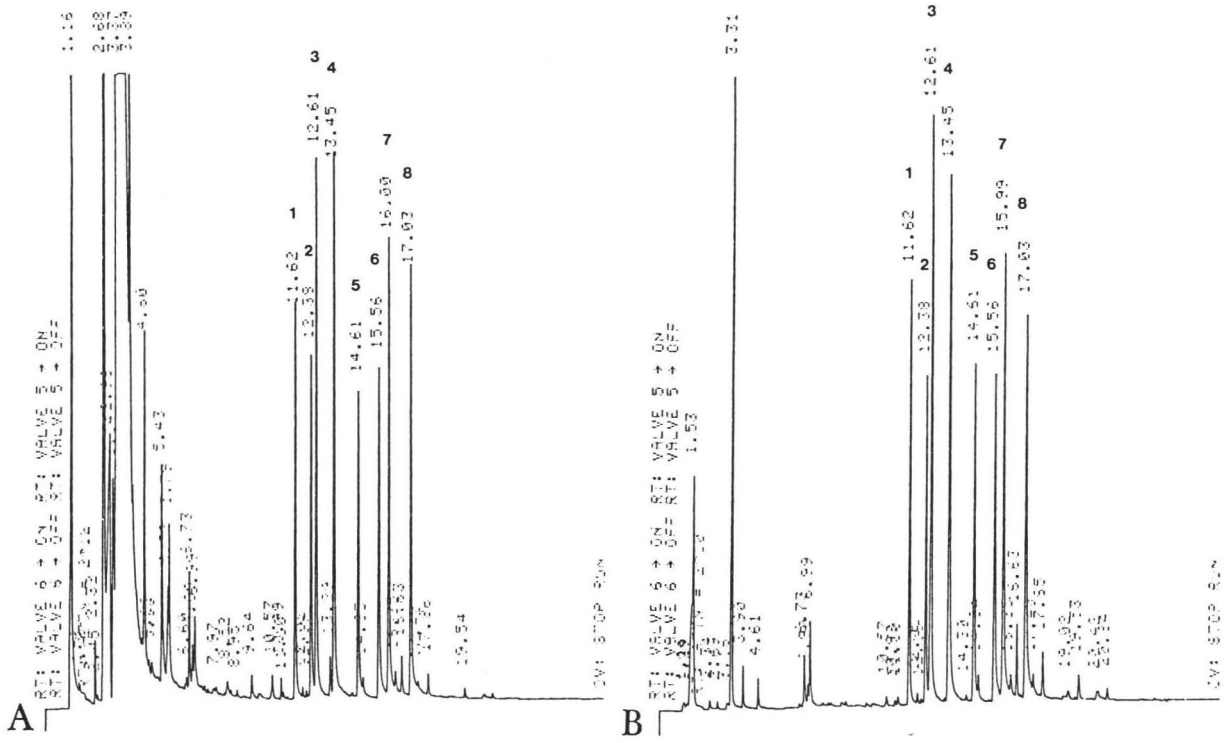


Abb. 13: Gaschromatogramm eines Phenoxyalkancarbonsäure-Standards nach Derivatisierung mit Pentafluorbenzylbromid
A) ohne Reinigung; B) nach Säulenchromatographie an Kieselgel

So führt einmal die Nitrierung/Methylierung, also eine aufwendige Zweifach-Derivatisierung, zwar zu empfindlich detektierbaren, aber relativ labilen Produkten.

Dies zeigt das rechte Chromatogramm in Abb. 12, daß einen nitrierten und methylierten Extrakt darstellt, der etwa zwei Stunden dem Sonnenlicht ausgesetzt war. Die Peakhöhe ist deutlich geringer als in dem Chromatogramm eines sofort nach der Derivatisierung injizierten Reaktionsgemisches.

Die zweite Methode, die Derivatisierung mit Pentafluorbenzylbromid, ist zwar einfach durchzuführen und generiert höchst ECD-sensitive Produkte (siehe Abb. 13), führt jedoch bei Extrakt-Derivatisierungen, wie Abb. 14 am Beispiel eines Donauwassers aus Sigmaringen zeigt, zu äußerst schwierig auszuwertenden Chromatogrammen, da auch ursprünglich ECD-inaktive Substanzen nach der Pentafluorbenzylierung nun deutlich detektiert werden können.

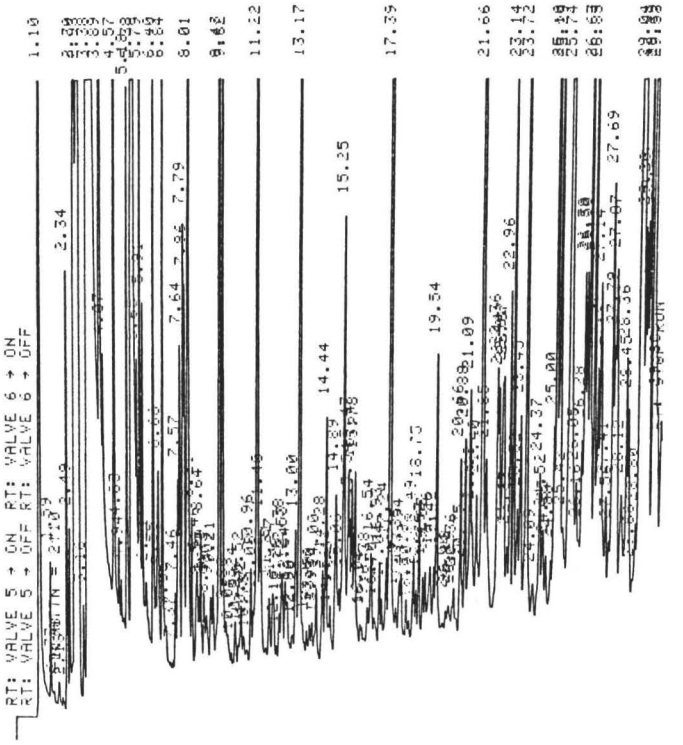


Abb. 14: Gaschromatogramm (EC-Detektion) eines pentafluorbenzylierten Donauwasser-Extraktes (500 ml; Probenahme in Sigmaringen)

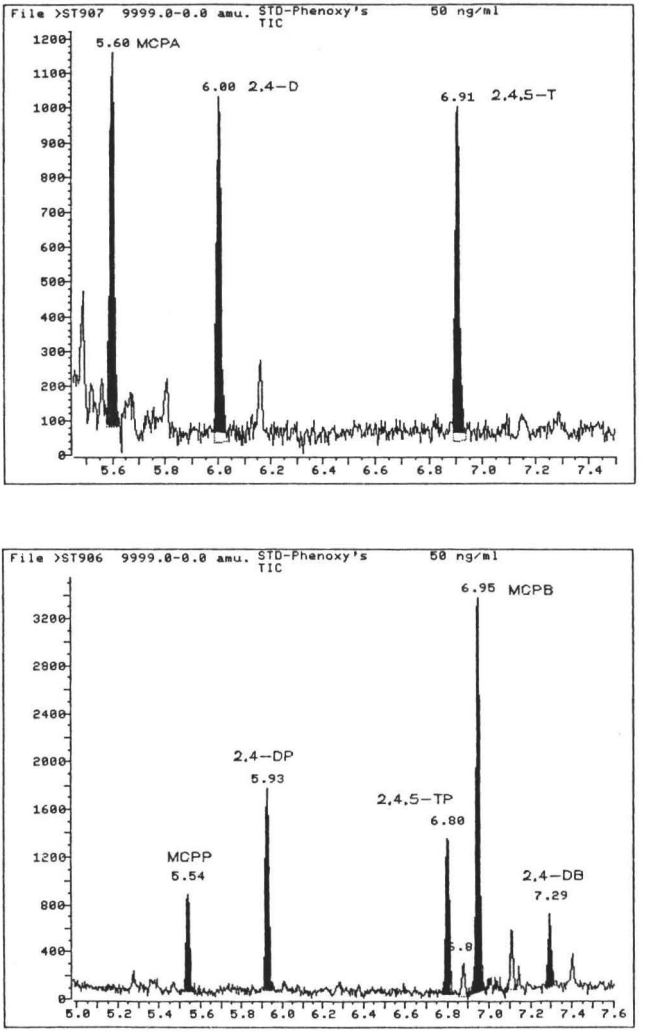
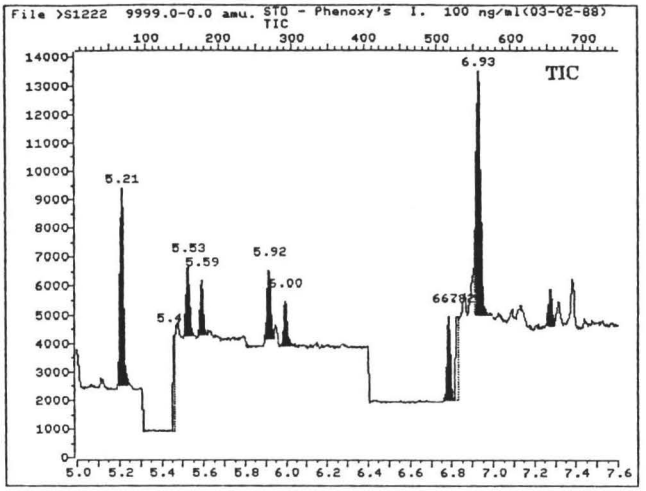


Abb. 15: SIM-Chromatogramm von je 50 ng der Phenoxyalkancarbonsäuremethylester (zwei Injektionen)



Methylester von:	Retentionszeit :	Massen:
Clofibrinsaeure	5.20 min	128,130
MCPP	5.52 min	169,228
MCPA	5.58 min	155,214
2,4-DP	5.91 min	162,248
2,4-D	5.99 min	199,234
2,4,5-TP	6.78 min	196,198
2,4,5-T	6.89 min	233,235
MCPB	6.92 min	101,107
2,4-DB	7.27 min	162,164,231

Abb. 16: SIM-Chromatogramm von je 100 ng der Phenoxyalkancarbonsäuremethylester (eine Injektion)

Die GC-MS-Kopplung bietet nun im Selected- oder Single-Ion-Mode die Möglichkeit, alle Phenoxyalkancarbonsäuren in Form ihrer Methylester ausreichend empfindlich zu erfassen. So zeigen die Abb. 15 und 16 die Ergebnisse zweier Methoden (siehe im "Experimentellen Teil" unter 5.1.1.10), die 50 und 100 ng der Einzelsubstanzen nach Methylierung und zwei- bzw. einfacher Injektion erfassen.

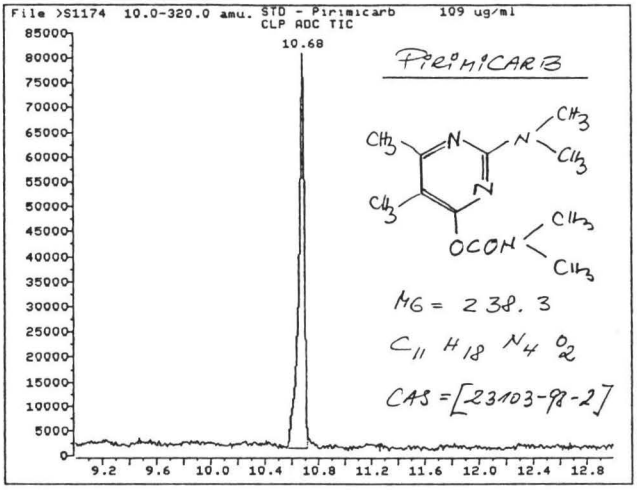
An dieser Stelle ist anzumerken, daß bei der Anwendung dieser Methoden im Rahmen eines Grundwasser-Untersuchungsprogramms die bisher u.W. in Umweltproben noch nicht nachgewiesenen Säuren 2,6-Dichlorphenoxypropionsäure und 2,4,6-Trichlorphenoxypropionsäure bestimmt werden konnten. Zur Strukturbestätigung dieser dem 2,4-DP (Dichlorprop) und 2,4,5-TP (Fenoprop) isomeren Substanzen, wurden nach einer pyrolytischen Spaltung der Etherbindung unter Pyridiniumhydrochlorid-Katalyse (11) die resultierenden 2,6-Dichlor- und 2,4,6-Trichlorphenole mit käuflichen Standards verglichen. Unklar ist bisher lediglich, ob die Phenole an C-2 oder C-3 der Propionsäure substituiert sind.

3.2.2 Gaschromatographie (mit Dünnfilmsäulen)

Im vorstehenden Abschnitt wurde mit dem MSD ein gutes Behelfsmittel für Detektionsprobleme vorgestellt; aber häufig kommt es jedoch erst gar nicht bis zur Detektion, weil verschiedene Substanzen nicht oder nur schlecht gaschromatographierbar sind. In solchen Fällen kann man natürlich derivatisieren oder versuchen durch Änderung der herkömmlichen GC-Parameter eine Chromatographie zu "erzwingen". Hierbei ist es selbstverständlich unumgänglich, daß das System optimiert sein muß; d.h., das Insert muß sauber und desaktiviert sein, der Säulenanfang ist regelmäßig zu kappen oder man benutzt schnell zu wechselnde Vorsäulen usw. Treten in diesem Bereich Schwachstellen auf, so können Diskriminierungseffekte durch Adsorptionen oder Zersetzungen jeglichen Nachweis empfindlicher Substanzen verhindern. Die Triazin-Abbauprodukte, im besonderen das Desethyl-atrazin wie auch einige Phosphorsäureester, sind in diesem Zusammenhang zu nennen.

Weiterhin ist anzumerken, daß häufig zu dick belegte oder zu lange Säulen Verwendung finden. In aller Regel sind Filmdicken von 0.1 um ausreichend und so lassen sich bei geeigneten Bedingungen, z.B. niedrigen Injektorblocktemperaturen oder besser noch im On-Column-Betrieb Substanzen gaschromatographieren, die üblicherweise in dem geforderten Bereich nicht nachweisbar sind. Hierzu zählen beispielsweise auch die Carbamate. So zeigen die folgenden Abbildungen 17 und 18 am Beispiel des Pirimicarbs, daß Carbamate auch in sehr niedrigen Konzentrationen noch bestimmt werden können.

Das TI-Übersichtsspektrum in Abb. 17 wurde nach On-Column-Injektion und Gaschromatographie an einer 0.17 um SE-54-Fused-Silica-Kapillarsäule aufgenommen; die Interface-Temperatur betrug 200 °C. Die Abb. 18 zeigt die SIM-Aufnahme mit den Massen 166, 138 sowie 72 und macht deutlich, daß noch etwa 100 ng im Milliliter, also bei einem Injektionsvolumen von 1 ul absolut 100 pg noch gut chromatographierbar und eindeutig nachzuweisen sind.



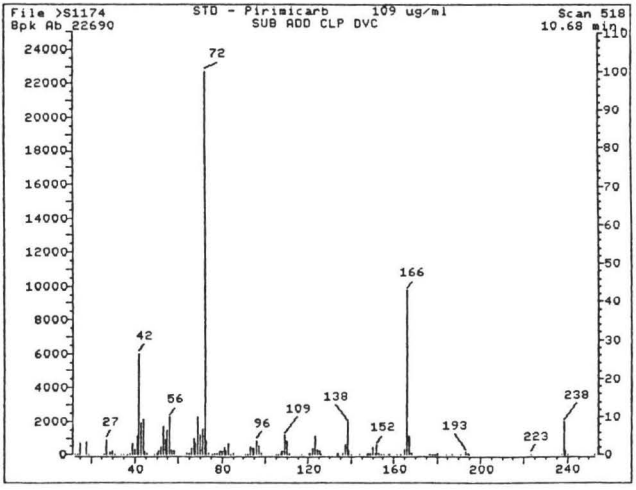


Abb. 17: Chromatogramm und TI-Übersichtsspektrum von Pirimicarb

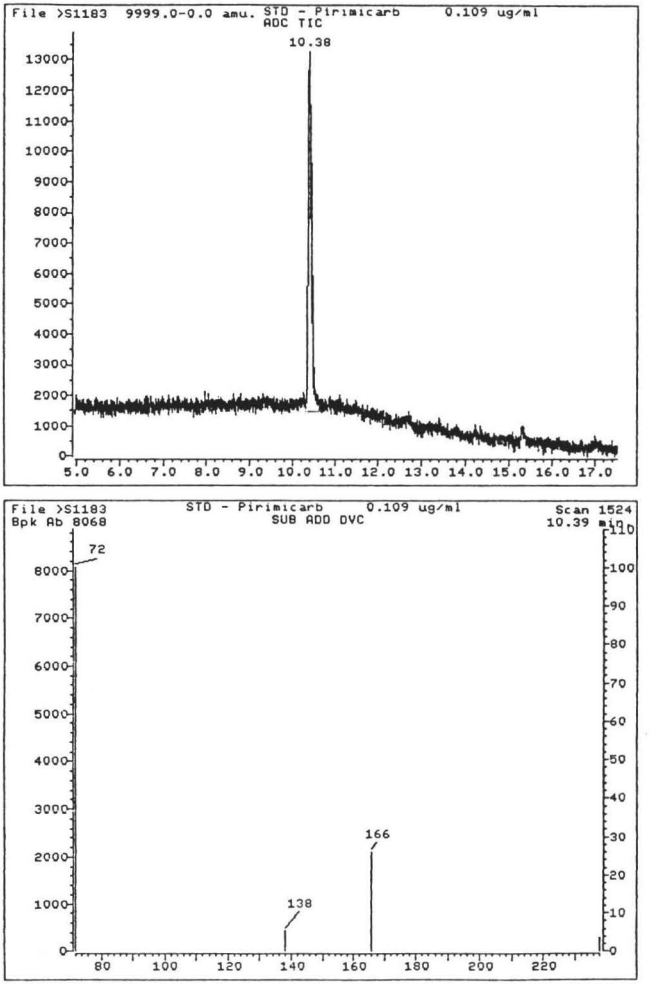


Abb. 18: SIM-Chromatogramm erstellt mit den Massen 166, 138 und 72

Es ist anzumerken, daß die Detektion der Carbamate auch am Stickstoff-spezifischen Detektor empfindlich genug gelingt.

3.2.3 Dünnschichtchromatographie (AMD)

Ganz kurz soll an dieser Stelle noch auf eine Methode hingewiesen werden, die trotz aller Vorurteile geeignet ist, auch im Bereich der Trinkwasser-Pestizidanalytik eingesetzt zu werden. Es handelt sich um die Dünnschichtchromatographie in Form der "AMD" (Automated Multiple Development) mit einem System der Firma Camag, das es ermöglicht, automatisiert mehrfachentwikkelnd und unter Zuhilfenahme eines Gradienten zu dünnschichtchromatographieren.

Diese Methode wird im besonderen dann zum Einsatz kommen, wenn Substanzen bestimmt werden sollen, die für die Gaschromagraphie zu derivatisieren sind. Sie ist außerdem gut geeignet, eine Übersicht über die Wasserbelastung zu erhalten, wodurch einzelne Substanzen oder gar ganze Substanzklassen ausgeschlossen werden können und somit nicht mehr mittels Gaschromatographie überprüft werden müssen. Weiterhin eignet sich diese Bestimmungsmethode zur Absicherung von Befunden, da aufgrund der zur Verfügung stehenden Auswerte-Software die Chromatogramme im Mehrwellenlängenscan erstellt werden können. Die so erhaltene Peakdarstellung macht eine Zuordnung der Substanzen leicht, im besonderen wenn zur visuellen Auswertung die Bahnen mit einem Mehrfarbenplotter übereinander gezeichnet werden (Abb. 19). Auch lassen sich auf diese Weise Interferenzen durch Störkomponenten klar erkennen.

Jede Substanz wird somit durch ihre chromatographische Laufstreche sowie ihr Verhalten bei der UV-Multidetektion gekennzeichnet.

4. Schlussbetrachtungen

Die gestellte Aufgabe ist zugegebenermaßen nicht leicht zu bewältigen, aber:

- die Festphasen-Extraktion stellt ein auch für den Routinebetrieb sehr gut geeignetes Anreicherungsverfahren dar,

- es gibt einige ausgezeichnete Detektorsysteme, wie beispielsweise den massenspezifischen Detektor

  und

- wenn man die Gaschromatographie noch etwas verfeinert oder vielleicht auf eine andere Methode wie die AMD ausweicht,

dann ist sicher, guten Willen und entsprechenden Einsatz aller auf diesem Gebiet tätigen Analytiker vorausgesetzt, daß die weitaus größte Zahl aller relevanten Substanzen auch in dem geforderten Bereich bestimmt werden kann.

In Abb. 19 ist einer der ersten Versuche abgebildet! Unter verbesserten Bedingungen konnten Peaks mit deutlich kleineren Halbwertsbreiten erhalten werden.

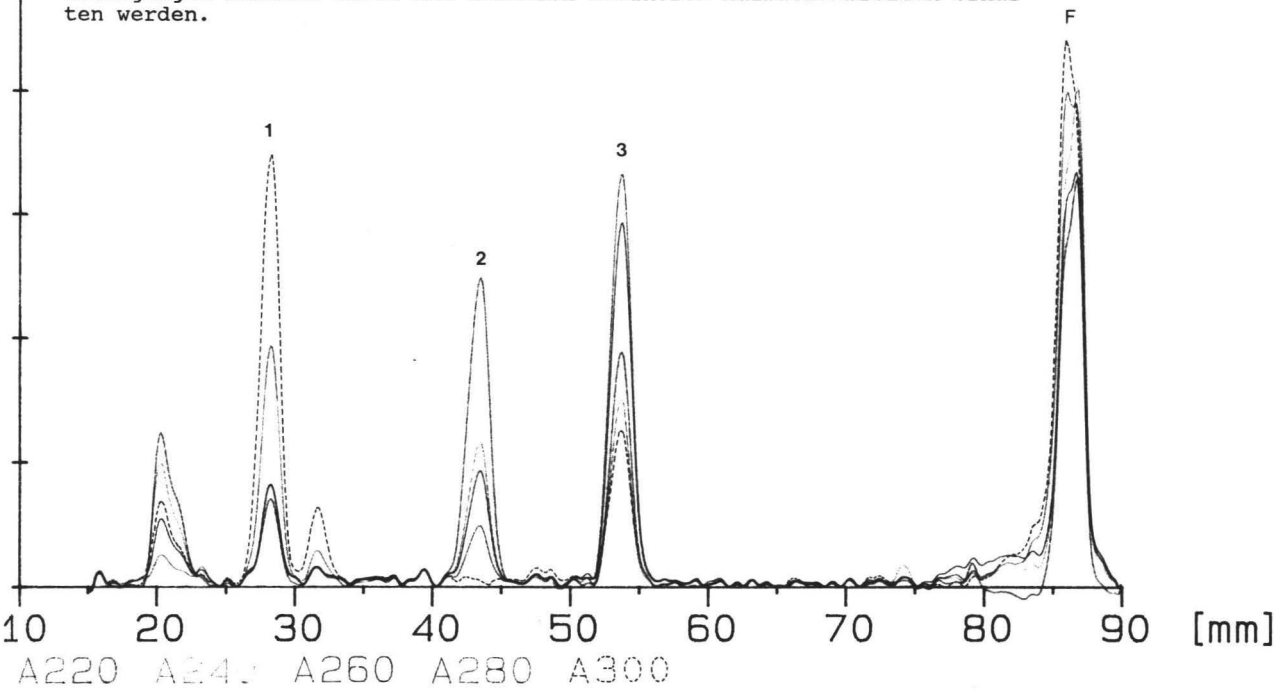


Abb. 19: HPTLC/AMD-Chromatogramm von je ca. 300 ng Metamitron (1), Atrazin (2) und Methabenzthiazuron (3)

5. EXPERIMENTELLES

Auf die Anregung einiger Kollegen, die im Vortrag diskutierten Methoden mit Arbeitsvorschriften in diese Publikation aufzunehmen, werden im folgenden die exprimentelle Seite der Festphasen-Extration sowie eine Kurzbeschreibung der AMD dargestellt.

5.1 Simultane Anreicherung chemisch unterschiedlicher Pflanzenbehandlungsmittel und ähnlicher Stoffe aus Trink- und Grundwässern mittels Festphasen-Extraktion an oberflächenmodifizierten Silicamaterialien

Die anschließend beschriebene Multimethode soll die Möglichkeit aufzeigen, eine große Anzahl chemisch unterschiedlicher Substanzen simultan anzureichern. Es ist selbstverständlich möglich, Änderungen der verschiedensten Parameter je nach Aufgabenstellung vorzunehmen. So sind die Menge des Sorptionsmittels, das Probenvolumen, Art und Menge des Elutionsmittels etc. variabel und auf die Problemstellung abstimmbar; es kann logischerweise auf die Acetylierung verzichtet werden, wenn keine phenolischen Substanzen bestimmt werden sollen und man muß nicht Ansäuern, wenn der Nachweis von Phenoxyalkancarbonsäuren uninteressant ist.

Es ist somit möglich diese Arbeitsvorschrift in drei Einzelmethoden (13) zu unterteilen, um die Phenoxyalkancarbonsäuren, die phenolischen Verbindungen sowie alle restlichen Substanzen getrennt zu bestimmen. Eine solche Vorgehensweise ist teilweise auch sinnvoll, denn aufgrund der Erfahrungen, die an der Chemischen Landesuntersuchungsanstalt Sigmaringen bei der Untersuchung von ca. 700 Trink- und Grundwasserproben gesammelt werden konnten, sind Phenoxyalkancarbonsäuren sowie Pentachlorphenol und andere phenolische Substanzen in aller Regel nicht in relevanten Mengen nachweisbar. Es ist demnach möglich, GC/MSD mit SIM-Technik (für die Bestimmung der Phenoxyalkancarbonsäuren) bzw. niedrige Bestimmungsgrenzen am PND oder ECD ähnlich Pentachlorphenol-acetat (für die Bestimmung der phenolischen Substanzen) vorausgesetzt, Übersichtsanalysen mit bis zu 6 Proben von je 250 ml Wasser durchzuführen. Werden dabei beachtenswerte Mengen einer zu bestimmenden Substanz festgestellt, so folgen Einzeluntersuchungen.

Bei dieser Vorgehensweise, die Phenoxyalkancarbonsäuren und die phenolischen Substanzen in Mischproben zu bestimmen, werden für die komplette Untersuchung von sechs Wässern zwar acht C18-Kartuschen benötigt (sechs Säulen für die Einzeluntersuchungen auf die Triazine etc. und je eine Säule für die beiden Sammeluntersuchungen),
- bei der simultanen Untersuchung würden nur sechs Kartuschen benötigt -
jedoch muß nur einmal acetyliert bzw. angesäuert werden. Es ist selbstverständlich auch möglich, die Sammeluntersuchung der Phenole und Phenoxyalkancarbonsäuren an nur einer Säule durchzuführen.

Weitere detaillierte Anmerkungen zur Methodik sind in der Literatur (13) gegeben.

ES WIRD NACHDRÜCKLICH DARAUF HINGEWIESEN, DASZ DIE BESCHRIEBENE MULTIMETHODE WIE AUCH DIE EINZELBESTIMMUNGEN NICHT DEN ANSPRUCH ERHEBEN, ALLE PESTIZIDE UND ÄHNLICHE STOFFE MIT GUTEN BIS SEHR GUTEN WIEDERFINDUNGSRATEN ERFASSEN ZU KÖNNEN.

FESTZUHALTEN IST JEDOCH, DASZ NUR WENIGE IN DIESEM ZUSAMMENHANG RELEVANTE SUBSTANZEN SCHLECHT BZW. NICHT EXTRAHIERBAR SIND (IN DER REGEL STOFFE, DIE SICH AUCH MITTELS FLÜSSIG/FLÜSSIG-EXTRAKTION NUR SCHWER ANREICHERN LASSEN) UND DASZ DIE LAUT DEN BISHERIGEN ERKENNTNISSEN WICHTIGEN SUBSTANZEN, Z.B. DIE TRIAZINE, SEHR GUT ERFASZT WERDEN KÖNNEN.

ES IST WEITERHIN DARAUF HINZUWEISEN, DASZ DIESE APPLIKATION NICHT MIT ALLEN AUF DEM MARKT ERHÄLTLICHEN OCTADECYL-MATERIALIEN GLEICHE ERGEBNISSE LIEFERT. DIES GILT IN ERSTER LINIE FÜR DIE FRAKTIONIERTE ELUTION, DIE IN GANZ BESONDEREM MASZE DURCH DEN "BELEGUNGSGRAD" UND DAS "ENDCAPPING" DES MATERIALS BEEINFLUSZT WIRD, DA DAS ELUTIONSVERHALTEN PRIMÄR DURCH SEKUNDÄREFFEKTE MIT FREIEN Si-OH-GRUPPEN DER SILICA-OBERFLÄCHE BEDINGT IST.

Die Multimethode kann wie folgt charakterisiert werden:

1.) Es lassen sich simultan eine Vielzahl chemisch sehr heterogener Substanzen anreichern!

2.) Die Wiederfindungsraten der meisten relevanten Verbindungen sind bei guter Reproduzierbarkeit ausreichend, um quantitative Aussagen zu gestatten!

3.) Substanzen mit schlechter Wiederfindung können zumindest im "Screening" erkannt und anschließend mit speziellen Anreicherungsverfahren extrahiert werden!

5.1.1 Festphasen-Extraktion bei pH 2 an Umkehrphasen (RP, Octadecyl)

5.1.1.1 Probenzahl

Mit dem BAKER-10 "SPE"-System können bis zu zehn Proben gleichzeitig bearbeitet werden; es sind auch Systeme mit größeren Kapazitäten erhältlich.

Vereinfachend wird im folgenden jedoch nur die Untersuchung von einer Probe beschrieben.

5.1.1.2 Probeneinsatz

Einzelproben: 1000 ml Wasser;
evtl. 1500 ml, 2000 ml oder noch mehr Wasser einsetzen, falls die Empfindlichkeit der Detektoren bei kleineren Probenmengen nicht ausreicht. In solchen Fällen müssen evtl. die Sorbentmenge und die Lösungsmittelvolumina bei der Elution vergrößert werden!

Mischproben sind nicht sinnvoll, da sehr häufig Rückstände zumindest der Triazine und deren Abbauprodukte auch in Trinkwässern vorhanden sind! Ist lediglich auf Phenoxyalkancarbonsäuren oder phenolische Substanzen zu prüfen, so können Mischproben durchgeführt werden (siehe Vorbemerkungen).

5.1.1.3 Säulenkonditionierung

Eine Octadecyl-Säule (500 mg) auf das BAKER-10 "SPE"-System aufsetzen und nacheinander je eine Säulenfüllung (ca. 3 ml) n-Hexan, Methanol sowie auf pH 2 angesäuertes, rückstandsarmes Wasser aufgeben und langsam unter Vakuum (Wasserstrahl-Pumpe oder Membranvakuum-Pumpe) durchsaugen; dabei Trockenlaufen vermeiden!

5.1.1.4 Probenvorbereitung

1000 ml Wasser mit 4 ml 0.5M Kaliumhydroxid-Lösung und 20 g Natriumhydrogencarbonat auf pH 8 einstellen, 1 ml Essigsäureanhydrid zugeben und sofort kräftig schütteln (Vorsicht: Überdruck!) bis Druckausgleich stattgefunden hat; anschließend zusätzlich 30 Minuten auf einer Schüttelmaschine schütteln.

Nun mit Salzsäure auf pH 2 einstellen und 10 ml Methanol zusetzen (dynamische Solvatisierung für die Festphasen-Extraktion).

5.1.1.5 Probenaufgabe

Die vorbereitete Probe bei laufender Vakuumquelle durch die konditionierte Säule saugen (siehe Abb. 5 im Teil 3.1.1, Probendurchlauf 10 - 15 ml/min entsprechend ca. 1 - 1.5 h), mit 10 ml rückstandsarmem Wasser nachwaschen und 5 Minuten trocken saugen.

5.1.1.6 Elution

Die Octadecyl-Säule mit 1 ml n-Hexan versetzen (Säulenfüllung muß benetzt sein), zwei Minuten einwirken lassen und das Lösungsmittel sehr langsam soweit in ein 10-ml-Spitzkölbchen absaugen, bis die Adsorbensoberfläche gerade noch benetzt ist.

Nun den Elutionsvorgang mit einem weiteren Milliliter n-Hexan wiederholen und vollständig absaugen (Fraktion 1).

Anschließend wie vorstehend beschrieben mit zweimal 1 ml Methanol in ein zweites 10-ml-Spitzkölbchen eluieren (Fraktion 2).

[Es ist eine exakte Analysenführung notwendig, um die vollständige und reproduzierbare Trennung der Substanzen in zwei Fraktionen zu erreichen. Außerdem kann das Elutionsverhalten einiger Substanzen beträchtlich durch Materialunterschiede beeinträchtigt werden.

Die nachstehende Auflistung ist unvollständig und soll nur beispielhaft die Möglichkeiten der Methode darstellen! Bei der

Bearbeitung von etwa 200 Substanzen konnte erkannt werden, daß die überwiegende Mehrzahl aller Pestizide und ähnlicher Stoffe mittels Festphasen-Extraktion anzureichern ist.

Anwender der Methode werden gebeten, dem Autor ihre Erfahrungen (Bestätigung der Ergebnisse oder eventuelle Abweichungen) mitzuteilen. Verbesserungsvorschläge oder auch zusätzliche Informationen über das Extraktionsverhalten anderer Substanzen sind erwünscht.]

Fraktion 1: Substanzklasse 1:
(Detektion mittels ECD nach Gaschromatographie)

- Brompropylat, Chlorkohlenwasserstoffe (z.B. chlorierte Anisole, Benzole, Kresole, Toluole und Nitrobenzole, insektizide Chlorkohlenwasserstoffe, Octachlorstyrol sowie polychlorierte Biphenyle), Chloroneb, Chlorphenolacetate, Dichlofluanid*, Dicloran*, Dicofol, Dinosebacetat*, Pendimethalin, S 421, Tetrasul, Tolylfluanid*, Vinclozolin
  * = oft in beiden Fraktionen

Substanzklasse 2:
(Detektion mittels PND nach Gaschromatographie)

- einige Phosphorsäureester

Fraktion 2: Substanzklasse 3:
(Detektion mittels ECD nach Gaschromatographie)

- Bromacil, Captafol, Captan, Dichlofluanid*, Dichloran*, Dinosebacetat*, Fluazifop-butyl, Folpet, Metazachlor, Metolachlor, einige Phosphorsäureester, Procymidon, Tolylfluanid*, Terbazil
  * = oft in beiden Fraktionen

Substanzklasse 4:
(Detektion mittels PND nach Gaschromatographie)

- verschiedene Carbamate, Carbofuran, Fenpropimorph, Fluazifop-butyl, Desethyl-atrazin, Desisopropyl-atrazin, Hexazinon, Metalaxyl, Metazachlor, einige Phosphorsäureester, Triazine, Triatrone, Triatryne

Substanzklasse 5:
(Detektion der Methylester mittels MSD nach GC)

- Phenoxyalkancarbonsäuren (MCPA, MCPP, MCPB, 2,4-D, 2,4-DP, 2,4-DB, 2,4,5-T, 2,4,5-TP)

Substanzklasse 6:
(Detektion mittels MSD nach Gaschromatographie)

- Carbamate (Bendiocarb, Carbaryl, Ethiofencarb, Promecarb, Propoxur)

Substanzklasse 7:
(Detektion mittels UV nach Dünnschichtchromatographie/AMD)

- Phenylharnstoff-Derivate (Buturon, Chloroxuron, Chlortoluron, Diuron, Fenuron, Isoproturon, Linuron, Metobromuron, Metoxuron, Monolinuron)

5.1.1.7 GC-Vorbereitung für Fraktion 1 und Fraktion 2 (Substanzklassen 3, 4 und 6)

Die beiden Eluate bis fast zur Trockene einengen, restliches Lösungsmittel unter schwachem Stickstoffstrom abblasen, mit mehreren kleinen Portionen Pentan von evtl. vorhandenen Wasserresten abheben und in je ein GC-Mikrovial überführen, im Vakuumexsikkator einengen, mit 0.5 ml Cyclohexan (Fraktion 1) bzw. Methanol (Fraktion 2) aufnehmen und gaschromatographieren.

5.1.1.8 Gaschromatographie

Die gaschromatographischen Bestimmungen wurden mit den unter 5.1.1.14.2 aufgelisteten Geräten durchgeführt. Als Trennsäulen fanden Fused-Silica-Kapillaren mit unpolaren Phasen Verwendung. Das Injektionsvolumen betrug jeweils 1 ul bei splitloser Aufgabe. Als Trägergas wurde Stickstoff oder Helium verwendet.
Die detaillierten GC-Parameter sind in Literatur (13) beschrieben.

5.1.1.9 GC-MS-Vorbereitung für Fraktion 2 (Substanzklasse 5)

Nach den gaschromatographischen Bestimmungen einen aliquoten Teil (maximal 150 ul, wenn anschließend die AMD durchgeführt werden soll; ansonsten kann mehr Eluat eingesetzt werden) des restlichen Eluats 2 in einen 100-ml-Rundkolben überführen und mit Methanol auf 4.5 ml auffüllen. Nun 0.5 ml Schwefelsäure tropfenweise zugeben, den Kolben verschließen und unter häufigem Umschwenken 10 Minuten reagieren lassen, das Gemisch in einen 100-ml-Scheidetrichter überführen und den Rundkolben zweimal mit 5 ml Dichlormethan nachwaschen. Anschließend 50 ml rückstandsarmes Wasser zugeben, 2 Minuten lang schütteln, die organische Phase in den Rundkolben ablassen und den Extraktionsvorgang mit 5 ml Dichlormethan wiederholen.
Nun die wässrige Phase verwerfen und nach erneutem Überführen der organischen Phase in den Scheidetrichter den Rundkolben zweimal mit 5 ml Dichlormethan nachspülen, den Waschvorgang mit 50 ml rückstandsarmem Wasser wiederholen, die organische Phase mit wenig Natriumsulfat trocknen, über Watte in ein Spitzkölbchen abfiltrieren, am Rotationsverdampfer vorsichtig bis fast zur Trockne einengen und restliches Lösungsmittel unter schwachem Stickstoffstrom abblasen.
Den Rückstand mit mehreren kleinen Portionen Pentan in ein GC-Mikrovial überführen, im Vakuumexsikkator eindampfen, mit 0.5 ml Cyclohexan aufnehmen und nach Gaschromatographie massenspektrometrisch bestimmen.

5.1.1.10 Gaschromatographie-Massenspektrometrie

Gaschromatograph-Massenspektrometer: HP GC-5890A/MS-5988A
Säule: Fused-Silica 25 m HP-1 [analog SE-30 oder DB-1]
Säulenparameter: a) Innendurchmesser: 0.32 mm
b) Filmdicke: 0.17 um
Trägergas: Helium
Säulenvordruck: 55 kPa
Injektorblock-Temperatur: 275 °C
Injektion: 1 ul (splitless)
Temperaturprogramm:

	level 0	level 1	post run
rate:	-	20	20
temp:	80	270	300
time:	1	2	10

Interface-Temperatur: 275 °C
Quellen-Temperatur: 200 °C
MS-Parameter: SIM, EI (70 eV)
Retentionszeiten: siehe die Abb. 15 und 16 unter 3.2.1

Bedingungen für die Methode mit einer Injektion:

Substanz	Retentionszeit-bereich (min)	spez. Massen (M/Z)
ISTD	5.00 - 5.30	128 und 130
MCPP/MCPA	5.48 - 5.80	155, 169, 214 und 228
2,4-DP/2,4-D	5.80 - 6.40	162, 199, 234 und 248
2,4,5-TP	6.40 - 6.84	196 und 198
2,4,5-T/MCPB	6.84 - 7.15	101, 107, 233 und 235
2,4-DB	7.15 - 7.60	162, 164 und 231

ISTD = Clofibrinsäure

Bedingungen für die Methode mit zwei Injektionen:

	Substanz	Retentionszeit-bereich (min)	spez. Massen (M/Z)
1. Injektion:	MCPP	4.50 - 5.25	169 und 228
	2,4-DP	5.25 - 6.00	162 und 248
	2,4,5-TP	6.00 - 6.46	196 und 198
	MCPB	6.46 - 6.65	101
	2,4-DP	6.65 - 7.20	162, 164 und 231
2. Injektion:	MCPA	5.00 - 5.35	155 und 214
	2,4-D	5.35 - 6.00	199 und 234
	2,4,5-T	6.00 - 6.70	233 und 268

Bei positiven Befunden werden zur Absicherung weitere Massen bestimmt bzw. wird die Derivatisierung mit Pentafluorbenzylbromid durchgeführt {6}.

5.1.1.11 AMD-Vorbereitung für Fraktion 2 (Substanzklasse 7)

Nach den gaschromatographischen und massenspektrometrischen Bestimmungen einen aliquoten Teil des restlichen Eluats 2 mit

einer 500-ul-Spritze aufnehmen und auf die Dünnschichtplatte auftragen.
[Es ist selbstverständlich möglich, auch Stoffe aus den anderen Substanzklassen beider Fraktionen mit dieser Methode zu bestimmen.]

5.1.1.12 Dünnschichtchromatographie (AMD) und UV-Auswertung

Siehe unter 5.1.1.14.3 ("Benötigte Hilfsmittel und Geräte") aufgeführte Literatur sowie unter 5.2 ("Bestimmung von Pflanzenbehandlungsmitteln mittels HPTLC/AMD).

5.1.1.13 Qualitätskontrolle

Zu jeder Serie einen Blindwert mit rückstandsarmem Wasser entsprechend der im Hauptversuch verwendeten Gesamtprobenmenge bei oben beschriebenem Analysengang bestimmen.
Außerdem einen Zusatzversuch analog der Blindwertbestimmung nach Dotierung von je 1 ml der Standards (mit ca. 50 - 100 ng der Einzelsubstanzen/Milliliter) durchführen. Hierzu die Standards in einen 1-Liter-Scheidetrichter oder je nach Wassermenge entsprechend großes Gefäß geben, das Lösungsmittel vorsichtig durch Drehen des Gefäßes oder unter leichtem Stickstoffstrom abdampfen und mit Methanol (1 % des Wasservolumens) aufnehmen.

[Werden methanolische Standards verwendet, so kann das Abdampfen des Lösungsmittels umgangen werden, da ein Zusatz von Methanol zur Probe wegen des Effekts der dynamischen Solvatisierung in jedem Fall vorgenommen wird. Hierdurch lassen sich Verluste durch Verdampfen leichter flüchtiger Substanzen sowie Zersetzungs- oder Adsorptionseffekte an der Glasoberfläche minimieren.
Im gleiche Sinne eignen sich auch Isopropanol und andere mittelpolare Lösungsmittel, die Solvatisierungseffekte bewirken.]

Nun die entsprechende Menge rückstandsarmes Wasser zugeben und auf der Schüttelmaschine 5 Minuten schütteln. Anschließend wie oben beschrieben extrahieren, aufkonzentrieren, und gas- bzw. dünnschichtchromatographieren.

5.1.1.14 Benötigte Hilfsmittel und Geräte

5.1.1.14.1 Geräte, Sorptionsmittel und Lösungsmittel für die Festphasen-Extraktion und die Vorbereitung für die gaschromatographischen Verfahren

- BAKER-10 "Solid Phase Extractions"-System
- Vakuum-Kontrollmanometer
- Octadecyl 500 mg/3 ml BAKER Einmaltrennsäulen
- n-Hexan*
- Methanol*
- Wasser; rückstandsarm ("Milli-Q", Water Purification System)
- Pentan*

- Cyclohexan*
- Kaliumhydroxid-Lösung; 0.5M, p.a.
- Natriumhydrogencarbonat; p.a.
- Essigsäureanhydrid; 97 %, puriss p.a., vor Einsatz frisch destillieren
- Salzsäure; rauchend (36 - 38 %), p.a.
- Schwefelsäure; konz., p.a.
- Natriumsulfat; wasserfrei, p.a.; 16 h bei 550 °C geglüht

* = alle Lösungsmittel zur Rückstandsanalyse geeignet!

5.1.1.14.2 Gaschromatographie

Geräte: - HP 5880A mit Elektroneneinfang-Detektor (ECD) und Stickstoff- bzw. Phosphor-spezifischem Flammenionisations-Detektor (A-FID, PND) und Terminal Level Two
- HP 5890A mit Elektroneneinfang-Detektor (ECD) und Stickstoff- bzw. Phosphor-spezifischem Flammenionisations-Detektor (A-FID, PND) und Integrator 3392A

5.1.1.14.3 Dünnschichtchromatographie

Geräte: - CAMAG Linomat IV
- CAMAG AMD-System
- Drehschieber-Vakuumpumpe TRIVAC S4B
- CAMAG TLC Scanner II
- Meß- und Auswertesystem (CAMAG/HP)

Platten, Lösungsmittel und Chemikalien: - siehe Literatur (12), (14), (15) und (16) sowie unter 5.2

5.1.2 Festphasen-Extraktion in neutralem Medium an Umkehrphasen (RP, Octadecyl) in Kopplung mit Anionenaustauschern (Quarternärem Amin)

Siehe die Literatur (5), (8), (9) und (13)!

5.2 Bestimmung von Pflanzenbehandlungsmitteln mittel HPTLC/AMD

5.2.1 Probenvorbereitung

Siehe unter 5.1.1.11!

5.2.2 Aufbringen des Extraktes

Die Auftragung auf die HPTLC-Platte erfolgt mit dem Linomat IV 8 mm vom unteren Rand entfernt in Form von 4 mm langen Strichen bei 6 mm Abständen zwischen den Spuren. Bei einem lin-

ken und rechten äußeren Rand von je 23 mm können 16 Proben aufgetragen werden.

5.2.3 Chromatographische Bedingungen

Trennkammer: - Camag AMD-Kammer
Schicht: - HPTLC-Fertigplatten 10 x 20 cm (Merck 5641)
Laufprogramm: - 3 Fokussierungsstufen zu je 0.2 min (Laufmittel aus Flasche 6)
- nach jedem Lauf 3 Min trocknen
- Mixer nach Lauf 3 leeren!

- 25 Entwicklungsstufen:

Stufe	Dauer [min]
1	0.2
2	0.5
3	0.8
4	1.0
5	1.3
6	1.6
7	1.9
8	2.3
9	2.7
10	3.1
11	3.5
12	4.0
13	4.5
14	5.0
15	5.7
16	6.5
17	7.2
18	8.0
19	9.0
20	10.0
21	11.0
22	11.9
23	12.8
24	13.7
25	14.6

- nach jedem Lauf 3 min trocknen
- Mixer nach Lauf 20 leeren!

- Gradient:

Läufe	Flasche
1 - 5	5
6 - 10	4
11 - 15	3
16 - 20	2
21 - 25	1

- Flasche 1: Schwefelkohlenstoff
- Flasche 2: Dichlormethan/konz. Ameisensäure [100 : 0.1 (V/V)]
- Flasche 3: siehe Flasche 2
- Flasche 4: siehe Flasche 2
- Flasche 5: Dichlormethan/Methanol/konz. Ameisensäure [90 : 10 : 0.1 (V/V)]
- Flasche 6: Dichlormethan/Methanol/konz. Ammoniak [90 : 10 : 0.01 (V/V)]

5.2.4 Meßbedingungen

Jede Spur wird mit dem Camac TLC Scanner II bei sechs verschiedenen Wellenlängen (190 nm, 220 nm, 240 nm, 260 nm. 280 nm und 300 nm) gemessen. Die dabei erhaltenen Chromatogramme werden mit einem Mehrfarbenplotter verschiedenfarbig übereinander aufgezeichnet.

5.2.5 Benötigte Hilfsmittel und Geräte

Siehe unter 5.1.1.14.3!

Danksagung: Mein ganz besonderer Dank gilt allen Mitarbeiterinnen (Frl. A. Kuppel, Frl. M. Schramm, Frl. A. Siebenrock und Frl. K. Unger), die im Laufe der letzten Jahre neben der umfangreichen Routine an der Methodenentwicklung beteiligt waren.
Mein Dank gilt weiterhin Herrn Dr. R. Wittmann und Herrn Nothhelfer für die massenspektrometrischen Untersuchungen.

Literatur

1. Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung-TrinkwV) vom 22.05.1986, BGBl. I, S. 760

2. Poole, C.F. und Schuette, S.A.: Contemporary practice of chromatography; Elsevier, Amsterdam 1984, S.429

3. Europäische Gemeinschaft: Richtlinie des Rates vom 15. Juli 1980 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (80/778/EWG); Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft Nr. L229/11 vom 30.08.1980

4. Harris, P.D.: Rationale of method development, in Proceedings: "Sample preparation and isolation using bonded silicas"; Analytichem International, Inc., Harbor City 1985, S. 3

5. a) Weber, W. und Schramm, M.: Simultane Anreicherung chemisch unterschiedlicher Pflanzenbehandlungsmittel und

ähnlicher Stoffe aus Trink- und Grundwässern mittels Festphasen-Extraktion; in Applikations-Bibliographie, Lit. 148 (1986), J.T. Baker Chemicals B.V., Postfach 1661, 6080 Groß-Gerau
b) Weber, W.: Probenvorbereitung und Analytik von Pflanzenbehandlungsmitteln und umweltrelevanten Stoffen aus Wasser; in Tagungsband zur 1. Praktina (Europäisches Symposium für Instrumentelle Analytik) vom 01. bis 05. Dezember 1985 in Krefeld, S. 234, Hoppenstedt-Verlag, Darmstadt 1986
c) Weber, W., Lang, V. und Hahn, J.: Bestimmung von u.a. carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Pflanzenbehandlungsmitteln und ähnlichen Stoffen in Wasser; Lebensmittelchem. Gerichtl. Chem., 41 (1987) 15

6. Weber, W.: Ergebnisse und Tendenzen der Analytik von Pflanzenbehandlingsmitteln und ähnlichen Stoffen sowie deren Metaboliten in Grund- und Trinkwässern; in Milde, G. und Friesel. P., Hrg.: Schriftenreihe des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, 65 (1987) 109

7. Roth, M.: Grundwasserbelastung durch Pflanzenschutzmittel in Baden-Württemberg - Konzeption - Ergebnisse - Ausblick; siehe Lit. 6, S. 143

8. Weber, W.: Probenvorbereitung bei der Analyse umweltrelevanter Stoffe im Wasser; Fachzeitschrift für das Laboratorium, GIT-Verlag, Darmstadt, in Vorbereitung

9. Weber, W.: Zur Festphasen-Extraktion umweltrelevanter Stoffe aus Wasser; Lit. 223, J.T. Baker Chemicals B.V., Postfach 1661, 6080 Groß-Gerau

10. Werner, G.: Zur Entwicklung von Nachweismethoden für Pflanzenschutzmittelgruppen - Erfahrungen aus einem Wasserlabor; diese Ausgabe

11. Deutsche Forschungsgemeinschaft: Methodensammlung zur Rückstandsanalytik von Pflanzenbehandlungsmitteln; Methode 27, Verlag Chemie, Darmstadt

12. Burger, K.: Multimethode zur Ultraspurenbestimmung: Pflanschutzmittelwirkstoffe in Grund- und Trinkwasser analysiert durch DC/AMD (Automated Multiple Development); Pflanzenschutznachrichten Bayer, 41 (1988) 2

13. a) siehe Lit. 9
b) Weber, W.: Multimethode zur Bestimmung umweltrelevanter Stoffe in Wasser; Fresenius Z. Anal. Chem., in Vorbereitung

14. Burger, K.: DC-PMD, Dünnschicht-Chromatographie mit Gradienten-Elution im Vergleich zur Säulenflüssigkeits-Chromatographie; Fresenius Z. Anal. Chem., 318 (1984) 228

15. Camag Applikation A-28.3 (Instrumentelle Dünnschichtchro-

matographie)

16. Jähnchen, D.E.: Instrumentelle Mehrfachentwicklung von Chromatogrammen in der HPTLC; Laborpraxis, Oktober 1985, S. 1160

Zur Entwicklung von Nachweismethoden für Pflanzenschutzmittelgruppen - Erfahrungen aus einem Wasserwerklabor -

G. Werner

Vorwort

In den vergangenen Monaten wurde im Betriebs- und Forschungslaboratorium des Zweckverbandes Landeswasserversorgung Stuttgart eine Diplomarbeit über den Nachweis von Pflanzenschutzmitteln in Grund- und Trinkwässern mittels der HPLC angefertigt, die neue Aspekte in der PSM-Analytik eröffnete. Da der Autor dieses Referats diese Arbeit betreut hat, soll im folgenden auf deren Ergebnisse mit eingegangen werden. Der Autor dankt Herrn Prof. Dr. Gierschner vom Institut für Lebensmitteltechnologie der Universität Stuttgart-Hohenheim sowie Frau G. Schmid, Langenau, ganz besonders herzlich für die Zuverfügungstellung von Material für diesen Vortrag.

Problematik

Am 1.10. nächsten Jahres läuft die Karenzfrist ab, die der Gesetzgeber in der neuen Trinkwasserverordnung den Wasserwerken eingeräumt hat, um den Problemkreis "PSM im Trinkwasser" einer Lösung zuzuführen.

Ungeachtet der Meinungsverschiedenheiten hinsichtlich der Grenzwerte, der Diskussionen über deren hygienische Relevanz sowie der Bemühungen von Herstellern und Landwirtschaft um eine kräftige Anhebung müssen somit die in Zugzwang gebrachten Wasserwerke klar und eindeutig davon ausgehen, daß sie spätestens ab dem 1.10.89 ein Trinkwasser liefern müssen, das dann auch bezüglich der PSM der Trinkwasserverordnung voll entspricht. Zwar sind Ausnahmegenehmigungen möglich, diese können aber auch nur von befristeter Dauer sein und müssen zu entsprechenden Abhilfemaßnahmen führen.

Die damit verbundene Gesamtproblematik ist außerordentlich diffizil. Hier soll jedoch nur auf einen besonders heiklen Teilaspekt näher eingegangen werden, nämlich auf den Nachweis der PSM in Roh- und Trinkwässern.

Dazu wäre zunächst zu vermerken: So lange der Gesetzgeber keine andere Regelung trifft, kann man letztendlich nicht umhin, die TWVO dahingehend zu interpretieren, daß die Wasserversorgungsunternehmen - als die Geschädigten - in die Pflicht genommen werden sollen, das abgegebene Trinkwasser regelmäßig auf die Abwesenheit aller fast 300 in der Land- und Forstwirtschaft eingesetzten, zumindest aber auf die im Einzugsgebiet verwendeten PSM zu kontrollieren. Analoges gilt darüber hinaus auch für eine unbekannte Zahl an zum größten Teil noch nicht bekannten Metaboliten. Eine solche umfassende Prüfung ist aber z.Zt. aus analytischen Gründen noch nicht einmal im Hinblick auf die Wirkstoffe, geschweige denn hinsichtlich der Metabolite möglich und machbar.

Untersuchungsmethoden

Sichtet man nämlich die ohne Zweifel umfangreiche Literatur, so findet man dort zwar eine große Zahl von meist gaschromatographischen Bestimmungsmethoden für viele, wenn auch noch lange nicht für alle Wirkstoffe. Bei den Metaboliten herrscht gähnende Leere. Letztendlich aber verbleibt die Erkenntnis, daß sich damit, d.h. mit vielen und von der Methodik her z.T. sehr unterschiedlichen Einzelbestimmungen sowie einigen Gruppennachweismethoden noch lange keine praktikable und umfassende Routineanalytik aufbauen läßt. Erschwerend kommt hinzu, daß mittels der GC viele Stoffe bestenfalls nach einer langwierigen, ebenfalls oft nicht praxisgerechten Derivatisierung nachgewiesen werden können.

Eine ganze Reihe von Laboratorien, so z.B. Untersuchungsanstalten, Hochschulinstitute, aber auch Labors größerer Wasserversorgungsunternehmen haben deshalb in den letzten Jahren große Anstrengungen unternommen, eigene Methoden zu entwickeln, um einer umfassenden und praktikablen PSM-Analytik wenigstens näher zu kommen. Da aber auch sie rasch an die Grenzen der Möglichkeiten der GC stießen, enthalten ihre Stofflisten in der Regel auch nur 20 bis 50 Stoffe, was dennoch in Anbetracht der zu überwindenden Schwierigkeiten eine hervorragende Leistung darstellt. Längere Listen sind bis heute seltene Ausnahme.

Wer nun erhofft hatte, daß die seit langem erwartete Methodensammlung der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft in Braunschweig, die auch die von den Herstellern entwickelten Nachweismethoden beinhalten sollte, entscheidende Fortschritte bringen würde, wurde nach dem kürzlich erfolgten Erscheinen des Teils I rasch wieder ernüchtert.

Die Sammlung umfaßt 102 Einzelbestimmungsmethoden und Sammelmethoden für zwei bis 10 Stoffe, von denen 41 Methoden mit einer Derivatisierung verbunden sind. Erfaßt sind von den nahezu 300 zugelassenen Wirkstoffen bisher 74. Viele wichtige Stoffe fehlen daher noch. Ein Vergleich mit einer für die Landeswasserversorgung zusammengestellten Prioritätenliste mit 63 gebietsrelevanten Wirkstoffen und Metaboliten zeigt, daß davon nur 19 in der BBA-Sammlung angeführt sind. Das ist bei anderen Untersuchungsstellen ähnlich. Von den 42 Stoffen, die beispielsweise auf der Untersuchungsliste des EBI stehen, finden sich in der BBA-Sammlung nur 10. 85 Methoden bedienen sich der GC, 6 der Dünnschichtchromatographie und 11 der HPLC. Bei letzteren fällt auf, daß Methoden unter Verwendung eines modernen Diodenarraydetektors völlig fehlen. Auch sonst entsprechen die Methoden nicht immer dem Stand der Analytik. Für Atrazin beispielsweise wird eine Methode von 1983 mit Extraktion mittels Dichlormethan und einer Bestimmungsgrenze von 100 ng/l angeführt. Stand der Analytik ist hier aber seit Jahren die Fest-Flüssig-Extraktion über C_{18}-Material und Nachweisgrenzen zwischen 1 und 10 ng/l. Eine Fest-Flüssig-Extraktion über C_{18} findet sich im übrigen nur bei 7 Methoden. Ansonsten beherrscht die klassische Flüssig-Flüssig-Extraktion das Bild, wobei 10 verschiedene Extraktionsmittel aufgeführt werden, darunter Dichlormethan bei 28 und Chloroform bei 10 Methoden.

Um es nochmals klar zu sagen: Ein Wasserlabor kann nicht bei der Routineanalytik -zig Liter im Jahr an wassergefährdenden Lösungsmitteln verwenden, wenn diese in der Trinkwasserverordnung mit wenigen µg/l limitiert sind. Wohin denn mit den Rückständen? Dichlormethan beispielsweise ist mit rund 8o g/l in Wasser löslich! Und welcher CTA kann man anordnen, mit literweise Chloroform zu arbeiten, wenn dieses cancerogen ist?

Multimethoden

Alles in allem: Auch diese Methodensammlung kann dem Chemiker, der Trinkwasser routinemäßig auf PSM überwachen soll, allenfalls einige brauchbare Hinweise geben, keinesfalls jedoch einen praxisgerechten Weg zu der von ihm geforderten umfassenden Prüfung aufzeigen. Was über solche Einzelbe-

stimmungsmethoden hinaus aber dringend benötigt wird, um der durch die Trinkwasserverordnung vorgegebenen komplexen Aufgabenstellung gerecht werden zu können, sind echte Multimethoden, mit denen man wirklich praktikable PSM-Routineanalytik betreiben kann.

Daß Multimethoden durchaus realisierbar sind und nicht mit der Quadratur des Kreises gleichgesetzt werden müssen, beweist eine Diplomarbeit, die im letzten Jahr im Betriebs- und Forschungslaboratorium der Landeswasserversorgung, die auch die Analysengeräte und den Arbeitsplatz zur Verfügung stellte, durchgeführt worden ist. Thema war die Eignung der HPLC für die PSM-Analytik bei Grund- und Trinkwässern. Mit dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß sich mit der HPLC in einem einzigen Analysengang rund 80% der PSM bereits ohne jede Derivatisierung in Grund- und Trinkwässern mit guter bis sehr guter Genauigkeit nachweisen lassen, vorausgesetzt, es sind nicht wesentlich mehr als etwa 20 PSM nebeneinander anwesend. Aber dies ist ohnehin bei über 99% der zu untersuchenden Wässer nicht der Fall.

Arbeitsschritte

Um den Rahmen einer Diplomarbeit nicht zu überschreiten, wurde die Zahl der untersuchten Stoffe zunächst auf die in unserem Großraum tatsächlich relevanten PSM beschränkt. Anhand einer eingehenden Befragung des Pflanzenschutzdienstes beim RP Tübingen sowie der größten örtlichen Verkaufsstelle wurde als erster Schritt eine Prioritätenliste erstellt, welche alle in mittleren und größeren Aufwandmengen verwendeten PSM enthält. Zusätzlich mit einbezogen wurden außerdem alle von den Chemischen Landesuntersuchungsanstalten Stuttgart und Sigmaringen in Baden-Württemberg sowie alle im IPS-Monitoring in der Bundesrepublik gefundenen Stoffe. Schließlich flossen noch die bisherigen Erfahrungen der Landeswasserversorgung mit Triazinen und Triazinmetaboliten mit ein. Diese Liste umfaßt 57 Wirkstoffe und 6 Triazinmetabolite. Die Wahrscheinlichkeit für das mögliche Auftreten weiterer Stoffe in den Grundwässern unseres Großraums ist somit nur sehr gering.

Im zweiten Schritt wurde anhand von Standards geprüft, welche dieser 63 Stoffe sich mit einem Diodenarray-Detektor nachweisen lassen. Dabei zeigte sich überraschenderweise, daß 53 Stoffe, also 84%, so detektierbar sind. Da die geprüften Stoffe nahezu allen Gruppen der PSM angehören, darf davon ausgegangen werden, daß auch die Übrigen, bis jetzt noch nicht einbezogenen PSM ebenfalls zu rund 80% mit dieser Methode nachweisbar sind.

Der dritte Arbeitsschritt beschäftigte sich mit der Auswahl der Säule und des Fließmittels sowie der Erstellung eines optimal angepaßten Gradientenprogramms. Nach längeren Versuchen wurde einer 25-cm-C_{18}-Säule von Macherey und Nagel sowie Wasser/Methanol als Fließmittel der Vorzug gegeben. Um eine möglichst gute Trennung zu erzielen und die peaks möglichst gleichmäßig über die gesamte Laufzeit verteilen zu können, wurde ein 10-stufiges Gradientenprogramm entwickelt. Dieses startet mit angesäuertem Wasser und geht dann mit unterschiedlich schnellen Schritten auf immer stärker methanolhaltige Mischungen über. Nach Beendigung des Laufs wird mit Methanol gespült und anschließend wieder mit Wasser konditioniert. Die reine Analysenzeit beträgt 120 min, der Gesamtzyklus liegt bei 3 Stunden.

Im vierten Schritt konnten nun unter konstanten Bedingungen die exakten Retentionszeiten ermittelt werden, die zwischen 10 und 115 min liegen. Parallel dazu wurden die Absorptionsmaxima und die UV-Spektren für alle Stoffe bestimmt. Damit stehen für die Chromatogrammauswertung insgesamt drei Identifikationskriterien zur Verfügung, die, dank der modernen Elektronik, erstaunlich gut reproduzierbar sind. Ein Stoff gilt grundsätzlich erst dann als identifiziert, wenn alle diese Kriterien auf ihn genau zutreffen. Eine MS-Kopplung ist demnach nicht erforderlich. Es wurde im übrigen kein einziger Fall beobachtet, in dem zwei verschiedene Stoffe auch nur näherungsweise gleiche Retentionszeiten und Absorptionsmaxima aufwiesen.

Der fünfte Arbeitsschritt beschäftigte sich mit der Isolierung der Stoffe aus dem Wasser und der Ermittlung der Wiederfindungsraten. Ausgehend von den bisherigen Erfahrungen der LW wurde mit der Fest-Flüssig-Extraktion gearbeitet. Ziel dieses Arbeitsabschnittes war, alle Stoffe, die im Chromatogramm ab dem Desethylatrazinpeak erscheinen (dieser kommt als einer der ersten peaks), zu 100% zu erfassen. Ohne hier auf die theoretischen Grundlagen eingehen zu wollen, soll diese verbesserte Methode im folgenden kurz beschrieben werden:

2 Liter Wasser werden mittels einer Wasserstrahlpumpe durch ein Extraktionsröhrchen gesaugt, das mit 4 g eines speziellen BAKER-C_{18}-Materials selbst befüllt wurde. Nach dem Trockensaugen wird mit insgesamt 10 ml Methanol portionsweise eluiert und das Eluat im Teilvakuum auf dem Wasserbad auf unter 0,5 ml eingeengt. Der Rückstand wird in ein 1-ml-Septumfläschchen überführt und auf exakt 1 ml aufgefüllt. Das Extraktionsmaterial kann mehrfach verwendet werden. Der Arbeits- und Materialaufwand ist dabei weit geringer als bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion.

Trotz der bisher noch improvisierten Einengungsmethodik wurden bei 41 von 53, also bei 77 % der detektierbaren Stoffe bereits Wiederfindungsraten von 80 bis 100% erzielt. Bei 10 Stoffen (19%) liegen die Wiederfindungsraten noch unter 50%. Aufgrund von Lieferschwierigkeiten konnte ein inzwischen beschaffter spezieller Vakuum-Dünnschichtverdampfer, der die gleichzeitige Einengung von sechs Proben unter definierten Bedingungen gestattet, für die erwähnte Diplomarbeit nicht mehr eingesetzt werden. Es ist aber beabsichtigt, bei den anschließenden Arbeiten eine verbesserte Einengung zu erproben, da die bei einigen Stoffen noch nicht befriedigenden Wiederfindungsraten offensichtlich auf Verlusten bei dem improvisierten Einengungsschritt beruhen. Eine Reihe von Beobachtungen weisen darauf hin, daß damit letztendlich für nahezu alle Stoffe eine gute Wiederfindungsrate von über 80% erreichbar ist.

Die bei gleichen PSM-Konzentrationen resultierenden Peakflächen stehen im Verhältnis von maximal 7 : 1. Definiert man die Nachweisgrenze als diejenige Stoffmenge, bei der ein peak sowohl hinsichtlich der Fläche, als auch des Absorptionsmaximums und des Spektrums noch gut auswertbar ist, so resultiert bei einer Anreicherung um den Faktor 2000 und Einspritzung von 100 µl bei den Stoffen mit relativ großer Peakfläche, z.B. beim Atrazin, eine Nachweisgrenze von 10 ng/l. Die Nachweisgrenzen für die Stoffe mit den kleinsten Peakflächen liegen damit immer noch bei und unter dem Grenzwert von 0,1 µg/l. Durch Anwendung einer Einspritzmenge von 200 µl, Verwendung von z.B. 4 Litern Wasser und Einengung auf 0,5 ml können diese Nachweisgrenzen nochmals bis um etwa den Faktor 8 verbessert werden.

Meß- und Untersuchungsergebnisse

Auf der folgenden Tafel sind die wichtigsten Meß- und Untersuchungsergebnisse zusammengefaßt. Angegeben sind die in die Arbeit einbezogenen Wirkstoffe und Triazin-Metabolite, deren prinzipielle Nachweisbarkeit mit einem Diodenarraydetektor, die mit dem erwähnten 10-Stufengradientenprogramm resultierenden Retentionszeiten, die Absorptionsmaxima, die auf eine Vorgabe von 20 ng (absolut) bezogenen Peakflächen, die auf eine Anreicherung 1:2000 und eine Einspritzmenge von 100 µl bezogenen Nachweisgrenzen in ng Stoff/l Wasser sowie die (bei improvisierter Einengung) ermittelten und auf eine Verwendung von 4 g C_{18}-Material/2 l Wasser bezogenen (vorläufigen) Wiederfindungsraten.

Zusammenstellung der Meß- und Untersuchungsergebnisse

Wirkstoff Metabolit	Mit Dioden-arradetektor nachweisbar?	Retent. zeit (min)	Absorpt. maximum (nm)	relat. Peak-fläche	Nachweis-grenze (ng/l)	Wiederf. rate (%)
Ametryn	Ja	27,6	223	1472	50	90
Anilazin	Nein	-	-	-	-	-
Atrazin	Ja	47,7	223	2249	10	103
Azinphosethyl	Ja	77,3	223	1343	50	95
Bentazon	Ja	41,2	214	1591	30	12
Bifenox	Ja	88,9	199	827	70	90
Bromfenoxim	Ja	101,5	220	648	80	28
Bromoxynil	Ja	43,5	217/253	1967	40	8
Carbendazim	Ja	12,6	223/274	1304	50	98
Carbetamid	Ja	29,7	199/232	839	70	95
Chloridazon	Ja	21,1	229	1643	40	100
Chlortoluron	Ja	48,8	211/241	1150	50	107
Cyanazin	Ja	32,3	220	2114	30	102
2,4-D	Ja	52,7	199/283	2220	30	21
Desethylatrazin	Ja	22,0	214/259	1989	20	99
Desethyldesiso-propylatrazin	Ja	10,7	208/256	2208	20	7
Desisopropyl-atrazin	Ja	16,5	214/259	2699	20	81
Desmetryn	Ja	21,0	220	1279	50	92
Dichlobenil	Ja	56,1	208/298	2576	30	97
Dichlorprop	Ja	67,7	199/283	2067	40	89
Dimethoat	Ja	19,3	202	471	100	92
Dinoseb	Nein	-	-	-	-	-
Diuron	Ja	56,7	211/250	1717	40	98
EPTC	Ja	78,0	208	514	100	31
Ethephon	Nein	-	-	-	-	-
Ethofumesat	Ja	66,4	226/277	564	100	100
Fenpropimorph	Ja	49,4	196	382	100	0
Fentinacetat	Nein	-	-	-	-	-
Flurenol	Ja	74,3	211/271	1213	50	95
Glyphosat	Nein	-	-	-	-	-
Hydroxy-Atrazin	Ja	13,2	205/241	1575	40	98

Zusammenstellung der Meß- und Untersuchungsergebnisse (Fortsetzung)

Hydroxy-Simazin	Ja	11,7	205/241	1274	40	100
Hydroxy-Terbutylazin	Ja	15,8	205/241	866	60	103
Ioxynil	Ja	59,7	235	832	70	24
Isoproturon	Ja	51,5	201/241	1145	50	102
Linuron	Ja	67,8	211/247	1467	40	101
MCPA	Ja	56,9	226/280	2017	40	31
Mecoprop	Ja	69,0	226/280	1965	40	95
Metamitron	Ja	18.8	196/308	753	50	95
Metazachlor	Ja	49,9	196	746	70	90
Methabenz-thiazuron	Ja	51,9	223/268	1541	50	95
Metobromuron	Ja	49,6	199/247	1157	50	96
Metolachlor	Ja	75,6	202	1640	40	97
Metoxuron	Ja	29,1	208/244	1887	40	112
Monuron	Ja	34,5	202/244	1594	40	102
Napropamid	Ja	76,9	214/289	2527	20	90
Pendimethalin	Ja	118,0	238	1039	50	80
Phenmedipham	Ja	63,7	205/238	1865	40	100
Prochloraz	Ja	69,4	208	1043	60	100
Prometryn	Ja	35,5	223	1583	40	95
Propazin	Ja	63,3	223	2203	20	97
Propiconazol	Nein	-	-	-	-	-
Pyridate	Nein	-	-	-	-	-
Simazin	Ja	35,3	223	2410	20	97
2,4,5-T	Ja	69,7	205/289	1981	30	94
TCA	Nein	-	-	-	-	-
Terbutylazin	Ja	67,3	223	2147	20	98
Triadimenol	Ja	72,8	223/274	465	100	106
Triallat	Ja	113,2	208	943	60	62
Trichlorfon	Nein	-	-	-	-	-
Trifluralin	Ja	121,3	211/274	587	90	51
Triforin	Nein	-	-	-	-	-
Vinclozolin	Ja	77,9	205	1992	30	26

Apparative Voraussetzungen

Nun müssen aber noch einige Worte zur Apparatur selbst gesagt werden, da die Methode eine bestimmte apparative Ausstattung voraussetzt:

1. Das für eine gute Stofftrennung erforderliche Gradientenprogramm ist nur mit einem Hochdruckgradientensystem realisierbar. Die meist üblichen Niederdruckgradientensysteme sind hier nicht geeignet.

2. Wegen der langen Analysenlaufzeiten ist ein automatischer Probengeber nicht zu umgehen, mit dem die Apparatur auch nachts durchlaufen kann.

3. Unbedingtes Muß ist ein ganz besonders hochwertiger Diodenarray-Detektor. Gemessen wird im Bereich 190 bis 350 nm. Einwellendetektoren sind für diese Aufgabenstellung nicht brauchbar. Um eine optimale Nachweisgrenze erzielen zu können, muß nämlich bei der dem Adsorptionsmaximum entsprechenden Wellenlänge ausgewertet werden. Die Maxima sind aber sehr unterschiedlich und liegen zwischen 200 und 300 nm, meist aber zwischen 200 und 225 nm. Aber auch nicht jeder handelsübliche Diodenarraydetektor kann für diese Art der PSM-Analytik herangezogen werden. Geeignet sind nur extrem empfindliche und extrem rauscharme Detektoren, wie z.B. der von uns verwendete Typ 990 plus der Firma Waters.

4. Ebenfalls ein Muß ist die elektronische Datenerfassung und Datenauswertung am Bildschirm. Dies erfordert eine sehr hochwertige Auswertungssoftware und einen sehr schnellen PC, am besten mit einer 32-Bit-CPU. Der PC muß außerdem mit einer reichlich bemessenen Festplatte ausgestattet sein, denn eine einzige Analyse erfordert bis etwa 2 MByte Speicherplatz. Die Software muß gestatten, selbst kleine peaks noch rasch, einfach und exakt auszuwerten, wobei ein Eingriff bei der Integration per Hand möglich sein muß. Aber auch das gibt es inzwischen. Herkömmliche Integratoren ohne Bildschirm kann man für diese Aufgabenstellungen restlos vergessen.

Weiterführende Arbeiten

In diesem Referat wurde versucht, in aller Kürze eine praktikable Lösungsmöglichkeit für das besonders die Wasserwerke bedrängende Problem des Nachweises von PSM in Roh- und Trinkwässern aufzuzeigen. Die vorgestellte Multimethode, die bereits jetzt im LW-Labor routinemäßig eingesetzt wird,

ist natürlich erweiterungs- und verbesserungsfähig. Im Rahmen einer Diplomarbeit war es verständlicherweise unmöglich, in nur einem halben Jahr eine solche umfassende Methode bis ins letzte Detail auszufeilen. Wir sind aber bereits dabei, die noch notwendigen ergänzenden Arbeiten durchzuführen. Diese erstrecken sich z.B. auf die Optimierung der Einengung des Eluats, auf die Beseitigung von Störpeaks, die von der Phosphorsäure sowie dem Lösungs- und Fließmittel Methanol herrühren, auf die Erprobung eventuell noch besser geeigneter Säulenmaterialien sowie ggf. auch auf eine Derivatisierung der wenigen nicht direkt detektierbaren Wirkstoffe.

Diskussion IV

Vortragende: W. Amann, W. Weber, G. Werner.
Vorsitzender: F. Führ

Dr. Villinger, Geol. Landesamt Baden-Württemberg, Freiburg: Herr Amann, Sie haben vorhin eine Ganglinie gezeigt, ich glaube, es war Atrazin und haben etwas ratlos dazu gesagt, man wüßte noch nicht so recht, was man mit der anfangen soll. Habe ich das richtig in Erinnerung, daß nur ungefähr alle zwei Monate Proben gezogen worden sind? Dazu füge ich an, daß gerade bei Karstquellen diese Probenentnahmen wohl viel zu weit auseinander gelegen haben als daß man damit sehr viel anfangen könnte. Das wissen Sie sicherlich auch. Ich interessiere mich dafür, ob Sie irgendwelche Hinweise haben, ob Korrelationen zur Grundwasserneubildung vorhanden sind, aufgrund dieser oder anderer Erfahrungen. Ich frage deswegen, weil wir bei anderen Untersuchungen im Donautal, allerdings in einem Kiesgrundwasserleiter, im Zusammenhang mit einer derzeit laufenden Wasserschutzgebietsausweisung, an zwei Brunnen und 12 Pegeln Untersuchungen zum Atrazingehalt haben, der dort außerordentlich hoch ist (bis über 1,2 ug/l). Bei Untersuchungen, - über ein Jahr hinweg - die etwa alle 14 Tage bis vier Wochen gemacht worden sind, hat man festgestellt, daß eine sehr gute Korrelation zur Grundwasserneubildung zu beobachten ist. Und zusätzlich noch zu den Zeiten, in denen das Atrazin auch eingesetzt worden ist.

Dr. Amann, Bayerisches Landesamt f. Wasserwirtschaft München: Herr Villinger, Sie haben richtig gesehen, die Untersuchungen waren zum Teil nur alle zwei Monate und manchmal sogar in größeren Abständen. Ich habe ja gesagt, das Ganze läuft ohne zusätzliches Personal, noch neben der Routinearbeit am Landesamt für Wasserwirtschaft und bei den Landesuntersuchungsämtern ab. Wir haben weniger auf so feine Tendenzen gewartet, sondern wollten hauptsächlich einmal sehen, wie wird es im Laufe von Jahren, also wie sind längerfristige Tendenzen. Eine solche Auswertung, die Sie machen konnten mit der Grundwasserneubildung, haben wir nicht gemacht. Wir haben bei einzelnen Wasserversorgungen, wo die Trinkwassergrenzwerte überschritten sind, folgende Differenzierung gemacht: Ruhewasserspiegel, Überdeckung, Hydrogeologie usw.. Diese Angaben stammen von den Hydrogeologen in unserem Amt, die

diese Wasserversorgungen zum Teil betreut haben. Detaillierte Untersuchungen vor Ort sind im Rahmen der personellen Möglichkeiten nicht gegeben.

Dr. Kubiak, Landes-, Lehr- u. Forschungsanstalt Neustadt: Herr Amann, Sie erwähnten, daß Sie Schwefelkohlenstoff vereinzelt gefunden hätten. Habe ich Sie richtig verstanden, daß Sie das Auftauchen von Schwefelkohlenstoff als eine Folge der Metabolitenproduktion von PSM interpretieren. Ist das so richtig?
Falls ja, meine nächste Frage: Schwefelkohlenstoff hat doch auch einige Bedeutung im Weinbau, wo er ja direkt angewendet wird, sozusagen als PSM. Wie würden Sie die Gefährdung durch einen direkten Eintrag nach Schwefelkohlenstoffanwendung in solchen Sonderkulturen beurteilen?

Dr. Amann, Bayer. Landesamt f. Pflanzenschutz München: Wir haben mit diesen Schwefelkohlenstoffuntersuchungen begonnen, weil wir im Weinbau nach Bodenentseuchungsmitteln gesucht haben, die in einer Größenordnung von fast 1 t/ha zur Anwendung kommen. Herr Führ, das stimmt schon, darin ist kein Rechenfehler, es wurden z.B. 75 ml/m^2, bei feuchter kalter Witterung, tief in den Boden eingearbeitet und bedeckt gehalten. Das sind beinahe optimale Bedingungen um eine Grundwasserverunreinigung zu erreichen. Aus wasserwirtschaftlichen Gründen wurden diese Anwendungen dann in den meisten Gebieten verboten. Die Dichte von Dichlorpropen und Dichlorpropan enthaltenden Stoffen ist über 1, so daß sie also schon in die Größenordnung von einer Tonne kommen.
Bei den Untersuchungen auf Bodenentseuchungsmittel wurde uns gesagt, ja ihr schaut bloß immer nach dem Di-Trapex, schaut doch mal nach Schwefelkohlenstoff, das wird von den Winzern zur Reblausbekämpfung eingesetzt und vielleicht auch in der Hoffnung, daß es als Bodenentseuchungsmittel wirksam sei. Wenn ihr schon hinter dem Di-Trapex so her seid, dann nehmen die Winzer jetzt vielleicht etwas anderes. Dann haben wir also geprüft und Schwefelkohlenstoff sowohl direkt als auch indirekt gefunden, insbesondere im Gemüseanbau. Wir haben also gezielt mit Analysenverfahren nach CS_2 gesucht, das auch aus PSM mit CS_2-Grundstrukturen freigesetzt werden kann, und es ist beides gefunden worden, sowohl abspaltbarer als auch freier Schwefelkohlenstoff. Überwiegend aber abspaltbarer CS_2. Im höchsten Fall waren das bis zu 75 ug/l .

Prof. Führ, KFA Jülich: Wichtig ist bei Ihren weiteren Untersuchungen neben den Tonnen, die man sicher als Hintergrundinformation für den Einsatz von PSM in Bayern bei solcher Präsentation braucht, hätte ich nur noch den Vorschlag, stärker die Historie des Eintrages oder der Anwendung von PSM zu beleuchten. Denn ich glaube, das ist der wesentliche Punkt, daß wir auf diese Art und Weise gesicherte Zuordnungen finden, was hat eine Fläche im Einzugsgebiet eines Grundwasserstroms tatsächlich in den letzten Jahren an PSM erhalten? Wird das bei Ihnen gemacht, wird das in den Gebieten abgefragt?

Dr. Amann, Bayer. Landesamt f. Wasserwirtschaft München: Herr Führ, uns geht es hier nicht darum, irgendwelchen wissenschaftlichen Dingen bis ins letzte Detail nachzugehen. Uns geht es darum, einen Überblick zu gewinnen, wie schaut denn die Situation insgesamt aus. Nun ist die Situation so, daß wir davon ausgehen müssen, beim Atrazin schaut es ähnlich schlecht wenn nicht schlechter aus als beim Nitrat. Wir können hier keine wissenschaftlichen Untersuchungen an den einzelnen Orten machen mit Befragung der Bauern und wissenschaftlicher Verfolgung jedes einzelnen Anwendungsfalles. Das ist nicht möglich. Wenn aber einmal über 10, vielleicht sogar 30% der Wasserversorgungen betroffen sind, dann kann das nicht mehr eine unsachgemäße Anwendung im Einzelfall sein. Dann ist entweder die unsachgemäße Anwendung der Regelfall, oder es ist die bestimmungsgemäße Anwendung, die sich hier flächenhaft dramatisch auswirkt.
Das war das eigentliche Ziel unserer Untersuchungen.

Prof. Führ, KFA Jülich: Stimmt, aber Sie haben auch Aussagen gemacht über den Zeitraum, in dem es letztlich wieder zum Normalzustand zurückkommt. Ich meine, das können Sie nur tun, wenn Sie tatsächlich auch die Historie der Entwicklung einer solchen Kontamination kennen.

Dr. Amann, Bayer. Landesamt f. Wasserwirtschaft München: Diese Aussage habe ich aus den Erfahrungen gemacht, die man mit Chlorkohlenwasserstoffen hat. Wenn Präparate mobil und schwer abbaubar sind, gehe ich nicht davon aus, daß wir bei solchen PSM in einem Jahr, insbesondere bis zum 1.10.1989, das Problem gelöst haben werden. Wenn Sie z.B. das Nitratproblem hier nehmen, ist das Nitratproblem in den letzten dreißig Jahren zu dem geworden, was es jetzt ist.

Prof. Kampe, VDLUFA, Speyer: Die Bodenentseuchung im Weinbau geschieht vor allem bei Neuanlagen um Viruskrankheiten bzw. die Überträger der Viruskrankheiten zu bekämpfen. Ich möchte meinen, daß Ihr Chlorkohlenwasserstoff, den Sie gefunden haben, tatsächlich in dieser Richtung zu werten ist. Aber ich kann einfach nicht verstehen, daß Sie hier schon Interpretationen wagen.

Dr. Amann, Bayer. Landesamt f. Wasserwirtschaft München: Sie finden in der Veröffentlichung eine längere Tabelle, wo aufgeschlüsselt ist, was wir an den einzelnen Wasserfassungen, ohne jetzt in jedem Einzelfall detailliert nachzurecherchieren, finden konnten. Wie gesagt, Hydrogeologie, Überdeckung und auch die wesentliche Landnutzung. Bloß, bei ca. 150 Wasserfassungen konnten wir hier nicht jeweils die Einzugsgebiete bis ins allerletzte aufnehmen, das wäre zentral von der Landesanstalt für Bodenkultur nicht möglich gewesen, da hätten die Ämter für Landwirtschaft ins Detail gehen müssen, hätten die Hydrogeologen vorher die Einzugsgebiete im einzelnen kartieren müssen. Alles das ist in einem solchen Übersichtsprogramm nicht möglich. Es war in Einzelfällen möglich, insbesondere da, wo die Untersuchungen Bereiche betrafen, in denen bei uns in Bayern bereits ein Nitratprogramm läuft. Wo also das nähere Einzugsgebiet bereits bekannt ist und wo auch in diesem näheren Einzugsgebiet die Nutzungen bekannt sind. Dort sind die Aufnahmen sorgfältiger, in den anderen Fällen mußten sie mehr oder weniger abgeschätzt werden. Es ist sowohl eine Personalfrage als auch eine Frage, ob sich der Aufwand lohnt, wenn man letztlich in der Größenordnung ein solches Ergebnis hat.

Prof. Führ, KFA Jülich: Ich weiß, daß Kollegen aus der GSF und aus der TU in Weihenstephan wie der Herr Meide auch an solchen Fragen interessiert sind. Ich bin sicher, das gibt eine gute Basis für die Weiterführung Ihrer Untersuchungen.

Prof. Milde, WaBoLu Berlin: Ich fühle mich doch veranlasst, Herrn Amann ein Kompliment für die Untersuchungen zu machen. Manches klang fast so, als ob Einwendungen vorzubringen wären. Ich möchte betonen, daß ich bei der Suche nach Kollegen, die uns im Rahmen des Fachgespräches Beispiele geben konnten, ich über die drei Beispiele, das schon lange tätige Baden-Württemberg, Bayern und Nordrhein-Westfalen nicht hinauskam. Daher bin ich froh und

dankbar, daß wir Ergebnisse dieser drei Beispiel-Untersuchungen hier hören können.

Prof. Führ, KFA Jülich: Ich bin Ihnen dankbar, daß sie das sagen. Meine Kritik war mehr so gedacht, der Appetit kommt beim Essen, dann hätte man noch gern mehr. Deshalb auch mein Dank an die vier beteiligten Gruppen.

Prof. Nolting, BBA Braunschweig: Herr Werner, Sie bestätigen im Grunde meine positive Einschätzung, daß bis Ende 1988 entsprechende Analysenmethoden vorliegen werden. Alle die Dinge, die Sie hier angesprochen haben, z.B. die Festphasenextraktion sind verfügbar und sind gängige Praxis bei der Überwachung. In der Arbeitsgruppe "Analytik" der DFG werden wir in Kürze hierzu ein Papier vorlegen. Diese Verfahren sind in Ringversuchen überprüft worden, z.B. von der Arbeitsgruppe XI "Umweltanalytik" im VDLUFA. Seit etwa einem Jahr laufen entsprechende Ringversuche, allerdings nicht immer mit solch guten Ergebnissen, wie bei Herrn Werner. In den ersten Versuchen haben wir viele Rückschläge erhalten, was z.B. die Wiederfindungsraten betrifft. Sie haben an einige Verbesserungen in diesen Methoden gedacht, u.a. müsse die Eindampfmöglichkeit verbessert werden. Bei dieser Ultraspurenanalytik sollte eine Verwendung von Kunststoffschläuchen oder von Gummischläuchen, in jedem Falle vermieden werden. Auch ist ein einzelner mit einem Dioden-Array-Dedektor ermittelter Wert als Absicherungsmethode nicht ausreichend. Hierüber sollten wir noch diskutieren.
Ich möchte auf die Vorwürfe gegen die von der BBA herausgegebenen "Kurzfassungen zur Analytik von Pflanzenschutzmitteln in Wasser", Teil I, eingehen.
Ich hatte erwartet, daß die Kritik an unserem Heft schon früher kommen würde. Die PSM-Verordnung, die der Zulassungsbehörde vorgibt, welche Methoden im Zulassungsverfahren gefordern werden können, ist Mitte 1987 erschienen. Wir haben im Vorgriff auf diese Verordnung, ca. ein halbes oder dreiviertel Jahr vorher, die Methoden gefordert. Für uns stellte sich unmittelbar nach Erscheinen der PSM-Verordnung die Frage, wie wir die ersten Informationen weitergeben können. Uns boten sich zwei Möglichkeiten: Entweder warten, welche Methoden in Zukunft eingereicht werden, oder den Mut haben, das vorliegende Material, auch wenn es unvollkommen ist, zum damaligen Zeitpunkt zu veröffentlichen. Wir haben uns unter diesem Druck, der Druck kam ja insbesondere von den Kollegen der Wasserwirtschaft, dazu entschieden, sofort die vorliegenden Methoden zu veröffentlichen. Ich will nicht

auf einzelne Zahlen eingehen, die Verwendung von Dichlormethan und Benzol u.ä. wird von uns auch als Manko empfunden. Zur Zeit werden die neuen Methoden der Firmen eingereicht. Diese Methoden arbeiten vielfach mit Extraktionsverfahren, die Sie genannt haben, dann werden wir in ca. fünf Monaten mit einem zweiten Teil kommen, der auch die neuen Methoden enthält. Ich muß mich dafür entschuldigen, daß wir in der ersten Phase das Optimale zugunsten der Schnelligkeit zurückgestellt haben. Eine Anmerkung zum Vortrag von Herrn Weber. Sie hatten das AMD-Verfahren von CAMAG angesprochen, ein Verfahren, das von Herrn Burger in der Firma Bayer in Zusammenarbeit mit der Firma CAMAG entwickelt worden ist. Es funktioniert sehr gut. Auch dieses Verfahren ist in der Arbeitsgruppe des VDLUFA und in der Arbeitsgruppe "Analytik der DFG in Ringversuchen getestet worden. Wir sind bei diesem Verfahren z.Z. bei ungefähr 30 Wirkstoffen, die bestimmt werden können. Was man unbedingt dazu braucht, - Sie haben das auch anklingen lassen - ist ein vernünftiges Auswertesystem, aber diesses treibt die Kosten sehr in die Höhe. Das CAMAG-System kostet zur Zeit ungefähr 130 000 DM. Es ist in erster Linie ein sehr gutes Screening-System, es eignet sich auch zur quantitativen Bestimmung. Als Screening-Methode ist es hervorragend geeignet.

Dr. Scheuermann, Schering AG Berlin: Ich bin unter anderem zuständig für die Entwicklung von Methoden zur Bestimmung von PSM im Wasser, in dieser Funktion meinen herzlichen Dank für die beiden hervorragenden Vorträge. Ich möchte kurz auf den analytischen Alltag eingehen. Ohne die Festphasenextraktion miesmachen zu wollen, ist es in der Tat so, daß auch wir, das habe ich auch in Absprache mit einer Reihe von Kollegen erlebt, doch unter Effekten leiden, die einen Routineeinsatz nicht immer möglich machen. Ich sage das deswegen, damit hier nicht der Eindruck entsteht, als wäre die Spurenanalytik im Wasser nur eine Frage einer Wasserstrahlpumpe, an der eine C-18-Kartusche hängt und einem entsprechend aufwendigem Detektionsgerät. Ein weiterer Punkt ist auch die Aufkonzentrierung unter 1 ml. Das sind Fragen, die hören sich sehr einfach an, sind aber in der Praxis relativ schwierig. Wir stellen fest, daß wir bei Aufkonzentrierung unter 1 ml mit einer ganzen Reihe von Schwierigkeiten leben müssen, insbesondere, was die Reproduzierbarkeit, ich rede hier von der Wiederholungsaufarbeitung, was die Reproduzierbarkeit dieser Ergebnisse angeht.
Als dritten Punkt: Zu den Detektionsgeräten, Detektionsverfahren. Ich kann hier nur bestätigen, was Herr Nolting gesagt hat, auch ich halte den CAMAG-Scanner für das Instrument der Zukunft. Ich sehe allerdings ein Problem.

Ich erwarte mir bei der Analytik und insbesondere bei der Diskussion der Resultate in diesem Bereich eine Art Referenzverfahren, also ein zweites Verfahren, das mir in einem unabhängigen Detektionsverfahren eine Möglichkeit bietet, von falschpositiven Ergebnissen herunterzukommen. Dieses Problem hatten wir vor zwei Jahren bei dem IPS-Wassermonitoring in teilweise erheblichem Umfang. Das sehe ich als Problem bei dem CAMAG-Scanner an, denn das so ohne weiteres wieder umzubauen, ist nicht ganz einfach, in den überwiegenden Fällen wird die Gesamtprobe aufgegeben. Zu dem Ioneneinfangdetektor, zu dem ITD und dem MSD, muß ich noch sagen, diese beiden Instrumente testen wir gerade, sind sicher sehr wertvoll und ich denke mir, daß ist das Referenzinstrument, das letztendlich Standard werden wird. Allerdings kann ich nicht bestätigen, daß es in allen Fällen ähnlich sensitiv ist, wie zum Beispiel der ECD, entsprechendes gilt für den Halldetektor.

Min-Dir. Dr. Scholz, BMELF Bonn: Meine Frage: Wie steht es um die Analytik für PSM im Ultraspurenbereich in den anderen EG-Mitgliedstaaten?
Haben Sie, einen Erfahrungsaustausch und haben Sie von den Kollegen in den anderen Mitgliedstaaten etwas lernen können?

Dr. Weber, Chem. Landesuntersuchungsanstalt Sigmaringen: Herr Scholz, ich fange am besten gleich bei der letzten Frage an: Da kann man ganz kurz "Nein" sagen! Ich hatte bisher nicht einmal oder kaum die Möglichkeit, Erfahrungsaustausch mit Kollegen aus anderen Bundesländern zu pflegen, geschweige denn mit Kollegen anderer EG-Länder; denn viele stehen erst am Anfang ihrer Arbeiten auf diesem Gebiet und zum anderen ist es doch immer wieder so, daß Erfahrungswerte zunächst nur ungerne weitergegeben werden. Aber es wäre natürlich zu begrüßen, wenn man auf entsprechende Erfahrungen anderer Laboratorien zurückgreifen könnte. So ist es auch sinnvoll, mehr Arbeitsgruppen auf diesem Gebiet einzusetzen, die nicht zu groß sein sollten und gezielt aus Mitarbeitern von Laboratorien zusammengesetzt sind, die bereits gewisse Erfahrungen auf dem Gebiet der PSM-Rückstandsanalytik haben. Außerdem sollten die Laboratorien entsprechend apparativ ausgestattet sein!
Zu den Fragen von Herrn Scheuermann: Es ist klar, daß der MSD nicht überall so sensitiv sein kann wie der Halldetektor oder der ECD; das ist selbstverständlich! Ich wollte nur zum Ausdruck bringen, daß man mit dem MSD oder mit einem anderen, egal mit welchem, Massendetektor mit Sicherheit einige

Substanzen sehr gut bestimmen kann, die sich mit anderen Detektoren bei weitem nicht so gut nachweisen lassen.
Zur Festphasen-Extraktion: Wiederfindungen / Reproduzierbarkeit. Wir haben die Erfahrung gemacht, daß man nicht nur bei Materialien verschiedener Firmen große Unterschiede erfährt, sondern daß auch bei Sorbentien gleicher Hersteller deutliche Schwankungen vorkommen können. Deshalb kaufen wir Bulk-Material, das wir nach Gebrauch regenerieren und wiederverwenden; auch füllen wir die Säulen selbst. Wenn man dann zu Beginn einer Serie mit 100 oder 200 Gramm dieses Materials entsprechende Wiederfindungs- und Dotierungsversuche macht, kann man bei positivem Verlauf zumindest davon ausgehen, daß kein Materialeffekt zu negativen Ergebnissen führen kann. Wir haben in unserem Labor zusätzliche Wiederfindungsversuche jedesmal im Programm, wenn eine Serie Grund- oder Trinkwasser gefahren wird. Ich bin mit den Ergebnissen, die dabei von meinen Assistentinnen ermittelt werden, wirklich sehr zufrieden.
Man sollte auf jeden Fall beachten, daß die Wiederfindungen aus einer gewachsenen Probe nicht unbedingt den Ergebnissen entsprechen müssen, die man bei Versuchen mit dotierten Proben erhält. Denn, um eine Wiederfindung zu bestimmen, ist zunächst einmal die Substanz ins Wasser einzubringen. Dabei können sehr große Fehler gemacht werden und dies scheint mir ein beachtenswertes Problem zu sein! Es können Adsorptionen an der Glasoberfläche auftreten, Verdampfungsverluste sind zu erwarten usw.; man muß das hier eigentlich gar nicht ausführen.
Zu den Anmerkungen von Herrn Nolting: Selbstverständlich lassen wir in unserem Labor keine Gummischläuche mit der Probe in Berührung kommen. Der apparative Aufbau, den ich auf den Dias vorgestellt habe, ist vielleicht schwierig zu verstehen. Ich zeige die Bilder deswegen ganz gerne, damit man das Ganze vor Augen hat: die C-18-Kartusche hängt oben im Wasser, ohne daß der Schlauch mit der Probe in Kontakt kommt. Durch den Schlauch fließt bereits extrahiertes Wasser zum Abfluß. Der Schlauch kommt also nur mit Abwasser in Berührung, d.h., es ist keine Kontamination der Probe durch den Schlauch möglich.

Dr. Werner, Zweckverb. Landeswasserversorgung Langenau: Eine kleine Ergänzung zur C-18-Fest-Flüssig-Extraktion, es kommt dabei sehr auf das Verhältnis Wasser/C-18-Material an. Wir verwenden ein ganz spezielles C-18-Material von Baker, das eignet sich noch mit am besten. Wir haben auch andere Materialien ausprobiert. Wenn man relativ viel C-18, d.h. mindestens 2 g

pro Liter Wasser vorgibt, meistens wird nämlich nur 1 g/l oder weniger verwendet, dann bekommt man automatisch, weil die Stoffe gar nicht mehr zum Durchbrechen kommen, bei den allermeisten Stoffen 100% Wiederfindungsrate. Es ist aber schlecht, wenn man es anders macht. Dann wird nur ein Teil der PSM in der Kartusche zurückgehalten und der andere Teil läuft hinten wieder heraus. Dann bekommen Sie schlecht reproduzierbare Werte. Z.B. hatten wir früher immer Ärger mit dem Desethylatrazin. Hier hat die Wiederfindungsrate zwischen 50 und 60%, auch bis zu 70% geschwankt. Mit einem Verhältnis 2:1 haben wir konstant um die 100%. Das muß man beachten, dann löst sich manches Problem der C-18-Extraktion von selbst.
Ich bitte das, was ich über die Methodensammlung der BBA gesagt habe, als eine konstruktive Kritik aufzufassen. Ich muß ganz offen zugeben, daß es mich ein bißchen enttäuscht hat, daß die von den Herstellern angekündigten Methoden nicht für eine umfassende und routinemäßig durchführbare Analytik verwendet werden können. Ich hätte eigentlich erwartet, daß in dieser Richtung von der Industrie etwas kommt, vielleicht sollte man über solche Dinge einmal miteinander reden.

Dr. Pestemer, BBA Braunschweig: Eine Frage an die Herrn Weber und Werner. Ich habe mich über Ihren sehr optimistischen Vortrag gefreut. Wir machen seit zwölf Jahren Festphasenextraktionen mit Herbiziden und sind mit der Methode sehr zufrieden, allerdings nicht mit den gleichermaßen guten Ergebnissen wie Sie. Das Hauptproblem, was wir haben, liegt in der starken Einengung bei der Festphasenextraktion, sagen wir mal 2-5 l Wasser, die letztlich mit 1 ml aufgenommen werden. In diesem Fall stellen wir immer sehr starke Verunreinigungen fest. Ich habe fast das Gefühl, daß das Grundwasser in Süddeutschland sauberer ist als in Norddeutschland. Wir haben echte clean-up Probleme, um, sagen wir mal, fünf bis zehn verschiedene Wirkstoffe aus einem Extrakt nachweisen zu können. Können Sie mir sagen, ob Sie noch spezielle clean-up Verfahren verwenden. Wir führen beispielsweise in vielen Fällen eine gelchromatographische Aufreinigung der Extrakte durch, um weitgehend empfindlich messen zu können.

Dr. Werner, Zweckverband Landeswasserversorgung Langenau: Ich muß Ihnen offen sagen, daß ich anfangs auch geglaubt habe, daß wir clean-up Verfahren verwenden müßten. Es war deshalb eine Überraschung, als wir dann mit dem Verfahren an die ersten realen Wässer herangegangen sind, und zwar an Karstgrundwässer und auch Wasser aus der Donau.

Wie Sie gesehen haben, weisen die Chromatogramme keine gerade Basislinie auf. Die Krümmung der Basislinie ist aber nicht nur auf das Gradientenprogramm zurückzuführen, sondern auch auf eine Art unspezifische Adsorption. Diese stört aber die Auswertung der eigentlichen peaks nicht. Die Methode ist erst sehr jung, man muß sie deshalb auch bei anderen Wässern ausprobieren. Bei unseren Wässern ist überraschenderweise kein clean-up notwendig gewesen.

Dr. Weber, Chem. Landesuntersuchungsanstalt Sigmaringen: Zur Frage von Herrn Pestemer möchte ich noch folgendes anfügen: Wir setzen nicht 4 l, sondern nur 1 l Wasser ein und nehmen auch nur 500 mg Sorptionsmittel. Dies ist meines Erachtens vollkommen ausreichend, denn ob ich 100% oder nur 50% Wiederfindung habe, ist mir deshalb egal, weil ich erfahrungsgemäß davon ausgehen kann, daß die Substanzen, die nur schlecht wiedergefunden werden, in aller Regel im Wasser nicht nachzuweisen sind. Analysiere ich aber ausnahmsweise einmal z.B. 4o ng einer Substanz, von der ich weiß, daß sie mit nur etwa 50% wiedergefunden wird, dann muß ich davon ausgehen, reell ca. 80 ng der Verunreinigung in der Probe zu haben. In einem solchen Fall ist sowieso mindestens eine weitere Aufarbeitung mit einer anderen Methode notwendig; das ist doch ganz selbstverständlich! Ich sehe die Festphasen-Extraktion, so wie wir sie durchführen, in erster Linie als Screening-Methode und da darf es durchaus sein, daß ich bei einigen Substanzen Wiederfindungsraten von nur 50% habe.

Dr. Werner, Zweckverband Landeswasserversorgung Langenau: Die hier vorgestellte Methode würde ich ungern als reine Screening-Methode bezeichnet wissen. Denn sie ist eine echte Nachweismethode mit drei Identifikationskriterien. Nicht bei jeder Methode stehen drei Kriterien zur Verfügung. Die Wahrscheinlichkeit für die richtige Identifizierung eines Stoffes ist hier außerordentlich groß, und zwar in der gleichen Größenordnung wie bei der GC-MS.

Prof. Schöler, Hygiene Inst. d. Univ. Bonn: Herr Weber, Sie haben in Ihrem Vortrag die Festphasen-Extraktion favorisiert. Daneben gibt es eine Reihe weiterer Möglichkeiten zur Anreicherung von Pestiziden aus dem Wasser. Wie z.B. die Flüssig-Flüssig-Extraktion mit dem Leichtphasenperforator, bei der als Extraktionsmittel Pentan oder Mischungen von Pentan/Diethylether eingesetzt werden. Darüber hinaus hätte ich gerne einige Aussagen zur Güte der

Analytik von Ihrer Seite gehört, und zwar deshalb, weil hier im Laufe des Nachmittags einige kritische Fragen zur Analytik im Ultraspurenbereich kamen, wie z.B. Fehler bis zu 1000%. Ich glaube nicht, daß sich Ihre Fehlergrenzen in diesem Bereich bewegen.
Eine weitere Anmerkung: Das Landesamt für Wasser und Abfallstoffe (NRW) hat einen Ringversuch über Triazine im Wasser durchgeführt, an dem acht Laboratorien teilgenommen haben. Es zeigte sich, daß bei allen acht Ringversuchsteilnehmern - mit Außnahme eines Ausreißers - im Konzentrationsbereich von 50 bis 200 ng/l bei der dotierten als auch bei der realen Probe der Fehler nicht größer als +- 20% war.

Dr. Weber, Chem. Landesuntersuchungsamt Sigmaringen: Ihre letzte Bemerkung war ja eine relativ positive Aussage, wenn ich das richtig verstanden habe! Ich muß dennoch einschränken und zugestehen, daß es mit dieser Festphasen-Methode zumindest in Laboratorien, die keine allzu große analytische Erfahrung haben Probleme geben kann. Dennoch ist die Methode bei entsprechender Anleitung auch von ungeübten mit Erfolg einsetzbar. So meldete sich vor kurzem ein Physiker bei mir, der nach seinem Studium eine Stelle in einem privaten Rückstandslabor bekommen hat und sofort in die Ultraspuren-Analytik einsteigen mußte. Er war zwei Tage bei uns und hat sich die ganze Sache einmal angeschaut. Einige Wochen später rief er mich an und teilte mir mit, daß er nach anfänglichen Schwierigkeiten die Festphasen-Extration in seinem Labor mittlerweise zur Routinemethode ausgebaut hätte. Es geht also mit etwas Engagement,auch wenn es nicht leicht ist!
Ihre Frage nach der Güte der Analytik: Wir machen selbstverständlich Wiederfindungs- und Dotierungsversuche, ich sagte es bereits. Diese Versuche führen zu zufriedenstellenden Ergebnissen. Mehr ist da eigentlich nicht zu tun.
Zu Ihrer ersten Anmerkung, daß man auch andere Anreicherungsverfahren einsetzen kann, ist nichts entgegenzusetzen. Nur bedient man sich zunächst einmal der Methode, die einem gut und billig erscheint und für die die entsprechenden apparativen Möglichkeiten gegeben sind. Außerdem dürfte sich die Festphasen-Extraktion besser für große Serien in der Routine eignen, als die von Ihnen vorgeschlagene Leichtphasen-Perforation.
Darf ich in eigener Sache einige Frage stellen, denn wir haben bei Untersuchungen von Grundwässern Substanzen gefunden, die uns bisher nicht bekannt waren. Wir fanden u.a. Isomere der herkömmlich bekannten Phenoxyalkancar-

bonsäuren und zwar das 2,6-DP und 2,4,6-TP, also strukturähnliche Substanzen zum 2,4-DP und 2,4,5-TP.
Deshalb meine Fragen: Ist jemanden bekannt, woher diese Substanzen kommen können, waren sie vielleicht einmal als PSM auf dem Markt oder handelt es sich um Abfallprodukte etc.?
Eine Information über diese Umweltbelastung würde uns sicherlich die Suche nach der Kontaminationsquelle erleichtern.

Prof. Führ, KFA Jülich: Bevor ich schließe, möchte ich die Gelegenheit nutzen, zu sagen: Die American Chemical Society hat 1980 ein Symposium in Philadelphia in einer sehr schönen Umgebung im "Downingtown Inn" zum Thema "Toxikology and Analytical Chemistry" veranstaltet. Zum Schluß hat der Toxikologe Goldstein gesagt: Wir werden uns jetzt verabschieden und wir treffen uns in etwa zehn Jahren wieder. - Wir sind jetzt bereits acht Jahre weiter -. Inzwischen hat, so sagte er, die Analytik solche Fortschritte gemacht, daß wir uns fragen werden, wie haben die Teilnehmer des ersten Symposiums den Festabend genossen, speziell das Essen, nachdem wir wissen, das nicht nur bei der Zubereitung der Steaks kanzerogene Stoffe entstehen, sondern daß in den Naturstoffen "natürlicherweise" sehr viele kanzerogene Stoffe enthalten sind. Guten Appetit!

Untersuchungen an naturnahen Grundwassergerinnen und Laborsäulen für die Beurteilung der Grundwassergefährdung durch Pflanzenschutzmittel

H. Nordmeyer, W. Pestemer

1. Zusammenfassung

Pflanzenschutzmittel (PSM) breiten sich entsprechend den Wirkstoff- und Sedimenteigenschaften in fliessenden Systemen (Grundwasser) unterschiedlich aus. Atrazin wurde in naturnahen Grundwassergerinnen und Laborsäulen in schwach sorptiven Aquifer-Sanden kaum retardiert ($R_d \simeq 1$). Für Lindan konnte eine höhere Rückhaltewirkung ermittelt werden ($R_d > 2$). Versuche in naturnahen künstlichen Grundwassergerinnen zeigten, daß eine Fließstrecke von 100 m nicht ausreicht, um die Atrazinbelastung aus dem Sediment zu eliminieren.

Ein mit Müllsickerwasser organisch belasteter Aquifer-Sand zeigt z.T. eine höhere Rückhaltewirkung für Pflanzenschutzmittel (z.B. Lindan) als ein unbelasteter Sand. Das unterschiedliche Ausbreitungsverhalten konnte durch Sorptionsmessungen (K_d-Werte) belegt werden. Während für Atrazin die K_d-Werte im Mittel bei < 0,6 lagen, konnten für Lindan K_d-Werte > 2 ermittelt werden. Die tatsächliche Retardierung im Sediment unter fliessenden Bedingungen ist jedoch geringer als aufgrund der K_d-Werte zu erwarten war.

Für die qualitative Bewirtschaftung eines Grundwasservorkommens ist zu folgern, daß eine Atrazinbelastung des Grundwassers aufgrund des unterschiedlichen Sorptionsverhaltens schneller aus einem Grundwasserkörper entfernt werden kann als eine Lindankontamination.

2. Einleitung

Die Frage einer möglichen Grundwassergefährdung mit Pflanzenschutzmitteln (PSM) aus punktuellen (z.B. Mülldeponien), linienhaften (z.B. Wege, Gleise) und flächenhaften (z.B. Landnutzung) Einträgen gewinnt vor dem Hintergrund zunehmend positiver PSM-Befunde im Grundwasser (3, 5, 6, 7, 11, 12, 13, 17, 18, 19, 20, 29, 33) und unter dem Gesichtspunkt der Grenzwertfestsetzung für PSM in der Trinkwasserverordnung (1) zunehmend an Bedeutung.

Dabei konnte bisher nicht in allen Fällen geklärt werden, unter welchen Bedingungen (z.B. Bodenverhältnisse, hydrogeologische Gegebenheiten) die jeweiligen PSM aus dem Boden in das Grundwasser gelangt sind. Hierzu ist neben einem Grundwassermonitoring eine detaillierte Ursachenanalyse notwendig. Dabei müssen Wirkstoffeigenschaften, Bodenparameter, Standorteigenschaften und Nutzungsformen im jeweiligen Einzugsgebiet berücksichtigt werden, um eine Bewertung der Grundwasserbelastungen vornehmen zu können. Hat ein PSM den sorptiven, mikrobiologisch aktiven Oberboden mit dem Sickerwasser verlassen, so ist aufgrund der geringeren Adsorption und mikrobiologischen Aktivität eine Grundwasserbelastung insbesondere bei oberflächennahem Grundwasser nicht mehr auszuschließen: Die Frage der stofflichen Ausbreitung sowie ein möglicher Abbau unter den jeweils spezifischen Milieubedingungen (z.B. pH, Redoxpotential) ist dann zu klären. Bislang sind dazu nur wenige Arbeiten durchgeführt worden (z.B. 21, 23, 28, 30). Das gleiche gilt für Ausbreitungs- und Transportvorgänge in der ungesättigten Bodenzone unterhalb der Ackerkrume.

Für das Auftreten von PSM im Grundwasser sind schnelldränende Makroporensysteme (z.B. Schrumpfrisse, Wurzelgänge) wahrscheinlich von großer Bedeutung. Die Erfassung und Quantifizierung solcher Systeme stößt jedoch auf methodische Schwierigkeiten, und ihre Bedeutung für die Tiefenverlagerung von PSM ist deswegen bisher kaum beachtet worden.

Ein weiterer Grund für den Nachweis von PSM im Grundwasser ist in der verbesserten Spurenanalytik zu sehen.

Die Vielzahl der Erkenntnisse, die zum Verhalten von PSM in Oberböden vorliegen (z.B. 26), können aufgrund der spezifischen Substrateigenschaften und Milieubedingungen der ungesättigten Zone des Unterbodens und des Grundwasserbereiches nicht ohne weiteres übertragen werden. Bereits seit 1980 wurde im Rahmen eines interdisziplinären Forschungsvorhabens bzw. DFG-Schwerpunktprogramms "Schadstoffe im Grundwasser" (31) das Langzeitverhalten von PSM auf dem Wege zum und im Grundwasser untersucht.

Ziel dieser Untersuchungen ist es, die Vorgänge, die die Ausbreitung von PSM im Grundwasser beeinflußen (z.B. Sorption), zu beschreiben und wenn möglich zu quantifizieren.

3. Material und Methoden

3.1 Laborsäulen

Für die Laborversuche zur Prüfung des Transportverhaltens ausgewählter Pflanzenschutzmittel (Atrazin und Lindan) in unterschiedlichen Bodensubstraten und Grundwassersedimenten wurde die in Abbildung 1 dargestellte Versuchsanlage verwendet. Diese Perkolationsapparatur besteht ausschließlich aus Glas, so daß unerwünschte Fremdsorptionen z.B. an Schlauchmaterialien ausgeschlossen werden können (27). Der Wasserzulauf erfolgte mittels Schlauch- und Kolbenpumpen. Die Konstanz der Durchflußmenge wurde über das Perkolat kontrolliert. Die Füllung der Säule (Einfüllhöhe maximal 50 cm) repräsentiert jeweils einen Bodenhorizont bzw. eine Sedimentschicht. Die PSM-Zudotierung erfolgte punktuell oder kontinuierlich in den Wasserstrom. Die mittlere Abstandsgeschwindigkeit des Wassers lag bei 0,3 m/Tag. Die PSM-Zudotierung betrug 100 µg Lindan bzw. 200 µg Atrazin bei punktueller Zugabe und 10 µg/l Lindan bzw. Atrazin bei kontinuierlicher Zugabe. Parallel zu den PSM-Versuchen wurden Tracerstudien mit KCl zur Ermittlung der Fließgeschwindigkeit des Wassers und zur Berechnung der Retardation (R_d-Wert) der PSM durchgeführt. Die Bestimmung des Tracer erfolgte über die Erfassung von Leitfähigkeitsänderungen. Ob neben den reversiblen Faktoren, die für eine Retardierung der PSM-Wirkstoffe

verantwortlich sind, auch irreversible Reaktionen (chemische, mikrobiologische Umwandlungen und Abbau) auftraten, ließ sich anhand von Bilanzierungen ermitteln. Daher wurden jeweils das Perkolat, das Feststoffwasser sowie der Feststoff auf PSM-Rückstände analysiert.

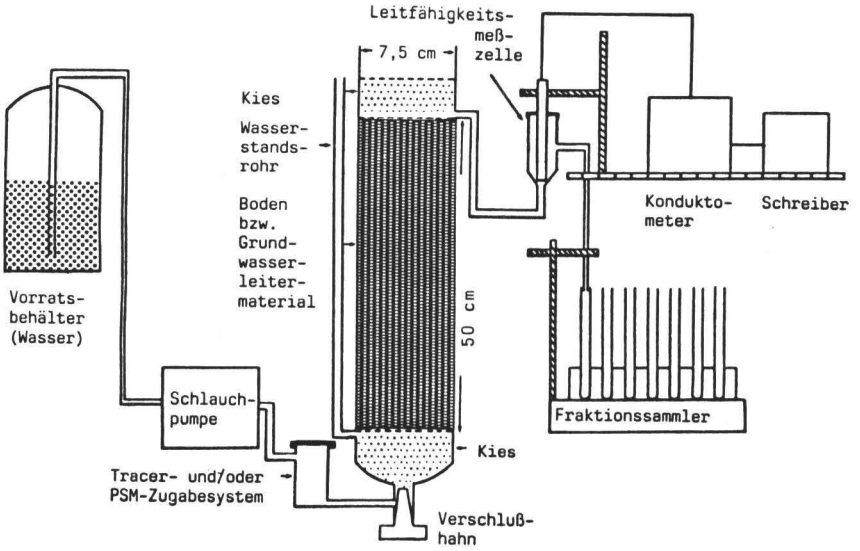


Abb. 1: Versuchsanlage für Untersuchungen zum Transportverhalten von Pflanzenschutzmitteln im Grundwasser

3.2 Grundwassergerinne

Als naturnahe Versuchseinrichtungen standen die bei Collins (8) beschriebenen Grundwasser-Großgerinne des Leichtweiss-Instituts in Braunschweig zur Verfügung. Einzelheiten zum Aufbau und Betrieb der Gerinne sind auch bei Herklotz und Pestemer (16) und Herklotz (15) ausführlich beschrieben. Der ausgewählte PSM-Wirkstoff (Atrazin) wurde kontinuierlich in das Gerinne eingespeist.

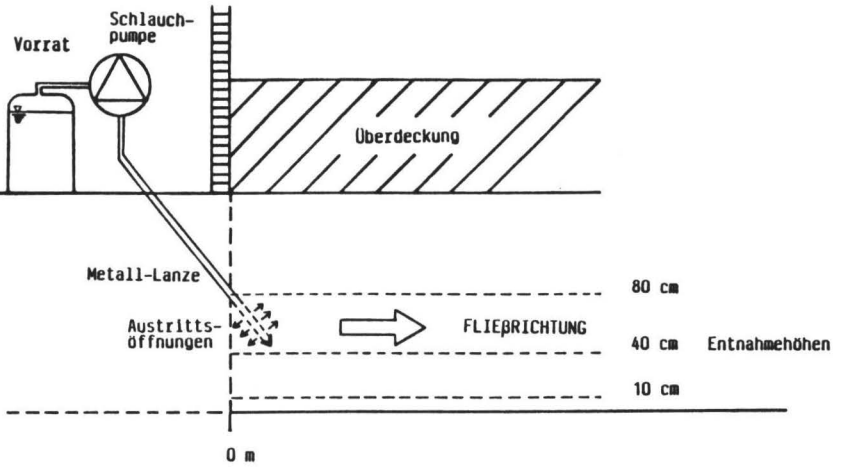


Abb. 2: Konstruktion des Einlaufsystems bei kontinuierlicher Zudotierung der Pflanzenschutzmittel

Abbildung 2 zeigt die Einlaufkonstruktion des Gerinnes für PSM. Die PSM-Lösung wurde mit einer Konzentration von 5 mg Aktivsubstanz/l mittels einer Schlauchpumpe über eine Metall-Lanze kontinuierlich über einen Zeitraum von 165 Tagen in das Gerinne eingespeist. Der Einbau der Metall-Lanze erfolgte in der Art, daß die Austrittsöffnungen 40 cm über der Sohle des Grundwasserleiters lagen. Es wurden täglich 1,7 l PSM-Lösung aus einem Vorratsgefäß eingeleitet. Damit wurden insgesamt 8,5 mg Atrazin in das Gerinne eingespeist. Bei einem durchschnittlichen Regeldurchfluß von 300 l pro Tag ergibt sich bei gleichmäßiger Durchmischung für den Gerinnequerschnitt eine mittlere PSM-Belastung von 28,3 µg AS/l. Parallel zu dem Atrazin wurde vom Geologisch-Paläontologischen Institut der Universität Kiel Lithiumchlorid als Tracer zudotiert.

3.3 Sorptionsversuche

Die Sorptionsversuche wurden in Anlehnung an die Richtlinie der OECD (24), wie bereits bei Herklotz und Pestemer (16) beschrieben, durchgeführt.

3.4 Pflanzenschutzmittel

Für die Untersuchungen (Laborsäulen und Grundwassergerinne) wurden zwei PSM ausgewählt, die sich in ihren chemisch-physikalischen Eigenschaften unterscheiden und daher eine unterschiedliche Mobilität erwarten lassen (Atrazin ist ein s-Triazin-Herbizid und Lindan ein Organochlor-Insektizid). Die chemisch-physikalischen Eigenschaften dieser PSM sind ausführlich in der Literatur beschrieben (2, 25).

3.5 Analysenverfahren

Die Extraktion von Atrazin und Lindan aus den Wasserproben der Sorptions- und Perkolationsversuche erfolgte mit Hilfe eines BAKER-10-Extraktionssystems unter Verwendung von Einmal-Octadecyl-C18-Säulen. Die Boden- bzw. Sedimentproben wurden nach Stalder und Pestemer (32) auf PSM-Rückstände untersucht. Die in Aceton (Wasserproben) und Toluol (Bodenproben) vorliegenden PSM-Rückstände wurden gaschromatographisch analysiert. Die Geräteparameter sind bei Pestemer (26) beschrieben. Als Trennsäulen wurden Kapillarsäulen mit 10 m bzw. 50 m Länge verwendet. Als Detektoren wurden der NFID (Atrazin) und ECD (Lindan) eingesetzt. Die Quantifizierung der Rückstände erfolgte mit Hilfe externer Standards mittels Integrator.

3.6 Boden- und Sedimentproben

Die charakteristischen Eigenschaften der Boden- und Sedimentproben sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tab. 1: Boden- und Sedimenteigenschaften

	Boden	Aquifer-Sand	Gerinnesand organisch belastet	Gerinnesand organisch unbelastet
$C_{org.}$ (%)	6,24	0,05	0,14	0,03
pH ($CaCl_2$)	2,7	4,4	7,8	7,3
Körnung (%):				
Grobsand	2,8	17,7	18,9	18,9
Mittelsand	47,8	63,6	69,3	69,3
Feinsand	41,1	15,8	10,0	10,0
Schluff	3,3	3,8	-	-
Ton	5,0	-	-	-

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Laborsäulenversuche

In den Laborsäulen wurden verschiedene Boden- und Sedimentproben hinsichtlich der Retardation für PSM überprüft. Abbildung 3 zeigt das Ausbreitungsverhalten von Lindan und Atrazin nach kontinuierlicher Zudotierung (28 Tage) im Vergleich zu dem einmalig zudotierten Tracer.

Atrazin breitet sich in dem wenig sorptiven Untergrundmaterial gegenüber dem eingesetzten Tracer (KCl) nur gering verzögert aus. Anhand der Abstandsgeschwindigkeiten von Atrazin und Tracer (= Wasserbewegung) konnte nur eine geringe Retardierung (R_d = 1,1) für Atrazin berechnet werden. Die Eingabekonzentration (10 µg/l) wird nicht erreicht. Nach 8 Tagen kommt es zu einer Plateaubildung bei 9,7 µg/l. Damit ist eine Inaktivierung (z.B. irreversible Adsorption oder Abbau) in diesem Sediment für Atrazin als sehr gering einzuschätzen. Nach Beendigung der PSM-Zugabe ist ein steiler Konzentrationsabfall festzustellen. Dies belegt, daß die adsorbierten PSM-Anteile

sehr schnell desorbiert werden, wie es für das sich ähnlich verhaltende Triazinherbizid Simazin in einem sorptionsschwachen Sandboden auch von Herklotz und Pestemer (16) gezeigt werden konnte.

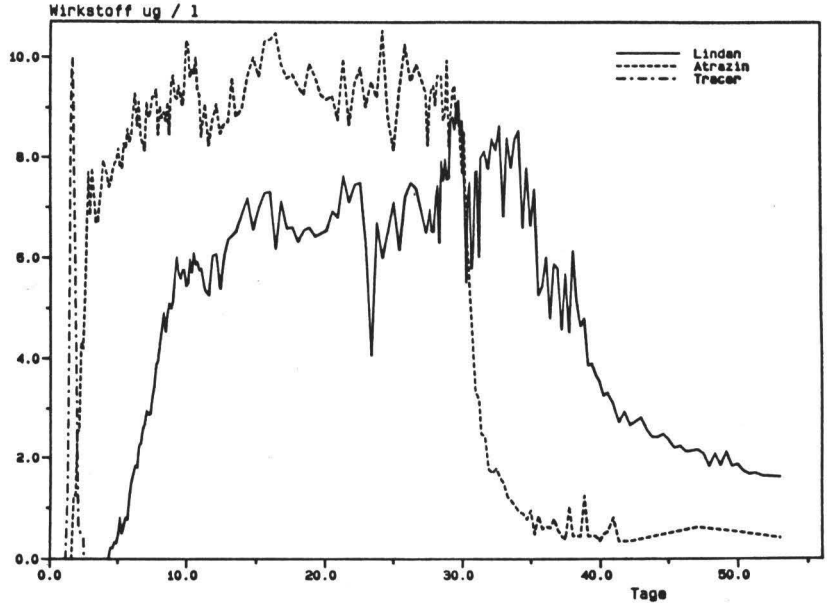


Abb. 3: Konzentrationsverlauf von Atrazin und Lindan nach kontinuierlicher Zudotierung

Die Ausbreitung von Lindan unterscheidet sich deutlich von der des Atrazins. Es erfolgt eine zeitlich verzögerte Ausbreitung. Das erste Auftreten von Lindan im Perkolat ist erst nach 4 Tagen festzustellen. Ferner wird die Eingabekonzentration von 10 µg AS/l nicht erreicht. Es erfolgt ein langsamer Konzentrationsanstieg auf eine mittlere Konzentration von 7,5 µg/l. Diese Plateaubildung ist erst nach etwa 15 Tagen erreicht. Es

treten Verluste auf, die einem Abbau und/oder Verdampfung zuzuschreiben sind (27). Die Konzentrationsabnahme ist nach Beendigung der Zudotierung deutlich langsamer als bei Atrazin. Es bildet sich ein ausgeprägter Desorptionsast, der zu einer längeren Kontaminationsdauer auf einem gegenüber Atrazin höheren Belastungsniveau im Perkolat führt. Zu Versuchsende konnten über eine Bilanzierung für Atrazin 6,9 % und für Lindan 16,8 % Verluste berechnet werden. Diese Versuche zeigen, daß sorptionsschwache Aquifer-Sande nur eine geringe Filter- und Pufferkapazität für PSM besitzen. Dies ist für die Bewertung und Prognose einer Grundwasserbelastung von besonderer Bedeutung.

Die Ausbreitung von PSM in einem sorptiven Bodenmaterial zeigt bei Verwendung der gleichen Perkolationsapparatur einen deutlich anderen Verlauf. Aus einer 50 cm mächtigen, geschütteten Bodenschicht eines A_h-Horizontes (Bodentyp: Podsol) traten nach 4wöchiger Versuchsdauer bei kontinuierlichem Wasserdurchfluß weder Lindan noch Atrazin im Perkolat auf.

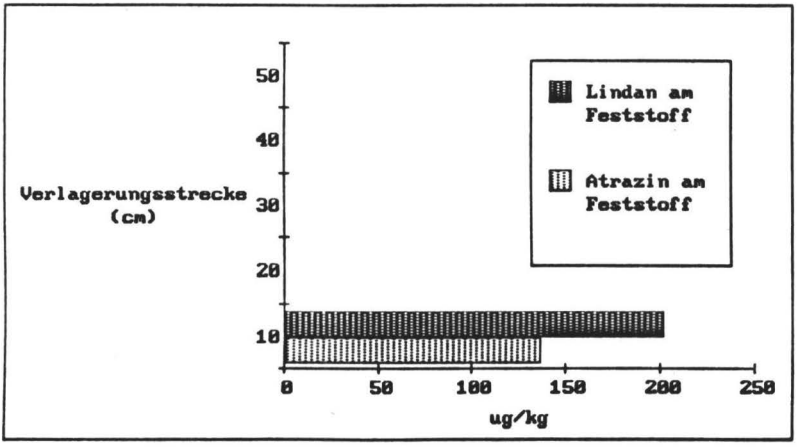


Abb. 4: Atrazin und Lindan am Feststoff in einem Oberboden nach 4wöchiger Versuchsdauer

Die zudotierten Wirkstoffe verbleiben ausschließlich in den er-

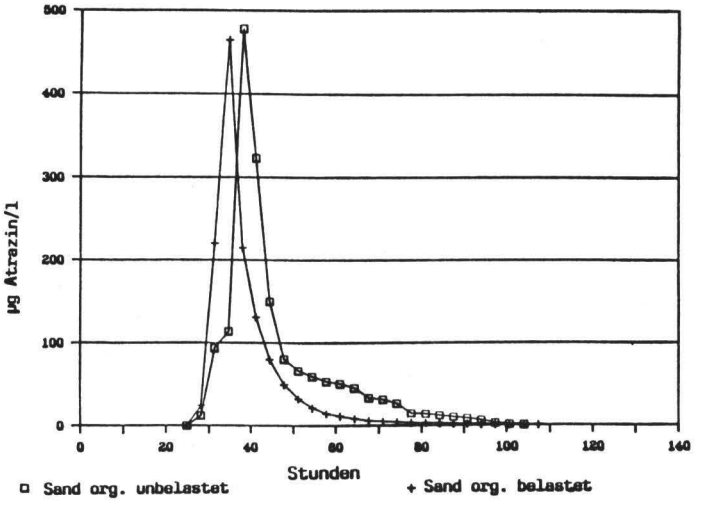


Abb. 5: Konzentrationsverlauf von Atrazin in einem mit Müllsickerwasser organisch belasteten und unbelasteten Aquifer-Sand

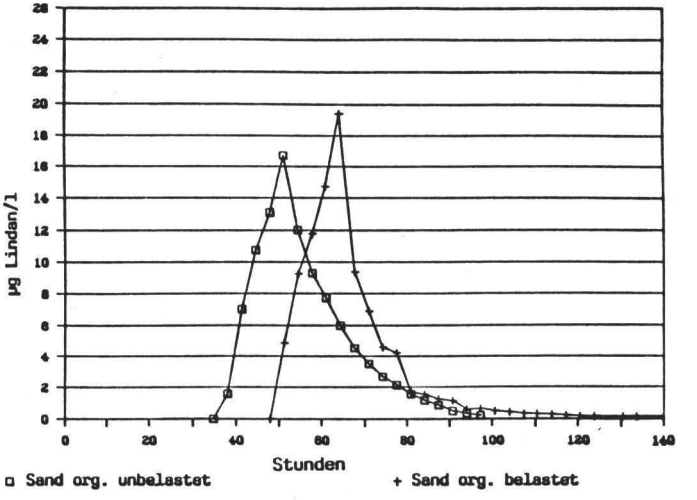


Abb. 6: Konzentrationsverlauf von Lindan in einem mit Müllsickerwasser organisch belasteten und unbelasteten Aquifer-Sand

sten 10 cm der Transportstrecke (Abb. 4), was auch durch die hohen K_d-Werte von > 300 für Lindan und von > 48 für Atrazin im Vergleich zu den in in Abbildung 7 für einen Aquifer-Sand gemessenen Wert zu erklären ist. Die Bilanzierung der zudotierten Wirkstoffmengen ergab einen vollständigen Rückgewinn für Lindan und Verluste für Atrazin von 63,7 %. Die Verluste von Atrazin sind auf Abbauvorgänge zurückzuführen. Die hohen Rückgewinne von Lindan sind durch die starke Adsorption (K_d-Werte >300) am Feststoff bedingt. Dies führt dazu, daß der Wirkstoff kaum bioverfügbar ist und daher auch nicht einem Abbau unterliegt. Die Ergebnisse zeigen, daß in sorptiven Böden auch bei hohen Wasserdurchflußmengen (gesättigter Transport) kein PSM-Austrag erfolgt. Als Transportmechanismus muß in diesem Versuchsansatz mit homogen geschüttetem Bodenmaterial ausschließlich ein Chromatographie-Transport angesehen werden.

Neben dem möglichen Eintrag von PSM durch flächenhafte Anwendung in der Landwirtschaft kann es auch im Abstrombereich von Mülldeponien zu einer Belastung des Untergrundes und des Grundwassers mit Müllsickerwasser und Pflanzenschutzmittel kommen. Dieses Müllsickerwasser kann stark organisch belastet sein und somit durch veränderte Sorption zu einer Beeinflussung des Stofftransports im Grundwasserleiter führen. Durch eine Anreicherung der organischen Substanz im Sediment kann sich die Retardation von PSM verändern.

Die Abbildungen 5 und 6 zeigen vergleichend das Ausbreitungsverhalten von Lindan und Atrazin in einem mit Müllsickerwasser belasten und unbelasteten Sand. Das erste Auftreten von Atrazin verläuft bei beiden Varianten zeitlich parallel. Die Konzentrationsmaxima sind nur geringfügig verschoben (etwa 4 Stunden). Dies wird vor allem auf Inhomogenitäten der Säulenfüllung zurückzuführen sein. Aus den Durchbruchskurven ist abzuleiten, daß Atrazin im organisch belasteten und unbelasteten Aquifer-Sand gleich schnell transportiert wird. Der Desorptionsast zeigt in etwa gleiche Desorptionsraten für beide Versuchsdurchläufe.

Ein anderes Ergebnis zeigt der Vergleich der Ausbreitung von Lindan. Die organisch belastete Variante zeigt eine zeitliche Verzögerung von ca. 13 Stunden zum Zeitpunkt des ersten Auftre-

tens im Perkolat, die auch noch beim Durchbruch der Maximalkonzentrationen festzustellen ist. Aus diesen Ergebnissen ist zu folgern, daß in einem mit organischer Substanz aus Müllsickerwasser angereichertem Substrat die Ausbreitungsgeschwindigkeiten von Lindan verzögert sind, während die von Atrazin unverändert bleiben. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß die organische Substanz des Müllsickerwassers im wesentlichen aus Nicht-Huminstoff-Anteilen besteht. Diese organischen Verbindungen besitzen nur eine geringe Adsorptivität für s-Triazine (9).

4.3 Sorptionsstudien

Ergänzend zu den Transportversuchen wurden Sorptionsstudien mit verschiedenen Aquifer-Sanden durchgeführt. Für die Adsorption sind verschiedene adsorbierende Bestandteile des Untergrunds und verschiedene Adsorptionsmechanismen verantwortlich (z.B. 4, 15, 22).

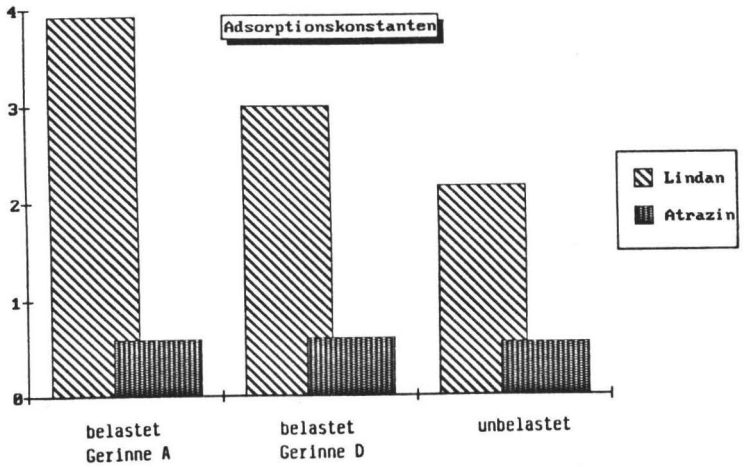


Abb. 7: Adsorption (K_d-Werte) ausgewählter Pflanzenschutzmittel an mit Müllsickerwasser belasteten und unbelasteten Aquifer-Sanden

Die unterschiedliche Adsorption verschiedener PSM läßt sich durch Adsorptionskonstanten (K_d-Werte = mittlerer Verteilungskoeffizient zwischen fester und flüssiger Phase) beschreiben.

Die K_d-Werte für Lindan und Atrazin für die mit Müllsickerwasser organisch belasteten im Vergleich zu unbelasteten Aquifer-Sand sind in Abbildung 7 wiedergegeben. Während für Lindan deutlich höhere Sorptionskonstanten im belasteten Substrat festzustellen sind (maximal 4,0 gegenüber 2,2), bleiben die Werte bei Atrazin nahezu identisch (0,5 - 0,6). Diese unterschiedliche Adsorption führt zu der in den Abbildungen 5 und 6 gezeigten Ausbreitung der PSM in den fliessenden Systemen.

Obwohl aus diesen Sorptionsergebnissen eindeutige Hinweise zum Mobilitätsverhalten der PSM abzuleiten sind, müssen solche stationär ermittelten Sorptionskonstanten zur allgemeinen Beurteilung der Mobilität von PSM in fliessenden Systemen als problematisch angesehen werden, da das Ausmaß der Reversibilität nicht zum Ausdruck kommt. Zur besseren Abschätzung einer potentiellen Grundwassergefährdung sollten vielmehr Sorptionsmessungen in fliessenden Systemen durchgeführt werden, wie es in weiteren Arbeiten geplant ist. Auf die generelle Problematik von Sorptionstests weist bereits Friesel (10) hin.

Tab. 2: Vergleich von Sorptionskonstanten (K_d) und Retardierungsfaktoren (R_d) im organisch belasteten Gerinnematerial (Gerinne D)

	K_d	R_d
Lindan	3,0	2,1
Atrazin	0,6	1,1

Die Verzögerung der Ausbreitung durch ständige Adsorptions- und Desorptionsvorgänge kann durch eine Verzögerungsgleichung ausgedrückt werden (22). Dabei gibt die Retardierung (R_d) die Geschwindigkeit an, mit der ein Stoff relativ zum Wasser im Untergrund tranportiert wird. Bei K_d-Werten > 0 ist die Bewegung des zu untersuchenden Stoffes im Sediment gegenüber der

Wasserbewegung verzögert (R_d-Werte > 1). Nach den Sorptionskonstanten in Tabelle 2 hätte Lindan rund 5fach stärker im Sediment retardiert werden müssen. Diese starke Retardierung tritt jedoch im Sediment nicht auf (R_d= 1,97). Daher ist die Bestimmung von Retardationsfaktoren für bestimmte Sedimentbereiche insbesondere für die Modellierung von Ausbreitungsvorgängen und Prognosen zur Belastungssituation von Grundwasserkörpern unerläßlich.

4.4 Grundwassergerinne

Nachdem bei Herklotz und Pestemer (16) das Ausbreitungsverhalten von Simazin und Lindan nach punktueller, einmaliger und hoch konzentrierter Zudotierung in einem künstlichen Porengrundwasserleiter beschrieben wurde, sind in der vorliegenden Untersuchung die PSM kontinuierlich mit geringerer Konzentration eingespeist worden. Die Abbildungen 8 und 9 zeigen, daß sich Atrazin als Wolke mit dem Wasserstrom durch das Gerinne ausbreitet. Zu Versuchsbeginn treten z.T. sehr starke Konzentrationsschwankungen (Vergleich Meßstelle 2, Höhe 2, und Meßstelle 4, Höhe 3) in den vorderen Gerinnebereichen auf. Dies kann auf nicht vollständige Durchmischung, Bildung bevorzugter Transportpfade und Entstehung von Verdichtungszonen im Bereich von einzelnen Entnahmestellen zurückzuführen sein. Mit zunehmender Fließstrecke ist jedoch ein Konzentrationsausgleich festzustellen (Abb. 8 b).

Nach Beendigung der PSM-Zudotierung (164. Versuchstag = erster PSM-Nachweis im Gerinneauslauf) zeigt sich ein langsamer Rückgang der Belastung an den vorderen Entnahmestellen (Meßstelle 1 und 2; Abb. 9 a). Mit zunehmender Versuchsdauer kommt es dann durch den Zufluß von PSM-unbelasteten Wassers zu einer allmählichen "Sanierung" des vorderen Grundwasserkörpers (Abb. 9 b) bis unterhalb der jeweils aktuellen Nachweisgrenze.

Die Dauer einer solchen Reinigungphase von Aquifer-Sanden sollte mit Prognosemodellen unter Berücksichtigung der entsprechenden Fließzeiten sowie Sorptions- und Abbauparametern vorhergesagt werden, da entsprechende Feldstudien nur mit wesentlich größerem Aufwand durchgeführt werden können. Aus dem

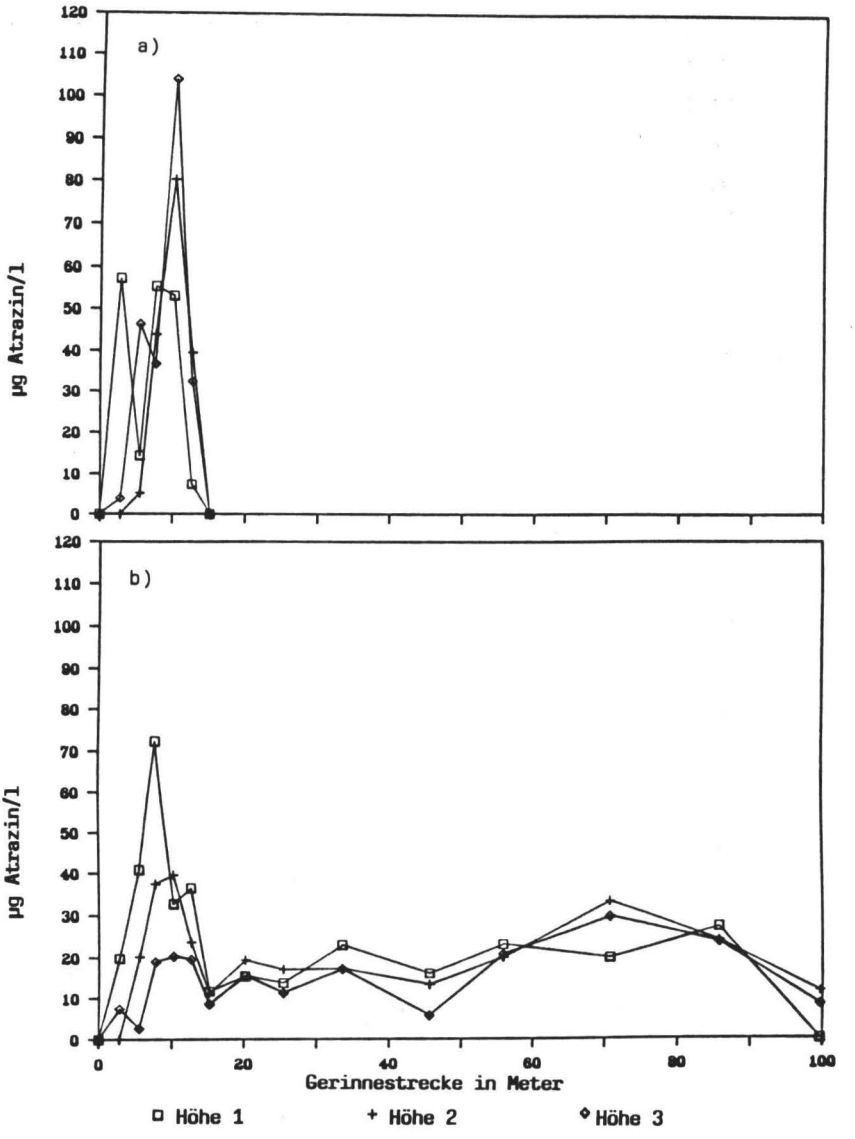


Abb. 8: Atrazinausbreitung im Grundwassergerinne nach kontinuierlicher Zudotierung (a = 31 Tage, b = 170 Tage nach Zudotierung)

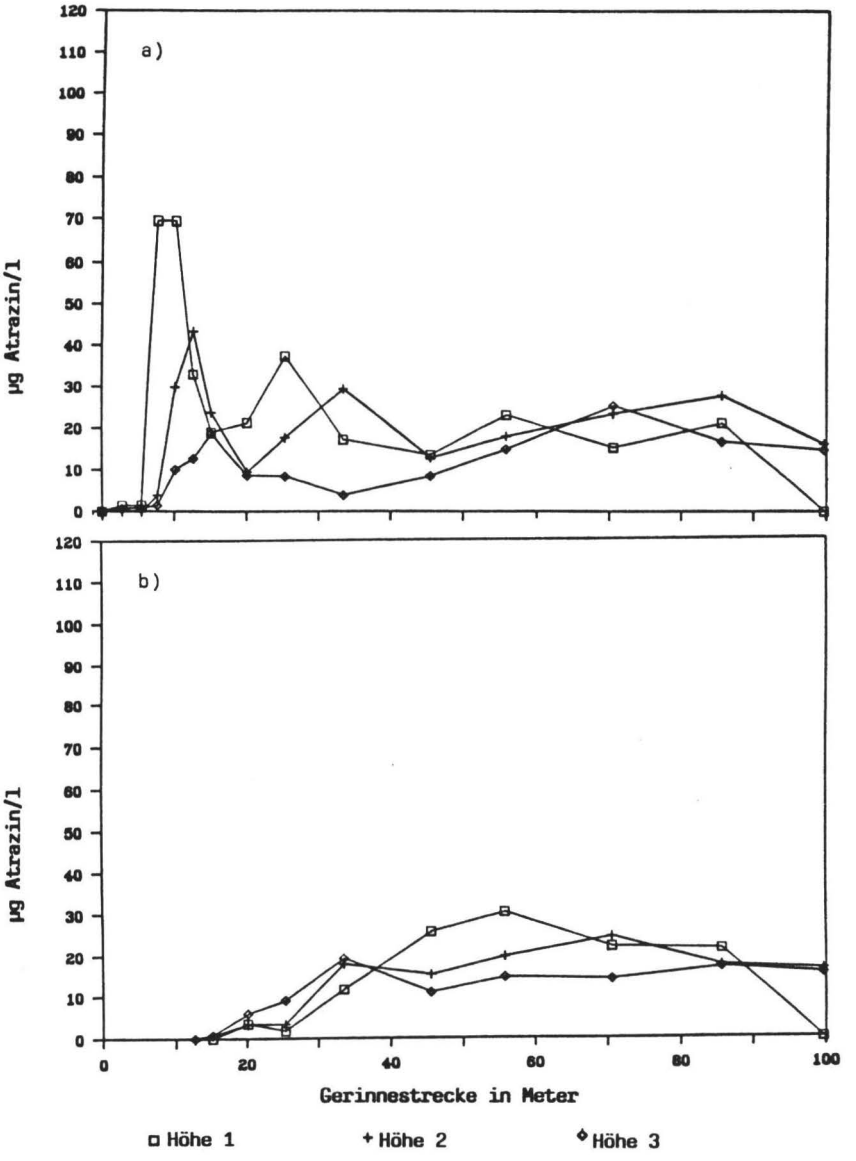


Abb. 9: Atrazinausbreitung im Grundwassergerinne nach kontinuierlicher Zudotierung (a = 196 Tage, b = 252 Tage nach Zudotierung)

Ausbreitungsverhalten eines PSM im Vergleich zu einem sorptionsinerten Tracer (LiCl) läßt sich die Retardierung für eine größere Fließstrecke über die jeweiligen Abstandsgeschwindigkeiten berechnen, wie es in Abbildung 10 für Atrazin dargestellt ist.

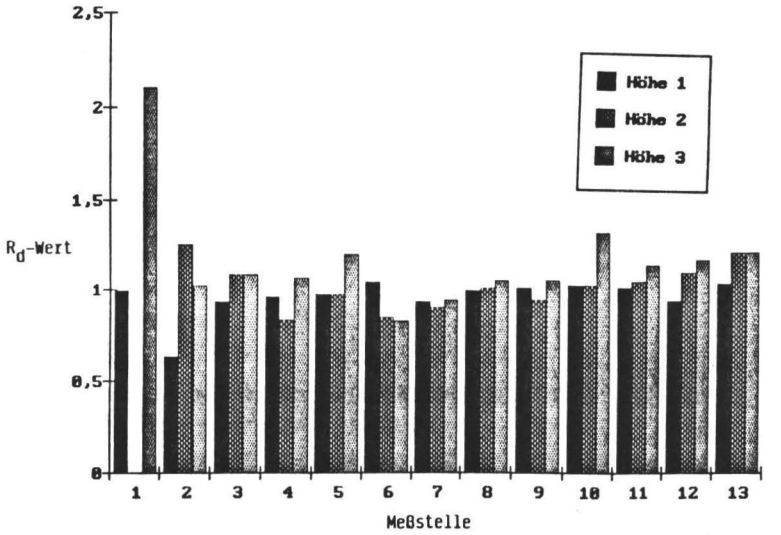


Abb. 10: Retardation von Atrazin im Grundwassergerinne

Die mittlere Retardierung von Atrazin liegt für alle Meßstellen und -höhen im Grundwassergerinne bei etwa 1. Atrazin bewegt sich daher nahezu mit der Wasserfront durch das Gerinne. Diese geringe Retardierung von Atrazin konnte für Aquifer-Sanden mit ähnlichen geochemischen Eigenschaften in Laborversuchen (23) bestätigt werden. Auch die von Herklotz und Pestemer (16) nach punktueller Belastung des Gerinnes ermittelten Retardationsfaktoren zeigten nur eine geringe Rückhaltewirkung des Sediments für Simazin (R_d = 1,1). Nach den von Helling (14) aufgestellten Mobilitätsklassen für PSM in Böden gelten die s-Triazine Atrazin und Simazin als mittel mobil.

In sorptionsschwachen Aquifer-Sanden sind die beiden PSM nach den Ergebnissen als stark mobil einzustufen. Dies ist bei auftretenden Grundwasserbelastungen insbesondere bei der Erstellung von Sanierungskonzepten zu berücksichtigen.

Unser Dank gilt der DFG für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Schwerpunktprogramms "Schadstoffe im Grundwasser"

Literatur:

1. Anonym: Trinkwasserverordnung (TrinkwV) vom 22. Mai 1986, BGBL. I (1986), 760-773

2. Baier, Ch., Hurle, K., Kirchhoff, J.: Datensammlung zur Abschätzung des Gefährdungspotentials von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen für Gewässer. DVWK Schriften 74, (1985)

3. BGW: Vorkommen von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen in Brunnen-, Uferfiltrat-, Quellen- und Grundwasser, Stand: 06.04.1988

4. Calvet, R.: Adsorption - Desorption Phenomena. In: Hance, R.J. (Ed.): Interactions between herbicides and the soil. Academic Press (1980), 1-30

5. COHEN, S.Z.: "List of Potential Ground - Water Contaminants", Office of Pesticide Programs (TS - 769C) Enviromental Protection Agency, Washington, DC 20460, August 28, 1984

6. COHEN, S.Z., EIDEN, C., LORBER, M.N.: Monitoring ground water for pesticides in the U.S.A. ACS Symp. Ser., 315 (1986), 170-196

7. COHEN, S.Z., GREEGER, S.M., CARSEL, R.F., ENFIELD, C.D.: Potential for Pesticide Contamination of Groundwater Resulting from Agricultural Uses. ACS Symp. Ser., 259 (1984), 297-325

8. Collins, H.J., Regner, J., Namuth, M.: Untersuchungen an künstlichen Grundwasserleitern. DFG-Bericht CO 76/21 (1982)

9. Dunigan, E.P., McIntosh, T.H.: Atrazine-soil organic matter interactions. Weed Sci. 19 (1971), 279-282

10. Friesel, P.: Erfahrungen mit Sorptionstests für die Prüfung der Umweltverträglichkeit von Chemikalien in Böden. Schr.-Reihe Verein WaBoLu 64 (1986), 171-178

11. Friesel, P., Stock, R., Ahlsdorf, B., Kunowski, J., Steiner, B., Milde, G.: Untersuchung auf Grundwasserkontaminationen durch Pflanzenbehandlungsmittel - eine Bestandsaufnahme an ausgewählten Grundwasserlagerstätten - Umweltbundesamt, Materialien 3/87 (1987)

12. Häfner, M.: Eintrag von Pflanzenschutzmitteln in Grundwasser unter verschiedenen hydrogeologischen Bedingungen. In diesem Band

13. Harkin, J.M., Jones, F.A., Fathulla, R.N., Dzantor, E.K. & D.G. Kroll: Fate of aldicarb in Wisconsin groundwater. ACS Symp. Ser. 315 (1986), 219 - 255

14. Helling, C.S., Kearney, P.C., Alexander, M.: Behavior of pesticides in soils. Advan. Agron. 23 (1971), 147-240

15. Herklotz, K.: Sorptions- und Mobilitätsverhalten von ausgewählten Pestiziden in Hausmüll, Böden und Porengrundwasserleitern. Dissertation Universität Hannover (1985)

16. Herklotz, K., Pestemer, W.: Modelluntersuchungen zur Charakterisierung des Mobilitätsverhaltens von Pflanzenschutzmitteln. Schr. - Reihe Verein WaBoLu 68 (1987), 191-201

17. Hurle, K., Gießl, H., Kirchhoff, J.: Über das Vorkommen einiger ausgewählter Pflanzenschutzmittel im Grundwasser. Schr.-Reihe Verein WaBoLu 68 (1987), 169-190

18. IPS: Pflanzenschutzwirkstoffe und Trinkwasser. Ergebnisse einer Untersuchungsreihe der Pflanzenschutzindustrie (1987)

19. Krawchuk, B.P., Webster, S.: Groundwater contamination with the pesticides chlorothalonil, carbofuran and 2,4-D under an irrigated Canadian prairie farm. - In VAN DUIJVENBOODEN & VAN WAEGENINGH (eds): Vulnerability of Soil and Groundwater to Pollutants. Proceedings and Information No. 38, International Conference Noordwijk aan Zee, Niederlande (1987), 767-774

20. Loch, J.P.G., Hoekstra, R.: Spuren von Pflanzenbehandlungsmitteln im Grundwasser - Konzeptionen und erste Ergebnisse von Labor- und Felduntersuchungen in Böden hoher Durchlässigkeit in den Niederlanden. Schr.-Reihe Verein WaBoLu 68 (1987), 247-264

21. Mackay, D.M., Roberts, P.V. & Cherry, J.A.: Transport of organic contaminants in groundwater.- Environ. Sci. Technol. 19 (1985), 384-392

22. Matthess, G., Isenbeck, M., Pekdeger, A., Schenk, D. & J. Schröter: Der Stofftransport im Grundwasser und die Wasserschutzgebietsrichtlinie W 101. Forschungsbericht 10202202/09, Berichte 7/85, Umweltbundesamt, 1985

23. Nordmeyer, H., Pestemer, W.: Charakterisierung verschiedener Bodenhorizonte im Hinblick auf das räumlich-zeitliche Ausbreitungsverhalten von Pflanzenschutzmitteln. Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft 55/I (1987), 403-408

24. OECD: OECD-Guideline for testing of chemicals (106), Adsorption/Desorption (1981)

25. Perkow, W.: Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel. Verlag Paul Parey (1983)

26. Pestemer, W.: Untersuchungen zum Verhalten und zu Nebenwirkungen von Herbiziden im Boden. Habilitationsschrift, Universität Hannover (1984)

27. Pestemer, W., Nordmeyer, H.: Sorption von ausgewählten Pflanzenschutzmitteln an unterschiedlichen Schlauchmaterialien. Zbl. Bakt. Hyg. B. (1988), im Druck

28. Pestemer, W., Nordmeyer, H., Scholz, G.: Abbauverhalten von Pflanzenschutzmitteln in Porengrundwasserleitern. In diesem Band

29. Roth, M.: Grundwasserbelastung durch Pflanzenschutzmittel in Baden-Würtenberg Konzeption, Ergebnisse, Ausblick. Schr.-Reihe Verein WaBoLu 68 (1987), 143-148

30. Schneider, A.D., Wiese, A.F., Jones, O.R.: Movement of three herbicides in a fine sand aquifer. Agron. Journal 32 (1977), 432-436

31. Spillmann, P. (Hrsg.): Wasser- und Stoffhaushalt von Abfalldeponien und deren Wirkungen auf Gewässer. Forschungsbericht der DFG, Verlag Chemie, Weinheim (1986)

32. Stalder, L., Pestemer, W.: Availability of herbicide residues in soil. Part 1. A rapid method for estimating potentially available residues of herbicides. Weed Research 20 (1980), 341-347

33. Stock, R., Friesel, P., Milde, G.: Grundwasserkontaminationen durch Pflanzenbehandlungsmittel in der Niederen Geest Schleswig-Holsteins und im Emsland. Schr.-Reihe Verein WaBoLu 68 (1987), 209-224

34. 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

Wichtige Aspekte zum Schutz des Grundwassers vor Pflanzenschutzmittel-Rückständen - dargestellt am Beispiel der Chlortriazine, Atrazin, Simazin und Terbuthylazin

M. Häfner

1. Zusammenfassung

Gesamtziel des vorliegenden Forschungsvorhabens, das aus Mitteln des Bundesministeriums für Forschung und Technologie gefördert wird, ist es, den Boden hinsichtlich seiner Wirkung als "Filter und Puffer" für Pflanzenschutzmittel-Rückstände bewerten und damit konkrete Aussagen über die Gefährdung des Grundwassers durch Pflanzenschutzmittel-Rückstände machen zu können. Dabei werden zur Abklärung der einzelnen Sachfragen Rammkernbohrungen sowohl in hydrogeologisch günstigen als auch hydrogeologisch ungünstigen Wassereinzugsgebieten durchgeführt und Pegel angelegt. Parallel zu den Versuchen im Freiland erfolgen Modelluntersuchungen im Labor auf der Grundlage der Richtlinien für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln Teil IV 4-2 der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft.

Aus den Modelluntersuchungen geht hervor, daß der Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff Terbuthylazin im Boden stärker festgelegt wird als Atrazin und Simazin, die mit einer Wasserschutzgebietsauflage belegt sind. Da die Trinkwasser-Verordnung die Einbeziehung von Abbauprodukten in die Grenzwerte für Pflanzenschutzmittel-Rückstände vorsieht, zogen wir auch die Desethylabbauprodukte der zuvor genannten Chlortriazine in die Untersuchungen mit ein. Dabei ergibt sich ein interessanter Aspekt: Das

Desethylabbauprodukt von Terbuthylazin ist im Boden ähnlich beweglich wie Atrazin, das neuerdings eine W1-Auflage hat. Im einzelnen ergibt sich an Hand der Laborversuche die Abstufung der Mobilität der drei Chlortriazine und ihrer Desethylabbauprodukte im Boden wie folgt: Desethylatrazin ≈ Desethylsimazin > Atrazin ≈ Simazin ≈ Desethylterbuthylazin > Terbuthylazin.

Die ersten Ergebnisse von Freilandversuchen, bei denen Rammkernbohrungen durchgeführt wurden, lassen den Schluß zu, daß in Grundwassereinzugsgebieten mit ungünstigen hydrogeologischen Bedingungen auch Pflanzenschutzmittel ohne Wasserschutzgebietsauflage zu einer nachhaltigen Kontamination des Grundwassers mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen führen können. Als Lösungsmöglichkeit bietet sich an, im Zulassungsverfahren von Pflanzenschutzmitteln bei der Bewertung dieser Stoffe hinsichtlich einer Grundwassergefährdung hydrogeologische Aspekte verstärkt mit einzubeziehen.

2. Einleitung

Die Trinkwasserwerke der Bundesrepublik Deutschland stützen sich bei der Trinkwasserversorgung vorwiegend auf das Grundwasser. Um zu vermeiden, daß das für die Trinkwassergewinnung herangezogene Grundwasser durch wassergefährdende Stoffe wie Krankheitserreger, Erdöl, Chrom- und Cyanverbindungen sowie Pflanzenschutzmittel-Rückstände verunreinigt wird, hat der Deutsche Verein des Gas- und Wasserfaches e.V., Eschborn, Richtlinien für die Ausweisung von Wasserschutzgebieten erstellt (1). Die Kriterien, die der ordnungsgemäßen Ausweisung eines Schutzgebietes für Grundwasser zugrunde liegen, gehen aus der Abbildung 1 hervor.

Die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln in Wasserschutzgebieten ist durch eine Reihe von Verordnungen und Auflagen geregelt. Hierzu zählen auf Bundesebene die Pflanzenschutzmittel-Anwendungsverordnung in der Fassung vom 21. März 1986 (2) und die Wasserschutzgebietsauflagen W1, W2 und W3 der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft Braunschweig. Diese Wasserschutzgebietsauflagen werden in Tabelle 1 erläutert (3). Darüber hinaus hat das Land Baden-Württemberg zum Schutz des Grund-

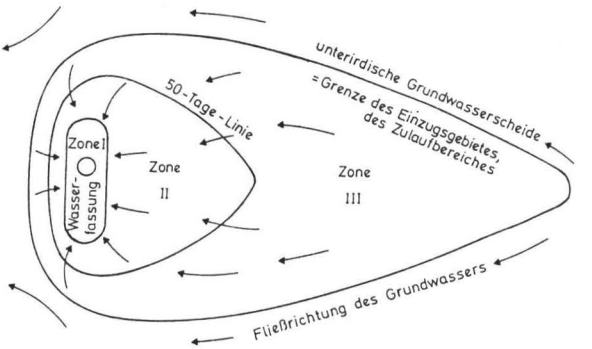


Abb. 1. Grundriß eines Grundwasser-Schutzgebietes. Die Ausweisung von Grundwasser-Schutzgebieten schafft die Voraussetzung dafür, daß der Gesetzgeber bestimmte Maßnahmen und Handlungen zum Schutz des Grundwassers verbieten bzw. einschränken kann. Bei Festsetzung dieser Schutzgebiete nach den vom Deutschen Verein des Gas- und Wasserfaches e.V., Eschborn, aufgestellten Richtlinien ist ein Schutzgebiet in drei Zonen untergliedert. Dabei umfaßt die Schutzzone I (=Fassungsbereich) die unmittelbare Umgebung der Quellfassung und ist meist eingezäunt. Die anschliessende Schutzzone II (=Engere Schutzzone) schließt das Gebiet ein, von dessen äußeren Grenzen das Grundwasser 50 Tage bis zum Erreichen der Quellfassung benötigt und die Schutzzone III(=Weitere Schutzzone) schließlich umfaßt das Gebiet zwischen der 50-Tage-Linie und der unterirdischen Grundwasserscheide. Dabei ist bei größerer Ausdehnung der Schutzzone III diese oftmals in die Unterzonen IIIa und IIIb aufgeteilt. Den Wasserschutzgebietsauflagen der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft liegt die zuvor skizzierte Unterteilung eines Grundwasser-Schutzgebietes zugrunde.

Nicht immer ist es jedoch der Wasserbehörde möglich, die 50-Tage-Linie für die Ausweisung der Schutzzone II einzuhalten. Diese Schutzzone wird aus verschiedenen Gründen des öfteren enger ausgelegt. Daraus ergibt sich, daß sich die Wasserschutzgebietsauflage W2 teilweise oder ganz auf die Schutzzone II ausdehnen kann und in diesen Fällen die entsprechenden Mittel auch in Schutzzone III bzw. auf Flächen dieser Schutzzone nicht angewendet werden dürfen. Daher ist im Einzelfall unter Einschaltung der örtlichen Behörden stets zu prüfen, auf welche Gebiete genau sich die Wasserschutzgebietsauflagen erstrecken.

Tebelle 1. Wasserschutzgebietsauflagen der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft Braunschweig

---

W1= Keine Anwendung, Aufbewahrung oder sonstiger Umgang mit Präparat oder Behandlungsflüssigkeit in Zuflußbereichen (Einzugsgebieten) von Grund- und Quellwassergewinnungsanlagen bzw. Trinkwassertalsperren.

W2= Die Anwendung, Aufbewahrung oder der sonstige Umgang mit Präparat oder Behandlungsflüssigkeit in Zuflußbereichen (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 wurden, sind Anwendung, Aufbewahrung oder sonstiger Umgang mit Präparat oder Behandlungsflüssigkeit nur in Zone III zulässig. In Zuflußbereichen von Trinkwassertalsperren sind die genannten Handlungen nicht erlaubt.

W3= In Zuflußbereichen (Einzugsgebieten) von Grund- und Quellwassergewinnungsanlagen ist die Durchführung des Tauchens 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. 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 Zuflußbereichen von Trinkwassertalsperren ist die Anwendung nicht erlaubt.

---

wassers die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln in Wasserschutzgebieten durch die Schutzgebiets- und Ausgleichsverordnung weiter eingeschränkt (4).

Pflanzenschutzmittel unterliegen nach ihrer Ausbringung im Boden vielfältigen Umsetzungen und Veränderungen. Die wichtigsten dieser Vorgänge sind

- Anlagerung (Adsorption) an Bodenpartikel. Dabei fungieren als Adsorbens hauptsächlich der Humus, der Ton und Feinschluff sowie in gewissem Umfang auch der Mittelschluff
- Einlagerung in Bodenpartikel (Absorption)
- chemische Reaktionen. Hierbei werden die Pflanzenschutzmittel umgewandelt oder abgebaut.
- biologische Vorgänge. Diese bewirken eine Verringerung der Pflanzenschutzmittel-Konzentration, beispielsweise durch Umwandlung oder einen Abbau. In diesem Zusammenhang kommen mikrobiellen Umsetzungen der Pflanzenschutzmittel eine entscheidend wichtige Rolle zu. Daneben ist auch die Aufnahme der Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe einschließlich ihrer Abbauprodukte durch die Pflanzen zu diskutieren.
- Verdampfung. Die organischen Pflanzenschutzmittel haben einen mehr oder weniger großen Dampfdruck. Als Folge davon können sie vom Boden in die Atmosphäre entweichen. Auch eine Codestillation mit Wasser ist in Betracht zu ziehen.
- photochemische Zersetzung der Pflanzenschutzmittel und ihrer Folgeprodukte an der Erdoberfläche.

Je nach Art des ausgebrachten Pflanzenschutzmittels und Beschaffenheit des Untergrunds laufen die zuvor skizzierten Vorgänge mehr oder weniger schnell ab. Die volle Entfaltung dieser "Reinigungsprozesse" ist so gesehen sowohl von den Eigenschaften des Pflanzenschutzmittels als auch des Untergrunds abhängig. Natürlich üben auch Umwelteinflüsse wie Witterungsbedingungen einen Einfluß auf die"Reinigungsprozesse"aus. Dabei besteht bei nicht vollständigem Ablauf dieser Prozesse in der Deckschicht und im Grundwasserleiter die Gefahr, daß das geförderte Grundwasser mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen kontaminiert ist.

Bei der Diskussion über die Kontamination des Grundwassers mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen wird immer wieder der Wirkstoff Atrazin angeführt, der in einer Reihe von Quellfassungen und Brunnen nachgewiesen wurde (5, 6, 7). Die Anwendung dieses herbiziden Wirkstoffes erfolgt vorwiegend im Maisanbau, der in den letzten Jahrzehnten stark ausgeweitet wurde. Allein in der Bundesrepublik Deutschland stieg die Maisanbau-

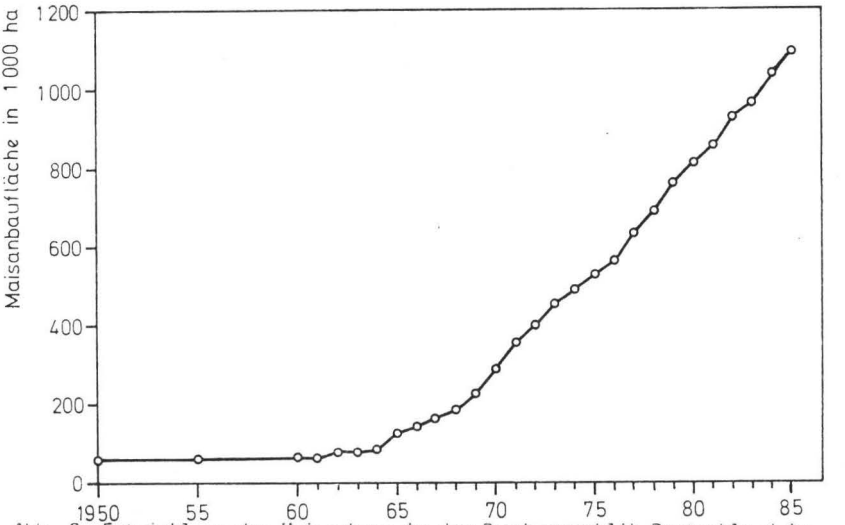


Abb. 2. Entwicklung des Maisanbaus in der Bundesrepublik Deutschland im Zeitraum von 1950 bis 1985.

fläche - wie aus der Abbildung 2 hervorgeht - von 52.000 ha Anfang der 50er Jahre um das 20fache auf 1,1 Millionen ha im Jahr 1985. Parallel hierzu stieg der Absatz von Atrazin, das seit 1958 als selektiv wirkendes Herbizid für landwirtschaftliche Kulturen sowie als Totalherbizid für unbebaute Flächen verwendet wird. Dabei konnte Atrazin zunächst sowohl im Frühjahr als auch im Herbst zur Unkrautbekämpfung eingesetzt werden. Für das Jahr 1980 beispielsweise, in dem die Maisanbaufläche 814.000 ha umfaßte, wird unter Zugrundelegung eines durchschnittlichen Atrazin-Verbrauchs von 1,2 kg Atrazin pro ha die ausgebrachte Atrazin-Menge überschlägig auf 976 Tonnen geschätzt. Unter den rund 300 in der Bundesrepublik Deutschland zugelassenen Wirkstoffen, deren Verkaufsvolumen gegen-

wärtig jährlich bei ca. 30.000 Tonnen liegt, spielt daher der Wirkstoff Atrazin eine wichtige Rolle. Es scheint daher gerechtfertigt zu sein, bei der Untersuchung von Grundwasserproben hinsichtlich einer Kontamination mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen Atrazin vorläufig quasi als "Leitsubstanz" zu betrachten.

Bei der Suche nach den Ursachen des Atrazin-Eintrags in das Grundwasser wurden auch die Herbst- und Winteranwendungen von Pflanzenschutzmitteln einer kritischen Überprüfung unterzogen. Dabei zeigte sich, daß Herbst- und Winteranwendungen bei im Boden beweglichen Pflanzenschutzmitteln aus der Sicht des Grundwasserschutzes problematisch sein können und daher der Frühjahrsanwendung von Pflanzenschutzmitteln ein gewisser Vorrang einzuräumen ist. Der Grund hierfür ist, daß die Wirkstoffe in den Herbst- und Wintermonaten nur langsam abgebaut werden und im Zeitraum unmittelbar nach der Herbst- und Winteranwendung sich reichlich Sickerwasser bildet, das das Haupttransportmittel für die Pflanzenschutzmittel in das Grundwasser darstellt (8, 9, 10, 11).

Um den Atrazin-Eintrag in das Grundwasser zu minimieren, wurde die Zulassung der Herbstanwendung atrazinhaltiger Präparate zum Januar 1987 beendet (12). Weiterhin wurden zur Reduzierung des Atrazin-Eintrags in das Grundwasser vier weitere Minimierungsmaßnahmen für atrazinhaltige Präparate verfügt, nämlich

- Beschränkung der Atrazin-Anwendung auf den Maisanbau (außer Gemüsemais)
- generelle Untersagung der Anwendung atrazinhaltiger Pflanzenschutzmittel in Wasserschutzgebieten und damit eine Umwandlung der bisherigen W2- in eine W1-Auflage.
- Anwendung nur noch im Nachauflaufverfahren, wobei die Behandlung spätestens zum 30.6. abgeschlossen sein muß
- Beschränkung des Wirkstoffaufwands auf 1,0 Kilogramm pro ha und Jahr. Mehrfachanwendungen und Überdosierungen atrazinhaltiger Präparate sind daher in Zukunft untersagt.

Die generelle Untersagung der Anwendung atrazinhaltiger Mittel in Wasserschutzgebieten lenkt den Blick auf Alternativpräparate. In diesem Zusammenhang bietet sich die Anwendung von Gardoprim 500 flüssig an, das keine Wasserschutzgebietsauflage aufweist. Gardoprim 500 flüssig mit dem Wirkstoff Terbuthylazin ist laut Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis mit 2 l/ha vor der Saat mit Einarbeitung zur Bekämpfung der Einjährigen Rispe und zweikeimblättriger Unkräuter sowie mit 1,5 l/ha im Vorauflauf zur Bekämpfung von aus Samen auflaufenden zweikeimblättrigen Unkräutern ausgewiesen (3). Der Wirkstoff Terbuthylazin dieses Handelspräparates ist 2-Chlor-4-ethylamino-6-tert.butylamino-1,3,5-triazin und steht damit in enger Verwandtschaft zu Atrazin, das chemisch gesehen 2-Chlor-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin darstellt. Die beiden Wirkstoffe unterscheiden sich folglich nur durch den Alkylsubstituenten der Aminogruppe in 6-Stellung des 1,3,5-Triazinringes. Aus diesem Grund wird verschiedentlich befürchtet, daß das dem Atrazin chemisch sehr ähnliche Terbuthylazin bei intensiver Anwendung ebenfalls in das Grundwasser eingetragen und damit auch nach Anwendung terbuthylazinhaltiger Handelspräparate der in der Trinkwasserverordnung von 1986 (13) genannte Grenzwert von 0,1 Mikrogramm Wirkstoff einschließlich toxikologischer Hauptmetaboliten pro Liter Wasser überschritten wird. Weiterhin wird vermutet, daß große Anteile des bisher ausgebrachten Atrazins noch nicht die Quellfassungen erreicht haben und daher trotz drastischer Anwendungsbeschränkungen noch über viele Jahre hinweg mit unzulässig hohen Atrazinkonzentrationen im geförderten Grundwasser zu rechnen ist.

Vor diesem Hintergrund führt die Landesanstalt für Pflanzenschutz ein Forschungsprogramm durch, das aus Mitteln des Bundesministeriums für Forschung und Technologie gefördert wird. Gesamtziel dieses Forschungsvorhabens ist es, den Boden hinsichtlich seiner Wirkung als "Puffer und Filter" für Pflanzenschutzmittel bewerten und damit letztendlich konkrete Aussagen über die Gefährdung des Grundwassers durch Pflanzenschutzmittel-Rückstände machen zu können. Dabei werden zur Abklärung der einzelnen Sachfragen Rammkernbohrungen sowohl in hydrogeologisch günstigen als auch hydrogeologisch ungünstigen Wassereinzugsgebieten durchgeführt und Pegel angelegt. Parallel zu den Versuchen im Freiland erfolgen Modelluntersuchungen im Labor auf der Grundlage der Richtlinien

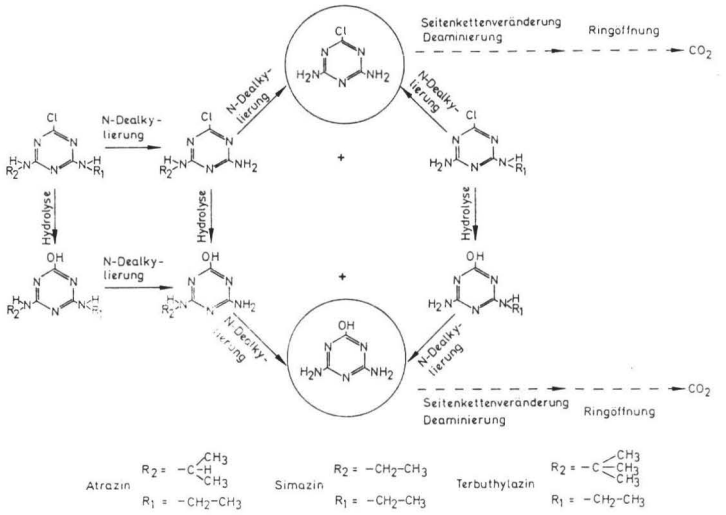


Abb. 3. Hauptabbauwege der Wirkstoffe Atrazin, Simazin und Terbuthylazin im Boden.

für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln Teil IV 4-2 der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft (14). Durch Korrelation der Ergebnisse dieser Modelluntersuchungen mit den Ergebnissen der Freilandversuche soll schließlich die Aussagekraft der einfach durchzuführenden Modellversuche abgeschätzt werden. In die erste Versuchsserie wurden entsprechend der Aktualität atrazinhaltige, simazinhaltige und terbuthylazinhaltige Handelspräparate einbezogen. Die gleichzeitige Überprüfung des seit 1956 in die landwirtschaftliche Praxis eingeführten Wirkstoffs Simazin bot sich insofern an, als dieser ebenfalls sehr eng mit Atrazin chemisch verwandt ist und verschiedentlich auch schon in Grundwasserproben nachgewiesen wurde (beispielsweise 15). In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, daß 1985 für Simazin eine W2-Auflage ausgewiesen wurde (16). Die Strukturformeln der herbiziden Wirkstoffe Atrazin, Simazin und Terbuthylazin gehen im einzelnen aus der Abbildung 3 hervor, die gleichzeitig über die Hauptabbauwege dieser

Stoffe informiert.

3. Modelluntersuchungen

3.1 Methodik

Die Modelluntersuchungen zum Versickerungsverhalten von Pflanzenschutzmittel-Rückständen wurden analog den Angaben in den Richtlinien für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln Teil IV 4-2 "Versickerungsverhalten von Pflanzenschutzmitteln" der Biologischen Bundesanstalt

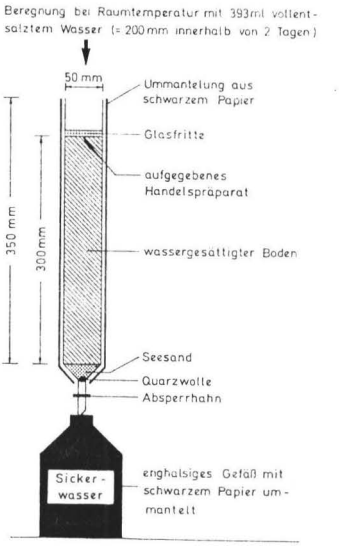


Abb. 4. Versuchsaufbau für die Überprüfung des Versickerungsverhaltens von Pflanzenschutzmitteln gemäß den Richtlinien für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln Teil IV 4-2 der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft Bundesrepublik Deutschland (14).

für Land- und Forstwirtschaft durchgeführt. Die Versickerungstests basieren auf einer mit einem Standardboden gefüllten Glassäule. Bei der Herstellung der Bodensäule wird so verfahren, daß luftgetrockneter Standardboden in eine Glassäule eingefüllt und anschließend mit Wasser gesättigt wird. Nach Aufgabe des Pflanzenschutzmittels wird mit vollentsalztem Wasser beregnet und das aufgefangene Sickerwasser auf Pflanzenschutzmittel-Rückstände untersucht. Der Versuchsaufbau ist aus Abbildung 4 ersichtlich. Als Bodenmaterial verwendeten wir für unsere

Versuche den Standardboden 2.1, der als schwach humoser Sand anzusprechen ist. Der Standardboden wurde von der Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt Speyer bezogen. Die bodenkundlichen Analysenergebnisse der gelieferten Charge sind aus Tabelle 2 ersichtlich. Die Versickerungsversuche selbst wurden mit formulierten Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen durchgeführt. Dabei wurden die Handelspräparate Gesaprim 500 flüssig, Gesatop 500 flüssig und Gardoprim 500 flüssig eingesetzt. Für den ersten Säulenversuch wurden je 294 Mikrogramm eines Handelspräparates bereitgestellt, das entspricht einem Mittelaufwand von 1,5 l/ha, und anschließend gemeinsam auf die 30 cm hohe Bodensäule gebracht. Zum Vergleich sei angeführt, daß Gardoprim 500 flüssig laut Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis von 1986/87 (3) mit 1,5 l/ha zur Bekämpfung von aus Samen auflaufenden zweikeimblättrigen Unkräutern im Vorauflauf ausgewiesen ist.

Tabelle 2. Analysenergebnisse der bodenkundlichen Untersuchung der für die Modelluntersuchungen eingesetzten Charge des Standardbodens 2.1

Parameter		Befund
Organisch C		0,73%
Abschlämmbare Teile unter 0,02 mm		5,2%
pH-Wert		6,0
Kationenaustauschkapazität		4 mval/100 g Boden
Korngrößenverteilung		
0,002 mm	Ton	0,9%
0,002-0,0063 mm	Schluff fein	4,3%
0,0063-0,02 mm	Schluff mittel	
0,02-0,063 mm	Schluff grob	10,0%
0,063-0,2 mm	Sand fein	14,0%
0,2-0,63 mm	Sand mittel	65,1%
0,63-2,0 mm	Sand grob	5,7%

Um unterschiedlich mächtige Deckschichten zu simulieren, stellten wir für eine Versuchsreihe 5 cm, 10 cm, 30 cm, 50 cm und 200 cm hohe Bodensäulen her. Auf jede dieser Säulen wurden 2,7 mg Gesaprim 500 flüssig, 2,7 mg Gesatop 500 flüssig und 2,7 mg Gardoprim 500 flüssig - also jeweils die rund 9fache Präparatemenge gegenüber dem ersten Säulenversuch - gemeinsam aufgegeben.

Schließlich zogen wir durch einen weiteren Versuch auch Abbauprodukte der zuvor genannten Wirkstoffe in das Untersuchungsprogramm mit ein, und zwar das Desethylatrazin, Desethylsimazin und Desethylterbuthylazin. Für die Aufgabe auf eine 30 cm-Bodensäule wurden jeweils 13,7 mg dieser Abbauprodukte eingewogen und danach gemeinsam in 2 ml Aceton gelöst. Nach Auffüllen der acetonischen Lösung mit destilliertem Wasser auf ein Volumen von 10 ml wurde 1 ml der acetonisch-wäßrigen Lösung auf die 30 cm hohe Bodensäule pipettiert. Unmittelbar darauf gaben wir je 2,7 mg Gesaprim 500 flüssig, Gesatop 500 flüssig und Gardoprim 500 flüssig ebenfalls gemeinsam auf die Säule. Da der Wirkstoffgehalt dieser Handelspräparate jeweils ca. 50% beträgt, wurde die 30 cm-Bodensäule praktisch mit gleichen Mengen an Wirkstoffen und ihrer Desethylabbauprodukte belastet. Analoge Modelluntersuchungen wurden auch an einer 200 cm-Bodensäule durchgeführt.

Die Entscheidung, die Desethylabbauprodukte von Atrazin und Terbuthylazin mit in das Forschungsprogramm aufzunehmen, basiert auf der allgemeinen Erfahrung, daß eine Ethylgruppe mikrobiell wesentlich schneller abgebaut wird als eine Isopropyl- oder gar eine tert. Butylgruppe und so gesehen Desethylatrazin und Desethylterbuthylazin relativ stabile Abbauprodukte sind. Das aufgrund seiner Ethylgruppe mikrobiell relativ instabile Desethylsimazin wurde in dem Bodensäulenversuch ergänzend mitgeprüft.

Bei jedem Säulenversuch wurde das an der Glasspitze der Säule abtropfende Sickerwasser in einem abgedunkelten Gefäß gesammelt. Dabei wurden zur Erstellung von "Durchbruchkurven" (Chromatogrammen) die Vorlagen jeweils nach Erhalt von 50 ml Sickerwasser gewechselt und die 50 ml-Sickerwasserfraktionen auf Atrazin, Simazin, Terbuthylazin und ihre

Desethylabbauprodukte hin analysiert. Der Vollständigkeit halber wird im folgenden die Arbeitsvorschrift wiedergegeben.

Arbeitsvorschrift zur gaschromatografischen Bestimmung von Atrazin, Simazin und Terbuthylazin sowie ihrer Desethylabbauprodukte in Sickerwasserproben

50 ml Sickerwasser werden fünfmal mit je 50 ml Dichlormethan (Merck, Art.-Nr. 6050) ausgeschüttelt. Die vereinigten Dichlormethanfraktionen werden über Natriumsulfat (Merck, Art.-Nr. 6649) getrocknet, danach wird über ein Faltenfilter filtriert und anschließend das Dichlormethan am Rotationsverdampfer bis auf einen geringen Teil abgezogen. Nach Entfernen des restlichen Dichlormethans mit Hilfe eines schwachen Stickstoffstroms wird der Rückstand in 3 ml Toluol aufgenommen und gaschromatografisch analysiert. Die gaschromatografischen Bedingungen gehen im einzelnen aus der Tabelle 3 hervor. Ein Gaschromatogramm von Atrazin, Simazin, Terbuthylazin und ihrer Desethylabbauprodukte ist in Abbildung 5 wiedergegeben. Die Wiederfindungsraten liegen bei Zusatz von 0,1-500 Mikrogramm Atrazin, Simazin, Terbuthylazin und ihrer Desethylabbauprodukte zu unbelastetem Sickerwasser im Bereich von 95-100%.

Tabelle 3. Gaschromatografische Bedingungen für die Bestimmung von Atrazin, Simazin und Terbuthylazin sowie ihrer Desethylabbauprodukte

Gaschromatograf:	HP 5730A, splitless	
Säule:	25 m Carbowax 20M	
Detektor:	NPD	
Temperaturprogramm:	initial value:	100°C
	initial time:	2 min
	rate:	8°/min
	final value:	230°C
	final time:	8 min

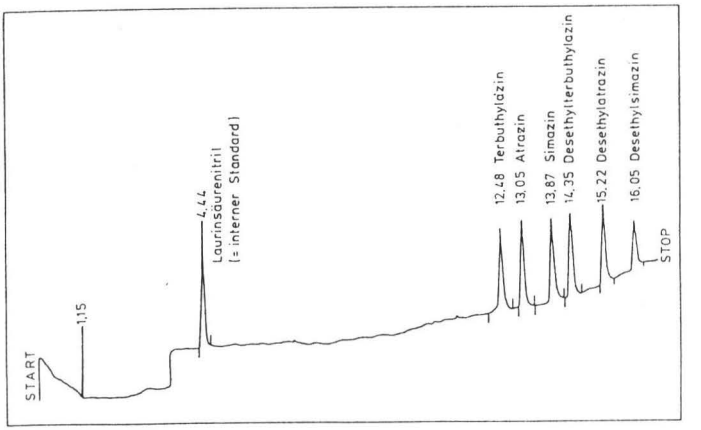


Abb. 5. Gaschromatogramm von je 0,1 ng Terbuthylazin, Atrazin, Simazin, Desethylterbuthylazin, Desethylatrazin und Desethyl simazin (Einspritzvolumen 1 µl).

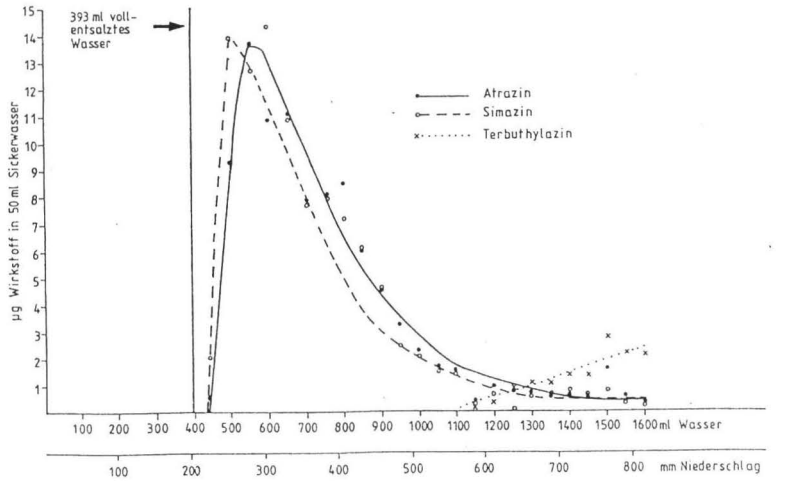


Abb. 6. Elutionsbanden von Atrazin, Simazin und Terbuthylazin für eine 30 cm-Bodensäule, die entsprechend den Richtlinien für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln Teil IV 4-2 der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft hergestellt wurde.

3.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Durchbruchkurve des ersten Säulenversuchs, bei dem 294 Mikrogramm Gesaprim 500 flüssig, Gardoprim 500 flüssig und Gesatop 500 flüssig gemeinsam auf eine 30 cm-Bodensäule gebracht wurden, sind in Abbildung 6 wiedergegeben. Die Abbildungen 7a - 7e dagegen zeigen die Durchbruchkurven für die 5 cm-, 10 cm-, 30 cm-, 50 cm- und 200 cm-Bodensäulen, auf die jeweils 2,7 mg Gesaprim 500 flüssig, 2,7 mg Gardoprim 500 flüssig und 2,7 mg Gesatop 500 flüssig gemeinsam aufgebracht wurden. In den Abbildungen 8a - 8c sind die Durchbruchkurven für Atrazin, Simazin und Terbuthylazin und ihrer entsprechenden Desethylabbauprodukte für die 30 cm-Bodensäule dargestellt, wobei zur besseren Übersicht in jeder Abbildung jeweils ein Wirkstoff und sein entpsrechendes Desethylabbauprodukt zusammengefaßt sind. Die Abbildungen 9a - 9c schließlich zeigen die Durchbruchkurven von Atrazin, Simazin, Terbuthylazin und ihrer

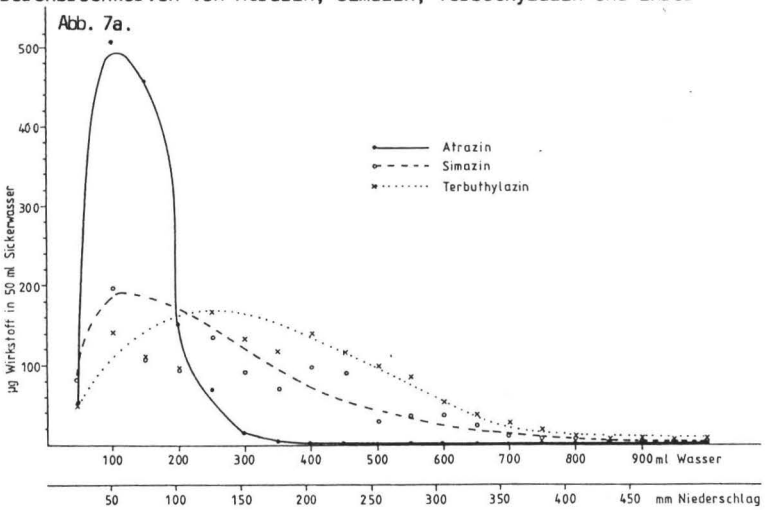
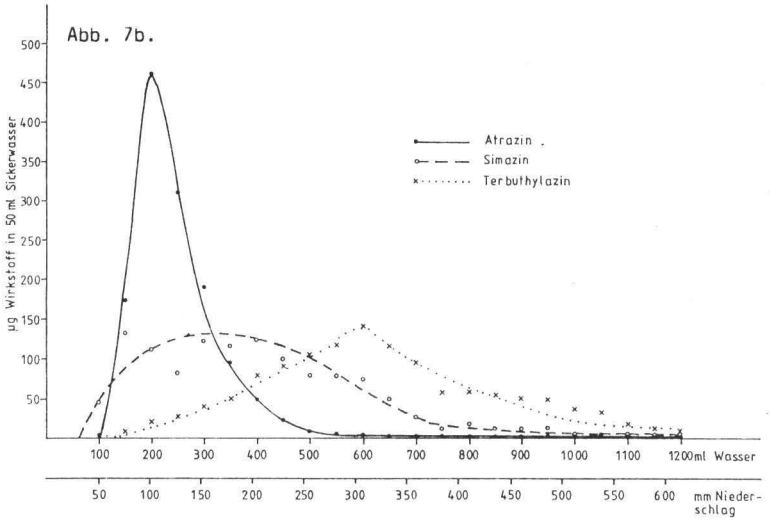
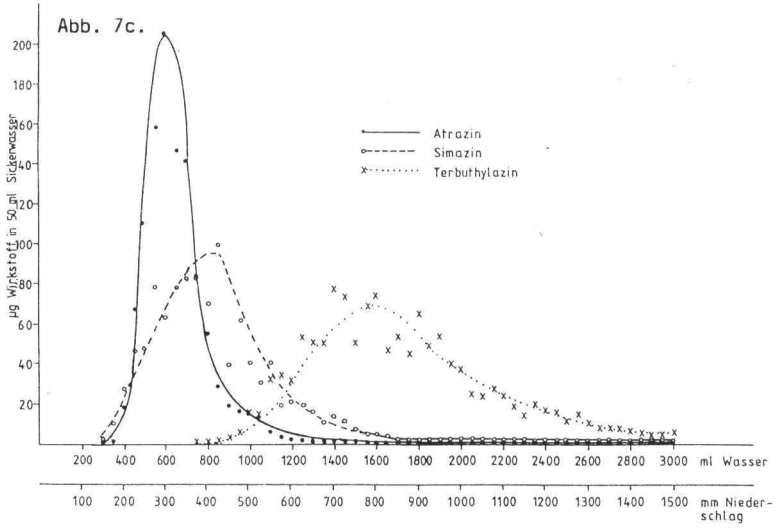
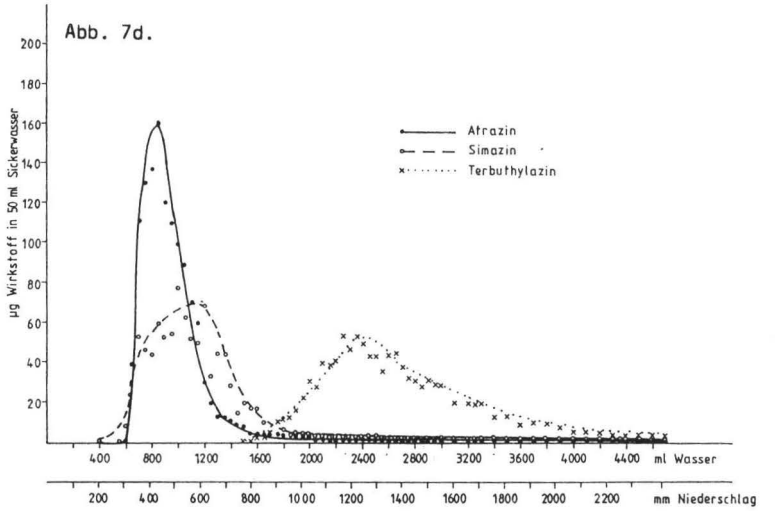
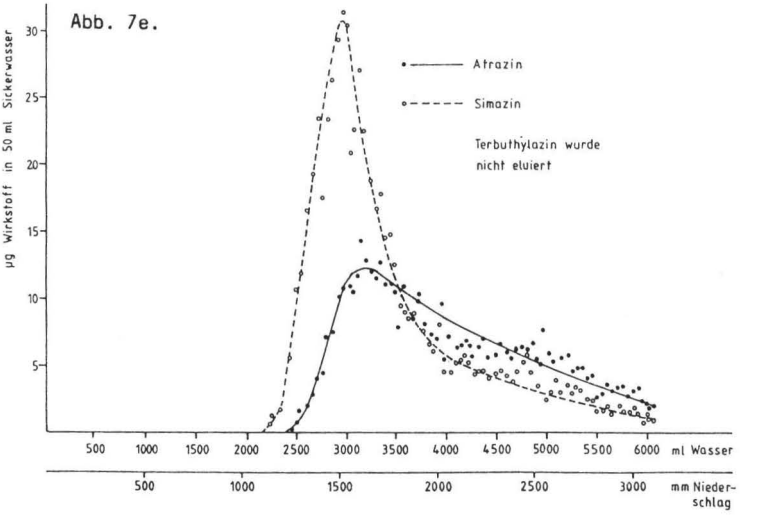


Abb. 7a - 7e. Elutionsbanden für Atrazin, Simazin und Terbuthylazin für eine (a) 5 cm-, (b) 10 cm-, (c) 30 cm-, (d) 50 cm- und (e) 200 cm-Bodensäule.


Abb. 7b.
µg Wirkstoff in 50 ml Sickerwasser
Atrazin
Simazin
Terbuthylazin
100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000 1100 1200ml Wasser
50 100 150 200 250 300 350 400 450 500 550 600 mm Nieder-schlag


Abb. 7c.
µg Wirkstoff in 50 ml Sickerwasser
Atrazin
Simazin
Terbuthylazin
200 400 600 800 1000 1200 1400 1600 1800 2000 2200 2400 2600 2800 3000 ml Wasser
100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000 1100 1200 1300 1400 1500 mm Nieder-schlag


Abb. 7d.
µg Wirkstoff in 50 ml Sickerwasser
Atrazin
Simazin
Terbuthylazin
ml Wasser
mm Niederschlag


Abb. 7e.
µg Wirkstoff in 50 ml Sickerwasser
Atrazin
Simazin
Terbuthylazin wurde nicht eluiert
ml Wasser
mm Niederschlag

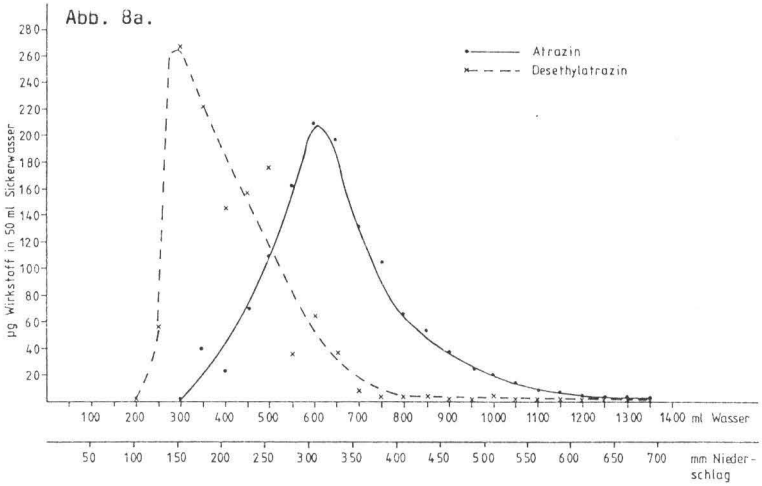
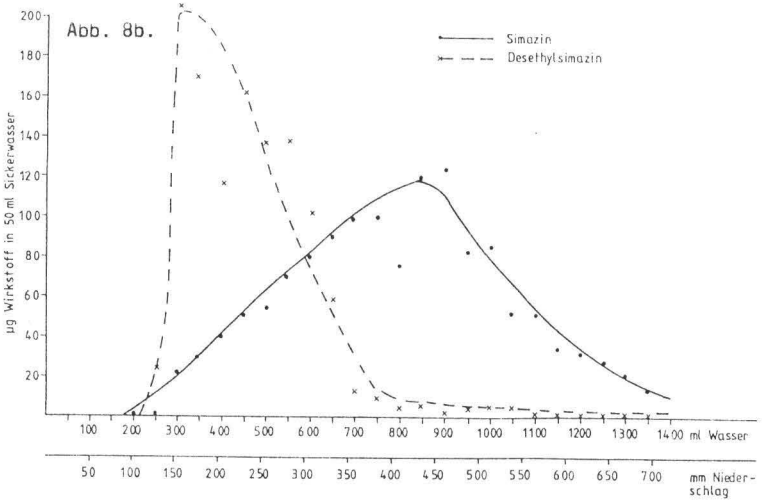
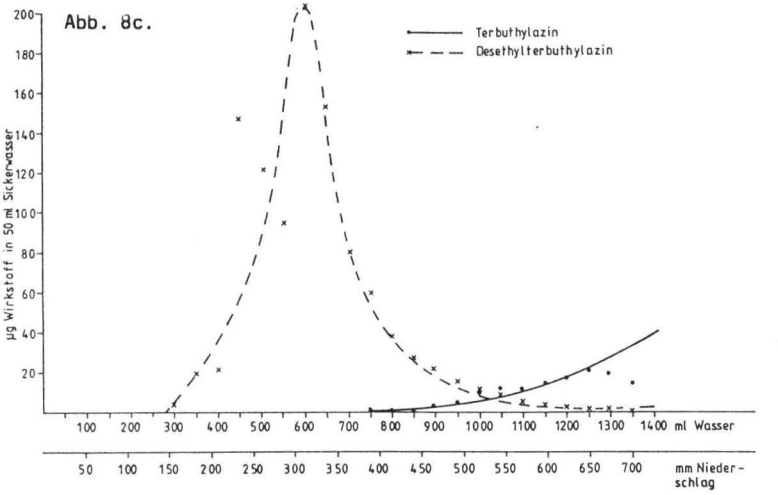


Abb. 8a - 8c. Elutionsbanden für (a) Atrazin und Desethylatrazin, (b) Simazin und Desethylsimazin und (c) Terbuthylazin und Desethylterbuthylazin bei einer 30 cm-Bodensäule.





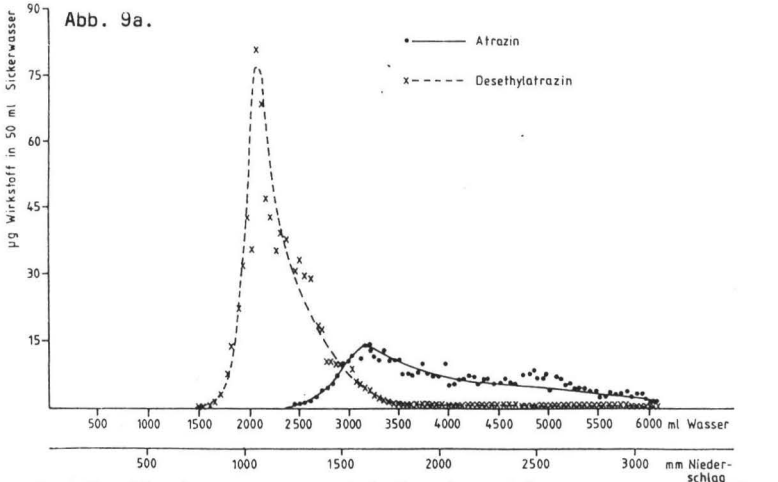
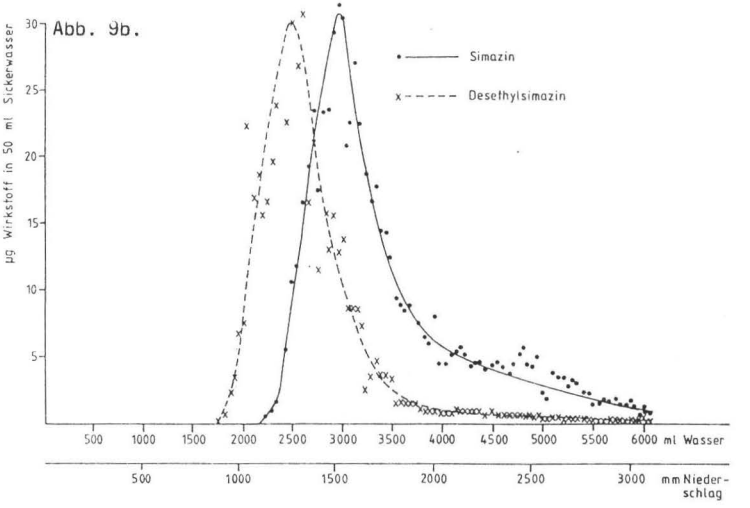
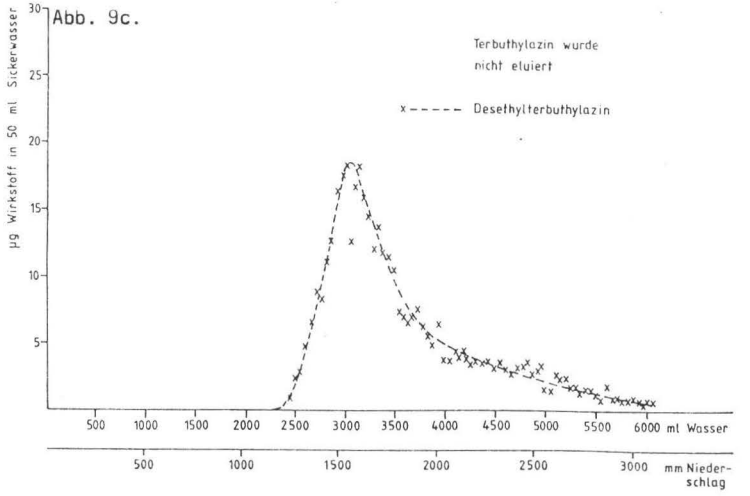


Abb. 9a - 9c. Elutionsbanden für (a) Atrazin und Desethylatrazin, (b) Simazin und Desethylsimazin und (c) Terbuthylazin und Desethylterbuthylazin bei einer 200 cm-Bodensäule.


Abb. 9b.
µg Wirkstoff in 50 ml Sickerwasser
Simazin
Desethylsimazin
ml Wasser
mm Nieder-
schlag


Abb. 9c.
µg Wirkstoff in 50 ml Sickerwasser
Terbuthylazin wurde
nicht eluiert
Desethylterbuthylazin
ml Wasser
mm Nieder-
schlag

Desethylabbauprodukte für die 200 cm-Bodensäule.

Bei der Betrachtung der Durchbruchkurven des ersten Säulenversuchs fällt auf, daß Atrazin, Simazin und Terbuthylazin relativ spät aus der Bodensäule eluiert werden. Die Erklärung hierfür ist einfach. Das aufgegebene Wasser schiebt zunächst unbelastetes Wasser der wassergesättigten Bodensäule in das Auffanggefäß, während gleichzeitig durch Adsorptions-/Desorptionsvorgänge die Wanderung der Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe verzögert wird. Als Folge davon lassen sich bei einer Nachweisgrenze von 0,01 ppb für Atrazin, Simazin und Terbuthylazin in den ersten 400 ml Eluat weder Atrazin noch Simazin und Terbuthylazin nachweisen. Bei Beregnung der 30 cm-Bodensäule mit 393 ml vollentsalztem Wasser - wie in den Richtlinien für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln Teil IV 4-2 empfohlen wird - erscheint daher nicht einmal Atrazin im Eluat, das neuerdings eine W1-Auflage hat. Die empfohlene Beregnungsmenge von 393 ml vollentsalztem Wasser zur Feststellung des Versickerungsverhaltens von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen erscheint daher insofern als problematisch, als mobile Stoffe mit einer W1-Auflage wie Atrazin bei diesem Beregnungsvolumen die Bodensäule noch nicht verlassen. Um Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe hinsichtlich ihrer Mobilität im Boden umfassend prüfen zu können, erscheint es daher erforderlich zu sein, das Beregnungsvolumen zu erhöhen oder besser gleich die gesamte Durchbruchkurve anhand der Untersuchungsergebnisse einzelner Sickerwasser-Fraktionen zu erstellen.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse des ersten 30 cm-Bodensäulenversuchs, daß Atrazin und Simazin hinsichtlich ihres Adsorptionsverhaltens im Standardboden 2.1 nahezu gleich zu bewerten sind , Terbuthylazin dagegen deutlich stärker an Bodenpartikel festgelegt wird. Das Terbuthylazin erscheint erst dann in nennenswertem Umfang im Eluat, wenn Atrazin und Simazin bereits nahezu vollständig die Bodensäule passiert haben.

In diesem Kontext bietet es sich an, kurz die Sorptionsmechanismen im Boden anzusprechen. Diese Wechselwirkungen sind sowohl von Bodenfaktoren als auch von strukturellen Eigenschaften der Pflanzenschutzmittel abhängig. Die Adsorption von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen und ihrer

Abbauprodukte erfolgt beispielsweise über Ionenbindung bzw. Ionenaustausch, Van der Waals-Bindung, Ligandenaustausch, Ladungstransfer, hydrophobe Bindung und Wasserstoffbrückenbindung. Dabei spielen bei den Chlortriazinen für die Adsorption Ionenbindung bzw. Ionenaustausch eine wichtige Rolle. Aus methodischen Untersuchungen geht im einzelnen hervor, daß der Umfang der Triazinadsorption pH-Wert-abhängig ist und mit steigender Wasserstoffionenkonzentration des Bodens zunimmt, wobei das Maximum der Adsorption im Bereich des pK_A-Wertes der betreffenden Triazinverbindung liegt. Dabei nimmt bei Triazinen mit steigenden pK_A-Werten die Adsorptionsneigung an organische und anorganische Adsorbentien zu (17).In Übereinstimmung hiermit steht, daß Terbuthylazin mit einem pK_A-Wert von 2,0 im ersten 30 cm-Bodensäulenversuch ein stärkeres Adsorptionsverhalten zeigt als Atrazin und Simazin, deren pK_A-Werte von der Firma Ciba-Geigy mit 1,7 angegeben werden (18). Bei Atrazin und Simazin schließlich, die praktisch gleiche pK_A-Werte aufweisen, werden erwartungsgemäß nahezu identische Durchbruchkurven erhalten.

Die in den Abbildungen 7a - 7e wiedergegebenen Ergebnisse des Versuchs zur Simulation unterschiedlich mächtiger Deckschichten vertiefen den Zusammenhang zwischen pK_A-Wert und Sorptionsverhalten der Chlortriazine Atrazin, Simazin und Terbuthylazin im Boden. Da die Unterschiede der pK_A-Werte zwischen Atrazin und Simazin einerseits und Terbuthylazin andererseits nicht sehr stark ausgeprägt sind, lassen sich bei der 5 cm- und 10 cm-Bodensäule noch keine signifikanten Unterschiede im "Laufverhalten" dieser Triazine erkennen. Im Eluat erscheinen Atrazin, Simazin und Terbuthylazin nahezu gleichzeitig, wobei allerdings Terbuthylazin bereits bei der 10 cm-Bodensäule durch eine deutlich niedrigere Konzentration auffällt. Mit zunehmender Höhe der Bodensäule wird dann Terbuthylazin immer mehr von Atrazin und Simazin abgetrennt und bereits bei der 30 cm-Bodensäule und noch deutlicher bei der 50 cm-Bodensäule erscheint Terbuthylazin erst dann im Eluat, wenn Atrazin und Simazin schon nahezu vollständig die Bodensäule durchwandert haben. Bei der 200 cm-Bodensäule schließlich tritt Terbuthylazin im Gegensatz zu Atrazin und Simazin nicht mehr im Sickerwasser auf.Das Volumen des aufgefangenen Sickerwassers betrug bei dieser 200 cm-Säule 6.100 ml bzw. umgerechnet 3.106 mm Niederschlag.

Die Ergebnisse des Versuchs zur Simulation unterschiedlich mächtiger Deckschichten lassen es als gerechtfertigt erscheinen, den Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff Terbuthylazin bei mächtigen Deckschichten hinsichtlich seiner Grundwassergefährdung anders zu bewerten als Atrazin und Simazin. Für gering mächtige Deckschichten und klüftigen Untergrund einschließlich von Karstgebieten leitet sich aus dieser Modellversuchsreihe allerdings auch für Terbuthylazin ein gewisses Grundwassergefährdungspotential ab.

Eine entscheidend wichtige Aussage für die generelle Bewertung der Grundwassergefährdung durch Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe ergibt sich durch Vergleich der Höhen der Elutionsbanden der drei Chlortriazine bzw. deren maximaler Konzentrationen. Die maximale Konzentration beispielsweise für Atrazin beträgt für die 5 cm-Bodensäule 512,9, die 10 cm-Bodensäule 460,3, die 30 cm-Bodensäule 205,2, die 50 cm-Bodensäule 160,0 und die 200 cm-Bodensäule 14,2 Mikrogramm Atrazin pro 50 ml Sickerwasser. Die Elutionsbanden werden folglich mit zunehmender Höhe der Bodensäule immer flacher und es läßt sich daher unter Berücksichtigung der rund 9fachen Überdosierung von Gesaprim 500 flüssig der Schluß ziehen, daß nach Passage einer rund 3 m mächtigen intakten, gut filtrierenden Deckschicht die Atrazinkonzentration im Sickerwasser allein infolge von Adsorptions-/Desorptionsvorgängen in der Deckschicht unter 0,1 Mikrogramm Atrazin pro Liter Sickerwasser liegt. In Gebieten mit mehreren Metern mächtigen , gut filtrierenden Deckschichten erscheint daher eine Überschreitung des in der Trinkwasserverordnung festgesetzten Grenzwertes von 0,1 Mikrogramm Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff pro Liter Trinkwasser durch Atrazin sowie ähnlich oder weniger mobile Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe unwahrscheinlich.

Die Ergebnisse der Labor-Versuchsreihe mit unterschiedlich hohen Bodensäulen werden durch analytische Befunde von Kernbohrungen bestätigt, die 1987 im Kraichgau bei Heilbronn durchgeführt wurden. Dabei erfolgten die Kernbohrungen in einem Maisfeld bis zu ca. 20 Meter Tiefe, auf dem bis 1983 15 Jahre lang hintereinander das atrazinhaltige Pflanzenschutzmittel Gesaprim 500 flüssig mit einem durchschnittlichen jährlichen

Aufwand von 1,2 - 1,5 kg/ha zum Einsatz kam. Zu ergänzen ist, daß die rund 20 Meter mächtige Deckschicht bis zu 14 Meter Tiefe überwiegend aus Löß und Lößlehm gebildet wird. Bei der Kontrolle von Stauwasser, das aus ca. 7,5 Meter Tiefe entnommen wurde, sowie von Grundwasser aus rund 20 Meter Tiefe konnten weder Atrazin noch Desethylatrazin nachgewiesen werden. Auch in Bodenproben, die den Bereich bis zu 20 Meter Tiefe umfaßten, wurden mit herkömmlichen Methoden keine Atrazin- und Desetnylatrazingehalte festgestellt. Darüber hinaus liegen die Atrazin- und Desetnylatrazingenalte von Wasserproben aus sechs Quellfassungen, die unterhalb des beprobten Maisfeldes in dem sehr intensiven Maisanbaugebiet liegen, ebenfalls - wie die Tabelle 4 zeigt - unter der Nachweisgrenze (19, 20). Die ersten Versuchsergebnisse der Kernbohrungen im Heilbronner Raum deuten darauf hin, daß in Grundwasserschutzgebieten mit mächtigen Deckschichten bei sachgemäßer Anwendung von Pflanzenschutzmitteln keine Gefährdung des Grundwassers gegeben ist und eine Gefahr von "Langzeitwirkungen" - d.h. eine Überschreitung des Trinkwasser-Grenzwertes für Pflanzenschutzmittel einschließlich deren toxikologischen Hauptmetaboliten infolge jahrelang zurückliegender Pflanzenschutzmittel-Anwendungen - nicht erkennbar ist. Dabei kann man bei methodischen Rückstandsuntersuchungen von mächtigen, gut filtrierenden Deckschichten sich häufig auf den obersten Bereich dieser Deckschichten beschränken. Aus Radioaktivitätsmessungen der Stauwasserproben, die aus ca. 7,5 Metern des zuvor charakterisierten Versuchsfeldes entnommen wurden, geht hervor, daß dieses Stauwasser überwiegend aus den 60er Jahren resultiert. Die Radioaktivitätsmessungen, die im Niedersächsischen Landesamt für Bodenforschung durchgeführt wurden, basieren auf der Bestimmung des Tritiumgehaltes des Wassers. Da auf dem Versuchsfeld erstmals 1958 atrazinhaltige Mittel eingesetzt wurden, sind Rückstände von Atrazin und seiner Abbauprodukte unterhalb von 7,5 Metern in der Deckschicht unwahrscheinlich. Die preiswerten Radioaktivitätsmessungen können daher für die Pflanzenschutzmittel-Rückstandsanalytik eine wichtige Hilfestellung geben und in vielen Fällen zeitraubende und unfangreiche Einzeluntersuchungen auf verschiedene Wirkstoffe entbehrlich machen.

Tabelle 4. Atrazin- und Desethylatrazingehalte von Grundwasserproben aus einem intensiven Maisanbaugebiet mit mächtigen Deckschichten im Kraichgau (Versuchsgebiet Heilbronner Raum)

Quellfassung / Tag der Probenahme	1		2		3		4		5		6	
	A*	DEA***	A	DEA	A	DEA	A	DEA	A	DEA	A	DEA
07.08.1987	n.n.**	n.n.****	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
29.01.1988	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
24.02.1988	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

* A steht für Atrazin

** n.n.: Nachweisgrenze für Atrazin = 0,01 µg Atrazin pro Liter Quellwasser

*** DEA steht für Desethylatrazin

**** n.n.: Nachweisgrenze für Desethylatrazin = 0,01 µg Desethylatrazin pro Liter Quellwasser

Grundwassergefährdungen durch Pflanzenschutzmittel-Anwendungen sind gegeben - wie erste Ergebnisse von Kernbohrungen im März 1988 zeigen - wenn das Wassereinzugsgebiet minder mächtige, durchlässige Deckschichten in Kombination mit Kluft- bzw. Karstgrundwasserleiter aufweist. So konnten wir im Grundwassereinzugsgebiet eines "Flachbrunnens" mit einer Tiefe von 3 Meter im Grundwasser von Maisfeldern, auf denen in den Vorjahren Gardoprim 500 flüssig ausgebracht wurde, sowohl Terbuthylazin als auch dessen Abbauprodukt Desethylterbuthylazin in Konzentrationen von jeweils über 0,1 Mikrogramm pro Liter Grundwasser nachweisen. Bei intensiven Anwendungen von Gardoprim 500 flüssig mit dem Wirkstoff Terbuthylazin, für das keine Wasserschutzgebietsauflage ausgewiesen ist, sind daher auch im Bereich des zuvor charakterisierten Flachbrunnens Grenzwertüberschreitungen für Terbuthylazin wahrscheinlich (21). Die Umstellung von Gesaprim 500 flüssig mit dem Wirkstoff Atrazin, das eine W1-Auflage aufweist, auf das rund 6fach teurere Gardoprim 500 flüssig mit dem Wirkstoff Terbuthylazin, das keine Wasserschutzgebietsauflage hat, kann also neue Zielkonflikte auslösen.

Die Ergebnisse der Labor-Modellversuche werfen in Kombination mit den ersten Ergebnissen von Kernbohrungen so gesehen die Frage auf, wie in Grundwassereinzugsgebieten mit ungünstigen hydrogeologischen Bedingungen bezüglich von Pflanzenschutzmittel-Anwendungen zu verfahren ist. Präparate ohne Wasserschutzgebietsauflage können eben auch in diesen Gebieten zu einer nachhaltigen Kontamination des Grundwassers mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen führen. Als Lösungsmöglichkeit bietet sich an, im Zulassungsverfahren von Pflanzenschutzmitteln bei der Bewertung dieser Stoffe hinsichtlich einer Grundwassergefährdung hydrogeologische Aspekte verstärkt mit einzubeziehen. In diesem Zusammenhang kommt insbesondere den zahlreichen Wasserschutzgebieten, die nicht nach den Richtlinien des Deutschen Vereins des Gas- und Wasserfaches e.V., Eschborn, ausgewiesen sind, besondere Aufmerksamkeit zu. Gerade beim Zusammentreffen ungünstiger hydrogeologischer Bedingungen mit einer zu engen Ausweisung der Schutzzonen II und III besteht die Gefahr, daß auch mäßig mobile Pflanzenschutzmittel ohne Wasserschutzgebietsauflage das Grundwasser erreichen können.

Aus den letztendlich in den Abbildungen 8a - 8c und 9a - 9c wiedergegebenen Elutionsbanden von Atrazin, Simazin, Terbuthylazin und ihren Desethylabbauprodukten geht hervor, daß ein Desethylabbauprodukt im Boden jeweils mobiler ist als der entsprechende Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff. Die Ergebnisse der Bodensäulenversuche stehen damit in Übereinklang mit den theoretischen Überlegungen über die Adsorptions-/Desorptionsvorgänge der Chlortriazine im Boden, für die vorwiegend eine Ionenbindung bzw. ein Ionenaustausch vorgeschlagen ist. Die mikrobielle Eliminierung der Ethylgruppe bewirkt eine Senkung des pK_A-Wertes, wobei als Folge davon eine höhere Mobilität des Desethylabbauproduktes im Vergleich zum entsprechenden Wirkstoff resultiert. Da die Trinkwasserverordnung die Einbeziehung von Abbauprodukten in die Grenzwerte für Pflanzenschutzmittel-Rückstände vorsieht, ergibt sich aus den Bodensäulen-Versuchen insbesondere für Terbuthylazin ein interessanter Aspekt: Das Desethylabbauprodukt von Terbuthylazin ist im Boden ähnlich beweglich wie Atrazin, das neuerdings eine W1-Auflage hat. Die Abstufung der Mobilität von Atrazin, Simazin und Terbuthylazin sowie ihrer Abbauprodukte geht im einzelnen aus der Abbildung 10 hervor.

Zu ergänzen bleibt, daß sich die Ergebnisse der Labor-Modellversuche bei Einsatz der Desethylabbauprodukte ebenfalls gut mit den analytischen Befunden korrelieren lassen, die in der Praxis erhalten werden. Danach weisen Grundwasserproben, die Atrazin enthalten, in der Regel auch Desethylatrazingehalte auf, wobei die Desethylatrazinkonzentrationen häufig höher liegen als die Atrazinkonzentrationen. Ebenfalls in Übereinstimmung mit den "Bodensäulenversuchen" steht, daß in Grundwassereinzugsgebieten mit Gardoprim 500 flüssig-Anwendungen bereits das im Vergleich zu seinem entsprechenden Wirkstoff Terbuthylazin im Boden mobilere Desethylterbuthylazin im Grundwasser nachgewiesen wurde (21). Die Tatsache, daß auch das unter den drei Chlortriazinen Atrazin, Simazin und Terbuthylazin am wenigsten im Boden mobile Terbuthylazin im 60-120 cm tiefen Dränwasser sowie im oberflächennahen Grundwasser ermittelt werden konnte, steht dabei der Aussagekraft der Labor-Modellversuche in keiner Weise entgegen (21, 22, 23). Die Modellversuche spiegeln Adsorptions-/Desorptionsvorgänge in einer kompakten,wassergesättigten Bodenschicht wider. Damit beschreiben sie eigentlich nicht

Abb. 10. Abstufung der Mobilität von Atrazin, Simazin und Terbuthylazin sowie ihrer Desethylabbauprodukte im Boden.

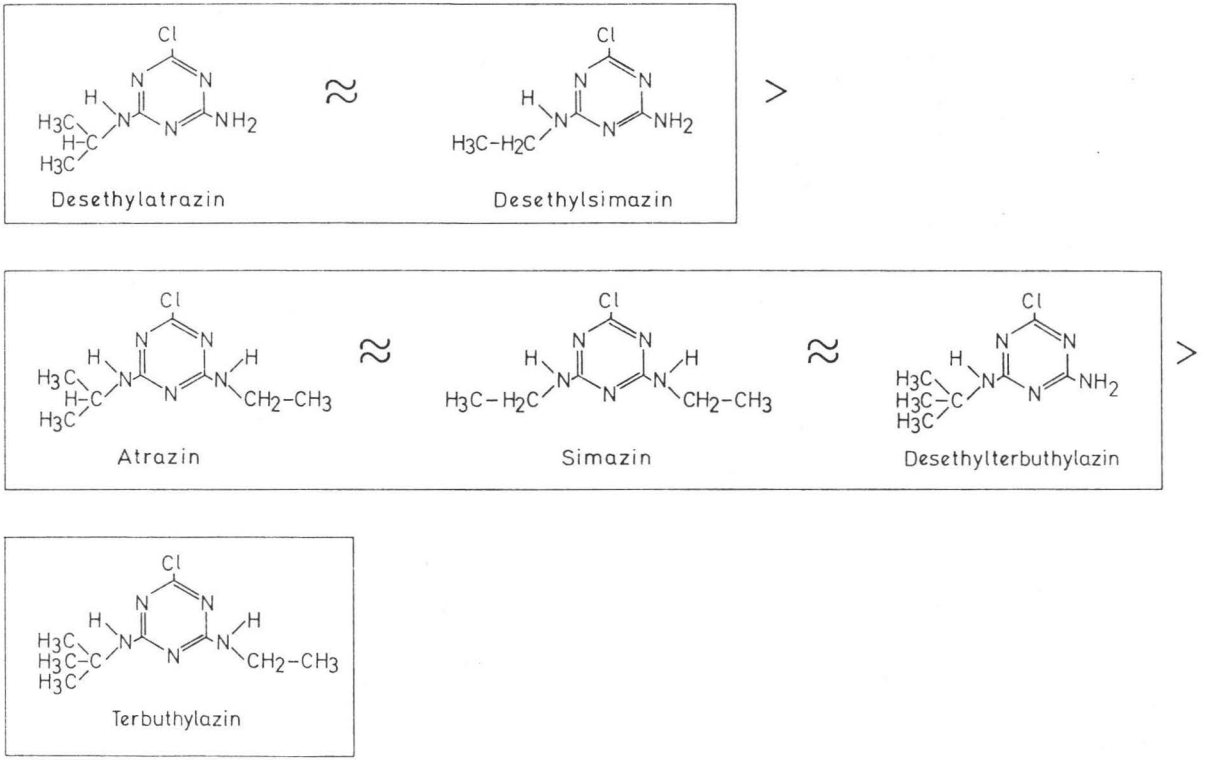


Tabelle 5. Wurzeltiefen verschiedener Pflanzen nach Koehne (24) und Schroeder (25)

Pflanzenart	häufige Wurzeltiefe in m
Roggen	2,0
Weizen	2,6
Gerste	2,5
Hafer Mais	2,47
Erbse	1,5
Bohne	1,5
Rotklee	3,7
Luzerne	10-12
Kartoffel	2,5
Kohlrübe	1,5
Zuckerrübe	3,7

die oberste ca. 2-3 m tiefe Bodenschicht, in der beispielsweise Pflanzenwurzeln - die Wurzeltiefen wichtiger landwirtschaftlicher Nutzpflanzen gehen aus Tabelle 5 hervor -, Röhrengänge von Regenwürmern, Trocknungsprozesse verbunden mit Trockenrissen sowie Dränrohre einer ungestörten Ausbildung von Adsorptions-/Desorptionsvorgängen entgegenstehen. In diesem Zusammenhang ist zu bedenken, daß in heißen Sommermonaten in Tonböden die Trockenrisse 2-3 m tief reichen und die Wurzeln einer Getreidepflanze sich über eine Gesamtlänge von rund 60 km erstrecken können. Diese natürlichen und künstlichen "Auflockerungen" der obersten Bodenschicht führen dazu, daß Pflanzenschutzmittel-Rückstände sowohl durch "Einschwemmen" als auch in gelöster Form rasch bis zu einer Tiefe von 2-3 m transportiert werden können, wo allerdings dann die Filter- und Pufferwirkung des Bodens zunehmend voll einsetzt.

4. Literatur

1. Anonym: Richtlinie für Trinkwasserschutzgebiete 1. Teil Schutzgebiete für Grundwasser. Technische Regeln Arbeitsblatt W 101. Deutscher Verein von Gas- und Wasserfachmännern e.V. (1975).

2. Anonym: Zweite Verordnung zur Änderung der Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung vom 21. März 1986, BGBl. I, S. 363 (1986).

3. Anonym: Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis 1986/87, Teil 1 Ackerbau - Wiesen und Weiden - Hopfenbau - Sonderkulturen - Nichtkulturland - Gewässer. Herausgegeben von der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft Braunschweig (1986).

4. Anonym: Verordnung des Ministeriums für Umwelt über Schutzbestimmungen in Wasser- und Quellenschutzgebieten und die Gewährung von Ausgleichsleistungen (Schutzgebiets- und Ausgleichs-Verordnung - SchALVO) vom 27. November 1987, GBl. Nr. 22, S. 742-751 (1987).

5. Hurle, K., Gießl, H. und Kirchhoff, J.: Über das Vorkommen einiger ausgewählter Pflanzenschutzmittel im Grundwasser. Grundwasserbeeinflussung durch Pflanzenschutzmittel. Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Berlin-Dahlem. Gustav Fischer Verlag Stuttgart/New York (1987), S. 169-190.

6. Stock, R., Friesel, P. und Milde, G.: Grundwasserkontaminationen durch Pflanzenbehandlungsmittel in der Niederen Geest Schleswig-Holsteins und im Emsland.Grundwasserbeeinflussung durch Pflanzenschutzmittel. Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Berlin-Dahlem. Gustav Fischer Verlag Stuttgart/New York (1987), S. 209-223.

7. Werner, G.: Strategien und Ergebnisse der Überwachung der Rohwasserqualität von Grundwasserförderungsanlagen auf Kontaminationen durch Pflanzenbehandlungsmittel. Grundwasserbeeinflussung durch Pflanzenschutzmittel. Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Berlin-Dahlem. Gustav Fischer Verlag Stuttgart/

New York (1987), S. 149-157.

8. Häfner, M.: Pflanzenschutzmitteltransport in das Grundwasser. Globus-Begleitmappe 2/86, Landwirtschaft und Umwelt (1986), S. 38.

9. Häfner, M.: Über den Eintrag von Pflanzenschutzmittel-Rückständen in das Sicker-, Drän- und Grundwasser. Mitteilungen aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft Berlin-Dahlem, Heft 232 (1986), S. 300.

10. Häfner, M.: Zur Frage des Eintrags von Pflanzenschutzmittelrückständen in das Drän-, Sicker- und Grundwasser. Vortrag anläßlich des Erfahrungsaustausches "Pflanzenschutzmittel im Grundwasser der Bundesrepublik Deutschland - Ergebnisse von Untersuchungsprogrammen", Industrieverband Pflanzenschutz e.V., Frankfurt/Main vom 27.-28. April 1987 (1987).

11. Meinert, G. und Häfner, M.: Möglichkeiten und Probleme bei der Anwendung von Pflanzenbehandlungsmitteln in Wasserschutzgebieten. Grundwasserbeeinflussung durch Pflanzenschutzmittel. Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Berlin-Dahlem. Gustav Fischer Verlag Stuttgart/New York (1987), S. 51-63.

12. Anonym: Neunundachtzigste Bekanntmachung über die Zulassung von Pflanzenbehandlungsmitteln vom 30. Januar 1987 (1987), Bekanntmachung Nr. 24 der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft Braunschweig.

13. Anonym: Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung - TrinkwV) vom 22. Mai 1986 , BGBl. I (1986), S. 760.

14. Anonym: Versickerungsverhalten von Pflanzenschutzmitteln. Richtlinien für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln Teil IV 4-2 der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft Bundesrepublik Deutschland (1986).

15. Hurle, K. und Gießl, H.: Untersuchungen zum Vorkommen des Herbizids Atrazin in Grundwässern der Schwäbischen Alb. Diplomarbeit, Stuttgart-Hohenheim 1983/1984 (1983).

16. Anonym: Neunundsiebzigste Bekanntmachung über die Zulassung von Pflanzenbehandlungsmitteln vom 10. Juni 1985, Bekanntmachung Nr. 14 der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft Braunschweig (1985).

17. Weber, J.B., Weed, S.B. und Ward, T.M.: Adsorption von S-Triazines by Soil Organic Matter. Weed Sci. 17 (1969), 417-421.

18. Lefevre, Ciba-Geigy: persönliche Mitteilung (1988).

19. Häfner,M.: Zur Frage der Grundwassergefährdung durch Pflanzenschutzmittel-Rückstände. Phytomedizin, im Druck (1988).

20. Häfner, M.: Zur Frage des Eintrags von Pflanzenschutzmittel-Rückständen in das Grundwasser in Wasserschutzgebieten mit mächtigen, gut filtrierenden Deckschichten. In Vorbereitung (1988).

21. Häfner, M.: Zur Frage und Problematik der Kontamination des Grundwassers von "Flachbrunnen" mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen, dargestellt am Beispiel eines Flachbrunnens im Heidenheimer Raum auf der Schwäbischen Alb. In Vorbereitung (1988).

22. Häfner, M.: Environmental Pollution With Residues of Pesticides. Report of the Proceedings of the EC Experts' Group on Meeting on Weed Control in Vegetable Production, Stuttgart, 28-31 October 1986. A.A. Balkema Publishers, Rotterdam (1988).

23. Häfner, M.: Ergebnisse fünfjähriger Untersuchungen von Dränwasser auf die Triazin-Herbizide Atrazin, Simazin, Terbuthylazin und ihre Desethylabbauprodukte. In Vorbereitung (1988).

24. Koehne, W.: Grundwasserkunde. 2. Aufl. (1948), 314 S., Stuttgart (Schweizerbart).

25. Schroeder, G.: Landwirtschaftlicher Wasserbau. 4. Aufl. (1968), 566 S., Berlin-Heidelberg-New York (Springer).

Danksagung

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministers für Forschung und Technologie unter dem Förderkennzeichen 0339038A gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Verhalten von Pflanzenschutzmitteln bei der Grundwasserleiterpassage

G. Mattheß, M. Isenbeck-Schröter, J. Reichling, J. Schröter

1. Einleitung

Der vermehrte Nachweis von Pflanzenschutzmitteln (PSM) in Grund- und Trinkwasser hat in Fachkreisen und in der Öffentlichkeit Aufsehen und Besorgnis erregt. Es besteht daher ein dringender Handlungsbedarf seitens des Gesetzgebers, der Wasserbehörden, der öffentlichen Wasserversorgungsunternehmen, der Landwirtschaft, der Pflanzenschutzindustrie und der Zulassungsbehörde für Pflanzenschutzmittel, etwaige von dieser Situation ausgehende volksgesundheitliche und ökologische Gefahren abzuwehren. Derzeit fehlen jedoch grundlegende Kenntnisse über die Zusammenhänge und Faktoren, die zu der geschilderten Situation geführt haben. Die mit dem Inkrafttreten der neuen Pflanzenschutzmittel-Grenzwerte nach der Trinkwasserverordnung im Herbst 1989 den Wasserversorgungsunternehmen entstehenden Probleme machen deutlich, daß der Stand der wissenschaftlichen Forschung bezüglich des PSM-Problems im Grund- und Trinkwasser nicht ausreicht. Die Mehrzahl der bisherigen Untersuchungen beschränkt sich nämlich auf Fallbeschreibungen ohne verallgemeinerbare Ursachenanalyse.

Das Ausbreitungsverhalten der flächenhaft ausgebrachten Pflanzenschutzmittel, die nach der Passage des Oberbodens durch

das Sickerwasser in das Grundwasser transportiert werden und damit in das Trinkwasser gelangen können, ist bislang wenig untersucht. Demgegenüber liegen zahlreiche Untersuchungen zu speziellen Fragestellungen des Pflanzenschutzmittel-Verhaltens im Oberboden, wie etwa dem Adsorptions- oder Abbauverhalten an spezifischen Bodenfraktionen, vor. Bei der Grundwasserleiterpassage wirken folgende physikalisch-chemischen und biologischen Faktoren zusammen: Dispersion und Advektion, Lösungs-Fällungsvorgänge, Sorptionsvorgänge, physikalisch-chemischer Abbau und mikrobieller Abbau (6). Die Auswirkung dieser Vorgänge auf eine Eliminierung von Pflanzenschutzmitteln bei der Grundwasserleiterpassage hängt von der Art des Grundwasserleiters und dem dort vorherrschenden geochemischen und mikrobiologischen Milieu sowie von den spezifischen Wirkstoffeigenschaften ab.

1.1. Hydrogeologische Bedingungen

Die Auswirkungen des flächenhaften Einsatzes von Pflanzenschutzmitteln auf die Grundwasserbeschaffenheit werden außer von den im folgenden zu behandelnden Abbau- und Sorptions-Vorgängen vom Fließverhalten und von der Aufenthaltszeit des unterirdischen Wassers in der wasserungesättigten Zone und im Grundwasserbereich bestimmt. Die Grundwasserbewegung erfolgt in den Porenräumen der lockeren Sande und Kiese, den sog. Poren-Grundwasserleitern, in den Klüften der Festgesteine, den sog. Kluft-Grundwasserleitern, und in den durch Lösung erweiterten Hohlraumsystemen der Kalk-, Dolomit-, Anhydrit- und Gipsgesteine, den sog. Karst-Grundwasserleitern. Bei gleichen hydraulischen Bedingungen sind die Fließgeschwindigkeiten in den Poren-Grundasserleitern am geringsten (meist weniger als 1 m/Tag, selten einige Zehner m/Tag) und können in den Kluft- und Karst-Grundwasserleitern hohe Werte erreichen (bis zu 8 km bzw. 26 km/Tag). Die reale Sickergeschwindigkeit in der wasserungesättigten Zone ist in skelettreichen Materialien am höchsten (Größenordnung bis zu mehreren Metern oder Zehner Metern pro Tag), in sandig-lehmigen Untergrundmaterialien

dagegen sehr langsam (Größenordnung 1 m/Jahr). Bei entsprechenden Flurabständen kommen so Aufenthaltszeiten von Jahren im wasserungesättigten Bereich vor. Neben der vorherrschenden intergranularen Sickerbewegung können sich jedoch Teilmengen schneller durch Trockenrisse, Tierbauten, Wurzelröhren und sonstige Spalten- und Rißsysteme bewegen (5).

Sehr vereinfacht kann das Schicksal einer Wassereinheit und der darin gelösten Stoffe entlang einzelner Stromfäden vom Versickerungs- zum Austrittsbereich verfolgt werden. In einem Vertikalprofil wird das Wasser mit zunehmender Tiefe immer älter und stammt aus einem immer weiter stromaufwärts befindlichen Versickerungsbereich. Hieraus ergeben sich unterschiedlich lange Aufenthaltszeiten für die einzelnen Tiefenbereiche eines Grundwasserprofils. Das an einem Brunnen oder an einer Quelle entnommende Wasser weist damit ein Spektrum unterschiedlicher Aufenthaltszeiten der Wasser-Anteile im betrachteten Grundwassersystem auf. Während in einem Einzugsgebietes mit schlecht durchlässigen Gesteinen (z.B. in Plutonit- und Metamorphit-Gesteinen) mit einer Verweilzeit des Hauptteiles des Grundwassers von weniger als 3 Jahren zu rechnen ist, verbringt in einem mächtigen Porengrundwasserleiter (z.B. in einem quartären Kies-Sand-Vorkommen) die Hauptmenge des Grundwassers mehr als 100 Jahre im Einzugsgebiet.

Eine wesentliche Folgerung aus diesen hydrogeologischen Zusammenhängen ist, daß in den tieferen Untergrund gelangte Pflanzenschutzmittel zu sehr unterschiedlichen Zeiten in den jeweiligen Grundwasservorkommen nachzuweisen sein werden und nach Beendigung des Einsatzes dieser Mittel gegebenenfalls erst nach sehr langer Zeit unter die Nachweisgrenze sinken werden.

1.2. Abbauverhalten

Pflanzenschutzmittel unterliegen in Grundwasserleiter meist mikrobiell gesteuerten Abbauvorgängen. Der Abbau von Pflanzenschutzmitteln im Grundwasser unterscheidet sich insofern vom

gut dokumentierten Abbau in Oberböden, als die Haupteinflußfaktoren auf die Persistenzzeit, nämlich pH, Temperatur und Wassergehalt, weitgehend konstant sind. Abhängig von den örtlichen Gegebenheiten können aerobe und anaerobe Bedingungen auftreten.

Neuere Ergebnisse wiederlegen die vielfach vertretene Meinung, daß mikrobielle Aktivität in den tieferen Schichten des Untergrundes nicht oder nur eingeschränkt zu erwarten ist. Trotz der gegenüber Böden deutlich schlechteren Ernährungsverhältnisse ist mit einer Populationsdichte von an die örtlichen ökologischen Bedingungen (wie z.B. Sauerstoffgehalt, Wassergehalt, Temperatur, Nahrungsangebot, chemisches Milieu) angepaßten Arten in tieferen Teilen der ungesättigten Zone und im Grundwasserleiter in der Größenordnung von 5×10^6 Mikroorganismen/g Untergrundmaterial (10) zu rechnen, so daß ein mikrobieller Abbau von Pflanzenschutzmitteln in der ungesättigten Zone und im Grundwasserleiter zu erwarten ist.

1.3 Sorptionsverhalten

Die Mobilität eines Pflanzenschutzmittels im Untergrund hängt von seinem Sorptions-Verhalten gegenüber den wichtigsten sorbierenden Feststoffen im tieferen Untergrund ab. Außer den Tonmineralen, den meist amorphen Oxiden und Hydroxiden des Eisens, Mangans und Aluminiums sind die organischen Substanzen von Bedeutung, die auch unpolare organische Verbindungen, wie die Chlorkohlenwasserstoffe, zu sorbieren vermögen. Die noch kaum untersuchten organischen Feststoffe des tieferen Untergrundes werden meist nur als organische Kohlenstoffgehalte bestimmt. Hohe Gehalte an organischem Kohlenstoff finden sich in Abhängigkeit vom Bodentyp im mineralischen Oberboden: 0,05 - 4,3 Massen-%. Die Gehalte an organischen Stoffen variieren in den Gesteinstypen: Tonsteine 0,40 - 1,68 Massen-%, Karbonatgesteine 0,15 - 0,50 Massen-% und Sandsteine 0,04 - 0,42 Massen-%. In quartären Sand- und Kiesablagerungen wurden zwischen 0,008 und 1,88 Massen-% gemessen (5).

Im folgenden werden Ergebnisse aus Transportmodellversuchen vorgestellt, in denen die Passage von Pflanzenschutzmitteln bei kontinuierlicher Einleitung in zwei verschiedenen Grundwasserleitertypen, nämlich Kluft- und Poren-Grundwasserleitern, simuliert wurde.

2. Feldversuche zum Transport von Lindan und Simazin in einer Grundwasserleiter-Kluftzone

Im Sommer 1985 wurden in einem Versuchsgebiet auf dem Gelände der Chalk River Nuclear Laboratories (CRNL) der Atomic Energy of Canada Limited (aecl) Markierungs-(Tracer-) Versuche durchgeführt, um das Verhalten von Bakterien, Partikeln und Schadstoffen während der Passage durch den Grundwasserleiter zu untersuchen (3). An diesem Vorhaben waren Wissenschaftler von CRNL (Dr. D. Champ), von Environment Canada (Dr. K. Raven) und dem Geologisch-Paläontologischen Institut der Universität Kiel (Dr. J. Schröter) beteiligt. Die Wasserproben wurden auf ihren Pflanzenschutzmittelgehalt z.T. im CRNL, z.T. vom Institut für Unkrautforschung der Biologischen Bundesanstalt, Braunschweig (Dr. W. Pestemer, Dr. K. Herklotz), analysiert. Allen Beteiligten wird an dieser Stelle gedankt.

2.1. Versuchsgebiet und Methodik

Das Versuchsgebiet auf dem Gelände der CRNL liegt etwa 200 km nordwestlich von Ottawa bei Chalk River, Ontario. Der Untergrund besteht aus monzonitischen Gneisen (Abb. 1). Die geologischen und hydrogeologischen Gegebenheiten des Untersuchungsgebietes wurden vielfach beschrieben (1, 2, 4, 7, 9). Der Markierungsversuch wurde in einer Kluftzone in ca. 35 m Tiefe durchgeführt, die durch drei Grundwassermeßstellen (FS6 - FS15 - FS11) erfaßt ist, und die beim Versuch durch Packer isoliert wurde (Tab. 1).

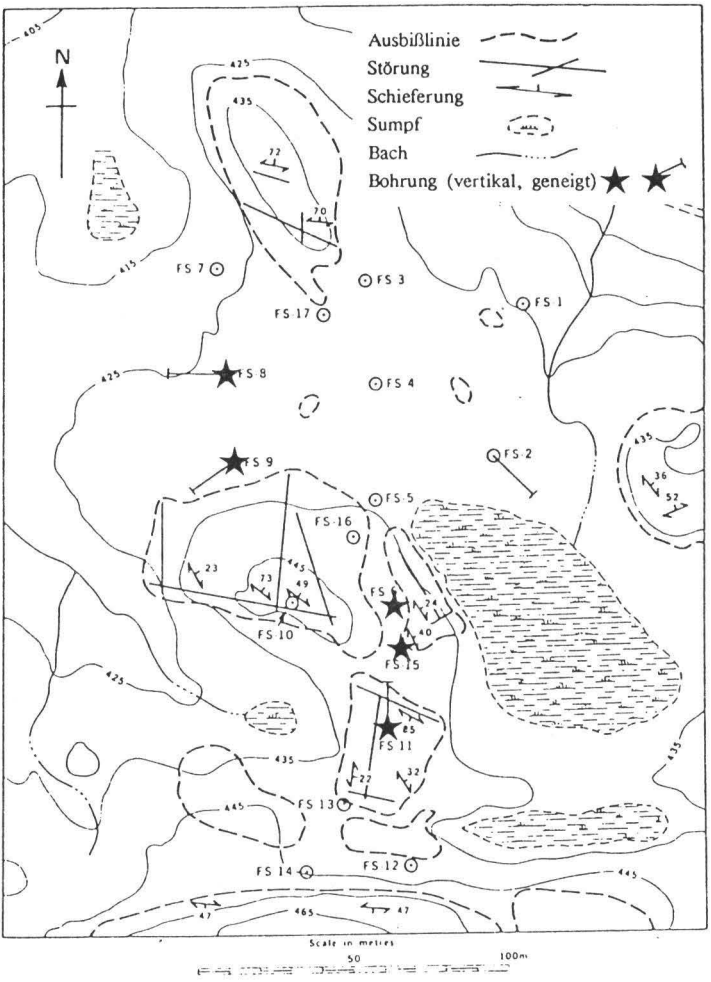


Abb. 1: Übersicht über das Versuchsfeld. Längenmaßstab in Meter, Höhenmaßstab in Fuß (7)

Tab. 1: Angaben zur Kluftzone und Packeranordnung

Brunnen	FS 15	FS 6	FS 11
Brunnenoberkante (müNN)	134,23	134,53	135,22
Packeroberkante (muBOK)	33,6	34,6	35,8*
Kluftzone (muBOK)	33,23-33,87	34,7-35,2	35,64-36,00
Intervall-Länge (m)	0,64	0,88	0,74**
Intervall-Volumen (l)	2,0	6,0	5,1**
Schlauchdurchmesser mm	6,4	9,5	9,5
Schlauchvolumen (l)	1,05	2,46	2,53
Abstand zu FS15 (m)	-	12,7	17,6
Abstand zu FS6 (m)	12,7	-	29,8**

müNN - m über NN; muBOK - m unter Brunnenoberkante;
* Brunnenneigung 69°; ** nach RAVEN (8)

Beim Tracerversuch wurde am Eingabebrunnen F6 punktförmig und kurzzeitig Tritium und Polystyrolpartikel, kurz danach kontinuierlich die Markierungsstoffe (Tracer) ^{82}Br, NO_3, Cd, Cl, Simazin und Lindan eingegeben. Von den genannten Substanzen werden hier nur Lindan und Simazin sowie als konservativer Tracer ^{82}Br betrachtet. Die mittleren Eingabekonzentrationen betrugen für die Pflanzenschutzmittel 0,8 mg/l Aktivsubstanz und für ^{82}Br 10^6cpm/l, gelöst in einer Gesamtwassermenge von 1000 l. Die Injektionsrate wurde bei annähernd gleichbleibender Förderung aus dem Entnahmebrunnen in drei Stufen gesteigert. Anschließend wurde die eingeleitete Tracerlösung durch 2000 l Grundwasser verdrängt.

Lindan und Simazin wurden flüssig/flüssig mit Dichlormethan extrahiert und in Toluol gaschromatographisch bestimmt. ^{82}Br wurde mit einem Beckmann Gamma 8000-Zähler gemessen.

2.2. Bestimmung von Transportparametern

Nach Halbwertszeit-Korrektur der ^{82}Br-Konzentrationen wurden für die kontinuierliche Zugabe maximale Abstandsgeschwindigkeiten und mittlere Abstandsgeschwindigkeiten aus dem Zeitpunkt, zu dem 50 % der Endkonzentration erreicht wurde, berechnet. Die maximalen Abstandsgeschwindigkeiten sind nicht direkt vergleichbar, da sie auf das erste erkennbare Auftreten des Tracers bezogen ist und daher von der Nachweisgrenze oder der Hintergrundkonzentration des jeweiligen Markierungsstoffes abhängen.

2.3 Ergebnisse

Der Verlauf der Durchbruchskurven für alle drei Tracer ist stark durch die spezifischen hydraulischen Gegebenheiten der Kluftzone zwischen Eingabebrunnen und Probenahmebrunnen bestimmt, die an dieser Stelle nicht näher behandelt werden sollen. Die Durchbruchskurven für Lindan und Simazin (Abb. 2) zeigen, daß beide Stoffe gegenüber dem konservativen Tracer retardiert wurden. Der Retardationsfaktor (R_d) berechnet sich nach Gleichung (1) aus dem Quotienten der durch den konservativen Tracer angezeigten Abstandsgeschwindigkeit (v_a) und der Transportgeschwindigkeit der Pflanzenschutzmittels (v_t):

$$R_d = v_a/v_t \qquad (1)$$

Als Retardationsfaktoren wurden für Simazin 1,4 und für Lindan 1,7 bestimmt (Tab. 2). Die Retardation von Lindan und Simazin lag damit in ähnlichen Größenordnungen wie bei Versuchen in sandig-kiesigen Grundwasserleitermodellen und ist wahrscheinlich auf Sorptionsvorgänge zurückzuführen. Auffällig ist, daß die am Meßbrunnen gefundene Konzentration beider Pflanzenschutzmittel deutlich unter der Eingabekonzentration blieben. Die im Vergleich zum ^{82}Br relativ niedrigen Rückgewinne könnten möglicherweise auf Abbau während des Versuches oder auf Sorption an Schläuchen und Packern im Versuchsaufbau beruhen.

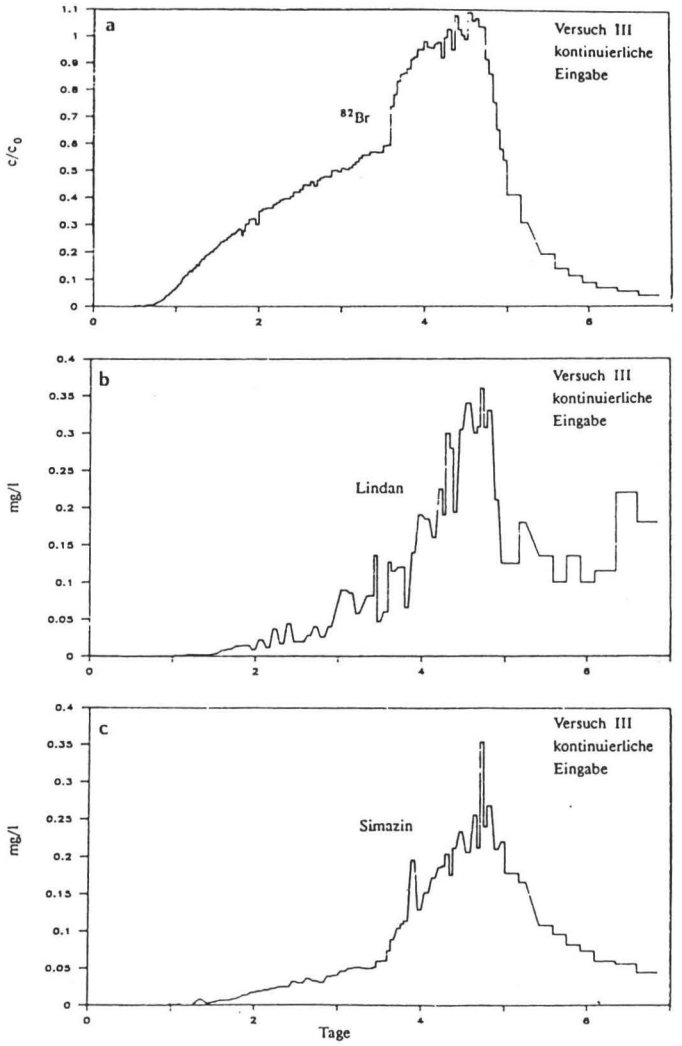


Abb. 2: Durchgangskurven der kontinuierlich injizierten Tracer ^{82}Br (a), Lindan (b) und Simazin (c) am Meßbrunnen

Tab. 2: Transportparameter für Lindan, Simazin und ^{82}Br

Tracer	C_{max} (mg/l,cpm)	C_{max}/ Eingabe	Rückgewinn (%)	$v_{a,max}$ (m/d)	v_a (m/d)	R_d
Lindan	0,36	0,23	6,1	16	4,4	1,7
Simazin	0,35	0,20	5,1	16	5,3	1,4
^{82}Br	$1,25*10^6$	1,00	19,5	22	7,0	1,0

3. Säulenversuch zum Transport von Terbuthylazin in einem kalkhaltigen Sand

Das Transportverhalten von Terbuthylazin in einem sandigen Grundwasserleiter wurde im Rahmen der Diplomarbeit von J. Reichling am Geologisch-Paläontologischen Institut, Kiel, in einem Säulen-Modell untersucht (Abb. 3).

3.1 Versuchsaufbau und Methodik

Der Transportversuch wurde in parallel durchströmten Wassergesättigten Glassäulen durchgeführt. Das Wasser wurde mit einer Schlauchpumpe bei konstanter Pumprate kontinuierlich aus einem Vorratsbehälter in den Säuleneinlauf gepumpt. Hierbei wurde eine mittlere Fließgeschwindigkeit von 0,2 m/Tag simuliert. Nach Erreichen stationärer chemischer und hydraulischer Bedingungen wurde die Tracerlösung (Terbuthylazin und Br^-) in den Wasserzulauf eingeleitet. Das Perkolat wurde mit einem zeitgesteuerten Probenwechsler fraktioniert gewonnen und der Br-Tracer nach der PSM-Extraktion über Octadecylsäulen (Baker-Extraktionssystem) mit einem Ionenchromatographen aus der wäßrigen Lösung gemessen. Die Terbuthylazin-Gehalte wurden am Institut für Unkrautforschung der Biologischen Bundesanstalt, Braunschweig, unter frdl. Anleitung von Dr. Pestemer bestimmt.

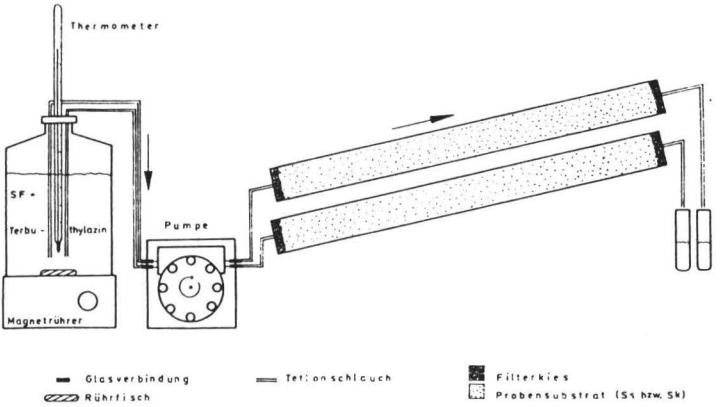


Abb. 3: Versuchsaufbau für Transport-Modellversuche in Wasser-gesättigten Säulen

Nach Einstellung des Konzentrationsplateaus von Terbuthylazin im Perkolat wurde unbelastetes Wasser eingeleitet, bis beide Tracer im Perkolat auf die Hintergrundkonzentration abgesunken waren. Für die Versuchsauswertung wurden die Rückgewinne bilanziert und die Transportgeschwindigkeiten des PSM und des konservativen Tracers wie unter 2.1 beschrieben bestimmt und Retardationsfaktoren nach Gleichung (1) berechnet. Ergänzend hierzu wurden in einem Schüttelversuch nach Gleichgewichtseinstellung (Wasser : Sand : 5:4, Schütteldauer: 1 Woche) mit demselben Sand und Wasser mittlere Verteilungskoeffizienten für Terbuthylazin bestimmt, um daraus mit Hilfe von Gleichung (2) vergleichend einen Retardationsfaktor zu berechnen:

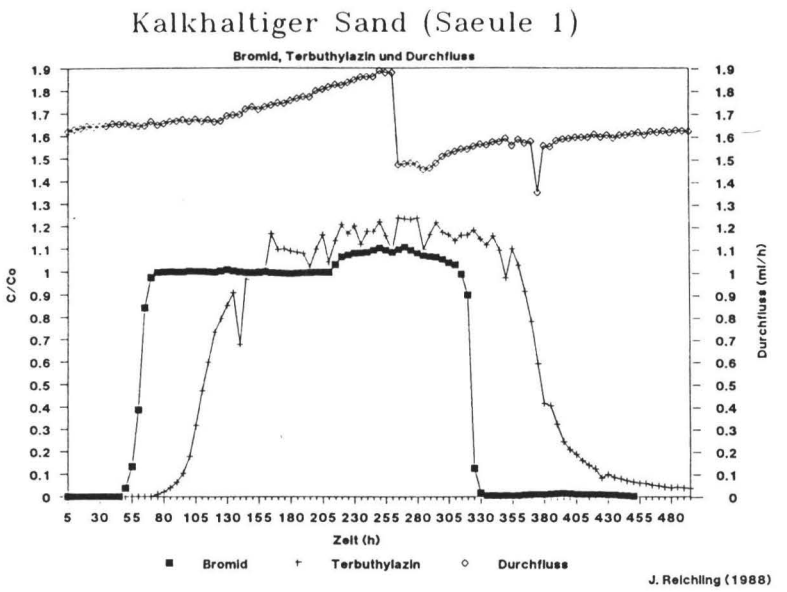
$$R_d = 1 + K_d * rho_b/n \qquad (2)$$

mit

K_d = Verteilungskoeffizient Wasser/Feststoff des Schadstoffes
rho_b = Dichte des Grundwasserleiters
n = nutzbares Porenvolumen

3.2 Versuchsergebnisse

Die Gegenüberstellung der Durchgangskurven von Bromid und Terbuthylazin in Abb. 4 ergibt, daß auch dieses Pflanzenschutzmittel gegenüber dem konservativen Tracer Bromid retardiert wird. Die Retardation wird vermutlich auf vollständig reversible Sorptionsvorgänge beim Durchgang durch die Säule verursacht. Darüber hinaus ist zu erkennen, daß sich die Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichte zwischen Sediment und Porenwasser in der zur Verfügung stehenden Kontaktzeit einstellen. Dieses wird durch einen Vergleich der aus den mittleren Transportgeschwindigkeiten für Bromid und Terbuthylazin berechneten Retardationsfaktoren für den Konzentrationsanstieg und die Konzentrationsabnahme durch Desorption belegt. Diese betragen im Kurvenanstieg bei Säule I 1,81 und bei Säule II 1,76, für den abfallenden Kurvenabschnitt (Desorption) 1,82 bzw. 1,73 (Tab. 3). Aus den Schüttelversuchen ergab sich in diesem Sediment ein mittlerer K_d-Wert von 0,12. Daraus errechnet sich nach Gleichung (2) bei einer effektiven Porosität von 30 % und einer Dichte des Grundwasserleitermaterials von 2,65 ein Rd-Wert von 1,9. Die durch verschiedene Methoden bestimmten Retardationsfaktoren stimmen damit sehr gut überein.



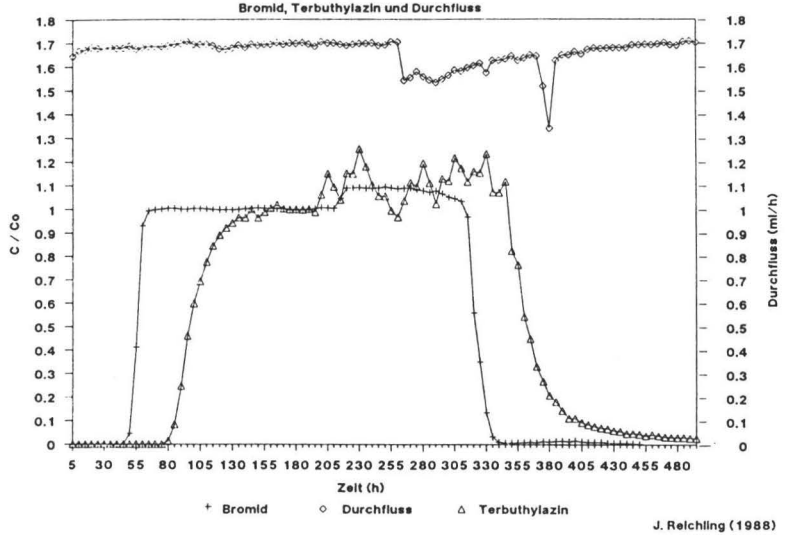


Abb. 4: Durchfluß und Durchgangskurven für Bromid und Terbuthylazin in zwei parallel durchflossenen Säulen gefüllt mit Kalk-haltigem Sand

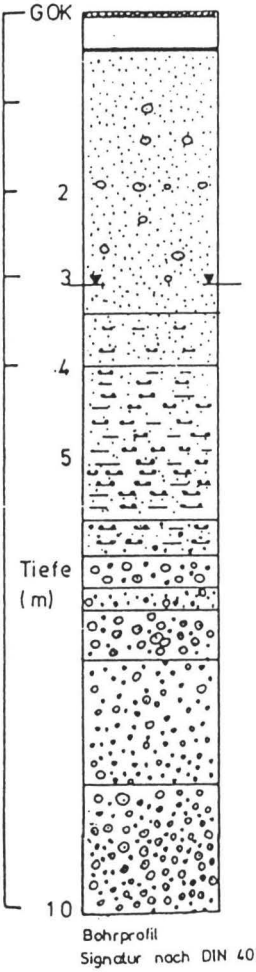
Tab. 3: Retardationsfaktoren für Terbuthylazin

	Transportversuch Säule 1	Säule 2	Schüttelversuch
Anstieg	1,81	1,76	1,90
Abstieg	1,82	1,73	

Die Rückgewinne des Wirkstoffes aus dem Perkolat ergeben für beide Säulen ungefähr 100 %. Terbuthylazin wird demnach unter den Versuchsbedingungen innerhalb eines Zeitraumes von 18 Tagen im kalkhaltigen Sand nicht meßbar abgebaut.

4. Schlußbemerkungen und Ausblick

Die vorgestellten Ergebnisse beziehen sich auf zwei konkrete Grundwasserleiter-Beispiele. Beim derzeitigen Untersuchungsstand sind verallgemeinerbare Beziehungen zwischen den hydrogeologischen und geochemischen Eigenschaften des Grundwasserleiters und dem Verhalten der untersuchten Pflanzenschutzmittel noch nicht abzuleiten. Erforderlich ist insbesondere die Untersuchung von Pflanzenschutzmitteln unterschiedlicher Wirkstoffgruppen auf repräsentativen Standorten, die sich hinsichtlich ihrer Boden- und Grundwasserleiter-Verhältnisse und auch ihrer pflanzenbaulichen Nutzung grundlegend unterscheiden. In Abb. 5 sind die die im Untergrund wirksamen physikalisch-chemischen und biologischen Vorgänge kontrollierenden Standortmerkmale zusammengestellt, die für die Beurteilung des Pflanzenschutzmittelverhaltens im Untergrund aus hydrogeologischer Sicht bestimmt werden müssen.



regionale Parameter

Niederschlag
Temperatur
Verdunstung
oberflächlicher Abfluß

hydrogeologische Parameter

Fließrichtungen
Fließgeschwindigkeiten
Durchlässigkeiten

physikalische Parameter

Siebanalysen
Tongehalt
Wassergehalt
Porenraumverteilung
nutzbares Porenvolumen
Wasserleitfähigkeit

chemische Parameter

Sediment:
Kationenaustauschkapazität
pH-Wert
Corg, Canorg
Fe, Mn und Al-Verbindungen

Wasser:
Temperatur
pH-Wert
Redoxpotential
Leitfähigkeit
Sauerstoffgehalt
chemische Analysen auf die wichtigsten Kat-und Anionen und stabile Isotope

Abb. 5: Parameter für eine detaillierte Standortcharakterisierung zur Analyse von Pflanzenschutzmittelverhalten im Untergrund

In einem geplanten BMFT-Verbundvorhaben soll durch umfassende und fachübergreifende Fallstudien, Feld- und Laboruntersuchungen und abschließende Modellierung am Beispiel eines Pflanzenschutzmittels - Terbuthylazin - ein wesentlicher Beitrag zur Problemstellung "Pflanzenschutzmittel in Grund- und Trinkwasser" geleistet werden. Wie die vorgestellten Ergebnisse zeigen, können aus im Labor leicht bestimmbaren Parametern, wie beispielsweise dem K_d-Wert, Kenngrößen berechnet werden, die - ebenso wie Parameter für den Abbau - als Basisparameter für ein prognostisches Verhaltensmodell dienen. Es ist geplant, ausgewählte Modellansätze an Lysimeterversuchen (Kompartiment ungesättigte Zone), an Tracerversuchen in Kanada (Kompartiment Grundwasserleiter) und an einer Schadensfallanalyse zu eichen und - falls notwendig - zu modifizieren. Die Kompartimentmodelle sollen schließlich zu einem Prognosemodell zusammengefaßt werden.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen Unterlagen für die Bemessung von Trinkwasserschutzgebieten und die Festlegung der Nutzungsbeschränkungen sowie spezifischere Empfehlungen für die Landwirte zum Einsatz von Pflanzenschutzmitteln ermöglichen, die über die bisherige Empfehlung einer "sachgerechten", d.h. die vom Hersteller empfohlene Anwendung hinausgeht, die in der Vergangenheit die Kontamination von Grund- und Trinkwasser mit Pflanzenschutzmitteln nicht ausschloß.

Literaturverzeichnis

1. Brown, P.A. & N.A.C. Rey (1984): Geologic and structural conditions at Chalk River.- In: M.D. Thomas & D.F.Dixon (Hrsg.). Proc. Workshop on Geophysical and Related Geoscientific Studies at Chalk River.

2. Brown, P.A. & R.H. Thivierge (1977): General Geology, Fracturing and Drill Site Selection - CRNL, Geological Survey report GD PR-817.

3. Champ, D. & Schröter, J. (in Vorbereitung): Bacterial transport in fractured rock - a field scale tracer test at the Chalk River Nuclear Laboratories.

4. Lumbers, S.B. (1974): Precambrian Geology, Mattawa - Deep River Area, District of Nipissing and County of Renfrew. - Ontario Department of Mines Miscellanous Paper 59.

5. Matthess, G. (1987): Die natürliche Grundwasserbeschaffenheit als Ergebnis physikalischer und geochemischer Wechselbeziehungen Wasser - Gestein.- Wasser-Kalender 1987, 22 - 47, Berlin (E.Schmidt)

6. Matthess, G. & M. Isenbeck (1987): Pesticide behaviour in Quaternary sediments. - Boreas 16, 411-418, Oslo

7. Raven, K.G. (1985): Hydraulic characterization of a small groundwater flow system in fractured monzonitic gneiss.- National Hydrology Research Institute Rep., - Atomic Energy of Canada Ltd., AECL Technical Record, 153 S.

8. Raven, K.G. (eingereicht): Interpretation of filed tracer tests of a single fracture using a transient solute storage model.- Water Res. Research.

9. Raven, K.G. & J.A. Smedley (1982): CRNL ground water flow study - summary of FY 1981 research activities.- National Hydrology Research Institute Rep. - Atomic Energy of Canada Ltd., AECL Technical Record, 153 S.

10. Wilson, J.T., M.J.Noonan & J.F.McNabb (1985): Biodegradation of contaminants in the subsurface.- In: C.H.Ward, W.Giger & P.L.McCarty: Ground Water Quality, S. 483-492, New York-Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore (Wiley).

Abbauverhalten von Pflanzenschutzmitteln in Porengrundwasserleitern

W. Pestemer, H. Nordmeyer, G. Scholz

1. Zusammenfassung

Ausgehend von der Fragestellung zum Ausbreitungsverhalten (Sorption, Retardierung) von Pflanzenschutzmitteln (PSM) in künstlichen Grundwassergerinnen, werden erste Ergebnisse zum Abbauverhalten ausgewählter PSM (Simazin und Lindan) dargestellt.

Die Untersuchungen wurden unter Laborbedingungen (10, 20, 25 °C) mit PSM-unbelastetem Gerinnesand bzw. -wasser unter aeroben und anaeroben Bedingungen und Zusätzen von Bakterien-Nährstoffmedium und teilweiser Anreicherung der entsprechenden Mikroorganismenflora durchgeführt. Die Ausgangswirkstoffe wurden gaschromatographisch sowie einige potentielle Metaboliten durch GC/MS-Kopplung bestimmt.

Beide PSM zeigten unter den mikrobiell ungünstigen Milieubedingungen im Gerinnesand Konzentrationsabnahmen mit Halbwertzeiten von z.B. 84 (Lindan) und 110 Tagen (Simazin) bei 10 °C. Die Lindanverluste sind weitgehend auf Verflüchtigung zurückzuführen. Bei Simazin konnte ein Anstieg des Hauptmetaboliten (G 28279) über den Versuchszeitraum (100 Tage) auf 0,009 µg/g Gerinnesand bei 20 °C gemessen werden. Unter anaeroben, nicht sterilen Bedingungen wurde Lindan innerhalb von rund 30 Tagen fast vollständig metabolisiert.

Die Ergebnisse zeigen, daß beide Verbindungen in Grundwasserleitermaterial Abbauprozessen unterliegen und damit eine gewisse Selbstreinigung in Porengrundwasserleitern erfolgen

kann; ein Vorgang, der durch Zugabe einer entsprechenden Mikroorganismenflora beschleunigt werden kann.

2. Einleitung

Die Dynamik von Pflanzenschutzmitteln (PSM) wird durch deren Persistenz (Verweildauer) in einem bestimmten Umweltkompartiment bestimmt. Die wichtigsten Kompartimente, die mit einem PSM in Kontakt kommen können, sind vor allem der Boden - vom Bearbeitungshorizont über das gesamte Bodenprofil bis hin zum Grundwasserleiter - aber auch Wasser, Luft, Pflanzen oder Tiere, wie es in Abbildung 1 dargestellt ist. Zusammensetzung und Eigenschaften eines Kompartiments, beeinflußt durch Klimabedingungen, bestimmen die Persistenz eines PSM. Daneben sind aber auch Prozesse wie Sorption, Verflüchtigung und Abbau in

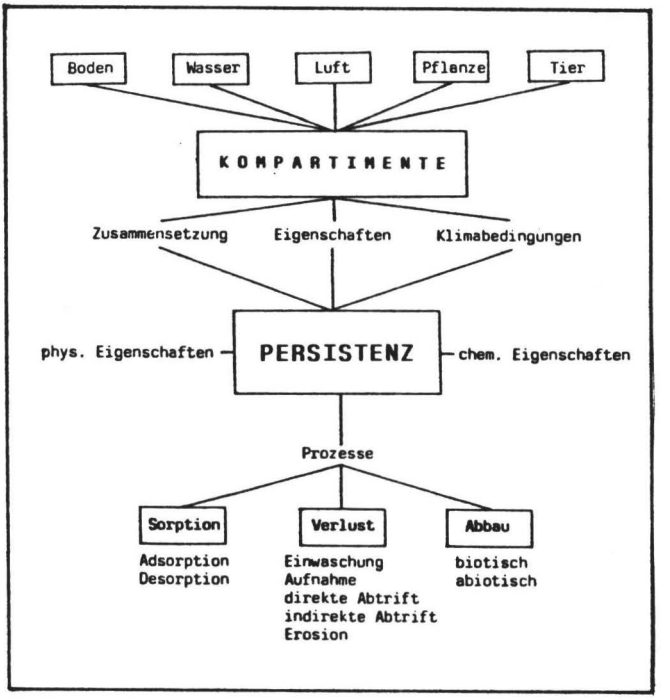


Abb. 1: Persistenz von Pflanzenschutzmitteln in verschiedenen Umweltkompartimenten (aus 13)

Zusammenhang mit den physiko-chemischen Eigenschaften einer Aktivsubstanz für die Inaktivierung eines PSM verantwortlich (Abbildung 1).

Im Rahmen eines DFG-Schwerpunktprogramms "Schadstoffe im Grundwasser" (17) wird seit 1980 das Langzeitverhalten verschiedener Umweltchemikalien in verschiedenen Kompartimenten (Abfalldeponien, Böden) auf dem Wege zum und im Grundwasser untersucht. Ergebnisse von Modellversuchen zur Charakterisierung des Mobilitätsverhaltens ausgewählter Pflanzenschutzmittel wie Atrazin, Simazin und Lindan in künstlichen Porengrundwasserleitern wurden bereits von Herklotz (5), Herklotz und Pestemer (6) und Nordmeyer und Pestemer (10, 11) publiziert. Neben der Beschreibung des Ausbreitungsverhaltens in Grundwasserleitern, beeinflußt durch Konvektions- und Dispersionsvorgängen, sowie reversiblen Reaktionen (z.B. Sorption) sind bislang irreversible Reaktionen (biotischer und abiotischer Abbau), die für einen potentiellen Konzentrationsrückgang mitverantwortlich sein können, unberücksichtigt geblieben. So konnten z.B. in Untersuchungen von Pestemer und Nordmeyer (unveröffentlicht) 4 Jahre nach einer punktuellen Zugabe hoher Lindan- und Simazinkonzentrationen in ein künstliches Porengrundwassergerinne über die gesamte Gerinnestrecke (100 m) noch Wirkstoffgehalte von 0,1 - 1,1 µg/l analysiert werden. In einem weiteren Gerinne wurden nach kontinuierlicher Lindanzugabe (etwa 5 Monate) 6 Monate später in zusätzlichen GC/MS-Studien einige Metaboliten (1,3,5-Trichlorbenzol, 1,2,3,4-Tetrachlorbenzol und Pentachlorphenol) qualitativ nachgewiesen. Dies ist als erster Hinweis für Abbauvorgänge im Gerinne anzusehen. Die aus diesen Ergebnissen abzuleitenden Fragestellungen zur Metabolisierung von Lindan und Simazin unter den spezifischen Milieubedingungen des Grundwassergerinnes werden im Rahmen dieser Arbeit unter kontrollierten Laborbedingungen untersucht. Dabei soll festgestellt werden, ob eine Wirkstoffabnahme im Grundwasserleiter auch auf eine mikrobielle Aktivität zurückzuführen ist und in ihrer Größenordnung quantifizierbar ist.

3. Material und Methoden

Für die Abbauversuche wurde PSM-unbelasteter Gerinnesand

($C_{org.}$ = 0,03 %, pH = 7,3) aus den Porengrundwassergerinnen des Leichtweiß-Instituts der TU Braunschweig verwendet. Gleichzeitig erfolgten Versuchsansätze in Aqua dem. bzw. in mit PSM unbelastetem Gerinnewasser. Die Inkubation fand unter aeroben und anaeroben Bedingungen statt, wobei teilweise eine Anreicherung der Mikroorganismenflora und ein Zusatz von Bakterien-Nährstoffmedium erfolgte. Daraus ergaben sich vier Versuchsvarianten:

3.1. Abbauversuch im Gerinnesand (überstaut mit Aqua dem.)

Der Versuch wurde unter kontrollierten Laborbedingungen in Anlehnung an die Richtlinie der BBA zum Verbleib von PSM im Boden (15) durchgeführt, wobei jeweils 10 µg AS Lindan bzw. Simazin in 20 ml H_2O 50 g-Proben Gerinnesand zugegeben und mit einem Wattestopfen verschlossen wurden. Nach einer Equilibriumzeit von 1 Tag im Kühlraum (4 °C) wurden die Erlenmeyerkolben bei 10 bzw. 20 °C inkubiert. Während der gesamten Versuchsdauer (100 Tage) wurde der Wassergehalt durch Differenzwägung regelmäßig kontrolliert. Die Probennahme erfolgte nach 1 (Eichwert), 20, 40, 60, 80 und 100 Tagen. Die Proben wurden bis zur gemeinsamen Aufbereitung bei -20 °C eingefroren. Anschließend erfolgte die Analyse der Ausgangswirkstoff-Gehalte mittels gaschromatographischer Methoden (s. 3.5.) und parallel eine GC/MS-Analyse nach 20 - 100 Tagen auf mögliche Metaboliten (s. 3.6.).

3.2. Abbauversuch in Aqua dem.

Zur Überprüfung eines möglichen PSM-Verlusts (z.B. durch Verflüchtigung von der Wasseroberfläche) wurde der gleiche Versuch wie unter 3.1. beschrieben ohne Gerinnesand durchgeführt. Die Probennahme erfolgte jedoch nur nach 1 (Equilibriumzeit, Eichwert), 10 und 20 Tagen nach Inkubation.

3.3. Abbauversuch im Gerinnesand (überstaut mit Aqua dem. und Zugabe von Nährstoffmedium)

50 g Gerinnesand wurden mit 100 µg Lindan/10 ml H_2O und 90

ml Nährsalzmedium (Basisnährlösung für Bakterien)) versetzt. Die Hälfte der Proben wurde 1 h bei 1 bar und 120 °C autoklaviert (Sterilansatz). Parallel wurde als Kontrolle ein Versuchsansatz wie unter 3.2. beschrieben angesetzt. Die Inkubation erfolgte bei 25 °C und die Probenahmen nach 1 (Equilibriumzeit, Eichwert), 10, 20 und 30 Tagen. Weitere Einzelheiten zur Methodik sind bei Hoppmann (7) beschrieben.

3.4. Abbauversuch in der flüssigen Phase (mit angereicherter Mikroorganismen-Population)

Die Versuche wurden unter aeroben bzw. anaeroben Bedingungen mit Aqua dem. (ohne Mikroorganismen) bzw. Gerinnewasser (mit Mikroorganismen) durchgeführt. Die wäßrigen Proben wurden jeweils mit 100 µg Lindan und Nährsalzmedium versetzt. Die vorhandene Bakterienanzahl der Gerinnewasser-Proben ist durch eine Vorkultur angereichert worden, um ein erhöhtes Abbaupotential zu erzielen. Bei dem Versuchsansatz 'anaerob' wurden die Erlenmeyerkolben mit einer Vakuumpumpe evakuiert und anschliessend mit Stickstoff aufgefüllt (Entfernung von Restsauerstoff durch Reduktionsmittel 'Anaerocult') und mit einem mit Alu-Folie ummantelten Baumwollstopfen verschlossen. Anschließend erfolgte die Inkubation in einem anaeroben Brutschrank bzw. Laborbrutschrank (aeroben Proben) bei 25 °C. Die Probenahmen wurden nach 1 (Equilibriumzeit, Eichwert), 10 und 35 Tagen durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Methodik sind bei Hoppmann (7) beschrieben.

3.5. Analytik der Ausgangswirkstoffe

Die Bestimmung der PSM-Gehalte der Gerinnesandproben und wäßrigen Lösungen erfolgte mit laborinternen Methoden, wobei die Sandproben + Wasser mit Methanol/Wasser (9 : 1) 1 h durch Schütteln extrahiert wurden. Anschließend wurde ein aliquoter Teil mit der gleichen Menge Wasser versetzt und mit Dichlormethan reextrahiert. Die Extraktion aus wäßrigen Proben erfolgte mit Hilfe von Einmal-Trennsäulen in einem Baker-10-Extraktionssystem (SPE) und die Endbestimmung gaschromatographisch (Lindan: ECD -Nachweisgrenze: 0,03 µg/l-; Simazin: N-FID -Nachweisgrenze: 0,05 µg/l-). Die Geräteparameter sind bei Pestemer (12)

zu finden.

3.6. GC/MS-Kopplung

Das Auftreten möglicher Metaboliten wurde aus technischen Gründen lediglich bei den Proben der Versuchsansätze 3.1. und z.T. bei 3.2. durchgeführt. Dabei wurde wie folgt verfahren:

Lindan: Chlorbenzole und γ-Pentachlorcyclohexen wurden mit GC-MS der Fa. Hewlett Packard (GC 5890, MS 5970), Chlorphenole mit GC-ECD der Fa. Varian nachgewiesen (Einzelheiten der Meßparameter und SIM-Massen können bei den Autoren erfragt werden); Nachweisgrenze: Chlorbenzole = 0,02 µg/ml, Chlorphenole = 0,05 µg/ml (ausg. Tetrachlorphenol = 0,1 µg/ml); γ-Pentachlorcyclohexen -> Die Bestimmung konnte nur qualitativ durchgeführt werden, da ein Standard nicht zur Verfügung stand bzw. im Handel nicht erhältlich ist; Probenvorbereitung: Die Bestimmung der Chlorbenzol-Isomere erfolgte direkt aus den acetonischen Originalextrakten (s. 3.5.), die Bestimmung der Chlorphenole wurde nach Derivatisierung mit Pentafluorbenzoylchlorid und anschließender Trennung auf 2 Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität mittels EC-Detektion vorgenommen.

Simazin: Von den Simazin-Abbauprodukten (Hydroxymetaboliten und dealkylierte Metaboliten) war nur die Bestimmung des Hauptmetaboliten G 28279 (2-Chlor-4-ethylamino-6-amino-1,3,5-triazin) aus den acetonischen Extrakten (s. 3.5.) direkt möglich; Gerät GC-MS der Fa. Hewlett Packard (s. Lindan); Nachweisgrenze: G 28279 = 0,05 µg/ml.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Abbauversuch im Gerinnesand (überstaut mit Aqua dem.)

Die Abnahme der Lindan- und Simazingehalte von 0,2 µg AS/g Gerinnesand unter den weitgehend anaeroben Bedingungen (Überstauung mit Aqua dem.) sind in den Abbildungen 2a und b dargestellt. Unter der Annahme eines Abbaus 1. Ordnung (Korrelationskoeffizienten 0,933 bzw. 0,946) wurden 'Halbwertszeiten' von 84 Tagen bei 10 °C bzw. 39 Tagen bei 20 °C für Lindan und 110 bzw. 88 Tagen für Simazin durch regressionsanalytische Berech-

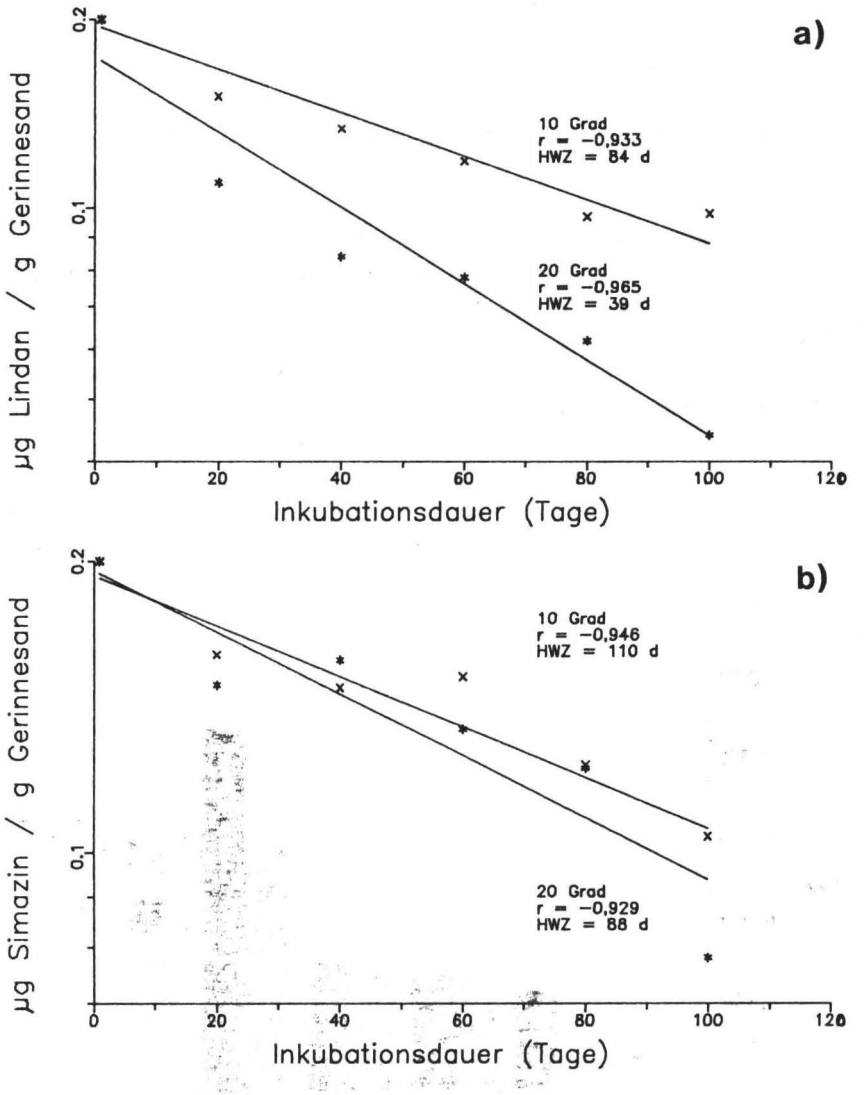


Abb. 2: Konzentrationsabnahme von Lindan (a) und Simazin (b) im Laborabbauversuch (10 und 20 °C) mit Aqua dem.-überstautem Gerinnesand

nungen aus den Logarithmen der gemessenen Konzentrationen der jeweiligen Inkubationsdauer ermittelt. Bei den parallel durchgeführten GC/MS-Studien zeigte sich, daß bei Lindan weder der Hauptmetabolit γ-Pentachlorcyclohexen noch andere Metaboliten aus den Gruppen der Chlorbenzole bzw. Chlorphenole in den acetonischen Extrakten nachweisbar waren. Bei dem Wirkstoff Simazin konnten von den 7 wichtigsten Metaboliten (14) lediglich der Hauptmetabolit G 28279 (2-Chlor-4-ethylamino-6-amino-1,3,5-triazin) bestimmt werden (Abbildung 3). Über den Versuchszeitraum von 100 Tagen stieg der Gehalt von ca. 0,006 bei 10 °C auf 0,009 µg/g Gerinnesand bei 20 °C an, wobei erste Spuren bei 20 °C nach 40 Tagen meßbar waren. Andere Hydroxymetaboliten bzw. dealkylierte Metaboliten konnten aus den acetonischen Extrakten direkt nicht gemessen werden oder lagen unterhalb der jeweiligen Nachweisgrenze. Die Ergebnisse in Abbildung 3 zeigen, daß biotische und/oder abiotische Abbauprozesse auch unter diesen mikrobiell sehr ungünstigen Verhältnissen stattfinden können.

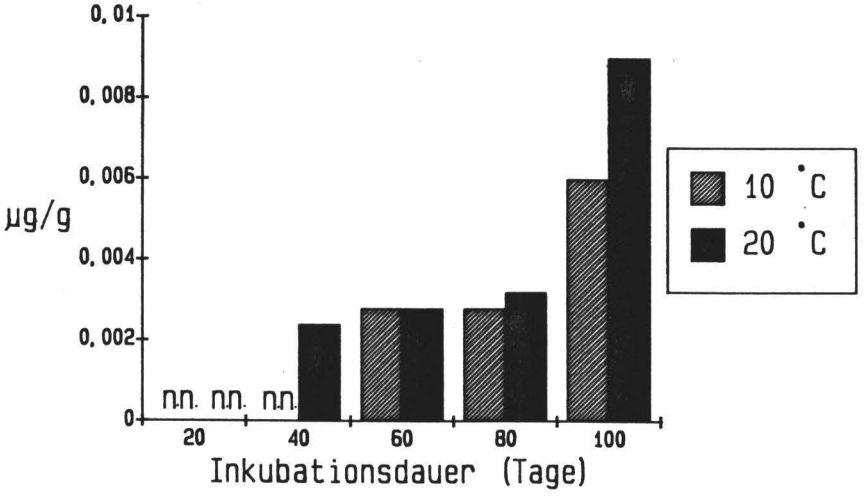


Abb. 3: Bildung des Simazin-Metaboliten (G 28279) im Laborabbauversuch (10 und 20 °C) mit Aqua dem.-überstautem Gerinnesand

Die vorhandene Literatur zum Abbauverhalten der hier untersuchten Verbindungen im Boden ist nach Zahl und Inhalt kaum noch übersehbar. Die dort beschriebenen Abbauparameter (Humus- u. Tongehalt, pH, Wassergehalt) sind aufgrund der weitgehend aeroben Bedingungen im Oberboden nicht ohne weiteres in ihrer Größenordnung auf die Verhältnisse in einem Aquifer übertragbar, da Abbau- und Umsatzprozesse in dem großräumigen Ökosystem 'Untergrund' von einer Vielzahl komplex wirkender Faktoren abhängig sind, die unter bestimmten Labor- und Versuchsbedingungen nur unvollkommen simuliert werden können. Unter anaeroben Bedingungen sind vor allem für Lindan eine Reihe von Arbeiten in Böden durchgeführt worden, die zusammenfassend bei Herklotz (5) referiert sind. Mit Untergrundmaterial sind u.W. jedoch kaum entsprechende Arbeiten durchgeführt worden.

Um festzustellen, ob die in Abbildung 2 dargestellten Verlustraten, die bei Lindan beträchtlich sind, auch auf andere Prozesse (vgl. Abbildung 1) zurückzuführen sind, wurden vergleichbare 'Abbaustudien' in Wasser durchgeführt.

4.2. Abbauversuch im Aqua dem.

Die Untersuchungen (Abbildung 4) wurden über 20 Tage bei 2 Temperaturstufen durchgeführt und zeigten, daß bei Simazin

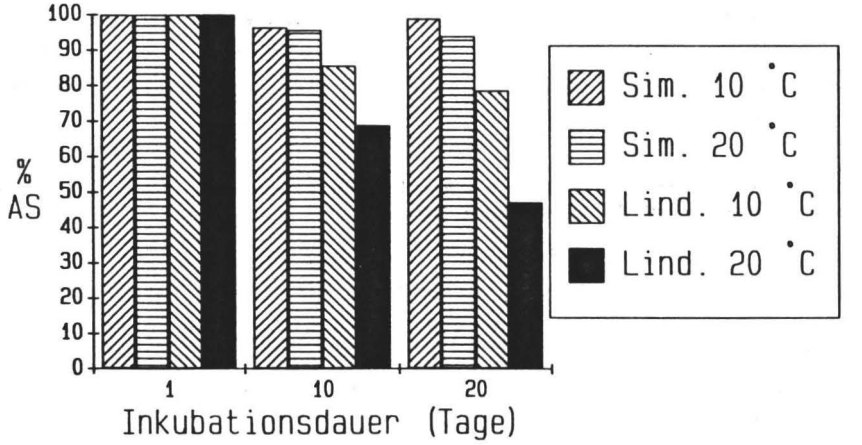


Abb.4: Verluste von Simazin und Lindan im Laborabbauversuch (10 und 20 °C) aus wäßriger Lösung (Aqua dem.)

keine signifikanten Unterschiede zu den Eichwerten (Tag 1) feststellbar waren; bei Lindan waren jedoch nach 20 Tagen unterschiedlich starke Verluste in Abhängigkeit von der Temperatur von rund 20 % bei 10 °C bzw. rund 50 % bei 20 °C feststellbar. Die punktuelle Untersuchung auf Metaboliten (20 Tage nach Inkubation) zeigte negative Ergebnisse bei beiden Wirkstoffen, so daß bei Lindan auf eine Verflüchtigung (indirekte Abtrift) aus der wäßrigen Lösung geschlossen werden muß. Starke Lindanverluste nach der Applikation von verschiedenen Oberflächen (Glas, Quarzsand, Böden verschiedener Feuchtigkeit oder Blattflächen) sind in der Literatur zahlreich beschrieben worden (z.B. 2, 3, 8, 16) und können zur Interpretation der erzielten Ergebnisse herangezogen werden. Aus wäßriger Lösung zeigen nicht nur Wirkstoffe mit hohem Dampfdruck und niedriger Wasserlöslichkeit sondern auch solche mit niedrigem Dampfdruck, die allgemein als relativ unflüchtig gelten wie Lindan, eine höhere Neigung zur Verflüchtigung (1). Für die aktuelle Sättigungskonzentration über der Verdampfungsoberfläche sind Wasserlöslichkeit und Verteilungskoeffizient zwischen wäßriger und sorptiver Phase und die Verhältnisse in der umgebenden Luft (z.B. Windgeschwindigkeit) bedeutend (8).

Um festzustellen, ob die vorhandene gering aktive Bakterienflora im Porengrundwasserleiter in der Lage ist unter anaeroben Bedingungen, wie z.B. von Haider und Jagnow (4) in Ackerböden beschrieben, einen Lindanabbau zu ermöglichen, wurden entsprechende Untersuchungen unter sterilen und nicht sterilen Bedingungen durchgeführt.

4.3. Abbauversuch im Gerinnesand (überstaut mit Aqua dem. und Zugabe von Nährstoffmedium)

Die Ergebnisse in Abbildung 5 zeigen, daß unter den sterilen Bedingungen (Abtötung der vorhandenen Mikroorganismenflora) und in den Kontrollproben (Aqua dem.) etwa gleichhohe Verluste, die auf die oben beschriebenen Verflüchtigungsprozesse zurückzuführen sind, auftraten. Unter den nicht sterilen Bedingungen, bei Erhöhung der Aktivität der Mikroorganismenflora durch Zugabe eines speziellen Nährstoffmediums, zeigt sich dagegen ein hoher Verlust von Lindan bereits nach 20 Tagen. Zu diesem Zeitpunkt

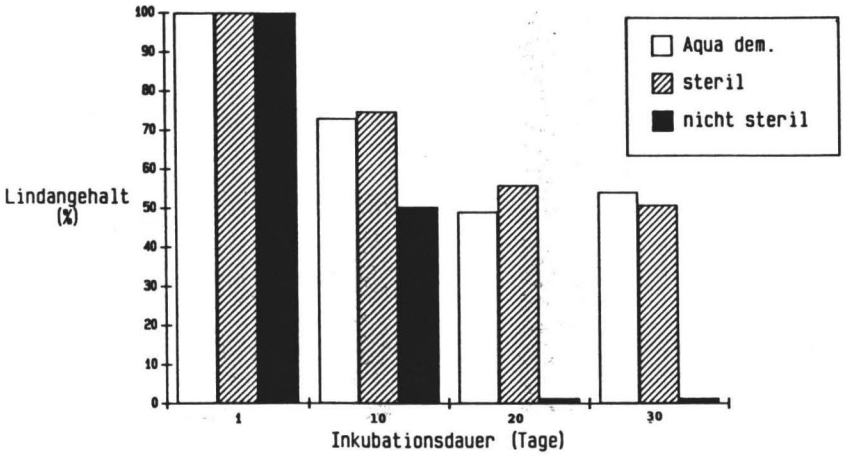


Abb. 5: Konzentrationsabnahme von Lindan im Laborabbauversuch (25 °C) mit überstauten Gerinnesand unter sterilen und nicht sterilen Verhältnissen

konnten nur noch Spuren von Lindan (1,4 % der Ausgangskonzentration) nachgewiesen werden. Untersuchungen von MacRae et al. (9) ergaben z.B. einen 93 %igen Abbau in 50 Tagen bei einer 7 cm hohen Wasserüberstauung eines Bodens in geschlossenen Laborsäulen. In der bereits erwähnten Arbeit von Haider und Jagnow (4) wurde Lindan in 4 - 5 Tagen durch eine anaerobe Mischflora zu rund 90 % abgebaut.

Inwieweit ein Abbau von Lindan unter Ausschluß von Gerinnesand unter ähnlichen Verhältnissen im Gerinnewasser mit noch geringerer mikrobieller Ausgangsaktivität stattfindet, ist zusätzlich untersucht worden.

4.4. Abbauversuch in der flüssigen Phase (mit angereicherter Mikroorganismen-Population)

Die Zugabe einer in Vorkultur angereicherten Bakterienmischflora zu den Gerinnewasser-Proben bewirkte unter anaeroben Bedingungen einen ebenfalls sehr schnellen Lindanabbau, wie aus Abbildung 6 zu erkennen ist. In den Kontrollansätzen mit Aqua dem. (ohne Nährsalzmedium und Mikroorganismen) sind unter aeroben und anaeroben Inkubationsbedingungen die bereits beschriebenen Verluste durch Verflüchtigung erkennbar, wohingegen

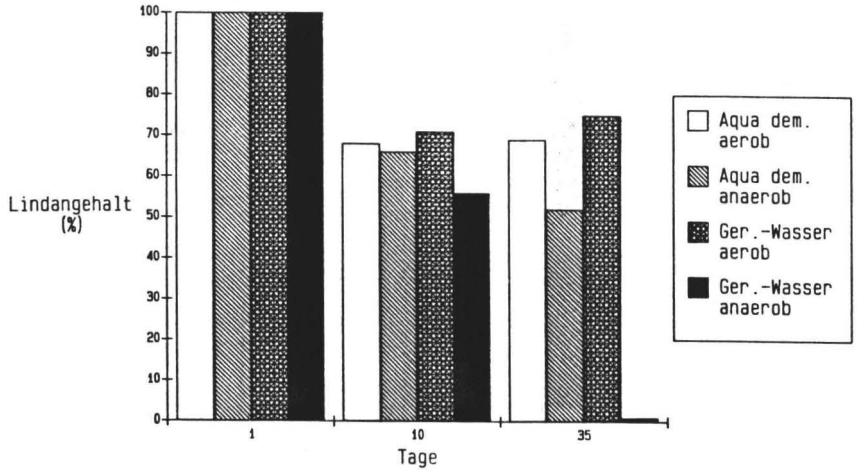


Abb. 6: Konzentrationsabnahme von Lindan im Laborabbauversuch (25 °C) in wäßriger Phase unter aeroben und anaeroben Bedingungen

im Gerinnewasser (mit Nährsalzmedium und angereicherter Mikroorganismenflora) unter anaeroben Bedingungen ein schneller Abbau meßbar war (rund 98 % in 35 Tagen). Der aerobe Versuchsansatz zeigt die schon bekannten Verluste durch Verflüchtigung und bestätigt, daß mit steigenden O_2-Gehalten ein Lindanabbau stark vermindert wird (4).

5. Schlußbemerkungen

Die Untersuchungen zeigen, daß Pflanzenschutzmittel wie z.B. Simazin und Lindan sich im Grundwasserleiter nicht nur in Abhängigkeit von den physikalisch-chemischen Wirkstoff- und den Sedimenteigenschaften bei bestimmten hydrogeologischen Verhältnissen ausbreiten (11), sondern auch Abbauprozessen unterliegen. Dies bedeutet, daß bei auftretenden Grundwasserbelastungen mit Pflanzenschutzmitteln über eine mögliche Metabolisierung eine Konzentrationsabnahme erfolgen kann. Diese kann bei langen Verweilzeiten des Wassers im Grundwasserkörper zu einer Eliminierung der Ausgangssubstanz führen. Unklar ist jedoch bislang, welche Faktoren einen Abbau beschleunigen oder verlangsamen und wie die enstehenden Abbauprodukte hinsichtlich ihres Transport-

verhaltens und ihrer weiteren Metabolisierung zu bewerten sind. Die vorhandene, unter den Milieubedingungen äußerst langsam ablaufenden Selbstreinigungskräfte eines Grundwasserkörpers sollten im Hinblick auf Grundwasser-Sanierungskonzepte nicht überbewertet und alle Maßnahmen ergriffen werden, den Eintrag von Pflanzenschutzmitteln zu minimieren. Dabei kann es ein realistisches Ziel sein, Modelle zu entwickeln, die das wahrscheinliche Zusammenwirken bestimmter Faktoren-Komplexe simulieren, um Prognose-Modelle spezifischer anwenden zu können, da Freilandstudien praktisch nicht möglich sind.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem Umweltbundesamt (UBA) danken wir für die finanzielle Unterstützung.

7. Literatur

1. Burkhard, N. and Guth, J.A.: Rate of volatilization of pesticides from soil surfaces; comparison of calculated results with those determined in a laboratory model system. Pesticide Science **12** (1981), 37-44

2. Gückel, W., Kästel, R., Lewerenz, J. and Synnatschke, G.: A method for determining the volatility of active ingredients used in plant protection. Part III: The temperature relationship between vapour pressure and evaporation rate. Pesticide Science **13** (1982), 161-168

3. Guenzi, W.D. and Beard, W.E.: Volatilization of Lindane and DDT from soils. Proceedings of Soil Science Society of America **34** (1970), 443-447

4. Haider, K. und Jagnow, G.: Abbau von ^{14}C-, ^{3}H- und ^{36}Cl-markiertem γ-Hexachlorcyclohexan durch anaerobe Bodenmikroorganismen. Archiv für Mikrobiologie **104** (1975), 113-121

5. Herklotz, K.: Sorptions- und Mobilitätsverhalten von ausgewählten Pestiziden in Hausmüll, Böden und Porengrundwasserleitern. Dissertation Universität Hannover, 174 S. (1985)

6. Herklotz, K. und Pestemer, W.: Modelluntersuchungen zur Charakterisierung des Mobilitätsverhaltens von Pflanzenschutzmitteln. Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene e.V., 5. Fachgespräch "Gewässer und Pflanzenschutzmittel" **68** (1987), 191-201

7. Hoppmann, H.: Biologischer Abbau von Lindan in einem mit Müllsickerwasser belasteten Porengrundwasserleiter. Diplomarbeit Technische Universität Braunschweig (1988)

8. Maas, G., Pestemer, W. und Krasel, G.: Indirekte Abtrift (Verflüchtigung) von Herbiziden von Oberflächen. Zeitschrift für Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschutz, Sonderheft XII (1988), 249-258

9. MacRae, I.C., Raghu, K. and Castro, T.F.: Persistence and biodegradation of four common isomers of benzene hexochloride in submerged soils. Journal of Agicultural and Food Chemistry **15** (1967), 911-914

10. Nordmeyer, H. und Pestemer, W.: Charakterisierung verschiedener Bodenhorizonte im Hinblick auf das räumlich-zeitliche Ausbreitungsverhalten von Pflanzenschutzmitteln. Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft 55/I (1987), 403-408

11. Nordmeyer, H. und Pestemer, W.: Untersuchungen an naturnahen Grundwassergerinnen und Laborsäulen für die Beurteilung potentieller Belastungen mit Pflanzenschutzmittel. Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene e.V., 6. Fachgespräch "Gewässer und Pflanzenschutzmittel", (1988), in diesem Band

12. Pestemer, W.: Untersuchungen zum Verhalten und zu Nebenwirkungen von Herbiziden im Boden. Habilitationsschrift, Fachbereich Gartenbau der Universität Hannover (1984)

13. Pestemer, W., Bunte, D. und Günther, P.: Persistenz: Der

bestimmende Faktor für das Verhalten und die Wirkung von Herbiziden im Boden. EWRS -International Symposium "Factors affecting herbicidal activity and selectivity", Wageningen Sept. 1988, im Druck

14. Ramsteiner, K.A., Hörmann, W.D. und Eberle, D.: Rückstände von Atrazin, Simazin und einigen ihrer Metaboliten im Boden nach langjähriger Applikation. Zeitschrift für Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschutz, Sonderheft VI (1972), 249-258

15. Schinkel, K., Nolting, H.-G. und Lundehn, J.-R.: Verbleib von Pflanzenschutzmitteln im Boden - Abbau, Umwandlung und Metabolismus -. Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Richtlinie für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln, Teil IV, 4-1, Dez. 1988

16. Siebers, J., Nolting, H.-G. und Weinmann, W.D.: Initialbeläge von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen im Gemüsebau. Nachrichtenblatt des Deutschen Pflanzenschutzdienstes (Braunschweig) **36** (1984), 182-189

17. Spillmann, P. (Hrsg.): Wasser- und Stoffhaushalt von Abfalldeponien und deren Wirkungen auf Gewässer. Forschungsbericht der DFG, Verlag Chemie, Weinheim, 337 S. (1986)

Diskussion V

Vortragende: H. Nordmeyer, M. Häfner, G. Mattheß, W. Pestemer
Vorsitzender: J. Müller

Min-R. Müller, Umweltministerium Hannover: Ich eröffne die Diskussion der Vorträge zum Bereich Versickerung von PSM in das Grundwasser und Abbau im Grundwasser selbst, als auch Abbau in der ungesättigten Bodenzone.

Dr. Villinger, Geol. Landesamt Baden-Württemberg Freiburg: Zwei Anmerkungen aus speziell hydrogeologischer Sicht zum Vortrag von Herrn Häfner. Ich plädiere nachdrücklich für das, was Herr Häfner schon angesprochen hat, - und was Sie Herr Müller gesagt haben - nämlich einen ungeteilten Grundwasserschutz einzuführen. Man kann sich selbstverständlich zunächst auf die Wasserschutzgebiete konzentrieren, weil diese nun einmal von der rechtlichen Seite her da sind. Allerdings sollte man die Unterscheidung der verschiedenen Schutzzonen bei den Wasserschutzgebietsauflagen fallen lassen. Einmal weil die 50-Tage-Linie häufig nicht genau untersucht ist und die Schutzzone II in vielen Fällen nicht mit ihr übereinstimmt. Zum anderen weil, wie auch der Vortrag von Herrn Mattheß gezeigt hat, die Abbausituation bei den PSM im Untergrund sich leider nicht an die 50-Tage-Linie hält. Andererseits sollte man sich schon jetzt in bestimmten Gebieten nicht allein auf die Wasserschutzgebiete beschränken. Das sind z.B. hydrogeologisch sensitive Bereiche wie Karstgebiete oder Gebiete mit hochdurchlässigen Schottern und geringen Deckschichten, geringen Flurabständen usw., bei denen der Eintrag von PSM außerordentlich rasch in den Untergrund erfolgt. Diese Gebiete sollte man insgesamt mit den entsprechenden Einschränkungen für den Einsatz von PSM versehen.
Eine Bemerkung zur Frage der Deckschichten. Herr Häfner hat die mächtigen Deckschichten, einerseits im Heilbronner Raum und zum anderen die geringen und durchlässigen Deckschichten in der Region bei Heidenheim auf der Schwäbischen Alb, gezeigt. Es ist richtig, man sollte bei dem künftigen Einsatz von PSM die Deckschichtenmächtigkeit und die Art dieser Deckschichten berücksichtigen. Andererseits ist es, wenn man die praktische Seite betrachtet, sicherlich sehr schwierig, auf großen Flächen rasch einen fundierten Überblick über die Art und Mächtigkeit der Deckschichten zu bekommen, denn dies erfordert Bohrungen, bodenkundliche Untersuchungen usw. und das dauert

alles sehr lange. Die Aussage, bei einer mehrere Meter mächtigen Deckschicht sei im Grundwasser eine Überschreitung des künftigen TVO-Grenzwertes für PSM unwahrscheinlich, halte ich für gewagt. Bei jahrelangem PSM-Einsatz und schlecht sorbierenden Deckschichten könnte dies anders aussehen. Die Heilbronner Untersuchungen erlauben hierzu keine Aussage, weil bei der derzeitigen geringen Grundwasserneubildung das Atrazin im Löß mit seiner hohen Feldkapazität noch gar nicht in 7,5 m Tiefe angekommen sein dürfte.

Dr. Kubiak, Landes-, Lehr- u. Forschungsanstalt Neustadt: Herr Häfner, eine Frage zu Ihren Bodensäulenversuchen. Sie haben uns gezeigt, daß Sie von verschiedenen Wirkstoffen Konzentrationen im Perkolat wiederfinden. Sie haben mit normalen rückstandsanalytischen Methoden gearbeitet. Sicherlich haben Sie diese Versuche unter definierten Bedingungen durchgeführt, können also die eingesetzte Wirkstoffmenge bilanzieren. Wieviel Prozent des eingesetzten Wirkstoffes ist denn unten wieder herausgelaufen?
Die Differenz zwischen eingesetzt und herausgelaufen, die sicherlich vorhanden ist, wird wahrscheinlich auch in den Bodensäulen stecken. Da kommen wir auf ein Problem, was das Langzeitverhalten dieser Stoffe und die Beurteilung in bezug auf die Grundwasserbelastung angeht, nämlich der Anteil an gebundenen Wirkstoffresten oder Metabolitenresten. Können Sie aus den Versuchen die Sie uns gezeigt haben abschätzen, wie sich diese gebundenen Rückstände über längere Zeit verhalten und eventuell in späteren Jahren zu einer Grundwasserbelastung beitragen können?
Wie groß schätzen Sie die noch bestehende Gefahr ein?

Dipl.-Ing. Zullei-Seibert, Dortmunder Stadtwerke, Inst. f. Wasserforschung Schwerte: Ich frage die Herren von der BBA: Sind bei Ihren Säulenversuchen versuchsbegleitende Parameter wie z.B. der Durchfluß gemessen worden, wie dies Herr Mattheß für die Auswertung hinterher so sehr schön gezeigt hat. Inwieweit sind Parameter, die z.B. begleitende Aussagen zu einem eventuellen mikrobiologischen Abbau zulassen erfaßt?
Eine Frage zu den Gerinnen, wenn ich das richtig verstanden habe, sind diese Gerinne oben offen und klimatischen Einflüßen ausgesetzt. Welchen Einfluß haben der natürliche Niederschlag und die Temperaturschwankungen auf die zusätzliche Grundwasserneubildung, die wahrscheinlich nicht sehr hoch war, weil diese Versuche ja offensichtlich über einen längeren Zeit-

raum gegangen sind. Inwieweit haben diese Einflußgrößen sich auf die Substanzen, die Sie untersucht haben, bemerkbar gemacht?

Dr. Häfner, Landesanstalt für Pflanzenschutz Stuttgart: Ich meine, das Problem stellt sich bei Flachbrunnen. Dies habe ich als Beispiel dafür angeschnitten, wenn nur eine Deckschicht von wenigen Zentimetern da ist. In Baden-Württemberg haben wir oft nur 20 cm mächtige Deckschichten aus sandigem Boden und anschließend kommt gleich ein Kluftgrundwasserleiter. Hier zeigt sich, daß auch Mittel bodengängig sind, die keine W-Auflage haben. Das stellt insofern Probleme, wenn langfristig ein Mittel mit W-Auflage durch ein anderes ohne W-Auflage ersetzt wird. In diesen Fällen läuft man den Problemen wieder hinten nach. Wenn das Mittel ausgebracht wird und danach kommt ein Regenfall, dann finden wir es auch im Grundwasserleiter. Da stellt sich eben die Frage, wie es im ersten Vortrag auch schon angeschnitten wurde, soll man bodenspezifische Parameter bei der Bewertung der Mittel mit hereinbringen. Das Problem stellt sich hauptsächlich bei Wasserschutzgebieten, die nicht nach der 50-Tage-Linie ausgewiesen sind. Also schlechte Ausweisung und Zusammentreffen mit ungünstigen hydrologischen Bedingungen. Jedoch darf davon ausgegangen werden, daß eine Reihe von Mitteln günstig zu bewerten ist. Ich habe am Schluß meines Vortrages eine Folie gebracht - auch mit Bromophosmethyl sowie Bromophosethyl - und gezeigt, daß diese Stoffe sehr immobil sind oder chemisch rasch abgebaut werden. Diese Stoffe machen sicherlich weniger Probleme, es sei denn über die Folgemetaboliten. Langfristig ist zu überlegen, ob man das System mit diesem starren W-Schema beibehalten soll. Das sind unsere Zweifel, die sich aufgrund dieser Versuchsergebnisse stellen.

Prof. Mattheß, Geol. Inst. d. Univ. Kiel: Die Bemessung der engeren Schutzzone (Zone II) ergibt sich aus deren Ziel, den Schutz gegen pathogene Bakterien und Viren zu gewährleisten, und aus den Prozessen, die eine Eliminierung und den Transport dieser Mikroorganismen im Untergrund steuern. Eine nachträgliche Anwendung der Schutzgebietsgliederung auf Zulassungsbeschränkungen bei den PSM ist von den Grundlagen her nicht von vornherein gegeben, so daß unbefriedigende Eliminierungs-Ergebnisse bei den PSM nicht als Argumente gegen die Bemessung der Schutzzone II dienen können.

Dr. Pestemer, BBA Braunschweig: Zu dem, was hier gesagt wurde bezüglich der W-1- und W-2-Auflagen. In unserem Institut beschäftigen wir uns mit zulas-

sungsbegleitender Forschung, seit 15 Jahren beschäftige ich mich mit dem Verhalten und dem Verbleib von Herbiziden im Boden. Damals haben wir die ersten Ansätze gemacht, um eine Dosierung von Herbiziden nach Bodenparametern, als wichtigsten Parameter den Humusgehalt, durchzusetzen. Dies ist uns damals nicht ganz gelungen, weil das zu "kompliziert" erschien. Im Grunde hat jeder Schlag andere Bedingungen und sogar innerhalb eines Schlages verändern sich die Bedingungen. Wenn es möglich wäre, eine angepaßte Dosierung wählen zu können, könnte man aus ökonomischer Sicht viel sparen und ökologisch auch viel erreichen. Die Ergebnisse von Herrn Häfner haben es gezeigt, daß bei seinen Untersuchungen, die denen des alten Merkblattes 37 der BBA in abgewandelter Form entsprechen, wo Bodenarten-Versuche als Bewertungskriterium angewandt werden, um das Einwaschungsverhalten von Pflanzenschutzmitteln zu beurteilen. Es gibt noch mehr Dinge, die zu betrachten sind. Wenn Sie mich als zulassungsbegleitenden Wissenschaftler fragen, bin ich der Meinung, daß wir weder W-1 noch W-2 brauchen, sondern als Fernziel wäre es sinnvoll, wenn man für jeden Schlag bestimmte Bodendaten zur Bewertung des Verhaltens von PSM hätte. Aber wer will das machen? Vielleicht kann man das hier andiskutieren.

Dr. Nordmeyer, BBA Braunschweig: Aus meiner Sicht als Bodenkundler halte ich es für notwendig bei der Pflanzenschutzmittel-Anwendung zukünftig mehr auf die Bodenverhältnisse Rücksicht zu nehmen und nach Möglichkeit sensible Gebiete auszukartieren, die dann beim Pflanzenschutzmitteleinsatz berücksichtigt werden sollten. Eine weitere Frage, die ich bereits in meinem Referat angesprochen habe, ist die Bewertung eines Makroporensystems für die Tiefenverlagerung von PSM. Inwieweit da in Zukunft eine Quantifizierung möglich ist, kann ich nicht abschätzen.
Zur konkreten Frage von Frau Zullei-Seibert, die das Grundwassergerinne betrifft. Es ist richtig, daß die Grundwassergerinne ein offenes System darstellen. Die Gerinne sind klimatischen Einflüssen ausgesetzt, so daß es hier auch zu einer Grundwasserneubildung kommt und damit zu einer Verdünnung des zudotierten Wirkstoffes. Natürlich wird diese Grundwasserneubildung gemessen, ich kann dann über die Frachtenberechnung die zugegebene Wirkstoffmenge bilanzieren. Die Temperaturschwankungen im Gerinne sind relativ gering. Es treten jahreszeitliche Schwankungen von 5 ^{o}C auf, so daß nur geringe Einflüsse auf das mikrobielle Milieu zu erwarten sind. Zur Frage, die die Laborbodensäulenversuche betreffen. Am Versuchsende versuchen wir unsere zugegebene Wirkstoffmenge zu bilanzieren, um daraus erste

Rückschlüsse auf einen möglichen Abbau ziehen zu können. In den bisher untersuchten Sanden konnte für Atrazin ein Rückgewinn von 90-100% festgestellt werden. Das deckt sich auch mit den Ergebnissen von Prof. Mattheß beim Terbuthylazin. Beim Lindan konnte teilweise nur ein Rückgewinn von 60-70% berechnet werden. Dies ist z.T. auf Verdampfung zurückzuführen, wie auch die Ergebnisse von Herrn Pestemer gezeigt haben.

Dr. Häfner, Landesamt f. Pflanzenschutz Stuttgart: Zur Frage der gebundenen Rückstände habe ich eine Folie gezeigt. Die analytische Bestimmung der gebundenen Rückstände ist sehr aufwendig. Wir haben uns daher auf die einfachen Rückstände beschränkt, d.h.auf die klassischen Methoden. Andererseits haben wir ergänzende Versuche durchgeführt. Wir haben einmal eine Säule von 30 cm Länge genommen und tausendfach mit Atrazin überdosiert, dies entspricht einer tausendjährigen Anwendung von Atrazin. Wir haben Atrazin durchlaufen lassen, um nachher zu untersuchen, wenn wir mit Terbuthylazin kommen, ob dessen Elutionskurve verschoben wird. Denkbar wäre es, wenn man von der Theorie ausgeht, daß die Rückstände die aktiven Zentren im Boden blockieren, denn die Zahl der aktiven Zentren ist natürlich begrenzt. Folglich müßte die Elution von Terbuthylazin schneller erfolgen. Dies war nicht der Fall, zu unserer ganz großen Überraschung. Wir haben die gleichen Kurven erhalten wie ohne Überdosierung mit Atrazin.
Zur Frage, welche Menge wurde eluiert? Dazu können wir sagen, bis zur 30 cm-Säule haben wir in etwa Wiederfindungsraten von rund 100% gehabt. Bei der 50 cm-Säule gingen die Wiederfindungsraten etwas zurück, und ganz schlecht waren sie schließlich bei der 2 m-Säule. Man muß dazu sagen, daß der Austrag bei der 2 m-Säule länger erfolgt und von uns unter Umständen nicht vollständig erfaßt wurde.

Dr. Ohlms, Stadtwerke Münster: Es wurde gesagt, daß im Grundwasser die Halbwertzeit ein bis zwei Zehnerpotenzen höher ist als im Boden. Das führt natürlich zu der Frage, wie es mit der Anreicherung von diesen Stoffen im Grundwasser steht.
Noch eine Anmerkung: Es wurde insbesondere von Versickerungen gesprochen. Sie wissen ja, daß in NRW rund zwei Drittel des Grundwassers als angereichertes Grundwasser gefördert wird, d.h. es werden hier die PSM im wesentlichen in Bäche abgeschwemmt und dann über Versickerungsteiche dem Grundwasser zugeführt. Damit kommt natürlich eine erheblich höhere Konzentration

ins Grundwasser und das kontinuierlich. Hier stellt sich dann die Frage nach der Anreicherung.

Prof. Mattheß, Geol. Inst. d. Univ. Kiel: Eine Anreicherung der PSM kann im Boden im wesentlichen durch Sorption erfolgen. Eine Anreicherung im Grundwasser könnte durch eine, wenig wahrscheinliche, schnelle Freisetzung dieser sorbierten PSM eintreten. Der schlimmste Fall ist wahrscheinlich die Beibehaltung der Ausgangs-Konzentration vom Anreicherungsbecken durch das ganze unterirdische System bis zur Wiedergewinnungsstelle. In der Tat dürfte die Grundwasseranreicherung und die Uferfiltratgewinnung der sensibelste Bereich sein, weil hier die gesamte durchgesetzte Wassermasse mit relativ kurzer Verweilzeit den Untergrund passiert, so daß nach den bisher in Veröffentlichungen zugänglichen Abbauraten ein Abbau nicht zu einer wesentlichen Herabsetzung der Konzentration führen kann. Bei den langen Verweilzeiten in natürlichen Grundwasser-Systemen in der Größenordnung von Zehnern bis Hunderten und mehr Jahren sind dagegen auch diese niedrigen Abbauraten relevant.

Dr. Friege, Landesamt für Wasser und Abfall NRW Düsseldorf: Herr Pestemer, Ihre Auffassung, daß man sozusagen schlagspezifisch Schutzausweisungen oder Untersuchungen machen soll und entsprechende Vorschriften, das ist vielleicht die Amtsmeinung der BBA im Jahre 2035. Wir stehen vor dem Problem, daß wir vor dem 1.10.1989 irgend etwas haben müssen. Ihre Gerinneuntersuchungen sind sehr sorgfältig, da kann man sicherlich noch eine Menge an Dingen besser tun. Nur über die Dinge die Sie untersuchen, ist uns sehr viel bekannt. Lindan ist seit Anfang der 80iger Jahre in seinem Versickerungsverhalten wie in seinem Metabolismus ausgezeichnet untersucht. Ich erinnere nur an die große HCH-Arie in Gernsheim bzw. Hamburg. Nun haben Sie Atrazin, Simazin, haben auch noch Terbuthylazin untersucht und noch einige andere Dinge.
Frage 1: Welche Stoffe wollen sie noch sehr sorgfältig untersuchen, damit wir auch da einigermaßen wissen, was eigentlich passiert?
Frage 2: Wir haben nicht nur die Untersuchungen, sondern wir haben sozusagen das Großlabor Bundesrepublik Deutschland. Wir haben beispielsweise in großen Mengen Harnstoffherbizide gefunden, die absolut keine W-Auflage haben. Was würden sie daraus für Konsequenzen ziehen?
Erstens für die weiteren Auflagen welcher Art auch immer, die die BBA ziehen müßte.

Zweitens, welche Konsequenzen würden sie für die Versuchsanordnung ziehen, die sie für die Pestizidzulassung brauchen?
Eine spezielle Frage an Herrn Nordmeyer: Mir ist nicht ganz klar geworden, warum Sie bei Untersuchungen noch zusätzlich Müllsickerwasser dosiert haben. Was würden sie denn daraus für Schlüsse ziehen, daß sich Lindan zusätzlich mit Müllsickerwasser besser abbaut als ohne?

Prof. Mattheß, Geol. Inst. d. Univ. Kiel: Darf ich die letzte Frage beantworten. Wir stellen fest, daß Müllsickerwässer PSM in erheblichen Mengen enthalten können und zwar vor allem solche PSM, deren Anwendung verboten wurde, weil diese dann auf die Halde geworfen werden. Dies ist der Grund, weswegen wir in den Grundwassergerinnen in Braunschweig bewußt PSM den Müllsickerwässern zudotiert haben. Im Laborversuch ging Dr.Nordmeyer umgekehrt vor.

Dr. Pestemer, BBA Braunschweig: Jetzt die an mich gestellte Frage. Zuerst einmal müssen sie dieses Gerinne gewissermaßen als Spielwiese betrachten, die jeder Wissenschaftler braucht. Herr Mattheß hat sogar eine Spielwiese in Kanada, weil wir das hier unter Feldbedingungen, so nicht machen dürfen. Deswegen sind künstliche Grundwassergerinne an der Techn. Universität in Braunschweig installiert worden. Insgesamt sind es vier verschiedene Grundwassergerinne mit unterschiedlichen Abdeckungen, die von rund zehn verschiedenen Forschergruppen bearbeitet werden. Die Untersuchungen dienen dazu, die Vorgänge zu charakterisieren, die einmal dem räumlich-zeitlichen Ausbreiten vorangehen und eventuell das Abbauverhalten beeinflussen. Alle Randbedingungen werden erfaßt bis hin zur Mikrobiologie, Hygiene, geologisch-hydrogeologische Betreuung usw.. In zwei DFG-Publikationen ist dies im größeren Zusammenhang dargestellt worden.
Um auf die erste Frage zurück zukommen: Bei der bodenbezogenen Dosierung oder schlagbezogenen Dosierung handelt es sich um eine Wunschvorstellung. Wir hatten bereits Anfang der 70er Jahre ein großes DFG Programm geplant, wobei eine Rasteruntersuchung in der Bundesrepublik Deutschland durchgeführt werden sollte. Wir sind damals für verrückt gehalten worden, so etwas machen zu wollen. Heutzutage hätten wir wesentlich größere Chancen, entsprechende Untersuchungen finanziert zu bekommen. Und zwar eine Rasteruntersuchung über die ganze Bundesrepublik Deutschland. Wobei wir die wichtigsten Wirkstoffgruppen in ihrem Verhalten im Oberboden untersuchen wollten, um festzustellen, wie z.B. die Sorptionskapazität im Hinblick auf die

Einwaschungsgefährdung in Abhängigkeit von Mobilität und Beständigkeit eines Pflanzenschutzmittels im Boden zu beurteilen ist. Diese Daten könnten uns weiter helfen.
Zum zweiten Teil Ihrer Frage möchte ich ausführen, daß wir überall etwas finden, wenn wir draußen im Feld entsprechende Untersuchungen durchführen. Auch wir haben z.B. Isoproturon und Chlortoluron in 1 m Tiefe gefunden. Ich bin der Meinung, daß diese Funde auf Makroporentransport zurückzuführen sind, wie die schon häufiger erwähnten Schrumpfrisse, Regenwurm- und Wurzelgänge. Wir planen in Zukunft mit Herrn Prof. Distel, der jetzt bei der TU in Berlin tätig ist und der sich sehr intensiv, bereits seinerzeit in Braunschweig, mit diesen Interaggregathohlräumen beschäftigt hat, die Quantifizierung von Interaggregathohlräumen vorzunehmen. Entsprechende Untersuchungen sind allerdings sehr kompliziert. Sie können z.B. diese erwähnten Schrumpfrisse nicht ohne weiteres in Laborversuchen simulieren. Wenn sie draußen im Feld Untersuchungen machen, sind die Einflüsse, die zu Konzentrationsrückgängen führen, - ich habe das in meinem Vortrag erwähnt - so immens, daß sie nachher nur noch schwammige Aussagen über die Ursachen machen können. Oft weiß man nicht, ob ein Konzentrationsrückgang z.B. auf eine direkte oder indirekte Abdrift, auf einen Abbauvorgang oder eine Einwaschung in tiefere Schichten oder auf andere beteiligte Prozesse zurückzuführen ist.

Prof. Aurand, Berlin: Eine Frage an Herrn Häfner. Sie haben so im Nebensatz, Ihre Tritiummessungen erwähnt, als Meßmethode zur Charakterisierung des Wassertransports vom Regen bis herunter zum Grundwasser. Das ist doch eine einfache Methode, um die Gefährdung des Grundwassers zu quantifizieren. Bevor wir die große bodenkundliche Erhebung für das ganze Bundesgebiet machen, könnte man vielleicht mit Tritiummessungen relativ rasch für die einzelnen Standorte die Grundwassergefährdung quantifizieren. Ist mein Optimismus übertrieben, oder ist da schon einiges Material vorhanden?

Dr. Häfner, Landesanstalt f. Pflanzenschutz Stuttgart: Der Optimismus ist nicht übertrieben, denn die Altersbestimmung ist sicherlich ein wesentlicher Faktor in der Analytik und die Tritiummethode funktioniert recht gut. Wir hatten ja die Atombombenversuche und man kann die Tritium-Gehalte korrelieren. Findet man kein Tritium, dann ist das Wasser über 150 Jahre alt. Die Tritium-Methode als Screening ist folglich durchaus angezeigt. Wenn ich ein altes Wasser habe, das über 150 Jahre ist, brauche ich natürlich nicht

Tage lang nach Phenylharnstoffherbiziden, nach Triazinen und allen möglichen anderen Stoffen zu suchen. Hier kann ich dann die Untersuchungen einschränken. Radioaktivitäts-Analysen kosten 200-300 Mark. In unserem Programm machen wir durchaus diese begleitenden Untersuchungen und die Werte decken sich. Wenn wir in altem Wasser etwas finden würden, dann würden wir natürlich hellhörig werden.

Min-R. Müller, Umweltministerium Hannover: Herr Häfner, sicher wollten Sie nicht andeuten, daß anstelle der nach der Trinkwasserverordnung ab 1989 vorgesehenen PSM-Untersuchungen, nun auf Tritium untersucht werden sollte.

Dr. Häfner, Landesanstalt f. Pflanzenschutz Stuttgart: Das nicht, aber als begleitende Untersuchung gibt die Tritium-Bestimmung durchaus eine Hilfestellung, denn die ganze Rückstandsanalytik ist doch so aufwendig. Wenn ich sicher bin, daß ich hier ein altes Wasser habe, dann kann ich mich vielleicht auf eine Untersuchung beschränken oder das Untersuchungsprogramm wenigstens straffen.

Prof. Aurand, Berlin: Die Trinkwasserverordnung schreibt keine Untersuchungen für PSM vor, es sind Grenzwerte vorgesehen. Aber der Untersuchungsaufwand ist eine zweite Sache. Ich glaube, das ist ein wichtiger Hinweis. Wenn ich mit einer Tritiummessung ausschließen kann, daß überhaupt ein Kontakt zu dem kontaminierten Wasser vorhanden ist, dann ist es doch eine Einengung des Problems. Aber bitte, ich wollte ja nur provozieren, damit man darüber nachdenkt. Das hat so schön ausgesehen, man sollte die Grenzen dieser Methode doch einmal etwas mehr im Forschungsbetrieb abklären.

Prof. Milde, WaBoLu Berlin: Es ist darauf hinzuweisen, daß in der Publikation des "V. Pflanzenschutzmittelfachgespräches (1985)" und in der Publikation des "IV. Pflanzenschutzmittelfachgespräches (1979)" schon ausführlich auf die Benutzung von Umweltisotopen zur Charakterisierung der Empfindlichkeit von Standorten eingegangen worden ist.

Dr. Schiller, Agrotec GmbH Kerben Sindorf: Wiederholt ist die Aussage getroffen worden, daß im Unterboden der Abbau um etwa eine Zehnerpotenz niedriger ausfällt, also langsamer vonstatten geht. Ich frage Herrn Häfner, ob man das so pauschal sagen kann. Ich erinnere mich daran, was Sie in Ihrem Vortrag gesagt haben, daß nämlich bestimmte Wirkstoffgruppen auch chemisch

weiter abgebaut werden. Ist es heute wirklich schon möglich, diesen Wert so pauschal wiederzugeben oder muß man das wirkstoffspezifisch sehen?

Dr. Häfner, Landesanstalt f. Pflanzenschutz Stuttgart: Ich habe die letzte Folie gebracht um auf diesen Punkt abzuheben, daß man es durchaus wirkstoffspezifisch sehen muß. Wir haben zwei große Abbauwege, den mikrobiellen Abbau einerseits und den rein chemischen Abbau andererseits. Chemischer Abbau durch Hydrolysereaktionen beispielsweise oder sonstige Umsetzungen, laufen im Untergrund auch bei 10 °C im Wasser ab. Wir haben hierzu Modell-Versuche durchgeführt. Diazinon beispielsweise wurde innerhalb von zwölf Tagen schon zu 50% abgebaut. Zum Vergleich haben wir Terbuthylazin genommen. Dieser Versuch läuft seit vier Jahren, hier haben wir praktisch noch keinen chemischen Abbau. Bei Substanzen also, wo ein chemischer Abbau im Untergrund abläuft, ist durchaus eine deutliche Wirkstoffverminderung nach unseren Erfahrungen zu erwarten. Wo nur der mikrobielle Abbau abläuft, - wir haben im Untergrund durchaus verschiedene Wege -, wird es mehr ein Zeitfaktor. Hier müßte das Wasser wahrscheinlich länger als 50 Tage im Untergrund vorhanden sein. Der Zeitfaktor wird also hier eine wichtige Rolle spielen, wobei eigentlich für mich einmal interessant ist, inwieweit organische Substanzen, - das sind die PSM ja -, durch Nitratreduktion, Sauerstoffatmung und die Sulfatreduktion abgebaut werden. Gestern war einmal angeklungen, was machen die Substanzen im Untergrund und welche Auswirkungen haben sie dort auf die Bakterien. In diesem Zusammenhang ist dies für uns noch eine offene Frage.

Dr. Möller, UBA Berlin: Die Frage von Herrn Friege ist, meiner Meinung nach, überhaupt nicht beantwortet worden und ich meine, es stünde dieser Versammlung an, darüber ein paar Worte zu verlieren. Der Oktober 1989 ist so sicher wie das Amen in der Kirche und ich sehe keine Möglichkeit, irgendwie durch gezielte Einzeluntersuchungen bis dorthin, die Zulassung für PSM so zu regeln, daß in das Grundwasser keine Wirkstoffe gelangen, egal ob über 0,1 ug/l oder darunter. Meiner Meinung nach sollte auf dieser Veranstaltung noch über die Ausnahmeregelungen diskutiert werden, die bis zu diesem Zeitpunkt zu treffen sind. Das wird morgen geschehen, dann muß über ein mittelfristiges Programm nachgedacht werden, wie man zumindestens aus den Einzugsgebieten der Wasserversorgung garantiert die PSM fernhalten kann. Das wird über noch zu diskutierende Zulassungsmodi passieren, die bei uns im Hause angedacht werden und das wird meiner Meinung nach nicht ohne

eine intensivere Diskussion der Auflagen für Wasserschutzgebiete zu machen sein.

Min-R. Müller, Umweltministerium Hannover: Ihre Frage, Herr Dr. Möller, ist wohl weniger als konkrete Frage an einen einzelnen Referenten, sondern mehr als ein allgemeiner Beitrag zu verstehen und als Anregung, über diesen Punkt zu einem bestimmten Zeitpunkt im Rahmen dieses Symposiums zu reden. Herr Prof. Milde, wir sollten überlegen, zu welchem Zeitpunkt diese Grundsatzdiskussion zweckmäßig ist.

Dr. Häfner, Landesanstalt f. Pflanzenschutz Stuttgart: Vom Grundsatz kann man so viel sagen, daß es heute bereits möglich ist, die Gebiete einzugrenzen, wo Probleme zu erwarten sind. Wir wissen heute in Baden-Württemberg, in welchen Gebieten Schwierigkeiten auf uns zukommen. Es ist also nicht so, daß wir da im Dunkeln sind. Es sind meistens doch Quellfassungen, die, wie vorhin angeschnitten, flachgründig sind und eine sehr rasche Wasserbewegung haben. Diese Quellen haben auch Schwierigkeiten, was die Bakterien und Viren betrifft. Wasser von diesen Quellen macht vom Grundsatz her Schwierigkeiten und hier ordnen sich die PSM in diesen Zusammenhang mit ein.
Zur Frage, welche Alternative, welche Lösungsmöglichkeiten haben wir. Wir haben sicherlich über das Zulassungsverfahren Möglichkeiten. Wir haben die Möglichkeit im Nachauflauf die PSM anzuwenden und diese Stoffe nicht direkt auf den Boden zu applizieren oder sogar einzugraben. Wir müssen in diesen Gebieten - die man ja jetzt eingrenzen kann - intensiv überlegen, welche Wege sind da, daß dieser Höchstmengenwert auch dort eingehalten wird.

Min-R. Müller, Umweltministerium Hannover: Ich möchte eine Anmerkung aus meiner Sicht hinzufügen. Ich weiß, daß nicht erst im Oktober 1989, Herr Prof. Aurand, sondern bereits jetzt vermehrt nach automatischen Untersuchungsverfahren, auf 50, 70, 80 und 105 Wirkstoffe Analysen durchgeführt werden, deren Ergebnisse immer sehr beruhigend klingen. Ich bin ein bißchen skeptisch und habe aus der Praxis heraus die Bitte, daß diese Masse an Untersuchungsergebnissen der Wasserversorgungsunternehmen, von der Wissenschaft doch etwas stärker begleitet wird.
Ist es wirklich möglich, eine Probe zu einen Preis von 750 DM, auf 105 Wirkstoffe sachgerecht zu untersuchen?
Das Problem der Interpretation solcher Ergebnisse wird bis 1989 spätestens so gelöst sein müssen, daß wir auf diese Frage klare Antworten haben.

A Strategy for Reducing the Impact of Pesticides on Groundwater in the U.S.

C. Eiden

THE GOAL

I would like to introduce today, the U.S. Environmental Protection Agency's (U.S. EPA) strategy for reducing the impact of pesticides on groundwater (Agricultural Chemicals in Ground Water Strategy: Proposed Pesticide Strategy). The goal of the strategy is to prevent unacceptable contamination of the groundwater resource. Therefore, what is unacceptable contamination? How do we define it? And what is the ground-water resource?

To answer the latter question, we define the ground-water resource as all current and potential drinking water sources, and they are treated equally as to limits of unacceptable contamination. However, groundwater that is too saline or high in total dissolved solids (TDS) may be treated less stringently, as to limits of unacceptable contamination.

As to the former question, the U.S. EPA will use the maximum contaminant level (MCL) as a reference point for determining limits of unacceptable contamination in all current and potential ground-water sources. In the absence of an MCL, health advisory levels (HALs) or risks levels associated with a one-in-a-million risk will be used. HALs will be used noncarcinogens and the one-in-a-millon (10^{-6}) risk level will be used for carcinogens.

EARLY-WARNING APPROACH

The U.S. EPA does not intend to rely on the occurence of these unacceptable levels of pesticides in ground water as a call to action, rather an "early-warning" approach will be used to reduce the likelihood that unacceptable levels of pesticides are reached in groundwater. How will EPA (the Agency) achieve this?

Currently, within the Office of Pesticide Programs (OPP) there are several activities going on in support of the strategy to mitigate the introduction of pesticides into groundwater:

1. assessments to predict the potential for old and new pesticides to leach to ground water (based on environmental fate data);
2. development of a data base on pesticides detected in ground water;
3. monitoring activities to detect the actual concentrations of pesticides reaching ground water from normal agricultural use;
4. development of a rule to restict the uses of a pesticide known to leach or suspected of leaching; and
5. research to identify changes in use practices intended to reduce the impact of pesticides on ground water.

Before describing in brief the status of these five support acitvities, we must discuss state involvement.

STATE INVOLVEMENT

Although the OPP within the EPA is in the process of providing technical support for the strategy to prevent the leaching of pesticides to ground water, state involvement will be necessary. The Agency's strategy to mitigate the introduction of pesticides into ground water must be flexible enough to accommodate the complexity of causes associated with the contamination of groundwater from the use of pesticides. For example, the Agency could not regulate the use of a pesticide in the entire country, because of problems associated with the use of that pesticide in one or a few states. Therefore, a cooperative effort between EPA and the states is necessary for the strategy to, be successful. The individual states are encouraged to take the lead and tailor their solutions to specific localized problems.

As a part of the Agency's strategy, the states may choose from several management options in handling their pesticide-related ground-water problems. The Agency must continue to provide guidance at the federal level in the form of technical support. The five support activities introduced earlier will be described.

TECHNICAL SUPPORT AT THE FEDERAL LEVEL

In providing technical support, the Agency is currently focusing on five major efforts. The first, as previously mentioned, is the development and use of a systematic approach to determining the leaching potential of pesticides.

I. Pesticide Leaching Assessments:

In 1984, the Agency chose several criteria thought to be important in determining a chemical's leaching potential. Based on these criteria, we compiled a list of suspected and known "leachers". The criteria considered important in the selection of this list of potential leachers are shown in Table 1. Through the Federal Insecticide, Fungicide, and Rodenticide Act (FIFRA Section 3c/2b) industry was required to submit environmental fate data to the Agency that would further describe a chemical's leaching potential. With this data the Agency assesses the leaching potential of a selected list of older and new chemicals.

Table 1: Ground-water data call-in criteria for selecting chemicals

- use patterns, i.e., nematicides
- mobility (Kd)
- persistence (half-life)
- field dissipation (build-up and movement)
- aqueous solubility

The environmental fate data required of industry are: hydrolysis, photolysis in water and soil, areobic and anaerobic soil metabolism, leaching and adsorption/desorption and field dissipations.

What is important in making a leaching assessment? What do we look for? Basically, persistence and mobility are the key factors affecting a pesticide's leaching potential. Table 2 describes all of the studies used in assessing a chemical's leaching potential and whether that study is important to determining persistence or mobility or both. This table also gives criteria used as guidance in determining either persitence or mobility.

Table 2 addresses persistence through the hydrolysis and photolysis studies. A chemical resistant to hydrolysis may persist in the ground once it reaches it. It outlines the importance of the Freundlich K values (Kd) in assessing mobility and lists points to consider when using data from either an aerobic or an anaerobic soil metabolism study concerning both persistence and mobility. Specifically, the extent of degradation, the chemical's half-life and the relative lipophilic or hydrophilic nature of the parent chemical and its degradates. The last part of Table 2 shows the important points to consider when assessing data from a field dissipation study. Data from all of these seven studies are used together to make a judgment as to a chemical's leaching potential. No single study, no single datum point stands alone as sufficient to determine leaching potential. The assessment process involves a subjective judgment based upon several criteria.

Table 2: Environmental fate studies; points to consider

Persistence

- hydrolysis
  half life (10% loss in 30 days)
  degradates

- photolysis
  UV absorption spectrum
  degradates

Mobility

- Leaching and adsorption/desorption
  column studies (unsaturated)
  miscible displacement studies (saturated)
  isotherm studies / Freundlich Kd values
  (5 ml/gm, usually 1 or 2 in sandy or silty loan soils with
  2% organic matter, usually 1 in sandy soils)

Persistence and mobility

- aerobic and anaerobic soil metabolism
  half-life (2-3 weeks)
  degradates
  partitioning between aqueous and organic phases
  CO_2 evolution
  bound residues

- field dissipation
  half-life
  degradates (patterns of formation and decline)
  depth of leaching (movement to 3 feet)

II. Ground-Water Monitoring Data:

To support the leaching assessments, ground-water monitoring data from states, universities, industry and the federal government are collected on pesticides. Because the leaching assessments are imperfect estimates of the likelihood that a pesticide will reach ground water from normal use, we back-up our leaching assessments with real-world data, when available. The sources of ground-water monitoring data on pesticides are state studies, university studies, industry studies and federal studies. The Agency is now verifying its recently developed "Pesticides in Ground-Water Data Base". This data base is a compilation of data on pesticides detected in ground water from approximately 1500 sources (reports, studies) collected by the Agency over the past four year. Table 3 describes the basic types of information found in the data base.

Table 3: Pesticides in ground-water data base

- catalogues reports of pesticide detections in ground water by state
- includes information on:
  normal agricultural use;
  ratio of positive wells/well sampled;
  ratio of positive samples/samples collected;
  maximum, minimum and range of pesticide concentrations.
- input from industry, states, universities
- updating and verification

After the assessment of environmental fate and ground-water monitoring data, what are the options? Using both leaching assessments based on environmental fate data and monitoring data, the Agency continues to determine the likelihood that a pesticide will reach ground water through normal agricultural use. Given that a pesticide is found in ground water or deemed likely to reach ground water. The Agency's regulatory options are: ground-water monitoring studies, restricted uses, and cancellation/withdrawal.

Specifically, we can obtain more data on how the pesticide reaches ground water, in what concentrations, and whether that pesticide concentration is persisting in ground water, decreasing of increasing. We can restrict uses. We can cancel or withdraw a product from the market.

Of these three options, the one most frequently necessitated is the first. In the absence of good quality monitoring data collected from carefully designed and controlled studies, the EPA is requiring the pesticide industry to conduct ground-water monitoring studies targeting a specific pesticide suspected of leaching or known to be in ground water. Frequently, the presence of a pesticide in ground water as detected on one or a few wells is insufficient data to base a regulatory action on. How the pesticide reached the ground water is often unknown. Is the pesticide's presence because of a point or non-point source? At what concentrations is the pesticide persisting in ground water? To clarify answers to these questions first, the Agency has designed three types of ground-water monitoring studies: the small-scale prospective study, the small-scale retrospective study, and the large-scale retrospective study. The industry may be required to conduct one or more studies under Section 3c/2b of FIFRA.

III. Ground-Water Monitoring Studies:

The small-scale prospective study is the logical extension of a field dissipation study. The sytudy is designed to track the movement of a pesticide old or new in the field. Soil, soil-pore water, an shallow ground water are sampled in an effort to trace the movement of the chemical and its degradates.

The small-scale prospective study strives to answer the questions:

Is the pesticide or its degradates moving through the soil towards shallow ground water, and in what concentrations?

Is their a concern now or will there be a concern in the future over the levels of the pesticide or its degradates reaching shallow ground water?

The small-scale retrospective study is designed specifically to determine the impact of past usage of a pesticide on shallow ground water. The study ist required of older pesticides only, and the emphasis is on sampling ground water. The study strives to answer the questions:

- Have years of past usage impacted the shallow ground water?
- If so, what concentrations are persisting?
- Are the concentrations increasing or decreasing?

The large-scale retrospective study is statistically designed to examine the exposure of the public to a chemical(s) in their drinking water. This type of study is required of older pesticides and is reserved for pesticides for which there is a known and documented wide-spread contamination of ground water. The emphasis is on sampling grond water from drinking water wells.

In summary one or more of these ground-water monitoring studies may be required over time for a specific pesticide. Initially, a small-scale prospective or retrospective study may be required to elucidate a problem. These two small-scale studies are research-oriented. If these studies indicate a need for concern regarding drinking water, a large-scale retrospective study may be required.

IV. Restricted Uses:

The Agency is drafting a new rule to restrict the use of known or suspected leaching pesticides to certified applicators. This restriction will target contamination from misuse.

The rule considers environmental fate data, and occurrence data, and toxicity of the pesticide.

V. Research

As final support activity, the agency has begun to research the effects of changes in normal agricultural practice on the introduction of pesticides into ground water. Table 11 outlines a few the research projects ongoing and planned supporting the Strategy.

Table 4: Research to support the pesticide strategy

- tillage and irrigation practices
- changes in application rates and timing
- cleaning up farm rinsates before disposal
- mapping tools for each county to determine vulnerable areas:
  hydrogeology;
  pesticide use;
  soil types.

REFERENCES

1. "Agricultural Chemicals in Ground Water: Proposed Pesticide Strategy", U.S. Environmental Protection Agency, December 1987

2. Cohen, S.Z., Creeger, S.M., Carsel, R.F., Enfield, C.G.: In "Treatment and Disposal of Pesticide Wastes"; Krueger, R.F., Seiber, J.N., Eds.; ACS SYMPOSIUM SERIES No. 259, American Chemical Society: Washington, D.C., 1984; p.p. 297 - 325

3. Creeger, S.M.: "Considering Pesticide Leaching Potential for Reaching Ground Water in Registration of Pesticides", In Evaluation of pesticides in Ground Water; Garner, W.Y., Honeycutt, R.C., Nigg, H.N., Eds; ACS SYMPOSIUM SERIES No. 315, American Chemical Society: Washington, D.C., 1985; pp. 548 - 557

4. Eiden, C.: DeBuchananne, G., Holden, P., Cohen, S.: "Guidance For Ground-Water Monitoring Studies", U.S. Environmental Protection Agency, 1988 (in draft)

5. Williams, M., Lorber, M., Holden, P.: "Pesticides in Ground-Water Data Base", U.S. Environmental Protection Agency, 1988 (in draft)

Pesticide Residues in Groundwater in The Netherlands: State of Observations and Future Directions of Research

J. P. G. Loch, B. Verdam

SUMMARY

In the first stage of a programme of sampling and analysis for pesticide residues in groundwater in The Netherlands, the upper groundwater below four vulnerable soils was analysed for nearly 2,5 years in eight sampling rounds. Of 18 compounds analysed, including some metabolites, 1,3-dichloropropene, aldicarb, ethoprophos dinoseb, metamitron, atrazine, desethyl- and desisopropylatrazine, metolachlor and ethylenethioureum were repeatedly detected in the groundwater in concentrations above 0.1 $\mu g.dm^{-3}$, the limit for pesticides in drinking water set by the EC. These observations were made below fields with potatoe-, maize- and bulb flower culture, all on low-humic to moderately humic sandy soils. No residues were found below a cracked light clay on a sandy subsoil. On the locations sampled evidence was found for complete in situ removal in the upper groundwater of 1,3-dichloropropene, high persistence of aldicarb residues and partial in situ degradation of dinoseb.

1. INTRODUCTION

At present it is well established that residues of pesticides from regular agricultural use do reach the groundwater and even drinking water in certain areas (Milde and Friesel, 1987; Holden, 1986; Van Beek et al., 1988). Of these pesticides some were predicted not to reach the groundwater table when, at the time of admission, data on adsorption, degradation, etc. were considered. In The Netherlands some 35 pesticides are banned from groundwater protection areas around public water supplies. Until March 1, 1988, this *black list* did not include pesticides like atrazine, simazine and dinoseb. These three belong to the increasing number of pesticides found in groundwater. One major reason for the discrepancy between prediction and reality is that vulnerable soils did not get sufficient attention in the admission procedure (Loch, 1987). Vulnerable soils include the low humic to moderately humic sandy soils on which a large part of crop production in the Netherlands' eastern and southern provinces takes place. Vulnerable soils also include sandy subsoils covered by a cracked clay deck and karstic or cracked bedrock below a thin soil profile. Shallow bedrock is limited to the southeastern corner of The Netherlands.

To gain insight in the vulnerability of soils and groundwater to pesticide leaching, the National Institute of Public Health and Environmental Protection (RIVM) is carrying out a programme of groundwater sampling and analysis on pesticides residues. In the next chapters we respectively present the stepwise approach in the research programme, pesticide observations until present and some interpretations of changes in concentration with time.

2. A STEPWISE APPROACH TO PESTICIDE SAMPLING AND ANALYSIS

RIVM field research on pesticides in groundwater is carried out along two lines. One line is of a survey character, the other is aimed at process analysis.

In order to select the right locations, depths and pesticides, it was decided that a survey of presence in groundwater and threat to drinking water could best be carried out in a stepwise programme. This programme includes the following stages.

- After having obtained sufficient insight about what pesticides play a major role in Dutch agriculture, when and where they are used, what their properties are with respect to mobility, degradation rates and metabolites formed in soils, vulnerable soils were selected where, below fields in regular agricultural use, the upper 1 - 2 metres of groundwater was sampled and analysed for a period of nearly 2 1/2 years. Set-up and first results of this survey were presented by Loch and Hoekstra (1987) and Loch (1987). This stage was carried out from February 1985 til October 1987.
- From the results of these *worst case locations* it was derived that less vulnerable soils, like humic sandy soils and loamy and clayey soils and other pesticides should be included in the programme. Thus it also was decided that sampling below fields in vulnerable soils should be extended to greater depths: down to 5 metres below soil surface. This stage started early 1988.
- Based on previous results the national groundwater monitoring network (Van Duijvenbooden, 1985) will be sampled in 1989 on selected locations at depths to 30 metres and analysed for selected pesticide residues.

The second research line evolved from the following considerations. A pesticide is banned from groundwater protection areas in The Netherlands if its residues can be expected to reach the groundwater table due to normal agricultural use. Groundwater protection areas are bounded by the 10- or 25-years isochrone for groundwater travel to the well. The risk that these mobile compounds reach public wells after arriving in the groundwater outside these areas depends on their degradation in the aquifer.

At the assumption of zero-degradation in the aquifer Van der Linden and Loch (1986) predicted from model computations that restriction of the use of these *black list* -compounds outside protection areas does

not guarantee pesticide concentrations in the raw drinking water below the EC-limit of 0.1 $\mu g.dm^{-3}$. Therefore information on degradation in the groundwater is needed to decide whether the present protection areas serve their purpose for pesticides. The alternative is to ban the black list-pesticides from the catchment areas, which virtually means from the country. With support from the European Community RIVM, in cooperation with the Technical University of Denmark, is at present investigating pesticide degradation in aquifers both in situ and in the laboratory. No results are available yet.

3. PESTICIDE RESIDUES IN GROUNDWATER BELOW VULNERABLE SOILS

In the first stage of the programme 8 sampling rounds took place in a period of nearly 2 1/2 years. For detailed information on site selection, placement of filters and pesticide selection we refer to Loch and Hoekstra (1987).

Groundwater sampling filters were permanently installed in four regions in The Netherlands (fig. 1):

region 1: in maize culture on moderately humic sand (U.S. soil classification: Spodic Humaquept)
region 2: in potatoe culture on low to moderately humic sand (Spodic Humaquept)
region 3: in bulb flower culture on low humic sand (Typic Psammaquent)
region 4: in orchard on a low-humic light clay soil underlain by sand (Typic Fluvaquent).

In each region five filter tubes were installed within an area of about 700 metres in diameter. Groundwater samples were taken from the layer between water table and 1 - 2 metres below.

The compounds analysed are listed in table 1. The history of use of these pesticides on the fields is well known from interviews with the farmers. The table shows that after the first four sampling rounds the list of compounds analysed for was changed. Those left out were not

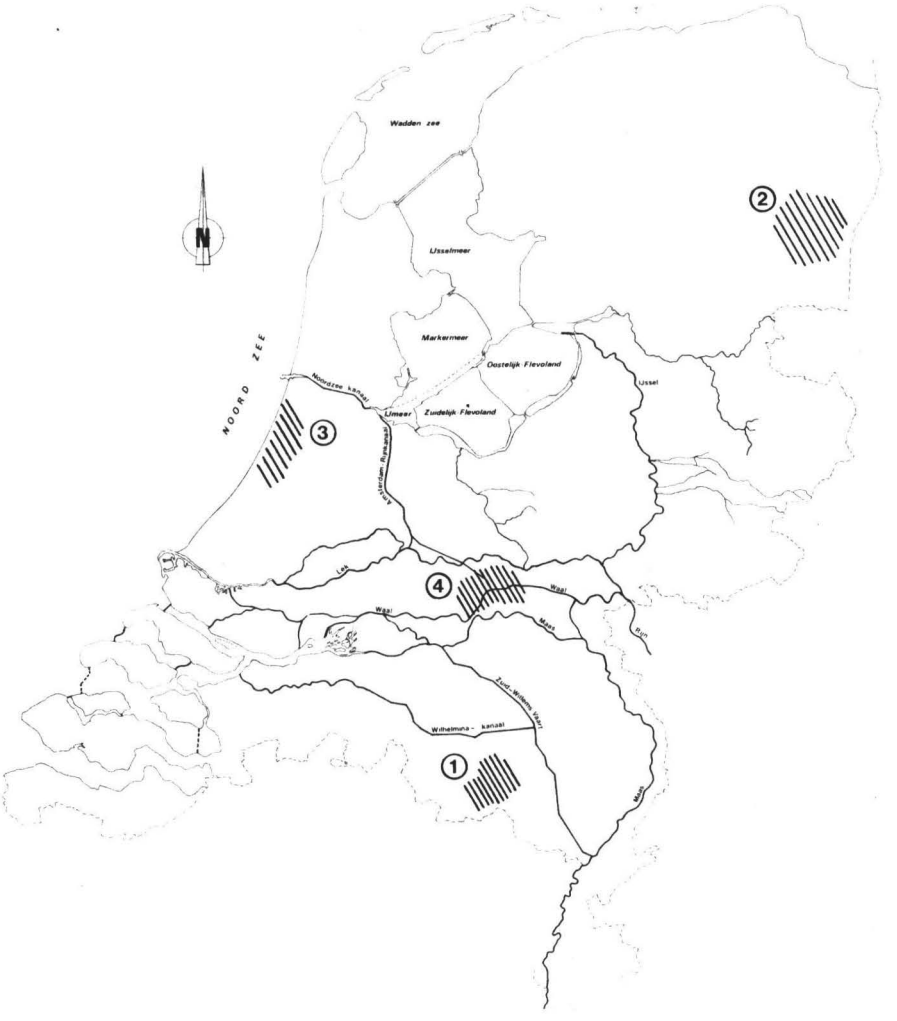


Fig. 1 The four regions in The Netherlands where groundwater is sampled and analysed for pesticide residues.

Table 1. Sampling scheme of groundwater for pesticides

crop/pesticide	4 sampling rounds 1st year					4 sampling rounds 2nd year				
	Filternumber sampled									
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Bulb flowers										
1,3-dichloropropene	-	+	-	+	-	+	+	+	+	-
methylisothiocyanate	+	-	+	-	+	+	-	+	-	+
chlorprofam	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
ethylenethioureum (ETU)						+	+	+	+	+
Potatoes										
1,3-dichloropropene	-	+	+	+	+	-	+	+	+	+
methylisothiocyanate	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-
aldicarb [1)]	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-
ethoprophos						+	+	-	-	+
ethylenethioureum (ETU)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
fentinacetate (as tin)	+	+	+	+	+					
dinoseb	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+
DNOC	-	+	-	-	-					
metamitron						-	+	+	+	-
Maize										
atrazine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
- desethylatrazine						+	+	+	+	+
- desisopropylatrazine						+	+	+	+	+
alachlor	+	+	+	+	+					
metolachlor						+	+	-	-	-
bentazon						+	+	+	+	+
Orchard										
captan	+	+	+	+	+					
etylenethioureum (ETU)						+	+	+	+	+
amitrol	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

\+ sampled for analysis of the pesticide indicated.

\- not sampled for analysis of the pesticide indicated.

1) aldicarb was analysed for the sum of aldicarb, aldicarb-sulfon and aldicarb-sulfoxide.

present in the sampled groundwater during the first four rounds, in agreement with their properties. Alachlor was removed from the list because of its recent termination of admission in The Netherlands.

Table 2 summarizes the observations of those residues with concentrations above the detection limit in one or more of the 8 sampling rounds in one or more of the filters. This table also indicates the admission status within Dutch groundwater protection areas.

Ethylenethioureum, metabolite of maneb, zineb and mancozeb was found in the bulb flower region and not in the potatoe region. Differences may be due to thickness and organic matter content of the top soil and redox- and pH-conditions in the groundwater. In the potatoe region the groundwater has higher redox and lower pH.

Bentazon was not detected in this survey. In groundwater at another location, under similar cropping and soil type Van Beek et al. (1988) did detect bentazon in the upper groundwater. As according to Otto et al. (1979) degradation in soil of this very mobile compound only takes place at aerobic conditions, explanation for the discrepancy might be sought in aerobicity of the top soil.

In addition to some of the compounds of table 2, The Netherlands Waterworks Testing and Research Institute (KIWA) reported the detection of simazine, cyanazine, oxamyl, dichlorobenzamide (a metabolite of dichlobenil and other pesticides), diuron and bromacil in groundwater below vulnerable soils (Seminar EEC-Directive 80/778, 1988). The last three originated from herbicide-application on bare terrain.

Table 2. Pesticide residues detected in the groundwater samples

pesticide/metabolite	concentration range ($\mu g.dm^{-3}$)	n/N[++)]	admitted in protection areas
Potatoes			
1,3-dichloropropene	<0.1 - 80	6/34	no
aldicarb)			no
-aldicarbsulfoxide)	4.5 - 130	9/9	
-aldicarbsulfon)			
ethoprofos	<0.05 - 1.5	5/13	yes
dinoseb	<0.05 - 9.2	18/37	yes
metamitron	0.06 - 0.73	8/12	yes[+++)]
Maize			
atrazine	<0.02 - 0.58	36/42	no[+)]
-desethylatrazine	<0.05 - 0.25	19/22	
-desisopropylatrazine	<0.05 - 0.28	17/22	
metolachlor	<0.04 - 0.21	4/8	no
Bulb flowers			
maneb & zineb			yes
-ETU	<0.5 - 20	12/22	

+) atrazine was recently (March 1, 1988) banned from groundwater protection areas.

++) n = number of observations above detection limit, in space and time. N = total number of analyses in space and time.

+++) banned from groundwater protection areas with soils having <2% organic matter and <10% particles smaller than 16 μ.

4. VARIATION IN CONCENTRATIONS WITH TIME

Of the compounds in table 2 atrazine, 1,3-dichloropropene, aldicarb and dinoseb were analysed in all 8 sampling rounds. For these compounds the course of concentrations with time will be considered here.

Table 3 gives the individual concentrations of *atrazine and two of its metabolites* observed in the five filters over two, respectively one years time. Except for sampling round nr.7 they equal or exceed the detection limits in all filters in all sampling rounds. The relatively stable concentration level in time is explained by the continuous presence of atrazine residue in the plow layer, accumulated after ≥15 years of almost continuous maize on these fields. From this supply a small fraction leaches to the water table continuously with percolating rainwater. The average concentrations of atrazine and desethyl-atrazine in the five filters sampled are negatively correlated with the local organic matter content of the soil profile. For the region considered extrapolation of this relation indicates that atrazine leaching would be absent in soils with organic matter content in the soil profile above 275 tons.ha^{-1}.

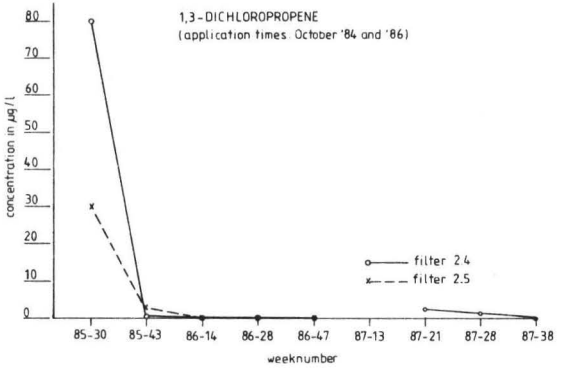
For 1,3-dichloropropene, aldicarb (including metabolites aldicarb-sulfon and -sulfoxide) and dinoseb figures 2a, b and c present the course of concentrations in time for the filters with highest concentrations measured.

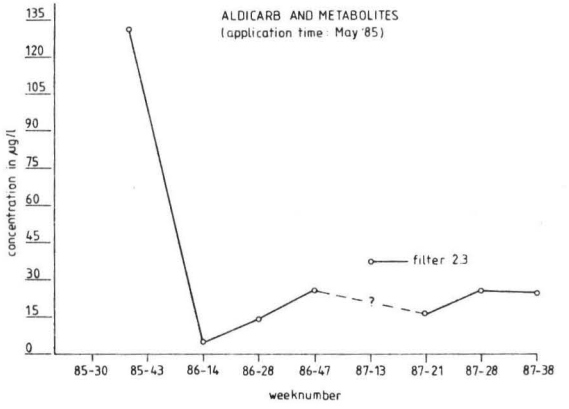
For *1,3-dichloropropene* the strong decrease in concentration in 1985 has to be explained either by in situ degradation or volatilization in the upper groundwater. From the data on net-precipitation and fluctuation of the water table it can be derived that the decrease was not caused by convective transport with the groundwater. This gives an indication that the threat of this compound - not taking into account its metabolites - to drinking water may be small.

The presence of *aldicarb* in filter 2.3 was caused by the single dosage applied to this field in the spring of 1985. Application was not repeated since that time. In sandy soils aldicarb and its metabolites are moderately to very mobile. Therefore no residues will be present in the plow layer two years after application. The continuing presence of aldicarb residues in the upper groundwater at a relatively constant

Table 3. Atrazine-residues in the groundwater under maize (concentrations in $\mu g.dm^{-3}$)

Atrazine						
sampling round	week nr.	filter number 1	2	3	4	5
1	85-32	0.3	<0.3	0.5	0.3	0.4
2	85-45	0.2	0.1	0.5	0.2	0.2
3	86-15	0.36	0.17	0.58	0.23	0.29
4	86-26	0.09	<0.08	0.23	0.08	0.15
5	86-46	0.09	0.02	0.16	0.14	0.09
6	87-08	0.15	0.08	0.13	0.25	0.12
7	87-24	0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
8	87-36	0.09	0.07	0.11	0.12	0.10
Desethylatrazine						
sampling round	week nr.	filter number 1	2	3	4	5
1	85-32					
2	85-45					
3	86-15					
4	86-26					
5	86-46	0.18	0.08	0.40	0.18	0.25
6	87-08	0.24	0.19	0.28	0.17	0.14
7	87-24	0.12	<0.05	0.15	<0.05	<0.05
8	87-36	0.14	0.12	0.25	0.13	0.06
Desisopropylatrazine						
sampling round	week nr.	filter number 1	2	3	4	5
1	85-32					
2	85-45					
3	86-15					
4	86-26					
5	86-46	0.20	0.08	0.20	0.15	0.10
6	87-08	0.22	0.07	0.08	0.15	0.07
7	87-24	0.26	0.08	<0.05	<0.05	<0.05
8	87-36	0.28	0.16	0.12	0.13	<0.05





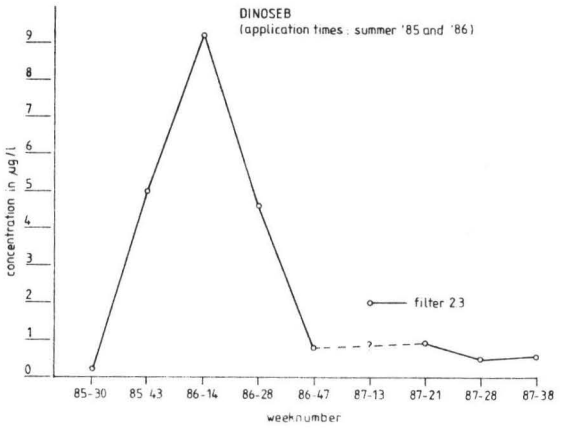


Fig. 2 Variation of concentrations with time for 1,3-dichloropropene, aldicarb-residues and dinoseb, in the filters with highest concentrations measured.

concentration around 15 - 20 $\mu g.dm^{-3}$ indicates that these residues are persistent in this groundwater. It also indicates that their convective removal is small, which is confirmed by hydrological information. Assuming the aldicarb residue concentration to be constantly 25 $\mu g.dm^{-3}$ over the period of sampling, it can be calculated that 15% of the dosage has reached the groundwater.

The *dinoseb* concentrations in fig. 3c (filter 2.3) arize from application as leafkiller in potatoes. In analogy with 1,3-dichloropropene, the decrease in dinoseb concentration can be explained by in situ degradation in the upper groundwater. It is not clear why the decrease stagnates at a concentration level of about 0.5 $\mu g.dm^{-3}$.

5. CONCLUSIONS

The RIVM-sampling and analysis programme in low-humic to moderately humic sandy soils in The Netherlands showed that 10 of the 18 compounds analysed reach the groundwater under normal agricultural practice. An additional 6 compounds were detected in the groundwater under similar soils in a KIWA-research programme. Three of these orginated from herbicide application on bare terrain. For all these compounds the maximum concentrations exceed the value of 0.1 $\mu g.dm^{-3}$, set as the limit for drinking water by the EC. Of these compounds 8 are at present admitted for use in Dutch groundwater protection areas. At the time of their admission too little attention was paid to their behaviour in vulnerable soils.

The observed concentrations indicate in situ degradation (or volatilization) of 1,3-dichloropropene in the upper groundwater.

A single dosage of aldicarb caused a nearly constant concentration of this pesticide (including two metabolites) in the upper groundwater of the sampled site for 28 months. The residue is persistent in the upper groundwater. In this period ≥15% of the dosage leached to the groundwater table.

The results indicate in situ degradation of dinoseb in the upper groundwater down to a level of about 0.5 $\mu g.dm^{-3}$.

For two repectively one year atrazine and two metabolites are nearly continuously present in the upper groundwater sampled. Concentrations are around 0.3 $\mu g.dm^{-3}$ in all observation filters. It is inferred that the supply of this herbicide in the plow layer, accumulated after many years of application, provides a nearly constant, small flux of atrazine residues with the leacheate to the groundwater.

To support the policy of groundwater protection zones around public water wells, more insight in pesticide degradation in the aquifer is needed.

References

1. EEC-Directive 80/778 on the Quality of Water Intended for Human Consumption: Pesticides. Short contribution from participants from The Netherlands. Seminar by the European Institute for Water, Como, Italy (1988)

2. Holden, P.W.: Pesticides and Groundwater Quality. Issues and Problems in Four States. National Academy Press, Washington D.C. (1986)

3. Loch, J.P.G.: Vulnerability of Groundwater to Pesticide Leaching. In: Vulnerability of Soil and Groundwater to Pollutants. Proceedings and Information No. 38, W. van Duijvenbooden and H.G. van Waegeningh (eds.). CHO-TNO/RIVM (1987)

4. Loch, J.P.G., Hoekstra R.: Spuren von Pflanzenbehandlungsmitteln im Grundwasser. In: Schriftenreihe des Vereins für Boden-, Wasser- und Lufthygiëne 68, G. Milde and P. Friesel (eds.). G. Fischer Verlag, Stuttgart (1986)

5. Milde, G., Friesel, P. (eds.): Grundwasserbeeinflussung durch Pflanzenschutzmittel. In: Schriftenreihe des Vereins für Boden-, Wasser- und Lufthygiëne 68, G. Fischer Verlag, Stuttgart (1987)

6. Otto, S. et al.: Investigations into the degradation of bentazon in plant an soil. In: Advances in Pesticide Science, Geissbuehler, H. (ed.) Pergamon Press, Oxford, England (1979), 551 - 556

7. Van Beek, C.G.E.M., Janssen, H.M.J., Puijker L.M.: Bestrijdingsmiddelen in Grondwater. In: H_2O (21) no. 4 (1988), 80 - 85

8. Van der Linden, A.M.A., Loch, J.P.G.: Beoordeling van risico's van bestrijdingsmiddelen voor de drinkwatervoorziening.

Prioriteitsstudie naar risico's van stoffen. RIVM-rapport nr. 728620001 (1986)

9. Van Duijvenbooden, W., Gast, L.F.L, Taat, J.: Final Report on the Establishment of the Dutch National Groundwater Monitoring Network (in Dutch). RIVM-report 840382001/2, Bilthoven (1985)

Pflanzenschutzmittelkontaminationen in Grund- und Trinkwasser - Eine Übersicht für Baden-Württemberg -

M. Roth

1. Zusammenfassung

Es wird eine Auswertung der Pflanzenschutzmittelergebnisse aus der Trinkwasserdatenbank Baden-Württemberg vorgestellt, die die Jahre 1985 bis Mai 1988 umfaßt. Danach wurde in 4,5 % der untersuchten öffentlichen Wasserversorgungsanlagen der zukünftige Pflanzenschutzmittelgrenzwert von Atrazin, und in 0,3 % der Fälle von Simazin überschritten.

2. Einleitung

Seit Beginn der 80iger Jahre häufen sich die Anfragen nach bestimmten Substanzen im Trink- und Grundwasser. Sei es Nitrat, seien es Schwermetalle, leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe oder auch Pflanzenschutzmittel — das Interesse der Öffentlichkeit an chemischen Wasserdaten nimmt zu.

Um rascher einen Überblick über die verschiedenen Analysen zu bekommen und schneller eine Aussage über die Wasserqualität geben zu können, wurde 1985 von der Landesregierung Baden-Württemberg der Aufbau einer Trinkwasserdatenbank beschlossen.

3. Trinkwasserdatenbank - Konzeption

3.1. Entnahmestellen

Der Aufbau jeder Wasserdatenbank bedingt, daß man die erfaßten Daten einer bestimmten Entnahmestelle, einem bestimmten Wasser zuordnen kann. Um die Entnahmestellen eindeutig zu kennzeichnen, werden im Rahmen einer Ortsbesichtigung an ausgewählten Stellen Schilder mit einer Entnahmestellen-Nummer angebracht.

Für die Nummerierung haben wir uns das Gemeindekennziffern-System des Statistischen Landesamtes zunutze gemacht. Dieses System hat für die Auswertung den Vorteil, daß Vergleiche von Region zu Region, Vergleiche zwischen Kreisen und Gemeinden sehr leicht möglich sind.

Die Trinkwasser-Entnahmestellen werden je nach den örtlichen Gegebenheiten beispielsweise

- direkt am Brunnen
- nach Mischung mehrerer Brunnen im Pumpwerk
- nach der Aufbereitung im Hochbehälter

festgelegt.

3.2. Datenlieferanten

Jede Wasserprobe, die von einer amtlich festgelegten Entnahmestelle chemisch untersucht wird, soll in der Trinkwasserdatenbank erfaßt werden. In der Trinkwasserdatenbank werden also die Untersuchungen der amtlichen Überwachung ebenso gespeichert wie die im Auftrag der Wasserwerke durchgeführten Eigenuntersuchungen von speziell geeigneten privaten Laboratorien.

3.3. Auswertungen

Es sind bislang Auswertungen über die Zeit und über den Raum möglich. Auch lassen sich mehrere Parameter miteinander in Korrelation setzen. Eine Auswertung über die Wassermenge ist für die nächste Zukunft geplant.

4. Überblick über die Belastung des Trinkwassers mit Pflanzenschutzmitteln in Baden-Württemberg

Die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Pflanzenschutzmittel-Ergebnisse basieren auf einer Auswertung der Trinkwasserdatenbank über den Zeitraum Januar 1985 - Mai 1988.

Trinkwasserdatenbank Baden-Württemberg
Januar 1985 - Mai 1988

Trinkwasser/Brauchwasser
(öff.Wasserversorgung, Eigenwasserversorgung, Rohwasser, Brauchwasser)

Wirkstoff	Anzahl der Einzelbefunde	positive Befunde (über 0,05 µg/l)
Atrazin	1873	459
Simazin	1759	108
Terbuthylazin	1643	5
Carbofuran	1609	0
Fenpropimorph	1612	0
Fluazifopbutyl	1609	0
Metazachlor	1695	1
2,4-D	1181	0
MCPA	1178	0

Tabelle 1

Die Liste derjenigen Wirkstoffe, bei denen keine positiven Befunde nachgewiesen wurden, ließe sich noch verlängern. In der vorliegenden Auswertung wurden nur die Wirkstoffe berücksichtigt, die nach Angaben der Landwirtschaft in Baden-Württemberg hauptsächlich ausgebracht werden und für die es praktikable Nachweismethoden gibt.

Trinkwasserdatenbank Baden-Württemberg Januar 1985 - Mai 1988 Trink-/Brauchwasser	Atrazin	Simazin
Anzahl der **Einzel-befunde**	1873	1759
Anzahl der positiven Befunde (> 0,05 µg/l)	459	108
Höchster Wert (µg/l)	1,54	0,42
Anzahl der Befunde über 0,1 µg/l	214 (11,4%)	34 (1,9%)
Anzahl der untersuchten **Entnahmestellen**	1508	1490
Anzahl der Entnahme-stellen mit positiven Befund (>0,05 µg/l)	229	63
Anzahl der Entnahme-stellen über 0,1 µg/l	87 (5,8%)	19 (1,3%)

Tabelle 2

Aus Tabelle 2 geht hervor, daß von 1508 untersuchten Trinkwasserentnahmestellen 229 (= 15 %) nachweisbare Atrazin-, 63 (=4,2 %) nachweisbare Simazingehalte aufwiesen. In 87 (= 5,8%) wurde der zukünftige Atrazingrenzwert, in 19 (= 1,3 %) der Simazingrenzwert zumindest zeitweilig überschritten.

Unter den Sammelbegriff Trink- und Brauchwasser fallen auch Rohwässer, Eigenwasserversorgungsanlagen sowie Betriebs- und Brauchwasseranlagen. Im Zusammenhang mit dem Sandozunfall wurden zahlreiche kleine Uferfiltratbrunnen, überwiegend Eigenwasserversorgungsanlagen, auch auf Atrazin untersucht. Da diese Daten das Bild der öffentlichen Wasserversorgung u.U. verfälschen könnten, wurden die Analysenwerte der öffentlichen Wasserversorgung nochmals separat aufbereitet (Tabelle 3).

Trinkwasserdatenbank Baden-Württemberg
Januar 1985 - Mai 1988

öffentl.Wasservers.	Atrazin	Simazin
Anzahl der **Einzel-befunde**	1406	1388
Anzahl der positiven Befunde (> 0,05 µg/l)	245	36
Anzahl der Befunde über 0,1 µg/l	85 (6%)	4 (0,3%)
Anzahl der untersuchten **Entnahmestellen**	1232	1218
Anzahl der Entnahmestellen mit positiven Befund (>0,05 µg/l)	162	28
Anzahl der Entnahmestellen über 0,1 µg/l	56 (4,5%)	4 (0,3%)

Tabelle 3

Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, daß bei 1232 untersuchten öffentlichen Wasserversorgungsanlagen in 162 Fällen (=13 %) Atrazin nachgewiesen wurde; bei 56 Anlagen, entsprechend 4,5 %, wurde zeitweilig der zukünftige Grenzwert für Atrazin überschritten. Bei Simazin lag diese Quote nur bei 0,3 %.

Schlüsselt man die öffentlichen Trinkwasserentnahmestellen jahrgangsweise auf, so erhält man die Tabellen 4 und 5:

Trinkwasserdatenbank Baden-Württemberg
Januar 1985 - Dezember 1987

öffentliche Wasserversorgung	**A t r a z i n** 1985	1986	1987
Anzahl der untersuchten **Entnahmestellen**	366	495	461
Anzahl der Entnahmestellen mit Befunden über 0,05 µg/l	43	71	71
Anzahl der Entnahmestellen mit Befunden über 0,1 µg/l	3	26	29

Tabelle 4

Trinkwasserdatenbank Baden-Württemberg Januar 1985 - Dezember 1987 öffentliche Wasserversorgung	**S i m a z i n** **1985**	**1986**	**1987**
Anzahl der untersuchten **Entnahmestellen**	367	486	461
Anzahl der Entnahmestellen mit Befunden über 0,05 µg/l	6	6	18
Anzahl der Entnahmestellen mit Befunden über 0,1 µg/l	1	0	3

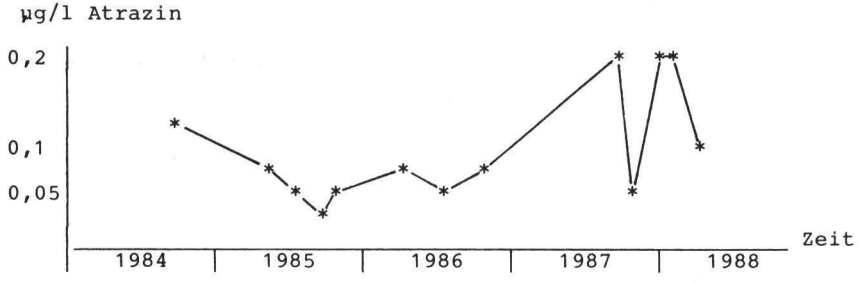
Tabelle 5

Bei den jährlichen Gegenüberstellungen muß man berücksichtigen, daß nicht jedes Jahr die gleichen Entnahmestellen untersucht wurden, eine direkte Tendenz ist also aus diesen Tabellen nicht abzuleiten.

5. Einzelbeispiele

5.1. Wasserwerk Halden, Kreis Schwäbisch Hall

Bereits bei dem letzten Fachgespräch Gewässer und Pflanzenschutzmittel im November 1985 berichtete ich über dieses Wasserwerk(1). Nach erhöhten Atrazinfunden im Jahre 1984 wurde im gesamten Wasserschutzgebiet auf die Anwendung von Atrazin verzichtet und Terbuthylazin eingesetzt. Wie man aus der Grafik erkennen kann, nahmen die Atrazingehalte Ende 1987/Anfang 1988 wieder deutlich zu.



Es bestand zunächst der Verdacht, daß entgegen den Abmachungen dennoch Atrazin ausgebracht wurde. Die daraufhin durchgeführten Bodenuntersuchungen ergaben folgendes Bild:

Wasserwerk Halden, Kreis Schwäbisch Hall

Bodenmischproben aus 0 - 90 cm Tiefe	Atrazin µg/kg	Desethyl-atrazin µg/kg	Ter-buthyl-azin µg/kg
Feld 1 (Schutzzone 3)	n.n.	n.n.	0,004
Feld 2 (Schutzzone 3)	n.n.	n.n.	0,005
Feld 3 (Schutzzone 3)	n.n.	n.n.	0,003
Feld 4 (außerhalb des Wasserschutzgebietes)	0,01	n.n.	n.n.

Tabelle 6

In den Bodenproben von den Feldern im Wasserschutzgebiet wurden lediglich Spuren an Terbuthylazin gefunden. Atrazin dagegen ließ sich nur im angrenzenden Feld 4 nachweisen, welches jedoch nicht mehr zum Wasserschutzgebiet gehört. Es sieht deshalb so aus, als ob das Wasserschutzgebiet sich nicht mit dem Wassereinzugsgebiet deckt.

5.2 Brandhaldenquellen, Kreis Schwäbisch Hall

Die Straßenbauverwaltung brachte an den Straßenrändern im April/Mai 1987 eine Herbizidmischung aus Amitrol/Bromacil/Dichlorprop/Diuron im Wasserschutzgebiet der Brandhaldenquellen aus. Da das Wasserwirtschaftsamt eine Beeinträchtigung der Quellen befürchtete, wurden die Brandhaldenquellen vorsorglich aus der Trinkwasserversorgung genommen und Untersuchungen veranlaßt. Über die AMD-Technik (automatische Mehrfachentwicklung von Dünnschichtchromatogrammen und anschließender Mehrwellenlängendetektion im UV(2) gelang es, Amitrol nachzuweisen.

Brandhaldenquellen, Kreis Schwäbisch Hall	
Entnahmetag	Amitrol (µg/l)
22.6.87	2,8
16 7.87	2,9
5.8.87	0,8
30.9.87	n.n. (unter 0,5)

Tabelle 7

Problematisch gestaltet sich bei der Amitrolbestimmung die Anreicherung dieser extrem gut wasserlöslichen Substanz aus dem Wasser mit Festphasenextraktion an C 18 Material. Die Wiederfindung ist entsprechend schlecht (unter 30 %).

5.3 Wasserversorgung Murrhardt

Die Maisanbaufläche macht in Murrhardt nur einen verschwindend geringen Anteil an der Gesamtfläche aus (siehe Tabelle 8). Bei den dortigen geologischen Verhältnissen - klüftiger Stubensandstein - und den erhöhten Niederschlagsmengen bis zu 1000 mm jährlich, genügen jedoch diese wenigen Hektar Mais, um in 20 % der Wasserfassungen den Grenzwert für Atrazin zu überschreiten.

Flächennutzung Murrhardt	
Gesamtfläche	7 110 ha
Wald	3 800 ha
Grünland	1 800 ha
Acker	500 ha
Mais	**103 ha**

Tabelle 8

Literatur

1. M. Roth: Grundwasserbelastung durch Pflanzenschutzmittel in in Baden-Württemberg, Konzeption-Ergebnisse-Ausblick ; Schr.- Reihe Verein WaBoLu 68 (1987), S. 149
2. K. Burger: Einsatz der PMD-Technik in der quantitativen Dünnschichtchromatographie, Supplement Chromatographie, Heft 5, Juli 1984 und Fresenius Z. Anal. Chem (1984) 318, 228 - 233

Zum Verhalten ausgewählter Pflanzenschutzmittel in oberflächennahen Grundwässern heterogener Lockersedimente

B. Ahlsdorf, R. Stock, U. Müller-Wegener, G. Milde

Im Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes wird im Rahmen von Forschungsvorhaben versucht, die Problematik von Grundwasserqualitätsbeeinträchtigungen durch Pflanzenschutzmittel exemplarisch zu erfassen und zu bewerten. Ferner soll zur Entwicklung von Strategien für einen effektiven Grundwasser- und damit Trinkwasserschutz beigetragen werden.

Als Untersuchungsraum wurden die norddeutschen Lockersedimente ausgewählt. Es handelt sich um einen Raum bedeutender Grundwasservorkommen mit hoher und mittlerer Ergiebigkeit. Den Schwerpunkt bei den Untersuchungen bildeten die Hauptgebiete der Grundwasserneubildung, die norddeutsche "Geest" , mit den sandigen, ungeschützten Lockergesteingrundwasserleitern.

Für die Untersuchungen wurden folgende Wirkstoffe ausgewählt:

- 1,3 Dichlorpropen

  ist von besonderem Interesse wegen seiner chemischen Ähnlichkeit mit den chlorierten Lösungsmitteln. Es steht als Beispiel für ein Nematizid (Bodenentseuchungsmittel) mit extrem hohen Aufwandmengen.

- Aldicarb

  als Beispiel für ein Insektizid mit sehr hoher Toxizität. Es wird weltweit als ein bezüglich einer Grundwasserkontamination problematisches Pflanzenschutzmittel angesehen.

- Atrazin

  als Beispiel für ein Herbizid, das mengenmäßig seit vielen Jahren in der gesamten Bundesrepublik von großer Bedeutung ist.

- Simazin

  ein weiteres Herbizid, das durch seinen langjährigen Einsatz in intensiven Sonderkulturen eine sehr große regionale Bedeutung erlangt hat.

Die wesentlichsten Informationen über die Anwendungspraxis in den Untersuchungsgebieten und die Eigenschaften der untersuchten Wirkstoffe sind in Tabelle 1 und 2 dargestellt.

Tabelle 1: Die im Untersuchungsprogramm befindlichen Wirkstoffe

Wirkstoff	W-Aufl.	Untersucht als	Aufwandmenge (Wirkstoff/ha)
Dichlor-propen	W 1	Nematizid in Kartoffeln	ø 140 kg/ha (alle 2-3 Jahre/Herbst)
Aldicarb	W 1	Insektizid in Zuckerrüben	ø 1 kg/ha (alle 3 Jahre/Frühjahr)
		Insektizid in Baumschulen	ø 5 kg/ha (2-3x in Folge/Frühjahr)
Atrazin	W 2	Herbizid in Mais	ø 1,5 kg/ha (jedes Jahr/Frühjahr)
Simazin	W 2	Herbizid in Baumschulen	ø 1 kg/ha (jedes Jahr/Frühjahr)

Tabelle 2: Eigenschaften der untersuchten Wirkstoffe (1,2)

Wirkstoff	Löslichkeit*)	Dampfdruck*)	T 1/2 **)	K oc ***)	Mobilität im Boden*)
1,3 Dichlorpropen	3	4	< 4	30	sehr mobil
Aldicarb (einschl. Metaboliten)	3	2	10	36-46	sehr mobil
Atrazin	2	0	4-57	160	mobil bis mäßig mobil
Simazin	1	0	4-16	140	mäßig mobil

*) Einteilung in 5 Klassen
**) in Wochen im Oberboden
***) Sorptionskonstante bezogen auf den Gehalt an C_{org}

Die Untersuchungen auf 1,3 Dichlorpropen wurden in einem Stärkekartoffelanbaugebiet im Emsland durchgeführt (3). Es wurden oberflächennahe Grundwässer unter Flächen untersucht, auf denen der Wirkstoff nach Angabe der Landwirte mit einer Aufwandmenge von ca. 140 kg/ha in den Oberboden injiziert wurde. In Tabelle 3 sind Dichlorpropenkonzentrationen im Grundwasser unter zwei in den Standorteigenschaften sehr unterschiedlichen Flächen dargestellt. Es zeigt sich, daß unter den torfigen Substraten (Hochmoor-Treposole) nur ein im Verhältnis sehr geringer Eintrag von Dichlorpropen nachgewiesen werden konnte, während unter den sandigen Substraten (Gley-Podsole) Dichlorpropen in z.T. extremen Konzentrationen (8620 µg/l) bereits etwa einen Monat nach der Anwendung gefunden wurde. Die weiteren Beprobungstermine ergaben ein allmähliches Abklingen der Konzentrationen.

Bei Lysimeterversuchen mit sandigen Braunerden aus Berlin (Abb.1) wurde Dichlorpropen mit zwei verschiedenen Aufwandmengen appliziert, wobei die geringere Konzentration (ca. 140 kg Wirkstoff/ha) von den Pflanzenschutzämtern als ausreichend empfohlen wird. Die zugelassene Höchstmenge liegt hingegen bei

ca.660 kg Wirkstoff/ha. Innerhalb weniger Wochen war ein Ansteigen der Dichlorpropenkonzentrationen erkennbar, mit einem Maximum etwa zwei Monate nach der Applikation. Selbst ein Jahr nach Beginn des Versuches war im Ablauf Dichlorpropen mit noch deutlich meßbaren Konzentrationen nachweisbar (35µg/l). Der Verlauf der beiden Kurven ist mit den Felduntersuchungen (Tabelle 3) durchaus vergleichbar, wobei jedoch die gemessenen Konzentrationen bei den Felduntersuchungen wesentlich höher lagen als im Lysimeterversuch. Gründe hierfür sind zu sehen in den niedrigeren Grundwasserständen bei den Felduntersuchungen, sowie in der wohl doch höheren Dosierung des Wirkstoffs in der Praxis (angegeben waren 140 kg/ha).

Tabelle 3: Dichlorpropenkonzentration im Grundwasser unter Kartoffelfeldern im Emsland (3)
Anwendungstermin: November 84
Aufwandmenge : ca.140 kg Dichlorpropen/ha

Brunnen	Bodentyp	GW-Flurabstand [cm]	Dichlorpropen [µg/l] 12/84	3/85	5/85
1.1 *	Gley-Podsol	120-152	54	19	5
1.2	Gley-Podsol	120-162	8620	3700	1840
1.3	Anmoorgley	98-104	3320	2770	-
2.1 *	Hh-Treposol	168-173	1	1	<1
2.2	(sehr hoher	166-182	1	5	-
2.3	C_{org}-Gehalt)	165-173	1	4	<1

* Brunnen liegen ausserhalb des Feldes

Die Untersuchungen auf Aldicarb (Tabelle 4) wurden in zwei Gebieten mit unterschiedlichen Anwendungsbedingungen durchgeführt; unter landwirtschaftlicher Nutzung (Zuckerrüben) mit einer Aufwandmenge von ca. 1 kg Aldicarb/ha in dreijähriger Fruchtfolge und unter Baumschulnutzung mit einer Aufwandmenge von ca. 5 kg/ha in mehrjähriger Folge. Der Wirkstoff selbst konnte bei den Untersuchungen im oberflächennahen Grundwasser nicht nachgewiesen werden, sondern ausschließlich dessen Metabolit das Aldicarbsulfon. Dies liegt begründet in der schnellen Metabolisierung des Aldicarb unter oxidativen Bedingungen.

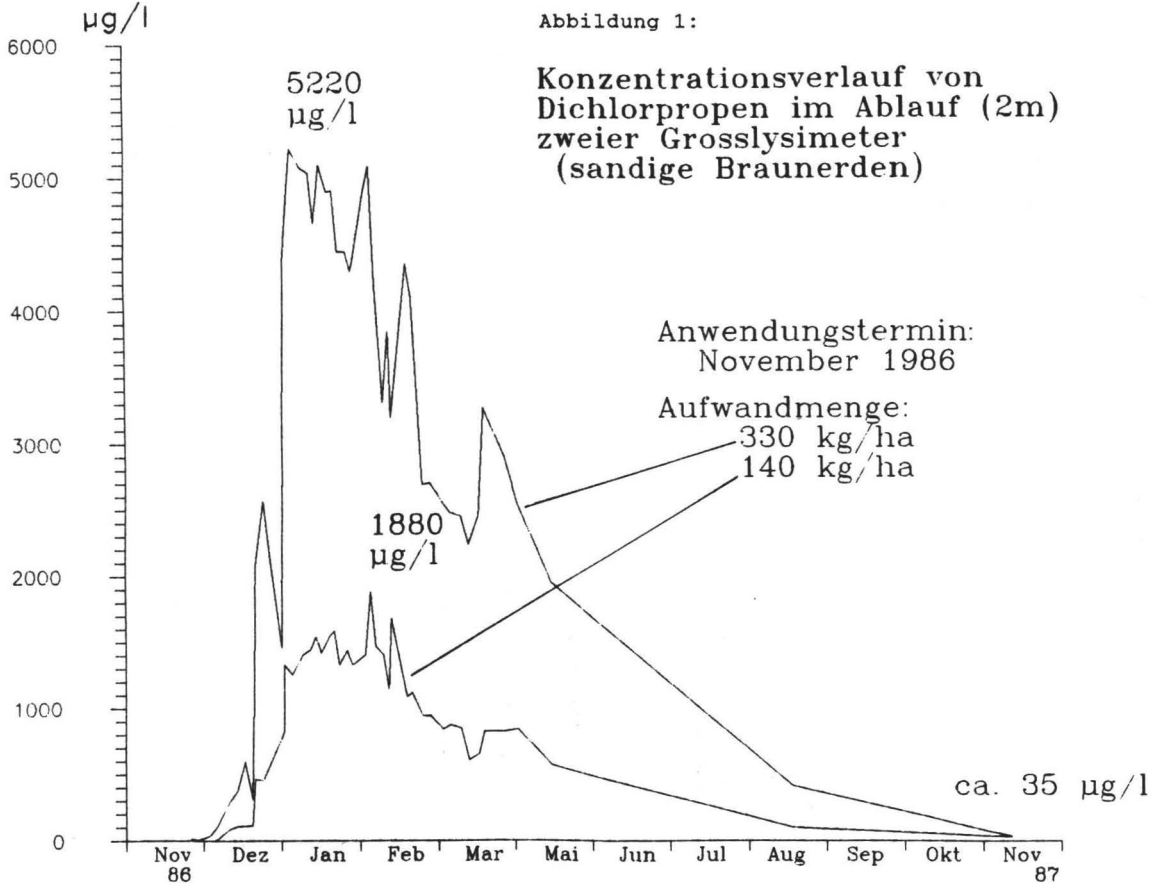


Abbildung 1:

Konzentrationsverlauf von Dichlorpropen im Ablauf (2m) zweier Grosslysimeter (sandige Braunerden)

Tabelle 4: Grundwasserbeeinflussungen durch Aldicarb-anwendungen in Zuckerrüben und Baumschulen

Brunnen	Anwendungs-termine		Aldicarbsulfon [µg/l] 5/87	6/87	7/87	8/87	9/87
Nutzung: Zuckerrüben (1 kg Aldicarb/ha)							
1.1 *	4/84	4/87	0,07	n.n.	n.n.	n.n.	n.n
1.2 *	4/84	4/87	n.n.	n.n.	n.n.	0,46	n.n.
Nutzung: Baumschulen (5 kg Aldicarb/ha)							
1.1	6/86	6/87	2,28	1,58	1,81	11,33	22,25
3.1	6/86	6/87	6,87	1,55	3,99	9,67	11,58
3.2	6/86	6/87	1,31	0,98	0,87	2,20	11,76
4.1 6/85	6/86	7/87	8,47	--	--	8,52	18,23

* Brunnen stehen außerhalb des Schlages (im Abstrom); Grundwasserstände von 1-3 m; überwiegend sandige Substrate

Unter Baumschulnutzung konnten nach mehrmaliger Anwendung deutliche Konzentrationen von Aldicarbsulfon gemessen werden. Nach der erneuten Applikation des Aldicarb im Juni war ein allmählicher Anstieg der Konzentration zu beobachten, mit einem Maximum im September (Höchster Wert: 22,25 µg/l). Die Untersuchungen unter landwirtschaftlicher Nutzung zeigten hingegen ein nur vereinzeltes Auftreten des Aldicarbsulfons in einer wesentlich geringeren Konzentration.

Die Untersuchungen auf Atrazin (Tabelle 5) (3) wurden in einem intensiven Maisanbaugebiet mit Böden hoher Durchlässigkeit durchgeführt, in dem mit einer durchschnittlichen Aufwandmenge von ca. 1,5 l Wirkstoff/ha gearbeitet wird. Bei einmaliger Atrazinanwendung konnte unter einem Gley-Podsol kein Eintrag im quantizierbaren Bereich im Grundwasser nachgewiesen werden. Unter Flächen mit langjähriger Atrazinanwendung in Folge (Monokultur) war hingegen ein kontinuierlicher Eintrag zu ermitteln, mit leichten Spitzen im Spätsommer und Frühjahr.

Tabelle 5: Atrazinkonzentrationen im Grundwasser unter Mais (3)
Anwendungstermin : Mai 84
Aufwandmenge 1984: ca. 1,5 l/ha

Anwendung	Bodentyp	GW-Flurabstand [cm]	Atrazin [µg/l] 6/84	7/84	8/84	10/84	1/85	3/85
1 J.	Gley-Podsol	130-147	n.n.	n.n.	<0,05	n.n.	<0.05	n.n.
6 J.	podsolierte Braunerde	161-262	<0,05	0,12	0.06	--	<0.05	0,17
10 J.	Anmoorgley	40- 71	0,35	0,71	3,33	2,46	1,69	6,75
10 J.	Gley-Podsol	114-142	0,11	0,15	0,18	--	0,21	0,23
14 J.	Gley-Podsol	71-104	0,27	0,24	0,12	0,14	--	--

Die Untersuchungen auf Simazin (Tabelle 6) wurden in einer Baumschulregion durchgeführt, in der Simazin langjährig mit ca. 1 kg/ha angewandt wurde. Neuerdings hat wegen der zunehmenden Verwendung von Kombinationspräparaten eine Reduzierung der Aufwandmenge auf ca. 0,5kg/ha stattgefunden. Es war bisher leider nicht möglich Flächen mit nur einmaliger Simazinanwendung in dieser Region zu untersuchen. Nach dreimaliger Anwendung konnte unter einem Gley-Podsol nur ein geringer Eintrag ins Grundwasser gemessen werden, während unter einem Podsol-Gley mit geringen Grundwasserflurabstand (Senkenbereich) ein allmählicher Anstieg der Konzentration mit einem Maximum vier Monate nach der Anwendung nachweisbar war. Unter Standorten mit langjähriger Simazinanwendung wurde wie beim Atrazin ein eher kontinuierlicher Eintrag beobachtet, mit einem Maximalwert von 4,95 µg/l unter einer sandigen Braunerde vier Monate nach der Applikation. Im Grundwasser unter lehmigem Substrat (Pseudogley-Gley) wurde ebenfalls Simazin nachgewiesen, jedoch in deutlich geringeren Konzentrationen.

Tabelle 6: Simazinkonzentrationen im Grundwasser unter Baumschulen
Anwendungstermin: Mai 87
Aufwandmenge 87 : 0,5 kg/ha

Anwendung	Bodentyp	GW-Flurabstand [cm]	Simazin [µg/l] 5/87	6/87	7/87	8/87	9/87
3 J.	Gley-Podsol	100-150	n.n.	n.n.	0,02	0,05	n.n.
3 J.	Podsol-Gley	60-100	0,03	0,04	0,08	0,14	0,51
ca.10-15 J.	Braunerde	220-290	0,08	--	--	1,02	4,95
ca.10-15 J.	Pseudogley-Gley	70-120	0,07	0,05	0,03	0,15	0,04

Den ersten Schritt in Untersuchungsprogrammen, wie den hier beschriebenen, stellen stets Untersuchungen in oberflächennahen Grundwässern dar. Treten ausgewählte Pflanzenschutzmittel in nennenswertem Umfang im oberflächennahen Grundwasser auf, stellt sich die Frage, inwieweit diese Befunde für tiefere Grundwässer eine Gefährdung darstellen. Hierzu wurden Untersuchungen zum Auftreten von Atrazin in Einzugsgebieten der Wasserwerke Föhr-West und Nortorf durchgeführt (Tabelle 7). Beide Wasserwerksstandorte sind aufgrund ihrer Aquiferbeschaffenheit, der Filtertiefe der beprobten Brunnen und den in den Brunnen aufgetretenden Nitratwerten als vergleichbar anzusehen. In beiden Einzugsgebieten wird Maisanbau mit Atrazinanwendung betrieben. Im Wasserwerk Föhr-West wurde 1986 in zwei von sieben Brunnen Atrazin nachgewiesen (nachfolgende Untersuchungen des Kreises Nordfriesland ergaben noch ansteigende Konzentrationen), während im Wasserwerk Nortorf 1987 bei mehreren Rohwasseruntersuchungen keine Atrazinbefunde auftraten. Wird zur Auswertung der unterschiedlichen Befunde der prozentuale Maisanteil im Einzugsgebiet hinzugezogen, so ergibt sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Anteil der Maisflächen, insbesondere im engeren Umkreis der Brunnen, und den im Rohwasser gemessenen Atrazinkonzentrationen.

Tabelle 7: Untersuchungen zum Auftreten von Atrazin in Wassereinzugsgebieten der Wasserwerke Föhr-West und Nortorf

	Föhr-West	Nortorf
Anzahl der Brunnen	7	4
Filtertiefe	15-30m	10-20m
Aquiferbeschaffenheit	mS	mS
NO_3-Werte	40-60mg/l	40-70mg/l
Gemessene Atrazinkonzentration	2 Brunnen 3/86 Br.VII: 0,7 µg/l Br.VI : 0,03µg/l	1987 alle Brunnen n.n.
Maisanbau im Einzugsgebiet von 1 km Umkreis	ca. 22%	ca. 12%
Maisanbau im engeren Einzugsgebiet in einem Umkreis von 150 m	Br.VII: 69% Br.VI : 43% restl. Br.: < 20%	< 5%

Zusammenfassende Betrachtung:

1. Das Eintragsverhalten von Wirkstoffen, die aufgrund ihrer Eigenschaften als grundwassergefährdend einzustufen sind, wird am stärksten beeinflußt durch die absolute Aufwandmenge und die Anwendungshäufigkeit, also durch die Anwendungspraxis.

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß sich höhere Aufwandmengen erwartungsgemäß in erhöhten Konzentrationen im oberflächennahen Grundwasser wiederspiegeln (Aldicarb, Dichlorpropen). Es ist dringend erforderlich die zugelassenen Höchstmengen in Einzelfällen, insbesondere bei den Bodenentseuchungsmitteln (Dichlorpropen), nochmals zu überdenken.
Es konnte aufgezeigt werden, daß die regelmäßige Anwendung eines Pflanzenschutzmittels die Wahrscheinlichkeit einer

Grundwasserkontamination deutlich erhöht (Aldicarb, Atrazin, Simazin). Daraus wird ersichtlich, daß eine regelmäßige Anwendung grundwassergängiger Stoffe über Jahre hinweg unbedingt vermieden werden muß, d.h. Durchführung von Fruchtwechseln und Abschaffung von Monokulturen. Es muß aber auch geprüft werden, inwieweit Wirkstoffe, die aufgrund ihrer Eigenschaften bisher als nur gering oder gar nicht grundwassergefährdend einzustufen sind (ohne W- Vermerk), durch häufige Anwendung und hohe Aufwandmengen zu einer Grundwasserkontamination führen können.

2. Es erweist sich als notwendig, neben den eigentlichen Wirkstoffen, auch deren Metabolite mit in die Betrachtung einzubeziehen (Aldicarb). Dies gilt besonders für solche Verbindungen, bei denen die Abbauprodukte eine ähnliche oder gar höhere Toxizität aufweisen als der Wirkstoff selbst.

3. Die Untersuchungen deuten an, daß eine differenzierende bodenkundliche Betrachtung einen wichtigen Beitrag zum Grundwasserschutz leisten kann. In dieser Richtung müssen noch weitergehende Untersuchungen durchgeführt werden, vor allem im Hinblick darauf, inwieweit eine differenzierte auf die Sensibilität des Standortes bezogene Anwendung möglich ist.

4. Die unterschiedlichen Befunde bei den Wasserwerksuntersuchungen weisen auf einen deutlichen Zusammenhang zwischen dem prozentualen Anteil behandelter Flächen in einem Einzugsgebiet und zu messender Konzentrationen im Rohwasser, wobei die Verteilung und Lage behandelter Flächen im Einzugsgebiet mit berücksichtigt werden muß. Es deutet sich an, daß hierbei dem engeren Einzugsgebiet eine besondere Bedeutung zukommt. Weitergehende Untersuchungen in dieser Richtung sind dringend erforderlich.

Literatur:

(1) Cohen, S. Z., Creeger, 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 (Editors): Treatment and Disposal of Pesticide Wastes. Amer. Chem. Soc. Symp. Series (1984) 259, 297-325.

(2) Loch, J. P. G., Hoekstra, R.: Spuren von Pflanzenbehandlungsmitteln im Grundwasser. Konzeption und erste Ergebnisse von Untersuchungen in Böden hoher Durchlässigkeit in den Niederlanden. In: G. Milde, P. Friesel (Hrsg.): Pflanzenbehandlungsmittel und Gewässer. V. Schr. - R. Ver. WaBoLu, Band 68, G. Fischer Verlag, Stuttgart 1986.

(3) Friesel, P., Stock, R., Ahlsdorf, B., v.Kunowski, J., Steiner, B., Milde, G.: Untersuchung auf Grundwasserkontamination durch Pflanzenschutzmittel - eine Bestandsaufnahme an ausgewählten Grundwasserlagerstätten - Im Auftrag des Umweltbundesamtes. UBA - Materialien 3/87. Erich Schmidt Verlag, Berlin 1987, 138 S.

Diskussion VI

Vortragende: C. Eiden, J.P.G. Loch, M. Roth, B. Ahlsdorf
Vorsitzender: G. Mattheß

Prof. Mattheß, Geol. Inst. d. Univ. Kiel: Meine Damen und Herren, dieser Teilbereich befaßt sich einerseits mit Schutzmaßnahmen in Schutzgebieten in den USA und den Niederlanden und deren Konsequenzen, andererseits aber auch mit Erfahrungen bei der Einrichtung von Monitoring-Programmen und mit deren Ergebnissen. Ich schlage vor, daß zuerst die mit der Schutzgebiets-Problematik zusammenhängenden Fragen und anschließend die allgemeinen Überlegungen zu Monitoring-Programmen behandelt werden. In der "Diskussion V" war deutlich geworden, daß die Grundlagen der Bemessung der Schutzgebiets-Zonen und deren Aufgaben vielfach mißverstanden werden. Die Zonen-Gliederung ergibt sich in den deutschen Trinkwasserschutzgebietsrichtlinien und ähnlich auch in anderen Ländern, wie in den USA und den Niederlanden durch die Zielsetzung. Einerseits sollen pathogene Bakterien und Viren, andererseits Schadstoffe aus dem Trinkwasser herausgehalten werden. Aus allgemeinen hydrologischen Überlegungen ist natürlich das ganze System schutzwürdig und zwar nicht nur im Hinblick auf das Trinkwasser, sondern auch im Hinblick auf die Ökologie. Eine Verunreinigung des Grundwassers kann auch eine Veränderung der Grundwasser-Biozönosen bewirken, was wiederum Konsequenzen für die Qualität des Wassers hat. Auf der anderen Seite besteht ein unmittelbares Interesse, das Wasser in den Einzugsgebieten der Wasserwerke zu schützen. Dieser spezielle Schutz der Einzugsgebiete entspricht den besonderen Schutzmaßnahmen für die persönliche Sicherheit von wichtigen Persönlichkeiten, die getroffen werden, obwohl das Töten schon in den zehn Geboten verboten ist und obwohl das Töten gesetzlich unter Strafe gestellt ist. Dieser Ansatz ist auch in Amerika, in Holland, den Niederlanden und in anderen Ländern durchaus akzeptiert. In der folgenden Diskussion bitte ich Sie, zu beachten, daß Frau Eiden nicht sehr gut Deutsch versteht und Fragen an sie entweder in Englisch zu stellen oder diese so kurz zu fassen, daß ich sie ins Englisch übersetzen kann.

Dipl.-Ing. Kühni, CIBA-GEIGY, Basel: Gestatten Sie mir, nachdem wir schon so viel über die Situation in Amerika und Holland gehört haben, zwei Worte über die Gegebenheiten in der Schweiz. Ich bin jetzt schon zum dritten Mal

in Berlin und bin sehr beeindruckt über die Ernsthaftigkeit, mit der die Grundwasserprobleme behandelt werden. Ich bin besonders über diese Tagung beeindruckt, an der versucht wird, zu einer Harmonisierung der verschiedenen Auffassungen zu kommen.
Dazu ein kleines Beispiel: Die Schweiz hat im Schlepptau der EG-Gesetzgebung ebenfalls den Wert von 0,1 ug/l übernommen, denn wir wollen ja nicht aus der Reihe tanzen.
Aber es gibt in der Schweiz zwei verschiedene Werte für die Beurteilung von Rückständen auf Lebensmitteln: den Toleranzwert - der für alle Pflanzenschutzmittel auf 0,1 ug/l festgelegt ist - und den Grenzwert, der wie in den USA und anderen Ländern produktspezifisch bestimmt wird.
Der Grenzwert für Pflanzenschutzmittel im Trinkwasser liegt in der Schweiz noch nicht vor. Aber, wir von der Chemie sind uns mit den Behörden einig, daß die Reinheit, die hygienische Sauberkeit des Trinkwassers gewährleistet werden muß. Wir anerkennen deshalb den 0,1 ug/l Wert als Qualitätsziel, und ich glaube das ist ein großer Unterschied der EG gegenüber, die lediglich einen Wert hat. Dieser Unterschied trifft vor allem die Wasserwerke, für deren Anliegen ich ein gewisses Verständnis habe, denn sie müssen schließlich mit gesetzlichen Werten arbeiten, über die sie sich nicht hinwegsetzen dürfen.
Nun eine Frage an Herrn Ahlsdorf: Ihre Ausführungen habe ich mit größtem Interesse zur Kenntnis genommen. Auch die Resultate in der Schweiz zeigen in diese Richtung, allerdings mit einem wesentlichen Unterschied. Ich meine, und das habe ich in allen drei Sitzungen hier in Berlin vermißt, daß man das wichtige Anwendungsgebiet der Eisenbahnen und Straßen nie erwähnt hat. Wir klopfen auf der Landwirtschaft herum, und ich meine, daß es nicht angeht, immer die Landwirtschaft als Prügelknaben darzustellen, wenn es noch andere Verursacher der Grundwasserbelastung gibt. Daher meine Frage an Herrn Ahlsdorf: Haben Sie bei Ihren Untersuchungen auch die verschiedenen Anwender (und damit schlieslich Verursacher) etwas differenzierter in Ihre Betrachtungen einbezogen?

Dipl.-Ing. Ahlsdorf, WaBoLu Berlin: Wir haben in unterschiedlichen Räumen und in unterschiedlichen Kulturen Untersuchungen durchgeführt und uns jedesmal mit den jeweils in Frage kommenden Anwendern, schon allein deshalb, weil wir ja ohne Genehmigung keine Brunnen in die Felder setzen können, intensiv beschäftigt. Eisenbahnlinien lagen nicht im Nahbereich der Untersuchungsflächen. Wie Sie gesehen haben, suchen wir nicht nur nach Maisanbau-

flächen, sondern wir haben auch in verschiedenen anderen Kulturen Untersuchungen durchgeführt, in dieser Richtung muß es auch weitergehen. Auf keinen Fall soll hier nur ein "Maisproblem" dargestellt werden.

Dr. Werner, Zweckverband Landeswasserversorgung Stuttgart: Eine kurze Anmerkung: Frau Roth hat etwa 6% Grenzwertüberschreitungen beim Atrazin festgestellt. Das ist immerhin rund 10 mal mehr als man nach dem IPS-Monitoring hätte vermuten können. Nun muß man noch eines mit einbeziehen: Wenn man sehr häufig untersucht, stellt man fest, daß unmittelbar nach der Spritzperiode die Werte hochgehen, d.h. also, wenn man die zeitweiligen Grenzwertüberschreitungen, - Frau Roth hat das ja auch schon gesagt - mit einbezieht, dann erhöht sich diese Zahl sicherlich. Bezieht man jetzt noch die Gehalte an Desethylatrazin ein, und man muß davon ausgehen, daß unter Umständen auch das Desethylatrazin in die Trinkwasserverordnung eingehen wird, denn es ist ja ein Metabolit, dann erhöht sich die Zahl der Grenzwertüberschreitungen, ich schätze, auf rund 20%. Das bedeutet also, daß das Atrazin nach wie vor das Problem Nummer 1 ist, und ich möchte hier wiederholen, was ich bereits vor zweieinhalb Jahren beim "5. Fachgespräch" in meinem Referat gesagt habe: Das Problem läßt sich nur lösen, - auch wenn vielleicht hier der Eine oder Andere anderer Meinung ist, - wenn das Atrazin so schnell wie möglich und endgültig vom Markt verschwindet.

Prof. Mattheß, Geol. Inst. d. Univ. Kiel: Ich widerspreche Ihnen nicht, ich bin jedoch insofern skeptischer, als auch ein sofortiges Verbot von Atrazin diesen Wirkstoff nicht verschwinden lassen wird. Er wird uns noch längere Zeit beschäftigen, denn es steckt ein erheblicher mobiler Vorrat im Untergrund. Das Problem kann selbst mit einem sofortigen Verbieten nicht aus der Welt geschafft werden.

Dr. Scheuermann, Schering AG Berlin: Ich muß auch noch mal auf das Problem Atrazin zurückkommen. Frau Roth, ich habe eine ketzerische Frage. Sie haben uns die Ergebnisse aus dem Wasserwerk Halten vorgestellt, bei dem Sie Atrazinrückstände im Wasser untersucht haben, über einen Zeitraum von Jahren, obwohl Atrazin gar nicht mehr angewendet worden ist. In den ersten Jahren haben Sie die erwartete Abnahme gefunden, dann fanden Sie noch eine Erhöhung, bzw. relativ schwankende Werte. Sie verbanden nun diese einzelnen Punkte zu einer Linie und, das ist jetzt meine Behauptung, suggerierten damit einen für Sie auch unerklärlichen Anstieg der Atrazinkonzentrationen.

Was halten Sie nun von meiner Vorgehensweise? Ich würde die Punkte nicht verbinden, sondern würde z.B. den 0,1 ug/l-Grenzwert nehmen und um ihn herum, auf Ihr Untersuchungsamt spezifisch, einen Vertrauensbereich entwickeln, der nicht nur die Analytik an sich beinhaltet, sondern auch Probenahme, Lagerung, Versand, der dann sozusagen einen Graubereich oberhalb und unterhalb dieses 0,1 ug/l Wertes aufzeichnet. Ich würde gerne wissen, wieviel Werte aus diesen drei Jahren nun tasächlich außerhalb dieses Bereiches zu finden sind. Ich sage das weil ich hier ein akutes Problem sehe, insbesondere für die Wasserwerke, die nach Positivbefunden verantwortlich gemacht werden. Diese Werte könnten auch nur Extremwerte einer ganz anderen tatächlichen Konzentration sein, die nur meßbar wäre durch relativ aufwendige Zeitmeßreihen mit großen Wiederholungsreihen, die dazu auch noch, wenn möglich, durch Referenzverfahren abgedeckt werden.

OChem.Rätin Roth, Chem. Landesuntersuchungsanstalt Stuttgart: Herr Scheuermann, wenn über Jahre hinweg ein Trend nach unten geht und plötzlich steigen die Werte in der Tendenz wieder an, dann ist irgend etwas los. Wenn mir dann gesagt wird, daß außerhalb des Wasserschutzgebietes Mais angebaut wird, wo früher dieser nicht angebaut wurde, dann kommt offensichtlich von diesen angrenzenden Feldern doch etwas rein. Obwohl es vorher geheißen hat, das Schutzgebiet ist neu ausgewiesen. Denn, wenn ich im Boden nichts finde, - das wäre ja die andere Alternative - müssen es noch Rückstände aus früheren Jahren sein, welche jetzt in dem nassen Sommer 1987 vollends ausgewaschen wurden, wo soll es denn sonst herkommen. Ich meine, ob 0,15 oder 0,25 ug/l gefunden werden, dafür lege ich die Hand auch nicht ins Feuer. Gerade wenn die Daten zunächst unwahrscheinlich sind, wird bei uns prinzipiell zweimal aufgearbeitet, es wird mit unterschiedlichen Methoden abgesichert, sowohl GCNFID als auch GCMSD, wir haben es auch mit AMD gemacht.

Prof Mattheß, Geol. Inst. d. Univ. Kiel: Ich glaube, dieser Punkt ist in diesem Bereich hinreichend diskutiert. Die Frage der Residenzzeiten im Grundwassersystem wurde noch nicht angesprochen. Aus den hydraulischen Vorgängen und aus den Wechselbeziehungen zwischen den festen Untergrundmaterialien und den gelösten Stoffen folgt, daß die Beendigung der Atrazin-Ausbringung kein unmittelbares Verschwinden aus dem Grundwasser bewirkt. Es ist vielmehr immer wieder mit Konzentrations-Schwankungen im Spurenbereich zu rechnen.

Dr. Oehmichen, ESWE-Inst. f. Wasserforschung Wiesbaden: Ich habe auch Bauchschmerzen wie Herr Scheuermann sie eben hatte. Ich möchte kurz auf die von Frau Roth vorgestellte Methodik dieser Datenbank ein bißchen eingehen, weil mich das doch ein bißchen berührt hat. Hier gehen ja nicht nur die Meßwerte ein, die Sie in Ihren Laboratorien ermittelt haben, mit einer Methode, die Sie kennen und von der Sie wissen, wie vorgegangen wird, sondern es gehen auch Meßwerte ein, die von anderen Laboratorien gemacht werden, von denen Sie nicht wissen, wie sie zustande kamen. Daher wage ich die Prophezeiung, daß sie dadurch durchaus Schwankungen im betrachteten Konzentrationsbereich von vielleicht 100% bekommen. Wenn Sie dann solch ein Diagramm machen, wie wir das hier sehen und anfangen zu diskutieren, ob ein Anstieg von 110 auf 120 ng/l jetzt etwas Relevantes ist dann erübrigt sich, glaube ich, hier die Diskussion. Meiner Ansicht nach kann es durchaus sein, daß die Messungen, die Sie gemacht haben, auch in einem ganz bestimmten Schwankungsbereich liegen und wenn man das mal zurückführt auf unsere Erfahrungen, die wir mit Fließgewässeruntersuchungen gemacht haben, kann man sagen, in allen Flüssen, die wir untersucht haben, fanden wir z.B. das ganze Jahr über einen Level der Atrazinbelastung zwischen 0,05 und 0,1 ug/l und ich nehme an, daß sich das bei Ihnen in einer ähnlichen Größenordnung bewegen wird. Sie werden dann Anstiege haben, wenn wirklich gespritzt wurde.
Einige Fragen an Frau Eiden: Habe ich akustisch richtig verstanden, Sie sprachen von einem Alarmsystem, was Sie in den USA entwickelt haben im Zusammenhang mit einem Monitoring dieser Grundwässer, von acht Leitsubstanzen, auf die sie prüfen.
Meine Fragen: Erstens, welches sind diese Substanzen?
Zweitens, nach welchen Kriterien haben Sie diese Substanzen ausgewählt?
Das sind sicherlich ganz wichtige Fragen die uns alle berühren und die man hier auch darstellen sollte.

Dr. Eiden, U.S. EPA-Office of Pesticides and Toxic Substances, Washington USA: I believe you referring to the selection of eight types of studies to define environmental feet characteristics of pesticides. Those eight studies we used to determine persistence and mobility and as a predictive assessment for leaching potential. And those studies were hydrolysis, photolysis, in groundwater aerobic and anaerobic studies, mobility studies and field disappation studies.

Prof. Mattheß, Geol. Inst. d. Univ. Kiel: I think, it was a misunderstanding. He asked for the early warning system, which is a special type of monitoring system, which is aiming to detect early indications, which warn if a contamination of the water wells of a water works system is threatening.

Dr. Eiden, U.S. EPA-Office of Pesticides and Toxic Substances, Washington USA: Right, and the predictive assessment is really one part of that. And the second part under which there are these eight studies that we look at, is part of the predictive assessment. So there are really two parts to the early warning system, one is the predictive assessment based on chemical information, persistence and mobility criteria, and the second is the monitoring information, collection of monitoring information to various sources.

Prof. Mattheß, Geol. Inst. d. Univ. Kiel: Sie hatten noch eine zweite Frage, die Sie im Moment unterdrückt hatten?

Dr. Oehmichen, ESWE-Inst. f. Wasserforschung Wiesbaden: Das waren zwei Anmerkungen.
Erste Anmerkung: Frau Eiden hat in Ihrer Liste K-Werte gezeigt, dazu wollte ich ein bißchen aus der Erfahrung des Wiesbadener Wasserwerkes berichten. Es ist schön, wenn man solche Werte zur Verfügung hat, aber als wir vor drei Jahren die ersten Pestiziduntersuchungen im Rhein durchgeführt haben und wir diese Werte auch bekommen wollten, da haben wir praktisch ins Leere geschossen, da wurden diese Daten, die wir für eine effektive Wasseraufbereitung unbedingt brauchen, wie z.B. Bodensorptionskoeffizienten u.a. uns praktisch vorenthalten; sie wurden in der Bundesrepublik Deutschland wie ein Staatsgeheimnis behandelt. Ich möchte doch bitten, da hier auch Vertreter der BBA anwesend sind, gebt uns bitte diese Daten, die brauchen wir. In den USA wird das nicht so gehandhabt, sondern da sind diese Daten frei verfügbar.
Zweite Anmerkung: Zum Grenzwert, weil hier auch wieder in der Diskussion das Mittel Amitrol aufgeführt worden ist. Meines Wissens ist der WHO-Grenzwert für Amitrol sogar noch schärfer als der, den wir in der neuen Trinkwasserverordnung haben. Also ganz so toxikologisch irrelevant sind diese Grenzwerte auch nicht.

Prof. Flinspach, Zweckverband Landeswasserversorgung Stuttgart: Eine Anmerkung zu den Ausführungen von Frau Roth. Wir haben am Anfang in Baden-Württemberg, in den Wasserversorgungsunternehmen sehr skeptisch, diesen Aufbau der Trinkwasserdatenbank mitverfolgt, nachdem zugleich das Grundwasserüberwachungskonzept aufgebaut wurde. Ich bin jetzt sehr froh, daß wir das gemacht haben. Denn, ich möchte nochmal daran erinnnern, daß in Baden-Württemberg seit 1. Januar 1988 die Anwendung von Atrazin in Wasserschutzgebieten verboten ist. Daher werden wir spätestens in einigen Jahren wissen, wo unsere Wasserschutzgebiete zu klein sind, wenn wir dann Atrazin immer noch nachweisen.

Prof. Mattheß, Geol. Inst. d. Univ. Kiel: Herr Flinspach, ich glaube nicht, daß die vorliegenden Befunde den Umkehrschluß auf Größe und Wirksamkeit der Schutzgebiete erlauben.

Dr. Kubiak, Landes-, Lehr- und Forschungsanstalt Neustadt: One question to Mrs. Eiden. To evaluate leaching and degradation behaviour of pesticides under natural conditions, in Germany more and more detailed studies in lysimeters are carried out using undisturbed soil profiles or soil cores and ^{14}C-labeled active ingredients. Because of the applied radioactivity exact balance sheets in plants, different soil depth and percolate are possible and identification of this remaining radioactivity is because of the use of high specific activities a minor problem. What is the point of view of the EPA concerning such lysimeter studies as a tool to investigate the leaching behaviour of pesticides under natural conditions - before they are detected in the ground water?

Dr. Eiden, U.S. EPA-Office of Pesticides and Toxic Substances, Washington USA: The question begin is what is the view of the EPA for using carbon-14 that is radioactive material for these kinds of studies. We prefer that they are not the rule, we prefer that they are an exception used in the case where the identification of degradation using cold that is not radioactive materials is too difficult. We prefer the cold studies are carried out in the field, if the amount of the pesticide used is so small that current limits of detection for analytical methods can not detect them, we are allowing the use of radioactive material under confined conditions.

Prof. Frimmel, Engler-Bunte-Inst. d. Univ. Karlsruhe: Zwei Fragen an Frau Dr. Eiden: Einmal, wie kann man noch mehr experimentelle Informationen bekommen über diese drei Fuß Eindringtiefe? Zum anderen: Wie kann man die MCL-values vor dem Auffüllen schützen?

Dr. Eiden, U.S. EPA-Office of Pesticides and Toxic Substances, Washington USA: First question: As an indication mobility regarding a model Dr. Dean will be speaking at the end of today about the actual kinds of models that we will be using in the future, to look at movement beyond the roots zone into the unsaturated zone and into shallow ground water.

Prof. Frimmel, Engler-Bunte-Inst. d. Univ. Karlsruhe: How can you prevent that people contaminate the ground water to that level of maximum contamination?

Dr. Eiden, U.S. EPA-Office of Pesticides and Toxic Substances, Washington USA: We have a low currently moving through congress that at a percentage of that maximum contaminate level action must be taken. 30%, 40%, 50% that is not said yet. And an answer to your question of filling up. I can not answer it. That is the idea behind developing more monitoring programs to detect levels of pesticide prior to reaching the MCL, but in actuality there are many situations where you can not help, but introduce some pesticides into some ground waters the only thing you can do, is remove the use of the pesticides from the entire area. The state of Florida has ground water within three feet, they grow avocados on dynamited limestone, there is nothing to prevent movement into this ground water except removing the pesticides completely. We have to work with these situations and determinate what level to restrict the use or take the use of the pesticide completely off the market.

Prof. Mattheß, Geol. Inst. d. Univ. Kiel: Question for Dr. Loch: In your country the experience in measuring and monitoring of ground water systems is highly developed including an understanding of the cost benefit relationship of monitoring systems. Monitoring systems are very expensive and we have to be very careful, what we measure. How do you select the parameters, if you set up your monitoring program?

Dr. Loch, Rijkinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiene, NL-Bilthoven: Mr. Chairman, as I said, our program is set up in a stepwise manner in such a way that, as a result of the first stage, we are able to select the pesticides for future analysis in our national groundwater monotoring network. In this first stage we also gain insight in the vulnerability of soils for pesticide leaching. So the work since 1985 until now is preliminary work.

Prof. Mattheß, Geol. Inst. d. Univ. Kiel: Do you think, we can use your results for setting up our programs?

Dr. Loch, Rijkinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiene, NL-Bilthoven: I think that the situation in the Netherlands is comparable to a part of Germany at least, northwestern Germany is, I think, in certain regions quite comparable to the Netherlands. So in that respect I think you may very well be able to use our results, yes.

Pestizide in Oberflächen-, Grund- und Rohwässern in Nordrhein-Westfalen: Meßstrategie, Analytik und Ergebnisse

H. Friege, W. van Berk

Zusammenfassung

Die Belastung des Grundwassers mit Pestiziden bzw. deren Metaboliten hat nach ersten positiven Befunden breite Aufmerksamkeit gefunden, zumal dadurch die Trinkwassergewinnung aus Grundwasser aufgrund der neuen Trinkwasserverordnung berührt wird. In Nordrhein-Westfalen wurde 1987 ein erstes umfassendes Programm zur Untersuchung solcher Pestizide durchgeführt, von denen infolge entsprechender physikalisch-chemischer Eigenschaften (Wasserlöslichkeit, Persistenz), Aufwandmenge und Anwendungsspektrum eine Gefährdung des Grundwassers erwartet werden konnte. Neben den aus Grundwasserleitern entnommenen Rohwässern wurden auch Oberflächenwasser und Uferfiltratwässer überprüft, da die Trinkwassergewinnung aus Oberflächengewässern in Nordrhein-Westfalen eine wesentlich bedeutendere Rolle spielt als in anderen Bundesländern.

Zur Durchführung des Rohwasser-Screenings wurde eine neue Multimethode auf Basis der Hochdruckflüssigkeitschromatographie mit Diodenarray-Detektion (HPLC-DAD) entwickelt, mit der nunmehr fast 30 Wirkstoffe bzw. Metaboliten erfaßt werden können. Die Probenvorbereitung kann sowohl durch Flüssigphasen- als auch

über Festphasenextraktion geschehen. Die Methode hat sich im Rahmen eines Vergleichstests gut bewährt.
Die Ergebnisse der Rohwasser-Untersuchungen an ca. 200 Förderbrunnen weisen auf regionale Schwerpunkte der Grundwasserkontamination hin (einige Harnstoffherbizide im Münsterland, Simazin vor allem am Niederrhein, Metolachlor und Metazachlor nur in Uferfiltraten), eine Ausnahme bildet Atrazin, das mit knapp 40 positiven Befunden großflächig detektiert wurde. Die Ergebnisse stehen im Gegensatz zu dem vom Industrieverband Pflanzenschutz durchgeführten Monitoring-Programm. Die z.T. beachtliche Belastung einiger Oberflächengewässer kann auf Abschwemmungen und Drainierungseffekte zurückgeführt werden.

Zu den Aufgaben des Landesamtes für Wasser und Abfall zählen unter anderem die Koordination der Untersuchung von Grundwässern und Oberflächenwässern sowie Untersuchungen des Rheins, seiner Nebenflußmündungen und des Westdeutschen Kanalnetzes. Die Untersuchungen werden ansonsten im Regelfall von den Staatlichen Ämtern für Wasser- und Abfallwirtschaft durchgeführt. Bei Substanzgruppen, deren Nachweis einen erheblichen Aufwand erfordert, wird das Landesamt für Wasser und Abfall allerdings landesweit in Amtshilfe tätig. Dies gilt auch für den Gesamtkomplex der Pestizide. Im folgenden Beitrag geht es im wesentlichen um Ergebnisse von Pestiziduntersuchungen in Rohwässern auf Vertreter von vier Wirkstoffgruppen.

1. Zielsetzung

Zielsetzung der 1. Untersuchungsphase war es, Schwerpunkte der Belastung von Grundwasservorkommen durch Pestizideintrag in ihrer regionalen Verteilung in Nordrhein-Westfalen zu ermitteln. Um den Aufwand für die Untersuchungen in einem vertretbaren Rahmen zu halten, wurde eine Suchstrategie eingesetzt. Gezielt wurden solche Grundwasservorkommen untersucht, die aufgrund bestimmter Kriterien als besonders gefährdet anzusehen sind. Daher sind die im folgenden dargestellten Ergebnisse dieser Untersuchungsphase nicht repräsentativ für das gesamte Bundesland und nicht auf andere Standorte übertragbar.

Die wichtigsten Kriterien für die Auswahl der Beprobungsstellen waren:

- leichte, sorptionsschwache Böden,
- geringe Flurabstände,
- intensive landwirtschaftliche Nutzung (insbesondere Zucker-, Getreide-, Futtergetreide-Anbau).

Weiterhin wurden Grundwasservorkommen miteinbezogen, die wegen bestimmter hydromechanischer Standortgegebenheiten eine Pestizidbelastung erwarten lassen, wie etwa Vorkommen, die durch Uferfiltrat beeinflußt werden. Um eine möglichst hohe Repräsentativität der beprobten Wasservolumina für das jeweilige Grundwasservorkommen zu erreichen, wird das Rohwasser aus Förderbrunnen im oberen, freien Grundwasserstockwerk beprobt, denen aus größeren Einzugsgebieten und aus großen Tiefenbereichen der gesamten grundwassererfüllten Mächtigkeit des Grundwasserleiters Wasser zuströmt. Damit sind diese Mischwasserproben als repräsentativ für das jeweils untersuchte Grundwasservorkommen anzusehen.

Die Auswahl der untersuchten Pestizide erfolgte nach den Kriterien

- gute Wasserlöslichkeit,
- vergleichsweise hohe Aufwandmengen,
- breitflächige Anwendung,
- Persistenz im Boden.

In Tabelle 1 finden sich mehrere wichtige Wirkstoffgruppen mit Angabe der oben genannten Kriterien. Weitere wichtige physikalisch-chemische Daten wie Adsorptionskoeffizienten, Octanol-Wasser-Koeffizienten sowie konkrete Angaben über die Halbwertszeit in verschiedenen Bodentypen sind ansonsten meist nur durch mühsame Suche in der Literatur zu finden, viele Daten sind auch nicht veröffentlicht.

Aus Tabelle 1 erkennt man, daß Harnstoffderivate, Triazine (3N-Heterocyclen) sowie Phenoxyalkancarbonsäuren hinsichtlich Persistenz im Boden, Löslichkeit und durchschnittliche Aufwandmengen als besonders kritische Wirkstoffgruppen anzusehen sind.

Im Vergleich hierzu sind in Tabelle 1 Daten für schwerflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe angegeben, wie sie mit Ausnahme von Lindan und Methoxychlor in der Bundesrepublik nicht mehr eingesetzt werden dürfen. Ihre Relevanz für das Grundwasser ist als vergleichsweise gering einzuschätzen. Hinsichtlich der in Verkehr gebrachten Wirkstoffmengen stehen Chlorphenoxysäure mit etwa 7000 t, Harnstoffderivate mit etwa 3500 t und Triazin-Derivate mit etwa 4000 t pro Jahr an der Spitze der in der Bundesrepublik eingesetzten Wirkstoffgruppen.

Zunächst wurde entschieden, sich auf die Harnstoffderivate und die Triazine zu beschränken.

Tab. 1: Kriterien für die Grundwasserrelevanz von Pestiziden, Daten aus der Literatur (1,2,3)

Wirkstoffgruppe	Persistenz im Boden (Substanzschwund 50-100 % in Monaten)	Wasserlöslichkeit (mg/l)	Aufwandmenge (kg/ha)
s-Triazine	2 - 18	5 - 1000	1 - 10 ++)
Phenoxyfettsäuren	0,5 - 6	100 - 1000 +)	1 - 10 ++)
Phenylharnstoff-deriv.	2 - 12	30 - 4000	1 - 10
Chlorkohlenwasserst.	12 - 360	< 1 - 7	< 1 (Lindan)
organ. P-Ester	0,2 - 3	2 - 40	< 1
Anilide	1 - 2	10 - 1000	< 1 - 10
Carbamate	0,5 - 5	50 - 500	< 1

+) Salze > 100.000 mg/l
++) z. T. > 20 kg/ha

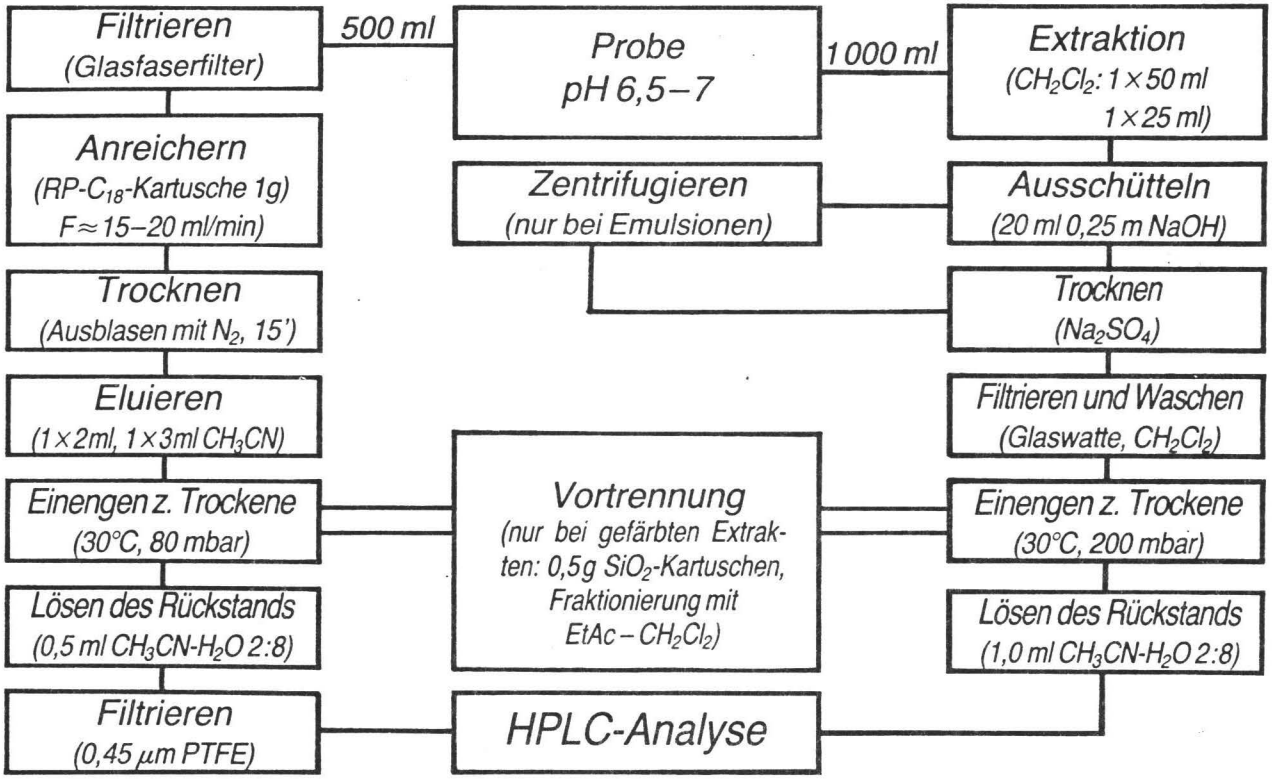


Abb. 1: Probenvorbereitung für den Nachweis von s-Triazinen, Phenylharnstoffderivaten, Aniliden und Carbamaten mit HPLC; rechts Flüssigphasen-, links Festphasenextraktion

2. Analysenmethoden

Für die Untersuchung von Pestiziden in Oberflächenwasser, Grundwasser und Trinkwasser sind Multimethoden dringend erforderlich. Bedauerlicherweise stehen für die meisten Wirkstoffe bislang nicht einmal geeignete Verfahren für den Konzentrationsbereich bis 0,1 µg/l zur Verfügung, und im übrigen handelt es sich hier vielfach um - zum Teil veraltete - Analysenmethoden, die auf einen oder wenige Wirkstoffe beschränkt sind (4). Vor Beginn der Untersuchungskampagne wurde daher ein im LWA seit mehreren Jahren bereits verwendetes Analysenverfahren für Harnstoffherbizide in Oberflächengewässern zu einer Multimethode für vier Wirkstoffgruppen weiter entwickelt.

Die Probenvorbereitung für dieses Analysenverfahren ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt. Auf der rechten Seite des Schemas findet sich die flüssig-flüssig-Extraktion, die 1988 durch eine Festphasen-Extraktion abgelöst wurde. Beide Verfahren sind im Detail von Reupert und Plöger (5 a,b) kürzlich veröffentlicht worden. Daher sollen an dieser Stelle nur Hinweise zu den Verfahren gegeben werden:

Die Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) ist eine im Vergleich zur Gaschromatographie äußerst schonende Trennmethode. Der Nachteil liegt in der deutlich schlechteren Trennleistung. Die breite Anwendung des vorgenannten Analysenverfahrens war durch die Entwicklung des Dioden-array-Detektors möglich, der die Detektion der auf der Säule getrennten Komponenten bei verschiedenen Wellenlängen erlaubt. Durch Aufnahme der UV-Spektren kann die Identifizierung des jeweiligen Wirkstoffs im übrigen sichergestellt werden. Daraus ergibt sich trotz der gegenüber der GC verschlechterten Trennleistung eine außerordentlich große Sicherheit bei der Identifizierung und Quantifizierung der Substanzen (Abb. 2 und Abb. 3).

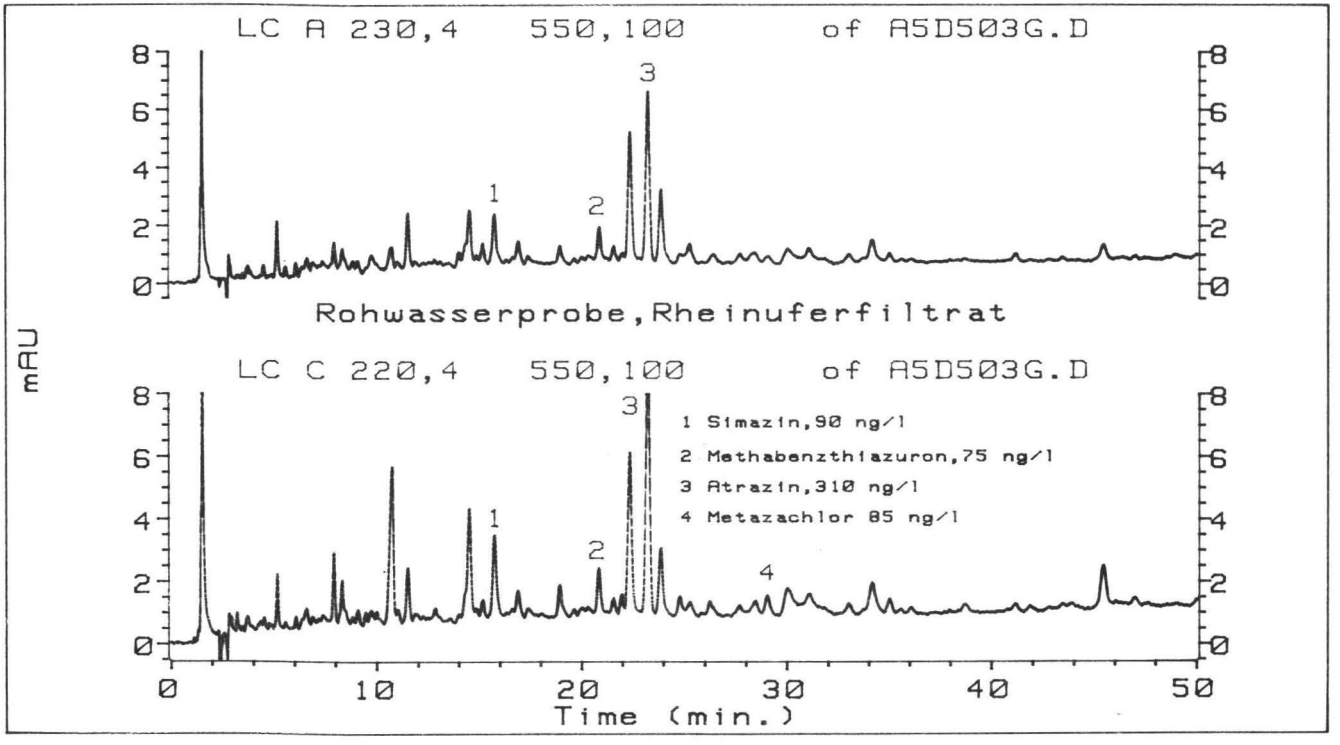


Abb. 2: HPLC-DAD-Chromatogramm einer Rohwasserprobe bei zwei Wellenlängen; die Peaks vor bzw. hinter dem Atrazin-Signal 3 konnten nicht identifiziert werden

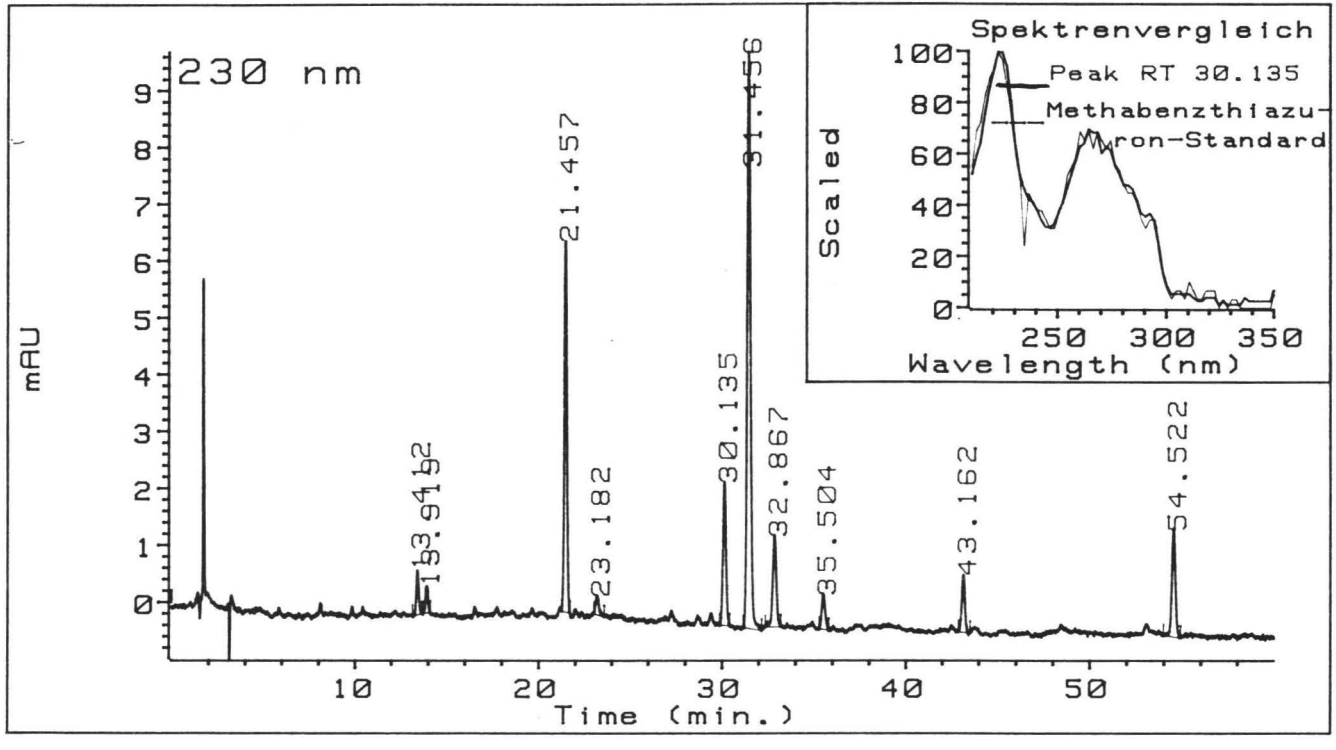


Abb. 3: HPLC-Chromatogramm einer Kanalwasserprobe aufgenommen bei 230 nm nach Extraktion mit CH_2Cl_2 und Vortrennung des Extraktes an Silicagel. Beispielhaft ist die Identifizierung des Methabenzthiazurons durch Vergleich mit dem UV-Spektrum der Reinsubstanz dargestellt.

RT 30,135	Methabenzthiazuron	180 ng/l
RT 31,456	Chlortoluron	1150 ng/l
RT 32,687	Atrazin	85 ng/l

Eine zusätzliche Aufreinigung über Silicagel, wie in Abbildung 1 angegeben, ist nur bei verfärbten Grundwässern sowie bei Oberflächenwässern erforderlich. Die Wirkung eines solchen Reinigungsschritts ist aus Abbildung 3 zu erkennen.

Der Übergang von der Flüssig-Extraktion (5a) zur Festphasen-Extraktion (5b) ermöglicht nicht nur die Einsparung von Lösemitteln, sondern ermöglicht auch eine Erweiterung des quantifizierbaren Spektrums an Wirkstoffen. In Tabelle 2 sind die mit beiden Verfahrensvarianten quantifizierbaren Wirkstoffe zusammengestellt. Mit der Festphasen-Extraktion wird insbesondere die Quantifizierung der Atrazin-Metaboliten zusätzlich möglich. Die Bestimmungsgrenzen liegen durchgängig bei 50 ng/l oder noch erheblich darunter. Damit erfüllt das Analysenverfahren alle Voraussetzungen zur Anwendung bei dem Vollzug der Pestizid-Untersuchung nach der neuen TVO.

Um einerseits die Qualität des neu entwickelten Verfahrens zu testen, und andererseits auch die Vergleichbarkeit von Ergebnissen verschiedener Laboratorien mit verschiedenen Untersuchungsmethoden sicherzustellen, wurde Ende 1987 ein Ringtest ausgerichtet, bei dem sich außer dem LWA sieben Laboratorien der Wasserwerke bzw. der öffentlichen Hand beteiligten. Dazu wurden eine synthetische und eine reale Probe versandt; in der synthetischen Probe waren Atrazin, Simazin und Terbutylazin mit 0,344 µg/l bzw. 0,147 µg/l bzw. 0,116 µg/l enthalten. Die Auswertung dieser Probe ergab Wiederfindungsraten zwischen 96,6 und 98,7 % bei Vergleichsstandardabweichungen zwischen 7 und 16 %. Angesichts der Tatsache, daß alle Laboratorien ihre Hausmethoden benutzten, die mehr oder weniger voneinander abwichen, zeigt dies den außerordentlich hohen Stand, der bei der Analytik der Triazin-Derivate mittlerweile erreicht worden ist. Bei der realen Probe (Rheinwasser) konnten lediglich die Parameter Atrazin und Simazin ausgewertet werden, da sie von allen Laboratorien bestimmt worden waren. Hier wurden mit 9,4 % bzw. 17 % Vergleichsstan-

Tab. 2: Mit HPLC-Multimethode des LWA NW (5a,b)nachweisbare Wirkstoffe bzw. Metaboliten
Bestimmungsgrenze 50 ng/l, z. T. erheblich darunter

Wirkstoff	WFR nach Flüssigphasen-Extraktion	WFR nach Festphasen
s-Triazine		
Simazin	97,6 %	94,9 %
Cyanazin	98,3 %	98,1 %
Atrazin	99,0 %	97,2 %
Propazin	96,3 %	95,6 %
Terbutylazin	98,8 %	99,0 %
Prometryn	94,5 %	85,1 %
Terbutryn	93,3 %	89,1 %
Metribuzin	95,0 %	92,2 %
Ametryn	98,5 %	92,4 %
Desethylatrazin	41,8 %	93,9 %
Desisopropylatrazin	13,8 %	50,0 %
Anilide		
Metazachlor	97,8 %	98,2 %
Metolachlor	99,3 %	98,9 %
Harnstoffderivate		
Fenuron	59,9 %	83,3 %
Metoxuron	93,9 %	99,0 %
Chlortoluron	99,0 %	99,9 %
Monolinuron	95,4 %	98,4 %
Diuron	97,8 %	98,5 %
Isoproturon	97,4 %	94,7 %
Metobromuron	100,5 %	99,5 %
Buturon	100,2 %	100,5 %
Limuron	99,6 %	97,8 %
Chloroxuron	90,4 %	96,2 %
Sonstige		
Crimidin	90,3 %	95,2 %
Methabenz-thiazuron	104,3 %	93,9 %
Metamitron	25,4 %	85,7 %
Carbamate		
Propham	90,0 %	92,0 %
Chlorpropham	93,8 %	87,2 %

dardabweichungen ebenfalls sehr gute Werte erreicht. Desweiteren wurde in recht guter Übereinstimmung von sieben Laboratorien Metazachlor nachgewiesen (35 - 112 ng/l), und von fünf Laboratorien Metolachlor (74 - 151 ng/l), von drei Laboratorien Ametryn mit Werten zwischen 30 und 43 ng/l sowie Methabenzthiazuron mit Werten zwischen 59 und 117 ng/l. Deutlich schlechter war die Übereinstimmung hier bei Terbutylazin, bei dem von sieben Laboratorien Werte zwischen < 10 und 101 ng/l angegeben wurden. Propazin wurde noch mit befriedigender Übereinstimmung zwischen < 50 und 110 ng/l gefunden. Desweiteren wurde Desethylatrazin von drei Laboratorien im Bereich von 40 bis 90 ng/l detektiert. Klagen über mangelnde Vergleichbarkeit der Ergebnisse von Pestiziduntersuchungen im sub-ppb-Bereich (8) sind daher nicht angebracht (6).
Die oben vorgestellte HPLC-Methode schnitt im Gesamttest gut ab; die Abweichungen zum Referenzwert bzw. Mittelwert betragen zwischen 2,9 und 10 % für die drei oben angegebenen Wirkstoffe in beiden Proben.

3. Ergebnisse des Rohwasseruntersuchungsprogramms

Die Ergebnisse der Rohwasser-Untersuchung aus dem Jahr 1987 in ca. 200 Förderbrunnen von rund 100 Wasserwerken sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Da die Staatlichen Ämter für Wasser- und Abfallwirtschaft jeweils mit der Probenahme betraut waren, und die Bezirke in etwa wasserwirtschaftlich zusammenhängende Einzugsgebiete widerspiegeln, wurde für die Darstellung eine Einteilung nach StAWA-Bezirken gewählt. Es lassen sich drei Problembereiche erkennen, nämlich das Münsterland mit seinen zum Teil sehr leichten Böden sowie das Niederrheingebiet bzw. die Niederterrasse des Rheins (StÄWA-Bezirke Düsseldorf, zum Teil Bonn) mit oft extrem geringen Fluabständen. Häufige Überschreitungen des zukünftigen Grenzwertes der TVO wurden ferner in einem dritten Bereich gefunden, nämlich den Brunnen mit einem Uferfiltratanteil zwischen 10 und 95 %. Insgesamt wurden 12 verschiedene Wirkstoffe nachgewiesen, Schwerpunkte lagen jedoch eindeutig bei

- den Triazinen Atrazin (38 mal nachgewiesen) und Simazin (16 mal nachgewiesen),
- den Phenylharnstoff-Derivaten Isoproturon (21 mal nachgewiesen) und Chlortoluron (9 mal nachgewiesen),
- sowie den Anilinen Metolachlor und Metazachlor mit jeweils 5 bzw. 4 positiven Befunden.

Dabei ist für Atrazin kein regionaler Schwerpunkt zu erkennen, während Simazin vor allem im Niederrhein-Gebiet gefunden wurde, daneben aber auch im Münsterland und einigen wenigen untersuchten Brunnen im Raum Hagen. Beide Pestizide spielen im übrigen auch im Rhein eine Rolle (7) und werden auch im Uferfiltrat nachgewiesen. Isoproturon und Chlortoluron wurden vorwiegend im Münsterland gefunden, Isoproturon teilweise auch im Niederrhein-Bereich.

Der Nachweis der Aniline Metozachlor und Metolachlor gelang nur in Uferfiltrat-beeinflußten Brunnen.

4. Interpretation der Ergebnisse der Rohwasseruntersuchung

Bislang liegen für Nordrhein-Westfalen außer den lokalen Meßkampagnen großer Trinkwasserunternehmen (z. B. Gelsenwasser (9) bzw. Gas-, Elektrizitäts- und Wasserwerke Köln AG (10)) und den auf das Rheinland bezogenen Daten des IPS-Monitoring keine landesweit bedeutsame Pestizid-Untersuchungen vor. Unsere Befunde an Atrazin im Rheinuferfiltrat werden von den GEW-Messungen (10) bestätigt. Beim Monitoring des Industrieverbandes Pflanzenschutz (8) wurde im gesamten nordrhein-westfälischen Untersuchungsbereich dagegen nur Bentazon als einzige Kontaminante an wenigen Brunnen festgestellt. Nach den bei der Vorstellung der Monitoring-Daten gegebenen mündlichen Erläuterungen ist allerdings davon auszugehen, daß IPS in NRW auch nicht auf Atrazin geprüft hat. Angesichts der auch von IPS gewählten Lage von Rohwasserbrunnen im Einzugsbereich des Rheinuferfiltrats ist es allerdings verwunderlich, daß die Wirkstoffe Metazachlor und Metolachlor, die beispielsweise

Tabelle 3:

Ergebnisse des Rohwasseruntersuchungsprogramms 1987

(22 Pestizid-Wirkstoffe)

StAWA-Bezirk	Zahl beprobter Förderbrunnen	Höchste gemessene Wirkstoffkonzentration		Zahl nachgewiesener Einzelwirkstoffe
		50-100 ng/l	>100 ng/l	
Düsseldorf	79	9 (11%)	3 (4%)	31 (7)
Minden	29	1 (4%)	-	6 (4)
Münster	24	5 (21%)	12 (50%)	30 (4)
Aachen	16	-	-	6 (4)
Bonn	8	1 (12%)	1 (12%)	5 (3)
Lippstadt	11	-	1 (9%)	3 (3)
Hagen	11	1 (9%)	-	7 (2)
Uferfiltrat-brunnen (10-95%)	12	2 (16%)	5 (42%)	33 (12)

Tabelle 4:

Multimethoden für den Nachweis von Pestiziden in Wasser

Gruppe	Zahl der erfaßten Wirkstoffe	Methode
Halogenkohlenwasserstoffe	12	Extrakt. mit Hexan, GC-ECD (SE 54, DB 17)
Flücht.Chlorkohlenwasserstoffe	2	Purge and Trap,GC-MSD
Phenylharnstoff-Derivate	11	Extrakt. mit CH_2Cl_2 bzw. Festphasenextraktion
Triazine	10	Gradientenelution mit CH_3CN/H_2O HPLC-DAD
Anilide	2	
Carbamate	2	
Phosphorsäureester	32	Extrakt. mit Hexan, GC-PND (SE 54, DB 17)
Chlorphenoxyfettsäuren	8	Extrakt. mit CH_2Cl_2, pH=2, Aufreinigung, HPLC-UV

auch von GEW häufig nachgewiesen wurden (10), beim IPS-Monitoring nicht erfaßt wurden. Diese Befunde müssen allerdings nicht notwendigerweise mit der Anwendung zusammenhängen, sondern können auch auf Abwassereinleitungen aus dem Produktions- oder Formulierungsbereich zurückgeführt werden.

In diesem Zusammenhang ist daraufhinzuweisen, daß orientierende Untersuchungen in Rheinwasser, Rohwasser nach Uferfiltration und Trinkwasser im LWA gezeigt haben, daß etwa die Rückhaltung des Atrazins durch Aktivkohlefilter nicht unbedingt gesichert ist; es kommt hier offensichtlich auf die Standzeiten der Aktivkohlefilter und einen entsprechend ausgefeilten Betrieb an.

Was die Befunde in den nicht von Uferfiltrat beeinflußten Rohwässern angeht, so zeigt sich die Dominanz von Aufwandmenge, Wasserlöslichkeit und Persistenz im Boden als wichtigen Steuergrößen für den Durchtritt der angewandten Wirkstoffe in das Grundwasser. Atrazin wird auch außerhalb typischer Maisanbaugebiete gefunden, was auf eine großflächige Verunreinigung des Grundwassers mit diesem Wirkstoff hinweist; entsprechende Befunde liegen auch aus den Niederlanden vor (11).

Die regionale Bedeutung von Chlortoluron und Isoproturon im Münsterland hängt mit dem Gebrauch dieser Herbizide nach der Vegetationsperiode für den Anbau von Winterweizen zusammen. Beide Substanzen werden zusammen mit Diuron und anderen Phenylharnstoff-Derivaten auch in erheblichen Konzentrationen an der Lippe-Mündung nachgewiesen (12); bei denen der Lippe zufließenden Bächen Stever und Halterner Mühlenbach konnten mittlerweile ebenfalls Belastungen durch diese Herbizide nachgewiesen werden (9), die aus Abschwemmung und Drainierung resultieren dürften.

Während für die Triazine hier noch relativ wenig Erfahrungen vorliegen, so kann doch aus den seit einigen Jahren durchgeführten Untersuchungen auf Chlorkohlenwasserstoff-Pestizide, insektizide Phophorsäureester, Phenylharnstoff-Derivate und Chlorphenoxyalkansäuren in Oberflächengewässern geschlossen

werden, daß die Phenylharnstoff-Derivate unter diesen Gruppen die mengenmäßig größte Relevanz besitzen. Insektizide Phosphorsäureester dagegen wurden von uns bisher nur in Gewässern nachgewiesen, die durch Produktions-oder Formulierungsbetriebe erheblich beeinflußt wurden. Bei den Chlorkohlenwasserstoffen ist ein langsam abnehmender überregionaler Hintergrund zu erkennen (12).

5. Ausblick

Weitere Untersuchungsprogramme sind 1988 auf den Weg gebracht worden. Dazu gehören regionale Schwerpunktmessungen auf Nematizide, eine intensivierte Kontrolle des Einzugbereichs von Ruhr und Lippe sowie des Dortmund-Ems-Kanals sowie eine Detailuntersuchung der Verteilung der Pestizidkonzentration im Grundwasserraum verschiedener als kritisch erkannter Grundwasserleiter. Eine vertiefte Auswertung der hier vorgestellten Daten ist im Gange.

Was die Analysentechnik angeht, so ist beabsichtigt, die im LWA nunmehr verfügbaren Analysenverfahren (siehe Tabelle 4) noch zu erweitern und zu verbessern. Dies gilt insbesondere im Hinblick auf die Erweiterung des Anwendungsbereichs der Festphasenexktraktion und eine Überarbeitung des Verfahrens für Chlorphenoxyalkansäuren mit dem Ziel, das Analysenverfahren zu beschleunigen. Angesichts der derzeitigen Situation der Pestizid-Analytik scheint es unwahrscheinlich, daß in absehbarer Zeit geeignete Meßverfahren für alle Pestizide zur Verfügung stehen. Auch bei relativ leistungsstarken Laboratorien wird es sinnvoll sein, in Zukunft in Absprache mit anderen Laboratorien den Untersuchungsaufwand zu teilen, damit jedes Labor "seine" Hausmethoden optimal einsetzen kann.

Abgesehen von den Konsequenzen für die Zulassung für Pestizidwirkstoffe, die hier nicht weiter behandelt werden sollen, ergeben sich jedoch einige Forderungen, um den Vollzug der Trinkwasserverordnung im Hinblick auf die Pestizide zu vereinfachen

bzw. zu gewährleisten:

1) Der Wasserwirtschaft ist nicht bekannt, welche Landwirte wo welche Pestizide in welchen Mengen ausbringen. Daher ist eine Emissionsmeldeverpflichtung einzuführen, dies kann zunächst auch auf freiwilliger Basis geschehen. Nur so wird es möglich sein, gezielt nach Kontaminanten zu suchen.

2) Die Beseitigung von Restmengen kann immer noch eine nicht unbeträchtliche Quelle der Gewässerverunreinigung darstellen. Die Industrie sollte daher Restmengen zurücknehmen; im Vorlauf zu einer entsprechenden gesetzlichen Regelung könnten etwa die Handelsgenossenschaften eine solche Rücknahme auf freiwilliger Basis durchführen.

3) Eine Verbesserung der Ausbringungstechniken mit dem Ziel einer Minimierung der abgegebenen Wirkstoffmenge scheint zur Zeit aussichtsreicher zu sein als die Suche nach weniger problematischen Wirkstoffen. Bei der Ausbringung ist einerseits die Industrie gefordert, andererseits ist eine verbesserte Aufklärung der betroffenen Landwirte selbst von hoher Bedeutung.

Literatur:

1. Baier, Ch., Hurle, K. und Kirchhoff, J.: Datensammlung zur Abschätzung des Gefährdungspotentials von Pflanzenschmutzmittel-Wirkstoffen für Gewässer, DVWK-Schriften 74, Hamburg/Berlin 1985.

2. Friesel, P., Stock, R., Ahlsdorf, B., v. Kunowski, J., Steiner, B. und Milde, G.: Untersuchung auf Grundwasserkontamination durch Pflanzenbehandlungsmittel, UBA-Materialien 3/87, Berlin 1987.

3. Perkow, W.: Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, 2. Auflage, Hamburg/Berlin 1985.

4. Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft (Hrsg.): Rückstandsanalysenmethoden Teil I, Kurzfassungen zur Analytik von Pflanzenschutzmitteln in Wasser, Braunschweig 1987.

5a. Reupert, R. und Plöger, E.: Bestimmung von N-haltigen Pestiziden durch HPLC mit Diodenarray-Detektor, Z. Anal. Chem., im Druck.

5b. Reupert, R. und Plöger, E.: Bestimmung N-haltiger Pflanzenbehandlungsmittel in Trink-, Grund- und Oberflächenwasser, Vom Wasser, im Druck.

6. Grubert, G. und Reupert, R.: Auswertung einer Vergleichsuntersuchung, in 13.

7. Oehmichen, U. und Haberer, K.: Stickstoffherbizide im Rhein, Vom Wasser 66, 225-241 (1987).

8. Industrieverband Pflanzenschutz (ips): Pflanzenschutzwirkstoffe und Grundwasser, Frankfurt 1987.

9. Kötter, K. und Schlett, C.: Methodik und Ergebnisse von Herbiziduntersuchungen an Roh- und Trinkwasser der Gelsenwasser AG, in 13.

10. Kurz, R.: Pestiziduntersuchungen im Rhein und Rheinuferfiltrat, in 13.

11. Loch, J.P.G.: Rückstände von Pflanzenschutzmitteln im Grundwasser der Niederlande: bisherige Ergebnisse und zukünftige Forschungen, in diesem Band.

12. Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen: Gewässergütebericht 1986, Düsseldorf 1987.

13. Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen: Pestizide im Gewässer, LWA-Materialien 2/88, Düsseldorf 1988.

Vorstellungen der Industrie zur künftigen Entwicklung und Anwendung von Pflanzenschutzmitteln unter Berücksichtigung des erforderlichen Grundwasserschutzes

S. Köhler

Zusammenfassung

Anhand vieler Details wird geschildert, welche Schwierigkeiten einerseits und Möglichkeiten andererseits die chemische Industrie bei der Suche nach neuen Wirkstoffen, der Anwendung von Handelsprodukten und bei ihrer Beratungstätigkeit hat, die Gefahr der Wasserkontamination zu minimieren. Aus den Darlegungen ergibt sich, daß Verbesserungen durch das Auffinden neuer, im Hinblick auf den Gewässerschutz geeigneterer Wirkstoffe - wenn überhaupt - erst in der zweiten Hälfte der 90er Jahre zu Buche schlagen können. Durch Anpassung der jeweiligen Gebrauchsanweisungen von auswaschungsgefährdeten Wirkstoffen in Handelsprodukten an örtliche Bekämpfungssituationen kann in einzelnen Fällen auch schon im Verlaufe der ersten Hälfte des nächsten Jahrzehnts das Kontaminationsrisiko reduziert werden - auch durch Verbesserungen auf dem Sektor Beratung. Bis zum Inkrafttreten der Grenzwerte für Pflanzenschutzmittel in der Trinkwasserverordnung am 01.10.89 kann jedoch das Kontaminationsproblem in Grundwasser/Rohwasser/Trinkwasser mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit nicht aus der Welt geschafft werden, auch wenn wir alle gebotenen Möglichkeiten optimal umsetzen könnten. Deshalb wird Politikern und Behörden empfohlen, durch zeitgewinnende Entscheidungen die Schärfe aus diesem Datum zu nehmen.

In den Diskussionen über den Grundwasserschutz kann man immer wieder Aussagen hören wie: "Die chemische Industrie muß eben auch unweltverträgliche Wirkstoffe produzieren" oder "die Aufwandmengen der Pflanzenschutzmittel müssen reduziert werden" sowie "durch bessere Beratung muß die fehlerhafte Anwendung der Schutzmittel vermindert werden". Diese drei beispielhaft herausgestellten Forderungen markieren die Felder, in denen die Pflanzenschutzindustrie rund um den Gewässerschutz aktiv ist und aktiv sein muß, nämlich bei

a) der Wirkstoff-Innovation (= "Suchforschung"),

b) den Verbesserungen an bereits zugelassenen/eingesetzten Wirkstoffen/Pflanzenschutzmitteln,

c) der Anwendungsberatung.

Welche Fortschritte bei der Verbesserung des Gewässerschutzes sind von diesen Arbeiten in den vor uns liegenden Jahren zu erwarten bzw. was darf von ihnen nicht erwartet werden?

1. Wirkstoff-Suchforschung - Arbeitsweise, Ziele, Erfolgsrate, Aufwand

Es ist heute keine große Sache mehr, neue Verbindungen zu synthetisieren, die im Ersttest irgendeine biologische Wirkung gegen tierische und pflanzliche Schaderreger haben. In den 60 bis 80 Wirkstoffklassen, die heute im Pflanzenschutz bekannt sind, stecken nämlich immer noch unzählige Möglichkeiten, durch Derivatisieren an der Peripherie der jeweiligen aktiven Grundkörper - beispielsweise durch Oxidation, Kondensation usw. - neue wirksame Verbindungen zu finden.

Mit dem Einzug des Computers in die Welt der Atome und Moleküle kann man zudem heute dieses Ziel auch noch schneller erreichen als früher. Bei diesem "computer modelling" wird dabei nach dem "Schloß-Schlüssel-Prinzip" auf zwei Wegen vorgegangen:

a) Im Computer wird die chemische Struktur des "Receptor-Moleküls" eines bekannten Wirkstoffs räumlich dargestellt. Anhand dieses variierbaren elektronischen Bildes können Synthesechemiker dann neue "Schlüssel"-Verbindungen konzipieren, die in das Schloß passen könnten.

b) Im Computer wird die Struktur des bekannten "Donor-Moleküls" veranschaulicht. Daraus leiten Laborchemiker ab, was vielleicht noch am "Schlüsselbart" eines bekannten Wirkstoffs gefeilt werden kann, ohne daß der Schlüssel wirkungslos wird.

Mit dem Kompaß der modernen Enzym-Essays hat der Synthesechemiker heute ein weiteres Instrument zur Verfügung, um die Suche nach den biologisch wirksamsten Verbindungen zu beschleunigen. Dabei werden die synthetisierten chemischen Individuen in einem Sortiment von Schlüsselenzymen im Schnelltest auf ihre Wirksamkeit/Unwirksamkeit geprüft. Aus den daraus resultierenden Ergebnissen können Chemiker ableiten, an welchen Stellen der Molekül-Peripherie mit welchen Veränderungen die Wirkung - wahrscheinlich - verbessert werden kann.

Die mit solchem "know how" zustandegekommenen Verbindungen können sich freilich im praktischen Versuch mit lebenden Organismen unter Umständen als völlig unwirksam oder wenig wirksam erweisen. Wenn nämlich diese Substanzen

a) die Außenhaut der Schaderreger nicht durchdringen können,

b) im jeweiligen pflanzlichen oder tierischen Organismus überhaupt nicht transportfähig sind,

c) beim Transport vom Aufnahmeort zum Wirkort bereits abgebaut werden,

erreichen sie die meist tief im pflanzlichen oder tierischen Gewebe liegenden Rezeptor-Moleküle nicht. Das passiert leider nicht selten.

Trotz solcher Bremsklötze finden wir aber im Ersttest unter 10.000 neuen chemischen Stoffen leicht 1.000 Verbindungen, die irgendeine biologische Wirkung haben. So qualifizierte Substanzen aus bekannten Stoffklassen in die Hand zu bekommen, ist daher heute keine große Leistung mehr.

Aber es ist immer wieder eine Pionierleistung, wenn es Synthesechemikern gelingt,

a) innerhalb der im Pflanzenschutz bekannten Stoffklassen

und erst recht

b) in bisher für den Pflanzenschutz unbekannten Stoffklassen

Verbindungen zu finden, die gegen bedeutende Schaderreger nicht nur irgendeine, sondern eine mit dem jeweiligen Marktstandard vergleichbare oder gar bessere biologische Aktivität haben und einen technischen Fortschritt darstellen.

Diese Pionierleistung wird zum Kunststück, wenn diese neuen Verbindungen außerdem

- eine angemessene Selektivität gegenüber einzelnen Kulturpflanzenarten besitzen,

- toxikologisch in das zukunftsorientierte Nutzen-Risiko-Schema passen,

- ökotoxikologisch in Ordnung sind,

- den geltenden Bodenschutzbestimmungen gerecht werden,

- keine Auswaschungs-Potentiale haben,

- zu konkurrenzfähigen Preisen hergestellt werden können,

- durch geringen Hilfsmitteleinsatz anwender- und umweltfreundlich zu formulieren sind,

- keine größeren Abfallprobleme bei der Produktion, der Vermarktung und der Anwendung mit sich bringen,

- patentfähig sind.

Dieser idealen Zielvorstellung konnten wir uns bislang leider meist nur auf Sichtweite nähern, obwohl

a) weltweit pro Jahr ca. 150.000 - 200.000 neue Verbindungen für den Pflanzenschutz synthetisiert und geprüft werden,

b) von den ca. 9 Mio. chemischen Individuen, die seit Beginn des "Zeitalters der organischen Chemie" vor ca. 130 Jahren synthetisiert wurden, schon ca. 3 bis 4 Mio. auf ihre Eignung als Pflanzenschutzmittel getestet wurden,

c) etwa 3 Dutzend international tätige Firmen jedes Jahr mindestens 2 Mrd. DM für die Suche nach zeitgemäßeren und besseren Wirkstoffen ausgeben (1),

d) die Kosten der Wirkstoff-Suchforschung bei den deutschen Firmen etwa eine dreiviertel Milliarde DM pro Jahr ausmachen; das sind ca. 8 % der gesamten Forschungs- und Entwicklungs-Ausgaben der chemischen Industrie und 60 % des Pflanzenschutzmittelumsatzes in der Bundesrepublik Deutschland.

Auch mit sehr viel mehr Geld wäre daran kurzfristig nicht viel zu verbessern. Deshalb machen es sich manche Mitstreiter in der Diskussion um reines Wasser etwas arg einfach, wenn sie die eingangs gestellte Forderung erheben: Die chemische Industrie muß umweltverträglichere Pflanzenschutzmittel produzieren. Und Minister, Politiker oder Fachwissenschaftler liegen falsch, wenn sie angesichts des schnell näherrückenden Termins des Inkrafttretens der Grenzwerte am 01.10.89 unisono immer wieder - dem Sinn nach und lobspendend - behaupten: Die chemische Industrie sei potent genug, und es werde ihr schon gelingen, Pflanzenschutzmittel mit noch günstigeren Eigenschaften zu entwickeln. Ihr Wort in Gottes Ohr, aber das wird uns leider nicht gelingen - mindestens nicht zum 01.10.1989! Denn unsere Aufgabe bei der Suchforschung heißt halt nicht: "Mache aus bekanntem Material etwas Brauchbares/Nützliches für die Gesellschaft", sondern "Suche zuallererst das unbekannte Material - und mache aus dem dann Bekannten etwas Brauchbares". Der letzte Schritt ist einigermaßen kalkulierbar, der erste nicht.

Weil die vor dem Forschungserfolg stehenden Hürden so hoch sind, kriecht der technische Fortschritt nur im Schneckentempo dahin. Das bestätigen auch die in Tabelle 1 zusammengefaßten Angaben von Martin resp. vom "British Crop Protection Council" (2).

Tab. 1: Die Anzahl der weltweit vermarkteten Wirkstoffe

Jahr	1972	1974	1977	1979/ 1980	1983	1987	Durchschnittl. jährl. Wachstumsrate 72-87
Vermarktete Wirkstoffe/ Anzahl	500	522	541	542	557	601	7

Daraus ergibt sich u.a. folgendes:

a) Weltweit werden zur Zeit 601 Wirkstoffe vermarktet (sie mögen vielleicht 90 % des Welt-Pflanzenschutzmittel-

Umsatzes von zur Zeit ca. 30,5 Mrd. DM ausmachen). Darin sind alle chemischen Stoffe und mikrobiologischen Produkte eingeschlossen, die als Pflanzenschutzmittel, Wachstumsregulatoren, Safener, Synergisten und Repellantien in der Landwirtschaft und als Hygienemittel verwendet werden. Darunter befinden sich auch noch Wirkstoffe, die manche als "Ladenhüter" bezeichnen, wie Arsen und Natriumchlorat, Strychnin und Nikotin, DDT und andere Chlorkohlenwasserstoffe, Kupfer und Schwefel, Formaldehyd und Borax, und auch biologische Bekämpfungsmittel wie Bacillus thuringiensis und Verticillium lecanii u.a.m.

b) In den zurückliegenden 15 Jahren wurde diese Welt-Wirkstoffpalette nur durch insgesamt 101 Wirkstoffe und biologische Bekämpfungsmittel ergänzt. Das entspricht einem durchschnittlichen Wachstum von rd. 7 Wirkstoffen/Jahr.

An diesem Schrittempo wird sich wahrscheinlich in den nächsten Jahren nicht viel ändern. Die forschenden Pflanzenschutzfirmen schauen zwar die Sammlungen ihrer aus irgendwelchen Gründen nach dem zweiten oder dritten Versuchsjahr von einer Weiterentwicklung ausgeschlossenen, aber wirksamen Verbindungen nochmals intensiv durch, ob nicht vielleicht doch ein Wirkstoff vorhanden ist, mit dem man heute unter dem Gesichtspunkt eines verbesserten Wasserschutzes weitermachen kann. Doch: Auch wenn das eine oder andere Unternehmen bei solchem Forschen fündig werden sollte, würde es wegen der langwierigen toxikologischen und rückstandsanalytischen Untersuchungen mindestens sechs Jahre dauern, bis ein solches Produkt marktreif ist. Und wenn es einzelnen Firmen darüber hinaus auch noch gelänge, Moleküle leachender Wirkstoffe so zu verändern, daß sie unter Einhaltung ihrer ansonsten günstigen Eigenschaften weniger wasserlöslich sind, dann würden wir dafür schon wieder die normale Entwicklungszeit in der Größenordnung von 8 bis 10 Jahre benötigen und definitionsgemäß wären das dann neue Wirkstoffe.

2. Problemsituation im Pflanzenschutz - weltweit

Aus Kreisen der Wasserwirtschaft hört man gelegentlich die Frage: Braucht die Landwirtschaft zur zeitgemäßen Lösung ihrer Pflanzenschutzprobleme überhaupt so viel Wirkstoffe? Würden nicht auch weniger ausreichen? Die folgenden Hinweise auf die pflanzenschutzliche Problemsituation sollen eine Orientierung geben, wo wir diesbezüglich heute stehen, nämlich:

- Die mit Pflanzenschutzmitteln zu bedienende Zielfläche liegt weltweit in der Größenordnung von 500 Mio. Hektar - die landwirtschaftlich genutzte Fläche insgesamt ist natürlich mehrfach größer.

- Wir haben über 100 wichtige Kulturpflanzen, von denen es jeweils hunderte von genetisch unterschiedlichen Sorten gibt.

- Die Produktionsgrundlagen sind wegen der verschiedenen Böden und der unterschiedlichen klimatischen Gegebenheiten unbeschreiblich heterogen.

- Die vielen Millionen landwirtschaftlicher Betriebe produzieren mit Verfahren, die am einen Ende noch die handwerkliche und am anderen schon die industrielle Landwirtschaft kennzeichnen.

- Der internationale Schaderreger-Katalog umfaßt (1)

  . über 300 wichtigere Unkraut- und 100 Ungrasarten, die unter sich viele Schadpflanzengesellschaften bilden,

  . einige Hundert pilzliche und bakterielle Krankheitserreger mit ungezählt vielen Rassen,

. hunderte von ertrags- und qualitätsmindernden Insektenarten und Insektenstämmen.

International ist daher die Anzahl der verschiedenen Schaderreger-Konstellationen riesengroß und bis heute zahlenmäßig nicht erfaßbar.

Im Vergleich dazu sind die Schaderreger-Konstellationen auf den ca. 7 Mio. Hektar Ackerland resp. ca. 12 Mio. Hektar landwirtschaftlich genutzter Fläche in der Bundesrepublik Deutschland einigermaßen überschaubar. Für den oberflächlichen Betrachter der pflanzenschutzlichen Problemsituation bei uns kommen wir zur Zeit auch mit 304 zugelassenen Wirkstoffen (3) über die Runden. Fachleute wissen aber, daß unter diesen chemischen Individuen, die in ca. 1.700 Handelsprodukten (3) als Ein- und Mehrkomponenten-Produkte angeboten werden, manche Wirkstoffe sind, denen es an Spezifität mangelt, d.h. zum Beispiel, sie wirken nicht nur gegen den oder die in einer bestimmten Schutz-Konstellation zu bekämpfenden Schaderreger, ihre Kulturpflanzen-Verträglichkeit befriedigt nicht, sie passen gerade noch in das heutige toxikologische Nutzen-/Risiko-Schema, ihre Umweltverträglichkeit ist nicht optimal etc.

Weil wir in den Pflanzenschutzmitteln der Zukunft mehr positive Qualitäten benötigen, wird die Anzahl verfügbarer Wirkstoffe weiter steigen müssen und dementsprechend das Bild über die verfügbaren Bekämpfungsmittel Zug um Zug noch komplexer.

3. Wasserschutz und Pflanzenschutzinnovation: Erwartungen

Aus der Illustration der Arbeit der "Suchforschung" kann leicht abgeleitet werden, daß wir von der wirkstoffinnovativen Forschung beim Wasserschutz kurzfristig kaum gewichtigere Verbesserungen durch neue Wirkstoffe und neue "biologische Bekämpfungsmittel" erwarten können - und wegen der genannten langen Entwicklungszeit für jeden neuen Wirkstoff heißt das in unserem Arbeitsgebiet etwa "bis zu Beginn der zweiten Hälfte der 90er Jahre". Bis dahin bleibt uns nur der Weg, den praktischen Umgang mit den heute schon vorhandenen und in der Entwicklung befindlichen Pflanzenschutzwirkstoffen resp. den daraus hergestellten Mitteln so zu verfeinern, daß wir den heutigen Forderungen des Wasserschutzes gerecht werden - soweit wie irgend möglich.

Langfristig aber kann der aus der Trinkwasserverordnung resultierende "Selektionsdruck" schon dazu führen, daß ab etwa der zweiten Hälfte der 90er Jahre neue Wirkstoffe in den Markt kommen werden, die aus der Perspektive des Gewässerschutzes günstiger zu beurteilen sind als einige wenige der heutigen. Diese Annahme kann man aus der Geschichte der Entwicklung der Zivilisation herauslesen: Engpässe und Knappheiten lösten immer Aktivitäten aus, die zu Knappheit beseitigendem technischem Fortschritt führten. Welche Qualität dieser Fortschritt aber konkret haben wird, kann niemand vorhersagen. Gesetzgeber und Behörden mögen deshalb bei ihren Überlegungen zum Thema Wasser immer auch die hohen wissenschaftlichen Hürden bedenken, vor denen die Unternehmen stehen, die noch nach zeitgemäßeren Wirkstoffen suchen.

Wenn sie im Geschäft bleiben wollen, müssen sie natürlich die Herausforderung durch die Trinkwasserverordnung annehmen, obwohl die darin festgeschriebenen Grenzwerte in einigen Fällen offensichtlich über das in der Pflanzenschutz-Forschung Machbare hinausgreifen.

4. Minimierung der Gefahr einer Wasserkontamination durch Verbesserungen an bereits zugelassenen Wirkstoffen/ Pflanzenschutzmitteln

In den letzten Jahren wurden in der Bundesrepublik Deutschland bekanntlich viele Momentaufnahmen über die Kontamination von Wässern durch Pflanzenschutzwirkstoffe gemacht. Sie vermitteln uns eine grobe Orientierung wie wir weitermachen müssen. Über die Dynamik der Kontamination wissen wir aber leider bis heute nur wenig Zuverlässiges. Diesbezüglich steht uns allen - die chemische Industrie eingeschlossen - also noch viel wissenschaftliche Hausarbeit zum gesamten Themenkomplex bevor.

> An solchen grundlegenden Arbeiten über das Verhalten von Wirkstoffen in Böden - wie? warum? in welcher Menge? mit welcher Geschwindigkeit etc. sie ggf. ins Grundwasser/Rohwasser/Trinkwasser gelangen? - wird sich die Industrie aus Eigeninteresse beteiligen. Die eine oder andere Firma wird sich auch experimentell um das Thema kümmern: Wie kann man ggf. mit Hilfe moderner Methoden solche Ultraspuren von Wirkstoffen wieder aus Grundwasser/Rohwasser/Trinkwasser entfernen?

Darüber hinaus stehen der chemischen Industrie folgende Arbeiten ins Haus, die nur von ihr selbst erledigt werden können:

4.1 Klärung der Fragen, unter welchen landwirtschaftlichen Standort-Bedingungen und durch welche Veränderungen der Anwendungsgewohnheiten der Landwirtschaft es möglich ist, die bisher empfohlenen Wirkstoffmengen/Hektar zu reduzieren/optimieren.

Dazu zum Verständnis folgendes:

Bei der Festlegung der jeweiligen Wirkstoffmenge/Hektar ist die Wettbewerbsfähigkeit der neu zu entwickelnden Produkte immer oberstes Gebot. Deshalb müssen die empfohlenen Dosierungen so sein, daß

a) die biologische Wirkung mindestens derjenigen, den Marktstandard repräsentierenden "alten" Produkte entspricht,

b) bei den Landwirten keine zusätzlichen Applikationskosten entstehen; d.h. die Anzahl der Behandlungen darf nicht über den aktuellen "Stand der landwirtschaftlichen Applikationstechnik" hinausgehen.

Bei solchen ökonomischen Vorgaben läßt es sich bei der Lösung vieler Schaderreger-Probleme oft nicht umgehen, Aufwandmengen je Hektar festzulegen, in denen kleinere oder größere Wirkstoff-Depots stecken.

In Ergänzung oder sogar im Gegensatz zu diesem Konzept kann man natürlich auch Produkte mit der dominierenden Prämisse entwickeln, ohne Rücksicht auf die Anzahl der Spritzungen und also durch häufigeres Spritzen kleinerer Quantitäten, insgesamt möglichst wenig Wirkstoff auf die Felder zu bringen. Aus entsprechenden Versuchsergebnissen wissen wir, daß dies bei dem einen oder anderen Wirkstoff möglich ist.

Eine solche Vorgehensweise bringt jedoch gewichtige Nachteile bzw. Risiken mit sich, z.B.

- kostet zweimaliges Spritzen mit geringeren Wirkstoffmengen den Landwirt meist mehr Geld,

- nimmt die Gefahr der Bodenverdichtung durch häufiges Befahren zu - besonders, wenn bei Nässe gespritzt werden muß,

- verursacht es mehr Druckschäden in den Pflanzenbeständen - was Einbußen bedeutet,

- erhöht Spritzen mit geringen Aufwandmengen die Gefahr der Resistenzbildung, insbesondere bei Fungiziden und Insektiziden.

Für die Durchführung der Feldversuche mit einer derartigen Zielsetzung benötigt man viel Zeit - zwei Vegetationsjahre reichen dafür kaum aus. Dann erst wird man entsprechende hieb- und stichfeste Gebrauchsanweisungen definieren können, die den Landwirten gleich gute Problemlösungen bieten.

Bis diese Splitting-Philosophie auf breiterer Ebene praktiziert werden kann und die bislang eingesetzten Wirkstoffmengen/Hektar zurückgehen, ist der Termin 01.10.1989 längst vorüber. Solche Methoden können frühestens in der ersten Hälfte der 90er Jahre greifen und gehören daher zu den auf mittlere Sicht wirkenden Maßnahmen. - Dieser Zeitrahmen gilt auch für Reduzierung der Aufwandmengen über die Abtrennung der unwirksamen Komponenten bei Wirkstoffen, die bisher als racemische Gemische ausgebracht wurden.

Zu dem Aufgabenkomplex "Reduzierung von Aufwandmengen je Hektar" gehört auch die Prüfung, ob es bei dem einen oder anderen Wirkstoff im Interesse des Gewässerschutzes nützlich sein kann, die bisher üblichen Mittelmengen je Hektar eventuell dadurch zu reduzieren, Indikationen aus dem Katalog der Empfehlungen zu nehmen und eine Mengenbegrenzung nach oben zu definieren. In Zusammenarbeit mit der Biologischen Bundesanstalt hat diesbezüglich die Firma Ciba-Geigy mit Atrazin bereits einen Anfang gemacht.

4.2 Die Suche nach Tankmix-Produktkombinationen, bei denen die jeweiligen Anteile der tatsächlich als Problemfälle erkannten Wirkstoffe auf das Mindestmaß reduziert sind.

Für solche "Vor-Ort-Mischungen" besteht bekanntlich keine Registrierungspflicht; deshalb wäre aus dieser Sicht eine rasche Einführung möglich. Aber für die entsprechenden Empfehlungen braucht man Feldversuchs-Erfahrungen aus mindestens zwei Vegetationsjahren.

Eine Entlastung des Grundwassers durch solche neuen Tankmix-Produktkombinationen ist also bis zum 01.10.1989 nicht zu erwarten; sie können auch erst Anfang der 90er Jahre greifen.

Zu diesem Arbeitspaket gehört auch das Thema Wirkstoff-Rotation mit Problem-Produkten und nicht wassergefährdenden Mitteln.

4.3 Eine Ausweitung des Einsatzes von biogenen Substanzen wie z.B. Pheromone gegen Insekten in einigen Sonderkulturen und nützliche gegen schädliche Organismen wie z.B. Trichogramma in Mais gegen Maiszünsler.

Diese Methoden werden bislang aus ökonomischen und arbeitswirtschaftlichen Gründen nur sehr zögernd angenommen - das gilt übrigens auch für die verschiedenen Systeme der alternativen Landwirtschaft. Selbst wenn sie in größerem Umfang praktiziert würden, brächte das mengenmäßig nur eine unbedeutende Entlastung des Gefahrenpotentials, zumal bei den in der Bundesrepublik Deutschland verwendeten Insektiziden - mit der heute zugänglichen Analysentechnik - bislang keine Grundwasser-Kontamination festgestellt werden konnte.

4.4 Die Entwicklung von Formulierungen, welche die "leachenden" Eigenschaften einzelner Wirkstoffe reduzieren.

Diesbezüglich gibt es eine ganze Reihe unterschiedlicher Denkansätze. Ein paar Wichtigere seien genannt:

a) Weitere Optimierung der biologischen Wirkung geeigneter Wirkstoffe durch Zusatzstoffe - mit dem Ziel einer Wirkstoff-Reduzierung je Hektar.

b) Verminderung der Teilchengröße durch noch feineres Mahlen - mit dem Ergebnis, daß die Aufwandmenge pro Hektar noch kleiner ist.

c) "Einpacken" von Wirkstoffen in Kunststoff-Teilchen bzw. Adsorption solcher Wirkstoffe an Ligninsulfonat-Matricees - im Sinne einer kontrollierten Wirkstoff-Freigabe.

d) Verwendung von noch geeigneteren Netz- und Haftmitteln mit dem Ziel, daß noch mehr Wirkstoff auf den Blättern bleibt und entsprechend weniger auf den Boden fällt.

Solche Formulierungsarbeiten beanspruchen sehr viel Zeit bis man ein passendes neues Rezept in der Hand hat. Und wenn es so weit ist, stehen folgende Arbeiten ins Haus:

- Abklärung der biologischen Wirkung; dazu braucht man mindestens bis zwei Jahre.

- Danach - oder bestenfalls parallel - Durchführung der entsprechenden Rückstandsuntersuchungen und der Anwender-Toxikologie.

- Prüfung des Stabilitätsverhaltens solcher Neuformulierungen im Warenlager bei Raumtemperaturen und höheren Temperaturen bis zu 40 bis 50 °C. Solche Versuche dauern ein bis zwei Jahre.

Im Hinblick auf den 01.10.1989 kann uns aus der Formulierung mit Sicherheit keine Hilfe zuwachsen. Verbesserungen solcher Art können uns frühestens in den ersten Jahren des kommenden Jahrzehnts zugute kommen.

4.5 Die ständige Anpassung der Verpackungen an die "heutigen Standards" mit dem Ziel, daß noch weniger Wirkstoff an und in ihnen haften bleibt.

Schließlich:

4.6 Es ist eine beschlossene Sache, daß die Wirkstoff-Produzenten in der Bundesrepublik Deutschland respektive alle Produzenten entlang der Rheinschiene ihre Abwasserreinigungs-Verfahren so dem "Stand der Technik" anpassen, daß einer Kontamination der Gewässer über diesen Weg die Spitze genommen wird.

5. Gemeinschaftsaufgaben

Über diese Arbeiten zur Minimierung der Gefahr einer Wasserkontamination hinaus, die allein von der Pflanzenschutzmittelindustrie gemacht werden, gibt es viele gemeinsame Aufgaben, die von anderen Stellen hauptverantwortlich in Angriff genommen werden müssen:

a) den Herstellern von Pflanzenschutz-Geräten,
b) dem amtlichen Dienst,
c) der Wasserwirtschaft,
d) der Landwirtschaft selbst.

Im Rahmen einer konstruktiven Zusammenarbeit bieten wir ihnen unser wissenschaftliches und anwendungstechnisches "know how" an. Bei Schulung und Beratung der landwirtschaftlichen Betriebe werden wir in Wort und Schrift als

- Verstärker von Empfehlungen und Ratschlägen der am Gewässerschutz beteiligten Stellen in Richtung Landwirtschaft

wirken, z.B. durch

- Hinweise auf die prinzipielle Möglichkeit des Eintrags von Pflanzenschutzmitteln in Grundwasser,

- Erläuterungen über die gesetzlichen Grundlagen und Auflagen, die von Anwendern und Händlern zu beachten sind,

- Informationen an die Landwirtschaft über die von der BBA erteilten Wasserschutzauflagen,

- Ermahnungen der Anwender, die Pflanzenschutz-Packungen ordnungsgemäß zu entsorgen,

- Hinweise darauf, wie Spritzmittelreste vermieden und problemlos beseitigt werden können.

So etwa sieht unsere Perspektive über den Katalog von Aktivitäten aus, die von der chemischen Industrie allein und von ihr in Kooperationen mit anderen Verantwortlichen bereits angelaufen sind bzw. noch angegangen werden müssen, damit wir die Schwachpunkte im Gewässerschutz noch besser in den Griff bekommen. Alle Beteiligten müssen sich aber darüber

klar sein, daß dieser Weg nur mit Trippelschritten zu meistern ist - und nicht von heute auf morgen, nicht einmal von einem Jahr zum anderen, sondern nur in einem sehr viel längeren Zeitraum.

6. Prognose

Aus dieser Situationsanalyse über die Beiträge der Industrie zur Verbesserung des Gewässerschutzes ergibt sich etwa folgende Prognose über das Wirksamwerden der aufgeführten Maßnahmen der Pflanzenschutz-Industrie beim Gewässerschutz:

a) Die "Suchforschung" kann bis in die zweite Hälfte der 90er Jahre hinein keine wirksame Hilfe beisteuern; wer gelegentlich anderes sagt, verkennt die in der Pflanzenschutz-Forschung gegebenen Realitäten. Diesen Tatbestand sollten wir uns hinter die Ohren schreiben, damit wir auf den ersten Fehler mit der etwas aus der Luft gegriffenen Festsetzung der Grenzwerte nicht noch einen zweiten setzen, indem wir nämlich Erwartungen auf kurzfristige, dem Gewässerschutz dienende Veränderungen in der Wirkstoffpalette wecken, die sich nicht erfüllen können.

b) Bei den an der Rheinschiene entlang liegenden Grundwasser-Entnahmestellen wird es vermutlich schon Anfang der 90er Jahre zu einer Entspannung im Hinblick auf die Belastung durch bestimmte Wirkstoffe kommen, weil bis dahin die forschungsmäßig in Angriff genommenen oder bereits im Stadium der Umsetzung befindlichen Abwasser-Reinigungsanlagen greifen.

c) Wir haben die Hoffnung, daß bis Mitte der 90er Jahre erste Erfolge der verschiedenen - von Industrie, amtlichem Dienst und Landwirtschaft getragenen - Minimierungsmaßnahmen am Grad der Kontamination der Grundwässer abzulesen sind.

d) Unmittelbar nach Inkrafttreten der Trinkwasserverordnung für Pflanzenschutzmittel am 01.10.1989 werden Wasserwerke und Behörden da und dort mit dem Problem der Überschreitung der gesetzlich festgelegten Grenzwerte zurechtkommen müssen. Das würde auch dann noch der Fall sein, wenn alle wassergefährdenden Wirkstoffe aus der Landwirtschaft verbannt würden.

Diese Skizze über die Einschätzung der Gewässerschutz-Situation in den vor uns liegenden Jahren mag den einen schockieren, den anderen irritieren und einen dritten vielleicht sogar beruhigen - je nach Funktion, Temperament und den Richtwerten der politischen Geographie.

Könnte man in einer solchen Situtation den "normalen Menschenverstand" fragen, wie es angesichts dieser Sachlage weitergehen soll, dann würde seine Antwort wahrscheinlich einfach lauten:

> Politiker und Behörden täten gut daran - durch zeitgewinnende Entscheidungen - die Schärfe aus dem Datum des Inkrafttretens der Trinkwasserverordnung herauszunehmen. Damit würden sie aus bekannten Gründen nicht gegen das allseits anerkannte Gebot verstoßen, die Trinkwasser-Konsumenten vor toxikologischen Gefahren zu schützen. Sie würden im Grunde auch nicht mit dem Prinzip der Vorsorge kollidieren. Sie würden nur der Vernunft wieder den Stellenwert zurückgeben, der ihr in einer von der Vernunft gestalteten modernen Welt zusteht.

Literatur

1. Köhler, E.: Aus der Pflanzenschutzforschung in der chemischen Industrie - Blicke hinter die Fassade. Gesunde Pflanze 1 (1987).

2. British Crop Protection Council: Pesticide Manual, 3. Ausgabe (1972), 4. Ausgabe (1974), 5. Ausgabe (1977), 6. Ausgabe (1979/80), 7. Ausgabe (1983), 8. Ausgabe (1987).

3. IPS: Industrieverband Pflanzenschutz e.V., Frankfurt. Jahresbericht (1987/88).

Diskussion VII

Vortragende: H. Friege, E. Köhler
Vorsitzender: F.H. Frimmel

Dr. Ohlms, Stadtwerke Münster: Herr Friege, Sie haben das Problem im Münsterland sehr deutlich angesprochen und sagten auch, die Ursache des Problems muß angepackt werden. Dagegen steht ja nur der 1.10.1989. Die Wasserwerke sind hier in einem Zugzwang, es ist ein offenes Geheimnis, daß die Wasserwerke hier sicherlich um eine zusätzliche Aufbereitungsstufe nicht herumkommen werden. Dann ergibt sich natürlich auch, wenn von der Trinkwasserseite her das Problem nicht mehr relevant ist, daß damit natürlich auch der Druck entsprechend verloren geht, um bei den Ursachen etwas zu erreichen. Generell möchte ich noch eine Anmerkung machen. Mir erscheint bei dieser Tagung das Oberflächenwasser viel zu kurz gekommen zu sein. Gerade im Münsterland ist das ja nicht primär ein Problem des Grundwassers, sondern der Anreicherung des Grundwassers und hier eben ein Problem der Abschwemmung. Insofern sind die Lysimeterversuche für das Münsterland wenig aussagekräftig, sondern hier ist eben die Mobilität der Pflanzenschutzmittel die wesentliche Frage. Ich hätte mir gewünscht, daß dieses Problem etwas mehr diskutiert worden wäre.

Dr. Friege, Landesamt f. Wasser u. Abfall NRW Düsseldorf: Das Problem, Herr Ohlms, ist mir natürlich klar. Sie vertreten das Wasserwerk, die Stadtwerke Münster, die mir ja seit langem ein guter Begriff sind, ich bin aber nicht die untere Wasserbehörde, ich bin nicht die obere Wasserbehörde, ich vertrete lediglich eine Landesoberbehörde, die fachliche Ratschläge zu geben hat. Ich kann dabei nur eines tun, nämlich zu versuchen, in Höchstgeschwindigkeit, das versuchen wir dieses Jahr, die Ursachen für diese hohen Belastungen aufzuklären. Wenn wir in bestimmten Bächen im Münsterland eben 15 ug/l maximal irgendwelcher Wirkstoffe finden, dann ist das mit Sicherheit ein ganz wichtiger Punkt, dem wir nachgehen. Es tut mir leid, daß ich die Oberflächengewässer etwas spartanisch behandelt habe, es ging im Grunde von der Zeit her nicht. Sie werden aber unserem nächsten Gewässergütebericht mehr Informationen entnehmen können.

Prof. Frimmel, Engler-Bunte-Inst. d. Univ. Karlsruhe: Ich glaube, wir können das auch dem Veranstalter in den Tornister geben, im konkret gefassten Thema der Veranstaltung war ja auch das Oberflächenwasser nicht enthalten, denn der Schwerpunkt liegt diesmal im Grundwasser.

Dr. Köhler, BASF AG Limburgerhof: Wenn ein Industriemann überhaupt einen normalen Menschenverstand haben darf, dann sagt er ihm, im Hinblick auf den Termin 01.10.1989, Behörden und Politiker wendet Vernunft an und nehmt durch gesetzlich mögliche Maßnahmen die Schärfe aus diesem Datum!
Dann würden wir auch die erforderliche Zeit gewinnen, bis die aus der Suchforschung kommenden neuen und, im Hinblick auf den Gewässerschutz, besseren Wirkstoffe zur Verfügung stehen, sowie auch der Einsatz altbekannter Wirkstoffe entsprechend verbessert ist.

Prof. Frimmel, Engler-Bunte-Inst. d. Univ. Karlsruhe: Ich glaube, die Schärfe ist unmittelbar korreliert mit einem kinetischen Effekt, je mehr Schärfe herausgeht, um so länger wird das Problem geschoben. Sind Sie nicht auch dieser Meinung?

Dr. Köhler, BASF AG Limburgerhof: Nein, das glaube ich nicht. In meinem Vortrag habe ich darauf hingewiesen, daß die chemische Industrie dabei ist, ihre im Verlauf der Testarbeit, wegen irgendwelcher Mängel nicht mehr weiterverfolgten und deshalb ad acta gelegten Versuchsprodukte noch einmal intensiv zu durchforsten, ob eventuell darunter auch chemische Individuen sind, die im Hinblick auf den Gewässerschutz bislang nicht erkannte Vorteile haben. Aber die Suche und die sich daran anschließende praktische Versuchsarbeit kostet viel Zeit, denn auf dem Reißbrett können wir halt keine Stoffe konzipieren, die besser in den Gewässerschutz hineinpassen als die heutigen.

Dr. Klein, WaBoLu Berlin: Ich habe mir einige Notizen gemacht. Zunächst eine Frage an Herrn Friege, die auch andere Referenten betrifft und wohl auch künftig betreffen wird. Wir unterscheiden allzu oft zwischen regionaler und überregionaler Bedeutung. Wir wissen ja, wir haben es gestern auch gehört, die Trinkwasserverordnung gilt auch für jede Einzelwasserversorgungsanlage und sie gilt natürlich für jedes regionale und punktuelle Problem gleichermaßen, insofern ist das vielleicht von Bedeutung für den Untersuchungsaufwand oder für die Anzahl der Analysen, die man zu machen hat,

nicht aber für die Bewertung des Problems. Als weitere Bemerkung dazu ist mir ein Zitat aus Muttermund, sozusagen aus meiner Heimat, eingefallen: "Mußt dich ein bißchen beeilen, wenn Du langsam bist" hat meine Mutter immer zu mir gesagt, wenn ich zu spät angefangen habe, irgendwelche Dinge zu tun, die ich dann nicht geschafft habe. Herr Ruchay hat sich ja gestern an die Brust geschlagen und zugegeben, daß er sich mit zu denen zählt, die vor rund 15 Jahren den Wecker nicht haben hören wollen. Wir erleben ja nun seit einigen Jahren auch die Vitalität, mit der sich diejenigen, die heute drohend den 1. Oktober 1989 kommen sehen, dahin gewandt haben, wo sie das Übel vermutet haben, nämlich den Grenzwert in Brüssel wieder abzuschießen. Wenn man bis 1985 oder 1986 versucht, darauf hinzuarbeiten, daß es diesen Grenzwert nicht gibt, hat man es natürlich in der Mitte des Jahres 1988 relativ eng bis zum 1.10.1989. Insofern bin ich nicht ganz der Auffassung, daß wir jetzt vor einem neuen Problem stehen, das dieser 1. Oktober 1989 darstellt. Vielleicht noch kurz zur Ergänzung, gestern habe ich mit meinem Kollegen Fett über den meteorologischen Kalender 1989 gesprochen, er hat im Moment Schwierigkeiten sich einen guten Werbeslogan auszudenken. Ich habe Ihm vorgeschlagen, er soll einfach diesen Kalender ausfallen lassen, dann haben wir auch das Problem mit dem 1. Oktober 1989 nicht, aber ich glaube, das ist nicht die Lösung des Problems. Insofern kann ich auch den Vorwurf nicht hängen lassen, daß diejenigen die das Ganze durch die Brille des Trinkwassers sehen, wenn wir heute der Pflanzenschutzmittelindustrie sagen, der 1.10.1989 ist nächstes Jahr. Wenn ihr erst heute anfangt glauben wir, daß die acht Jahre Entwicklungszeit bis dahin nicht mehr herauszubekommen sein werden, das nehmen wir Ihnen ab.

Dr. Friege, Landesamt f. Wasser u. Abfall NRW Düsseldorf: Zur Problematik der überregionalen Bedeutung der Ergebnisse. Wir sind natürlich davon ausgegangen, daß wir, wenn wir Rohwasser untersuchen, zunächst einmal eine sehr große Anzahl von Betroffenen haben. Es ist mir völlig klar, daß gerade in den Hausbrunnen, möglicherweise auch noch durch denjenigen selbst verursacht, der das Wasser trinkt, ganz andere Rückstände gefunden werden können. Das wird beim Vollzug der Trinkwasserverordnung natürlich noch eine Menge Probleme aufwerfen. Wir sind daran gegangen und haben versucht, zu sehen, was ist denn wohl unter verschiedenen Randbedingungen das, was wir in Nordrhein-Westfalen flächendeckend haben?
In Grundwasserleitern, die einigermaßen oder nicht sehr gut geschützt sind, finden wir nahezu flächenhaft Atrazin und etliche andere PSM sind, sagen

wir mal, von einer hohen und breiten regionalen Bedeutung. Das war der Sinn der Untersuchungen. Das nehme ich gerne auf mich, aber das ist unsere Krux mit den Analysenkapazitäten zur Zeit.

Dr. Küntzel, Inst. f. allgem. Hygiene Göttingen: Herr Friege, habe ich Sie richtig verstanden, das Atrazin haben Sie mit Aktivkohlefiltern im Wasserwerk nicht herausbekommen?

Dr. Friege, Landesamt f. Wasser u. Abfall NRW Düsseldorf: Nein, in diesem Fall nicht ganz. Ich weiß, daß einige Wasserwerke Aktivkohlefilter haben, daß sie auch mit gutem Erfolg den Atrazingehalt verringern. Das kann Ihnen sicherlich einer der Kollegen von den Wasserwerken besser sagen als ich. Den Fall, den ich Ihnen auf dem Dia gezeigt habe, das war ein sehr lange schon im Betrieb befindlicher A-Kohlefilter, der hinsichtlich Atrazin sehr wenig genützt hat.

Hirn, Bundeshaus Bonn: Herr Köhler, eine Frage, speziell zu den Maßnahmen der chemischen Industrie, bezüglich zugelassener Pflanzenschutzmittel. Es ist schon länger bekannt, daß Pestizide, die eigentlich nicht ins Grundwasser gelangen sollten und nach der Prüfung angeblich auch nicht ins Grundwasser gelangen können, tatsächlich doch im Grundwasser vorhanden sind. Speziell bei Atrazin ist die Versickerungsneigung besonders ausgeprägt, aber auch andere Mittel - es werden ja immer mehr - sind im Grundwasser vorhanden. Da stellt sich für mich, bei den jetzt zugelassenen Mitteln, die Frage: Was tut die chemische Industrie bei diesen Mitteln über das hinaus, was direkt an staatlichem Druck, an staatlichen Auflagen, Wasserschutzauflagen geboten ist?
Wird zu erwarten sein, daß die chemische Industrie hier freiwillig Mittel, - zumindest vorübergehend, wenn nicht überhaupt, - vom Markt nimmt, entsprechend ihren Umweltleitlinien, oder was tut sich da?

Dr. Köhler, BASF AG Limburgerhof: Zunächst einmal zur Frage, was die Industrie über die von staatlichem Druck bestimmten Maßnahmen hinaus, freiwillig und von sich aus tut. Sie kennen das IPS-Monitoring-Programm. Das war eine freiwillige Aktivität, die Millionen gekostet hat. Eine weitere freiwillige Aktion war die Streichung bestimmter Indikationen bei Atrazin durch die Firma Ciba Geigy. Das ist ein Schritt nach vorwärts. Ich glaube, in dieser Richtung wird die Entwicklung weitergehen. Darüber hinaus arbeiten

wir im Sinne der geschilderten "Splitting-Philosophie" daran, die Wirkstoffmengen pro Hektar dort zu reduzieren, wo das landwirtschaftlich möglich ist. Wenn ich das sage, mag der eine oder andere Anwesende vielleicht denken, ich sei ein Märchenerzähler aus 1000 und einer Nacht. Aber die chemische Industrie ist nicht daran interessiert, viel Wirkstoff pro Hektar zu verkaufen, sondern pro Hektar viel Geld einzunehmen. Um es auf den Punkt zu bringen und es ganz extrem zu formulieren: wir wollen immer nur so viel Wirkstoff pro Hektar empfehlen, daß die jeweils geforderte Wirkung erzielt wird. Diese Wirkung müssen wir dann dem Landwirt auch garantieren, sonst steht er bei uns vor der Haustür und reklamiert, und das kostet uns bares Geld.

Dr. Klein, WaBoLu Berlin: Ich möchte noch eine weitere Frage anknüpfen, die bei Ihnen, Herr Köhler, nur im Nebensatz anklang, die natürlich auch deutlich macht, das diese Tagung einen wichtigen Aspekt nicht berühren konnte. Sie haben gesagt, die Anwendung oder Entwicklung biologischer Schädlingsbekämpfungsmittel wird an der Problematik Grundwasser oder Gewässer und Pflanzenschutzmittel nur marginal etwas ändern, d.h. die Hauptprobleme werden damit nicht gelöst. Mich interessiert, weil vor dieser Tagung und nach dieser Tagung noch eine ganze Reihe von Veranstaltungen kommen werden, wo mir bei skeptischen Anmerkungen in bezug auf die Freigabe biologischer Pflanzenbehandlungsmittel entgegengehalten wird, das sei eine ganz wichtige Angelegenheit und von existenzieller Notwendigkeit für die Pflanzenschutzmittelindustrie, dazu hätte ich gerne noch einen klärenden Nachsatz vielleich von Ihnen.

Dr. Köhler, BASF AG Limburgerhof: Wir aus dem Hause der BASF verfolgen seit etwa 1982 das Ziel, den Einbindigen Traubenwickler mit Hilfe des entsprechenden natürlichen, aber synthetisch hergestellten, Sexual-Lockstoffs zu bekämpfen. Vor zwei Jahren erhielten wir gegen die zweite Generation dieses Rebenschädlings auch die amtliche Registrierung - wegen nicht befriedigender Wirkung wurde uns dagegen die Zulassung gegen die erste Generation nicht erteilt. Im letzten Jahr wurde dieses Pheromon auch in größerem Umfang praxismäßig eingesetzt. Davon wurden leider etwa 5% der Fläche wegen mangelhafter Wirkung reklamiert. Die Erledigung dieser Reklamationen hat uns mehr Geld gekostet, als wir dabei eingenommen haben. Hinzu kommt, daß die Landwirte diese Art von Schädlingsbekämpfung deshalb ungern annehmen,

weil sie zeitaufwendiger ist, mehr Geld kostet und eben mehr Risiken beinhaltet.
Vor einiger Zeit haben wir im übrigen zur Schnakenbekämpfung um Ludwigshafen herum auch Bacillus thuringiensis var. israeliensis eingesetzt. Mengenmäßig reißen alle diese Aktionen biologischer Bekämpfung aber nicht vom Stuhl. Daher kann es keine große Entlastung durch den Einsatz solcher Mittel geben. Darüber hinaus muß man immer im Gedächtnis haben, daß die Kontamination von Grundwasser kein Problem ist, das aus der Insektenbekämpfung resultiert.

Dr. Friege, Landesamt f. Wasser u. Abfall NRW Düsseldorf: Ich möchte das eigentlich nicht so ausklingen lassen, nach dem Motto: der 1.10.1989 kommt, es passiert eigentlich nichts und wir brauchen fünf, acht, zehn Jahre bis sich wirklich etwas ändert. Herr Köhler, Sie haben ja sehr einleuchtend die Gründe dargelegt, warum sich so schnell nichts ändern kann. Jedenfalls was das, in der Macht der chemischen Industrie stehende angeht, im Hinblick auf die Produktion neuer Stoffe, Wirkstoffe und die Entwicklung neuer Techniken. Nichtsdestotrotz ist das für mich insofern nur ein Teil des Ganzen, da es eine Fülle anderer möglicher Maßnahmen gibt, die ich am Ende meines Vortrages versucht habe anzusprechen, die in der Summe sicherlich eine ganze Menge bringen können. Wenn Sie daran denken, daß man unter Umständen auch über die Pflanzenschutzhöchstmengenverordnung noch Möglichkeiten hätte, größere Eingriffe in die Aufwandmengen zu machen und daß man auch Möglichkeiten hätte, über die Aufklärung der Landwirte und über ein mögliches Emissionskataster, zumindest der Ermittlung der Ursachen näher zu treten, um dann gezielt mit den Leuten zu reden. Ich will zum Schluß sagen: Für mich ist ganz wichtig, daß dieser 0,1 ppb-Wert das Minimierungsgebot beinhaltet, das ist doch der Punkt. Unsere Aufgabe als Behörden ist es, dem zum Durchbruch zu verhelfen, wobei auch für mich am 1.10.1989 nicht 0,12 ppb oder 0,08 ppb interessant sind, sondern die wichtige Aufforderung hier etwas zu tun, um die Belastungen des Grundwassers, denn es geht ja nicht nur um das Trinkwasser, die Belastung des Grundwassers zu reduzieren. Wir versuchen zu begreifen, daß wir neben einer großflächigen und im Grunde nicht reparierbaren Grundwasserbelastung mit Düngemitteln, mit Chloriden, Sulfaten und und und, die über einen vielfachen dessen liegt, was wir 1910 oder 1920 hatten, heute nun eine weitere großflächige Grundwasserbelastung haben, über deren toxikologische Bedeutung wir streiten können, aber über de-

ren absolute Problematik und deren Irreversibilität oder geringe Reversibilität wir uns sicherlich nicht streiten können.

Prof. Frimmel, Engler-Bunte-Inst. d. Univ. Karlsruhe: Herr Friege, ich würde gerne noch hören, ob Sie es für machbar erachten in der Zwischenzeit, mit der Iststand-Erhebung etwas weiter zu kommen, möglicherweise zusammen mit der Industrie. D.h. von den über 600 ursprünglich diskutierten Substanzen über die 500 und 306 noch einen Schritt weiter zu gehen?
Glauben Sie nicht auch, es wäre an der Zeit, daß wir uns einmal zusammensetzen und die konkrete Frage stellen sollten, wieviele Substanzen bei uns eigentlich eine Chance haben und wieviele in vernünftigen Mengen oder auch unvernünftigen Mengen produziert und angewandt werden?
Die Analytik könnte dann viel gezielter vorstoßen, als bei diesem Suchen im Nebel nach all den möglicherweise vorhandenen Substanzen, die dann aufzuaddieren sind.

Dr. Friege, Landesamt f. Wasser u. Abfall NRW Düsseldorf: Ihre Frage hat zwei Ebenen. Die eine haben wir bereits beschritten, wir sind bei der Industrie gewesen, unser Partner in Nordrhein-Westfalen für den IPS ist BAYER, mit denen haben wir uns zusammengesetzt und haben angefangen, uns zunächst Informationen geben lassen. Im übrigen zählt dazu auch unsere Zusammenarbeit mit den Landwirtschaftskammern, bzw. den Pflanzenschutzämtern, um herauszubekommen, was läuft in den Kreisen eigentlich, damit wir gezielter zugreifen können, das ist aber nur der erste Schritt. Die zweite Ebene Ihrer Frage, Herr Frimmel, ist eigentlich eine chemiepolitische Ebene, weil Sie ja gefragt haben, was braucht man überhaupt. Für mich ist völlig klar, daß das entscheidende chemiepolitische Prinzip zunächst einmal ist, den Einsatz von Chemikalien zu vermeiden und das zweite, wenn man ihn schon nicht vermeiden kann, möglichst das ganze in geschlossenen Systemen zu machen. Wenn Sie sich die Ausbringung von Pflanzenbehandlungsmitteln ansehen, dann fragen Sie sich einmal, welches der beiden Prinzipien wohl erfüllt ist.

Dr. Köhler, BASF AG Limburgerhof: Ich meine, die Zukunft kann niemand genau voraussehen. Aber ich bin Utopist oder besser gesagt, ich habe die Hoffnung, wenn wir die begonnene kooperative Arbeit zwischen Industrie, Landwirtschaft, Wasserwirtschaft und amtlichen Dienst konsequent weiterführen, dann wird es uns sukzessive gelingen, die erkannten Schwachpunkte auszuschalten, so daß wir Mitte der 90er Jahre schon erste Ansätze für eine Bes-

serung messen können. Ganz aus der Welt schaffen können wir aber dieses Problem der Kontamination von Grundwasser, mit einzelnen Wirkstoffen in diesen Spurenmengen, bis dahin freilich nicht. Aber, auch kleine Schritte führen letztendlich zum Ziel.

Erkenntnisse zur Gewässerbelastung durch Pflanzenschutzmittel bei den Wasserwerken in der Bundesrepublik Deutschland

M. Schmitz

1. Problemstellung

Vor 25 Jahren hat der wissenschaftliche Beratungsausschuß des amerikanischen Präsidenten John F. Kennedy den Bericht "Über den Gebrauch von Pestiziden" vorgelegt. Darin wird der Aufbau eines Monitorings zur Bestimmung der Pestizidrückstände in Wasser, Boden, Luft und Mensch, die Neubewertung der toxikologischen Daten der verwendeten Pestizide, die Neuorganisation der Verantwortlichkeit für die Kontrolle des Pestizidgebrauches, die Erstellung eines Erziehungsprogrammes zur Erläuterung des Miß- und Gebrauches von Pestiziden sowie die Festsetzung von weiträumigen Anwendungsbeschränkungen beständiger Pestizide empfohlen. Die Fachgruppe forderte die Veröffentlichung der Daten von Pestiziden, um diese einer kritischen Bewertung durch Fachwelt und Öffentlichkeit zugänglich zu machen. Ziel war die Sicherstellung, daß "nicht ständig vorhandene kleine Mengen dieser Chemikalien in unserer Umgebung über lange Zeiträume gefährlich werden". Die Fachgruppe war sich bewußt, daß "Pestizide nur ein Teil des allgemeinen Problems der Landschaftsversammlung bildeten" und daß die "Entscheidung unbequem ist und niemals endgültig sein kann, sondern ständig im Fluß bleiben muß, so wie sich die Umstände ändern und unsere Kenntnisse zunehmen."

Obwohl die Kenntnisse über die tatsächliche Beratung des Grund- und Oberflächenwassers aufgrund des bestehenden Meßdefizites noch gering sind, liegen bereits jetzt für zahlreiche Wirkstoffe Positiv-Befunde vor.

Die Erkenntnisse über die Pflanzenschutzmittelbelastungen der Grund- und Oberflächengewässer in der Bundesrepublik Deutschland fordern von den Verursachern und vom Gesetzgeber Problemlösungen und Vermeidungsstrategien.

Die Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe, die Trinkwasserverordnung (TrinkwV) in der Fassung vom 22. Mai 1986 für "Chemische Stoffe zur Pflanzenbehandlung und Schädlingsbekämpfung einschließlich toxischer Abbauprodukte" (in Anlage 2: Grenzwerte für chemische Stoffe, Nr. 13 a i.V.m. § 2 Abs. 1 und § 12 TrinkwV) schreibt aus Vorsorgegründen einen Grenzwert für die Einzelsubstanz von 0,0001 Milligramm pro Liter (mg/l), d.h. 0,1 Mikrogramm pro Liter (ug/l) und für die Summe der Stoffe von 0,0005 mg/l (0,5 ug/l) vor. Da bei der Verabschiedung der Verordnung analytische Nachweisverfahren für Pestizide in diesem Spurenbereich fehlten, wurden die Grenzwerte für drei Jahre, also bis zum 01.10.1989 ausgesetzt. Der Grenzwert ist Gesetz und muß daher von den Wasserversorgungsunternehmen in der EG eingehalten werden.

2. Ergebnisse

Ein flächendeckendes, staatlich koordiniertes und durchgeführtes Untersuchungsprogramm auf die Pflanzenschutzmittelbelastungen der Grund- und Oberflächengewässer existiert heute nicht, d.h. der realistische Umfang des Problems ist nicht bekannt. Von den Wasserversorgungsunternehmen, beauftragten Instituten, Universitäten, dem Bundesgesundheitsamt (BGA), Chemischen Landesuntersuchungsämtern usw. wurden im Vorfeld

des Inkrafttretens dieser Grenzwerte in verstärktem Umfang Untersuchungen auf heute bereits meßbare Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe vorgenommen. In einigen Bundesländern wurden teilweise parallel regional begrenzt Untersuchungen auf bestimmte Pestizide intensiviert. Diese Untersuchungen wurden häufig stichprobenartig, d.h. nicht systematisch, nicht flächendeckend und auch nicht unbedingt nach "worst-case"-Fällen, d.h. bei Korrelation eines Einsatzes von Pflanzenschutzmitteln bei intensiver landwirtschaftlicher Nutzung mit dadurch unter Umständen bedingten erhöhten Nitratwerten, Sulfaten und der Zunahme der Wasserhärte, durchgeführt. Auch Schwankungen von Pflanzenschutzmittelbelastungen konnten analysiert werden, d.h. zeitlich begrenzte Überschreitungen der zukünftig geltenden Grenzwerte. Die Ergebnisse wurden - soweit zugänglich - vom BGW seit Januar 1987 in einer Tabelle zusammengestellt und fortlaufend aktualisiert.

Die häufigsten Ursachen für Gewässerverunreinigungen stellen die nicht fachkundige Anwendung, die unvorschriftsmäßige Lagerung sowie die unsachgemäße Beseitigung der Spritzbrühen und Verpackungen der Pflanzenschutzmittel dar. Verbindliche Vorschriften für die Schadensverhütung bei Unfällen und die Restebeseitigung existieren nicht. Eine Überwachung der Anwendung der Pflanzenschutzmittel nach Anbringungsmenge, -zeit und -ort findet nicht statt. Neben diesem Mißbrauch können Wirkstoffe auch nach Regelanwendung in die Gewässer gelangen. Die Belastungen der Oberflächengewässer resultieren sowohl aus den Abschwemmungen aus der Landwirtschaft als auch aus den Abwässern der Produktionsstätten.

Die tabellarische Übersicht zeigt einige Belastungen der Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe, die Rohwasserangaben sowie die ermittelnden Institutionen.

Tabelle 1

Tabelle der Fundorte von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen in Brunnen (B), Uferfiltrat (U), Quellen (Q) und Grundwasser (GW), Stand: 06.04.1988

(x = Konzentration ab 0,1 µg/l, ● = Konzentration über 0,5 µg/l)

Wirkstoff	Fundorte nachgewiesen in	in folgenden Bundesländern BW	By	He	NW	NS	RP	SH	ermittelt durch WV/Sonstige Institutionen
Herbizide									
Atrazin	B, GW, U	●	●	x	●	●	●	●	x/x
Bentazon	B, U	x	x	–	●	–	x	–	x/x
Bromazil	B	x	–	–	–	–	–	–	–/x
Chloridazon	B	–	x	–	–	–	–	–	–/x
Chlortoluron	GW, U	–	–	x	●	–	–	–	x/x
Clopyralid	GW	–	–	–	–	–	–	●	–/x
2,4 D	U	–	–	–	x	–	–	–	–/x
Dinoseb-acetat	B	–	–	–	–	–	–	x	–/x
Diuron	U	–	–	–	x	–	–	–	x/x
Linuron	GW	–	–	–	x	–	–	–	x/–
MCPA	GW	–	–	–	–	–	●	–	x/–
Mecoprop	B, GW, Q	●	–	–	x	–	x	–	–/x
Metazachlor	B, GW, U	x	x	x	x	x	–	x	x/x
Metobromuron	B	–	x	–	–	–	–	–	x/–
Metolachlor	B, GW, U	–	–	x	x	–	–	–	x/–
Metoxuron	U	–	–	–	x	–	–	–	x/–
Pendimenthalin	B	–	–	–	–	–	x	–	–/x
Propazin	GW	–	–	–	x	–	–	–	x/–
Pyridat	B	–	–	–	–	x	–	–	–/x
Simazin	B, GW, U	x	x	●	●	–	x	–	x/x
Terbuthylazin	GW	–	–	–	●	–	–	–	x/x
2,4,5-T	GW	●	–	–	–	–	–	–	–/x

...

2. Blatt

Tabelle der Fundorte von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen in Brunnen (B), Uferfiltrat (U), Quellen (Q) und Grundwasser (GW), Stand: 06.04.1988

(x = Konzentration ab 0,1 µg/l, ● = Konzentration über 0,5 µg/l)

Wirkstoff	Fundorte nachgewiesen in	in folgenden Bundesländern BW	By	He	NW	NS	RP	SH	ermittelt durch WVU, Sonstige Institutionen
Metabolit									
Des-ethyl-atrazin	GW	●	–	–	–	–	–	–	x/–
Insektizide									
Azinphos-ethyl	U	–	–	–	x	–	–	–	x/–
Chlorfenvinphos	GW	–	x	–	–	–	–	–	–/x
Dimethoat	GW, U	–	–	–	–	–	x	–	x/x
Lindan	GW, U	–	–	–	●	–	–	–	–/x
Nematizide									
1,2 Dichlor-propan	B, GW	–	–	–	–	–	–	x	x/x
1,3 Dichlorpro-pen	GW	–	●	–	–	●	–	–	–/x
Methylisothio-cyanat	B	–	x	–	–	–	–	–	–/x

BW = Baden-Württemberg, By = Bayern, He = Hessen, NW = Nordrhein-Westfalen, NS = Niedersachsen, RP = Rheinland-Pfalz, SH = Schleswig-Holstein
Gewässerschutzauflagen:
siehe Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis 1986 der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft: Auszug aus der Auflagenliste C232-11 der Biologischen Bundesanstalt, Braunschweig

Insgesamt wurden über 40 verschiedene Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe im Grundwasser, Uferfiltrat und auch vereinzelt bereits im Trinkwasser festgestellt. 30 Wirkstoffe wurden in Konzentrationen über dem künftig geltenden Grenzwert nachgewiesen.

Eine Zusammenstellung der Pflanzenschutzmittel, die im Zeitraum 1985 bis 1987 in einigen Oberflächengewässern in der Bundesrepublik Deutschland festgestellt wurden, zeigt die Tabelle 2. Über 30 verschiedene Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe sowie Abbauprodukte wurden nachgewiesen.

Tabelle 2

Pflanzenschutzmittel, die im Zeitraum 1985 - 1987 in einigen Oberflächengewässern in der Bundesrepublik Deutschland festgestellt worden sind (Angaben zur maximalen Konzentration (keine Frachten!) in Mikrogramm pro Liter).

Wirkstoff	Rhein	Ruhr	Main	Neckar	Donau
Ametryn	0,25	-	-	-	-
Atrazin	2,70	>0,18	1,78	1,04	1,04
Bentazon	0,40	-	-	-	-
Chloroform	2,70	-	-	-	-
Chlortoluron	0,63	-	-	-	-
Cyanazin	0,68	-	0,32	-	0,02
DDT	<0,04	-	-	-	-
Diclobenil	-	-	-	-	-
1,2-Dichlorpropan	<1,00	-	-	-	-
Dieldrin	0,03	-	-	-	-
Diuron	0,40	>0,10	-	-	-
α -Endosulfan	0,01	-	-	-	-
β -Endosulfan	0,02	-	-	-	-
α -HCH	0,05	<0,10	-	-	-
γ -HCH	0,11	0,02	-	-	-
Heptachlor	0,12	-	-	-	-
Hexachlorbenzol	0,05	0,10	-	-	-
Linuron	1,79	-	-	-	-
Metazachlor	2,68	-	0,72	0,03	0,20
Metolachlor	3,18	0,04	1,28	0,04	0,13
Metoxuron	2,70	-	-	-	-
Pendimethalin	0,04	-	-	-	-
Pentachlorphenol	0,17	-	-	-	-
Phenmedipham	0,54	-	-	-	-
Prometryn	0,12	0,02	0,06	0,01	0,004
Propazin	0,80	0,21	0,32	0,11	0,03
Propetamfos	0,02	-	-	-	-
Simazin	0,70	0,19	0,49	0,29	0,03
Terbuthylazin	0,76	0,08	0,28	0,28	0,07
Terbutryn	0,02	<0,10	-	-	-
1,2,3-Trichlorpropan	-	<0,10	-	-	-
Metabolite					
Des-ethylatrazin	0,39	<0,10	-	-	-
Des-isopropylatrazin	0,07	-	-	-	-

Sowohl in Oberflächen- als auch in Grundwässern wurden meistens ähnliche Pflanzenschutzmittel gefunden. Relativ am häufigsten wurden folgende Pflanzenschutzmittel nachgewiesen:

Wirkstoffe

Atrazin (H)
Bentazon (H)
Chlortoluron (H)
1,3-Dichlorpropen (N)
1,2-Dichlorpropen
Dimethoat (I, A)
Isoproturon (H)
Mecoprop (H)
Metazachlor (H)
Metolachlor (H)
Propazin (H)
Simazin (H)

Metabolit: Des-ethyl-atrazin

(Erläuterungen: H = Herbizid, N = Nematizid, I = Insektizid, A = Akarizid)

Daraus folgt,

- von Herbiziden geht insofern eine besonders große Wassergefährdung aus, als sie häufig persistent (über 3 Monate beständig) und relativ mobil, d.h. wasserlöslich, sind. Sie werden daher häufig mit einer Gewässerschutzauflage gekennzeichnet (Beispiel: Simazin, Atrazin, Propazin).

- Von Nematiziden sind auch bereits Grundwasserkontaminationen bekannt, da sie meist gut wasserlöslich und relativ langlebig sind.

- Von **Insektiziden** wurden leicht lösliche Verbindungen wie Dimethoat und Chlorfenvinphos sowie schwer lösliche Verbindungen wie Azinphos-ethyl und Lindan bereits nachgewiesen.

Substanzen, die nicht schnell genug abgebaut werden, können prinzipiell eine Gewässerkontamination hervorrufen. Im Grundwasserstrom sind bekanntlich aufgrund der niedrigen Temperaturen und der geringen mikrobiellen Aktivitäten die Abbaumöglichkeiten gering.

Wie kann nun das Wassergefährdungspotential abgeschätzt werden, insbesondere von den zahlreichen Wirkstoffen und Metaboliten, die heute analytisch noch nicht erfaßt werden können? Bei dieser Betrachtung müssen neben den Wirkstoffen ohne Gewässerauflagen auch die Wirkstoffe einbezogen werden, die u.a. wegen ihrer Toxizität oder Persistenz nicht mehr im Handel sind, aber über lange Zeit angewendet wurden. Persistenz, Mobilität und Bioakkumulation stehen in einem Zusammenhang. Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die Kennzeichnung der bereits aufgefundenen Pflanzenschutzmittelbelastungen:

Tabelle 3: Kennzeichnung der gefundenen Pflanzenschutzmittel

Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe	Gewässerschutzauflagen	Chemische Substanzen	Wasserlöslichkeit (mg/l)
Herbizide			
Atrazin	230, W 2	S-Triazine	70
Bentazon	-	Benzothiadiazinon	500
Bromazil	W 1	Uracil-Derivat	820
Chloridazon	-	Pyridazinon	400
Chlortoluron	-	Phenylharnstoff-Derivat	7
Chlopyralid	-	Picolinsäure-Derivat	9.000

Pflanzenschutz-mittel-Wirkstoffe	Gewässer-schutz-auflagen	Chemische Substanzen	Wasser-löslich-keit (mg/l)
2,4-D	-	Benzoesäure-Derivat	890
Dinoseb-acetat	-	Dinitrophenol-Derivat	22.000
Diuron	-	Phenylharn-stoff-Derivat	4,2
Isoproturon	-	Phenylharn-stoff-Derivat	170
Linuron	-	Harnstoff-Derivat	7,5
MCPA	230	Benzoesäure-Derivate	1.500
Mecoprop	230	Phenoxy-Carbon-säure-Derivat	620
Methabenzthiazuron	-	Methylharn-stoff-Derivat	59
Metazachlor	-	Chloracetanilid	1,7
Metobromuron	-	Phenylharnstoff-Derivat	330
Metolachlor	-	Chloracetanilid	530
Metoxuron	-	Phenlyharnstoff-Derivat	680
Pendimethalin	230	Dinitroanilin	0,3
Propazin	-	S-Triazin	8,6
Pyridat	-	Pyridazin-Derivat	0
Simazin	W 2	S-Triazin	5
Terbuthylazin	-	S-Triazin	8,5
2,4,5-T		Benzoesäure-Derivat	150
Insektizide			
Azinphos-ethyl	-	Thiophosphor-säureester	sehr gering
Chlorfenvinphos	230	Phosphorsäure-ester	150
Dimethoat	230, W 2	Thiophosphor-säureester	25.000
Lindan	229,230,W3 techn. HCH verb.	Chlorkohlen-wasserstoff	10

Pflanzenschutz-mittel-Wirkstoffe	Gewässer-schutz-auflagen	Chemische Substanzen	Wasser-löslich-keit (mg/l)
Nematizide			
1,2-Dichlorpropen	-	Chlorkohlen-wasserstoff	2.000
1,3-Dichlorpropen	230, W-1	Chlorkohlen-wasserstoff	1.000
Methylisothiocyanat	230, W-1	Isothiocyanat	7.600

Erläuterungen zur Tabelle:
Gewässerschutzauflagen siehe Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis 1986 der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft: Auszug aus der Auflagenliste C232-11 der Biologischen Bundesanstalt, Braunschweig.

Dabei ist zu beachten, daß die Auflage der BBA die Anwendung des jeweiligen Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffes in Einzugsbebieten (Zuflußbereichen) von Grund- und Quellwassergewinnungsanlagen bzw. Trinkwassertalsperren untersagt und im Gegensatz steht zu den Auflagen in der Anwendungsverordnung, die sich auf Wasserschutzgebiete beschränken.

Viele der heute gefundenen Herbizide besitzen keine Gewässerschutzauflage. Welches sind die Ursachen für die nun eingetretenen Fehleinschätzungen der Wassergefährdungen? Die Angaben zur Persistenz der Wirkstoffe können - wie nun die Praxis zeigt - mit Fehlern behaftet sein. Ob der Abbau stets so abläuft, daß eine konstante Halbwertszeit vorausgesetzt werden kann, ist ebenso zweifelhaft wie die Übertragbarkeit dieser Untersuchungen von Standardböden auf die Gegegebenheiten der Praxis und im Grundwassereinleiter. Nach der deutschen Zulassung erhält ein Stoff eine W-1-Auflage, dessen Halbwertszeit über 50 Tage und dessen Rückhaltevermögen bei einem durchlässigen Boden unter 50% beträgt. In den USA dagegen werden für die Kennzeichnung "wassergefährdend" zum Vergleich folgende Kriterien zugrunde gelegt, u.a. eine Wasserlöslichkeit 30 mg/l und eine Boden-Halbwertszeit (Feld), die größer als 2 bis 3 Wochen ist. Nach diesen Kriterien müßten in der bundesrepublik Deutschland wiele Herbizide als wassergefährdend mit einer entsprechenden Gewässer-

schutzauflage gekennzeichnet werden.

3. Folgerungen zur Lösung der Pflanzenschutzmittel-Problematik

1. Ein intakter Wasserhaushalt ist die Basis für eine gesunde Umwelt und eine gesicherte Wasserversorgung. Die Wasserversorgungsunternehmen geraten heute zunehmend in ein Dilemma: Einerseits sind die Ansprüche an die Trinkwasserqualität gestiegen, andererseits steigen Rohwasserbelastungen an bzw. werden neu erkannt. Das führt vor allem in der Öffentlichkeit dazu, daß die Wasserwerke häufig als Schuldige für diese Belastungen betrachtet werden, die sie in Wirklichkeit weder verursacht noch zu verantworten haben und - auch nicht verhindern können. Tatsache ist, daß diese nun von den Wasserwerken aufgezeigten Pflanzenschutzmittelbelastungen aus Vollzugs- und Kontrolldefiziten im Gewässerschutz und Pflanzenschutz resultieren. Meß- und Informationsdefizite der Herstellerindustrie sind eine andere Sache, die mit der Fehleinschätzung der Wassergefährdung dieser Schadstoffe sicherlich in Zusammenhang stehen.

2. Pflanzenschutzmittel sind als Umweltproblem in nahezu allen europäischen Staaten erkannt. Über die Notwendigkeit, Pestizide den Gewässern fernzuhalten, besteht in der EG ein breiter Konsens. Vor mehr als 10 Jahren wurde in der Grundwasser-Richtlinie bereits die Nullemission für Pestizide festgeschrieben, für die Oberflächengewässer maximale Konzentrationen von 1 bis 5 µg Pestizide pro Liter festgesetzt. Die Gewässerschutzpolitik hat dem allen zweifelsohne nicht Rechnung getragen, wie auch die empirische Evidenz zeigt.

3. Die Wasserwerke haben Alarm geschlagen, da jedes Gewässer potentiell durch Pestizide gefährdet ist. Es steht fest, daß die Installation von Aufbereitungsanlagen, eine Heraufsetzung der Grenzwerte, die Festsetzung anderer Trinkwassernormen, das eigentliche Problem "Pflanzenschutzmittelbelastungen" nicht aus der Welt schaffen.

   Als kurzfristige Lösungen können selbst die klassischen Aufbereitungsverfahren Pestizide nicht wirksam entfernen. Geeignete Aufbereitungsmaßnahmen stehen nur sehr begrenzt zur Verfügung. Bei der Verschiedenartigkeit der chemischen Verbindungen einerseits und den Standortgegebenheiten für ein Unternehmen andererseits kann nur die Reduktion der Emission eine wirksame Abhilfe für dieses Problem schaffen. Aufgrund dieser Erkenntnisse haben die deutschen Wasserwerke, unterstützt von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, LAWA, wie auch vom Sachverständigenrat für Umweltfragen, ein Verwendungsverbot von wassergefährdenden Pflanzenschutzmitteln gefordert, die auch ins Grundwasser gelangen können.

4. Vor dem Hintergrund der fehlenden wissenschaftlichen Daten sowie den der Öffentlichkeit nicht zugänglichen Informationen über den Einsatz der Pestizide, mit deren Hilfe man Belastungen hochrechnen könnte, um eventuelle Gefährdungspotentiale frühzeitig aufzuzeigen, mußten - wegen dieser fehlenden wissenschaftlichen sachlichen Plausibilitäten,- Pestizide zu einem politischen Problem werden. Eine grenzwertlose Diskussion im Trinkwasserbereich ist vor dem Hintergrund der in der EG für das Grundwasser festgesetzten Nullemission nicht möglich. Daß Versorgungsunternehmen, die an der ganzen Misere nicht Schuld sind und sich nun scharfen wirtschaftlichen Existenzsorgen gegenübersehen, aus dieser Notwendigkeit heraus konsequent Forderungen an die Schuldigen stellen, ist allzu folgerichtig.

Die Umsetzung der EG-weit gesteckten Ziele zur Vermeidung der Pflanzenschutzmittelbelastungen erfordern eine konsequente und harmonisierte Anwendung der geltenden Vorschriften und den Abbau der Kontroll- und Vollzugsdefizite im Pflanzen- und Gewässerschutz auf der Basis des Verursacher- und Vorsorgeprinzips.

Bei der in der Bundesrepublik Deutschland anstehenden Novellierung der Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung müssen sowohl zur Einhaltung der EG-Vorschriften als auch zur Aufrechterhaltung der Trinkwasserversorgung sowie zur Einhaltung des neuen Pflanzenschutzgesetzes, neue Schadstoffbelastungen mit einbebezogen werden. Notwendig sind daher:

- Verbote wassergefährdender Pflanzenschutzmittel
- Schaffung von gesetzlich "festgeschriebenen" Möglichkeiten für Anwendungsbeschränkungen von Pflanzenschutzmitteln, die keine Gewässerschutzauflage besitzen.
- Abschaffung der Anwendungsbeschränkungen in den verschiedenen Wasserschutzzonen, Verbote müssen in Wasserschutzgebieten allgemein gelten.
- Ausdehnung der Anwendungsbeschränkungen auf Einzugsgebiete .

Herbizide in Roh- und Trinkwässern eines Wasserversorgungsunternehmens - Analytik und Befunde -

K. Kötter, C. Schlett

1. Zusammenfassung

Die Wassergewinnung des Wasserwerkes Haltern und der Ruhrwasserwerke der Gelsenwasser AG beruht vorrangig auf der künstlichen Anreicherung des Grundwassers durch Versickerung von Oberflächenwasser. Sowohl im Rohwasser als auch in den Wässern nach der Bodenpassage wurden vor allem Triazine, Triazin-Metabolite und Phenylharnstoffe festgestellt. Besonders hoch sind die Konzentrationen an Atrazin und Chlortoluron. Die Belastung der Zuflüsse der Stevertalsperre Haltern ist um ein Mehrfaches stärker als die der Ruhr. Dennoch sind die Pflanzenschutzmittel auch hier ein Problem, da nicht damit gerechnet werden kann, daß jemals das gesamte Einzugsgebiet der Ruhr als Schutzgebiet ausgewiesen wird.

Im Hinblick auf die ab 1.10.1989 geltenden Grenzwerte der Trinkwasser-Verordnung wird in Kürze im Wasserwerk Haltern zur Eliminierung der Pflanzenschutzmittel Aktivkohle-Pulver eingesetzt. Die Maßnahme hat provisorischen Charakter und dient der Überbrückung bis zu dem Zeitpunkt, an dem die Rohwasserqualität wieder einwandfrei ist. Die Sanierung des Talsperren-Einzugsgebiets, d.h. eine Harmonisierung von landwirtschaftlicher und wasserwirtschaftlicher Nutzung, ist das Ziel groß angelegter Untersuchungen.

2. Einleitung

Die Belastung der Umwelt durch Pflanzenschutzmittel wird vorrangig im Hinblick auf die Beeinträchtigung solcher Trinkwässer diskutiert, die aus natürlich gebildetem Grundwasser gewonnen werden. Andererseits ist bei Pflanzenschutzmitteln, die über Uferfiltration oder künstliche Grundwasseranreicherung in das Trinkwasser gelangen können, mit noch schwerer wiegenden Auswirkungen zu rechnen.

In Nordrhein-Westfalen ist diese Art der Wassergewinnung sehr verbreitet und die unverzichtbare Grundlage der Trinkwasserversorgung von über 6 Millionen Menschen (im Ruhrgebiet, im Münsterland und am Niederrhein). Daher hat diese Frage hier besondere umweltpolitische Bedeutung.

Bis vor einigen Jahren war die Meinung verbreitet, daß Pflanzenschutzmittel in erster Linie kleinere Wasserwerke gefährden und daß größere schon allein wegen der Mischung unterschiedlicher Teilströme geringeren Risiken ausgesetzt sind. Dies war ein Irrtum, wie im folgenden dargelegt werden soll.

Der Fall Haltern ist als ein wichtiges Beispiel eines Nutzungskonfliktes zwischen Landwirtschaft und Wasserwirtschaft anzusehen, bei dem trotz der unterschiedlichen Aufgaben beide Seiten um gemeinsame Problemlösungen bemüht sind. Vermutlich kann dieses Umweltproblem aber nur durch einschneidende Maßnahmen gelöst werden. Doch sollte nicht übersehen werden, daß außer dem Wasserwerk Haltern auch weitere Wasserwerke mit Anreicherung von Oberflächenwasser gefährdet oder bereits betroffen sind, so z.B. auch die Wasserwerke an der Ruhr.

3. Das Wasserwerk Haltern

Zum Verständnis der Zusammenhänge zwischen Pflanzenschutzmittel-Anwendung im Wassereinzugsgebiet und deren Auswirkungen auf die Qualität des Trinkwassers ist eine Erläuterung der örtlichen Gegebenheiten notwendig.

Von seiner Entstehung her ist das Wasserwerk Haltern ein Grundwasserwerk auf der Basis des Aquifers "Halterner Sande", mächtige Meeressande der Kreidezeit, die ein reines und relativ weiches Wasser liefern. Weil das zur

Verfügung stehende Grundwasser nicht ausreicht, um den heutigen Bedarf zu decken, wird es mit Wasser aus dem Lippezufluß Stever und dem Halterner Mühlenbach künstlich angereichert (1). Lippewasser ist hierfür wegen seines hohen Salzgehaltes nicht geeignet.

Die Stevertalsperren Haltern und Hullern (Bild 1) wurden als Rohwasserspeicher gebaut, um sommerliche Niedrigwasserperioden überbrücken zu können. Das Oberflächenwasser wird aber ausschließlich zur Grundwasseranreicherung verwendet.

Das Wasserwerk Haltern ist heute eines der größten der Bundesrepublik. Es versorgt über eine Million Menschen sowie Gewerbe und Industrie in 20 Städten der Emscherzone und des Münsterlandes. Großabnehmer sind die Städte Duisburg und Münster. Die jährliche Förderung liegt bei ca. 110 Mio m^3.

Das Talsperren-Einzugsgebiet umfaßt das Stevergebiet und das etwa halb so große, westlich davon gelegene Mühlenbachgebiet (Bild 2). Beide unterscheiden sich aufgrund ihrer hydrogeologischen und ihrer geographischen Verhältnisse. Während der Untergrund im Stevergebiet mehr kalkig/mergelig ist, herrschen im Mühlenbachgebiet Sande vor, die zum Teil moorigen Charakter haben. Demzufolge ist das Steverwasser deutlich härter als das Mühlenbachwasser und ärmer an naturgegebenen Huminstoffen. Infolge der geringeren Speicherfähigkeit des Untergrundes - auch gibt es mehr hängige Flächen im Einzugsgebiet der Stever - ist diese stärkeren Abflußschwankungen unterworfen als der Mühlenbach. Er entwässert ein vorwiegend ebenes Gelände mit hohen Grundwasserständen.

Das Talsperren-Einzugsgebiet hat trotz der darin lebenden ca. 120000 Einwohner ländlichen Charakter. Industriebetriebe und andere Abwasserproduzenten sind keine existenzielle Gefahr für das Wasserwerk; umso mehr Bedeutung haben die Probleme, die sich aus der landwirtschaftlichen Nutzung ergeben (Tab. 1). Im Vergleich zum Stevergebiet weist das Mühlenbachgebiet prozentual etwas weniger Ackerland und dafür etwas mehr Wald auf.

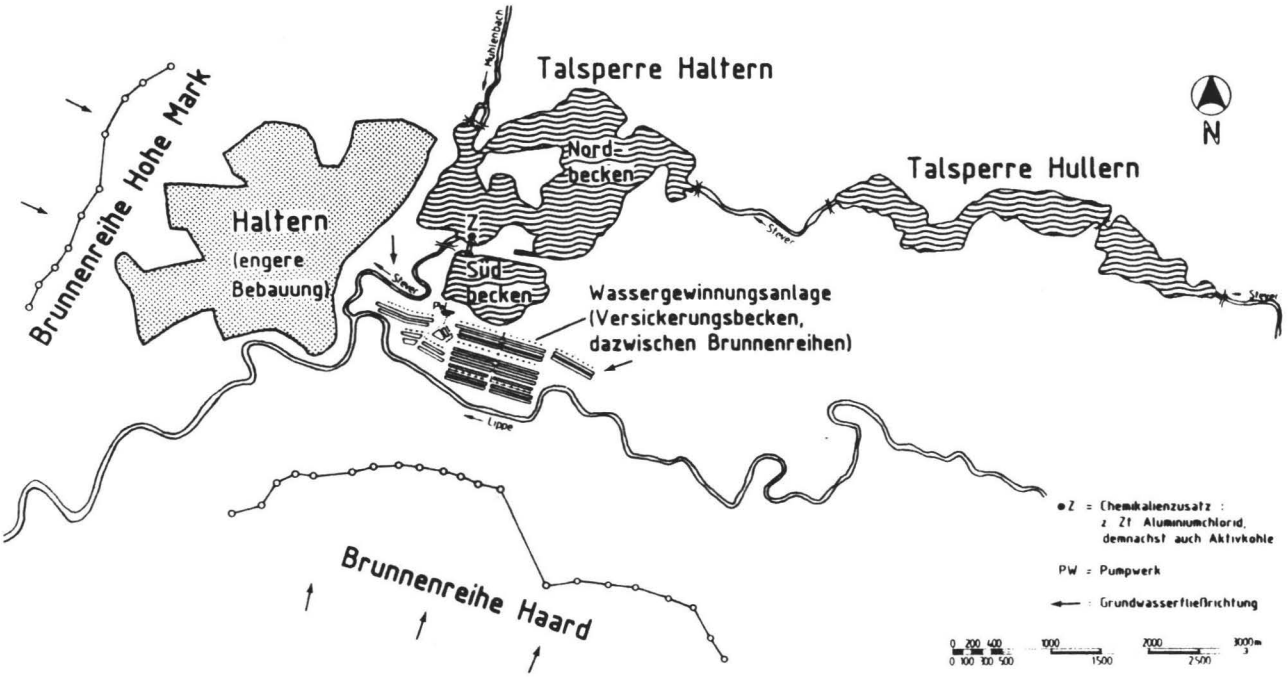


Bild 1: Die Talsperren Haltern und Hullern mit den Wassergewinnungsanlagen des Wasserwerkes, Lageplan

Tabelle 1: Nutzung des Talsperren-Einzugsgebiets nach (2)

	insgesamt		Stever	Mühlenbach
	km²	%	%	%
Wald	203,8	23,2	19,0	31,0
Grünland	263,1	30,0	31,0	28,0
Ackerland	382,1	43,5	47,0	37,0
bebaute Fl.	29,4	3,3	3,0	4,0
Gesamtfläche	878,4	100,0	100,0	100,0

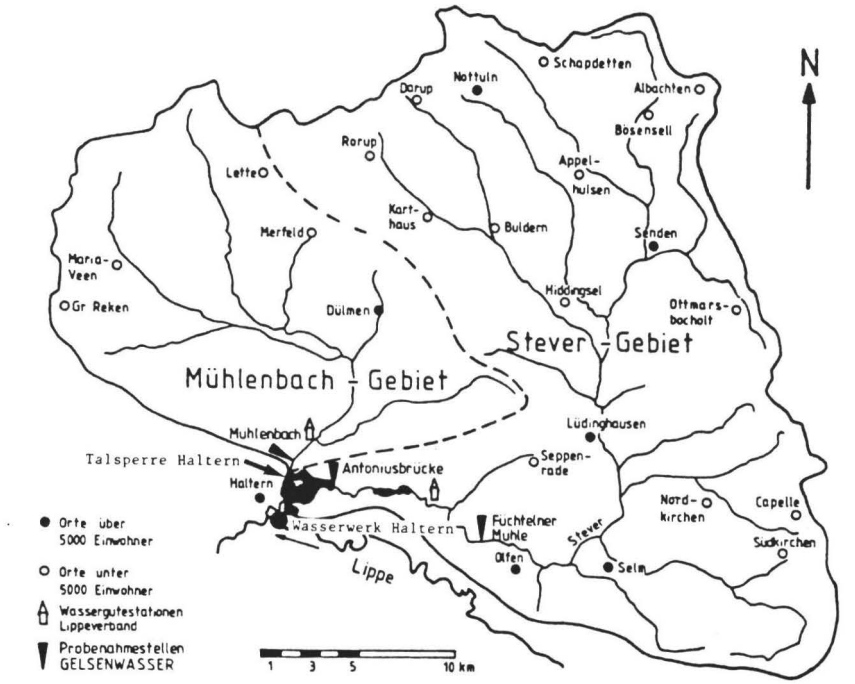


Bild 2: Einzugsgebiet der Talsperre Haltern, Lageplan

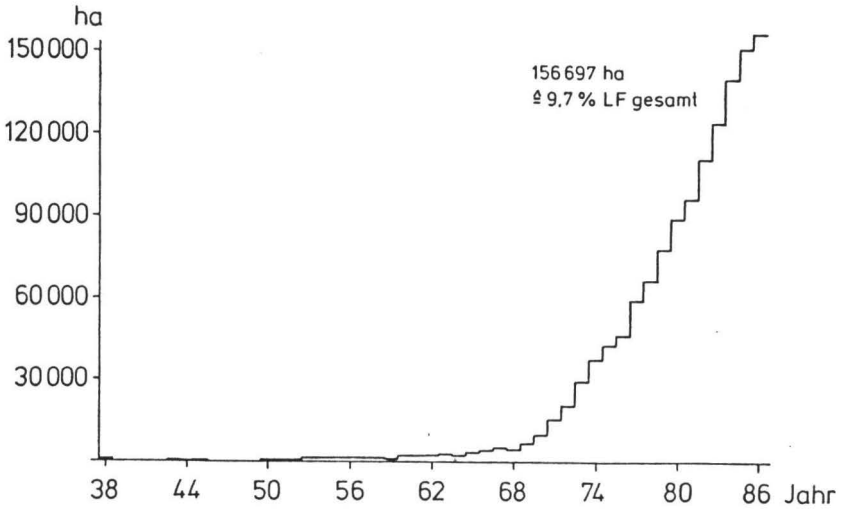


Bild 3: Grünmaisanbau in Nordrhein-Westfalen nach (3)

Eine besondere Rolle spielt in beiden Gebieten der Mais. Die Anbauflächen von Grünmais haben in Nordrhein-Westfalen während der letzten Jahre stark zugenommen (Bild 3). Es ist davon auszugehen, daß die Atrazinanwendung im Stevergebiet mindestens in gleicher Weise gesteigert wurde.

Eine Übersicht über die Aufbereitung des Oberflächenwassers gibt das Fließschema des Bildes 4. Erster Schritt ist eine Flockung, verbunden mit einer Phosphat-Fällung, innerhalb der Talsperre Haltern an der Verbindungsstelle vom Nord- zum Südbecken. Auf die in das Schema bereits eingetragene, künftige Aktivkohle-Dosierung wird später eingegangen. Vom Südbecken aus gelangt das Oberflächenwasser in die Versickerungsbecken.

Das Wasserwerk Haltern gibt kein Wasser als Trinkwasser ab, daß sich nicht zuvor mindestens 6 Wochen oder länger in den gut filtrierenden, 200 m mächtigen Halterner Sanden aufgehalten hat. Bild 1 zeigt südlich der Talsperre Haltern die Wassergewinnungsanlage mit den Versickerungsbecken. Zwischen denselben befinden sich die Brunnengalerien. Diesen strömen von Nordosten und Norden her sowie aus dem Bereich der nordöstlich gelegenen Borkenberge

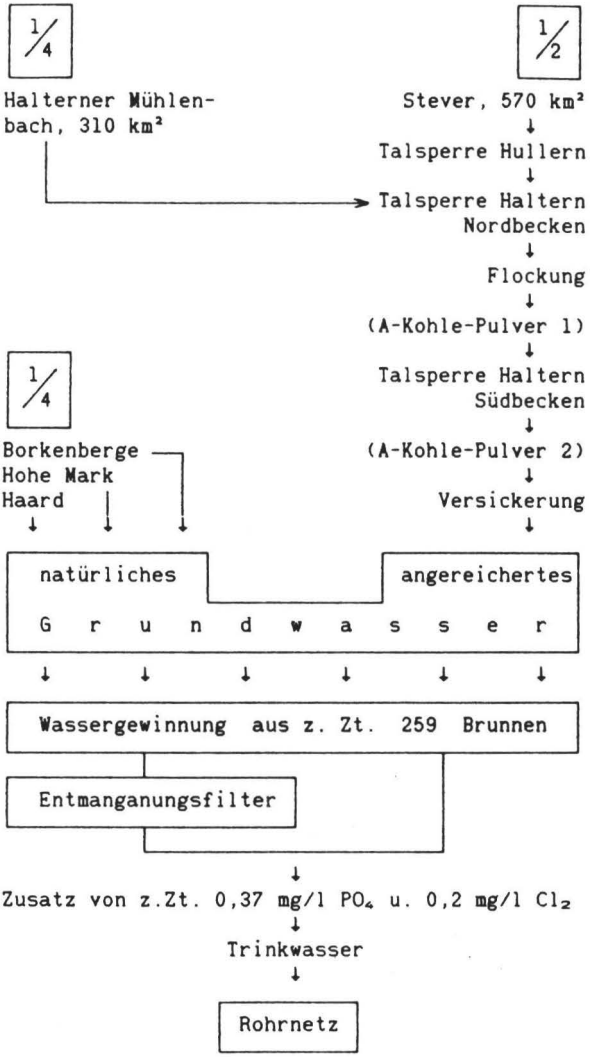


Bild 4: Wasserwerk Haltern, Fließschema (A-Kohle-Dosierung zur Entfernung von Pflanzenschutzmitteln noch nicht in Betrieb)

jährlich etwa 17 Mio m^3 natürlich gebildetes Grundwasser zu. Außerdem werden südlich der Lippe in den Waldgebieten der Haard und westlich der Stever in der Hohen Mark jährlich über 10 Mio m^3/a sehr weiches, reines Grundwasser gewonnen. Dieses Wasser wird in die Gesamtförderung des Wasserwerkes Haltern eingemischt, so daß eine einheitliche Qualität entsteht.

4. Erste Atrazinbefunde im Roh- und Trinkwasser Haltern

Die Vorträge des 5. Fachgesprächs "Gewässer und Pflanzenschutzmittel" (4) waren Veranlassung, verschiedene Wasserproben aus Haltern und von der Ruhr zunächst auf Triazine untersuchen zu lassen. Dies führte 1986 zu der überraschenden Feststellung, daß im Vergleich zur Ruhr die Talsperre Haltern und auch das Trinkwasser stärker belastet sind. Als dies den Aufsichtsbehörden, der Fachwelt und der Öffentlichkeit mitgeteilt wurde, war die Verwirrung zunächst groß. Seitens des Umwelt-Ministeriums Nordrhein-Westfalen wurde am 3.4.1987 das sogenannte Atrazinverbot verfügt. Es betraf räumlich das gesamte Einzugsgebiet der Talsperre Haltern und sachlich alle Pflanzenschutzmittel mit einer W1-, W2- oder W3-Auflage, d.h. über 600 Handelsprodukte. Gegen den sofortigen Vollzug dieser Verfügung haben einige Landwirte stellvertretend für eine größere Zahl Widerspruch eingelegt. Das Oberverwaltungsgericht Münster gab demselben am 20.5.1987 statt, hob aber nur den sofortigen Vollzug auf. In der Sache selbst wurde noch nicht entschieden.

Wegen der umweltpolitischen Bedeutung des Falles Haltern und wegen des allgemeinen Interesses an dessen weiterer Entwicklung berichtet Gelsenwasser regelmäßig den zuständigen Behörden und zahlreichen anderen Dienststellen und Fachleuten über die Entwicklung der Atrazingehalte von Stever, Mühlenbach und Trinkwasser Haltern (Bild 5). Die Trinkwasser-Durchschnittswerte liegen zwischen 300 und 700 ng/l Atrazin. Von den drei Rohwasserteilströmen ist das natürliche Grundwasser der Borkenberge, der Haard und der Hohen Mark nicht meßbar mit Pflanzenschutzmitteln belastet, das Mühlenbachwasser mäßig und das Steverwasser am stärksten.

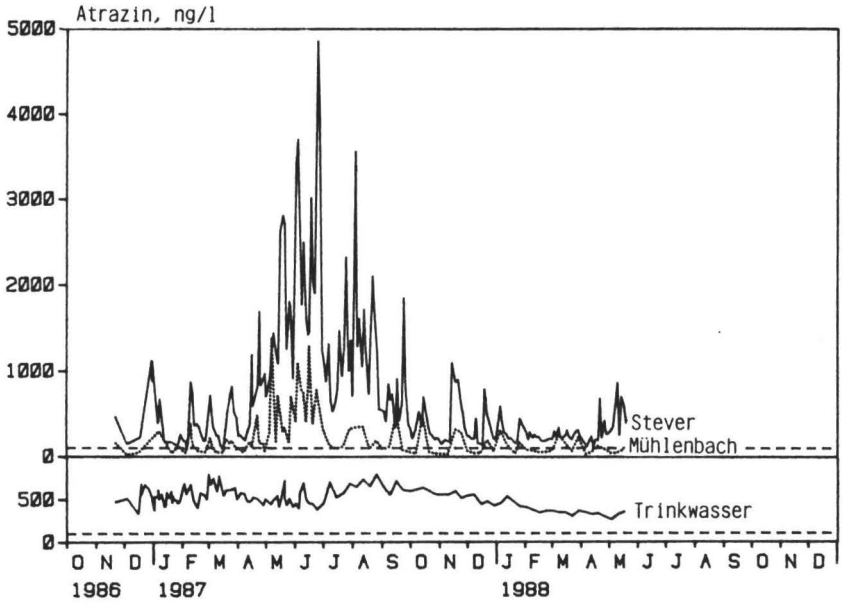


Bild 5: Atrazin-Gehalte im Roh- und Trinkwasser des Wasserwerkes Haltern (seit Dezember 1986)

------ = zukünftiger Trinkwassergrenzwert 100 ng/l

Der Vergleich von Rohwasser und Trinkwasser unter Berücksichtigung der Wassermengen zeigt, daß die Langsamsandfiltration mit anschließender mehrwöchiger Bodenpassage trotz hoher Eliminierung anderer störender Wasserinhaltsstoffe in Bezug auf Atrazin kaum wirksam ist.

Obwohl dieser Wirkstoff im Talsperren-Einzugsgebiet in beachtlichen Mengen eingesetzt wird, wäre es dennoch falsch, nur Mais und Atrazin zu betrachten. Es muß mit einer großen Zahl weiterer Mittel gerechnet werden (Tab. 2). Im Regierungsbezirk Münster wurden im Grundwasser neben Atrazin hauptsächlich Isoproturon, Chlortoluron und Simazin gefunden (6).

Tabelle 2: Herbizide mit häufiger Anwendung im Talsperren-Einzugsgebiet nach (5)

Triazine	Harnstoff-verbindungen	Phenoxyalkan-karbonsäuren	Sonstige Wirkstoffe
Atrazin Simazin Terbutyl-azin Cyanazin Terbutryn	Chlortoluron Isoproturon Methabenz-thiazuron Metsulfuron-methyl Linuron	CMPA CMPP 2.4-DP	Bromoxynil Ioxynil Bentazon Bromfenoxim Dicamba Dinoseb-acetat Pendimetha-lin Trifluralin Dinoterb Flurenol Bifenox

5. Pflanzenschutzmittel-Analytik

Das Ziel der betrieblichen Analytik ist es, eine Multimethode zu finden, mit der in einem Arbeitsgang möglichst viele Einzelsubstanzen und Substanzgruppen erfaßt werden können.

Nachdem 1986 erstmalig beauftragte Laboratorien im Roh- und Trinkwasser Haltern Atrazin nachgewiesen hatten, konzentrierte sich die eigene Analytik zunächst auf eine möglichst umfassende Bestimmung von Triazinen, Triazin-Metaboliten und einigen anderen Wirkstoffen, deren Anwendung entsprechend (5) und (7) zu vermuten war. Routinemäßig werden z.Zt. 33 Wirkstoffe bestimmt (Tab. 3).

Tabelle 3: Liste der z.Zt. regelmäßig bestimmten Wirksubstanzen

Atrazin	Pendimethalin
Simazin	Metribuzin
Propazin	Chlortoluron
Terbutylazin	Isoproturon
Cyanazin	Methabenzthiazuron
Desisopropyl-Atrazin	Bentazon
Desethyl-Atrazin	Bromoxynil
Desethyl-Terbutylazin	Ioxynil
Atraton	2.4-D
Prometon	2.4-DB
Methoprotryn	2.4-DP
Sebutylazin	2.4.5-T
Ametryn	2.4.5-TP
Desmetryn	CMPA
Terbutryn	CMPB
Metolachlor	CMPP
Metazachlor	

Die Bestimmung der Pflanzenschutzmittelwirkstoffe gliedert sich in die Teilschritte Extraktion und Anreicherung, Extraktreinigung ("Clean-Up"), chromatographische Auftrennung, Detektion, Identifizierung und Quantifizierung (Bild 6). Die Anreicherung der Wirkstoffe aus der Wasserprobe erfolgt durch Festphasenextraktion (8). Doch werden für die Extraktion 3 g Festphasenmaterial verwendet, da Versuche gezeigt haben, daß erst diese Menge eine nahezu quantitative Extraktion der Triazin-Metabolite Desethyl-Atrazin, Desisopropyl-Atrazin und Desethyl-Terbutylazin gewährleistet. Der Anreicherung folgt ein Clean-Up an Florisil bzw. Kieselgel, um ebenfalls miterfaßte organische Matrixsubstanzen abzutrennen. Das gaschromatographische System zur Auftrennung der Extrakte (Trennkapillare, Temperaturprogramm) ist so optimiert, daß sogar problematische Trennungen wie Desethyl-Atrazin von Methabenzthiazuron möglich sind.

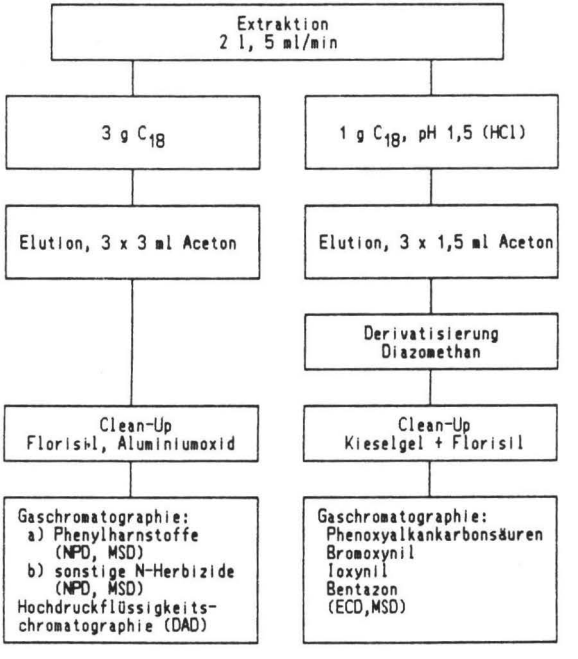


Bild 6: Bestimmung von Pflanzenschutzmitteln in Wasser, Bearbeitungsschema

Die von der Trennsäule kommenden Substanzen werden routinemäßig durch einen stickstoffsensitiven Detektor (PND), in manchen Fällen auch durch einen ECD nachgewiesen. Bei der gaschromatographischen Bestimmung der Phenylharnstoffe Isoproturon und Chlortoluron beruht die Analytik auf der Erfassung von Pyrolyseprodukten, die unter genau einzuhaltenden Bedingungen bei der Chromatographie gebildet werden. Die Bestimmung von Bentazon, Ioxynil und Bromoxynil, bei der auch die Phenoxyalkankarbonsäuren miterfaßt werden, weicht insoweit von der allgemeinen Vorgehensweise ab, als hier die Anreicherung aus einer auf pH 1,5 angesäuerten Wasserprobe erfolgt. Das Clean-Up schließt sich an den Derivatisierungsschritt an, der nötig ist, um diese Substanzen gaschromatographisch erfaßbar zu machen. Als Detektor dient ein ECD bzw. MSD.

Positive Befunde an Pflanzenschutzmitteln werden durch Massenspektrometrie in Verbindung mit einem MSD verifiziert (9). Die Bestimmbarkeitsgrenzen liegen im allgemeinen bei 10 bis 50 ng/l, in manchen Fällen auch bei 100 ng/l.

Alternativ zur Gaschromatographie wird zur Zeit versucht, die Bestimmungen mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie durchzuführen. Diese Analysenmethode ermöglicht nach Anreicherung die direkte Bestimmung von thermolabilen und nicht verdampfbaren Substanzen ohne Derivatisierung. Wie erste Ergebnisse zeigen, liegen hier die Bestimmbarkeitsgrenzen zwischen 50 und 100 ng/l.

Von den Wirkstoffen, deren Konzentration regelmäßig untersucht wird (Tab. 3), wurden insbesondere die in Tabelle 4 aufgeführten Substanzen nachgewiesen.

Tabelle 4: Pflanzenschutzmittel mit Konzentrationen über 100 ng/l im Rohwasser der Wasserwerke Haltern und an der Ruhr

Substanz	Haltern	Ruhr
Atraton	X	
Atrazin **)	X	X
Desethylatrazin *)	X	
Simazin	X	X
Terbutylazin	X	
Ametryn	X	
Metazachlor	X	
Methabenzthiazuron	X	
Chlortoluron *)	X	
Isoproturon	X	

*) über 100 ng/l auch im Trinkw. Haltern
**) " " " " " " " und Ruhr

6. Analysenergebnisse Wasserwerk und Talsperre Haltern

Besonders aufschlußreich zur Klärung der Frage, wie die Pflanzenschutzmittel in die Gewässer gelangen, ist die Gegenüberstellung von Atrazin im Oberflächenwasser zur Niederschlagsmenge und zur Abflußkurve der Stever (Bild 7).

Die Atrazinkonzentrationen steigen jeweils nach stärkeren Regenfällen an. Die Spitzen der beiden Kurven von Niederschlag und Atrazinkonzentration laufen bis April nahezu parallel. Mitte April setzt dann die Spritzperiode ein, so daß die Niederschlagsabhängigkeit nunmehr von den unmittelbaren Einflüssen landwirtschaftlicher Tätigkeit überlagert wird. Aber auch in dieser Phase treten die Spitzenwerte nach Regentagen auf.

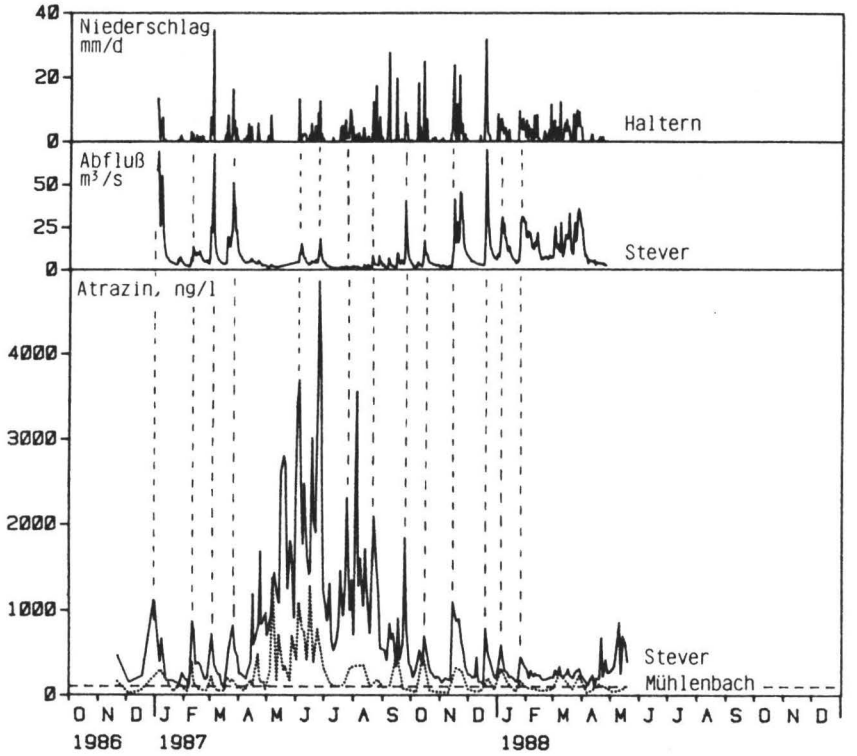


Bild 7: Zusammenhang zwischen Atrazin-Gehalt und Niederschlag bzw. Wasserführung von Stever und Mühlenbach (seit Dezember 1986)

Im Hinblick auf eine Sanierung des Wasservorkommens interessierte die Frage, welche Atrazinmengen im Grundwasserleiter, d.h. in den für die Bodenpassage genutzten Halterner Sanden, gespeichert und welche Maßnahmen erforderlich sind, um das inzwischen gebildete Depot abzubauen bzw. auszuspülen. Untersuchungen haben gezeigt, daß der größte Anteil des Atrazins im Porenwasser lokalisiert ist. Die Sande sind offenbar nicht in der Lage, Atrazin adsorptiv zu speichern. Es läßt sich bei ausreichendem Wasserdurchsatz relativ leicht auswaschen.

Neben Atrazin wurden weitere Triazine in höheren Konzentrationen nachgewiesen. Der Metabolit Desethylatrazin erreichte im Rohwasser 810 ng/l. Im Trinkwasser bewegen sich die Gehalte zwischen 100 und 370 ng/l (Bild 8). Für Simazin wurden in der Stever Werte bis etwa 500 ng/l gemessen; im Trinkwasser liegt die Konzentration zwischen 40 und 70 ng/l. Das als Ersatzstoff für Atrazin in Betracht gezogene Terbutylazin wurde in der Stever erstmals Anfang Mai 1987 nachgewiesen und erreichte hier eine Maximalkonzentration von 920 ng/l (Bild 8). Der Gehalt im Trinkwasser bewegt sich zwischen 30 und 50 ng/l.

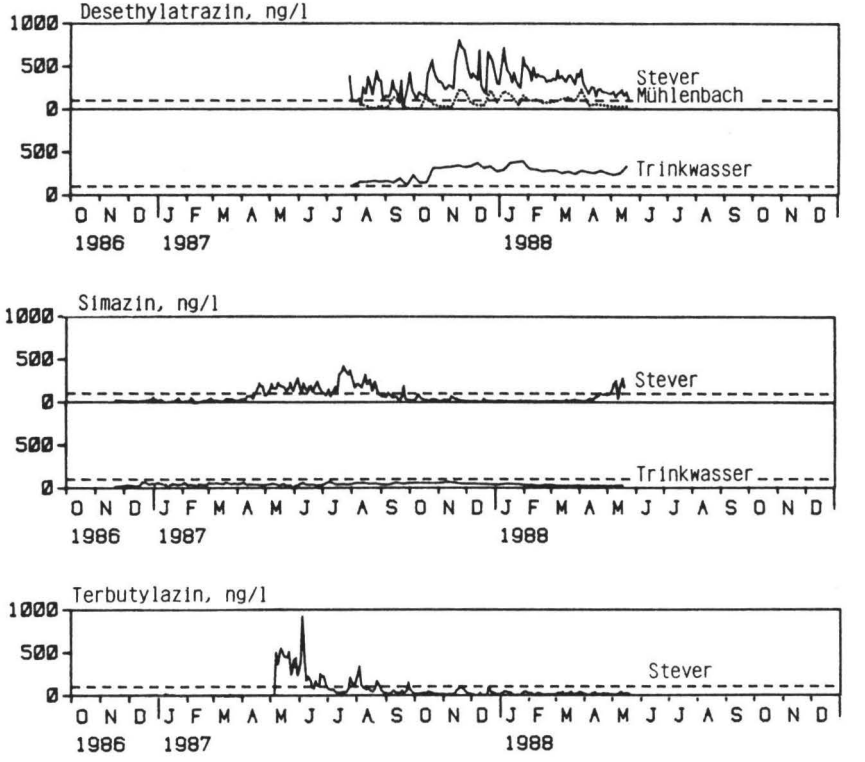


Bild 8: Gehalte an Desethylatrazin, Simazin und Terbutylazin im Roh- und Trinkwasser Haltern

Besonderes Interesse verdienen die Harnstoffderivate, die bevorzugt im Wintergetreide eingesetzt werden und die sich somit in der Ausbringung deutlich von den Triazinen unterscheiden. Die Konzentration an Methabenzthiazuron in der Stever lag kurzfristig bei 1000 ng/l (Bild 9). Im Trinkwasser wurde es aber bisher noch nicht nachgewiesen. Dagegen ist zukünftig Chlortoluron als ein Problemstoff zu betrachten, dessen Bedeutung offenbar noch weit über die des Atrazins hinausgeht (Bild 9). Chlortoluron weist im Rohwasser und im Trinkwasser Haltern im Vergleich zum Atrazin etwa doppelt so hohe Konzentrationen auf. Außerordentlich unangenehm ist, daß es von der Biologischen Bundesanstalt nicht als wassergefährend eingestuft ist, d.h. daß es keinerlei W-Auflagen hat. Die Einschränkung der Anwendung dieser Substanz erfordert daher zusätzliche rechtliche Schritte.

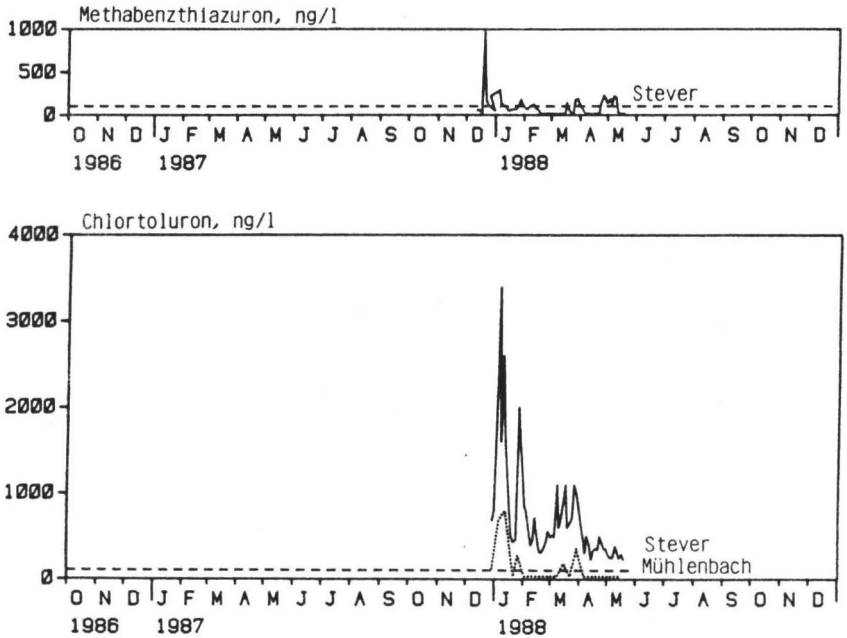


Bild 9: Gehalte an Harnstoffverbindungen im Rohwasser des Wasserwerkes Haltern

7. Analysenergebnisse Talsperreneinzugsgebiet

Die unterschiedliche Pflanzenschutzmittel-Belastung von Stever und Halterner Mühlenbach bedarf einer Aufklärung. Zu diesem Zweck wurden seit Januar dieses Jahres die Hauptzuflüsse der beiden Bäche monatlich untersucht. Die Bilder 10 und 11 zeigen die bisher vorliegenden Durchschnittswerte in Form von Fließdiagrammen. Bei allen Wirkstoffen liegen die höchsten Konzentrationen im Osten oder im Nordosten des Talsperren-Einzugsgebiets.

Eine erste Deutung dieses Phänomens liefert die hydrogeologische Karte Nordrhein-Westfalen des Geologischen Landesamtes. Während im Westen und Südwesten des Talsperreneinzugsgebiets mehr die durchlässigen Schichten dominieren (Halterner Sande und andere), sind im Osten mehr die wasserundurchlässigen und unergiebigen Kalkmergel und Mergel der Oberkreide sowie die Geschiebemergel des Quartärs verbreitet. Die höchsten Pflanzenschutzmittel-Gehalte finden sich in den Bächen, die die undurchlässigen Schichten entwässern. Dieses sind gleichzeitig die Gebiete mit deutlicheren Geländeneigungen. Dies und ebenso der synchrone Verlauf von Pflanzenschutzmittel-Konzentration und Wasserführung (Bild 7) deuten darauf hin, daß erhebliche Wirkstoffmengen aufgrund oberirdischer Abschwemmung in die Fließgewässer gelangen.

8. Analysenergebnisse Ruhrwasserwerke

Etwa die gleiche Trinkwassermenge, die das Wasserwerk Haltern fördert, gewinnt Gelsenwasser zur Versorgung weiter Bereiche der Emscherzone und des Münsterlandes in seinen Wasserwerken an der Ruhr. Das Wassergewinnungsprinzip ist das gleiche wie in Haltern (10), doch ist die Untergrundpassage kürzer. Auch sind bei den Pflanzenschutzmitteln wegen der gröberen Kornstruktur der Ruhrschotter nur geringe Eliminierungsraten zu erwarten.

Als Beispiel für die Ruhrwasserwerke der Gelsenwasser AG zeigt Bild 12 die Atrazingehalte im Roh- und Trinkwasser des Wasserwerkes Halingen. Hier, wie auch in anderen Ruhrwasserwerken, lagen die Werte 1987 zeitweise über dem zukünftigen Trinkwassergrenzwert von 100 ng/l. Neben Atrazin fand das Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen in den Nebenflüssen der Ruhr besonders reichlich Diuron (11).

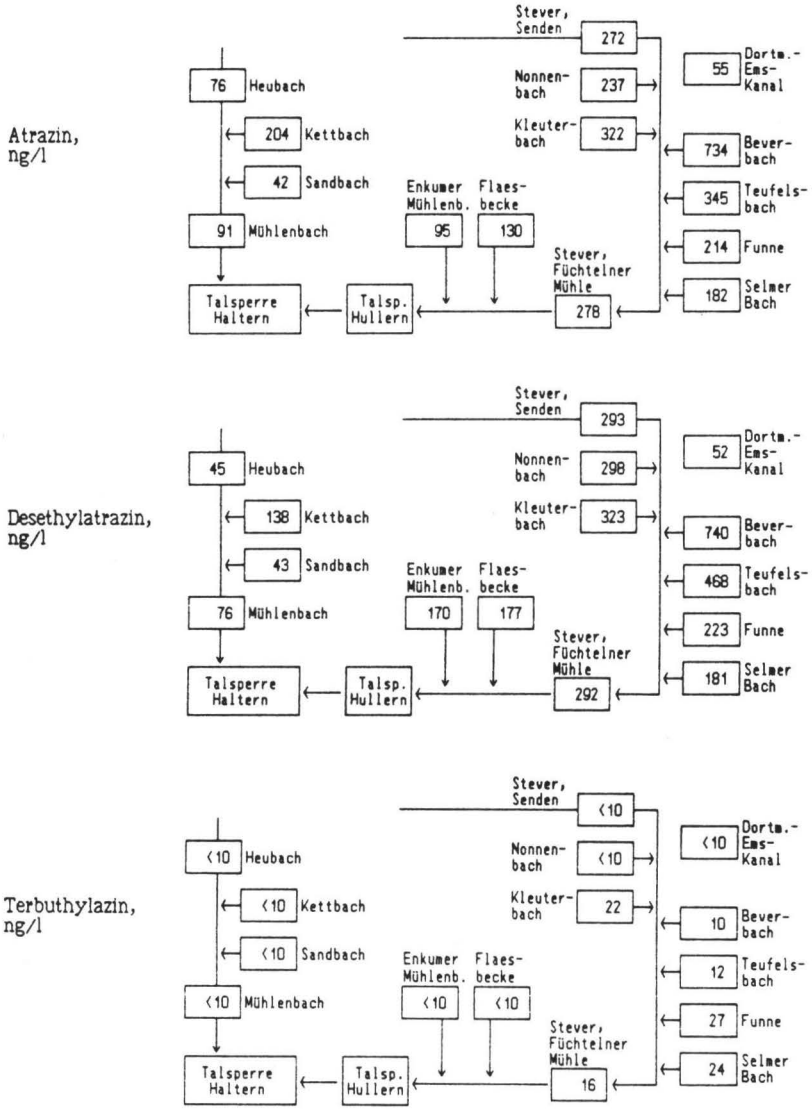


Bild 10: Triazin-Gehalte der Zuflüsse von Stever und Mühlenbach (geom. Jahresmittel 1988 bis einschließlich Mai)

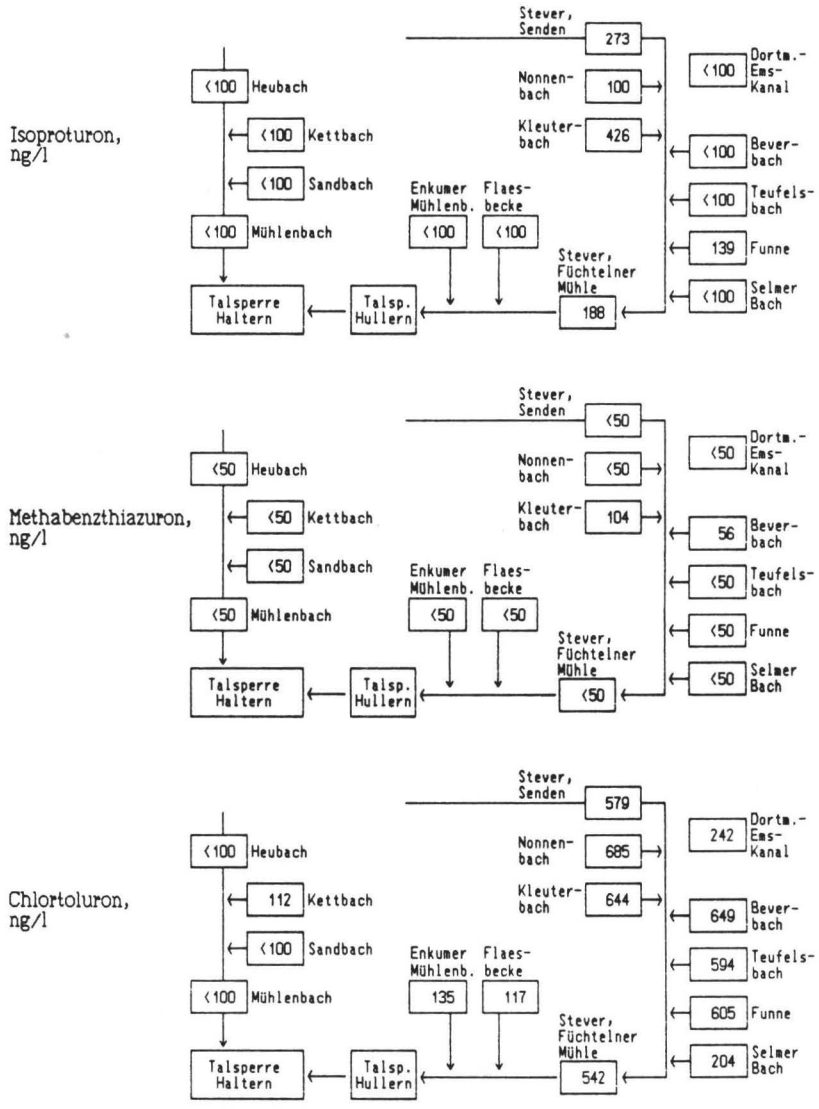


Bild 11: Gehalte an Harnstoffverbindungen der Zuflüsse Stever und Mühlenbach (geom. Jahresmittel 1988 bis einschließlich Mai)

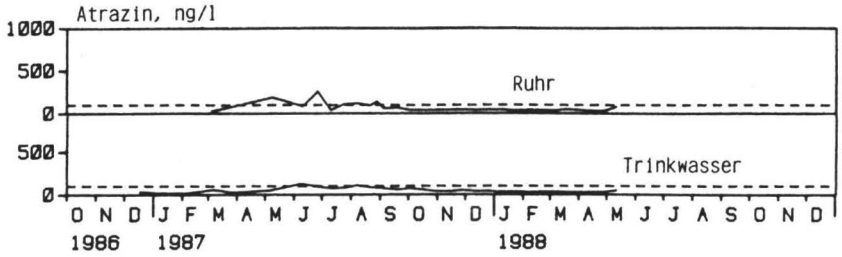


Bild 12: Atrazin-Gehalte im Ruhrwasser bei Fröndenberg und im Trinkwasser des Wasserwerkes Halingen

Die Herbizid-Belastung der Ruhr ist zwar weniger ausgeprägt als die der Halterner Gewässer, doch ist sie deshalb problematisch, weil es ein Schutzgebiet für die Ruhr weder gibt noch jemals geben wird. Es greifen auch keine Verordnungen, die an das Vorhandensein von Schutzgebieten oder an das Vorhandensein von Einzugsgebieten solcher Talsperren anknüpfen, die der Trinkwasserversorgung dienen.

9. Forschungsarbeiten als Grundlage eines Sanierungsplans Haltern

Nachdem in Haltern das Ausmaß der Gewässer- und der Trinkwasserbeeinträchtigungen erkannt worden war, stellte sich die Frage nach einem Ausweg aus dieser Situation. Ein wichtiger Punkt bei den Zulassungsprüfungen der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft war in der Vergangenheit die Reinigungsleistung der Böden. Diese ist aber ohne Bedeutung, wenn die Pflanzenschutzmittel infolge von Starkregen unmittelbar in die Oberflächenwässer und von hier aus in die Versickerungsbecken der Wasserwerke gelangen. Abspülungen an der Oberfläche geschehen insbesondere bei schwer durchlässigen Böden in Hanglagen. Hier ist das Oberflächenwasser durch Pflanzenschutzmittel viel stärker gefährdet als das Grundwasser.

Tabelle 5: Näherungsweise Bilanzierung der Pflanzenschutzmittel im Einzugsgebiet der Talsperre Haltern (auf der Grundlage eines angenommenen Verbrauchs von jährlich beispielsweise 2 kg/ha Ackerfläche)

Grundannahmen		Rechenwerte	
			PSM-Wirkstoff
Gesamtfläche (GF)	880 km²	Emission insgesamt	76000 kg/a
Landwirtsch. Fläche (LF)	645 km²	umgerechnet auf 240 Mio m³	320 µg/l
Ackerfläche (AF)	382 km²	Trinkwasser-Verordnung Grenzwert	0,5 µg/l
Talsperrenzufluß (Q)	240 Mio m³/a	Grenzwert, bezogen auf Emission	0,16 %
Ausbringung PSM-Wirkstoff	2 kg/(ha AF·a)	Notwendige Eliminierung	> 99,8 %

Wegen dieser besonderen Gefährdung und erheblichen Bedeutung der Gewinnung von Uferfiltrat und angereichertem Grundwasser für die öffentliche Trinkwasserversorgung ist das Oberflächenwasser schutzbedürftig und schützenswert. Wie labil das System "Pflanzenschutzmittel in der Umwelt" ist, zeigt sich bei einer ganz einfachen Bilanzierung (Tab. 5). Die Zahlen im einzelnen sollen nicht diskutiert werden. Doch ergibt die Rechnung, daß z.B. im Talsperren-Einzugsgebiet über 99,8 % der durchschnittlich angewendeten Pflanzenschutzmittel zu eliminieren sind, wenn im Wasserwerk Haltern der Trinkwasser-Grenzwert eingehalten werden soll.

Damit stellt sich die Grundsatzfrage: Wie schützt man nachhaltig große, landwirtschaftlich genutzte Talsperren-Einzugsgebiete vor Gewässerverunreinigungen durch Pflanzenschutzmittel?

Die Landwirtschaftskammer Westfalen-Lippe und die Gelsenwasser AG haben gemeinsam das Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes gebeten, diese Frage im Rahmen eines groß angelegten Forschungsvorhabens zu untersuchen (12).

10. Provisorische Pflanzenschutzmittel-Entfernung mittels Aktivkohle

Unabhängig von allen Gewässerschutz-Bestrebungen muß der Betreiber eines Wasserwerks von der Größenordnung Haltern auch die Alternative der Rohwasserreinigung untersuchen. Versuche im Labormaßstab ergaben, daß sich eine solche in Haltern kurzfristig nur durch Dosierung von Aktivkohlepulver erreichen läßt.

Als Dosierstellen kommen die Verbindungsstelle zwischen Talsperren-Nord- und -Südbecken und die drei Rohwasserentnahmen aus der Talsperre in Betracht (Bild 4). Im ersten Falle lagert sich die beladene Aktivkohle im Südbecken, im zweiten in den Versickerungsbecken ab. Beide Wege sind gangbar.

Neben hohen Aktivkohle-Kosten ist aber mit Folgeproblemen zu rechnen. Es können sich die Laufzeiten der Filterbecken verkürzen; die Sedimentbildung in der Talsperre wird sicherlich beschleunigt. Hier stellt sich ein Entsorgungsproblem, das vorerst noch ungelöst ist.

Da die beschriebene Art der Pflanzenschutzmittel-Entfernung am Rohwasser ansetzt, d.h. vor der Bodenpassage, muß ausreichend früh begonnen werden, um auch nach dem 1. Oktober 1989 ein Trinkwasser abgeben zu können, das der Trinkwasser-Verordnung entspricht. Es muß die notwendige Zeit zur Verfügung stehen, um den pflanzenschutzmittelhaltigen Inhalt des Talsperren-Südbeckens und den des Aquifers gegen gereinigtes Wasser auszutauschen.

11. Schlußbetrachtungen

Die künftige Entwicklung der Rohwasserqualität Haltern verdient im Hinblick auf ähnliche Fälle allgemeines Interesse. Als kurzfristig wirksames Mittel zur Gewährleistung einwandfreier Trinkwasserqualität kommt nur der Einsatz von Aktivkohle in Betracht. Die Kosten werden in der Größenordnung von jährlich 10 bis 20 Millionen DM liegen. Bedauerlich ist, daß diese zunächst einseitig zu Lasten der Trinkwasserverbraucher gehen werden. Hierzu bedarf es einiger grundsätzlicher Anmerkungen:

- Dieser Weg muß beschritten werden, weil ein Lösungsvorschlag "Ausnahmegenehmigung" weder dem Trinkwasserkunden noch dem Unternehmen Gelsenwasser zugemutet werden kann. Ausnahmegenehmigung bedeutet behördlich festgestellte Produktdisqualifikation und würde zu einem nicht tragbaren Vertrauensschwund führen.

- Wenn der Trinkwasserkunde schon, obwohl er nicht der Verursacher ist, die Mängelbeseitigung finanziert, kann ihm nicht zusätzlich auch noch eine Ausgleichszahlung an die Landwirtschaft für künftige Gewässerschutzmaßnahmen zugemutet werden.

- Die Pflanzenschutzmittel-Entfernung Haltern ist in technischer Hinsicht als Provisorium konzipiert (geringe Investitionskosten, dafür höhere Betriebskosten). Dies hat den Vorteil, daß die Aktivkohle-Dosierung sogleich wieder beendet werden kann, wenn die Gewässersanierung vollzogen ist. Auf dieses Ziel muß hingearbeitet werden.

Literatur

1. Schmidt, W.-D.: Das Pumpwerk Haltern des Wasserwerks für das nördliche-westfälische Kohlenrevier. Kommunalwirtschaft 1960, Heft 6, S. 215-256

2. Sprenger, F.-J.: Untersuchungen über die Phosphor- und Stickstoffbelastungen der Zuflüsse eines Sees. I. Teil: Jahrb. Vom Wasser 34 (1968), S. 146-157, II. Teil: Jahrb. Vom Wasser 35 (1969), S. 137-149

3. Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen, nicht veröffentlichte Darstellung 1988

4. Grundwasserbeeinflussung durch Pflanzenschutzmittel. Bericht über das 5. Fachgespräch Gewässer und Pflanzenschutzmittel in Berlin 21./22.11.1985. Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene Nr. 68, herausgegeben von G. Milde und P. Friesel, Stuttgart/New York (Gustav Fischer Verlag) 1987

5. Landwirtschaftskammer Westfalen-Lippe, nicht veröffentlichte Angaben 1987

6. van Berk, W.: Grundwasserbelastung in NRW. LWA-Materialien Nr. 2/88, herausgeg. v. Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen, S. 98-102, Düsseldorf 1988

7. Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Rückstandslisten , Braunschweig 1985

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. Schulz, J., Schlett, C.: Bestimmung von stickstoffhaltigen Herbiziden und Atrazin-Metaboliten in Wasser. Applikationsschrift der Fa. Hewlett-Packard GmbH, Waldbronn 1988

10. Ruhrverband: Ruhrwassergütebericht 1986, S. 20-44, Essen (Eigenverlag) 1987

11. Staatliches Amt für Wasser- und Abfallwirtschaft Hagen, Schreiben vom 20.10.1987

12. Litz, N. u. Kleine, W.: Strategien der Sanierung eines Einzugsgebiets - Vortrag beim 6. Fachgespräch des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene am 1.6.1988 in Berlin, veröffentlicht ebenfalls in diesem Tagungsbericht

Verhalten ausgewählter Pflanzenschutzmittel im Grund- und Trinkwasserbereich

F. Frimmel, H.-J. Brauch

Zusammenfassung

Das Vorkommen von PSM in Grund-, Oberflächen- und Rohwässern hat inzwischen zu einer z.T. erheblichen Beeinträchtigung der betreffenden Trinkwässer geführt. Lediglich durch aufwendige und kostspielige Aufbereitungsverfahren wie z.B. die kontrollierte Aktivkohlefiltration können PSM-Wirkstoffe weitgehend entfernt werden. Die Pestizidproblematik läßt sich jedoch nicht durch Reparaturmaßnahmen der Wasserwerke lösen, sondern nur durch die Vermeidung des PSM-Eintrags in die Gewässer.

1. Einleitung

In der neugefaßten Trinkwasserverordnung, die am 1. Oktober 1986 in Kraft getreten ist, wurden erstmals in Anlage 2 Nr. 13 Grenzwerte für chemische Stoffe zur Pflanzenbehandlung und Schädlingsbekämpfung einschließlich toxischer Hauptabbauprodukte festgelegt, die pro Einzelsubstanz 0,1 µg/l und in der Summe 0,5 µg/l betragen. Aufgrund insbesondere analytischer Schwierigkeiten sind diese Grenzwerte vorerst für die Dauer von drei Jahren ausgesetzt worden.

Wenn auch diese Grenzwerte vor allem aus Vorsorgegründen in die Trinkwasserverordnung Eingang gefunden haben und toxikologisch nicht begründet werden können, sind die Wasserversorgungsunternehmen ab 1. Oktober 1989 verpflichtet, auch die Grenzwerte für Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel (PSM) einzuhalten (§ 27 Abs. 2 TrinkwV) /1/.

2. Analytik

Die Überwachung und Kontrolle von Trink- und Grundwässern auf PSM erfordern spezielle Methoden der organischen Spurenanalytik, die nur in sehr gut ausgerüsteten Laboratorien mit entsprechender Erfahrung zur Verfügung stehen. Von den insgesamt 296 zugelassenen Wirkstoffen (Stand April 1988) sind z.Zt. nur für wenige Wirkstoffe ausreichend erprobte und abgesicherte Analysenverfahren im geforderten Konzentrationsbereich $\leq$ 0,1 µg/l bekannt. Die für pflanzliche und tierische Materialien erarbeiteten Methoden der Rückstandsanalytik lassen sich nicht ohne weiteres auf Trink- bzw. Grundwässer übertragen, da vor allem im Trinkwasserbereich deutlich niedrigere Nachweis- und Bestimmungsgrenzen erreicht werden müssen. Erschwerend kommt hinzu, daß die Palette der zu analysierenden PSM praktisch die gesamte organische Chemie umfaßt und die einzelnen Wirkstoffe von den physikalisch-chemischen Eigenschaften her z.T. sehr unterschiedlich sind. Auch die anderen in Gewässern zu findenden organischen Mikroverunreinigungen können die eindeutige Identifizierung der Pestizide und ihre Quantifizierung stören, so daß aufwendige Reinigungsschritte und Trennverfahren notwendig sind /2/.

Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über die chemischen Substanzklassen der Pflanzenbehandlungsmittel (Herbizide), die aufgrund ihrer weit verbreiteten Anwendung am ehesten zu Grund- und Trinkwasserkontaminationen führen können.

Tab. 1: Chemische Substanzklassen von Pflanzenbehandlungsmitteln (Herbizide)

- Anorganische Verbindungen
- Organische Phosphor- und Arsenverbindungen
- Alkohole und Aldehyde
- Substituierte Alkancarbonsäurederivate
- Chlorphenoxyessigsäure-Derivate
- Aromatische und hydroaromatische Carbonsäurederivate
- Phenolderivate
- Diphenylether
- Dinitroaniline
- Anilide
- Carbamate
- Thiocarbamate
- Harnstoffe
- Triazine
- Andere Heterocyclen
- Salzartige Heterocyclen

Zu den wichtigsten Substanzklassen zählen u.a. die Triazinderivate, die Chlorphenoxyalkancarbonsäuren, die Phenylharnstoffverbindungen und einige Phenolderivate. Bei den übrigen Substanzklassen weisen lediglich einzelne Wirkstoffe eine etwas größere Bedeutung auf.

Für die Analytik der PSM in Grund- und Trinkwässern stehen in der Regel noch keine allgemein anerkannten und genormten Verfahren zur Verfügung. Zur Probenvorbereitung bzw. zur Anreicherung der Wirkstoffe werden vor allem Extraktionsver-

fahren mit unterschiedlich polaren Lösungsmitteln sowie Adsorptionsverfahren an XAD-Harzen bzw. RP-Phasen eingesetzt. Insbesondere die Sorption bzw. fest/flüssig-Extraktion (SP-Extraktion) an der RP-C18-Phase wird heute häufig zur Probenvorbereitung verwendet /3/. Die gebräuchlichsten Analysensysteme sind die Kapillargaschromatographie mit verschiedenen Detektoren (ECD, NPD, MS) sowie die Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit UV- oder Dioden-Array-Detektor (DAD). Aktuelle Probleme in der PSM-Analytik sind häufig Trennprobleme, z.T. ungenügende Selektivität und Sensitivität der Detektoren und oftmals nur relativ unsichere Identifizierungen der Wirkstoffe. Bei GC-Analysen können diese Schwierigkeiten weitgehend durch Verwendung längerer Kapillarsäulen in Verbindung mit der 2-Säulentechnik bzw. mit Hilfe eines Massenspektrometers überwunden werden.

In Tabelle 2 sind in allgemeiner Form Analysenverfahren für verschiedene Substanzklassen aufgeführt, die eine quantitative Bestimmung der entsprechenden Wirkstoffe im Konzentrationsbereich $\leq 0{,}1$ µg/l erlauben.

Die Methode der Wahl für die Probenvorbereitung ist nach unseren bisherigen Erfahrungen die Anreicherung der Wirkstoffe über die C18-Phase, die in Verbindung mit der Gaschromatographie und einem N-P-Detektor ausgezeichnete Ergebnisse liefert. Die SP-Extraktion kann sowohl bei natürlichem pH-Wert als auch zur besseren Erfassung schwach saurer Wirkstoffe bei pH 2 erfolgen. In manchen Fällen ist zusätzlich noch eine Derivatisierung erforderlich, wenn die Wirkstoffe mittels Gaschromatographie wie z.B. die Chlorphenoxyalkancarbonsäuren bestimmt werden sollen.

Tab. 2: Analytische Bestimmung einzelner Substanzklassen von PSM-Wirkstoffen

Substanzklassen	Probenvorbereitung	Analytik
Triazine	SP-Extraktion (C18-Phase)	GC/NPD bzw. NSD
Phosphorsäureester	SP-Extraktion (C18-Phase)	GC/NPD
Phenylharnstoff-verbindungen	SP-Extraktion (C18-Phase)	GC/NPD bzw. MS (MSD) oder HPLC/DAD
Anilide	SP-Extraktion (C18-Phase)	GC/NPD (ECD)
Phenoxyalkancarbonsäuren	SP-Extraktion bei pH 2	GC/ECD bzw. MS (MSD) oder DC/AMD-Technik
Organochlorververbindungen	Extraktion mit n-Hexan nach DEV F2	GC/ECD
Carbamate	SP-Extraktion	HPLC/DAD oder GC/NPD
Phenolderivate	SP-Extraktion bei pH 2 evtl. Derivatisierung	GC/ECD bzw. MS (MSD)
N- und S-Heterocyclen		HPLC/DAD, GC/NPD GC/MS,DC/AMD-Technik

Für eine Reihe von Wirkstoffen liegen allerdings noch keine praktikablen Analysenverfahren im Spurenbereich $\leq$ 0,1 µg/l vor /4/. Es handelt sich meist um relativ polare, ionische und auch metallorganische Verbindungen, die mit der Gaschromatographie als der leistungsfähigsten Analysenmethode und auch mit der HPLC nicht erfaßbar sind. In Zukunft können sicherlich entsprechend empfindliche Nachweismethoden für derartige PSM entwickelt werden, doch solche Spezialverfahren eignen sich im allgemeinen nicht zur Bestimmung mehrerer Wirkstoffe.

3. Experimentelle Angaben

Die Vielfalt der Untersuchungen und der analysierten Substanzen erlaubt nicht die individuelle Beschreibung im Rahmen dieses Beitrags. Es sollen vielmehr typische Vorgehensweisen dargelegt werden, wie sie z.B. für die Bestimmung der wesentlichen PSM-Wirkstoffe zutreffen.

Probenahme: Die aus dem Grund- und Trinkwasserbereich entnommenen Proben waren in der Regel frei von Trübstoffen. Bei Proben von Oberflächenwässern wurde jedoch vor der Anreicherung auf der C18-Phase zur Entfernung der Trübstoffe über Glasfaserfilter filtriert. Im allgemeinen wurden Stichproben analysiert. Die Wasserproben wurden in Glasflaschen gesammelt und gekühlt (4 °C) bis zur Analyse aufbewahrt.

Probenaufbereitung: Die Originalprobe (bei Oberflächen-, Grund- und Trinkwässern 1000 ml) wird mit Unterdruck durch eine zuvor konditionierte Säule (Länge h = 100 mm; Durchmesser d = 10 mm), die mit 1 g C18-Material gefüllt ist, geschickt. Nach Durchlauf der Wasserprobe (Zeitdauer 1 - 1,5 h) und Trocknung im Stickstoffstrom (ca. 20 - 30 min.) erfolgt die Elution zunächst mit 1 ml Essigsäureethylester und dann mit 1 ml Aceton nach jeweils 3-minütiger Einwirkungszeit durch leichten N_2-Überdruck. Das Eluat wird anschließend auf ca. 0,2 - 0,3 ml eingeengt. Zur Überprüfung der gaschromatographischen Analyse wird vor der Aufkonzentrierung ein Standard (1,2-Dinitrobenzol) zugesetzt.

Nach dieser Vorschrift wurden insbesondere die Triazinderivate (Atrazin, Simazin etc.), die Anilide (Metazachlor, Metolachlor) und die Phosphorsäureester-Insektizide (Parathion, Dimethoat etc.) angereichert.

Zur vollständigen Erfassung der Chlorphenoxyalkancarbonsäuren wird die Wasserprobe mit H_2SO_4 konz. auf pH 2 gebracht. Die weitere Probenaufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben. Die Elution wird hier jedoch mit 2 x 2 ml Aceton durchgeführt. Nach Einengen des Eluats fast bis zur Trockne wird der Rückstand mit dem Veresterungsgemisch (4,5 ml CH_3OH + 0,5 ml H_2SO_4 konz.), das zuvor hergestellt wurde, versetzt. Nach 10-minütigem Stehenlassen werden 15 ml destilliertes Wasser zugegeben und kurz geschüttelt. Die Extraktion der Methylester erfolgt mit 10 ml n-Hexan, wobei ein Standard (Fenopropmethylester) zugegeben werden kann. Man pittiert die Hexanphase ab und wiederholt die Extraktion. Die vereinigten Hexanphasen werden vorsichtig am Rotationsverdampfer auf ca. 2 ml und anschließend nochmals in einem Probegläschen im Stickstoffstrom auf ca. 0,2 - 0,3 ml eingeengt.

Die Probenvorbereitung für die Bestimmung der chlorierten Insektizide (Lindan, HCB etc.) erfolgte analog der Analysenvorschrift, die in den Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung in Abschnitt F2 angegeben ist /5/.

Gaschromatographische Bestimmung: Die Auftrennung und Detektion der PSM-Wirkstoffe erfolgten vorzugsweise an Geräten der Firma Hewlett-Packard (HP 5890 A), die mit N-P- bzw. EC-Detektoren ausgerüstet waren. Die Methylester der Chlorphenoxyalkancarbonsäuren wurden mit Hilfe eines GC/MS-Systems (Firma Finnigan, Modell 1020) analysiert. Es wurden ausschließlich Kapillarsäulen (DB 5, Länge 30 bzw. 60 m; i.D. 0,32 mm; Filmdicke 0,25 µm) verwendet. Als Trägergas wurde Helium eingesetzt. Das Einspritzvolumen betrug in der Regel 1 - 2 µl, wobei vorwiegend im splitlosen Betrieb gearbeitet wurde. Das Temperaturprogramm und die übrigen GC-Bedingungen waren hinsichtlich maximaler Trennleistung und Empfindlichkeit optimiert.

Bestimmung der Adsorptionsisothermen: Die Aufnahme von Adsorptionsisothermen erfolgte nach den Angaben von Sontheimer et al /6/. In der Regel wurden Lösungen der einzelnen PSM-Wirkstoffe in dest. Wasser (Volumen 500 ml; Konz. der PSM ca. 200 µg/l) mit unterschiedlichen Mengen an pulverisierter Aktivkohle versetzt und 24 h kräftig geschüttelt. Anschliessend wurde über Membranfilter (0,45 µm) abfiltriert und die trübstofffreien Lösungen entsprechend den Analysenvorschriften aufgearbeitet. Die erhaltenen Gleichgewichtskonzentrationen wurden dann zur Ermittlung der Adsoptionsisotherme des betreffenden PSM-Wirkstoffes herangezogen.

4. PSM im Grundwasserbereich

Die Belastung von Grund- und Oberflächenwässern mit PSM ist in der Bundesrepublik Deutschland erst seit wenigen Jahren bekannt /7/. Die ersten Untersuchungen in Grundwässern konzentrierten sich dabei auf die Wirkstoffe Atrazin, Simazin und 1,3-Dichlorpropen /8/. Inzwischen wurden bereits bis zu 40 weitere PSM-Wirkstoffe in Grund-, Quell- und Brunnenwässern nachgewiesen /9/. Die Tabelle 3 enthält eine Aufstellung über häufig gefundene Wirkstoffe mit den entsprechenden Konzentrationsbereichen in Grund- und Oberflächenwässern. Die Zahlenwerte stammen aus Untersuchungen der DVGW-Forschungsstelle in den Jahren 1985 - 1987, die im Auftrag zahlreicher Wasserwerke durchgeführt wurden.

Generell kann festgestellt werden, daß insbesondere Atrazin sowie teilweise auch Simazin häufig in Grund-, Quell- und Brunnenwässern gefunden wurden. Die Gehalte an Desethylatrazin lagen z. T. noch höher als die entsprechenden Werte von Atrazin. Daneben konnten in Grundwässern vereinzelt auch Spuren von weiteren PSM wie Terbutylazin, Metazachlor, Metolachlor etc. nachgewiesen werden. In einzelnen Brunnenwäs-

sern wurden z. T. sehr hohe Konzentrationen (bis zu 5 - 10 µg/l) von verschiedenen PSM-Wirkstoffen festgestellt, die jedoch vermutlich auf unsachgemäße Anwendung oder auch illegale Restbeseitigung der Spritzbrühen zurückzuführen sind.

Tab. 3: Konzentrationsbereiche von PSM in Grund- und Oberflächenwässern ausgewählter Regionen

Wirkstoff	Grundwasser mg/m³	Oberflächenwasser mg/m³
Atrazin	<0,01 - 1,9	<0,05 - 2,2
Desethylatrazin	<0,01 - 1,2	<0,05 - 0,66
Simazin	<0,01 - 1,0	<0,05 - 2,0
Terbutylazin	<0,01 - 0,05	<0,05 - 0,10
Chlortoluron	-	<0,1 - 2,0
Isoproturon	<0,05 - 0,24	<0,1 - 1,3
Methabenzthiazuron	-	<0,1 - 3,4
Metazachlor	<0,01 - 0,58	<0,05 - 0,12
Metolachlor	<0,01 - 0,38	<0,05 - 0,27
Pendimethalin	<0,01 - 0,05	<0,05 - 0,58
MCPA	0,05	-
Mecoprop	<0,05 - 1,0	-
Dichlorprop	<0,05 - 0,10	-

Von den bislang nachgewiesenen PSM-Wirkstoffen gehört der überwiegende Teil zu den Herbiziden (PSM gegen Unkräuter), die nicht nur in der Landwirtschaft, sondern auch mit z. T. hohen Aufwandmengen zur Unkrautbekämpfung auf Gleisanlagen, an Wegen, in Baumschulen und Forstanlagen eingesetzt werden.

Diese weit verbreitete Anwendung von Herbiziden kann zu einer z. T. erheblichen Kontamination der Oberflächenwässer führen. Insbesondere nach der Ausbringungszeit und nach heftigen Niederschlägen gelangen PSM-Wirkstoffe durch oberflächliche Abschwemmungen in die Gewässer, die dann relativ hohe PSM-Konzentrationen aufweisen können. In Abbildung 1 sind beispielhaft die Gehalte von Atrazin, Desethylatrazin und Simazin in einem kleineren Fließgewässer, das durch ein Wasserschutzgebiet fließt, über einen Zeitraum von 14 Monaten dargestellt.

Sowohl im Frühjahr 1987 als auch 1988 wurden hier sehr hohe Atrazinwerte gemessen, die ursächlich auf den Einsatz von Atrazin in der Landwirtschaft zurückzuführen sind. In den restlichen Monaten wurden dagegen nur Atrazingehalte von ca. 0,2 - 0,3 µg/l festgestellt. Ein entsprechender Verlauf der Konzentrationsganglinie -allerdings auf niedrigerem Niveau- wurde auch bei Simazin beobachtet. Auffällig ist, daß im Frühjahr die Gehalte von Desethylatrazin im Gegensatz zu Atrazin und Simazin nur wenig erhöht waren. Die relativ geringe Verweilzeit von Atrazin in Wasser und Boden, die für eine nennenswerte Metabolisierung von Atrazin in Desethylatrazin nicht ausreicht, kann dieses Ergebnis erklären.

Bei Grund-, Brunnen- und Quellwässern wurden dagegen häufig über das Jahr hinweg recht ähnliche Konzentrationen von PSM gemessen. Die Abbildung 2 zeigt hierzu die Ergebnisse von Untersuchungen eines Quellwassers auf Atrazin und Desethylatrazin.

Abb. 1: Konzentrationsverlauf von Atrazin, Desethylatrazin und Simazin in einem kleineren Fließgewässer

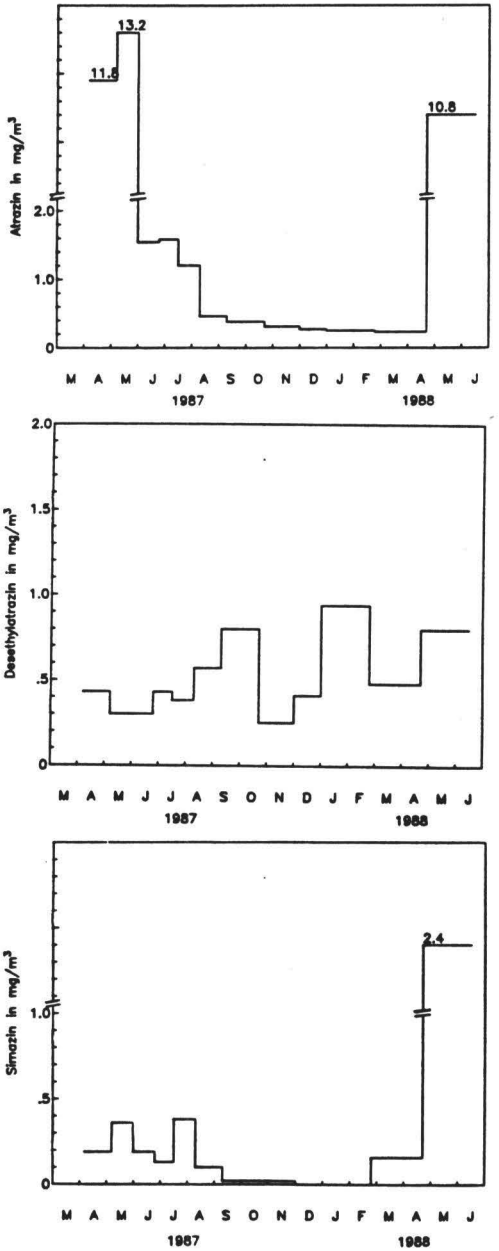
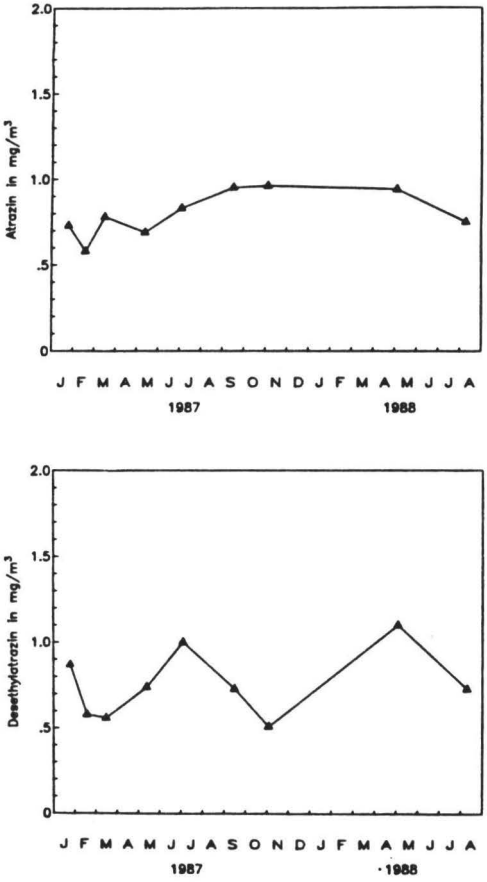


Abb. 2: Konzentrationsverlauf von Atrazin und Desethylatrazin in einem Quellwasser



Die Konzentrationsganglinie von Atrazin war über den untersuchten Zeitraum von zwei Jahren relativ gleichförmig, während für Desethylatrazin stärkere Schwankungen der Meßwerte beobachtet wurden. Ähnliche Befunde konnten bei zahlreichen Grund- und Brunnenwässern festgestellt werden. Es liegt daher der Schluß nahe, daß Ausbringungszyklen der PSM wegen ihrer relativ langen Verweilzeit im Boden nur stark gedämpft bis ins Grundwasser durchschlagen.

5. PSM im Trinkwasserbereich

5.1 Uferfiltration

Die Kontamination der Grund- und Rohwässer mit PSM führt unmittelbar zu einer Beeinträchtigung der an die Verbraucher abgegebenen Trinkwässer, wenn nicht entsprechende Aufbereitungsmaßnahmen ergriffen werden. Entlang des Rheins und vornehmlich am Niederrhein wird uferfiltriertes Grundwasser als Rohwasser zur Trinkwasserversorgung herangezogen. Da der Rhein praktisch über die gesamte Fließstrecke mit PSM-Rückständen belastet ist /10,11/, konnten auch in den Uferfiltratwässern häufig dieselben PSM-Wirkstoffe nachgewiesen werden /12/. Die Tabelle 4 enthält hierzu eine Zusammenstellung von verschiedenen PSM, die in den Jahren 1986 - 1987 von der DVGW-Forschungsstelle im Rhein und Rheinuferfiltrat gemessen wurden.

Tab. 4: PSM im Rhein und Rheinuferfiltrat (Daten 1986/1987)

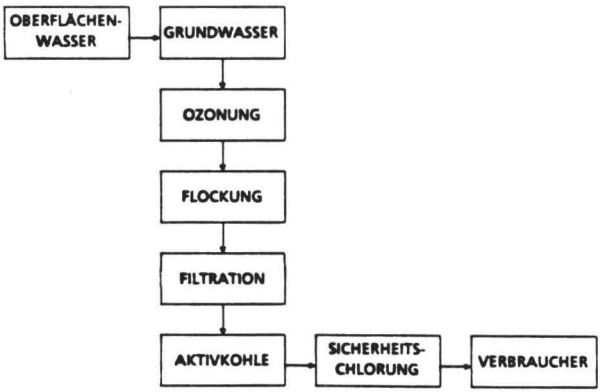
Wirkstoff	Rhein mg/m³	Rheinuferfiltrat mg/m³
Atrazin	0,07 - 0,44	0,06 - 0,35
Desethylatrazin	< 0,05 - 0,35	< 0,05 - 0,32
Simazin	< 0,05 - 0,16	< 0,01 - 0,28
Terbutylazin	< 0,05 - 0,07	< 0,01 - 0,04
Ametryn	< 0,05 - 0,08	< 0,01 - 0,06
Isoproturon	< 0,05 - 0,35	-
Methabenzthiazuron	< 0,05 - 0,31	-
Metoxuron	< 0,05 - 0,64	-
Metazachlor	< 0,05 - 0,22	< 0,01 - 0,08
Metolachlor	< 0,05 - 1,3	-
Metalaxyl	< 0,05 - 0,26	-

Es handelt sich größtenteils um dieselben PSM-Wirkstoffe, die auch in Grund-, Quell- und Brunnenwässern festgestellt wurden. Daneben konnten im Rhein noch weitere Wirkstoffe wie Ametryn, Metoxuron und Metalaxyl identifiziert werden, die vermutlich mit den Abwässern aus den entsprechenden Produktionsanlagen in den Rhein gelangt sind und bisher noch nicht in echten Grundwässern nachgewiesen wurden. In den Uferfiltratwässern entlang des Rheins wurden vor allem die Wirkstoffe Atrazin, Desethylatrazin, Simazin, Metazachlor und Metolachlor festgestellt. Die mittleren Konzentrationen im Uferfiltrat hängen dabei primär von den entsprechenden mittleren Gehalten im Rhein ab. Durch die Verringerung der Atrazinkonzentrationen im Rhein gingen auch die Gehalte in den Uferfiltratwässern beispielsweise bei Düsseldorf von 0,5 µg/l im Jahr 1985 auf jetzt 0,1 - 0,15 µg/l zurück.

5.2 Trinkwasseraufbereitung

Die Wasserwerke am Niederrhein, die uferfiltriertes Grundwasser entnehmen, verfügen zur Sicherung einer einwandfreien Trinkwasserqualität über eine wirksame Aufbereitung, wie sie beispielhaft in der Abbildung 3 dargestellt ist.

Abb. 3: Schema der Trinkwasseraufbereitung am Niederrhein



Das entnommene Uferfiltratwasser wird zunächst belüftet, einer Ozonung unterworfen und filtriert. Anschließend erfolgt die Adsorption der organischen Wasserinhaltsstoffe an Aktivkohle, bevor das Trinkwasser nach einer Desinfektion an den Verbraucher abgegeben wird. In der Tabelle 5 ist das Verhalten einiger ausgewählter PSM bei dieser Art der Trinkwasseraufbereitung zusammengestellt. Die Probenahme erfolgte dabei aus dem Wasserstrom unmittelbar nach den jeweiligen Aufbereitungsstufen.

Tab. 5: Verhalten einiger PSM-Wirkstoffe bei der Trinkwasseraufbereitung am Niederrhein (Daten von Mai 1987)

	Rhein	Uferfiltr.	n. Ozon	n. AK-Filter
Atrazin	0,32	0,11	0,09	< 0,01
Simazin	0,11	0,06	0,04	< 0,01
Metazachlor	0,09	0,11	0,09	< 0,01
Metolachlor	0,12	0,11	0,10	< 0,01

Nach der Bodenpassage findet man noch merkliche Konzentrationen an Atrazin, Simazin, Metazachlor und Metolachlor. Durch die Ozonung und die nachfolgende Adsorption an Aktivkohle werden die Wirkstoffe vollständig entfernt und sind im Trinkwasser nicht mehr nachweisbar. Dies wurde über die gesamte Laufzeit der AK-Filter von ca. sechs Monaten beobachtet.

Die Zahlenwerte in Tabelle 6 zeigen den Einfluß der Ozonung auf die Gehalte von Atrazin und Simazin.

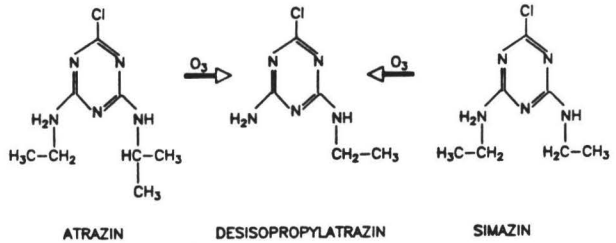
Tab. 6: Einfluß der Ozonung auf die Gehalte von Atrazin und Simazin (Daten von Dez. 1986)

	Rohwasser vor Ozonung	Rohwasser nach Ozonung
Atrazin	0,19	0,11
Simazin	0,15	0,07
Desethylatrazin	0,10	0,10
Desisopropylatrazin	0,05	0,17
Summe	0,44	0,45

Angaben in mg/m^3

Während das Desethylatrazin, das häufig in vergleichbaren Konzentrationen wie Atrazin vorliegt, keine Konzentrationsänderung zeigt, steigt Desisopropylatrazin nach der Ozonung deutlich an. Diese Verbindung kann sowohl aus Atrazin als auch aus Simazin entstehen (s. Abb. 4), wofür auch die Bilanzierung spricht. Durch die Aktivkohlefiltration werden beide Atrazinmetabolite gleichfalls vollständig entfernt.

Abb. 4: Reaktionsmöglichkeiten von Atrazin und Simazin bei der Ozonung im Wasserwerk

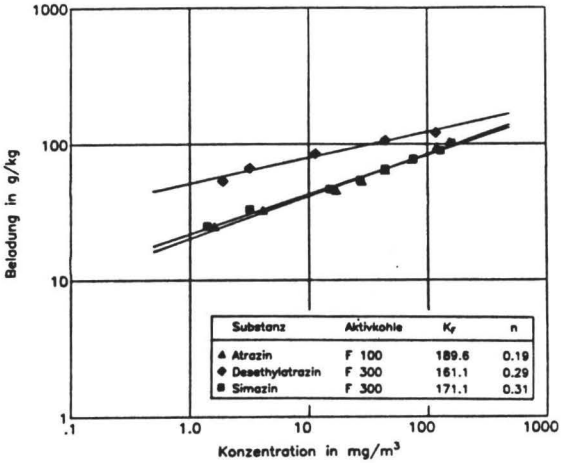


5.3 Adsorption an Aktivkohle

Die guten Adsorptionseigenschaften dieser Wirkstoffe an Aktivkohle sind in der Abbildung 5 deutlich zu erkennen. Aufgetragen sind hier die Beladungen der Einzelstoffe über den Gleichgewichtskonzentrationen in doppelt-logarithmischer Darstellung. Die Kenndaten sind gemäß der Isothermengleichung von FREUNDLICH (1) angegeben.

$$q = K_F \cdot c^n \quad (1)$$

Abb. 5: Adsorptionsisothermen von Atrazin, Desethylatrazin und Simazin an Aktivkohle (F300)



Weitere Adsorptionsdaten von PSM-Wirkstoffen sind in der Tabelle 7 zusammengestellt.

Tab. 7: Adsorptionsdaten verschiedener PSM-Wirkstoffe nach FREUNDLICH

Substanz	Aktivkohle	K_F	n
Atrazin	HKW I	136,0	0,26
Atrazin	HKW II	208,0	0,24
Atrazin	F 100	189,6	0,19
Simazin	F 300	171,1	0,31
Desethylatrazin	F 300	161,1	0,29
Terbutylazin	F 300	275,5	0,29
Ametryn	F 300	276,2	0,26
Terbutryn	F 300	343,2	0,29
Metazachlor	F 300	167,3	0,25
Metolachlor	F 300	256,0	0,35
Oxadixyl	F 300	93,7	0,22
Dimethoat	F 300	138,3	0,25

Aufgrund der allgemein recht hohen K_F-Werte ist damit zu rechnen, daß diese PSM weitgehend durch eine Aktivkohlefiltration entfernt werden. Praxisnahe Untersuchungen in verschiedenen Wasserwerken haben inzwischen bestätigt, daß die PSM vollständig in den Aktivkohlefiltern der Wasserwerke zurückgehalten werden können. Es hat sich jedoch auch gezeigt, daß die konkurrierende Adsorption und das sogenannte Aktivkohle-Fouling /13/ besonders kritisch beachtet werden müssen. Die höhermolekularen polaren Substanzen des Huminstofftyps spielen hierbei eine besonders wichtige Rolle. Die Berücksichtigung der gesamten Wasserqualität und ein problem-

spezifisches Kontrollkonzept stehen somit wieder einmal mehr im Vordergrund der praktischen Notwendigkeiten.

Literatur

/1/ Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung-TrinkwV) vom 22.05.1986, BGBl I, S. 760 - 773.

/2/ Frimmel, F.H.; Millington, D.S. und Christman, R.F.: Quantifizierung organischer Substanzen in Aktivkohleextrakten mit Hilfe der Gas-Chromatographie/Massenspektrometrie. Fresenius Z. Anal. Chem. 327 (1987), 149 - 153.

/3/ Oehmichen, U.; Karrenbrock, F. und Haberer, K.: Determination of N-pesticides in natural waters. Fresenius Z. Anal. Chem. 327 (1987), 715- 719.

/4/ Quentin, K.E.; Grandet, M. und Weil, L.: Pestizide und Trinkwasserversorgung. DVGW-Schriftenreihe Wasser 53 (1987).

/5/ Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung. 14. Lieferung (1985) F2

/6/ Sontheimer; H. et al.: Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung. DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH) 1985.

/7/ Hurle, K. und Johannes, H.: Eintrag von Pflanzenschutzmitteln in Gewässer. Schriftenreihe des DVWK, Heft 40 (1979), 128 - 140.

/8/ Milde, G. und Friesel, P. (Herausgeber): Grundwasserqualitätsbeeinflussungen durch Anwendungen von Pflanzenschutzmitteln. Schr.-Reihe Verein WaBoLu 68, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart (1987).

/9/ BGW:Vorkommen von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen in Brunnen-, Uferfiltrat-, Quellen- und Grundwasser. Stand 6. April 1988.

/10/ Oehmichen, U. und Haberer, K.: Stickstoffherbizide im Rhein. Vom Wasser 66 (1987), 225 - 241.

/11/ Brauch, H.-J. und Kühn, W.: Organische Spurenstoffe im Rhein - Ergebnisse eines 2-jährigen Sonderuntersuchungsprogramms. Jahresbericht der Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke (ARW) 44 (1988) im Druck.

/12/ Brauch, H.-J. und Kühn, W.: Organische Spurenstoffe im Rhein und bei der Trinkwasseraufbereitung. gwf-Wasser/Abwasser 129 (1988), Heft 3, S. 37 - 44.

/13/ Zimmer, G.: Untersuchungen zur Adsorption organischer Spurenstoffe aus natürlichen Wässern. Dissertation Universität Karlsruhe (TH) 1988.

Diskussion VIII

Vortragende: M. Schmitz, L.M. Puijker, K. Kötter, F.H. Frimmel
Vorsitzender: U. Müller-Wegener

Dr. Habel, Landratsamt Konstanz: Frau Dr. Schmitz, ich muß Ihnen ein Kompliment machen, Sie haben an einer Stelle Ihres Vortrages den mangelnden Vollzug von Gesetzen und Verordnungen erwähnt. Der mangelnde Vollzug ist leider eine bedauerliche Tatsache. Diese Feststellung wird sicherlich auch im Hinblick auf die Einhaltung der neuen Grenzwerte ab 1.10.1989 gelten. Vielleicht kann man schon jetzt eine praktische Entscheidungshilfe geben. Herbizide werden z.Z. noch in verhältnismäßig großen Mengen von der Bundesbahn und teilweise auch von Trägern der Straßenbauverwaltung angewendet. Es wäre daher sehr wünschenswert, wenn die Wasserversorgungsunternehmen zusammen mit den Wasserbehörden möglichst bald Kontakt mit den Verkehrsträgern aufnehmen könnten. Wir haben z.B. mit der Deutschen Bundesbahn in Konstanz vereinbart, daß bei allen Unkrautbekämpfungsmaßnahmen auf dem Schienenstrang ein Bediensteter der Wasserwirtschaftsverwaltung anwesend ist. Hinzuweisen ist hierbei allerdings auf die Tatsache, daß die Unkrautbekämpfung häufig von Lohnunternehmern durchgeführt werden, bei denen wirtschaftliche Erwägungen im Vordergrund stehen.
Der Kontakt mit den Straßenbauämtern ist deshalb wichtig, weil nach wie vor Herbizide im Rahmen von Verkehrssicherungsmaßnahmen zur Anwendung kommen. Auch hier erscheint es ohne weiteres möglich, den Einsatz von Pflanzenbehandlungsmitteln zu verringern.
Die Wasserversorgungsunternehmen stehen dabei nicht unmittelbar in der Pflicht. Wasserschutzmaßnahmen müssen vielmehr von den Wasserbehörden und den Wasserwirtschaftsämtern durchgeführt werden. Wasserbehörden sind in Baden-Württemberg die Landratsämter und die kreiseigenen Städte über 100 000 Einwohner.
Auf eines muß in diesem Zusammenhang nachdrücklich hingewiesen werden: es gibt keine flächendeckende Überwachung von Flächen, auf denen Pflanzenbehandlungsmittel angewendet werden. Hinzu kommt eine weitere Schwierigkeit beim praktischen Verwaltungsvollzug. Es werden fast ausnahmslos alle zu Gebote stehenden rechtlichen Abwehransprüche geltend gemacht, mit der Folge, daß behördliche Anordnungen in das verwaltungsgerichtliche Sofortverfahren oder das Hauptsachverfahren eingeführt werden. Nach Lage der Dinge ist es

deshalb sehr wahrscheinlich, daß man bei den Schutzmaßnahmen für Gewässer nicht nur zu einem Anwendungsverbot von Herbiziden sondern zu einem entsprechenden Anbauverbot für landwirtschaftliche Kulturpflanzen kommen muß.
So ist im Landkreis Konstanz in den engeren Schutzzonen der Wasserschutzgebiete der Maisanbau verboten. Dieses Anbauverbot ist erlassen worden, weil wir aufgrund praktischer Erfahrungen feststellen mußten, daß nur eine ständige Überwachung die Einhaltung von Nutzungsbeschränkungen im Wasserschutzgebiet sicherstellt. Diese flächendeckende Überwachung ist allerdings nicht möglich.
Es bleibt zu hoffen, daß die Verwaltungsgerichte uns bei den getroffenen Maßnahmen nicht hindern werden, in dem diese feststellen, der Grundsatz des Übermaßverbotes sei bei dem normativen Flächenschutz nicht beachtet worden.
Heute müssen wir davon ausgehen, daß das "Schutzgut Wasser" so bedeutend ist und die Konsequenzen einer Beeinträchtigung so weitreichend sind, daß man schon im Vorfeld ein Eindringen von weiteren Pestiziden in das Grundwasser verhindern muß. Hierbei ist die Einschaltung der Landwirtschaftsverwaltung unabdingbar; denn gerade diese Behörden haben aufgrund ihrer Personalausstattung und ihrer raumbezogenen Überwachung die Möglichkeit, die Einhaltung wasserechtlicher Vorschriften zu gewährleisten.

Dr. Säle, Industrieverband Agrar Frankfurt: Ich habe zwei Anmerkungen, zwei Aussagen zum Vortrag von Frau Dr. Schmitz, die ich aufgreifen wollte. Das eine ist, Sie sagten: Viele Stoffe verfügen nicht über eine Wasserschutzauflage, obwohl sie im Trink- bzw. Grundwasser gefunden worden sind. Ich glaube, Sie wollten wahrscheinlich damit sagen, daß Mittel, die unten im Grundwasser gefunden werden, eine Auflage bekommen müssen. Aber, man muß dabei sehen, daß es einerseits eine Frage der falschen Anwendung sein kann. Das andere kann aber auch sein, daß es in falschen Gebieten angewendet wurde, d.h. ohne daß der Anwender wußte, daß er es in falschen Gebieten (z.B. Wasserschutzgebieten) anwendet. Ich glaube, wir brauchen an diesem Punkt Ihre Hilfe.
Ihre zweite Aussage bezog sich darauf, daß für PSM keine wissenschaftlichen Daten vorlägen, die darüber Auskunft geben, ob PSM ins Grundwasser gelangen könnten. Sie machen mit dieser Aussage, die nur die eine Hälfte der Seite darstellt, die gesamte Angelegenheit ungerechtfertigterweise ausschließlich zum Problem der PSM-Hersteller. Die stoffspezifischen Daten, die darüber Auskunft geben, liegen vor. Aber die bodenspezifischen Daten liegen in

vielen Fällen eben nicht vor, weil der Boden so differenziert, so unterschiedlich ist, auch an diesem Punkt brauchen wir Ihre Hilfe.
Anwender und Hersteller müssen informiert werden, wo die Gebiete liegen, in denen eine besondere Gefährdung für das Grundwasser gegeben ist. Wir haben es heute morgen sehr schön gehört, je nach Deckschicht kann es auch sein, daß sie Atrazin unten überhaupt nicht finden. Es ist also nicht nur eine Frage der stoffspezifischen Eigenschaften.

Dr. Kubiak, Landes-, Lehr- u.Forschungsanstalt Neustadt: Ich habe noch eine Frage an die beiden letzten Referenten und zwar eine Verständnisfrage zur Analytik verbunden mit einer grundsätzlichen Frage zum Grenzwert. Bei den letzten zwei Referenten tauchte in Ihren Untersuchungen auch das Methabenzthiazuron auf, das ich jetzt einmal als Beispiel dafür nehmen will, was ich meine. Ein Referent sprach davon, daß er das gaschromatographisch nachgewiesen hat und erwähnte auch, daß der Nachweis erst nach einer Pyrolyse erfolgt. Für das Methabenzthiazuron bedeutet das ja, daß Sie es zusammen mit mindestens einen Metaboliten, dem Benzthiazolylharnstoff, zusammen nachweisen. Das bedeutet also, die Konzentrationsangaben, die Sie jetzt in Ihren Tabellen bringen, im Grunde Summenwerte von Wirkstoff und mindestens einem Metaboliten sind. Und jetzt die grundsätzliche Frage zum Grenzwert: Bedeutet das dann, daß diese 0,1 ug/l sich nicht nur auf den Wirkstoff beziehen, sondern auch auf die Metaboliten, die aus diesem Wirkstoff entstehen können, sozusagen als Summe?
Das müßte es ja bedeuten, wenn Sie in diesen Tabellen beispielsweise am Falle Methabenzthiazuron, die Metaboliten zusammen mit dem Wirkstoff als Summe angeben.

Dr. Kötter, Gelsenwasser AG Gelsenkirchen: Es ist richtig, es gibt Probleme bei der gaschromatographischen Analytik von Phenylharnstoffen, deshalb werden alle positiven Befunde über GC-MS abgesichert. Das Ziel jeder Analytik muß es sein, die Wirkstoffe allein, d.h. ohne die Metaboliten, zu bestimmen und zu bewerten. Zur zweiten Frage ist natürlich weniger der Analytiker gefragt. Doch kann sich der Grenzwert 0,1 ug/l nur auf den Wirkstoff an sich und nicht auf ein Pyrolyseprodukt beziehen, das nur bei der Analyse entsteht und in diesem Zusammenhang meines Erachtens unwichtig ist.

Prof. Frimmel, Engler-Bunte-Inst. d. Univ. Karlsruhe: Wir können einen theoretischen Fall konstruieren mit diesem Grenzwert von 0,1 ug/l. Sie kön-

nen eine Substanz durch Abbau in eine problemreichere Substanz überführen, dann macht es keinen Sinn mehr, dies alles nicht aufzuaddieren.

Dr. Schmitz, Bundesverband d. Dt. Gas- u. Wasserwirtschaft (BGW) Bonn: Zunächst einmal zu Herrn Habel. Sie haben Recht. Es bestehen große Schwierigkeiten für Wasserversorgungsunternehmen, wenn sie nach Untersuchungen feststellen müssen, daß Schadstoffe im Rohwasser enthalten sind, ohne Angaben, woher das kommt und vor allen Dingen auch wie der Eintrag geschieht. Nur muß man zur "Ursachenklärung", die in der Öffentlichkeit häufig als Aufgabe der Versorgungsunternehmen angesehen wird, zuerst einmal feststellen, daß das nicht Sache eines Wasserversorgungsunternehmens, sondern Aufgabe der Behörden ist. Wenn dann Wasserversorgungsunternehmen aus der Not und Notwendigkeit heraus, weil ihnen keiner hilft, sich zu Schritten entschließen und mühevoll versuchen, Informationen über den Einsatz von Pflanzenschutzmitteln zu sammeln, d.h. was eingesetzt wird, wo es eingesetzt wird, wer es einsetzt und wie es eingesetzt wird, dann ist das als ganz großartige Leistung zu werten. Die Unternehmen, die das heute können, verfügen über Spezialisten - nur ist das leider nicht der Normalfall. Der Normalfall ist heute, daß sie als Versorgungsunternehmen, wenn sie diese Schadstoffbelastungen feststellen, große Schwierigkeiten haben, vor allen Dingen auch in der Öffentlichkeit, weil die Öffentlichkeit kein Verständnis dafür zeigt, daß das Trinkwasser, was bisher tadellos und einwandfrei war, auf einmal Belastungen aufweist. Von daher ist unsere Position hier, daß man natürlich gerne gesprächsbereit sein wird gegenüber den Behörden, um den Einstieg zur Lösung des Problems zu finden; allerdings sehen wir Grenzen, inwieweit die Wasserwerke als "Detektive" arbeiten sollen. Die Vermeidung von Gewässerverunreinigungen ist Aufgabe der Behörden, diese haben auch Möglichkeiten, die entsprechenden Daten bei der Herstellerindustrie anzufordern. Diese Möglichkeiten stehen uns nicht zur Verfügung.
Nun zu Herrn Dr. Säle. Die Hilfe, die Sie von der Wasserversorgungswirtschaft wollen, die haben wir Ihnen schon gegeben. Wir haben Ihnen mitgeteilt, welche Stoffe wir bereits gefunden haben. Da Ihnen als Hersteller bekannt ist, wo Pflanzenschutzmittel ausgebracht werden, dürfte es Ihnen relativ leicht fallen, die entsprechenden Bodentests durchzuführen und damit die Anwendung der Mittel so sicher zu machen, daß sowohl der Anwender als auch das Versorgungsunternehmen und die Verbraucher, die am Ende der Belastungskette stehen, wirklich sicher sein können, daß diese Belastungen nicht mehr auftreten. Ich glaube, daß die Informationen größtenteils vor-

handen sind. Wenn sie nicht vorhanden sind, müssen sie nachgefordert werden. Deswegen habe ich aufgezeigt, daß heute das Wassergefährdungspotential eines Pflanzenschutzmittels, das von der BBA, die sich auf die von den Herstellern angegebenen Informationen verläßt, noch keine Gewässerschutzauflage erhalten hat, d.h. nicht als wassergefährdend erkannt worden ist, daß aber heute erstmals dieses Gefährdungspotential durch die Funde bei den Wasserversorgungsunternehmen offenkundig gemacht wird. Es ist schwierig, insbesondere wenn kleinere Unternehmen Stoffe im Wasser finden, deren Wassergefährdung überhaupt noch nie festgestellt worden ist.
Daher unsere Bitte an die BBA, doch die Pflanzenschutzmittel, die heute verstärkt gefunden werden - ich greife nur mal heraus: Chlortoluron, Isoproturon, Metazachlor, Metolachlor etc., - einer Nachprüfung zu unterziehen. Wenn sich jetzt auf diesem Symposium verstärkt zeigt, daß einige Pflanzenschutzmittel in Gewässern gefunden werden, unabhängig von der Menge und Art der Anwendung, können bei einer Nachprüfung neue Erkenntnisse helfen, für diese Stoffe vor Ort Anwendungsbeschränkungen einzuleiten und Sanierungskonzepte auf den Weg zu bringen.

Dr. Kötter, Gelsenwasser AG Gelsenkirchen: Die erste Diskussionsbemerkung von Herrn Habel, welche die Bundesbahn und die Straßenbauämter betraf, verstand ich als Anregung, welche aufzunehmen ist. Nun noch zum "Atrazinverbot" für das Stevereinzugsgebiet. Wir waren als betroffenes Wasserversorgungsunternehmen im April 1987 natürlich sehr erfreut, als dieses Verbot durch den Minister bzw. den zuständigen Regierungspräsidenten ausgesprochen wurde. Wir haben zunächst nicht verstanden, daß es vom Oberverwaltungsgericht, zumindest was den sofortigen Vollzug betrifft, wieder aufgehoben wurde. Die Aufhebung wurde im wesentlichen damit begründet - ich bin kein Jurist - , daß es für die Talsperre kein formelles Schutzgebiet gibt, und daß nur ein Einzugsgebiet eigens für diesen Zweck abgegrenzt worden ist. Im übrigen steht das Hauptverfahren noch aus. Aufgehoben wurde nur der sofortige Vollzug unter Hinweis darauf, daß damals noch keine besondere Eilbedürftigkeit bestand. Nun nähern wir uns immer mehr dem Zeitpunkt, an dem der Grenzwert 0,1 ug/l in Kraft treten wird. Ich könnte mir vorstellen, daß dies, sowie die jetzigen Diskussionen, im späteren Verfahren berücksichtigt werden. Allerdings betraf das damalige Verfahren nur die Mittel mit W-Auflage. Darunter fällt nicht das Chlortoluron. Insofern ist das zu erwartende Urteil nicht mehr von so entscheidender Bedeutung, wie es noch vor einem Jahr den Anschein hatte.

Dr. Klein, WaBoLu Berlin: Zu den Vollzugsproblemen einen Hinweis an diejenigen, die nur als Minderheit hier vertreten sind. Es hat den Anschein, daß alle beteiligten Wissenschaftler, Wasserversorgungsunternehmensbetreiber und Betroffene, IPS usw. bereit sind, aus dem Dilemma um diesen neuen Grenzwert zu lernen. Ich sehe ein bißchen die Schwierigkeit, daß die juristische Seite nicht ganz so in Schwung ist, diese Lernbereitschaft zu zeigen oder aufzunehmen, denn was hier immer wieder angesprochen wird, betrifft Lücken in unserem Rechtssystem. Und wenn Frau Schmitz die Wasserversorgungsunternehmen lobt, weil sie manche Dinge tun, so kann ich nur den § 12, Abs.1 Nr.5 der Trinkwasserverordnung heranziehen: dazu sind sie gesetzlich verpflichtet, für den Fall, daß sie im Einzugsgebiet des Wasserversorgungsunternehmens Wahrnehmungen haben, welche die Überschreitung eines Grenzwertes besorgen lassen. Dann haben die Wasserversorgungsunternehmen den Amtsarzt zu unterrichten und Maßnahmen zur Sanierung einzuleiten. An vielen Stellen haben Sie aufgepaßt, bei der Trinkwasserverordnung nun gerade nicht. Aber Sie wissen, daß die Wasserversorgungsunternehmen einen gewissen Platz in meinem Herzen haben, nehmen sie es also nicht ganz so krumm. An dieser Stelle muß also auch die Gesetzeslücke, die zwischen der Verpflichtung der Trinkwasserversorgungsunternehmen und der Amtsärzte zu den zuständigen Bereichen der Wasserbehörde und natürlich auch zu den Landwirtschaftsbehörden geschlossen werden. Ganz wichtig scheint mir noch diejenige Lücke zu sein, die auch das betrifft, was Herr Säle hier ansprach, denn letztenendes fehlt der Feedback-Mechanismus, der uns die Möglichkeit gibt, auf Befunde in der Umwelt, im Wasser, im Grundwasser, in Oberflächengewässern zu reagieren und Rückwirkungen zügig auf die Pflanzenschutzmittelanwendung einsetzen zu lassen. An dieser Stelle wird für die nächsten Jahre mindestens genau so viel Arbeit, genau so viel Energie zu investieren sein, wie wir es bei der Analytik und bei der Erforschung der Ausbreitung von PSM haben, damit wir nicht mit jedem Verwaltungsgerichtsurteil auf den Bauch fallen.

Dr. Friege, Landesamt f. Wasser u. Abfall NRW Düsseldorf: Es gibt einige Bundesländer, die das Spritzen von Straßenrainen, Wegrändern und so weiter unter bestimmten Kautelen verboten haben, d.h. also dieses Problem kann der jeweilige Landesgesetzgeber auch teilweise selbst lösen. Bei der Eisenbahn habe ich immer Zweifel, ob man tatsächlich immer so viel spritzen muß. Ich erinnere mich noch an eine Geschichte in Hamburg, wo sich herausgestellt

hat, daß nicht der ganze Gleiskörper behandelt werden muß, sondern das Weichenspritzen ausreicht. Dem sollten die Spezialisten einmal nachgehen.
Ich habe ein zweites Problem. Es wurde locker gesagt, alle haben ja die physikalisch-chemischen Daten, auch die Behörden. Nun ja, die Bundesoberbehörde BBA hat sicherlich alle Daten. Unsereins ist aber darauf angewiesen, sich mühsam aus der Literatur bestimmte Sachen herauszukramen, und ich wäre außerordentlich dankbar, egal wer es nun macht, BBA oder IPS, wenn sämtliche physiko-chemischen Daten, die sie haben und die uns immer fehlen, als da sind: Adsorptions-Koeffizient, Oktanol/Wasser-Koeffizient, Dampfdruck, bestimmte Daten aus Experimenten über die Persistenz und und und, wenn diese einmal aufgelistet werden. Unter diesem Aspekt möchte ich auch die von Frau Schmitz zitierten "Behörden" verstanden sehen. So einfach ist es leider nicht, wenn wir diese Daten hätten, könnten wir bereits gezielter suchen. Danach erst kommt der Feedback, - wie das so schön Neudeutsch heißt, - über die Bodendaten, denn die kann ich mir nun relativ einfach beschaffen. Aber am ersten fehlt es uns doch.

Dr. Bleibaum, Industrieverband Agrar Frankfurt (IPS): Ich glaube, die in der Diskussion angeklungenen gesetzlichen Lücken sind nicht so groß, wie teiweise vermutet wird. Die BBA hat umfassende Möglichkeiten, eine PSM-Zulassung jederzeit, auch nachträglich, neu zu regeln, d.h. insbesondere Auflagen auch nachträglich zu erteilen. Wenn jetzt im Grundwasser Wirkstoffe gefunden werden, die bislang keine Wasserschutzauflage haben, so wird es beim entsprechenden Stand der wissenschaftlichen Erkenntnisse für die BBA möglich sein, auch nachträglich eine solche Auflage zu erlassen. Was das Urteil des Oberverwaltungsgerichts Münster angeht, so ist der Kernpunkt der juristischen Ausführungen, daß es sich bei dem Auffinden von Rückständen in der Größenordnung von 0,1; 0,5 ug/l - auch wenn sie vorhin dreistellig als im Nanogrammbereich aufgefunden dargestellt wurden - insofern um keine schädlichen Auswirkungen im Sinne des Pflanzenschutzgesetzes handelt. Wir sollten uns an dieser Stelle wieder vor Augen führen, daß dieser 0,1 ug/l-Grenzwert nicht dämonisiert werden sollte, in dem Sinne, daß ein Gefahrenpotential überschritten wird. Bei einem PSM mittlerer Toxizität bedeutet die Einhaltung eines 0,1 ug/l-Grenzwertes einen Sicherheitsfaktor in der Größenordnung von 300 000, in Bezug auf den no-effect-level. In der Diskussion ist weiterhin auf Schwierigkeiten im Hinblick auf die Ausweisung von Wasserschutzgebieten hingewiesen worden. Trotzdem glaube ich, daß bei entsprechenden Erkenntnissen der Wasserbehörden die Möglichkeit gegeben sein

wird, Wasserschutzgebiete im Hinblick auf PSM auszuweisen. Das sind ja gerade die Möglichkeiten, die vom Wasserhaushaltsgesetz vorgesehen sind. Nicht verkennen und nicht übersehen darf man dabei aber, daß es die Konsequenz des Wasserhaushaltsgesetzes ist, daß - wenn es zu Ernteeinbußen bei Landwirten kommt - entsprechende Entschädigungszahlungen zu leisten sind.

Dr. Kötter, Gelsenwasser AG Gelsenkirchen: Ich fühle mich angesprochen wegen dem Urteil des Oberverwaltungsgerichts Münster. Ein endgültiger Beschluß ist noch nicht gefaßt, es ging bisher lediglich um den sofortigen Vollzug. Bei den Beratungen des Gerichts ist allerdings, - da gebe ich Ihnen recht - in Zweifel gezogen worden, ob es echte schädliche Auswirkungen zum damaligen Zeitpunkt schon gegeben hat. Es ist auch gesagt worden, der Trinkwassergrenzwert gilt ja noch gar nicht, möglicherweise ist das Pflanzenschutzgesetz nicht das richtige Gesetz, aus dem die Ermächtigung für ein solches Verbot abzuleiten ist. Das sind Fragen, die noch im Hauptverfahren zu klären sind, dem sollte man nicht vorgreifen.

Dr. Schmitz, BGW Bonn: Zunächst einmal zu Herrn Dr. Klein. Grundsätzlich steht fest, daß der Staat zuständig ist für die Bewirtschaftung und den Schutz der Gewässer, und nicht die Wasserwerke. Die Wasserwerke fördern das Wasser, um die Bevölkerung mit einwandfreiem Trinkwasser zu versorgen. Über eine "Wareneingangskontrolle" hinaus hat ein Wasserversorgungsunternehmen nach der Trinkwasserverordnung nur im Einzelfall das Rohwasser zu untersuchen, wenn dies "zum Schutz der menschlichen Gesundheit erforderlich ist". Die Wasserwerke gehen aber häufig über das hinaus, was sie eigentlich müssen. Das wissen Sie auch. Wir konnten jetzt an vielen Stellen aufzeigen, wo Belastungen sind. Vor allem ist wichtig zu sehen, daß von den Behörden selten untersucht wird, wie Sie aus der Tabelle, die ich eben gezeigt habe unschwer erkennen können. Man sieht, daß in vielen Bundesländern so gut wie noch nicht gemessen wird. Den Wasserwerken können nicht sämtliche Daten bekannt sein. Sie sehen auch, daß schwerpunktmäßig die Bundesländer Bayern, Baden-Württemberg und Nordrhein-Westfalen intensiv einigen Pestiziden nachgehen. Jeder wußte ja schließlich, daß diese Grenzwerte kommen. Insofern meine ich, wenn ein staatliches Monitoring rechtzeitig eingeleitet worden wäre, es sicherlich die Diskussion insgesamt hätte versachlichen können. Es hätte auch frühzeitiger der Industrie den Anstoß geben können, einmal darüber nachzudenken, was bei der Herstellung als Abwasser eingeleitet wird und vor allen Dingen auch, was dagegen unternommen werden kann. Denn man

sieht sich jetzt z.B. Äußerungen gegenüber, wie: wir brauchen noch zehn Jahre zur Entwicklung umweltfreundlicher Pestizide. Dies hilft uns nichts, denn ab dem nächsten Jahr müssen wir sehen, wie wir mit dem Pestizidproblem klarkommen. Nun noch zur BBA: Sie sagten, daß es heute sicherlich die Möglichkeit gibt, Auflagen für bestimmte Pflanzenschutzmittel zu vergeben, d.h. via Anwendungsbeschränkungen, je nach dem Stand der Erkenntnis. Genau da liegt aber das Problem, denn wir wissen heute noch nicht, wie der Stand der Erkenntnis ist, d.h. der realistische Umfang des Pestizidproblems ist uns heute, wegen des Meß- und Informationsdefizites seitens der Herstellerindustrie, nicht bekannt. Insofern ist nicht einzusehen, daß auf dem Rücken der Wasserwerke diese Defizite durch Reparaturmaßnahmen aufgeholt werden sollen. Ich glaube, diesem Problem muß man auch nachgehen. Wie Sie wissen, steht in dem BBA-Merkblatt 37, in der Einleitung, daß viele Versickerungstests unzureichend waren. Die Belastungen, die wir heute sehen, resultieren zweifelsohne aus Wirkstoffen, die jahrelang in Gebrauch sind und bei denen diese Versickerungstests nicht ausreichende Sicherheit geben für die PSM-Anwendung im Freiland.

Prof. Frimmel, Engler-Bunte-Inst. d. Univ. Karlsruhe: Ich wollte in die Richtung stoßen, die Herr Friege aufgetan hat. Um nächstes Jahr dort zu sein, wohin wir eigentlich, - aufgrund dessen, was wir können und kennen - kommen wollen, brauchen wir die Mithilfe aller. Denn ich glaube, es gehört auch zu einer Art Kundendienst eines Produzenten, daß er sich nicht nur Gedanken macht, wie sein Material in einen Kaufladen kommt oder in ein Regal, sondern daß er sich auch Gedanken macht, was möglicherweise passiert, wenn es aus dem Regal herauskommt und angewandt wird. Es kann nicht Aufgabe der Wasserversorgung sein, immer mit sehr viel Aufwand den Sherlock Homes zu spielen und nachzuschnüffeln, was vielleicht noch irgendwo hingekommen ist. Wir würden uns viel leichter tun, wenn wir uns in dieser Richtung noch mehr die Hand geben könnten. Dafür gibt es positive Ansätze.

Puijker, Niederländisches Versuchs- u. Forschungsinstitut der Wasserwerke - KIWA - Nieuwegein NL: I like to react also on the questions of Mr. Klein. In the Netherlands there does not exist a lot of experience what jurists will say about levels of pesticides above 0.1 ug/l. Within some months the court must decide, if Amsterdam may distribute drinking water during the coming period of half a year may be a year and which measures must be taken at longer term, so that the level of 0.1 ug/l is reached again. And at this

moment both, the government and the drinking water company are not afraid for this situation and hope that the measures which are taken by the producent of bentazone to lower the contamination in the surface water will be sufficient.

Ökodynamische Prozesse in Böden und Grundwasserleitern unter dem Einfluß von Pflanzenschutzmitteln

G. Klein

1. Wissenschaftliche Grundlagen

Die ökologische Untersuchung der Prozesse in Böden und Grundwasserleitern hat eine lange Tradition, und verglichen mit anderen Disziplinen wie der Toxikologie synthetischer chemischer Stoffe oder der Erforschung des Verhaltens dieser Stoffe in verschiedenen Umweltbereichen hat dieser Forschungszweig ausgesprochen fundierte Kenntnisse aus jahrzehntelangen Beobachtungen erarbeitet. So hat die Erforschung der Eliminierungsmechanismen für pathogene Mikroorganismen bereits gegen Ende des vorigen Jahrhunderts ein bis heute tragfähiges Fundament für die Definition hygienisch einwandfreier Entstehungsbedingungen von Trinkwasser bereitgestellt.

Ökodynamik betrachtet Ökosysteme nicht mehr nur unter beschreibenden, situationsanalytischen Gesichtspunkten, sondern stellt die Prozessabläufe in den Vordergrund. Dabei spielen Zeitkonstanten für Austauschprozesse ebenso eine Rolle wie die "Elastitzität" des ökologischen Gefüges gegenüber langandauerndem Streß. Wirken Streßfaktoren über die Toleranz dieser Elastizität hinaus, wird der Bestand des Ökosystems oder bestimmter Teilfunktionen gefährdet.

Schwierigkeiten bereitet immer noch die Ermittlung brauchbarer Indikatoren für den Beginn der Entstabilisierung, obwohl mit dem gründlichen Studium der Populationen bereits auf frühem Stadium Veränderungen erfaßt werden können. Leider gelingt angesichts der natürlichen Schwankungen im Jahreslauf oder mit längerer Periodik die Beschreibung des "Soll-Zustandes" bzw. der "Soll-Oszillationsbreite" einer Biozönose

nicht mit hinreichender Genauigkeit. Erst langdauernde und offenbar irreversible Verschiebungen sind mit hinreichender Sicherheit als solche erkennbar. Obwohl den Ökologen das Ausmaß und die Bedeutung derartiger Verschiebungen voll bewußt ist, gibt es bis heute keine Beweistechnik, mit deren Hilfe diese eindeutig beschreibbaren Eingriffe ins Ökosystem als Entscheidungsgrundlage für Schutzmaßnahmen vor weiterer Entstabilisierung bindend werden könnten. Nach wie vor gilt die bewiesene Zerstörung eines Ökosystems als Mindestvoraussetzung für Schutzmaßnahmen, in der Regel sind gar erst Folgen für Eigentums- und Nutzungsrechte die Voraussetzung für das Einsetzen von Abwehrmaßnahmen. Diese richten sich dann in der Regel nicht gegen die Ursachen der Ökosystemschädigung, sondern sie betreffen lediglich die Regelung eventuell nachgewiesener Sach- oder Vermögensschäden. Trotz gegenteiliger Beteuerungen von verschiedenen Seiten gilt nach fast 20 Jahren Umweltpolitik der Schutz des Naturhaushaltes nichts, der Schutz von Eigentum und Nutzungsrecht alles.

Selbst die in jüngster Zeit sehr erfolgreich durchgeführten Beweise der volkswirtschaftlichen Schäden infolge der Umweltzerstörung und der offenbaren Nutzen auch kostspieliger Umweltschutzmaßnahmen bestätigen dies: Auch hier soll über den offenbar einzig hinreichenden Hebel, nämlich die mehr oder weniger gut begründbare Einsicht in ökonomische Zwänge, Wohlverhalten gegenüber Ökosystemen herbeigeführt werden.

Mit den folgenden Ausführungen soll am Beispiel der Ökosystemreaktion auf Pflanzenschutzmittel im Vergleich mit anderen, gut studierten Ökosystemzerstörungen gezeigt werden, daß auch dieser indirekte Weg am Ziel vorbeiführt.

2. Ökosystemstudien unter dem Einfluß von Stressoren

Anhand folgender Störmechanismen relativ überschaubarer Art konnten in den vergangenen Jahrzehnten wichtige Einsichten in die Funktion und Zerstörbarkeit zunächst für widerstandsfähig gehaltener Ökosysteme erarbeitet werden:

1. Eutrophierung stehender Gewässer und Fließgewässer einschließlich der Küstengewässer durch die Einleitung von Phosphat aus häuslichen und landwirtschaftlichen Abwässern bzw. Abschwemmungen von landwirtschaftlichen Nutzflächen.

2. Entstabilisierung des Stickstoffhaushaltes in Grundwasserleitern durch langfristige Zufuhr von Stickstoff aus Mineraldüngern und landwirtschaftlichen Abwässern oder Abfällen.

In derzeit nicht vollständig abgeklärter Diskussion befinden sich die Versauerung von Böden und Gewässern sowie großräumige Schäden durch Abholzen der tropischen Regenwälder. Für wissenschaftlich gesicherte Deutungen werden diese Großsysteme erst nach weiterem Fortschreiten der Zerstörung hilfreich sein.

Die unvollständigen Kenntnisse über ökodynamische Prozesse in Böden und Grundwasserleitern im (noch relativ jungen) Dauerstress durch die Pflanzenschutzmitteleinwirkung sollen unter Verwendung der aus den oben genannten Beispielen Nr. 1 und 2 ableitbaren Regeln einer Deutung unterzogen werden. Daraus leiten sich sehr klare Erwartungen für die Stabilität der Ökosysteme und für die Grundwasserbeschaffenheit bei einer Fortsetzung des derzeit praktizierten Umganges mit Pflanzenschutzmitteln ab.

3. Ermittlung von Zeitkonstanten für die Entstabilisierung von Ökosystemen

Nur in den seltensten Fällen ist der Zeitpunkt ermittelbar, zu dem der Stressor anfing, ein solcher zu sein. Dies hat mehrere Gründe:

1. Viele bisher untersuchten Störkomponenten sind auch natürliche Bestandteile des Ökosystems. Hier gilt es, nach Ort, Zeit und Menge unnatürliche Stoffkonzentrationen zu ermitteln (z.B. Phosphat, Stickstoff, SO_2) und Maßstäbe für die Abweichung vom "Natürlichen" zu definieren.

2. Die Variabilität der Ökosysteme, die sich bei gleichartigen Systemen z.B. durch Alterung ergibt, erlaubt das Auftreten bestimmter Stoffe über sehr weite Konzentrationsspannen, ohne daß es sich um einen Stressauslöser handeln müßte.

3. Oftmals tritt der Störeffekt an ganz anderer Stelle zu Tage, als nach der Anwendung eines Stoffes zu erwarten gewesen wäre. Transportmechanismen unerkannter, vor allem aber quantitativ nicht beschreibbarer Bedeutung haben sich in allen bis heute vorliegenden Studien nur rückblickend von eingetretenen Schäden rekonstruieren lassen. Prognosen sind in keinem Fall gelungen.

Beispiele für diese Retrospektive sind (neben überraschenden Ausbreitungshistorien wie beim DDT in der Nahrungskette oder den Radionukliden aus Tschernobyl) wiederum die langjährig untersuchte Phosphatverfrachtung in Oberflächengewässer und die Nitratverfrachtung ins Grundwasser. Beide haben gemeinsam, daß

sie primär nicht schädliche, für die Nahrungskreisläufe auf der Erde sogar essentielle Elemente betreffen. Ihre Streßwirkung auf die aquatischen Ökosysteme setzte ein mit der Verbesserung der Lebens- und Ernährungsbedingungen der Menschen, zunächst in den Industrienationen und inzwischen weltweit.

Die Verbindung dieser Stoffe mit der Nahrungsproduktion und der Nährstoffabgabe durch Menschen und Tiere setzt angesichts extrem hoher Populationsdichten den Erwartungen in natürliche Regulationsmechanismen sehr enge Grenzen.

In diesen Punkten unterscheidet sich die Pflanzenschutzmittelkontamination der Gewässer grundlegend von den genannten Beispielen: PSM sind weder zwingend mit der Nahrungsmittelerzeugung verknüpft noch sind sie für den Nährstoffumsatz im Organismus essentiell. Dies eröffnet völlig andere Perspektiven bezüglich einer Beherrschung des Problems.

Am Beispiel der Bevölkerungsentwicklung eines Ballungsraumes (Großraum Berlin) zeigt die Tabelle 1, daß bereits sehr frühzeitig die nach heutigen Kenntnissen gebotene Ausgewogenheit zwischen Verwendung und Ausbringung eines störenden Stoffes verlassen wurde, und wir uns darüberhinaus sehr weit von denkbaren Gleichgewichtszuständen entfernt haben.

Tabelle 1: Phosphatausscheidung des Menschen (ca. 2.2 g/Tag) umgerechnet auf die Verdünnung im Spree- und Havelwasser (MQ 60 m^3/s) unter der Annahme vollständigen Anschlusses an die Schwemmkanalisation und bezogen auf die ökologisch vertretbare Gesamt-P-Konzentration für gestaute Fließgewässer von 0.02 mg/l.

Jahr	Einwohnerzahl	P-Ausscheidung (t/Jahr)	mittlere Gesamt-P-Konz. (mg/l)
1786	147 000	120	0.06
1830	400 000	320	0.17
1860	1000 000	800	0.44
1920	4000 000	3 210	1.78
1964	3271 000	2 620	1.46

Als OHLE (1953) die "rasante Seenalterung" beschrieb, war für die meisten mitteleuropäischen Binnenseen die Entstabilisierung des Nährstoffhaushaltes infolge der Nährstoffeinleitungen aus Abwässern, seit Beginn des Jahrhunderts auch durch "Melioration" und Kunstdüngung landwirtschaftlicher Flächen weit fortgeschritten. Der vielerorts dokumentierte Anstieg der P-Konzentrationen im freien Wasser ist nicht mehr allein als rein massenabhängige Aufstockung der Stoffmassen im Gewässer anzusehen. Bereits die erste Abweichung von der natürlichen Steigung der Phosphatkurve zeigt Folgen der Entstabilisierung:

- Die Nährstoffestlegung gehorcht nicht mehr den etablierten Gleichgewichtsmechanismen.

- Zufuhr und Remobilisierung überwiegen die Festlegung am Sediment bzw. in der Biomasse.

Dabei sind Schwellenbereiche erkennbar, nach deren Durchschreiten das kinetische Geschehen eine neue Qualität bekommt. Das allgemeine Verlaufsschema solch einer Entstabilisierung der Verhältnisse zwischen Ökosystemaktivität und Nährstoffzufuhr zeigt einen ähnlichen Ablauf wie natürliche Wachstumskurven: nach einer lag-Phase ohne bedeutenden Anstieg der Aktivität (oder Biomasse) folgt eine exponentielle Phase, die hier einer rasanten Entstabilisierung bis zu einem Plateau (steady state) entspricht.

Die Phosphatkurve vieler eutrophierter Seen zeigte in der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts einen solchen Durchbruchsverlauf ebenso deutlich wie einige Grundwasserleiter mit ihrem Nitratgehalt (Abb. 1 nach AMANN 1988).

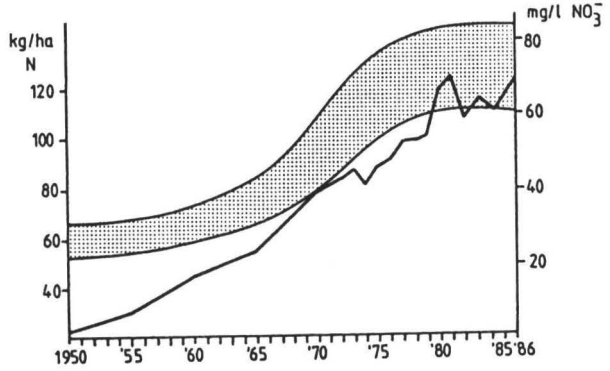


Abb. 1: Nitratanstieg im Grundwasser einer Wasserversorgung in Niederbayern im Vergleich mit dem Stickstoffmineraldüngerverbrauch in der Bundesrepublik

Aus diesen Beobachtungen lassen sich für die studierten Einzelfälle Zeitkonstanten für die Entstabilisierung nur unter großen Vorbehalten ermitteln. Beim Bodensee wird beispielsweise ein starker Anstieg der Phosphatfrachten etwa 7 Jahre vor Beginn des Anstiegs der Phosphatkonzentrationen im See dokumentiert. Diese Phasenverschiebung verringert sich bis in die siebziger Jahre (Phase des steilsten Anstiegs von Fracht- und Konzentrationskurve) auf etwa 4 Jahre.

Die Verzögerung des Nitratdurchbruches nach der steigenden Applikation auf die landwirtschaftlichen Nutzflächen läßt sich nur indirekt ableiten. Nur die genaueste Kenntnis der landwirtschaftlichen Aktivitäten erlaubt eine Abschätzung, da Umstellungen von

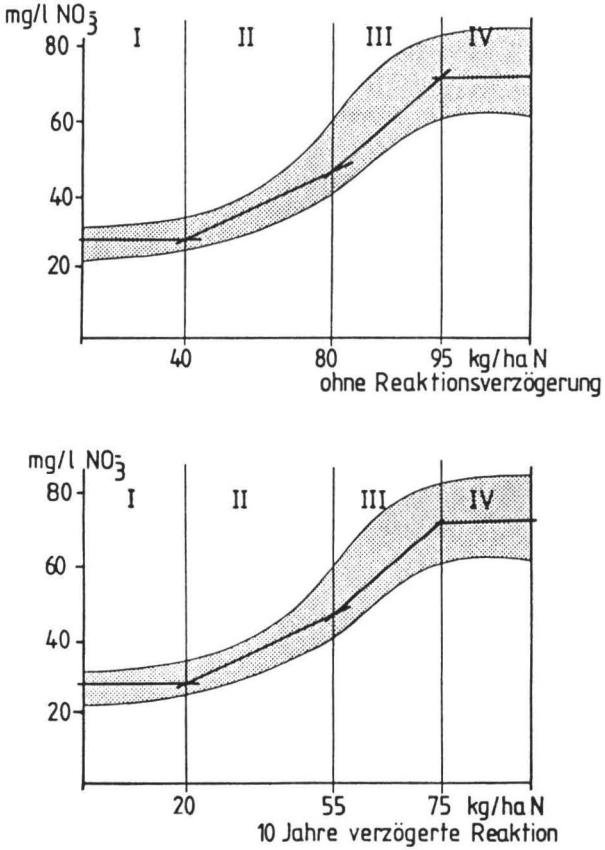


Abb. 2: Ermittlung der Stickstoffaufbringung, die mit oder ohne lag-Phase zum Nitratdurchbruch ins Grundwasser führt

Grünland auf Ackerland oder Fruchtwechsel von unproblematischen Kulturen auf solche mit erhöhtem Stickstoffaufwand örtlich die Verhältnisse ganz bedeutend mitbestimmen. Dennoch soll anhand der mittleren Aufwandmengen für Stickstoff auf landwirtschaftliche Nutzflächen eine Kalkulation mehrerer Szenarien für Schwellenbereiche und Phasenverschiebung des Nitratdurchbruchs versucht werden.

Abb. 2 zeigt die NO_3 - Konzentration in einem Grundwasser (anhand der Kurven aus Abb. 1) in Abhängigkeit von der Mineraldüngeranwendung zunächst ohne und dann mit einer Verschiebung des Durchbruchs um zehn Jahre. Je nach Dauer dieser lag - Phase resultiert eine Aufwandmenge von 40 bzw unter 20 kg/ha N als mittlere Aufwandmenge für Mineraldünger, oberhalb der eine Störung der Untergrundbiozönosen erfolgt. Mit 75 bzw 95 kg/ha.a wurde das Plateau erreicht; erst bei deutlicher Unterschreitung dieser Mengen wird mit einer Verminderung des Nitrattransfers zu rechnen sein.

4. Folgerungen für die Bewertung von entstabilisierenden Stoffzufuhren zu unter- und oberirdischen Gewässern

Während für die zulässige Phosphatzufuhr zu Oberflächengewässern inzwischen sehr plausible Obergrenzen ermittelt worden sind (unter 0,020 ug/l Gesamt-P als mittlere konzentration für stehende und langsam fließende Gewässer sowie für Küstengewässer), lassen sich bisher nicht mit gleicher Zuverlässigkeit maximale Nitratfrachten ermitteln. Sie dürften aber nach dem oben Dargestellten nicht wesentlich über 20 - 50 kg/ha N liegen. Hierbei handelt es sich um eine mehr oder weniger konstante und frachtabhängige Zufuhr, die durch interne Prozesse überlagert werden kann. Dies sind in Oberflächengewässern (gewässerspezifisch) die Mobilierung aus Biomasse und Sedimenten sowie kurzgeschlossene Nährstoffkreisläufe mit extrem hoher Ausnutzung, bei den Grundwässern spielen die Ausgewogenheit von N-Zufuhr und N-Entzug durch Pflanzen und Mikroorganismen in Abhängigkeit von der Porosität und dem Nährstoffgehalt (Fruchtbarkeit, Intensität der biologischen Umsetzungen) des Bodens eine Rolle.

5. Was bedeutet dies für die Bewertung der PSM für ökodynamische Prozesse?

Die Festsetzung eines Grenzwertes für PSM im Trinkwasser (EG-Richtlinie 80/778 /EWG vom 15.7.1980, Trinkwasserverordnung vom 22.5.1986) hat einerseits die Intensität der Grundwasser- und Trinkwasseruntersuchung auf diese Stoffe verstärkt und andererseits die Diskussion über die Bedeutung der Wasserkontamination mit diesen Stoffen in zwei Richtungen entwickelt:

These I:

Ein Grenzwert von 0,0001 mg/l für den Einzelstoff und von 0,0005 mg/l für die Summe dieser Stoffe darf lediglich Signalfunktion haben. Entscheidend für die Bewertung ist die Gesundheitsrelevanz des jeweils beobachteten Wirkstoffs, die zwischen 0,0001 mg/l und mehreren mg/l je Einzelsubstanz liegen kann. Diese Option auf eine streng gesundheitsbezogene Handhabung dieses Grenzwertes wurde besonders von den Vertretern des "Industrieverbandes Pflanzenschutz" (IPS, heute: "Industrieverband Agro"). Deshalb wurde die damit zugelassene Befrachtung des Grundwassers mit mehreren mg/l PSM-Wirkstoffen im Vortrag als "IPS-Option" bezeichnet.

These II:

Ein Grenzwert für PSM hat nur Sinn, wenn er Handlungsmöglichkeiten eröffnet für den Fall seiner Überschreitung. Aufgrund der Unkenntnis des Verhaltens dieser Stoffe im Bereich unterhalb der gut untersuchten aktiven Bodenhorizonte gebietet ein vorsorgender Gesundheits- und Umweltschutz daher die Aufrechterhaltung eines weitgehend kontaminationsfreien Zustandes insbesondere der Grundwässer und für die öffentliche Wasserversorgung genutzten Oberflächengewässer ("WABOLU-Option").

Tab. 2 stellt die im Interstitial bzw. Interstitialwasser beobachteten Biomassen den Stoffkonzentrationen für natürliche Huminstoffe und anthropogene Verunreinigungen verschiedener Bedeutung (PSM nach den beiden Optionen) gegenüber. Sollten die Stoffe in unverminderter Konzentration den Grundwasserleiter passieren, so handelt es sich offenbar um schwer abbaubare Stoffe, deren Ausbringung in die Umwelt nicht bestimmungsgemäß sein kann. Sollte die ins Interstitial eingebrachte Stofffracht einem Abbau unterliegen, so stellen sich unvermeidbar Verhältnisse ein, die denen bei einer Verbringung ungereinigten Abwassers in das Grundwasser durchaus vergleichbar sind. Die stärkere Zufuhr organischen Materials setzt folgende Reaktionskette in Gang:

höhere DOC - Fracht

Induktion neuer biologischer Aktivität

Etablierung neuer Populationen

Biomassezuwachs bei Bakterien

Selektion neuer Spezialisten für Abbau von PSM

Biomassezuwachs bei höheren, bakterienfressenden Interstitialorganismen

Besiedlung von Wasserversorgungsanlagen mit Bakterien und höheren Organismen

Verkeimung des Rohrnetzes und des abgegebenen Trinkwasser

aufwendige Desinfektion und Reinigung der Anlagen

Dabei ist neben der Produktion von Stoffwechselprodukten unbekannten, möglicherweise unerwünschten Charakters (z.B. Geruchsstoffe) die Zunahme der Bakterienzahlen und -biomasse schon in einem relativ engen Bereich problematisch. Für die Trinkwasserversorgung ist dies als Verkeimung unerwünscht und in der Wasseraufbereitung nur mit Techniken beherrschbar, die

Bakterienbiomasse (bei 10^6 - 10^8 l^{-1})	0,04 - 4 µg/l
Bodenfaunabiomasse (bei 1 - 10 Nais-Indiv. je m^3)	0,08 - 0,8 µg/l
Huminstoffe (ohne Extremwerte)	100 - 2000 µg/l
PSM n. TrinkWV u. Vorsorge	0,1 - 0,5 µg/l
PSM n. Humantoxikologie	10 - 10 000 µg/l

Tabelle 2: Bio- bzw. Stoffmassenkonzentrationen im Grund- bzw. Interstitialwasser mit zwei verschiedenen Optionen für die zulässige PSM-Konzentration.

ihrerseits gesundheitlich bedenkliche Reaktionsprodukte zur Folge haben. Außerdem sind die beobachteten Kalamitäten mit der Besiedlung von Wasserversorgungsanlagen mit Tieren (Wasserasseln, Insektenlarven) mit Desinfektionsmaßnahmen nicht beherrschbar.

Abb. 4 zeigt den recht engen Arbeitsbereich der Trinkwassergewinnung und -aufbereitung in Abhängigkeit von der Bakterienzellzahl. Schon im Bereich um 10^4 bis 10^5 Zellen pro Milliliter können geringfügige Schwankungen (z.B. bei Hochwasser, Starkregen oder Trockenperioden) die Stabilität der Wassergewinnung stören. Insofern ist die Zunahme auch gesundheitlich primär irrelevanter Stoffe im Sicker- und Grundwasser mit nachteiligen Veränderungen der Wasserbeschaffenheit verbunden. Diese veranlassen sowohl nach den Vorschriften des WHG als auch nach den Bestimmungen der §§ 11 und 19 der Trinkwasserverordnung zu Maßnahmen, die eine Sanierung des kontaminierten Grundwassers sicherstellen.

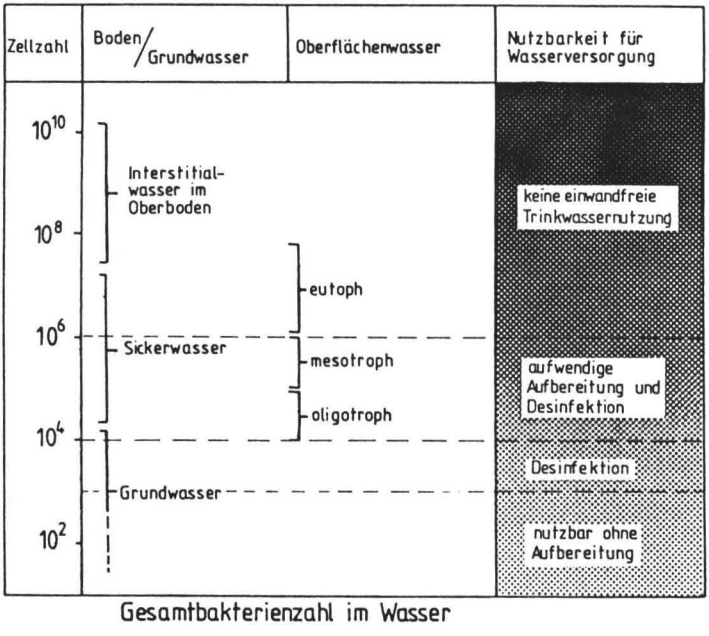


Abb. 4: Nutzbarkeit von Grund- und Oberflächenwasser in Abhängigkeit von der Bakterienzellzahl

6. Aussichten für eine Sanierung

Für die Rückentwicklung eines gestörten Ökosystems nach dem Wegfall des Stressors hat IMBODEN für stehende Gewässer) in der Theorie einen hystereseartigen Verlauf angenommen. Dieser resultiert aus ähnlichen Verzögerungsmechanismen wie die Phasenverschiebung der Ökosystemstörung nach dem Einwirken des Stressors. In der Praxis konnte ein solcher Verlauf erstmals bei der Sanierung des Schlachtensees in Berlin gezeigt werden (KLEIN 1988). Abb. 5 zeigt die etwa 5 Jahre dauernde Verzögerung der biologischen Reaktion (hier als mittlere Algenbiomasse, in mg/m³ Chlorophyll-a) auf die Verringerung der Phosphorkonzentration durch Phosphateliminierung im zufließenden Wasser über mehr als eine Größenordnung. Erst beim Durchgang durch einen Schwellenbereich von unter 0,04 bis 0,05 mg/l Gesamt-P (als mittlere Konzentration über das gesamte Seevolumen) sich eine Ökosystemreaktion, die als Beginn des biologischen Sanierungsprozesses bezeichnet werden kann (Abb. 5).

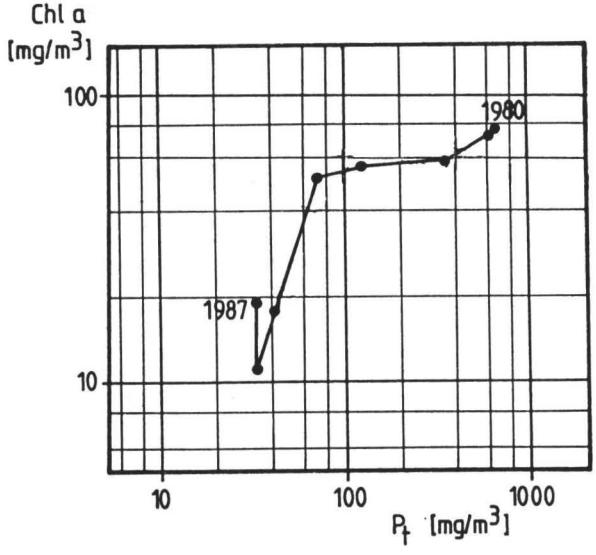


Abb.4 : Chlorphyllkonzentration im Schlachtensee als verzögerte biologische Reaktion auf die Phosphateliminierung

Da die P-Konzentration im zugeführten Wasser innerhalb weniger Monate von 0.5 bis 1 mg/l P auf weniger als 0.03 mg/l P herabgesetzt worden war, errechnet sich bei einer Aufenthaltszeit von etwa einem halben Jahr das 8 - 10- fache der rechnerischen Aufenthaltszeit als lag-Phase-Dauer (Phase IV und III in Abb. 5) bis zur ersten spürbar quantitativen biologischen Antwort (Phase II in Abb. 5, vgl. Phaseneinteilung in Abb. 2).

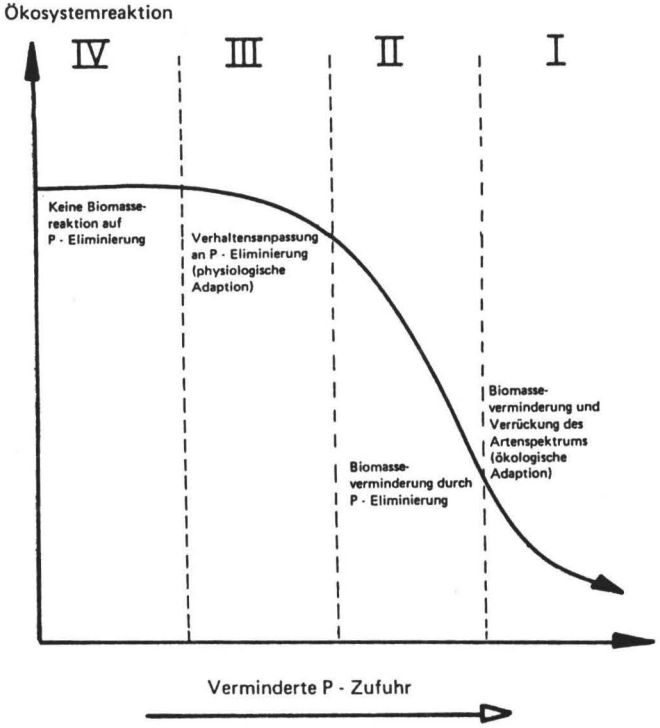
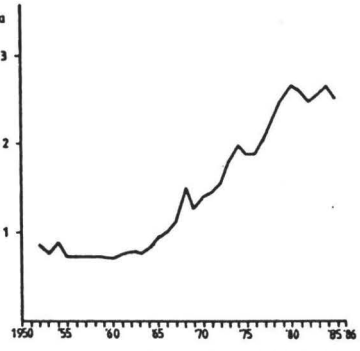


Abb. 5 : Ökosystemreaktion bei der Sanierung (in Anlehnung an eine Studie von REYNOLDS, aus IMSA 1988)

Überträgt man diese Vorstellungen auf die Sanierung von Grundwasserleitern, so resultieren Regenerationszeiten, die nach Jahrzehnten zu messen sind. Leider

gibt es bisher keine Anzeichen dafür, daß sich beispielsweise beim Nitrat eine Wiederherstellung der ursprünglichen Boden- und Grundwasserbiozönosen in kürzeren Zeiträumen realisieren ließe. Dies liegt sicher nicht nur daran, daß an Stelle einer Sanierung in der Regel die Flucht in die Ferne (Fernwasserversorgung) oder in die Tiefe (Förderung tieferer, bisher weniger belasteter Grundwässer) angetreten wurde. Vielmehr kann auch bei einem Rückgang der Nitratverfrachtung ins Grundwasser noch lange nicht von einer Sanierung der Grundwasser- oder Bodenökosysteme die Rede sein. Die Untersuchung der Boden- und Grundwasserökologie in solchen Einzelfällen erscheint bisher offenbar zu aufwendig.

Die derzeit beobachteten Tendenzen bei einigen PSM-Wirkstoffen (z.B. FRIESEL 1986 über Atrazin) lassen keine Bewertung darüber zu, ob nachhaltige Schädigungen der Böden oder der Grundwasserbiozönosen ihrem Vordringen in größere Tiefen zuzurechnen sei. Daß diese Frage zu einem Zeitpunkt aufgeworfen wird, zu dem der Inlandsabsatz von Pflanzenschutzmitteln seit mehreren Jahren stagniert (s. Abb. 7), soll nicht davon ablenken, daß auch hier je nach Aufenthaltszeit mit weiter steigenden Grundwasserkontaminationen gerechnet werden muß. Es besteht zwar die Aussicht, daß die Konzentrationen im Trinkwasser, soweit es bisher untersucht wurde, nicht in den Bereich hineinreichen, der zu einer selektiven Schädigung bestimmter Organismen im Interstitialwasser führt. Dies kann nicht mit gleicher Sicherheit für den Oberboden und Sickerwasserbereich gelten. Die PSM- Befrachtung des Oberbodens liegt im allgemeinen etwa tausendfach über den im Grund- oder Trinkwasser gemessenen Konzentrationen. Hier sind teilweise gewollt als Wirksubstanz, teilweise schwer zugänglich als gebundene Rückstände (bound residues) erheblich höhere Stoffmengen feststellbar bzw. zu vermuten. Wenn dies von den Verantwortlichen für den Zustand des belebten Bodens so gewünscht wird, so können hier lediglich Zweifel an der langfristigen Brauchbarkeit und Lebensfähigkeit derart malträtierter Bodenkörper geäußert werden. Für die Erhaltung eines einwandfreien Grundwassers (nicht nur unter dem Aspekt seiner Nutzbarkeit für die Trinkwasserversorgung, sondern auch wegen



Inlandsabsatz von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen in der Bundesrepublik Deutschland

seiner nur sehr beschränkten Schützbarkeit nach Schädigungen durch chemische Stoffe) sind Stoffeinwirkungen dieser Ausmaße nicht verantwortbar und gesetzlich verboten (§ 3, Abs.2 WHG). Die Trinkwasserversorgung steht in Industrieländern nur so lange auf sicherem Boden, wie sie der gesunden Funktion der Reinigungs- und Abbaumechanismen in Grund- und Oberflächengewässern sicher sein kann.

Diese Sicherheit läßt sich bei unserem derzeitigen Kenntnisstand der ökologischen Funktionen im Untergrund bei der Auseinandersetzung der Biozönose mit PSM nur aus der Beobachtung schöpfen, daß die Böden und Grundwasserleiter den zugeführten Stoffen vollständig gewachsen sind. Sowie der Einstieg in eine neue ökodynamische Phase sichtbar wird, die den Durchbruch der Stoffe signalisiert, entzieht sich das weitere Geschehen auf lange Zeit unserer Kontrolle. Zwischen der Vorsorgeoption (unter 0.0001 mg/l PSM im Grundwasser) und einer auf Konventionen basierenden toxikologisch begründeten Option, die mehrere mg/l verschiedener Wirkstoffe zuließe, gibt es keine begründete Konzentrationsangabe, die als unbedenklich für die Funktion der Ökosysteme im Untergrund bezeichnet werden könnte. Sie ist weder im Labor noch in Lysimeteranlagen ermittelbar, sondern nur im Einzelfall bei der Anwendung im Freiland. Untersuchungen im Freiland oder Beobachtungen in realen Anwendungsgebieten können nur zwei Ergebnisse liefern:

- Keine Veränderung des Systems meßbar

  oder

- nachhaltige, voraussichtlich nicht kurzfristig reversible Zerstörung der Biozönose.

Keines der beiden Ergebnisse ermöglicht eine quantitative Entscheidung über die zulässige Höhe einer PSM - Kontamination des Grund- oder Oberflächenwassers. Aus diesem Grunde gibt es auch keine Möglichkeit, anders als politisch begründet die Festsetzung des Grenzwertes in der Trinkwasserverordnung in Frage zu stellen. Wissenschaftliche Kriterien für eine Neufestsetzung könnten sich höchstens durch den Nachweis ergeben, daß bestimmte Wasserorganismen gegenüber häufig auftretenden PSM-Wirkstoffen oder deren Metaboliten schon in erheblich tieferen Konzentrationen sensibel sind. Für eine Anhebung auf irgendeinen Wert zwischen 0.0001 mg/l und den über eine weite Spanne verteilten "toxikologischen Grenzwerten" (z.B. WHO 1986, 1988) gibt es zur Zeit keine Wissensgrundlage. Wird Vorsorge so verstanden, daß sie auch Ressourcenschutz für die Trinkwasserversorgung und den Schutz des Naturhaushaltes einschließt, dann ist keine Abweichung von der seit Erlaß der EG-Richtlinie gesetzlich vorgeschriebenen Höchstkonzentration im Trinkwasser begründbar.

Literatur:

AMANN, W.: Gefahren für das Grundwasser durch Agro- und Industriechemikalien - Übersicht über Sanierungsmöglichkeiten
In: Schadstoffe im Grundwasser, Berichte aus Wassergütewirtschaft und Gesundheitswesen, Techn Univ. München 1988

FRIESEL, P.: Grundwasserqualitätsbeeinträchtigungen durch die Anwesenheit von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln.
Bundesgesundhbl.29: 424 - 427, (1986)

KLEIN, G.: Ecodynamic changes in suburban lakes in Berlin (FRG) during the restoration process after phosphate removal.
Ecodynamics, Symposium Jülich 1987, im Druck.

OHLE, W.: Der Vorgang rasanter Seenalterung in Holstein. Naturwiss. 40, 153 - 162 (1953).

REYNOLDS, C.S.: in "Final Draft" of "Eutrophication Mangement in International Perspective" (Hrsg. H. Sas, IMSA, Amsterdam 1988).

Model for Simulating the Effects of Management Practices on Pesticide Concentrations in Groundwater

J. D. Dean, K. A. Voss, S. Al-Hassan

ZUSAMMENFASSUNG

Dies Manuskript beschreibt das RUSTIC Modell, sowie Ergebnisse an Hand einer Beispielanwendung. RUSTIC verbindet drei untergeordnete Modelle, PRZM, VADOFT und SAFTMOD, um Voraussagen über Pflanzenschutzmittelverbleib und den Transport durch die Wurzelzone, die ungesättigte und die gesättigte Zone zu den Trinkwasserbrunnen zu beschreiben. PRZM ist ein eindimensionales endliches Differenzmodell, welches dem Pflanzenschutzmittelverbleib und dem Transport zur Wurzelzone Rechnung trägt. Diese Veröffentlichung von PRZM beinhaltet gegenüber dem original PRZM Programm verschiedene neue Merkmale, insbesondere Bodentemperatursimulation, Verdunstung und Dampfphasentransport im Boden, Bewässerungssimulation, und eine Methode von charakteristischen Algorithmen zur Verringerung der numerischen Dispersion. PRZM ist fähig Verbleib und Transport der Ausgangssubstanz und bis zu zwei Folgeprodukten zu simulieren. VADOFT ist ein eindimensionales finite Element Programm zur Berechnung der Richard'schen Gleichung für den Fluß in der ungesättigten Zone. Der Anwender kann die grundlegenden Beziehungen zwischen Druck, Wassergehalt und der hydraulischen Leitfähigkeit benutzen, um die Fluß gleichungen zu lösen. VADOFT kann Verbleib und Transport von zwei Ausgangssubstanzen und zwei Folgeprodukten simulieren. SAFTMOD ist ein zweidimensionales finite Element Modell, welches den gesättigten Stofffluß und Transport entweder in x-y oder x-z Konfiguration simuliert. Die Programme sind mittels einer flexiblen Ausführungskontrolle verknüpft, welche dem Anwender erlaubt Modelle zu

erstellen, die auf örtliche Situationen zugeschnitten sind. Das Programm ist mit einem vor- und nachgeschaltetem Monte-Carlo Datenverarbeitungsmodell ausgestattet, um die Pesticidaussetzung festzusetzen.

Das Modell wurde an einem Kartoffelfeld in Long Island, New York getestet. Die Ergebnisse zeigen, daß RUSTIC in der Lage ist Meßdaten realistisch wiederzugeben. Die Messungen verfolgen über drei Jahre Aldicarb Anwendung an Meßbrunnen unterhalb des Testfeldes.

ABSTRACT

This manuscript describes the RUSTIC model and presents the results of an example application. RUSTIC links three subordinate models in order to predict pesticide fate and transport through the crop root zone, unsaturated zone, and saturated zone to drinking water wells: PRZM, VADOFT, and SAFTMOD. PRZM is a one-dimensional finite-difference model which accounts for pesticide fate and transport in the crop root zone. This release of PRZM incorporates several features in addition to those simulated in the original PRZM code: specifically, soil temperature simulation, volatilization and vapor phase transport in soils, irrigation simulation and a method of characteristics (MOC) algorithm to eliminate numerical dispersion. PRZM is now capable of simulating fate and transport of the parent compound and up to two daughter species. VADOFT is a one-dimensional finite-element code which solves the Richard's equation for flows in the unsaturated zone. The user may make use of constitutive relationships between pressure, water content, and hydraulic conductivity to solve the flow equations. VADOFT may also simulate the fate and transport of two parent and two daughter products. SAFTMOD is a two-dimensional finite-element model which simulates saturated solute flow and transport in either an X-Y or X-Z configuration. The codes are linked together with the aid of a flexible execution supervisor which allows the user to build models which are tailored to site-specific situations. In order to perform exposure assessments, the code is equipped with a Monte Carlo pre- and post-processor.

The application of the model is to a potato field on Long Island, New York. The results indicate that RUSTIC is capable of realistically matching data observed in downgradient monitoring wells following 3 years of aldicarb application.

1.0 INTRODUCTION

1.1 Background

The U.S. Environmental Protection Agency is continually faced with issues concerning the registration and restriction of pesticides used for agricultural purposes. A number of these regulations require that the potential risk to human health resulting from the use or continued use of toxic chemicals be evaluated. A specific example includes human exposure through leaching of pesticides to groundwater and subsequent ingestion of contaminated water.

The capability to simulate the potential exposure to pesticides via this pathway involves two tasks:

- Prediction of the fate of the chemical, after it is applied, and as it is transported by water through the crop root zone, the vadose zone, and saturated zone to a drinking water well

- Evaluation of the probability of occurrence of concentrations of various magnitudes at the drinking water well

A number of models which are capable of simulating the fate and transport of chemicals in the subsurface environment including the plant root zone are available. However, none of these models provide a complete simulation package to accomplish the above two tasks to address potential groundwater contamination problems resulting from the use of pesticides. In the absence of such a package, the decision maker must rely on modeling scenarios that are less than optimal. Each time a new scenario arises, recurring questions must be answered:

- What models should be used?
- How should mass transfer between models be handled?

The resolution of these issues for each scenario is both expensive and time consuming. Furthermore, it precludes consistency of approach to evaluate from potential contamination from various scenarios.

The modeling package described in this paper seeks to overcome these problems by providing a complete simulation package consisting of a set of linked models which have the flexibility to handle a wide variety of hydrogeological, soils, climate, and pesticide scenarios. However, the formulation of the risk analysis problem requires more than a simple, deterministic evaluation of potential exposure concentrations. The inherent variability of environmental systems, combined with the inability to exactly and completely describe their attributes, suggests that exposure concentrations cannot be predicted with certainty. Therefore, the uncertainty associated with the predictions must be quantified. Consequently, this simulation package provides this capability by utilizing the Monte Carlo simulation technique.

Furthermore, it was desirable that the simulation package be easy to use and parameterize, and execute on IBM or IBM-compatible PCs and the Agency's DEC/VAX machines. As a result, considerable effort has gone into providing parameter guidance and data bases for both deterministic and probabilistic applications of the model and software development for facile model implementation. Unfortunately, due to the brevity of this paper, the data bases available to support modeling analyses cannot be discussed. The contents of these data bases are described elsewhere (1) to some extent.

1.2 Approach

To avoid writing an entirely new computer code, it was decided to make use of existing codes and software to the extent possible. Thus, due to its comprehensive treatment of important processes, its dynamic nature, and its widespread use and acceptability to the Agency and the agricultural chemical industry, the Pesticide Root Zone model (PRZM) (2) was selected to simulate the crop root zone.

Having selected PRZM, several options were evaluated for developing the PRZM-Linked Modeling System (PRZM-LMS) to meet the above-mentioned objectives. The first involved use of PRZM and a saturated zone model

only. In this configuration, PRZM would be used to simulate both the root zone and the vadose zone. This option was eliminated because the assumptions of the elementary soil hydraulics in PRZM (i.e., drainage of the entire soil column to field capacity in one day) were considered inadequate for simulating flow in a thick vadose zone. The second involved the use of PRZM and a 2-D or 3-D variably saturated flow model. In this configuration, the latter model would represent both the vadose and saturated zones. Although the interface between the unsaturated and saturated zones would be more rigorously simulated, it was felt that the resulting code would be computationally too intensive for the intended application scenarios, and especially for use in the Monte Carlo mode. Therefore, this option was also dropped.

The option finally selected is depicted in Figure 1. In this configuration, an enhanced version of PRZM is linked to a two-dimensional (single or two-layer) saturated zone model either directly or through a one-dimensional vadose zone flow and transport model. Both the vadose and saturated zone models simulate water flow and solute transport. A new code (VADOFT) was written to perform the flow and transport simulation in the vadose zone, and an existing code was modified to produce the two-dimensional X-Y, X-Z or axisymmetric simulation model for the saturated zone (SAFTMOD). Note that multiple PRZM or VADOFT applications may be made within a single simulation run to capture lateral heterogeneity in soils, vadose zone materials, agricultural management practices, etc.

A significant problem associated with this type of linkage is the difference in time scales of the individual models. While the vadose zone models are required to operate on a daily or less-than-daily time step, the time step of the saturated zone model could vary from days to months. A second problem is the correct interfacing of the vadose and saturated zone models, especially for the case of a fluctuating water table. This requires special handling of the spatial discretizations in the two models. The solution to these linkage problems will be discussed following the description of each of the component models. The paper concludes with a brief discussion of the Monte Carlo processor.

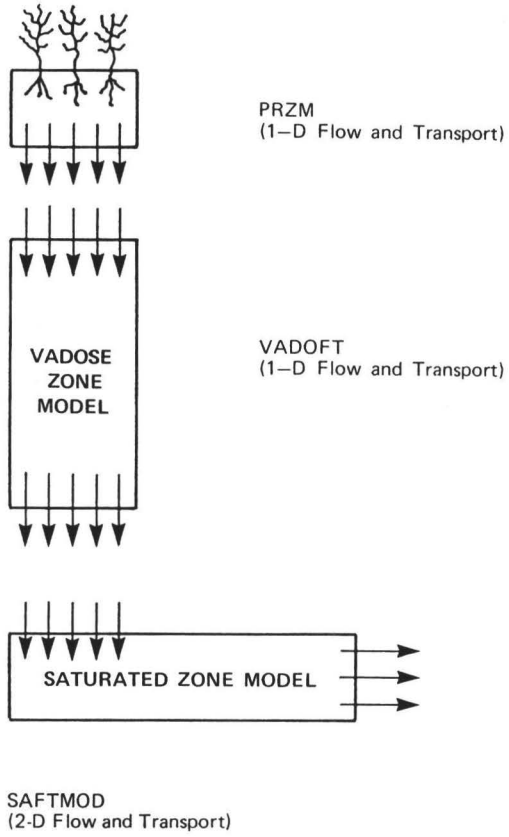


Figure 1. Linked modeling system configuration.

2.0 OVERVIEW OF PRZM

2.1 Features

The Pesticide Root Zone Model (PRZM) is a one-dimensional, dynamic, compartmental model that can be used to simulate chemical movement in unsaturated soil systems within and immediately below the plant root zone. It has two major components: hydrology (and hydraulics) and chemical transport. The hydrologic component for calculating runoff and erosion is based on the Soil Conservation Service curve number technique and the Universal Soil Loss Equation. Evapotranspiration is estimated either directly from pan evaporation data, or based on an empirical formula. Evapotranspiration is divided among evaporation from crop interception, evaporation from soil, and transpiration by the crop. Water movement is simulated by the use of generalized soil parameters, including field capacity, wilting point, and saturation water content. With a newly added feature, irrigation may also be considered.

The chemical transport component can simulate pesticide application on the soil or on the plant foliage. Dissolved, adsorbed, and vapor-phase concentrations in the soil are estimated by simultaneously considering the processes of pesticide uptake by plants, surface runoff, erosion, decay, volatilization, foliar washoff, advection, dispersion, and retardation. Two options are available to solve the transport equations: (1) the original backwards-difference implicit scheme that may be affected by excessive numerical dispersion at high Peclet numbers, or (2) the method of characteristics algorithm which eliminates numerical dispersion while slightly increasing model execution time.

Predictions are made on a daily basis. Output can be summarized for a daily, monthly, or annual period. Daily time series values of various fluxes or storages can be written to sequential files during program execution for subsequent analysis.

2.2 Limitations

There were significant limitations in the original (Release I) version of PRZM. A few were obvious to the developers, while others were pointed out subsequently by model users. These are broken into four categories:

- Hydrology
- Soil hydraulics
- Method of solution of the transport equation
- Deterministic nature of the model

The Release II version of PRZM has been suitably modified to overcome many of these limitations.

Hydrologic and hydraulic computations are still performed in PRZM on a daily time step even though for some of the processes involved (evaporation, runoff, erosion) finer time step might be used to ensure greater accuracy and realism. For instance, simulation of erosion by runoff depends upon the peak runoff rate, which is in turn dependent upon the time base of the runoff hydrograph. This depends to some extent upon the duration of the precipitation event. PRZM retains its daily time step primarily due to the relative availability of daily versus shorter time step meteorological data. This limitation has in part been mitigated by enhanced parameter guidance.

In PRZM, Release I, the soil hydraulics were simple--all drainage to field capacity water content was assumed to occur within 1 day. (An option to make drainage time dependent was also included, but there is not much evidence to suggest that it was utilized by model users to any great extent.) This had the effect, especially in deeper soils, of inducing a greater-than-anticipated movement of chemical through the profile. While this representation of soil hydraulics has been retained in PRZM, the user has the option of coupling PRZM to VADOFT. PRZM is then used to represent the root zone, while VADOFT, with a more rigorous representation of unsaturated flow, is used to simulate the thicker vadose zone. The code VADOFT is discussed in more detail in a subsequent section. For short distances from soil surface to the water table, PRZM can be used to represent the entire vadose zone without invoking the use of VADOFT as long as no layers which would restrict drainage are present.

The addition of algorithms to simulate volatilization has brought into focus another limitation of the soil hydraulics representation. PRZM simulates only advective, downward movement of water and does not account for diffusive movement due to soil water gradients. This means that PRZM

is unable to simulate the upward movement of water in response to gradients induced by evapotranspiration. This process has been identified by Jury et al. (3) as an important one for simulating the effects of volatilization. However, the process would seem less likely to impact the movement of chemicals with high vapor pressures. For these chemicals, vapor diffusion would be a major process for renewing the chemical concentration in the surface soil.

Another limitation of the Release I model was the apparent inadequacy of the solution to the transport equation in advection-dominated systems. The backward difference formulation of the advection term tends to produce a high degree of numerical dispersion in such systems. This results in overprediction of downward movement due to smearing of the peak and subsequent overestimation of loadings to groundwater. In this new release, a new formulation is available for advection-dominated systems. The advective terms are decoupled from the rest of the transport equation and solved separately using the method of characteristics (MOC). The remainder of the transport equation is then solved as before, using the fully implicit scheme. This approach effectively eliminates numerical dispersion with only a small increase in the computation time. In low-advection systems, the MOC approach reduces to the original PRZM solution scheme, which becomes exact as velocities approach zero.

The final limitation is the use of field-averaged water and chemical transport parameters to represent spatially heterogeneous soils. Several researchers have shown that this approach produces slower breakthrough times than are observed using stochastic approaches. This concern has been addressed by adding the capability to run PRZM in a Monte Carlo framework. Thus, distributional, rather than field-averaged, values can be utilized as inputs which will produce distributional outputs of the relevant variables (e.g., flux to the water table).

2.3 Concepts and Processes

The mathematical description of the processes simulated by PRZM can be broken down into five categories:

- Transport in Soil
- Water Movement (Infiltration and Runoff)

- Soil Erosion
- Volatilization
- Irrigation

The first three categories were simulation options previously available in PRZM Release I. The capability to simulate volatilization and irrigation have been added for this release.

2.3.1 Transport in Soil. Generalized mass balance expressions for each of the dissolved, adsorbed, and vapor phases can be written as:

$$\frac{A\Delta X\ \partial(C_w\theta)}{\partial t} = J_D - J_V - J_{DW} - J_U - J_{QR} + J_{APP} + J_{FOF} \quad (1)$$

$$\frac{A\Delta X\ \partial(C_s\rho_s)}{\partial t} = J_{DS} - J_{ER} \quad (2)$$

$$\frac{A\Delta X\ \partial(C_g a)}{\partial t} = J_{GD} - J_{DG} \quad (3)$$

where

A = cross-sectional area of soil column (cm^2)
ΔX = depth of compartment (cm)
C_w = dissolved concentration of pesticide ($g\ cm^{-3}$)
C_s = sorbed concentration of pesticide ($g\ g^{-1}$)
C_g = gaseous concentration of pesticide ($g\ cm^{-3}$)
θ = volumetric water content of soil ($cm^3\ cm^{-3}$)
a = volumetric air content of the soil ($cm^3\ cm^{-3}$)
ρ_s = soil bulk density ($g\ cm^{-3}$)
t = time (d)
J_D = represents the effect of dispersion and diffusion of dissolved phase ($g\ day^{-1}$)
J_V = represents the effect of advection of dissolved phase ($g\ day^{-1}$)
J_{DW} = mass loss due to degradation in the dissolved phase ($g\ day^{-1}$)
J_{DG} = mass loss due to degradation in the vapor phase ($g\ day^{-1}$)
J_U = mass loss by plant uptake of dissolved phase ($g\ day^{-1}$)
J_{QR} = mass loss by removal in runoff ($g\ day^{-1}$)

J_{APP} = mass gain due to pesticide deposition on the soil surface ($g\ day^{-1}$)

J_{FOF} = mass gain due to washoff from plants to soil ($g\ day^{-1}$)

J_{DS} = mass loss due to degradation of sorbed phase chemical ($g\ day^{-1}$)

J_{ER} = mass loss by removal on eroded sediments ($g\ day^{-1}$)

J_{GD} = represents the effect of dispersion and diffusion in vapor phase ($g\ day^{-1}$)

PRZM makes use of the assumption of linear instantaneous reversible partitioning among the adsorbed, liquid and vapor phase so that equations (1), (2), and (3) can be combined and solved for the dissolved phase concentration. The boundary condition at the lower boundary for the liquid and gas phases is a constant gradient. For the liquid phase, at the upper boundary, a zero concentration is imposed. The boundary condition for the vapor transport equation is discussed below under the subject of volatilization.

2.3.2 Water Movement. Because velocities and water contents required for the transport equations are not generally known and not measured as part of routine monitoring programs, it is necessary to develop additional equations for these variables. In the general case, Darcy's law can be combined with the continuity equation to yield the Richards' equation (4):

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[K(\theta) \frac{\partial h}{\partial t} \right] \tag{4}$$

where

$K(\theta)$ = hydraulic conductivity ($m\text{-}day^{-1}$) as a function of water content (θ)

h = the hydraulic head (m)

The soil water velocity, V ($m\text{-}day^{-1}$), is given by:

$$V = - K(\theta) \frac{\partial h}{\partial x} \tag{5}$$

Thus substituting Equation (5) in (4) yields:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = - \frac{\partial V}{\partial x} \tag{6}$$

Writing Equation (6) in an integrated backwards finite difference form yields:

$$\theta^{t+1} \Delta x = (V_i - V_{i-1})\Delta t + \theta^{t}\Delta x \qquad (7)$$

In these equations, t and t + 1 denote the beginning and end of time step respectively, and i is the soil layer index. The velocities shown in Equation (7) are a function of inputs to the soil (precipitation and infiltration) and outflows from the soil (evapotranspiration and runoff). This integrated form of the equation is used in PRZM to update daily storages of soil water. Runoff and soil erosion are calculated using the SCS Curve Number approach and the modified USLE (5).

2.3.3 Volatilization. The following were identified as key processes necessary to simulate volatilization:

- Vapor-phase movement of the pesticide in the soil profile
- Boundary layer transfer at the soil-air interface
- Soil temperature effects

Vapor phase movement in the soil profile is simulated as a Fickian diffusion process. Vapor phase concentrations are predicted using the assumptions of instantaneous, linear, and completely reversible partitioning between the liquid and vapor phase--i.e., by using the Henry's Law.

In order to solve the vapor phase transport equation, boundary conditions are necessary. At the soil surface, this condition is derived from the boundary layer model used by Jury et. al (6). Incorporation of this boundary condition into the governing equation for vapor movement yields the following flux term which describes the movement of vapor into or out of the soil surface layer:

$$J_1 = \frac{D_a A}{d} \left(C_{g,1} - C_{g,d}^{*}\right) \qquad (8)$$

where

J_1 = volatilization flux from soil (g day^{-1})
D_a = molecular diffusivity of the chemical in air (cm^2 day^{-1})
A = cross-sectional area of soil column (cm^2)
d = thickness of stagnant air boundary layer (cm)
$C_{g,1}$ = vapor-phase concentration in the surface soil layer (g cm^{-3})
$C_{g,d*}$ = vapor-phase concentration above the stagnant air boundary layer (g cm^{-3})

Movement of the vapor through the plant canopy is simulated using a resistance approach. In addition, volatilization from plant surfaces is simulated. The details of this procedure are lengthy and are not included here.

Soil temperature simulation is performed to obtain information on above ground temperature profiles which affect resistance to volatilization and to apply a temperature correction to the Henry's constant for predicting vapor phase concentrations. The simulation model of Hanks et al. (7) was adapted to perform these calculations. An energy balance approach is utilized to calculate the soil surface temperature which is used as the upper boundary condition to solve the heat diffusion equation.

2.3.4 Irrigation. PRZM irrigation algorithms determine depths of irrigation water to be applied at the soil surface. These depths are computed from the soil water deficit and are added as infiltration to the topmost PRZM soil compartment. Above and below canopy sprinklers, flooding, and furrow irrigation can be simulated. All of these algorithms are straightforward with the exception of those used to simulate furrow irrigation. This algorithm is briefly described below.

The PRZM furrow irrigation model computes daily infiltration depths at various locations along the length of the furrow. The algorithm can compute field average infiltration rates for deterministic model runs or point rates for Monte Carlo simulations. This requires solution of the equations of motion for open channel flow coupled with a soil infiltration model. Numerous approaches appear in the literature which solve the furrow-irrigation advance problem, ranging in complexity from empirical volume-balance solutions (8, 9) to numerical solutions of the full open

channel flow equations of motion (10). Solutions of the full equations of motion were judged to be computationally too intensive for this application, while simpler empirical models involve infiltration parameters which are not easily related to physical soil characteristics.

The PRZM furrow advance model uses the kinematic wave simplification of the equations of motion coupled with the Green-Ampt infiltration model to determine furrow infiltration depths. Kinematic-wave theory neglects inertial accelerations and assumes that the water surface slope is equal to the ground slope. The equations of motion then reduce to:

$$\frac{\partial Q}{\partial x} + \frac{\partial A}{\partial t} = -\frac{\partial q}{\partial t} \qquad (9)$$

where

Q = flow rate in the channel ($m^3\ day^{-1}$)
A = cross-sectional area of flow (m^2)
x = distance down the furrow (m)
q = volume infiltrated per unit length of channel ($m^3\ m^{-1}$)

The flow area A is related to the flow rate Q by Manning's equation:

$$Q = \frac{1}{n} AR^{2/3} S^{1/2} \qquad (10)$$

where

n = Manning's roughness coefficient
R = the hydraulic radius of flow (m)
S = the channel slope ($m\ m^{-1}$)

3.0 OVERVIEW OF THE VADOSE ZONE FLOW AND TRANSPORT MODEL (VADOFT)

VADOFT is a finite-element code for simulating moisture movement and solute transport in the vadose zone. It is the second part of the three-component model for predicting the movement of pesticides within and below the plant root zone and assessing subsequent groundwater contamination. The VADOFT code simulates one-dimensional, single-phase moisture and solute transport in unconfined, variably saturated porous media. Transport

processes include hydrodynamic dispersion, advection, linear equilibrium sorption, and first-order decay. The code predicts infiltration or recharge rate and solute mass flux entering the saturated zone. The following description of VADOFT is adapted from Huyakorn et al. (11).

3.1 Features

The code employs the Galerkin finite-element technique to approximate the governing equations for flow and transport and allows for a wide range of nonlinear flow conditions. Boundary conditions of the variably saturated flow problems may be specified in terms of prescribed pressure head or prescribed volumetric water flux per unit area. Boundary conditions of the solute transport problem may be specified in terms of prescribed concentration or prescribed solute mass flux per unit area. All boundary conditions may be time dependent. An important feature of the algorithm is the use of constitutive relationships for soil water characteristic curves based on soil texture.

3.2 Limitations

Major assumptions of the flow model are that the flow of the fluid phase is one-dimensional, isothermal and governed by Darcy's law and that the fluid is slightly compressible and homogeneous. Hysteresis effects in the constitutive relationships of relative permeability versus water saturation, and water saturation versus capillary pressure head, are assumed to be negligible.

Major assumptions of the solute transport model are that advection and dispersion are one-dimensional, and fluid properties are independent of contaminant concentrations. Diffusive/dispersive transport in the porous-medium system is governed by Fick's law. The hydrodynamic dispersion coefficient is defined as the sum of the coefficients of mechanical dispersion and molecular diffusion. Adsorption and decay of the solute is described by a linear equilibrium isotherm and a lumped first-order decay constant.

The code handles only single-phase flow (i.e., water) and ignores the presence of a second phase--i.e., air. The code does not take into account sorption nonlinearity or kinetic sorption effects which, in some instances, can be important. The code considers only single-porosity (granular) soil

media. It does not simulate flow or transport in fractured porous media or structured soils.

3.3 Processes and Concepts

3.3.1 Flow Equation. VADOFT solves the following governing equation for infiltration of water in the vadose zone:

$$\frac{\partial}{\partial z}\left[Kk_{rw}\left(\frac{\partial \psi}{\partial z} - 1\right)\right] = \eta\frac{\partial \psi}{\partial t} \tag{11}$$

where

ψ = the pressure head (m)
K = the saturated hydraulic conductivity (m day^{-1})
k_{rw} = the relative permeability (dimensionless)
z = the vertical coordinate positive in the downward direction (m)
t = time
η = an effective water storage capacity defined as

$$\eta = S_W S_S + \phi \frac{dS_W}{d\psi} \tag{12}$$

where

S_S = specific storage
S_W = water saturation
ϕ = the effective porosity

Specific storage is defined by

$$S_S = \rho g[\phi c_f + (1 - \phi)\, c_s] \tag{13}$$

where

c_f = the fluid compressibility
c_s = the solid skeleton compressibility
ρ = the fluid density (g-cm^{-3})
g = the gravitational acceleration (cm-s^{-2})

The initial conditions of the one-dimensional infiltration problem may be expressed as:

$$\psi(z,0) = \psi_i \tag{14}$$

where ψ_i is the initial pressure head value (m). The upper boundary may be a constant flux or constant head condition:

$$V(0,t) = I \tag{15}$$

$$\psi(0,t) = \psi_o \tag{16}$$

The lower boundary may either be a constant head or a no flow condition:

$$\psi(L,t) = \psi_L \tag{17}$$

or a no flow boundary:

$$V(L,t) = 0 \tag{18}$$

where

I = the rate of infiltration at the soil surface (m-day^{-1})
L = the thickness of the vadose zone (m)
V = the vertical Darcy velocity (m-day^{-1})

To solve the above infiltration problem, it is necessary to specify the relationships of relative permeability versus water saturation, and pressure head versus water saturation. Two alternative functional expressions are used to describe the relationship of relative permeability versus water saturation. These functions are given by (12, 13):

$$K_{rw} = S_e^n \tag{19}$$

and

$$K_{rw} = S_e^{1/2} [1 - (1 - S_e^{1/\gamma})^\gamma]^2 \tag{20}$$

$$S_e = (S_w - S_{wr})/(1 - S_{wr}) \tag{21}$$

where

n, γ = empirical parameters
S_e = the effective water saturation
S_{wr} = the residual water saturation (dimensionless)

The relationship of pressure head versus water saturation is described by the following function (13, 14):

$$\frac{S_w - S_{wr}}{1 - S_{wr}} = \begin{cases} \dfrac{1}{[1 + (\alpha|\psi - \psi_a|)^{\beta}]^{\gamma}} & \text{for } \psi < \psi_a \\ 1 & \text{for } \psi \geq \psi_a \end{cases} \tag{22}$$

where

α, β = empirical parameters
ψ_a = the air entry pressure head value (m)
S_{wr} = the residual water phase saturation

Statistical values for α, β, and γ have been determined by Carsel and Parrish (1) for the 12 USDA soil textural classifications (e.g., clay loam, sandy clay loam, etc.).

After the vertical distributions of ψ and S_w have been determined, the Darcy velocity is computed from

$$V = - Kk_{rw}\left(\frac{\partial \psi}{\partial z} - 1\right) \tag{23}$$

3.3.2 Transport Equation. The governing equation for one-dimensional transport of a nonconservative solute species in a variably saturated soil takes the form

$$\frac{\partial}{\partial z}\left(D\frac{\partial C}{\partial z}\right) - V\frac{\partial C}{\partial z} = \theta R\left(\frac{\partial C}{\partial t} + \lambda C\right) \tag{24}$$

where

D = the apparent dispersion coefficient (m^2-day)
c = the solute concentration (g cm^{-3})
θ = the volumetric water content ($\theta = \phi S_w$)
R = the retardation coefficient (dimensionless)
λ = the first-order decay constant (day^{-1})

Note that the apparent dispersion coefficient is defined as

$$D = \alpha_L V + \phi D^* \tag{25}$$

where

α_L = the longitudinal dispersivity

D^* = the effective molecular diffusion coefficient

The initial conditions of the one-dimensional transport problem may be expressed as:

$$C(z,0) = C_i \tag{26}$$

Where C_i is the initial condition. The upper and lower boundaries may be taken either as a mass flux,

$$-D\frac{\partial C}{\partial Z}(0,t) = V(C_0 - C) \tag{27}$$

constant concentration, or fixed gradient boundaries,

$$C(0,t) = C_o \tag{28}$$

$$\frac{\partial C}{\partial z}(L,t) = 0 \tag{29}$$

C_o is the leachate concentration at the source.

4.0 OVERVIEW OF THE SATURATED ZONE FLOW AND TRANSPORT MODEL (SAFTMOD)

SAFTMOD is a finite element code for simulating groundwater flow and solute transport in the saturated zone. It is the third part of the three-component model for predicting the movement of pesticides within and below the plant root zone and assessing subsequent groundwater contamination. SAFTMOD performs two-dimensional simulations in an areal plane or a vertical cross section. In addition, the code can also perform axisymmetric simulations. Both single (unconfined or confined) and leaky two-aquifer systems can be handled. Transport of dissolved contaminants may also be simulated within the same domain. Transport processes accounted for include hydrodynamic dispersion, advection, linear equilibrium sorption, and first-order decay. The following description of SAFTMOD is adapted from Huyakorn and Buckley (15).

4.1 Features

The two dimensional analyses can be done in a transient or steady-state mode using SAFTMOD. The code employs the Galerkin finite-element technique to approximate the governing equations for flow and transport. For groundwater flow simulations the code accommodates water table conditions, recharge by infiltration or precipitation, and well pumping or injection. Boundary conditions of the saturated flow problem are specified in terms of prescribed hydraulic head (defined as the sum of pressure head and elevation), or prescribed volumetric water flux. Boundary conditions of the solute transport problem are specified in terms of prescribed concentration or prescribed solute mass flux. All boundary conditions can be time dependent.

4.2 Limitations

The SAFTMOD code contains both saturated flow and single-species solute transport models. Major assumptions of the flow model are that: Darcy's law is valid and hydraulic head gradients are the only significant driving mechanism for fluid flow, the porosity and hydraulic conductivity are constant with time, and gradients of fluid density, viscosity, and temperature do not affect the velocity distribution. For areal flow simulation in two-aquifer systems, vertical leakage is assumed in aquitards.

Major assumptions of the transport model are that fluid properties are independent of concentrations of contaminants. Injected contaminants are miscible with in-place fluids. For areal transport simulations, advection in aquitards is assumed to be negligible. Diffusive/dispersive transport in the porous medium system is governed by Fick's law. The hydrodynamic dispersion coefficient is defined as the sum of the coefficients of mechanical dispersion and molecular diffusion. Adsorption and decay of the solute may be described by a linear equilibrium isotherm and a first-order decay constant.

Major limitations of the SAFTMOD are that the code simulates only single-phase water flow and solute transport in saturated porous media. It does not consider unsaturated or fractured media. Non-Darcy flow that may occur near pumping wells is neglected. The code does not take into account sorption nonlinearity or kinetic sorption effects which, in some instances, can be important.

4.3 Concepts and Processes

4.3.1 Flow Equation. The form of the flow equation used in SAFTMOD depends on the type of analysis. For a vertical cross-sectional analysis, the following equation is used:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(K_{xx}\frac{\partial h}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(K_{zz}\frac{\partial h}{\partial z}\right) = S_s\frac{\partial h}{\partial t} - q \qquad (30)$$

where

x, z = the horizontal and vertical coordinates (m)
h = the hydraulic head (m)
K_{xx}, K_{zz} = principal components of hydraulic conductivity tensor in the x and z directions (m day^{-1})
S_s = the specific storage (m^{-1})
q = the volumetric flow rate of sources or sinks per unit volume of the porous medium ($m^3\ m^{-3} day^{-1}$)

In an axisymmetric analysis, the following equation is used:

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(rK_{rr}\frac{\partial h}{\partial r}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(K_{zz}\frac{\partial h}{\partial z}\right) = S_s\frac{\partial h}{\partial z} - q \qquad (31)$$

where

r, z = the radial and vertical coordinates of the cylindrical coordinate system (m)

K_{rr}, K_{zz} = the radial and vertical components of the hydraulic conductivity tensor (m day^{-1})

In an areal analysis, flow in a horizontal plane (x-y) of each aquifer is described by the following vertically averaged equation:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(K_{xx} H \frac{\partial h}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(K_{yy} H \frac{\partial h}{\partial y}\right) = \eta \frac{\partial h}{\partial t} - q^* - \gamma \tag{32}$$

where

q^* = the volumetric flow rate of sources or sinks per unit area (m^{-3} $m^{-2} day^{-1}$)

γ = the vertical leakage flux from aquitard to aquifer (m^3 m^{-2} day^{-1})

H = the saturated thickness (m)

η = a storage coefficient defined as

$$\eta = \begin{cases} S_s H & \text{for a confined aquifer} \\ S_y + S_{sh} & \text{for an unconfined aquifer} \end{cases} \tag{33}$$

where

S_y = the specific yield of the aquifer.

In the areal analysis, flow in aquitards is described approximately by the following one-dimensional vertical leakage equation:

$$\frac{\partial}{\partial z}\left(K' \frac{\partial h'}{\partial z}\right) = S'_s \frac{\partial h'}{\partial t} \tag{34}$$

where

K' = the vertical hydraulic conductivity (m-day^{-1})

S'_s = specific storage of the aquitard (m^{-1})

h' = the hydraulic head in the aquitard (m)

The initial and boundary conditions of the groundwater flow problem may be expressed as

$$h(x_i,0) = h_o(x_i) \quad \text{(initial condition)} \tag{35}$$

$$h(x_i,t) = \tilde{h} \text{ on } B_1 \quad \text{(prescribed head boundary condition)} \tag{36}$$

$$V_i n_i = V_n \text{ on } B_2 \quad \text{(prescribed flux boundary condition)} \tag{37}$$

where

h_o = the initial head (m)
$\tilde{h}$ = the prescribed head on portion of the boundary B_1
n_i = the outward unit normal vector on boundary B_2 where the fluid flux is prescribed as $-V_n$. The sign convention for V_n is positive for inflow and negative for outflow.

The SAFTMOD code performs a finite element solution of the stated flow problem, and determines values of the hydraulic head at nodal points of a two-dimensional finite element grid. After the head distribution has been determined , values of Darcy velocity components at element centroids are evaluated using Darcy's law.

4.3.2 Transport Equation. The form of the advective-dispersive transport equation used in SAFTMOD also depends on the type of analysis. In a vertical cross-sectional analysis, the following equation is used:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(D_{xx}\frac{\partial C}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(D_{zz}\frac{\partial C}{\partial z}\right) + \frac{\partial}{\partial x}\left(D_{xz}\frac{\partial C}{\partial z}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(D_{zx}\frac{\partial C}{\partial x}\right) - V_x\frac{\partial C}{\partial x} - V_z\frac{\partial C}{\partial z} = \Phi R\left(\frac{\partial C}{\partial t} + \lambda C\right) - q(C^* - C) \tag{38}$$

where

D_{xx}, D_{zz}, D_{xz}, D_{zx} = the components of the hydrodynamic dispersion tensor (m^2 day^{-1})
V_x and V_y = the components of the Darcy velocity vector (m day^{-1})

ϕ = the effective porosity

R = the retardation

λ = decay coefficient (day^{-1})

q = the volumetric rate of fluid injection per unit volume of the porous medium

C^* = the solute concentration in the injected fluid.

In an axisymmetric analysis, the following equation is used:

$$\frac{1}{r}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(rD_{rr}\frac{\partial C}{\partial r}\right)+\frac{\partial}{\partial r}\left(rD_{rz}\frac{\partial C}{\partial z}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(rD_{zr}\frac{\partial C}{\partial r}\right)\right] + \frac{\partial}{\partial z}\left(D_{zz}\frac{\partial C}{\partial z}\right)-V_r\frac{\partial C}{\partial r}-V_z\frac{\partial C}{\partial z}=\phi R\left(\frac{\partial C}{\partial t}+\lambda c\right)-q(c^*-c) \tag{39}$$

where subscripts r and z are used to denote the r and z components of a vectorial or tensorial quantity.

In an areal analysis, transport in a horizontal plane of each aquifer is described by the following equation:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(HD_{xx}\frac{\partial C}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(HD_{yy}\frac{\partial C}{\partial y}\right)+\frac{\partial}{\partial x}\left(D_{xy}\frac{\partial C}{\partial y}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(D_{yx}\frac{\partial C}{\partial x}\right) - V_xH\frac{\partial C}{\partial x}-V_yH\frac{\partial C}{\partial y}=\phi RH\left(\frac{\partial C}{\partial t}+\lambda c\right)-q^*(c^*-c)-\Gamma \tag{40}$$

Where Γ is the rate of solute mass transfer from aquitard to aquifer, the remaining symbols have the same meaning as defined previously.

For areal transport in a system with aquitards, transport in each aquitard is described approximately by the following one-dimensional diffusion equation:

$$\frac{\partial}{\partial z}\left(D'\frac{\partial C'}{\partial z}\right)=\phi'R'\left(\frac{\partial C'}{\partial t}+\lambda C'\right) \tag{41}$$

where

c' = the solute concentration in the aquitard

D' = the vertical diffusion coefficient

ϕ' = effective porosity

R' = the retardation coefficient for the aquitard

For the sake of completeness, components of the hydrodynamic dispersion tensor also need to be defined. For the aquifer, the components of D_{ij}, where i and j denote coordinate subscripts, are defined as

$$D_{ii} = \alpha_L V_i^2/|V| + \alpha_T V_j^2/|V| + D_o \tag{42}$$

$$D_{ij} = D_{ji} = (\alpha_L - \alpha_T) V_i V_j/|V| \tag{43}$$

where

α_L = longitudinal dispersivity
α_T = transverse dispersivity
D_o = the effective molecular diffusion coefficient

The initial and boundary conditions of the transport problem are as follows:

$$C(x_i,0) = C_o \qquad \text{(initial conditions)} \tag{44}$$

$$c(x_i,t) = \tilde{C} \text{ on } B_1' \qquad \text{(constant concentration boundary condition)} \tag{45}$$

$$D_{ij} \frac{\partial c}{\partial x_j} n_i = q_c^D \text{ on } B_2' \qquad \text{(constant dispersive mass flux boundary condition)} \tag{46}$$

$$\left(D_{ij} \frac{\partial c}{\partial x_j} - v_i\right) n_i = q_c^T \text{ on } B_3' \qquad \text{(constant total mass flux boundary condition)} \tag{47}$$

where

B_1' = the portion of the boundary where concentration is prescribed as $\tilde{c}$

B_2' = the portion of the boundary where dispersive mass flux of solute is prescribed as q_c^D

B_3' = the portion of the boundary where the total solute mass flux is prescribed as q_C^T

Note that the sign convention for q_C^D and q_C^T are positive for inward mass flux and negative for outward mass flux.

5.0 MODEL LINKAGE

One of the more challenging problems in this model development effort was the temporal and spatial linkage of the component models. In the section which follows, these linkages are discussed.

5.1 Temporal Model Linkage

The resolution of the temporal aspects of the three models was straightforward. PRZM runs on a daily time step. The time step in VADOFT is dependent upon the properties of soils and the magnitude of the water flux introduced at the top of the column. In order for the nonlinear Richards' equation to converge, VADOFT may sometimes require time steps on the order of minutes. The SAFTMOD time step, on the other hand, would normally be much longer than one day.

For simplicity, it was decided that the time step of SAFTMOD would always be an integer multiple of PRZM's daily time step. This makes the direct linkage of PRZM to SAFTMOD in a temporal sense very straightforward. PRZM is simply run for the number of days of the SAFTMOD time step, SAFTMOD is then run, and so forth. The water and pesticide fluxes from PRZM are summed and averaged over the length of the SAFTMOD time step. SAFTMOD receives the time-averaged fluxes as input.

For the linkage of PRZM, through VADOFT, to SAFTMOD, the resolution is not much more complicated. VADOFT is prescribed to simulate to a "marker" time value, specifically to the end of a day. The last computational time step taken by VADOFT is adjusted so that it coincides with the end of the day. This is depicted in Figure 2. PRZM's daily water fluxes are used as input to VADOFT. VADOFT utilizes this flux as a constant over the day and adjusts its internal computational time step in order to converge. PRZM and VADOFT execute for the number of days of the SAFTMOD time step. The output from VADOFT is then time averaged and used as input to SAFTMOD.

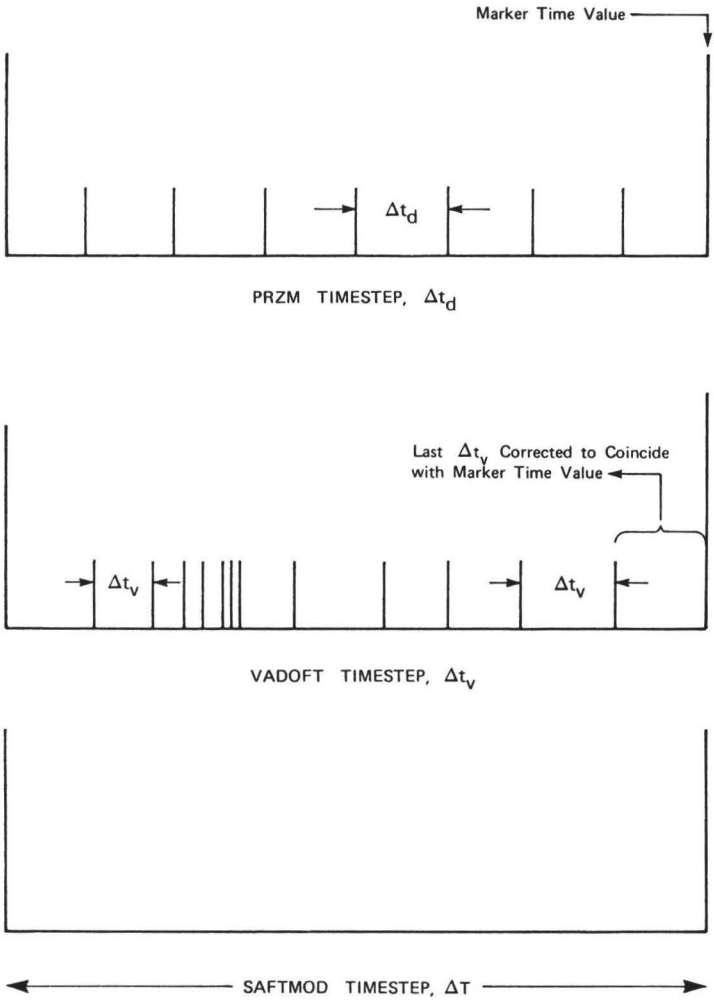


Figure 2. Resolution of component model timesteps.

5.2 Spatial Linkages

The spatial linkages utilized for the models are more complex. The principal problem is the presence of a fluctuating water table, which complicates the interfacing of the vadose (or root zone) and saturated zone codes. A second problem is that of the incompatibility between the hydraulics in PRZM and VADOFT. Of course, any linking scheme utilized must provide a realistic simulation of the flow of water and transport of solutes at the interfaces and must ensure mass balance.

5.2.1 PRZM and VADOFT. The major problem with the interfacing of these two models is that while VADOFT solves the Richards' equation for water flow in a variably saturated medium, PRZM uses simple "drainage rules" to move water through the soil profile. Because of this incompatibility, there may be times when PRZM produces too much water for VADOFT to accommodate within one day. This is very likely to happen in agricultural soils, where subsoils are typically of lower permeability than those of the root zone, which have been tilled and perforated by plant roots and soil biota. The result of this would be water ponded at the interface which would belong neither to PRZM or VADOFT. Several solutions were proposed to handle this situation, including:

- Automatically switching from a flux (unponded) condition to a head (ponded) condition in VADOFT at the top node if this latter condition occurs

- Changing PRZM hydraulics to a Green-Ampt formulation, which has a parameter for the saturated hydraulic-conductivity

- Applying the VADOFT flow and transport solutions to the root zone as well

- Checking the velocities coming out of PRZM to make sure that they are within an acceptable range and if not, using PRZM's restricted drainage option to correct them

For a variety of reasons, all of these proposals proved to be unattractive. In the end it was decided that the solution was to prescribe

the flux from PRZM into VADOFT so that VADOFT accommodates all the water output by PRZM each day. This eliminates the problem of ponding at the interface. However, it does force more water into the vadose zone than might actually occur in a real system, given the same set of soil properties and meteorological conditions. The consequence is that water and solute are forced to move at higher velocities in the upper portions of the vadose zone. If the vadose zone is deep, then this condition probably has little impact on the solution. If it is shallow, however, it could overestimate loadings to groundwater, especially if chemical degradation rates are lower in the vadose zone than in the root zone.

5.2.2 VADOFT and SAFTMOD. The principal problem here is that of the presence of a dynamic boundary (rising and falling water table) between these models. Two approaches were considered to handle the problem. The first was to expand or contract the spatial domains of the models to accommodate the moving boundary. This is not a particularly insurmountable problem for the vadose zone model; however, for the saturated zone model it would require the addition of nodes at the upper boundary. This would require a constant evaluation and switching of the set of nodes receiving fluxes from the vadose zone. This appeared undesirable.

The second option was to overlap the spatial domains of the models and interpolate values for fluxes based upon the position of the water table. This latter approach was ultimately utilized. It has the additional feature of eliminating the effects of the bottom boundary conditions prescribed for the vadose zone model on the simulation of solute transport just above the water table.

5.2.3 VADOFT/SAFTMOD (2-D, X-Y) Linkage. This section describes the interface of VADOFT and SAFTMOD where a 2-D (X-Y) configuration is used for SAFTMOD. The linkage is depicted in Figure 3. The sequence in which the models are run is VADOFT flow, then SAFTMOD flow, VADOFT transport, then SAFTMOD transport.

VADOFT and SAFTMOD are linked through the use of a common node at the base of the aquifer, thus ensuring continuity of pressure head and mass flux. The VADOFT flow model is run using Δt length time steps (7 in Figure 3), and the sum of the water flow predicted by VADOFT from the base

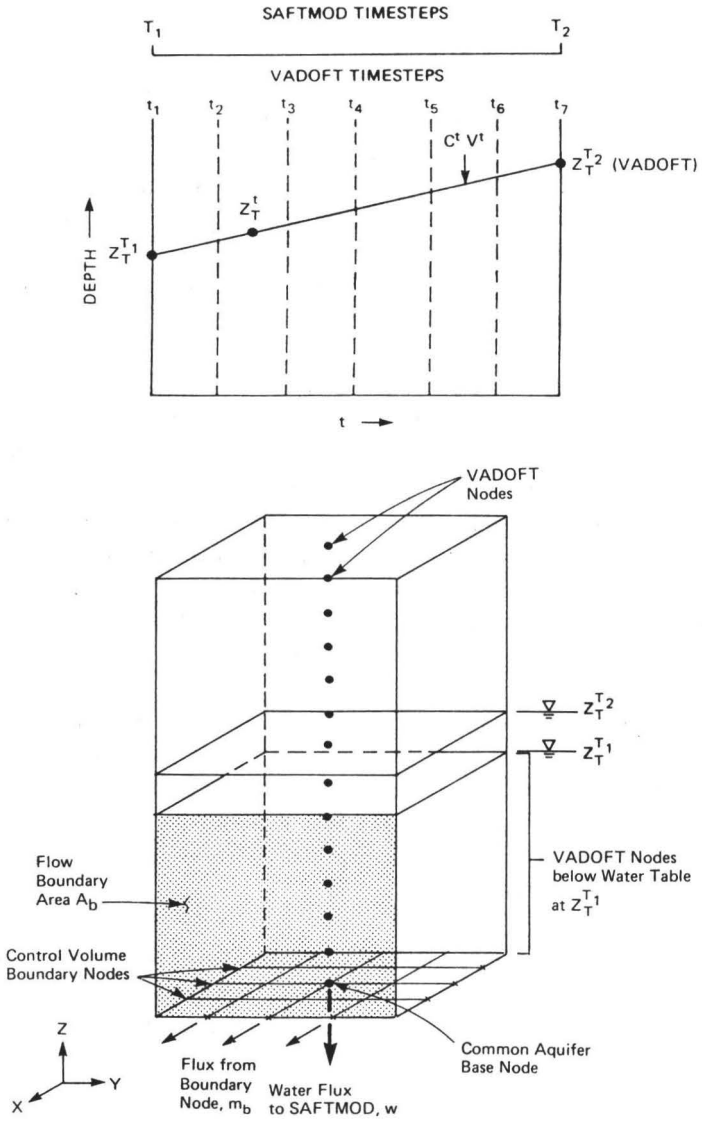


Figure 3. DEFINITION SKETCH FOR A VADOFT/SAFTMOD CONTROL VOLUME (X-Y) CONFIGURATION

of the aquifer is the water flux input to SAFTMOD. Next, SAFTMOD flow is run and a new pressure head at the aquifer base (ψ_B) and a new water table elevation (Z_T) are estimated (by SAFTMOD) at time T_2 (see Figure 3). The new water table elevation ($Z_T^{T_2}$) is used, along with $Z_T^{T_1}$, to interpolate water table elevations (Z_T^t) for each VADOFT time step (Δt). Once these water table elevations and V_T^t are known, VADOFT transport is run to compute C_T^t, the contaminant concentrations at the water table. These results (V_T^t and C_T^t) can be used to compute the contaminant mass flux (M) to the water table over the interval ΔT. Once M is known, SAFTMOD transport can be run. Because SAFTMOD predicts a new mass in the control volume beneath the water table different from VADOFT, the concentrations at each VADOFT node 'i' beneath the water table, $C_i^{T_2}$, must be corrected. This is done in the next ΔT time step by multiplying concentrations at the VADOFT nodes beneath the water table by a correction factor which exactly conserves mass.

The steps which the model takes to achieve this linkage are outlined below:

(1) VADOFT flow is run for ΔT (T_1 to T_2) taking small time steps Δt with ψ_B (VADOFT) = ψ_B (SAFTMOD) as the initial condition.

(2) The water fluxes from the base node of the aquifer are integrated for input into SAFTMOD. This scalar quantity, W, is the water flux to appropriate SAFTMOD nodes for ΔT. Each SAFTMOD node receives a total flux in each ΔT defined as the water flux times the area assigned to each node.

(3) SAFTMOD flow is run to obtain $Z_T^{T_2}$.

(4) Z_T^t is computed for each Δt by interpolating between $Z_T^{T_1}$ and $Z_T^{T_2}$.

(5) VADOFT transport is then run.

(6) M, the mass flux of contaminant to the water table, is determined by

$$M = \sum_{T_1}^{T_2} \left(C_T^t V_T^t + \theta D \frac{\Delta C}{\Delta x} \right) / (T_2 - T_1) \qquad (48)$$

where

C_T^t = the concentration at the water table at time t

V_T^t = the vertical Darcy velocity at the water table at time t, as computed by VADOFT flow in Step (1) above

θ = the volumetric water content of the vadose zone just above the water table

D = the dispersion/diffusion coefficient in the vadose zone

ΔC = the concentration difference in the vadose zone between the node at the water table and the node above

Δx = the distance between the two nodes

(7) SAFTMOD transport is run using M as the mass flux boundary condition at the appropriate SAFTMOD nodes. The actual flux to each node during Δt is determined by multiplying M by the appropriate nodal area.

(8) The contaminant mass in the saturated control volume V at the end of Δt is determined from:

$$M_L^{T_2} = \sum_{i=1}^{N} (C^{T_2} \theta R)i \; V_i \qquad (49)$$

where

$C_i^{T_2} I$ = the SAFTMOD concentration values at node i at time value

V_i = the portion of the saturated control volume assigned to node i

Φ_i, R_i = porosity and retardation coefficients of node i, respectively

N = the number of SAFTMOD nodes in the control volume

(9) A mass correction is made to VADOFT nodes below the water table at the end of Δt. The basis for the correction is

$$\underset{\sim}{C}_i^{T_2} = C_i^{T_2} \frac{(M_L^{T_2})^S}{(M_L^{T_2})^V} \tag{50}$$

where

$\underset{\sim}{C}_i^{T_2}$ = the new concentration values at nodes below the water table at time T_2

$C_i^{T_2}$ = the uncorrected values from VADOFT

$(M_L^{T_2})^S$ = the total mass in the control volume below the water table given by SAFTMOD at T_2

$(M_L^{T_2})^V$ = the total mass in the control volume below the water table given by VADOFT at T_2

5.2.4 PRZM/SAFTMOD (2-D, X-Y) Linkage. The procedure for linking PRZM to SAFTMOD is very similar to that for linking VADOFT to SAFTMOD. The difference is that PRZM does not compute head values and, therefore, head continuity between PRZM and SAFTMOD can not be used as a common point. PRZM flow and transport are solved using a single-pass solution (i.e., unlike in VADOFT, flow and transport equations are solved in a single application of the model). The water flux to the water table is computed over time step ΔT. PRZM is initialized so that the water contents below the root zone are at field capacity (θ_{fc}). Therefore, the water flux below the root zone can be taken as the water flux to the water table. SAFTMOD is run using this water flux to obtain $Z_f^{T_2}$ and values of the water table are interpolated for each Δt between T_1 and T_2. Values of mass flux to the water table are then interpolated from the midpoints of PRZM compartments on either side of the water table. From this point on, the procedure is exactly the same as for the VADOFT/SAFTMOD linkage.

5.2.5 VADOFT/SAFTMOD (2-D, X-Z) Linkage. This linkage is virtually the same as for the 2-D (X-Y) case. The difference is, of course, that SAFTMOD

is capable of simulating vertical variations in pressures, velocities, and contaminant concentrations. The linkage is most easily accomplished if VADOFT and SAFTMOD nodes below the water table coincide.

First, VADOFT flow is run. The initial VADOFT pressure heads at nodes below the water table are equal to the average pressure heads across the SAFTMOD nodal rows within the two-dimensional control slice (see Figure 4). Then SAFTMOD flow is run to obtain $Z^{t+\Delta t}$. Following interpolation to obtain Z^{t}, VADOFT transport to the water table is computed, just as in the 2-D (X-Y) linkage. SAFTMOD transport is then run and the mass flux from the boundary of the control slice is computed. The VADOFT contaminant profile is adjusted exactly as in the 2-D (X-Y) case, over the next ΔT. The new average pressure heads for each row within the control slice become the new pressure heads for VADOFT nodes below the water table for the next VADOFT flow simulation.

5.2.6 PRZM SAFTMOD (2-D, X-Z) Linkage. This link is accomplished in exactly the same way as that described for VADOFT and SAFTMOD except that, as in the 2-D, X-Y PRZM SAFTMOD linkage, head continuity at the aquifer base is not maintained.

6.0 MONTE CARLO PROCESSOR

The PRZM Linked Modeling System can be run in a Monte Carlo mode so that probabilistic estimates of pesticide loadings to the saturated zone or concentrations in a well downgradient from the source area can be made. The input preprocessor allows the user to select distributions for key parameters from a variety of distributions: the Johnson family (which includes the normal and lognormal), uniform, exponential, and empirical. If the user selects distributions from the Johnson family, he may also specify correlations between the input parameters. The Monte Carlo processor reads the standard deterministic input data sets for each model, then reads a Monte Carlo input file which specifies which parameters are to be allowed to vary, their distributions, the distribution parameters, and correlation matrix. The model then executes for a prespecified number of runs.

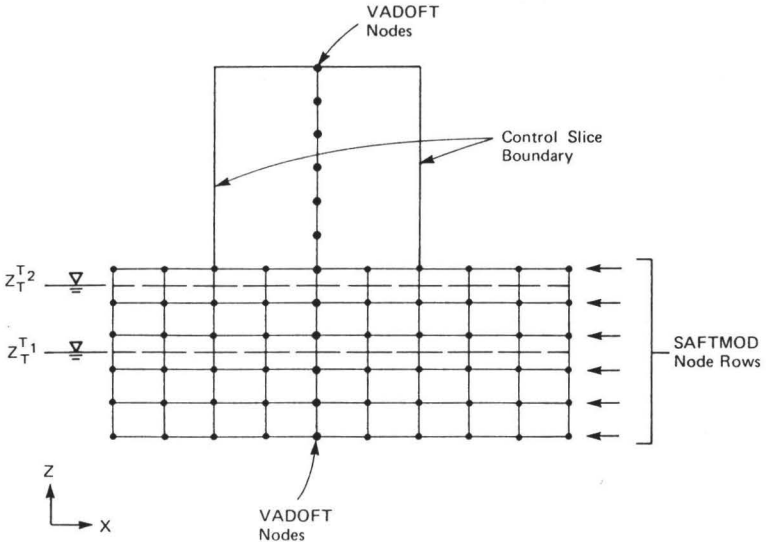


Figure 4. SCHEMATIC OF VADOFT/SAFTMOD X-Z CONFIGURATION

The output processor is capable of preparing statistics of the specified output variables including mean, maximum values and quantities of the output distribution. The output processor also can tabulate cumulative frequency histograms of the output variables and send them to a line printer for plotting.

7.0 MODEL APPLICATION

Two example problems are presented. In addition to simulating the fate and transport of the pesticide aldicarb on Long Island, the example problems also demonstrate: (1) direct linkage of PRZM to SAFTMOD (P2S) and (2) linkage of all three models together, i.e., PRZM/VADOFT/SAFTMOD (P2V). The section opens with a brief description of the site, and proceeds to discuss the values of various model parameters utilized in the simulation. Results are then presented, which are compared to field measured data.

7.1 The Physical Setting

This problem has previously been simulated by Lafleur et al. (16). The following description of the site hydrogeology and local setting is taken from that report.

> Long Island extends from New York City eastward about 120 miles. It is underlain by consolidated bedrock, which in turn is overlain by a wedge-shaped mass of unconsolidated sedimentary materials. The top of the bedrock, which is at or near the land surface in the northern part of the island, slopes to the southeast to depths of about 2000 feet below sea level at the south shore. The general hydrologic situation has been reviewed by Cohen, Franke, and Foxworthy (17) and will not be repeated in detail.
>
> The materials that overlie the bedrock and constitute the groundwater reservoir consist of Pleistocene deposits and Cretaceous unconsolidated fluvial and deltaic deposits of gravel, sand, silt, and clay. Groundwater in the uppermost part of the saturated zone, mainly the upper glacial aquifer, but locally also in the Magothy aquifer, is generally under water-table (unconfined) conditions. Artesian (confined) conditions predominate in most other parts of groundwater reservoirs of Long Island.

There are several distinctive features about Long Island which affect its hydrogeological behavior and hence influence how solutes such as aldicarb may move. First, both the Pleistocene upper glacial material, in which the water-table aquifer is developed and on which are the island soils, and the deeper, dominantly artesian, Cretaceous, Magothy aquifer are mainly unreactive quartz (SiO_2) grains with little clay or organic material and an almost total absence of carbonate minerals. Because of an absence of reactive minerals, the chemistry of groundwater tends to be like that of recharging rainfall--slightly acid, pH 5-6, with low salt content. Further, the scarcity of reactive clay minerals and organic material tends to limit the sorptive capacity of the aquifers.

The glacial and Magothy materials, in addition to their lack of chemical reactivity, have an above-average ability to transmit water. Thus, rainfall on the island tends to percolate readily through the soil to the zone of saturation where it moves laterally as groundwater to discharge to the ocean or to streams and inlets along the shore. Because of this ability of Long Island soils to accept rainfall and transmit it directly downward, little rainfall runs off the surface of the soil, and thus there is little development of streams on the island.

The site selected for the modeling of pesticide transport on a local scale was the Wickham farm. The study field is located on the south shore of the North Fork of Long Island near the town of Cutchogue. According to the data supplied INTERA by the EPA, the field comprises approximately 6.5 acres, and was subjected to three biannual aldicarb applications, as indicated in Table 1. This site was chosen from a number of possible alternatives for the following reasons:

1. No source of aldicarb exists up the hydraulic gradient from this field. Thus, all aldicarb found in groundwater under and downgradient from the field must be from aldicarb applied to the field.

Table 1. ALDICARB APPLICATION RATES - WICKHAM FARM

Date*	Nominal Aldicarb Mass Applied (lbs active ingredient/acre)
April 15, 1977	2.0
June 10, 1977	1.2
April 15, 1978	2.25
June 20, 1978	1.8
April 15, 1979	2.85
June 10, 1979	2.25

* Actual application dates may have varied ± one week, depending on the stage of growth of the crop.

2. The depth of the water table under the field is shallow enough that wells for sample collection could be installed and samples of the unsaturated soil down to the water table taken with minimal difficulty.

3. The amounts and dates of aldicarb application to the field were known.

4. The hydrogeological conditions and aldicarb application rates are representative of those on the Island.

A map of the Wickham field site is shown in Figure 5 and an idealized longitudinal cross-section is shown in Figure 6.

7.2 The Pesticide Aldicarb

Aldicarb is a nematicide, acaricide, and a systemic insecticide. Its environmental fate is dominated by two factors: the fact that it forms two

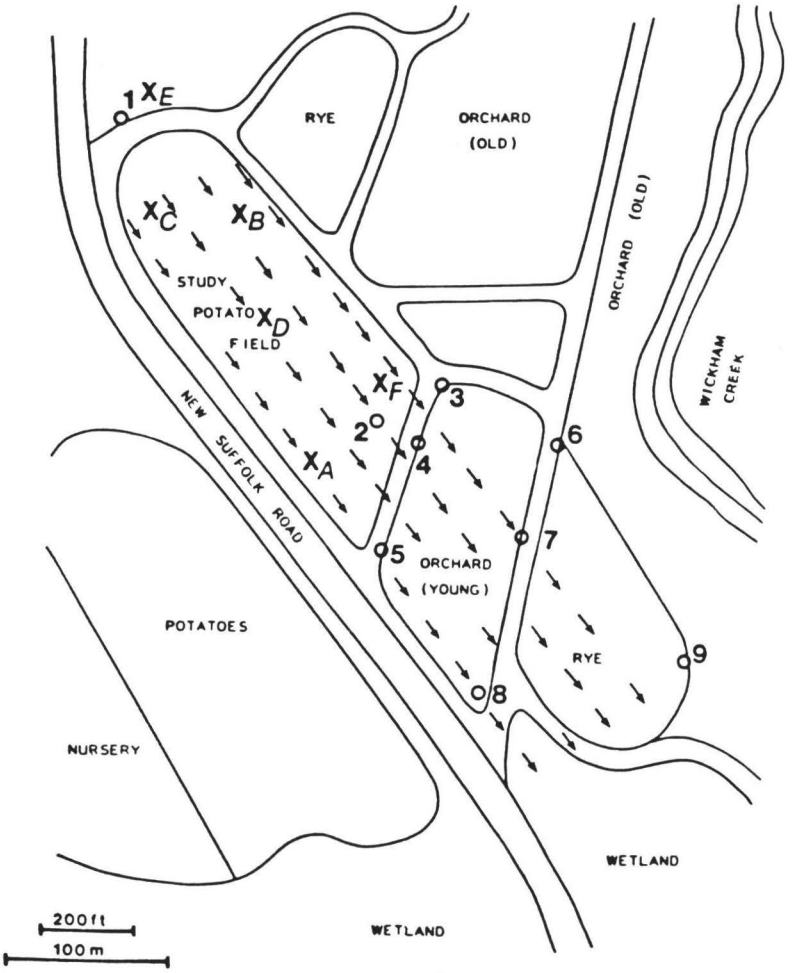


Figure 5. Map of the Wickham field study site.

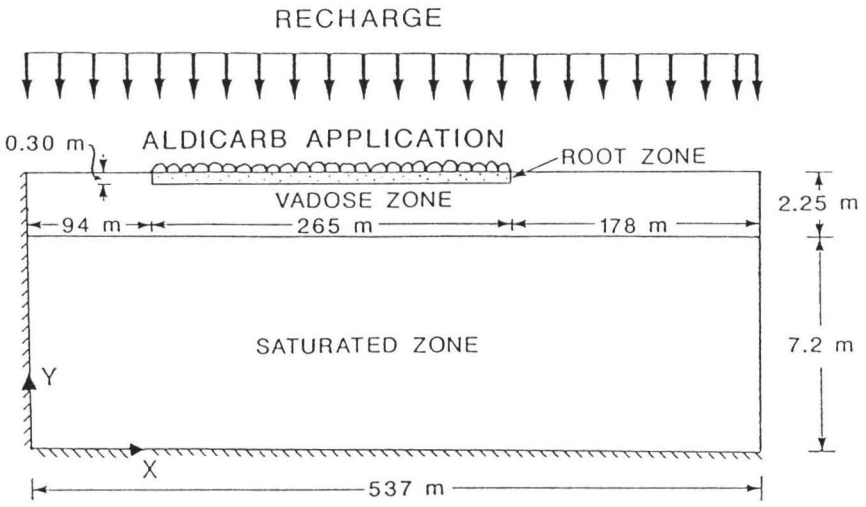


Figure 6. Idealized cross section of the Wickham field study site.

toxic daughter products, and its high mobility in soils. Degradation of the toxic residues of the compound is of intermediate duration compared to other pesticides.

Aldicarb is a white crystalline solid which is incorporated into soil as a granule containing either 10% of 15% active ingredient. In order to be effective, it must dissolve in water. Once this happens in soils, the compound begins to transform and degrade.

The current theory is that aldicarb, 2-methyl-2-(methylthio)propionaldehyde O-(methlcarbamoyl)oxime, is fairly rapidly oxidized to aldicarb sulfoxide, 2-methyl-2-(methylsulfinyl)propionaldehyde O-(methylcarbamoyl) oxime, which in turn is more slowly oxidized to aldicarb sulfone, 2-methyl-2-(methylsulfonyl)propionaldehyde O-(methylcarbamoyl)oxime. Concurrently, these three carbamates are transformed by hydrolysis to corresponding oximes. Hydrolysis is a chemical reaction in which water breaks up an organic molecule (RX), such as aldicarb, by breaking a carbon-X bond and replacing it with OH from the water molecule:

$$R\text{-}X + H_2O \rightarrow R\text{-}OH + X^- + H^+ \qquad (51)$$

These products of hydrolysis are far less toxic than aldicarb, its sulfoxide or its sulfone, and are of little environmental concern (18). A schematic of these processes is shown in Figure 7.

Recently, Dean et al. (19) performed a detailed review of degradation and transformation rates and adsorption coefficients for aldicarb and its two daughter products.

7.3 Example Problems

In both example problems presented below, the linked model is applied to simulate the fate and transport of the pesticide aldicarb on Long Island and to demonstrate the possible linkages of the model. It was assumed that aldicarb, but no recharge water, enters the aquifer.

The PRZM input parameters that are specific to the linkage simulated (P2S or P2V) are given in Table 2.

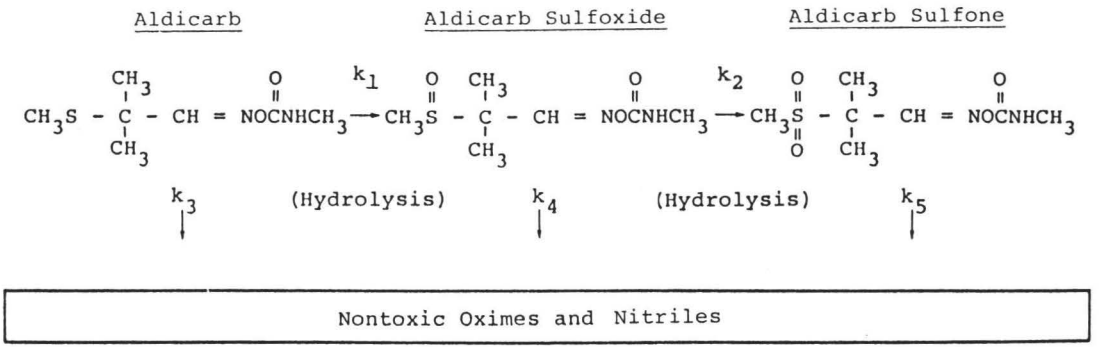


Figure 7. Schematic of aldicarb environmental chemical pathways.

Table 2. PARAMETER VALUES IN THE SIMULATION OF INFILTRATION AND PESTICIDE TRANSPORT IN THE ROOT ZONE (PRZM SIMULATION)

Horizon	Parameter	Linkage Mode P2S	Linkage Mode P2V	Units
	Henry's Constant	1.7×10^{-7}	1.7×10^{-7}	$cm^3\ cm^{-3}$
	Air Diffusion Coefficient	4300	4300	$cm^2\ d^{-1}$
	Albedo	0.15	0.15	--
	Soil Emissivity	0.97	0.97	--
1	Thickness	30	30	cm
	Field Capacity	0.24	0.24	$cm^3\ cm^{-3}$
	Wilting Point	0.1	0.1	$cm^3\ cm^{-3}$
	Bulk Density	1.38	1.38	$g\ cm^{-3}$
	Partition Coefficient	0.2	0.2	$cm^3\ g^{-1}$
	Decay Rate	0.0035	0.0035	d^{-1}
2	Thickness	30	30	cm
	Field Capacity	0.042	0.042	$cm^3\ cm^{-3}$
	Wilting Point	0.02	0.02	$cm^3\ cm^{-3}$
	Bulk Density	1.59	1.59	$g\ cm^{-3}$
	Partition Coefficient	0.2	0.2	$cm^3\ g^{-1}$
	Decay Rate	0.0035	0.0035	d^{-1}
3	Thickness	885	--	cm
	Field Capacity	0.035	--	$cm^3\ cm^{-3}$
	Wilting Point	0.015	--	$cm^3\ cm^{-3}$
	Bulk Density	1.59	--	$g\ cm^{-3}$
	Partition Coefficient	0.16	--	$cm^3\ g^{-1}$
	Decay Rate	0.00076	--	d^{-1}

In both linkage modes presented, the same SAFTMOD input parameters as presented in Table 3 were used. SAFTMOD was simulated in the X-Z configuration. A saturated aquifer thickness of 7.2 m was assumed with a

Table 3. PARAMETER VALUES USED IN THE SIMULATION OF GROUNDWATER FLOW AND PESTICIDE TRANSPORT IN THE SATURATED ZONE (SAFTMOD SIMULATIONS)

Parameter	Value	Units
Saturated hydraulic conductivities	100	$m\ d^{-1}$
Porosity	0.3	
Specific yield	0.24	
Specific storage	10^{-5}	m^{-1}
Longitudinal dispersivity	10	m
Transverse dispersivity	0.2	m
Retardation coefficient	1.86	
Decay coefficient	$7.6x10^{-4}$	d^{-1}

horizontal length of 525 m. Using a constant horizontal nodal spacing of 13.125 m with a vertical spacing of 0.72 m, the aquifer region was discretized into 451 nodes with 400 elements. For flow simulation, constant head boundary conditions were used both upstream (7.6 m) and downstream (7.2 m).

For the PRZM/VADOFT/SAFTMOD linkage, 93 VADOFT nodes were utilized to simulate the 885 cm from the bottom of PRZM to the base of the water table aquifer. The unsaturated/saturated zone material was considered to be vertically homogeneous. The closed-form solution embedded in VADOFT for generating soil water characteristic curves was used.

For transport simulation, two soil materials were simulated in VADOFT. The first material extends from 0 to 165 cm from the bottom of

PRZM. Vadose zone parameters used in the VADOFT simulation are given in Table 4.

For flow simulation, the upper boundary of VADOFT is a prescribed flux boundary (determined by outflow from PRZM) while the lower boundary is a prescribed head (determined by SAFTMOD heads at the base). For transport, the upper boundary is also a flux boundary (determined by mass flux from PRZM) and the lower boundary is a zero concentration condition.

Table 4. PARAMETER VALUES USED IN THE SIMULATION OF INFILTRATION AND PESTICIDE TRANSPORT IN THE VADOSE ZONE (VADOFT SIMULATIONS)

Parameter	Value	Units
Saturate hydraulic conductivity	432	$cm\ d^{-1}$
Porosity	0.4	
Residual water saturation	0.14	
Air entry value	0.0	
Moisture retention parameter	0.124	cm^{-1}
Moisture retention parameter	2.28	
Moisture retention parameter	0.56	
Dispersivity	4.0	cm
Distribution coefficient	0.15	$cm^3\ g^{-1}$
Bulk density	1.62	$g\ cm^{-3}$
Decay coefficient	0.002	d^{-1}

The simulation was run for 3 years using meteorological data provided by EPA (Bob Carsel, personal communication). For the most part, initial parameter values were taken from Laflueur et al. (16) and were adjusted through the calibration process to achieve results which correlated as well as possible with the observed data. Data taken during December 1977 for the vadose zone and the saturated zone were utilized for comparison.

7.3.1 Vadose Zone Results. Observed and simulated concentration profiles for both linkages are shown in Figure 8. Note that the observed data are shown for three of the five cores having concentrations reported by Lafleur et al. (16). The two remaining cores contained almost no residues and were not plotted. Simulated peak concentrations were on the order of 175 mg kg^{-1} (P2S) and 200 mg kg^{-1} (P2V) and the peak for both occurred at a depth of approximately 100 cm below land surface, whereas the observed concentrations were much lower, with the peak occurring at approximately 75 cm below land surface (the peak concentration observed in any core was 118 mg kg^{-1}). Groundwater concentrations of sufficient magnitude to match the observed values could not be simulated without this magnitude of concentrations in the vadose zone. The fact that PRZM simulates movement of the peak further into the profile than the observed data is not surprising. This bias has been observed previously. However, the adsorption partition coefficient used (0.20 cm^3 g^{-1}) is realistic and the error falls on the conservative side from the regulatory standpoint.

7.3.2 Saturated Zone Results. Figure 9 shows an X-Z cross section of the modeled area with aldicarb concentrations as simulated in December 1979 for P2S linkage and Figure 10 shows the same for the P2V linkage. Note that the concentrations are skewed to the right, indicating the influence of the regional gradient. Figure 11 shows the simulated versus observed concentrations with depth for Wells W-2, -4, -5, and -7. Note the position of these wells from Figure 5. The simulation of concentations in Wells W-2 and W-4, which are essentially in the field, are excellent with the exception of the shallowest depth (0.8 m below the water table) in Well W-2. Observed concentrations at Wells W-5 and W-7, which are further downgradient, are less well matched by the simulation results. In these wells, the shallowest observations are better simulated than the deeper observations.

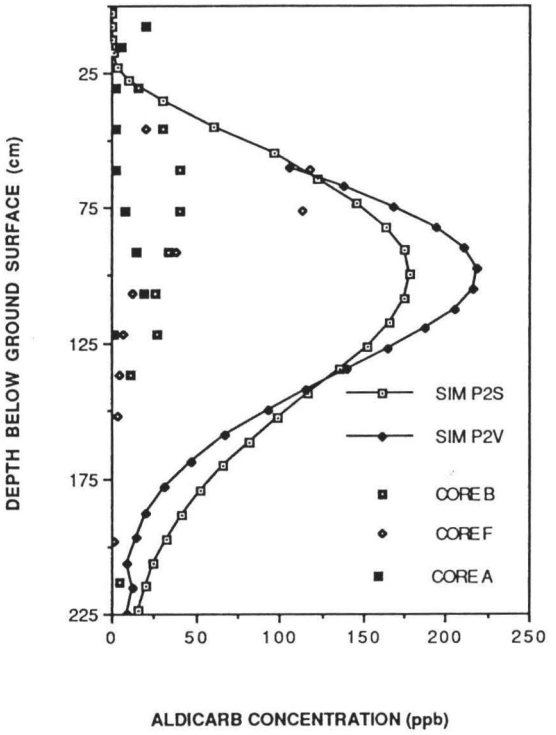


Figure 8. Aldicarb concentration distribution in the vadose zone, December 1979.

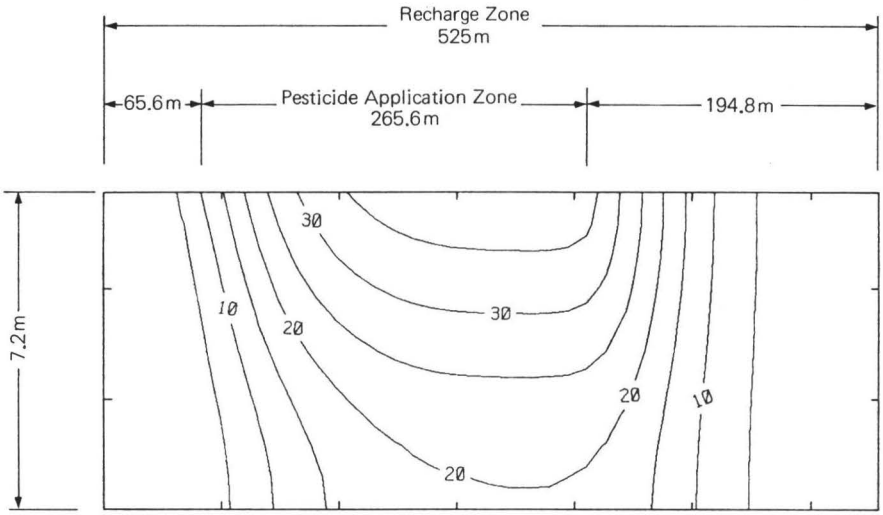


Figure 9. Simulated aldicarb concentrations in the saturated zone, December 1979 (P2S).

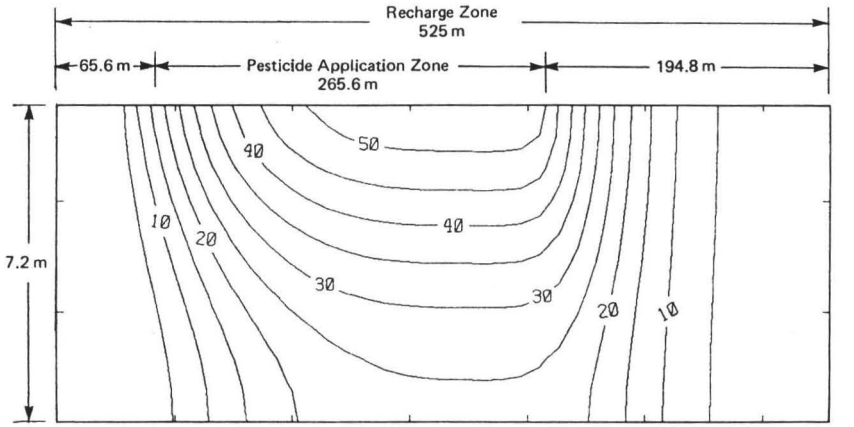


Figure 10. Simulated aldicarb concentrations in the saturated zone, December 1979 (P2V).

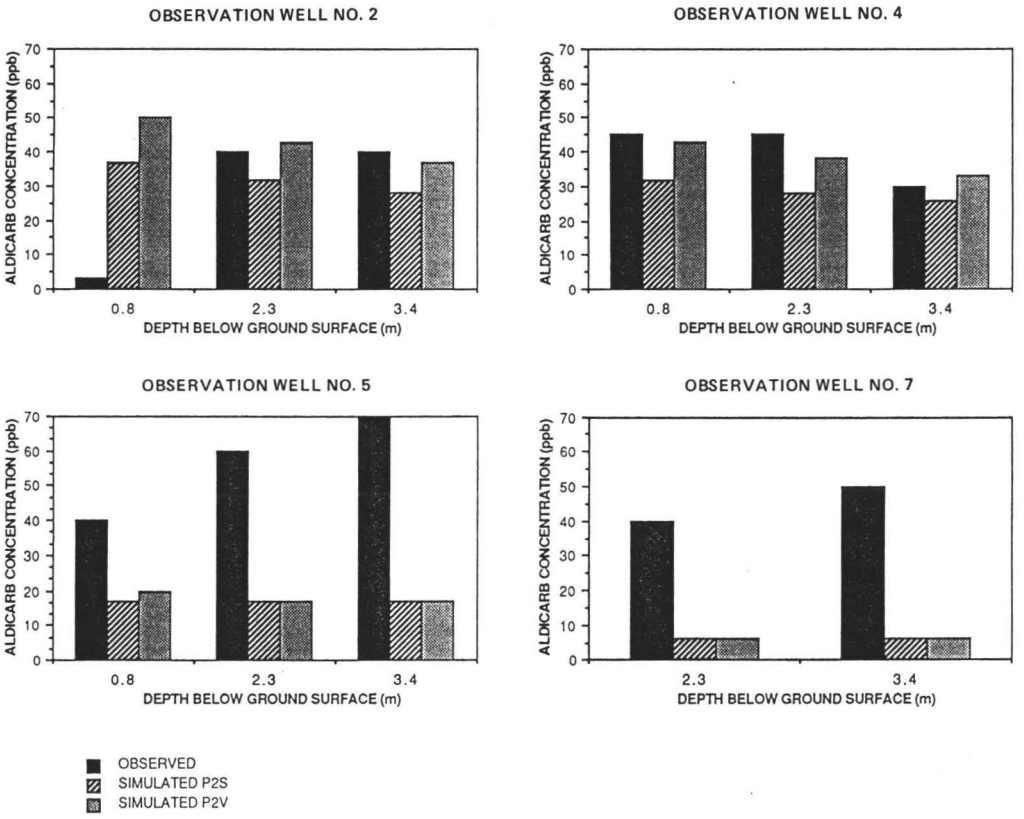


Figure 11. Comparison of observed and simulated concentrations in the saturated zone, December 1979.

8.0 SUMMARY

A modeling system known as RUSTIC has been developed for the U.S. Environmental Protection Agency which is capable of simulating the fate and transport of pesticides, following application, through the crop root zone, vadose zone, and saturated zone and into drinking water wells. The modeling system was designed to handle a variety of geometries likely to be encountered in performing evaluations for pesticide registration or special reviews. A major objective was also to keep the model simple and efficient enough so that it could be operated on an IBM-PC or IBM-compatible PC and used in a Monte Carlo mode to generate probabilistic estimates of pesticide loadings or well water concentrations. The model consists of three major computational modules: PRZM, which performs fate and transport calculations for the crop root zone and is capable of incorporating the effects of management practices; VADOFT, which simulates one-dimensional fate and transport within the vadose zone; and SAFTMOD, which simulates two-dimensional flow and transport in the saturated zone. SAFTMOD is capable of simulating a variety of aquifer geometries (water table, confined and leaky two-aquifer systems) and can perform areal, cross-sectional, and axisymmetric simulations. Linkage of these models is accomplished through the use of simple bridging algorithms which conserve water and solute mass. The modeling system will be provided to users with complete documentation, including a volume on theory and testing, a user's guide, and a programmer's guide. In addition, meteorologic and soils data bases are available which will greatly aid the user in parameterizing and running the model. Field validation of the model has been performed using aldicarb data from Long Island, NY.

9.0 ACKNOWLEDGEMENTS

This work is funded by the U.S. Environmental Protection Agency under Contract No. 68-03-6304. Mr. Robert Carsel was the project officer. Woodward-Clyde Consultants (WCC) was the prime contractor. WCC was assisted in the model development, testing, and documentation effort by Hydrogeologic, Inc. (HGL) and Aqua Terra Consultants (ATC). The authors would like to acknowledge the assistance of Dr. Harald Moehser of Woodward-Clyde in translating the abstract into German. They are also grateful to

Drs. Gerald Milde and Ulrich Mueller-Wegener of WaBoLu, Bundesgesundheitsamt, for the invitation to submit the manuscript.

10.0 REFERENCES

1. Carsel, R.F., and R.S. Parrish. 1987. A Method for Developing Joint Probability Distributions of Soil-Water Retention Characteristics. Water Resources Research, in press.

2. Carsel, R.F., C.N. Smith, L.A. Mulkey, J.D. Dean, and P. Jowise. 1984. User's Manual for the Pesticide Root Zone Model (PRZM): Release 1. U.S. Environmental Protection Agency, Environmental Research Laboratory, Athens, Georgia. EPA-600/3-84-109.

3. Jury, W.A., R. Grover, W.F. Spencer, and W.J. Farmer. 1984. Behavior Assessment Model for Trace Organics in Soil: III. Application of Screening Model Journal of Environ. Qual. 13(4): 573-579.

4. Richards, L.A. 1931. Capillary Conduction of Liquids through Porous Mediums. Physics 1:318-333.

5. Williams, J.R. 1975. Sediment Yield Prediction with Universe Equation Using Runoff Energy Factor. In: Present and Prospective Technology for Predicting Sediment Yields and Sources. U.S. Department of Agriculture. AR5-5-40.

6. Jury, W.A., R. Grover, W.F. Spencer, and W.J. Farmer. 1983. Behavior Assessment Model for Trace Organics in Soil: I. Model Description. J. Environ. Qual. 12:558-564.

7. Hanks, R.J., D.D. Austin, and W.T. Ondrechen. 1971. Soil Temperature Estimation by a Numerical Method. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 35:665-667.

8. Wilke, O., and E.T. Smerdon. 1965. A Solution of the Irrigation Advance Problem. ASCE Journal of Irrigation and Drainage 91(IR3):23-24.

9. Fok, Y.S., and A.A. Bishop. 1965. Analysis of Water Advance in Surface Irrigation ASCE Journal of Irrigation and Drainage 91(IR1):99-116.

10. Bassett, D.L., and D.W. Fitzsimmons. 1974. A Dynamic Model of Overland Flow in Border Irrigation. Am. Soc. Ag. Eng. Paper No. 74-2529, St. Joseph, MI.

11. Huyakorn, P.S., H.O. White, Jr., J.E. Buckley, and T.D. Wadsworth. 1987. VADOFT. Finite Element Code for Simulating One-Dimensional Flow and Solute Transport in the Vadose Zone. Draft Report to Woodward-Clyde Consultants. EPA Contract 68-03-6304.

12. Brooks, R.H., and A.T. Corey. 1966. Properties of Porous Media Affecting Fluid Flow. ASCE J. Irrig. Drain. Div. 92(IR2):61-68.

13. van Genuchten, M. T. 1976. A Closed-form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils. Soil Sci. Soc. J. 44:892-898.

14. Mualem, Y. 1976. A New Model for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Porous Media. Water Resour. Res. 12(3):513-522.

15. Huyakorn, P.S., and J.E. Buckley. 1988. SAFTMOD. Saturated Zone Flow and Transport Two-Dimensional Finite Element Model. Draft Report to Woodward-Clyde Consultants. EPA Contract No. 68-03-6304.

16. Lafleur, D.W., F.J. Pearson, and D.S. Ward. 1981. Mathematical Simulation of Aldicarb Behavior on Long Island, Unsaturated Flow and Groundwater Transport. INTERA Environmental Consultants, Inc. Housotn, Texas.

17. Cohen, P., O.L. Franke, and B.L. Foxworthy. 1968. An Atlas of Long Island's Water Resources. New York State Water Resources Commission Bull. No 32. 117 pp.

18. Smelt, J.H., M. Leistra, N.W.H. Houx, and A. Dekker. 1978. Conversion Rates of Aldicarb and Its Oxidation Products in Soils. I. Aldicarb Sulfone. Pesticide Sci. 9:279-285.

19. Dean, J.D., A.M. Salhotra, E.W. Strecker, D.A. Gray, and P.H. Howard. 1988. Aldicarb Exposure Assessment in Florida: Further Simulation Studies Final Report. EPA Contract No. 68-03-6304. U.S. Environmental Protection Agency, Athens, GA.

Diskussion IX

Vortragende: G. Klein, J.D. Dean
Vorsitzender: U. Müller-Wegener

Dr. Leber, Industrieverband Agrar (IVA) Frankfurt: Herr Klein, mit den Grenzwerten von 10-10 000 ug/l haben Sie den IPS zitiert. Das ist erstens nicht auf unserem Mist gewachsen sondern, dies sind die international anerkannten Werte, die von der WHO oder von den entsprechenden Behörden vorgeschlagen werden, in Australien, in den USA oder in England. Ich glaube aber wir sind uns darüber einig, daß es hier um eine im wesentlichen humantoxikologische Betrachtungsweise geht. Von daher sind Ihre Ausführungen zur Ökotoxikologie oder zur ökotoxikologischen Bedeutung solcher Werte von Interesse, auch der Vergleich mit dem Nitrat hinkt. Wenn Sie aufmerksam die letzten zwei Tage verfolgt haben, um welche Größenordnungen wir uns hier bei den Mengen von PSM die wir im Trinkwasser finden, unterhalten haben dann bewegt sich das im Großen und Ganzen in einem Bereich von 0,1 - 1 ug/l, dabei gibt es Ausreißer nach oben, das ist gar keine Frage. Ich habe mir manchmal gedacht, wenn die EG damals den Wert um eine Zehnerpotenz höher gesetzt hätte, würden wir vielleicht nicht heute hier zusammensitzen und so heftig diskutieren.
Wir von der Pflanzenschutzindustrie sehen diese Grenzwerte, die die WHO aus toxikologischen Gründen vorschlägt, nicht als Werte an, die wir voll ausschöpfen können, in dem Sinne: Jetzt hauen wir mal ordentlich Pestizide in die Welt, bis diese Grenzwerte erreicht sind, denn wir brauchen uns keine Gedanken zu machen.
Von der Wasserversorgungswirtschaft ist immer wieder gesagt worden, daß der PSM-Verbrauch ansteigt. Ich kann darauf nur sagen, in den letzten sechs Jahren geht der PSM-Verbrauch mengenmäßig langsam aber stetig zurück. Daher werden auch in Zukunft keine höheren Belastungen zu erwarten sein. Es ist ja nicht so, als ob das, was wir jetzt an PSM im Wasser messen, vor einem oder zwei Jahren nicht da gewesen wäre, erst jetzt kommen wir zu diesen Erkenntnissen. Es wäre in der Tat nicht gut, wenn der natürliche Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff im Grundwasser genau so hoch wäre wie die Konzentration von PSM. Ich glaube aber, daß das nicht den tatsächlichen Gegebenheiten entspricht.

Teutsch, Inst.f.Wasserbau, Stuttgart: Dr. Dean, I would like to know, if you have compared your results to other pesticide movement models like PESTAN or LEACHM or SESOIL and the second part of my question is: we know from our literature survey that especially with PESTAN the mobility is usually underestimated for special pesticides. Could you comment on this please.

Dr. Dean, Woodward-Clyde Consultants Oakland USA: We haven't yet made comparisons to other models, because we are still in the process of the development. But there will be another testing phase for this model once we are finished with it. EPA will have another company do some testing with it, but my understanding right now is that it will be tested against another dataset from Florida, another dataset where they have Aldicarb concentrations in ground water from application to citrus. There have not been as yet any comparisons to other models nor do I think that any such thing is planned in the near future.
With regard to the second question I believe it was that there are some pesticides, for which the retention by soils is overpredicted. Is that what it was basically? The mobility is underestimated? This may be do to several factors, one of which may be the question of macropore flow and transport and this is something that we have not as yet addressed in this model. However, we have had similar experience with deterministic models in that the retention is somewhat estimated. Hopefully, with the use of this model, since it does have capability to be used in the probabilistic sense, some of this difficulty will be overcome. The retention of pesticides in PESTAN is probably overestimated because of the steady-state assumptions. This is not the case with PRZM or LEACHUM, as these models do not assume steady state flow or transport. With PRZM, we have had a problem in the past with underestimating retention (i.e. overestimating mobility). This is presumably due to the fact that PRZM does not account for upward movement of soil water due to evapotranspiration.

Dr. Klein, WaBoLu Berlin: Ich habe damit gerechnet, daß die Nennung IPS auf dieser Folie dazu führt, daß Sie sich angesprochen fühlen. Es ist in der Tat so, daß in der Diskussion über Pflanzenschutzmittelgrenzwerte zwei Optionen einander gegenüberstehen. Eine Option, die vom IPS signalisiert wird, ist die folgende: In diesem Bereich besteht eine Reaktionsnotwendigkeit oder Handlungsnotwendigkeit wenn überhaupt, dann in der Größenordnung,

für die es eine toxikologische Begründung gibt. Das muß nicht heißen, daß dies gleichzeitig identisch sein muß mit einem irgendwo festgelegten Grenzwert. Nur kommt jetzt die entscheidende Frage: Wo zwischen 0,1 ug/l und 10 mg/l für manche Stoffe ist denn die Reaktionsschwelle?
Für mich wird deutlich, daß manche Dinge von mir nicht klar genug transformiert wurden, denn Ihre Gegenüberstellung als Bewertungsmaßstab, mit Bezug auf das in meinen Vortrag verwendete "öko", wieder im Zusammenhang mit Toxikologie. Nur das letzte Glied unserer Beschäftigung mit den Ökosystemen ist die Ökotoxikologie.
Es geht wirklich darum, daß wir aus einer Fülle von Untersuchungen bei Uferfiltratsystemen, bei Langsamsandfiltern, bei Langsamsandfiltermodellen, bei Bodenuntersuchungen folgende Feststellung kennen: Wenn wir die zugeführte organische Substanz um eine handvoll Stoffe im Bereich von weit unter 1 mg/l verändern, verändert sich die Biozönose, verändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit, die Wechselwirkung der Organismen untereinander, und es verändert sich das Produkt des Ganzen, nämlich das Trinkwasser.
Niemand ist zur Zeit in der Lage, auch wenn das in manchen Untersuchungen so anklingt, den Schwellenbereich zu nennen, bis zu dem wir gehen dürften, ohne daß das System sich ändert. Auch wenn wir Rechenmodelle und Modelluntersuchungen im Labor zu Hilfe nehmen, zeigt sich in der Tat, daß erst beim Versuch 1:1 nachweisbar wird, auf welche Weise ein solches System nachhaltig gestört oder auch umgebracht wird.
Die Beweisführung dessen, was jetzt im Kattegat abläuft, mußte bedauerlicherweise so verlaufen. Jedoch ist sie nicht auf dem Niveau abgelaufen, wie in meiner Zeit als Meeresbiologe vor rund 20 Jahren, verschiedene Ökologen gesagt haben. Uns ist entgegen gehalten worden: Wieso soll denn ausgerechnet das Eisensulfat aus der Titanindustrie - das ist doch was ganz harmloses - das Ökosystem Deutsche Bucht stören oder entstabilisieren?
Untersucht das doch einmal! Dann haben wir geforscht und haben Kleinigkeiten gefunden, z.B. dort lebende grüne Würmer gab es überlicherweise 100/qm, plötzlich waren es 10000/qm. Die Reaktion in der Öffentlichkeit und die Reaktion der Titanindustrie: Das ist doch wunderbar, wir haben sogar gedüngt, da wächst ja noch viel mehr und jetzt werden die Fische dicker.
Die Folgereaktionen sind eine Entstabilisierung des Systems und die nachfolgenden Schädigungen der Fischpopulation. Da diese Folgereaktionen letztenendes nur noch wirtschaftliche Fragen berühren, ob der Fisch noch verkaufbar ist, nicht aber ob das Ökosystem im Eimer ist. Nach meiner Auffas-

sung dürften daher, wenn wir das Grundwasser betrachten, bestimmte Fragen und Antworten gar nicht erst zur Diskussion stehen.
Weder ökologisch, noch nach vorsorgepolitischen Prinzipien und für den Grundwasserbereich, schlichtweg nicht zulässig, ist die Option, die PSM-Gehalte im Grundwasser ansteigen zu lassen und zuzusehen, wann und wo wir reagieren müssen. Ich will Ihnen nicht unterstellen, daß Sie gesagt hätten, wir müssen im Trinkwasser von 298 oder 305 Wirkstoffen bis zur Höchstkonzentration auffüllen. Nur kann mir niemand beantworten: Welchen Stoff darf ich in welcher Konzentation dem Grundwasserleiter und dem Sickerwasser zumuten, ohne daß Reaktionen erfolgen, die uns hinterher große Schwierigkeiten bereiten, die auch nicht innerhalb von Jahren oder Jahrzehnten reversibel sind, die auch mit einer Aufbereitung nicht kompensierbar sind. Wir sollten das ganz klar erkennen.
Atrazin können wir mit Aktivkohle herausholen, ein eutrophiertes Gewässer können wir mit einer aufwendigen Aufbereitung nicht mehr für Trinkwasser nutzen. Auch einen eutrophierten Grundwasserleiter, den wir hinreichend lange mit entsprechenden organischen Belastungen beaufschlagt haben, können wir nicht mehr ohne weiteres nutzen. Nicht umsonst sind viele Wasserversorgungsunternehmen, im Laufe der letzten 50 Jahre, aus dem oberen Grundwasserstockwerk in noch tiefere Grundwasserschichten oder zu Fernwasserversorgungen, in irgendwelche entlegenen Gebiete, ausgewichen.

Dr. Albrecht, CIBA-GEIGY Frankfurt: Über das Vorkommen dieser Bakterien im Grundwasser gibt es sicher eine Reihe wissenschaftlicher Untersuchungen, sowohl über die Quantität, als auch über die Qualität solcher Populationen. Gibt es auch direkte Untersuchungen darüber, wie der eine oder andere Stoff (nicht nur PSM) auf solche Populationen wirkt?
Ich meine nicht einfach Beobachtungen über allgemeine Symptome und Veränderungen, sondern wirklich ganz gezielte qualitative Untersuchungen solcher Einwirkungen, gibt es diese schon?

Dr. Leber, IVA Frankfurt: Im Prinzip die gleiche Frage, gibt es Systeme mit denen Sie testen können, ob Ihre Bedenken berechtigt sind oder nicht, kennen Sie als Ökologe noch keine ausreichenden Systeme?
Haben Sie Ideen, wie Sie die Beeinflussung von Grundwassermikroorganismen testen können?

Dr. Klein, WaBoLu Berlin: Wir haben eine ganze Reihe von Erkenntnissen und Erfahrungen aber, für die Bewertung der Ökosystemauswirkung ist es ein Fehler z.B. nur eine Mikroorganismenart herzunehmen und die Auswirkung eines Stoffes darauf zu untersuchen. Der richtige Weg ist es, Systeme als Ganzes zu betrachten und zu beaufschlagen. Spätestens an der Stelle wenn es darum geht signifikante Ergebnisse für die Auswirkung eines Stoffes auf eine Population nachzuweisen, können wir uns aus der Diskussion zurückziehen. Die Systeme oder Modellanlagen, aus denen wir signifikante Ergebnisse bekommen, liefern dieses signifikante Ergebnis nur für dieses Modell und nur für dieses System. Spätestens wenn wir dieses Modell verlassen und in die Realität gehen, können wir als nächsten Schritt durch Modelluntersuchungen, z.B. in Lysimeteranlagen oder in Uferfiltratmodellen oder auch in realen Uferfiltratstrecken, die Reaktion des Gesamtsystems studieren, z.B. im Umsatz organischen Materials, im Sauerstoffhaushalt, in der Freisetzung oder Aktivierung/Reaktivierung von Metallen oder in der Anreicherung organischer Verbindungen als Gesamtreaktion des Systems und können Bilanz ziehen: was hat die Beaufschlagung mit diesem Stoff für eine Folge gehabt? Ohne daß wir sagen könnten, Bakterium X hat den Raum verlassen und hat kein Interesse mehr, sich an der Auseinandersetzung um Nährstoffe zu beteiligen, dafür ist Bakterium Y gekommen, das offenbar diesen Stoff besser verträgt.

Wir sollten uns standhaft weigern, den Versuch zu machen, die Komplexität der Ökosysteme schlicht im Geiste zu vereinfachen und zu sagen, wo ist das Modell, das mir zeigen kann, welche Effekte im einzelnen stattfinden. Ich habe nichts dagegen, daß wir zu einzelnen Stoffen Wirkungsuntersuchungen machen und feststellen, welche Organismen dagegen sensibel sind und welche nicht.

Wenn wir den Bereich Ökotoxikologie anschauen, macht dieser im Grunde nicht mehr, als daß er verschiedene meist monospezifische Toxizitätstests im Geiste zusammenbaut, aber nie die Systemreaktion betrachtet, da liegt auch der Haken bei der Verwendbarkeit und allzu leichtfertigen Verwendung des Begriffes Ökotoxikologie. Das, was wir im Maßstab 1:1 im Laufe der letzten 30 Jahre mit dem Skagerak gemacht haben, ist Ökotoxikologie. Dort haben wir Ökosysteme auf toxische Wirkung untersucht und haben dabei gesehen, was passiert. Ökotoxikologie ist nicht die Vorprüfung von Waschmittelinhaltsstoffen oder PSM im Aquarium auf Organismen, die dort leben. Wir stellen dabei vielleicht fest, daß Nereis diversicolor, einer der bedeutenden Wattwürmer, gegen PCB in ziemlich hohen Konzentrationen einigermaßen dickfellig

ist, daß ihm Phosphat sowieso nichts ausmacht, daß er gegen Stickstoff auch nichts einzuwenden hat.
Was uns aber bei unseren Testverfahren fehlt ist, daß die Stoffe in das System mit entsprechenden Wechselwirkungen eingebracht werden und genügend Zeit benötigen zum Wirken. Genügend Zeit heißt für Ökosysteme Jahrzehnte, möglicherweise auch Jahrhunderte, wie beim Waldsterben. Wir finden dann Reaktionen, die uns bedauerlicherweise in den Stand versetzen, festzustellen: "Der Test hat geklappt, das System ist tot". Diese Feststellung möchten wir vermeiden, darum mein Plädoyer dafür, daß wir in der Graphik, die ich Ihnen mit Bezug auf das Nitratproblem gezeigt habe, in der Situation des stady state bleiben. Dies heißt: Jede Erhöhung der Verfügbarkeit von PSM bedeutet für die Organismen einen Schritt hin zur Entstabilisierung und ist mit Argwohn zu betrachten. Insofern greift das Vorsorgeprinzip in ökosystemare Dinge und nicht in eine toxikologische oder gesundheitliche Bewertung.

Das Vorsorgeprinzip beim Schutz von Grund- und Trinkwasser vor Pflanzenschutzkmittelkontaminationen

J. Staupe

Zusammenfassung:

1. Das Vorsorgeprinzip liegt auch dem Grundwasserschutz im Rahmen des Zulassungsverfahrens nach dem Pflanzenschutzgesetz zugrunde. Die Zulassung eines Pflanzenschutzmittels kann daher auch allein unter Vorsorgeaspekten versagt werden.
2. Für die Konkretisierung der "schädlichen Auswirkungen auf Grundwasser" im Sinne von § 15 Abs. 1 Nr. 3 a) PflSchG sind wegen Fehlens näherer Anhaltspunkte im PflSchG selbst die im übrigen geltenden gewässerschützenden Normen als Auslegungshilfen heranzuziehen. Dies sind insbesondere der Besorgnisgrundsatz des Wasserhaushaltsgegesetzes wie auch die in der Trinkwasserverordnung festgelegten Grenzwerte. Werden diese nicht eingehalten, ist die Zulassung eines Pflanzenschutzmittels zu versagen. Darüber hinaus ist es prinzipiell nicht ausgeschlossen, die Zulassung auch ohne direkten Trinkwasserbezug - d. h. über rein anthropozentrische Erwägungen hinaus - zu ver-

weigern.

3. Die von einigen befürwortete Differenzierung des Einsatzes von Pflanzenschutzmitteln in und außerhalb von Wasserschutzgebieten mag ein pragmatischer Ansatz sein. Bei konsequenter Anwendung des Vorsorgeprinzips verbietet sich eine solche Differenzierung. Besondere Anordnungen aufgrund von Wasserschutzgebietsverordnungen weisen deshalb letztlich aus grundsätzlichen Erwägungen nicht den richtigen Weg.

1. Die Zulassung von Pflanzenschutzmitteln nach dem Pflanzenschutzgesetz.

Das neue Pflanzenschutzgesetz (PflSchG) (1) ist in seinen wesentlichen Teilen am 1. Januar 1987 in Kraft getreten (2). Es ist als ein Zulassungsgesetz konzipiert (3). Das bedeutet, daß ein Pflanzenschutzmittel grundsätzlich nur in den Verkehr gebracht oder eingeführt werden darf, wenn es hierfür eine ausdrückliche förmliche Zulassung erhalten hat.

Die Zulassung erfolgt in einem mehrstufigen Verfahren unter Beteiligung verschiedener Behörden:

- Zulassungsbehörde ist die Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft in Braunschweig (4). Diese entscheidet über die Zulassung gegenüber dem Hersteller, Vertriebsunternehmer oder Einführer, d. h. allein die BBA wird nach außen hin tätig.
- Als sog. Einvernehmensbehörden hat das PflSchG das Bundesgesundheitsamt und das Umweltbundesamt vorgesehen (5), und zwar
  - das Bundesgesundheitsamt, soweit es sich um eventuelle schädliche Auswirkungen eines Pflanzenschutzmittels auf die Gesundheit von Mensch und Tier handelt,
  - das Umweltbundesamt, soweit es um die Vermeidung von Schäden durch Belastung der Luft und des Wasser
    - insbesondere um schädliche Auswirkungen auf Grund-

wasser - sowie durch Abfälle des Pflanzenschutzmittels geht.

Bundesgesundheitsamt und Umweltbundesamt treten nur im Innenverhältnis zur Biologischen Bundesanstalt in Erscheinung, in dem sie durch ihre Zustimmung zur Zulassung ihr Einvernehmen erteilen oder im Ablehnungsfall ihr Einvernehmen versagen. Beiden Einvernehmensbehörden obliegt eine unabhängige und eigenständige Prüfungskompetenz hinsichtlich der von ihnen zu beurteilenden Umwelt- bzw. Gesundheitsaspekte.

Bei solchen mehrstufigen Verwaltungsakten ist das Einvernehmen die stärkste der verwaltungsrechtlich denkbaren Beteiligungsformen. Die Erklärungen von Bundesgesundheitsamt wie Umweltbundesamt gegenüber der BBA besitzen für diese rechtsverbindlichen Charakter. Ohne Zustimmung beider Einvernehmensbehörden darf die BBA keine Zulassung aussprechen. Praktisch besitzen Bundesgesundheitsamt wie Umweltbundesamt je für sich ein eigenständiges, auf ihren jeweiligen Prüfungsbereich begrenztes Vetorecht.

2. Kriterien für die Zulassung von Pflanzenschutzmitteln.

Von entscheidener rechtlicher wie praktischer Bedeutung für das Ausmaß des Prüfungs- und Vetorechts von Bundesgesundheitsamt und Umweltbundesamt ist nun die Frage, welche Aspekte bei der Entscheidung über das Einvernehmen Berücksichtigung finden dürfen.

2.1 Auswirkungen auf Grundwasser

Bisher nicht abschließend geklärt ist vor allem eine Rechtsfrage. Sie betrifft § 15 Abs. 1 Nr. 3 a) PflSchG, nämlich die Prüfung schädlicher Auswirkungen auf Grundwasser durch das Umweltbundesamt. Der Aspekt des Grundwasserschutzes ist durch das PflSchG von 1986 neu hinzugekommen. Über die pri-

mären Zwecke des Pflanzenschutzgesetzes hinaus (6) sind neuerdings auch mögliche schädliche Auswirkungen auf Grundwasser vor der Zulassung eines Pflanzenschutzmittels zu prüfen. Diese Prüfung obliegt dem Umweltbundesamt. Dabei stellt sich die Frage, ob das Umweltbundesamt sein Einvernehmen allein unter Vorsorgegesichtspunkten verweigern darf oder vielleicht sogar verweigern muß. Eine der entscheidenden praktischen Fragen ist z. B., ob Pflanzenschutzmittel zugelassen werden dürfen, wenn eine schädliche Verunreinigung des Grundwassers und damit indirekt auch des Trinkwassers zu befürchten ist, etwa weil der ab 1. Oktober 1989 geltende Grenzwert der Trinkwasserverordnung von 0,1 µg/l für einzelne Mittel überschritten wird.

2.2 Berücksichtigung verschiedener rechtlicher Regelungen

Schwierigkeiten bei der Beantwortung dieser Frage ergeben sich bereits daraus, daß es an einer einheitlichen und umfassenden gesetzlichen Regelung fehlt. Den Schutz des Grundwassers betreffende Regelungen finden sich daher in verschiedenen Rechtsbereichen. Diese betreffen den Grundwasserschutz jeweils unter unterschiedlichen Blickwinkeln. Sie haben verschiedene Adressaten und stellen unterschiedliche Rechtsprinzipien in den Vordergrund. Auf dieses Zusammenspiel der verschiedenen Rechtsbereiche ist im folgenden näher einzugehen.

Was den Zusammenhang von Grundwasserschutz und Zulassung von Pflanzenschutzmitteln angeht, so haben wir es im wesentlichen mit einem Dreiecksverhältnis rechtlicher Regelungen zu tun. Solche Regelungen zum Schutz des Grundwassers finden sich außer im Pflanzenschutzgesetz auch in der bereits erwähnten Trinkwasserverordnung und natürlich im eigentlichen Wasserrecht; dort ist vor allem das Wasserhaushaltsgesetz des Bundes (WHG) zu nennen. Die Besonderheiten dieser drei Regelungskomplexe sollen im folgenden, bezogen auf unsere Fragestellung, kurz erläutert werden.

2.2.1 Wasserhaushaltsgesetz und Besorgnisgrundsatz.

Der Gewässerschutz als solcher - und das ist der erste Teil dieses Dreiecks - ist bereits seit langem durch das Wasserhaushaltsgesetz des Bundes (7) und ergänzend durch die Wassergesetze der Länder geregelt. Das Grundwasser ist dabei eines der drei Schutzobjekte neben den Oberflächen- und den Küstengewässern (8). Für das Grundwasser wie für die anderen beiden Gewässerarten stellt das WHG vergleichsweise strenge Schutzregeln auf. Zunächst enthält WHG den Grundsatz, daß alle Gewässer als Bestandteil des Naturhaushalts so zu bewirtschaften sind, daß ... jede vermeidbare Beeinträchtigung unterbleibt. Jedermann ist darüber hinaus verpflichtet, die nach den Umständen erforderliche Sorgfalt anzuwenden, um eine Veränderung seiner Eigenschaften zu verhüten (9). Über diese allgemeine und grundlegende Schutzpflicht hinaus enthält das WHG den sogenannten Besorgnisgrundsatz (10). Dessen Aussage ist ebenso simpel wie außerordentlich streng. Dieser Grundsatz besagt, daß bei bestimmten grundwasserrelevanten Maßnahmen (z. B. Einleiten, Lagern oder Ablagern von Stoffen) eine schädliche Verunreinigung des Grundwassers nicht zu besorgen sein darf. Die besondere Strenge dieser Regelung ergibt sich vor allem aus ihrer Auslegung durch die höchstrichterliche Rechtsprechung. Das Bundesverwaltungsgericht als höchstes deutsches Verwaltungsgericht differenziert dabei im Einzelfall nach der Wahrscheinlichkeit eines Schadens und der Schwere der möglichen Schadensfolgen (11). Die Besorgnis einer Gewässerverunreinigung wird danach um so größer sein, wie wahrscheinlicher der Schadenseintritt und je schwerwiegender die Folgen sein können. Andererseits wird die Besorgnis um so geringer sein, je unwahrscheinlicher der Schadenseintritt ist und je unbedeutender die Folgen sein können (12). Diese Differenzierung bedeutet eine Abstufung der Schutzanforderungen in Abhängigkeit vom Gefährdungspotential (13). Beim Grundwasser handelt es sich um ein besonders schutzwürdiges Gut. Dies folgt bereits aus dem WHG, das durch die 5. Novelle von 1986 gerade in diesem Punkt

(Grundwasserschutz) verschärft worden ist. Unter diesen Umständen ist - so das Bundesverwaltungsgericht - zu verlangen, daß eine Schädigung des Grundwassers praktisch ausgeschlossen sein muß. Auch für jeden Nicht-Juristen dürfe einigermaßen nachvollziehbar sein, daß der wasserrechtliche Besorgnisgrundsatz ein ganz außerordentlich strenger Maßstab ist. Er stellt das Grundwasser unter einen nahezu absoluten Schutz.

Grund dieser strengen Schutznormen ist eindeutig der Vorsorgegedanke: Es soll nicht erst dann zum Schutz der Gewässer gehandelt werden, wenn bereits ein konkreter Schaden droht, sondern es soll bereits im Vorfeld auch noch so fernliegenden, aber nicht ausschließbaren erheblichen Gefahren vorgebeugt werden.

2.2.2 Trinkwasserverordnung und Grenzwerte

Auch die zweite Seite unseres Dreiecks, die bereits erwähnte Trinkwasserverordnung (14), basiert erkennbar auf dem Vorsorgeprinzip. Die Trinkwasserverordnung legt bekanntlich in Vollzug der EG-Richtlinie über die Qualität von Trinkwasser (15) eine zulässige Höchstkonzentration von 0,1 µg/l für einzelne Pflanzenschutzmittel und 0,5 µg/l für die Summe der Mittel fest (16). Dieser Wert wird allgemein als Vorsorgewert angesehen, da er unterhalb der heute bekannten gesundheitlichen Gefährdungsschwellen liegt.

2.2.3 Pflanzenschutzgesetz

Die dritte und letzte Seite unseres Dreiecks bildet das Pflanzenschutzgesetz, das Gesetz also, das im einzelnen die Zulassung von Pflanzenschutzmitteln regelt. Hierzu sollen zunächst die Punkte genannt werden, zu denen weitgehender Konsens besteht:

(1) § 1 des PflSchG nennt u.a. als Zweckbestimmung des Gesetzes die Abwehr von Gefahren, die durch pflanzenschützenden Maßnahmen für die Gesundheit von Tier und Mensch und für den Naturhaushalt entstehen können. Dies macht deutlich, daß das Pflanzenschutzgesetz in seinem Grundansatz ein Gesetz zur Gefahrenabwehr sein soll. Der Aspekt der Gefahrenabwehr findet sich dementsprechend auch in mehreren weiteren Bestimmungen des Gesetzes wieder. Soweit diese Regelungen zur Anwendung gelangen, ist grundsätzlich das Vorliegen einer konkreten Gefahr erforderlich. Vorsorgeüberlegungen allein reichen hier nicht aus.

Damit ist jedoch keineswegs ausgeschlossen, daß einzelne andere Vorschriften des Pflanzenschutzgesetzes das Vorsorgeprinzip zugrunde legen können, soweit es als in diesen Vorschriften steckend nachgewiesen werden kann.

(2) Weitgehende Einigkeit besteht auch darüber, daß das neue Pflanzenschutzgesetz in § 15 Abs. 1 Nr. 3 a) erstmals das Grundwasser unter den gleichen absoluten Schutz gestellt hat wie die Gesundheit von Mensch und Tier.

(3) Und schließlich ist unstreitig, daß das Pflanzenschutzgesetz selbst nicht konkretisiert, was unter "schädlichen Auswirkungen ... auf Grundwasser" im Sinne des § 15 Abs. 1 Nr. 3 a) zu verstehen ist. In den Begriffsbestimmungen des § 2 PflSchG ist der Begriff der "schädlichen Auswirkungen" nicht definiert. Dem Pflanzenschutzgesetz selbst ist daher nicht ohne weiteres zu entnehmen, unter welchen Voraussetzungen schädliche Auswirkungen auf Grundwasser anzunehmen sind und demgemäß - das ist die praktische Konsequenz - das Einvernehmen des Umweltbundesamtes zur Zulassung zu versagen ist.

(4) Es wird sicher auch kein Widerspruch aufkommen, wenn darüber hinaus festgestellt wird, daß die Adressaten

der drei Regelungen (Wasserhaushaltsgesetz, Trinkwasserverordnung und Pflanzenschutzgesetz) verschieden sind. Trifft das Wasserhaushaltsgesetz Regelungen für denjenigen, der Stoffe zumindest mittelbar in das Grundwasser einleitet, und enthält die Trinkwasserverordnung im wesentlichen Grenzwerte, die von den Wasserversorgungsunternehmen einzuhalten sind, so ist das Pflanzenschutzgesetz an die Hersteller, Vertreiber und Importeure von Pflanzenschutzmitteln adressiert.

(5) Trotz dieser unterschiedlichen Adressatenkreise stehen sich diese Regelungen natürlich nicht zusammenhanglos gegenüber. Sie ergänzen sich vielmehr gegenseitig. Denn es fragt sich natürlich, ob es einen Sinn macht, ein Pflanzenschutzmittel unter Prüfung des Grundwasserschutzaspektes nach § 15 Abs. 1 Nr. 3 a) PflSchG zuzulassen, wenn es dann möglicherweise aufgrund wasserrechtlicher Vorschriften nicht angewandt werden darf, weil z. B. die Besorgnis einer Grundwasserbeeinträchtigung besteht. Auch fragt sich, ob eine Zulassung erfolgen kann, wenn zu erwarten ist, daß bei Anwendung der so zugelassenen Pflanzenschutzmittel die von der Trinkwasserverordnung aufgestellten Grenzwerte von den Wasserversorungsunternehmen nicht eingehalten werden können. Mit anderen Worten: Darf die Zulassung von Pflanzenschutzmitteln von den möglichen Auswirkungen auf die Anwendung wasser- und trinkwasserrechtlicher Regelungen absehen, oder sind diese Aspekte bereits im Zulassungsverfahren mit zu berücksichtigen?

3. Das Vorsorgeprinzip im Pflanzenschutzgesetz.

Dies hängt nicht unwesentlich von der Beantwortung der Frage ab, ob das Vorsorgeprinzip im Pflanzenschutzgesetz niederschlag gefunden hat.

Das Vorsorgeprinzip stellt neben dem Verursacher- und dem Kooperationsprinzip eines der drei Grundprinzipien der Umweltpolitik dar (17). Das Vorsorgeprinzip kann als materielles Leitbild einer modernen Umweltpolitik angesehen werden (18). Das Vorsorgeprinzip ist aber nicht nur eine umweltpolitische Handlungsleitlinie, sondern ist in zahlreichen Umweltgesetzen rechtlich verbindlich verankert (19).

Auch im Pflanzenschutzgesetz läßt sich das Vorsorgeprinzip an verschiedenen Stellen nachweisen. So enthalten z. B. § 6 Abs. 1 und 2 PflSchG unabhängig von im Einzelfall bestehenden Gefahren Anwendungsbeschränkungen, die Vorsorgeziele verfolgen. Auch die Zulassungsregelungen der §§ 11 ff. sind nicht auf den Aspekt der Gefahrenabwehr beschränkt. Desweiteren ist hinter der Meldepflicht über die in den Verkehr gebrachte Art und Menge der Wirkstoffe von Pflanzenschutzmitteln der Vorsorgegedanke erkennbar. Die Meldepflicht dient ja der Beurteilung und Risikoabschätzung der Belastung von Mensch, Tier und Naturhaushalt. Die Meldepflicht soll eine vorsorgende Beobachtung der Belastungssituation ermöglichen.

Vorsorgegedanken sind dem Pflanzenschutzgesetz somit also keineswegs fremd.

Vor allem aber finden sich - und das ist in unserem Zusammenhang entscheidend - auch in der eigentlichen Zulassungsvorschrift des § 15 Vorsorgeaspekte wieder. Das geht für § 15 Abs. 1 Nr. 3 b) - also die Regelung hinsichtlich der sonstigen Auswirkungen, insbesondere auf den Naturhaushalt - deutlich aus einer Äußerung im Agrarausschuß hervor, wonach die neue Fassung "dem Vorsorgeprinzip bei der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln noch stärker als bisher Rechnung trägt" (20).

Demgegenüber scheint auf dem ersten Blick § 15 Abs. 1 Nr. 3 a) mit dem Begriff "schädlich" auf das Erfordernis einer

Gefahr hinzudeuten. Da aber das Grundwasser neben dem Schutz von Mensch und Tier selbständige Erwähnung gefunden hat, kann der Schutz des Grundwassers nicht allein im Sinne eines mittelbaren Schutzes zugunsten von Mensch und Tier gemeint sein. Ansonsten hätte man auf die selbständige Erwähnung des Grundwassers verzichten können. Die Gefahr einer unmittelbaren oder mittelbaren Schädigung von Mensch und Tier braucht daher nicht gegeben zu sein.

Der besondere Schutz des Grundwassers ist vor allem im Hinblick auf dessen Bedeutung für die Trinkwasserversorgung motiviert. Immerhin werden ca. 63, 9 % des Trinkwassers aus Grundwasservorkommen gewonnen (21). Auf diesen Schutzaspekt allein hat das Pflanzenschutzgesetz den Grundwasserschutz jedoch nicht beschränkt. Auch hier sind Schutzziele nicht ausgeschlossen, die über eine rein anthropozentrische Sichtweise hinausreichen können. Es ist daher nicht prinzipiell ausgeschlossen, als "schädigend" im Sinne § 15 Abs. 1 Nr. 3 a) bereits solche Auswirkungen anzusehen, die zu einer schädlichen Veränderung der natürlichen Beschaffenheit des Grundwassers führen, und zwar unabhängig von Trinkwasserschutzaspekten.

Spricht all dies schon für über den reinen Aspekt der Gefahrenabwehr hinausgehende Ansätze des Pflanzenschutzgesetzes, so wird dieses Ergebnis auch durch eine gesetzessystematische Überlegung gestützt. Wenn § 15 PflSchG das Grundwasser als Schutzgut zwar erwähnt, aber zugleich offen läßt, welche Gesichtspunkte in diesem Zusammenhang für den Grundwasserschutz handlungsleitend sein sollen, so kann insoweit nur auf die sonst einschlägigen grundwasserschützenden Rechtsnormen zurückgegriffen werden. Dies sind im vorliegenden Zusammenhang das Wasserhaushaltsgesetz und die Trinkwasserverordnung. Auch wenn man hier weder den Besorgnisgrundsatz noch die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung für unmittelbar anwendbar halten mag, so sind doch die am Vorsorgeprinzip orientierten Grundgedanken dieser

Regelungen und ihr materieller Gehalt als Auslegungshilfe heranzuziehen. Darüber hinaus ist in § 34 Abs. 1 und 2 WHG ebenfalls von einer "schädlichen Verunreinigung" des Grundwassers die Rede, so daß die Heranziehung dieser Norm zur Konkretisierung des unbestimmten Rechtsbegriffs der "schädlichen Auswirkungen" gemäß § 15 Abs. 1 Nr. 3a) PflSchG naheliegt.

Die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln kann dabei durchaus auch als Einleiten im Sinne des § 34 Abs. 1 WHG angesehen werden. Einleiten umfaßt flüssige wie gasförmige Stoffe jeder Art (22). Ein solches Einleiten im Sinne des Wasserhaushaltsgesetzes erfordert lediglich eine Handlung, die objektiv darauf gerichtet ist, daß die dem Boden zugeführten Stoffe in das Grundwasser gelangen (23). Eine subjektive Absicht der Einleitung in das Grundwasser wird dabei nicht vorausgesetzt.

Griffe man nicht auf diese Bestimmungen zurück, so würde man den das Pflanzenschutzgesetz anwendenden Behörden einen außerordentlich weiten Interpretationsspielraum einräumen, ohne sie an die geltenden gesetzlichen Normen zum Grundwasserschutz zu binden. Es erscheint zweifelhaft, ob dies mit rechtsstaatlichen Grundsätzen, insbesondere dem Grundsatz der Gesetzmäßigkeit der Verwaltung, vereinbar wäre.

Nach alledem ist davon auszugehen, daß das Vorsorgeprinzip auch im Pflanzenschutzgesetz verankert ist. Dort hat es auch im Rahmen der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln Berücksichtigung zu finden.

4. Gefahrenabwehr und Vorsorgeprinzip

Gefahrenabwehr und Vorsorgeprinzip sind keine strikten Gegensätze. Beide dienen - mit allerdings wichtigen graduellen Unterschieden - der Vermeidung möglicher Schäden. Dem

Vorsorgeprinzip kommt dabei stärker Prognosecharakter zu. Viele Entscheidungen auf dem Gebiet des Umweltschutzes treffen wir ohne genaue Kenntnis naturwissenschaftlicher Zusammenhänge. Das Vorsorgeprinzip stellt im Vergleich zur Gefahrenabwehr geringere Anforderungen an die Wahrscheinlichkeit eines zukünftigen Schadens und läßt ein geringeres Maß an Sicherheit über die naturwissenschaftlichen Kausalzusammenhänge zu. Der Nachweis einer konkreten Gefahr ist nicht erforderlich. Das Vorsorgeprinzip kann daher ein Handeln zur Schadensabwehr bereits zu einem Zeitpunkt zulassen, in dem noch nicht sicher vorausgesagt werden kann, ob ein Schaden eintreten wird. Die Eingriffsschwelle des Vorsorgeprinzips setzt daher niedriger an als die der Gefahrenabwehr.

5. Schlußbemerkung

Die technische und wirtschaftliche Entwicklung hat dazu geführt, daß im Bereich von Konsum wie Produktion Stoffe verwendet werden die zu erheblichen Gefahren und Beeinträchtigungen menschlicher Gesundheit und unserer Lebensgrundlagen Wasser, Boden und Luft führen können. Erschien es früher ausreichend, konkreten Gefahren zu wehren, so stellen sich die Probleme heute viel grundlegender. Heute geht es darum, Vorsorgegrenzen zu bestimmen, die nicht überschritten werden dürfen, wollen wir nicht langfristige und z. T. irreversible Schäden hinnehmen.

So kann für den Schutz des Grundwassers - und dies nicht nur unter Trinkwasserschutzaspekten nur konsequente Vorsorge die letztlich richtige Maxime sein. Wenn dies aber so ist, dann ist auch der Gedanke zwingend, das Pflanzenschutzmittel insgesamt dem Grundwasser fernzuhalten sind.

Literaturverzeichnis

(1) Gesetz zum Schutz der Kulturpflanzen (Pflanzenschutzgesetz - PflSchG) vom 15. September 1986, BGBl. I S. 1505

(2) vgl. § 46 PflSchG

(3) vgl. § 11 ff. PflSchG

(4) § 11 ff. PflSchG

(5) § 15 Abs. 2 PflSchG

(6) vgl. dazu § 1 PflSchG

(7) Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (Wasserhaushaltsgesetz - WHG) in der Fassung der Bekanntmachung vom 23. September 1986 (BGBl. I S. 1529, bes. S. 1654)

(8) vgl. § 1 WHG

(9) § 1 a Abs. 1 und 2 WHG

(10) §§ 19 a ff., 19 g ff., 26 Abs. 2, 32 b, 34 Abs. 1 und 2 WHG

(11) BVerwG DVBl. 1966, S. 496 f.; BVerwG ZfW 1974, S. 296, 301; ZfW 1981, S. 87 ff.

(12) vgl. Holtmeier, Möglichkeiten und Grenzen der Beschränkung des Pestizideinsatzes insbesondere in Wasserschutzgebieten (nicht veröff. MS, Dezember 1987), S. 6

(13) vgl. Staupe, Der Besorgnisgrundsatz beim Grundwasserschutz - verdrängt durch Abfallrecht und Pflanzenschutzrecht? Umwelt- und Planungsrecht 1988, S. 41 ff.; Lühr/Staupe, Der Besorgnisgrundsatz beim Grundwasserschutz, Wasser + Boden 1986, S. 600 ff.

(14) Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung - TrinkwV) vom 22. Mai 1986, BGBl. I S. 760

(15) Richtlinie 80/778/EWG vom 15. Juli 1980 (ABl. Nr. L 229 vom 30.08.1980) über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch

(16) Anlage 2 zu § 2 Abs. 1, § 12, dort lfd. Nr. 13

(17) vgl. Leitlinien Umweltvorsorge der Bundesregierung, Umweltbrief Nr. 33 vom 17.12.1986, S. 11

(18) Schmidt, Einführung in das Umweltrecht, 1987, S. 3

(19) vgl. z. B. §§ 1, 5 Abs. 1 Nr. BImSchG; § 1 a WHG; §§ 1 a, 3 Abs. 2 AbfG; § 7 Abs. 2 Nr. 3 AtomG

(20) vgl. zu alledem: Sundermann, Das Vorsorgeprinzip im Pflanzenschutzrecht. Gutachterliche Stellungnahme vom 17.01.1988 (nicht veröffentlicht), MS, S. 2 ff.

(21) vgl. Staupe, Stichwort "Trinkwasser" in: Handwörterbuch des Umweltrechts (HdUR), Bd. 2, 1988, Sp. 529 (Angaben für 1986)

(22) Gieseke/Wiedemann/Czychowski, Wasserhaushaltsgesetz, 4. Auflage 1985, § 3 Rdn. 32

(23) BVerwG ZfW 1974; 269 f.; Gieseke/Wiedemann/Czychowski, Wasserhaushaltsgesetz, § 3 Rdn. 46

Die Erteilung von Ausnahmegenehmigungen nach § 4 der Trinkwasserverordnung bei Pflanzenschutzmittelkontaminationen

U. Hässelbarth, G. Klein

Keine Regel ohne Ausnahme. Bei gesetzlichen Regelungen sind Ausnahmen von der Regel jedoch selten. Die Trinkwasserverordnung sieht Ausnahmen seit sie im Jahre 1975 erstmals erlassen wurde für solche chemischen Stoffe vor, deren Konzentration festgelegte Grenzwerte nicht überschreiten darf [1]. Für die mikrobiologischen Parameter gibt es keine Ausnahmen.

Die zeitweise Zulassung höherer Gehalte hat den Zweck, die Versorgung mit Trinkwasser bei unvorhersehbaren Ereignissen, in Notlagen und bei technischen Störungen aufrecht zu erhalten, um den Verbraucher durch Ausfall nicht unbillig zu belasten und vor allem, um seuchenrelevante Funktionen, wie die Fäkalienbeseitigung nicht zu unterbrechen [2]. So gewichtig die Gründe für die Aufrechterhaltung der Trinkwasserversorgung auch sind, hat der Gesetzgeber an die Zulassung höherer Gehalte eines chemischen Stoffes drei Bedingungen geknüpft.

1. Es ist eine Einzelfallregelung, die der zuständigen Behörde obliegt,
2. es darf nur bis zu einer von der zuständigen Behörde festzusetzenden Konzentration für eine befristete Zeit abgewichen werden, sofern dadurch nicht die menschliche Gesundheit gefährdet wird,
3. die Ausnahme darf nur erteilt werden, wenn die Trinkwasserversorgung nicht auf andere Weise sichergestellt werden kann [3].

Für die typischen, überwiegend geogen bedingten Verunreinigungen des Trinkwassers wird die Regelung des § 4 TrinkwV nur in sehr seltenen Fällen in Anspruch genommen, da wegen der Auswahl der Wasservorkommen, des Schutzes der Fassungen und Fassungsgebiete und falls erforderlich, der betriebenen Aufbereitungstechnik die tatsächlichen Konzentrationen dieser Stoffe bei einem Hundertstel bis zu einem Zehntel der Grenzwerte liegen.

Ein anderes Bild zeigt sich bei überwiegend landwirtschaftlich bedingten Verunreinigungen des Trinkwassers. Seit vielen Jahren steigen die Gehalte an Nitrat, so daß heute mehr als 5% der Verbraucher ein Trinkwasser mit überhöh-

tem Nitratgehalt beziehen [4]. Als Hilfe für die zuständigen und beteiligten Behörden hat das Bundesgesundheitsamt eine Empfehlung zu Nitrat im Trinkwasser herausgegeben [5].

Im Laufe der letzten Jahre ist das Auftreten von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln (PSM) in Grund- und Oberflächengewässern, die für die Trinkwasserversorgung genutzt werden, zu beobachten. Ein Grenzwert für diese Stoffe wurde im Zuge der Umsetzung der EG-Richtlinie 80/778/EWG erst mit der Neufassung der TrinkwV im Jahre 1986 aufgenommen. Da nicht für alle zu erwartenden PSM im Bereich des Grenzwertes hinreichend empfindliche und zuverlässige Analysenverfahren zur Verfügung stehen, tritt dieser Grenzwert erst am 01.10.1989 in Kraft. Ungeachtet dieser Vorschrift wurden, soweit möglich, an vielen Orten Untersuchungen auf PSM durchgeführt. Es zeigte sich, daß die gefundenen Konzentrationen den Grenzwert oftmals um ein Vielfaches überstiegen. Dieses nicht erwartete Ergebnis veranlaßte die überraschten Verunreiniger zu erklären, daß PSM in diesen Konzentrationen nicht gesundheitsschädlich seien und nach dem 01.10.1989 dementsprechend Dauerausnahmen für die betroffenen PSM zu erteilen seien.

Nach den oben aufgeführten Bedingungen des § 4 TrinkwV besteht für solche Dauerausnahmen keine rechtliche Grundlage. Auch die EG-Richtlinie 80/778/EWG enthält keine Ermächtigung, für eine solche Ausnahme, die in die TrinkwV übernommen werden könnte.

Veranlassung durch die zuständige Behörde

PSM sind ein Verunreinigungspotential besonderer Art. Nach gesetzlicher Prüfung zugelassen und sachgerecht angewendet, sollen PSM im Grund- und Oberflächenwasser gar nicht auftreten. Sie erscheinen aber sowohl im Grundwasser als auch im Oberflächenwasser. Sie sind eindeutig anthropogen bedingte Verunreinigungen wie Chlorkohlenwasserstoffe (CKW). Verunreinigungen mit diesen Stoffen werden beseitigt und für die Zukunft verhindert. Bis zur vollständigen Sanierung wird das gewonne Grundwasser aufbereitet, damit der Gehalt an CKW weit unter dem Grenzwert liegt. Bei PSM ist es anders. Da die Wassereinzugsgebiete der Trinkwasserversorgung zumindest zu einem erheblichen Anteil landwirtschaftlich genutzt werden und die Verwendung der PSM in der Landwirtschaft angeblich unabweisbar nötig ist. Ein fast vollständiges Bannen der Gefahr einer Verunreinigung mit PSM ist nur zu erreichen, wenn die Einzugsgebiete völlig naturbelassen bleiben. Sofern dies nicht so ist, einige glückliche Wasserwerke gibt es jedoch, muß man ständig auf der Hut sein. Hierzu verpflichtet die TrinkwV sowohl den Betreiber einer Wasserversorgungsanlage als auch die zuständige Behörde.

Untersuchungen auf PSM ordnet die zuständige Behörde nach § 10 Abs. 2 TrinkwV an, sofern die Untersuchungen unter Berücksichtigung der Umstände

des Einzelfalles zum Schutz der menschlichen Gesundheit oder zur Sicherstellung einer einwandfreien Beschaffenheit des Trinkwassers erforderlich sind. Nach den bisherigen Erfahrungen ist diese Erfordernis als erfüllt anzusehen, wenn im Einzugsgebiet Landwirtschaft betrieben wird.

Es wäre jedoch nicht sinnvoll, dann auf zumindest alle 280 zugelassenen Mittel zu untersuchen.

Die zuständige Behörde muß sich nach § 19 TrinkwV darüber informieren, welche PSM im Einzugsgebiet angewendet werden. Zur Erleichterung der Auswahl wird das Bundesgesundheitsamt den Gesundheitsämtern eine Liste der PSM, mit deren Auftreten im Falle der Verwendung gerechnet werden kann, an die Hand geben. Bisher sind 40 PSM in Grundwasserfassungen gefunden worden aber nur ungefähr 20 werden als relevant angesehen.

Ist man fündig geworden und überschreitet der PSM-Gehalt den Grenzwert, stehen der Betreiber der Wasserversorgungsanlage und das Gesundheitsamt vor schwierigen Problemen.

Die einfachste Lösung ist, Trinkwasser aus einer anderen einwandfreien Versorgung oder einer Fernwasserversorgung beizuleiten. Sie ist meist nicht möglich, da keine Anschlußmöglichkeit besteht oder die Kapazität der Fernwasserversorgung nicht ausreicht oder gar erschöpft ist. Grundsätzlich ist eine solche Lösung unerwünscht, da sie die Preisgabe eines Wasservorkommens darstellt. Da alle nutzbaren Wasservorkommen zur Deckung des Bedarfs an Trinkwasser benötigt werden, darf nicht ohne weiteres aufgegeben werden, es muß vielmehr eine Sanierung bewirkt werden, um das Wasservorkommen wieder nutzen zu können. Der Anschluß an eine andere Versorgung oder eine Fernwasserversorgung kann also nur eine vorübergehende Lösung sein.

Eine schwierige Lösung ist es, eine Ausnahme für den weiteren Betrieb der Wasserversorgung zu erteilen. Da der Grenzwert für PSM unter vorsorglichen Gesichtspunkten festgesetzt wurde, besteht die Möglichkeit, für eine befristete Zeit eine höhere Konzentration zu dulden. Aber auch dieses ist kein leichtes Unterfangen, da eine Reihe von PSM nicht oder noch nicht nach heute geltendem toxikologischen Standard untersucht wurden und bestenfalls Langzeitfütterungsversuche an ein oder zwei Tierarten, jedoch keine Erfahrung am Menschen vorliegen. Nicht geklärt sind die Wirkungen der Metabolite, soweit es nicht bekannte Stoffe sind, wie z.B. die kanzerogenen aromatischen Amine. Völlig ungeklärt ist die synergistische Wirkung mehrerer PSM mit gleichem Zielorgan. Zur Hilfe wird hier die Trinkwasserkommission des Bundesgesundheitsamtes eine Empfehlung herausgeben.

Die für eine befristete Zeit duldbare höhere Konzentration löst nicht das Problem, da die befristete Zeit eben einmal abgelaufen ist. Was dann? Die derzeitigen Beobachtungen erlauben zwar für weite Gebiete der Bundesrepublik keine zuverlässige Trendanalyse. Es ist aber nicht zu erwarten, daß mit dem Ablauf der Fristen ohne weitergehende Maßnahmen die festgestellten PSM-Kontaminationen verschwinden werden.

Die Lösung kann in landwirtschaftlich genutzten Gebieten nur Sanierung heissen und hierzu gibt die Trinkwasserverordnung im § 19 TrinkwV eine umfassende Ermächtigung. Der Text lautet:

Erlangt das Gesundheitsamt Kenntnis von Tatsachen, die geeignet sind, die Beschaffenheit des Trinkwassers oder des Wassers für Lebensmittelbetriebe zu beeinträchtigen, so hat es, soweit erforderlich, zusätzliche Prüfungen oder Kontrollen durchzuführen. Dabei hat es die Untersuchungen auf alle Umstände auszudehnen, die nachteiligen Einfluß auf die Beschaffenheit des Trinkwassers und des Wassers für Lebensmittelbetriebe von Bedeutung haben können. Es hat die zuständige Behörde zu unterrichten und geeignete Maßnahmen vorzuschlagen.

Also macht sich der Amtsarzt oder sonstige Leiter des Gesundheitsamtes oder der zuständigen Behörde auf den Weg. Dies führt ihn zuerst zur unteren Wasserwirtschaftsbehörde. Hier muß er verlangen und dieses muß ihm auch zugestanden werden:

1. Kennzeichnung der Einzugsgebietsgrenzen der Wasserversorgungsanlage,
2. Kennzeichnung der Schutzzonengrenzen, auch wenn die Schutzzonen noch nicht amtlich ausgewiesen sind,
3. Ausweisung der Schutzzonen,
4. Bekanntgabe der Lage der Schutz- und Einzugsgebiete an das Pflanzenschutzamt und ggf. Landwirtschaftskammer,
5. Mitteilung an alle potentiellen Verbraucher von PSM, daß sie ihre Grund- oder Flurstücke im Einzugsgebiet und darüber hinaus in einer Schutzzone einer Wasserversorgungsanlage haben. Die Mitteilung sollte jährlich wiederholt werden,
6. gemeinsame Überprüfung der Befunde des Grundwassergütemeßprogrammes und der Rohwasserbefunde in Hinblick auf die Feststellung des Auftretens von PSM, deren toxischer Metaboliten und Schädigungen der Ökosysteme sowie deren Auswirkungen [6],
7. welche Flächen werden künstlich beregnet, wie hoch ist die künstliche Beregnung.

Der Weg führt ihn dann zum Pflanzenschutzamt, in einigen Bundesländern auch zur Landwirtschaftskammer. Hier muß er verlangen und dieses muß ihm auch zugestanden werden:

1. Angabe der im Einzugsgebiet verwendeten PSM, deren Ausbringungsmenge pro Fläche. Angabe der behandelten Fläche, Zeit der Ausbringung und der Beachtung der Anwendungsverbote und Anwendungsbeschränkungen,
2. Angaben über die Ausbringungstechnik und
3. Angaben über PSM Restbrühenbeseitigung [7].

Diese Unterlagen ermöglichen dem Gesundheitsamt

1. nach § 18 TrinkwV weitere Untersuchungen in den Schutzzonen oder der engeren und weiteren Umgebung der Wasserversorgungsanlage durchzuführen oder durchführen zu lassen,

2. Verstöße gegen eine nicht sachgerechte Verwendung von PSM zur Anzeige zu bringen und
3. in Zusammenarbeit mit dem betroffenen Wasserwerk, dem Wasserwirtschaftsamt, dem Pflanzenschutzamt und ggf. der Landwirtschaftskammer einen Sanierungsplan aufzustellen. Hierfür ist ggf. zusätzlich das geologische Landesamt um Mithilfe zu bitten.

Aufgrund des Sanierungsplanes und dessen Erfolgsaussichten kann der Amtsarzt dann eine Abweichung von festgesetzten Grenzwerten zulassen, bei der, wie oben ausgeführt, die gesundheitliche Unbedenklichkeit der aufgetretenen Konzentrationen für die festzusetzende Zeit gewährleistet sein muß.

Falls dies nicht sichergestellt werden kann, ist zusätzlich eine provisorische Aufbereitung zu verlangen, mit der die Konzentration der PSM und ggf. deren Metaboliten auf ein erträgliches Maß herabgesetzt wird. Der Grenzwert für PSM braucht hierbei für die Zeit der Ausnahmegenehmigung nicht unterschritten zu werden.

Man mag diesen Weg für die Wiederherstellung einer einwandfreien Trinkwasserversorgung als etwas utopisch ansehen. Er hat aber eine reale Chance, denn erfolgreiche Sanierungen hat es bereits gegeben. Sie gingen jedoch nicht von den Gesundheitsbehörden, sondern von den betroffenen Wasserwerken aus. In den bekannten Fällen waren große Teile der Schutzgebiete und des Einzugsbereiches im Besitz der Wasserversorgungsunternehmen oder der Gemeinden, so daß auf diesem Wege Einfluß auf die landwirtschaftlich tätigen Pächter ausgeübt werden konnte. Die von lokalen Gegebenheiten abhängigen Möglichkeiten der Wasserversorgungsunternehmen und deren Interesse und Aktivität sollten unterstützt, gefördert und genutzt werden.

Ziel ist und bleibt es, die Trinkwasserversorgung wieder in den Zustand zu versetzen, daß dauernd ein einwandfreies Trinkwasser abgegeben wird und nach § 20 TrinkwV die Anzahl der Prüfungen und Kontrollen herabgesetzt werden kann. Man vergesse nicht, daß solche Untersuchungen sehr teuer sind und vielleicht teurer als das gewonnene Trinkwasser und die Ernte im Einzugsgebiet zusammen.

Die Trinkwasserversorgung besteht jedoch nicht nur aus den rund 6500 Wasserwerken der öffentlichen Wasserversorgung, sondern auch aus den Eigen- und Einzelwasserversorgungen der Lebensmittelindustrie und nicht an die öffentliche Versorgung angeschlossener Verbraucher. Ihre Zahl beträgt nach Schätzungen ungefähr 300.000. Für diese Anlagen gibt es keine Schutzzonen. Um auch hier ein einwandfreies Trinkwasser zu gewinnen, ist man auf die Zuverlässigkeit der PSM-Zulassung und den sachgerechten Gebrauch dieser Mittel voll angewiesen.

Es ist deshalb dringend erforderlich, nicht nur für die öffentliche Wasserversorgung, sondern im besonderen Maße für die große Zahl von Eigen- und Einzelwasserversorgungsanlagen, aus den Erfahrungen der Wasserwerke und der Gesundheitsämter Konsequenzen für die Zulassung der PSM und die Art ihrer Verwendung zu ziehen.

Literatur

1. Verordnung über Trinkwasser und über Brauchwasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasser-Verordnung) vom 31. Januar 1975. Bundesgesetzblatt, Teil I, Februar 1975

2. Hässelbarth, U.: Die Regelung chemischer Stoffe in der Trinkwasserverordnung und Probleme der Ausnahmeregelung beim Überschreiten von Grenzwerten. In: Die Trinkwassserverordnung, Hrsg.: K. Aurand, U. Hässelbarth, G. von Nieding, W. Schumacher, W. Steuer, 2. neubearbeitete und erweiterte Auflage, Erich Schmidt Verlag Berlin (1987), 138 - 146

3. Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung - TrinkwV) vom 22. Mai 1986, Bundesgesetzblatt, Jahrgang 1986, Teil I

4. LAWA-Wasserversorgungsbericht 1986: Bericht über die Beschaffenheit des Trinkwassers in der Bundesrepublik Deutschland und Maßnahmen zur Erhaltung einer sicheren Wasserversorgung. Herausgegeben von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser zusammengeschlossenen obersten Wasserbehörden der Länder, Erich Schmidt Verlag Berlin, ISBN: 3503 026568

5. Empfehlung des Bundesgesundheitsamtes zum Grenzwert für Nitrat nach der Trinkwasserverordnung (TrinkwV), Bundesgesundhbl. 22 Nr. 5 vom 2. März 1979

6. LAWA-Grundwasserschutzprogramm 1987: Bericht über Gefährdungspotentiale und Maßnahmen zum Schutz des Grundwassers in der Bundesrepublik Deutschland. Herausgegeben von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), Erich Schmidt Verlag Berlin, ISBN: 3503 026932

7. Merkblatt: Beseitigung von Pflanzenbehandlungsmittelresten (sinngemäß gültig für die Beseitigung von Schädlingsbekämpfungs-, Desinfektions- und Holzschutzmittelresten). Herausgegeben von der Länderarbeitsgemeinschaft ABFALL (LAGA), Arbeitsgruppe "Beseitigung von Pflanzenbehandlungsmittelresten" (Stand Mai 1977)

Toxikologische Aspekte bei der Bewertung von Pflanzenschutzmittel-Rückständen im Trinkwasser

H. H. Dieter

Zusammenfassung

Entscheidend für die prospektive toxikologische Gefahrenabschätzung einer bestimmten Stoffkonzentration sind nicht die gravimetrischen Massenverhältnisse, sondern Struktur- und Wirkungsdaten auf der molekularen Ebene. Die Verhinderung irreversibler, meist aufgrund chronischer Einwirkung entstehender Schädigungen steht im Vordergrund der Gesundheitsvorsorge. Solche Schädigungen sind von den nach 1968 zugelassenen PSM-Wirkstoffen nur selten zu befürchten, da sie vor der Zulassung einem anspruchsvollen Prüfverfahren unterlagen. Durch metabolische, physikochemische und chemische Vorgänge im Boden und bei der Trinkwasseraufbereitung

---

1) Abkürzungen

DNS: Desoxyribonucleinsäure
FAO: Food and Agricultural Organization
LMBG: Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz
NOEL: No-Observed-Effect-Level
PHMV: Pflanzenschutzmittel-Höchstmengenverordnung
PSM: Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel
TCDD: 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin
WHO: World Health Organization

können aus Rückständen jedoch Folgeprodukte entstehen, von deneneinige bereits heute als toxikologisch wesentlich bedenklicher eingestuft werden müssen als die Wirkstoffe, von denen sie abstammen. In Einzelfällen könnten Synergismen verstärkend wirken und/oder das Maximum einer nicht linearen Dosis/ Wirkungsbeziehung in einen sehr tiefen, bisher nicht verdächtigen Dosisbereich verlegen. Verbraucherseitig fallen vor allem die Risikogruppen der Säuglinge und der auf Dialysegeräte angewiesenen Nierenkranken auf.

Insgesamt verlangt die Problematik "PSM im Grund/Trinkwasser" zwar keine neuen Trinkwasser-Qualitätsmaßstäbe, macht jedoch erhebliche lokale Anstrengungen und neue Verhaltensmaßstäbe in den Trinkwassereinzugsgebieten nötig, um die Lage für die Zukunft auch toxikologisch überschaubar zu halten. Bei entsprechendem Vorsorgehandeln erscheinen aber pragmatische, zeitlich befristete Ausnahmegenehmigungen denkbar, die sich zumeist weit unter einer etwa vorhandenen toxikologischen Gefahrenschwelle bewegen.

1. Zahlenvergleiche und ihre toxikologische Aussagekraft

Zwischen den positiven und den skeptischen Erwartungen an die wissenschaftliche Tragfähigkeit von Aussagen zu dem gestellten Thema besteht ein starkes Spannungsfeld. Sich in einem solchen Spannungsfeld zu bewegen, ist für den Wissenschaftler eine durchaus normale Situation. Von den einen wird er heute gerne als letzte Glaubensinstanz und Anbieter unumstößlicher Weisheiten angerufen, von den anderen dagegen als parteiisch und Objektivität nur vortäuschend abgelehnt. Ich will versuchen, keinem der beiden Schemata gerecht zu werden.

Die Art der in dieser Auseinandersetzung häufig bemühten Argumente, die den Wissenschaftler auf die eine oder andere

Seite herüberziehen sollen, veranschaulicht folgendes, erst kürzlich wieder von prominenter Seite (1, 2) angeführtes Beispiel:
Vermutlich mit Blick auf seine toxikologische Relevanz wurde behauptet, der PSM-Grenzwert der TrinkwV stelle an die Analytik so hohe Anforderungen, wie nötig wären, um unter 10 Milliarden Menschen einen einzigen, ganz bestimmten herauszufinden. Eine solche Behauptung - übertragen auf die Grenzwertproblematik - unterstellt viererlei:

- PSM haben durchschnittlich das Molekulargewicht von Wasser, also 18;
- Alle PSM-Moleküle sind ungefähr gleich groß wie das Wassermolekül, also ca. 2 Ångström ($= 2 \cdot 10^{-1}$ nm) lang;
- Alle PSM haben ungefähr die Struktur von Wasser, und
- die Affinität aller PSM gegenüber spezifischen Sorbentien ist etwa so groß wie die Bereitschaft eines beliebigen Individuums, sich von Interpol ohne Verdachtsmoment freiwillig einsperren zu lassen.

Unter diesen Voraussetzungen wären 100 ng eines PSM in einer Milliarde ng Wasser tatsächlich nicht aufzufinden. Zahlenvergleiche dieser Art sind also bereits deshalb Makulatur. Sie sind es aber auch deshalb, weil diese vier Voraussetzungen, wie Ihnen bekannt ist, nicht zutreffen.

Der summarische Massenvergleich als Analyse und Erkennungsmethode, ohne Verwendung entscheidender Informationen zu Wirkungsweise, Struktur und Größe, stammt aus der Steinzeit der modernen Naturwissenschaft, also dem 16. Jahrhundert, der Zeit Galileis.

Kehren wir auf den Boden heutigen Wissens zurück:
1000 ng oder 1µg eines PSM vom Molekulargewicht 180 sind mit immerhin $3{,}5 \times 10^{15}$ Molekülen in einem Liter Wasser vertreten. Diesen stünden dort zwar 10^{10}-mal mehr Wassermo-

leküle gegenüber, doch wären die PSM-Moleküle von diesen leicht durch Struktur, Größe und adsorptives Verhalten zu unterscheiden. Probleme schafft in der Regel die Matrix, wie jeder Analytiker sofort bestätigen wird. Für den Toxikologen dagegen ist die Matrix in den allermeisten Fällen überhaupt kein Problem.
Was aber bedeuten diese mehr als 10^{15} Moleküle pro Liter aus der Sicht des Toxikologen? Ist dies für ihn eine große oder kleine Zahl?

Bekanntlich besteht zwischen der Analysierbarkeit und der Toxizität einer Substanz keine wie auch immer geartete Beziehung. Wir wissen seit Paracelsus, daß reine Zahlen- oder Konzentrationsverhältnisse über die Wirkung einer Substanz selbst unter festgelegten Randbedingungen fast nichts aussagen. Zwei Sekunden entsprechen 1 Milliardstel des durchschnittlichen menschlichen Lebens - und doch kann in diesen zwei Sekunden der entscheidende Unfall passieren. Die LD_{50} des Meerschweinchens gegenüber TCDD liegt in dieser Größenordnung. Der DNS-Gehalt des Erwachsenen beträgt ca. 700 µg, also 10 ppb und bestimmt über seine gesamte physiologische Entwicklung. 30 ppt bzw. 3 µg Vitamin B_{12} oder etwas mehr als 10^{15} Moleküle pro Tag genügen, um eine 100 kg-Person gesund zu halten; der NOEL liegt sicher wesentlich darunter.

Entscheidend für die toxikologische Gefahrenabschätzung ist nicht nur die Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit, schon gar nicht deren Gesamtmasse. Erst die Molekülzahl in Verbindung mit Struktur- und Wirkungsdaten auf der molekularen und physiologischen Ebene kann im einen Fall vollkommen bedeutungslos, mag im anderen Fall aber bereits Anlaß zur Vorsicht sein. Drei Wirkungstypen sind zu unterscheiden:

1) **Stoffe, die reversibel und allein durch ihre Masse bzw. Molekülzahl wirken,** also kein selektierendes Verhalten bezüglich Zeitachse, Organ, Medium oder Zielmolekül aufweisen. Beispiele: Narkotika im Nervensystem, Zucker im Kaffee, Elektrolyte in Körperflüssigkeiten (spezifische Transportvorgänge ausgenommen).

Es ist unbestritten, daß bis zu bestimmten Konzentrationsgrenzen auch viele PSM zu diesem Wirkungstyp gehören. Sichere Aussagen sollten allerdings nur dort gemacht werden, wo adaequate Daten toxikologischer oder biochemischer Art dies zulassen. Diese Voraussetzung ist wohl für viele Wirkstoffe erfüllt, längst aber nicht für alle Abbau- und Umsetzungsprodukte.

Mengengifte wirken unterhalb von 1/100 oder 1/1000 ihrer LD_{50} nicht mehr giftig; Analogien der eingangs zitierten Art können hier einen gewissen Veranschaulichungswert besitzen.

2) **Stoffe, die sich bezüglich bestimmter Umweltmedien oder Organen selektiv verhalten,** z.B. Methylquecksilber für das ZNS, DDT für Vogeleier, Cadmium für die Niere, Organophosphate für die Acetylcholinesterase.
Aus der An- oder Abwesenheit von Wirkungen solcher Verteilungsgifte im einen Fall kann nicht per Analogie auf andere Fälle geschlossen werden. Vielmehr ist für jeden Einzelfall eine sorgfältige Prüfung der toxikologischen und biochemischen Datenlage erforderlich. Danach kann der Stoff dann vielleicht, und zwar für jeden Wirkort gesondert, in die relativ ungefährliche Kategorie der reversibel wirkenden Mengengifte der ersten Gruppe oder aber in die besonders bedenkliche 3. Gruppe eingeordnet werden.

3) **Die Gruppe der irreversibel wirkenden Stoffe.** Diese Stoffgruppe wirkt durch Beeinflussung zukünftiger Entwicklungsvorgänge durch molekulare Veränderungen am Erbgut, im Gehirn, im Immunsystem, in der Keimbahn.

Zur Veranschaulichung der spezifischen und in die Zukunft gerichteten Wirkung dieser Stoffe eignen sich keinesfalls irgendwelche Massenanalogien. Denn die Wirkung spezifischer Strukturen steht in keinem irgendwie nachvollziehbaren Verhältnis zu ihrer Masse, wohl aber zur Zielgerichtetheit ihrer Reaktionsweise auf der molekularen Ebene. Als Extrembeispiele für die Auslösung von Krankheiten durch spezifische Strukturen biochemischer oder chemischer Art seien hier Krebs, Multiple Sklerose, Mißbildungen, AIDS u.a. genannt. Theoretisch genügt hier bereits ein einziges von z.B. 10^{15} Teilchen zur Auslösung einer Wirkung.

Eine zentrale Zielsetzung der öffentlichen Gesundheitsvorsorge besteht darin, dem Auftreten dieses Wirkungstyps mit den bestmöglichen wissenschaftlichen und politischen Instrumenten vordringlich entgegenzuwirken. Im Bereich der PSM-Zulassung ist dies bei uns ein Prüfungsverfahren, das strenge Sorgfalt walten läßt und seinesgleichen sucht. Die für den Bereich "Trinkwasser" bei der Zulassung nicht berücksichtigbaren spezifischen Risiken werden durch den PSM-Grenzwert der TrinkwV abgewehrt.

Daß diese Risiken tatsächlich bestehen und der Grenzwert deshalb auch toxikologisch gerechtfertigt ist, sei im folgenden dargelegt.

2. Chemisch und biochemisch begründete irreversible Risiken seitens überhöhter PSM-Konzentrationen im Trinkwasser

Aus dem Universum denkbarer, meist aber hypothetischer irreversibler Schädigungen, die PSM-bürtigen Trinkwasser-Kontaminanten oder ihrem Zusammenwirken zugeschrieben werden können, will ich nur solche herausgreifen, auf die ein gewisses experimentelles Vorwissen hindeutet.

2.1 Wirkstoffe mit Karzinogenitätsverdacht im Tierversuch

An den zugelassenen Wirkstoffen fällt bei einem Vergleich der Listen aus den USA (3) und der Bundesrepublik auf, daß in den USA 12 Stoffe zugelassen sind, die im Tierversuch entweder eindeutig karzinogen sind (Dichlorpropen, Zineb, Maneb, Mancozeb, Captafol, Captan, Folpet, Chlordimeform, Metiram, Oxadiazon, Alachlor) oder für die ein entsprechender Anfangsverdacht besteht (Linuron).

Von diesen Stoffen sind bei uns zur Zeit zugelassen Dichlorpropen, Zineb, Maneb, Mancozeb, Alachlor, Linuron, also wesentlich weniger als in den USA. Die Tierkarzinogenität der drei Fungizide geht auf den Metaboliten Ethylenthioharnstoff zurück, der nicht bodenpersistent ist. Für die Wirkstoffe Maneb und Mancozeb fehlt bisher allerdings das Nachweisverfahren, obwohl sie in ihrer Wirkstoffgruppe zu den am häufigsten verkauften Substanzen gehören.

Bezüglich der Bodenpersistenz der Wirkstoffe sind hier Alachlor, Linuron und Dichlorpropen von Bedeutung. Vom Alachlor ist bekannt, daß sich sein Metabolismus im Primaten ganz erheblich von demjenigen in der Ratte unterscheidet (4). Karzinogenverdächtige Zwischenprodukte werden nur in der Ratte gebildet, so daß nach gegenwärtigem Wissensstand eine Humankarzinogenität nicht befürchtet wird. Alachlor ist allerdings eine in dieser Hinsicht extrem gut untersuchte Sub-

stanz. Von seinen Abbauprodukten und von Linuron im Boden wird im folgenden Absatz, zusammen mit den anderen Phenylharnstoff- und Anilinderivaten zu sprechen sein.

Als problematischster Wirkstoff bleibt 1,3-Dichlorpropen, ein häufig verwendetes Nematizid. Struktur und Wirkungsmechanismus lassen auf ein karzinogenes Potential auch für den Menschen schließen. Diesem Sachverhalt wurde z.B. von der MAK-Kommission Rechnung getragen, als sie diesen Stoff 1987 von Gruppe B auf Gruppe A 2 umstufte (5). Im Grundwasser und einzelnen Brunnen wurde Dichlorpropen bereits gefunden (6). Das Bundesgesundheitsamt strebt eine europaweite Regelung zum Verbot der weiteren landwirtschaftlichen Verwendung von Dichlorpropen an, stößt damit aber offenbar auf Schwierigkeiten.

2.2 Bodenmetabolismus von Wirkstoffen

Der Bodenmetabolismus stellt einen Grund- und Trinkwasserspezifischen Risikofaktor dar, der bei der Festsetzung von Höchstmengen für pflanzliche und tierische Lebensmittel nicht berücksichtigt wird. Dabei geht es hier allerdings kaum um den meist gut bekannten Metabolismus im sauerstoffreichen, bis zu 60 cm tiefen Oberboden, als vielmehr um Abbau- und Umwandlungsprozesse in tieferen, u.U. sauerstoffarmen oder völlig anaeroben Lagen.

Es herrscht häufig die falsche Vorstellung vor, Grundwasser sei steril und trage deshalb nicht zur mikrobiologischen Stoffumwandlung bei. Diese Annahme mag im einen Fall zutreffen, im anderen jedoch nicht; Vorhersagen sind deshalb, wenn überhaupt - nur bei genauer Kenntnis der lokalen Bodenverhältnisse möglich.

Bei erster, oberflächlicher Durchsicht der Wirkstoffstrukturen fallen im Hinblick auf mögliche und toxikologisch relevante bodenmetabolische Vorgänge zunächst 22 Stoffe der

Phenylharnstoff- und Chloranilingruppe[2] auf, sowie 15 Stoffe mit nitroaromatischen Resten[3].

Aus Propanil, einem vor allem in Reiskulturen eingesetzten Herbizid der C h l o r a n i l i n g r u p p e, entsteht unter anaeroben Bodenbedingungen durch Kondensation von 2 Molen 3,4-Dichloranilin bis zu 30 % Tetrachlorazobenzol (4). Dieser Stoff ist mit TCDD strukturisomer. Zur Langzeittoxikologie ist kaum etwas bekannt, ebenso wenig über 3,4-Dichloranilin. Propanil ist in der Bundesrepublik nicht zugelassen, wohl aber strukturell nahe verwandte Stoffe wie Monuron, Linuron, Alachlor u.v.a. Neben Tetrachlorazobenzol sind auch andere Kondensationsprodukte denkbar, z.B. die Stoffe 4,4-Methylenbis-(2-chloranilin) und 4,4'-Oxydianilin aus Gruppe A2 der MAK-Liste. Auch alkylierte Aniline finden sich sowohl in Gruppe A2 der MAK-Liste, wie auch als PSM-Seitengruppen.

Es ist bekannt, daß die Stoffgruppe der aromatischen Amine einige humankarzinogene und mehrere tierkarzinogene Vertreter enthält. Mögliche Abbauprodukte der genannten und einer

---

2) Aclonifen, Amitraz, Anilazin, Benalaxyl, Carbetamid, Chlorpropham, Chlortoluron, Diflubenzuron, Diflufenicon, Diuron, Flampropmethyl, Furalaxyl, Iprodion, Linuron, Metobromuron, Metoxuron, Monolinuron, Pendimepham, Procymidon, Teflubenzuron, Fluvalinat (Trifluvalat), Vinclozolin

3) Aclonifen, Bifenox, Binapacryl, Bromofenoxim, Dinocap, Dinosebacetat, Dinitramin, Dinoterp, DNOC, Ethalfluralin, Oxyfluorfen, Parathion, Pendimethalin, Quintozen, Trifluralin

Reihe weiterer Herbizide dieser Gruppe sind daraufhin allerdings nicht untersucht worden, denn das Zulassungsverfahren sieht die toxikologische Bewertung von persistenten Bodenmetaboliten, seien sie nun aerob oder anaerob entstanden, nicht vor.

Eine jüngst erschienene Bestell-Liste der Firma Riedel de Haen für hochreine PSM und PSM-Metabolite (7) führt unter Bestell-Nr. 62319 das 2-Amino-5-Chlortoluol auf. Diese Verbindung ist vor kurzem vom Ausschuß für Gefahrstoffe und von der MAK-Kommission als eindeutig kanzerogen im Tierversuch erkannt worden und soll in der nächsten Fortschreibung der MAK-Liste sogar unter Gruppe A1 eingereiht werden.

Von welchem PSM dieser Metabolit stammen soll ist mir zur Stunde nicht klar, da ein chloriertes Toluidin als Seitengruppe nur in einem Wirkstoff, dem Chlortoluron, vorkommt. Dort handelt es sich aber um 4-Amino-6-chlortoluol, für das bisher kein Karzinogenitätsverdacht geäußert wurde.

Auch n i t r o a r o m a t i s c h e G r u p p i e r u n g e n[3], von denen bereits viele als Tumorpromotoren bekannt sind, können nach Passage anaerober Bodenbereiche als aromatische Amine im Grund- und Trinkwasser auftreten. In diese Stoffklasse gehören insgesamt 15 Wirkstoffe, von denen Trifluralin, Pendimethalin, Parathion, DNOC die bedeutensten zu sein scheinen. Zur Reduktion von Nitroaromaten im Untergrund liegen einschlägige jahrelange Erfahrungen mit Emissionen von Sprengstoff-Altlasten in bestimmten Trinkwassereinzugsgebieten vor. In all diesen Fällen wird seit Jahren die Nachweisgrenze von 0,1 µg/l als Summengrenzwert für deren karzinogene Vertreter praktiziert. Diese Zahl ist 5-mal tiefer als der Summengrenzwert für PSM in der TrinkwV.

Es ist noch nicht geklärt, inwieweit die Reduktion von nitroaromatischen Resten in tieferen Bodenschichten auch abiotisch abläuft. Reduzierende Bodenbedingungen sind jedenfalls Voraussetzung für Reaktionen dieser Art. Verhältnismäßig gut untersucht ist der reduktive Abbau von Trifluralin (8). Nach Reduktion einer Nitrogruppe erfolgt eine Dealkylierung und evtl. Reduktion der zweiten Nitrogruppe.

Die Ringspaltung mit anschließender Mineralisierung gilt erst nach Ablauf all dieser Reaktionen und nur unter oxidierenden Bedingungen als möglich (8). Für die Reduktionen muß das Redoxpotential des umgebenden Milieus negativer sein als das der Nitrogruppe. pH-Wert des Untergrunds und Struktur der abzubauenden Verbindung, sowie die Anwesenheit von Redoxkatalysatoren wie Fe(II)-Ionen, Phenolen oder Chinonen spielen entscheidend mit.

Im Zuge der allgemein festzustellenden Bodenversauerung (9) muß deshalb in Zukunft mit mancher unliebsamen Überraschung durch neue Metabolite oder auch mit langsameren Abbauraten (10) gerechnet werden.

Als dritter wichtiger Stoffwechseltyp in tieferen, u.U. reduzierenden Bodenschichten verdient die D e h y d r o h a l o g e n i e r u n g chlorierter Kohlenwasserstoffe Beachtung. Zwar sind die klassischen Vertreter dieser Wirkstoffklasse, außer Lindan, bei uns nicht mehr zugelassen. Daß einige von ihnen - Heptachlor und Hexachlorbenzol - dennoch vereinzelt im Grundwasser gefunden wurden (6), sei nur am Rande erwähnt.

Chlorierte Alkan- und Alkenseitengruppen kommen jedoch auch in manchen Carbamaten, Organophosphaten und Pyrethroiden

vor (insgesamt 10 Wirkstoffe[4]). Es muß hier erwähnt werden, daß Feldstudien des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene gezeigt haben, daß aus Tri- und Tetrachlorethylen über mehrere Zwischenstufen der Dehydrohalogenierung in anaerobem Untergrund Vinylchlorid entstehen kann (11). Wollte man Stoffe wie Triallat oder Dichlorphos in Konzentrationen von mehreren 10 oder 100 µg/l im Grund- oder Trinkwasser dulden, müßte ebenfalls mit Vinylchlorid als Trinkwasserkontaminante gerechnet werden.

Als Qualitätsstandard für Vinylchlorid im Trinkwasser ist fast weltweit übereinstimmend die Nachweisgrenze von 1 µg/l anerkannt. Eine zweckdienliche Verhaltensempfehlung an die Gesundheitsämter und Wasserwerksbetreiber für den Fall des Auftretens von Tri- und Tetrachlorethylen in sauerstoffarmen Grundwässern wird zur Zeit in der Trinkwasserkommission des BGA diskutiert. Dabei geht es nicht um die Höhe dieses Grenzwertes, sondern um sichere Vorkehrungen zu seiner Unterschreitung und um die Effektivität von Sanierungsmaßnahmen.

W e i t e r e R e a k t i o n s t y p e n im Boden, auf die ich hier nicht eingehen kann, sind Dealkylierungen, Chinon/Hydrochinon-Umwandlungen, Sulfon- und Sulfoxidreduktionen, Kondensationsreaktionen sowie Spaltungen heterocyclischer Ringe. Namentlich bei letzteren ist die Vielfalt möglicher Zwischenprodukte ungewöhnlich groß. Beispiele für das direkte Entstehen toxikologisch unerwünschter Stoffe im Boden konnte ich bisher, abgesehen von der Kondensation von Propanil- mit Solan-Abbauprodukten zu verschiedenen Chlorazobenzolen (4), nicht finden.

---

4) Chlorfenvinphos, Cypermethrin, Dichlorvos, Dienochlor, Methoxychlor, Permethrin, Octachlordiphenylether (= S 421), Triallat, Trichlorphon, Triforin

Weniger von toxikologischer als von g e s c h m a c k l i c h e r R e l e v a n z sind schließlich Phenole, Chlorphenole und Chloranisole. Letztere können bereits im ng/l-Bereich, also weit unterhalb des PSM-Grenzwertes, Trinkwasser ungenießbar machen (12). Sie entstehen durch Verätherung von Methanol mit Chlorphenolen, sind aber auch als direkte Metabolite von Dicamba und Methoxuron zu gewärtigen. Dies bestätigt im übrigen auch ein Blick in die bereits erwähnte PSM-Angebotsliste von Riedel de Haen (7).

Chlorphenole dagegen stören die geschmackliche Qualität von Trinkwasser erst bei ca. 1000-fach höherer Konzentration (12), also im µg/l-Bereich. Sie können entweder direkt als Metabolite von 10 - 15 Wirkstoffen[5] entstehen oder bei der Chlorung von Wasser, das geringe Mengen phenolischer Abbauprodukte anderer PSM oder auch geogenen Ursprungs enthält. Damit ist zum nächsten Trinkwasser-spezifischen Risikofaktor übergeleitet.

3. Zwischen- und Endprodukte der oxidativen Trinkwasseraufbereitung

Bei der oxidativen Behandlung von Wasser, das mit organischen Chemikalien verunreinigt ist, muß mit einer Fülle chemisch sehr unterschiedlicher, oxidativer Zwischenprodukte gerechnet werden.

Beim oxidativen Abbau von Methoxychlor unter der gleichzeitigen Einwirkung von UV-Strahlung ud Wasserstoffperoxid wurden auf dem Weg des Abbaus zu CO_2 und Wasser eine ganze Reihe, z.T. reaktiverer Zwischenprodukte festgestellt (13).

---

5) Aclonifen, Bifenox, Bromofenoxium, Chloroxuron, Dichlordiphenprop, Ioxynil, Oxyfluorfen, Prochloraz, Profenophos, Prothiophos, Toclophosmethyl, Triadimefon, Triadimenol

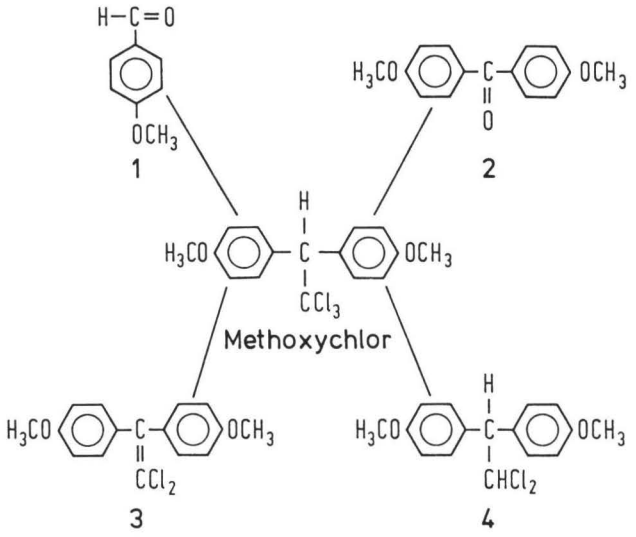


Abb. 1: Zwischenprodukte beim Abbau von Methoxychlor durch UV-Bestrahlung in Gegenwart von Wasserstoffperoxid (1 = 4-Methoxybenzaldehyd; 2 = p.p'-Dimethoxybenzophenon; 3 = 2.2-Bis-(4-methoxyphenyl)-dichlorethen; 4 = 2.2-Bis-(4-methoxyphenyl)-1.1-dichlorethan [13].

Falls n u r mit oxidativen Agentien behandelt wird, wie es die Regel ist, oder die Substanzen unterhalb von 300 nm kein Licht absorbieren, wird es in vielen Fällen nicht zur Überwindung der beträchtlichen Bindungsenergien und dem erwünschten vollständigen Abbau zu CO_2 und Wasser kommen. Das Beispiel der Halogenierung von Huminstoffen bei der Chlorung von Wasser ist hier geläufig und braucht nicht ausgeführt zu werden.

Aus der unübersehbaren Zahl möglicher Oxidationsprodukte von PSM mit Chlor oder Peroxiden bzw. Ozon sei hier auf diejenigen verwiesen, für deren Entstehung experimentelle Anhaltspunkte existieren.

Kaum bekannt ist die 1981 gemachte Beobachtung, daß die Anwesenheit eines oxidierenden Agens, z.B. Chlor, in Trinkwasser bei neutralem pH zur Bildung von Nitrosaminen aus sekundärem Amin und Nitrit führen kann (14). Die erhaltene Nitrosaminmenge hängt entscheidend davon ab, wieviel und welches sekundäre Amin zugegen ist; die Nitrit-Konzentration ist von untergeordneter Bedeutung.

Normale Konzentrationen an drei verschiedenen Nitrosaminen in gechlortem Trinkwasser, das bis zu 30 µg/l Nitrit enthielt, bewegten sich im unteren ng-Bereich, waren also vernachlässigbar. Nach Addition von je 10 µg/l verschiedener Amine fanden sich im selben Wasser nach dreistündigem Stehen bei Raumtemperatur je nach Amin bis zu 0,86 µg/l Nitrosamine; N-Nitrosomorpholin bildete sich am schnellsten, was mit seinem tiefen pK_a-Wert zusammenhängt. Durch Kontrollversuche wurde ausgeschlossen, daß sich die Nitrosamine erst während der Extraktion bzw. Anreicherung auf dem verwendeten Sorbens bilden. Das zur Nitrosierung ebenfalls benötigte oxidierende Agens war das Restchlor aus der Chlorung im Wasserwerk.

Unter den bei uns zugelassenen PSM befinden sich ca. 40 mit sekundären Aminogruppen; ein Mehrfaches ist an Metaboliten möglich, die ihrerseits meist sogar wesentlich leichter nitrosierbar sein werden, als die Wirkstoffe. Zwei Wirkstoffe, Fenpropimorph und Dodemorph, enthalten den Morpholinrest als funktionelle Gruppe. Er findet in nitrosierter Form als zuverlässiger Initiator in der Krebsforschung Verwendung.

Ein völlig anderer Nitrosierungsmechanismus muß auf granulierter Aktivkohle existieren, wenn Nitrit in größeren Mengen als Zwischenprodukt der bakteriellen Oxidation von Ammonium auftritt. Aus adsorbiertem Dimethylamin entsteht in der festen Phase auch hier das entsprechende Nitrosamin,

allerdings in wesentlich schlechterer Ausbeute als unter den oben erwähnten, oxidierenden Bedingungen (15). Ob solche Reaktionsverhältnisse auch für Trinkwasser relevant sind, ist noch nicht untersucht.

Auf die Entstehung von hydroxylierten Chlorbiphenylen in Gegenwart von HOCl aus Phenolen und Chlorphenolen auf Aktivkohle muß ebenfalls verwiesen werden (16).

Ein anderes oxidatives Endprodukt, Chlorpikrin, kann sich in Trinkwasser dann bilden, wenn nitrierte Phenole auf Ozon treffen und die Mischung anschließend gechlort wird (17). Die höchsten Ausbeuten werden mit 3-Nitrophenol gefunden, wenn es mit einem 2-fachen molaren Überschuß an Ozon während einer Stunde zur Reaktion gebracht und die Mischung anschließend mit einem 10-fachen Überschuß an Chlor versetzt wird. Die besonders hohe Reaktivität von 3-Nitrophenol hängt damit zusammen, daß die Strukturmesomerie hier zu keiner chinoiden Grenzstruktur führen kann.

In einem in (17) untersuchten Beispiel wurde in 1 Liter Wasser aus 5 µMol 3-Nitrophenol, 10 µMol Ozon und anschließender Zugabe von 140 µMol Chlor eine Menge von 1 µMol Chlorpikrin erhalten. Chlorpikrin ist ein starker Reizstoff und trinkwasserhygienisch und toxikologisch unerwünscht. Nitrophenole finden sich als funktionelle Gruppe oder primäre Abbauprodukte in ca. 10 PSM[6]. Eine summarische Reaktionsgleichung ist nachstehend angegeben.

---

6) Aclonifen, Binapacryl, Bromofenoxim, Dinocap, Dinosebacetat, Dinoterp, DNOC, Oxyfluorfen, Parathion, Quintozen (Abbauprod.)

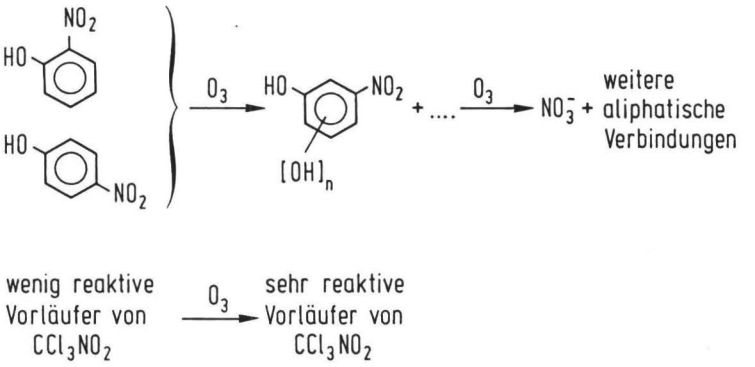


Abb. 2: Allgemeine Reaktionsgleichung zur Oxidation von Nitrophenolen durch O_3. Chlorpikrin (CCl_3NO_2) bildet sich vor allem aus den intermediär gebildeten 3-Nitrophenolen [17].

Schließlich verdient noch die Möglichkeit der E p o x i d i e r u n g und P e r o x i d a t i o n ungesättigter Verbindungen unter dem Einfluß von Chlordioxid und vor allem Ozon Erwähnung. Mit Chlordioxid werden aus Phenolen chlorierte Chinone, aus ungesättigten Verbindungen Epoxide erhalten (18). Letztere stehen nach Einwirkung von Ozon im Vordergrund.

Das Beispiel Heptachlorepoxid hat als eines von zahlreichen Beispielen gezeigt, daß dabei aus toxikologisch an sich unverdächtigen Verbindungen hochtoxische werden können, die zur Bindung an Makromoleküle und zur Auslösung damit verbundener, evtl. irreversibler Schädigungen in der Lage sind. Zwar dürften diese Fälle bei weitem nicht die Mehrzahl darstellen, noch seltener jedoch sind sie rechtzeitig vorhersagbar.

4. Synergismen und nicht-lineare Dosis/Wirkungsbeziehungen

Synergismen können zustandekommen, wenn zwei gleichzeitig einwirkende Substanzen verschiedene, aber sich gegenseitig verstärkende Angriffsorte haben.

Bei den allermeisten PSM handelt es sich um Mischungen von Wirkstoffen, die additiv oder synergistisch zusammenwirken sollen. Die Frage, ob sie dies auch in Nicht-Zielorganismen tun, obwohl sie es dort n i c h t sollen, müßte von Fall zu Fall experimentell entschieden werden, was wegen der Vielzahl der Substanzen und Kombinationen sowie ihrer laufenden, marktbedingten Fortschreibung aber nicht möglich erscheint. Streng genommen müßten aber deshalb bei der Zulassung die Formulierungen, nicht die Wirkstoffe toxikologisch geprüft werden. Ähnliches gilt für die neuen, im Grund- und Trinkwasser auftauchenden Mischungen. Unredlich wäre es, Kombinationswirkungen von vornherein auszuschließen, denn es gibt experimentelle Beispiele für ihr Vorhandensein:
Die Vorbehandlung junger männlicher Ratten mit 10 mg/kg Kepon im Futter führt zu einer Erhöhung ihrer Mortalität unter dem Einfluß von Tetrachlorkohlenstoff um den Faktor 67. Die synergistische Wirkung dieser relativ kleinen Kepon-Dosierung ist strukturspezifisch und mit chemisch eng verwandten Stoffen nicht erzielbar (19). Biochemisch findet eine intrazelluläre Anreicherung von Kalzium statt, verbunden mit einer Störung von Reparaturprozessen in Membranen (20-22).

In einem anderen, nur wenig länger bekannten Beispiel, verstärkte Disulfiram bei Ratten die chronische Toxizität von Ethylendibromid (23). Bereits 9 Monate nach Beginn der kombinierten Behandlung war die Mortalität durch Disulfiram stark erhöht. Außerdem traten, im Vergleich zur Behandlung nur mit Ethylendibromid, erhöhte Tumorraten und verkürzte Latenzzeiten auf. Als Ursachen können Störungen der Zink-

Homöostase und des Metabolismus von Ethylendibromid vermutet werden.

Beobachtungen dieser Art mögen entweder durch Verschiebungen bekannter Wirkungsschwellen nach unten zustandekommen, oder darauf zurückgehen, daß das Zusammenwirken bestimmter Substanzen zur Entstehung nicht-linearer Dosis/Wirkungsbeziehungen führt, zu deren Entdeckung die Einzelsubstanzprüfung nicht ausreicht.

Es muß hier daran erinnert werden, daß die Linearität von Dosis/Wirkungsbeziehungen kein Naturgesetz, sondern nur ein häufig gemachter Erfahrungssatz ist. Ausnahmen sind vor allem aus immunologischen Untersuchungen bekannt, die im Zulassungsverfahren wegen ihrer problematischen toxikologischen Bewertung eine noch untergeordnete Rolle spielen.

Einige Beispiele:
CD-1 Mäuse, denen Quecksilber(II)chlorid per Trinkwasser verabreicht wurde, entwickelten bei 14 µg/l eine deutlich höhere Mortalität gegenüber dem Enzephelomyocarditis-Virus als bei Verabreichung von 1,4 mg/l (24). Inverse Dosis/Wirkungsrelationen wurden auch für die immunsuppressive Wirkung von Niridazol (25) und die autoimmunogene Wirkung von Quecksilber(II)chlorid auf Mäuse beschrieben (26). In letzterem Fall ist die weit unterhalb des toxischen Bereichs eintretende und wieder abklingende Wirkung stark von der genetischen Disposition der untersuchten Mäuse abhängig: Das Risiko, eine Autoimmunkrankheit zu entwickeln, ist bei Anwesenheit bestimmter Allele des "major histocompatibility complex" wesentlich größer als bei deren Abwesenheit (26).

Vergleichbare Differenzen wurden für das Nematizid und Insektizid Aldicarb gefunden, das im unteren µg/l-Bereich per Trinkwasser auf genetisch nicht näher charakterisierte outbred-Mäuse in einer inversen Dosis/ Wirkungskurve immun-

suppressiv wirkt (27), wogegen outbred Swiss- Webster Mäuse und $B_6C_3F_1$-Mäuse im selben Dosisbereich nicht reagieren (28).

Die toxikologische Bedeutung und Bewertung immunmodulatorischer Effekte ist allerdings umstritten. Dies liegt vor allem an der äußerst unzureichenden Datenbasis. Sicher scheint, daß es sich in der Regel um akute und auf der molekularen Ebene reversible Wirkungen handelt. Der mögliche Langzeitaspekt wäre dann aber von der Trinkwasserseite her gegeben. Dies könnte den Eintritt von Infektionskrankheiten bei ohnehin gefährdeten Personen beschleunigen oder begünstigen.

Die Auffassung, die hier für Aldicarb referierten Befunde an outbred Mäusen seien für den Menschen nicht relevant (29), weil bei einer relativ kleinen Gruppe von per Trinkwasser Exponierten eine immunmodulatorische Wirkung von Aldicarb nicht schlüssig nachweisbar war (30), halte ich für voreilig. Die Genetik des Histokompatibilitätskomplexes der untersuchten Personen, von der ihre immunologische Disposition mußmaßlich abhängt, konnte als Variable dabei nicht berücksichtigt werden; sie war nicht untersucht. Solche genetischen Varianzen sind für das Fremdstoff-metabolisierende System "CytochromP-450" schon lange bekannt und entsprechend besser untersucht (Beispiel: (31)). Falls Aldicarb in Form eines dort gebildeten reaktiven Metaboliten immunmodulatorisch wirkt, wären in den reaktiven/nicht-reaktiven Mäusen sogar zwei genetische Varianzen gleichzeitig zu berücksichtigen. Epidemiologische Studien vor einem derart komplexen biochemisch-genetischen Hintergrund besäßen selbstverständlich nur dann einen definitiven Aussagewert, wenn dieser Hintergrund genau bekannt und als Variable bei der Auswertung der Beobachtungsdaten berücksichtigt worden wäre.

5. Risikogruppen

Die toxikologische Risikoabschätzung darf sich nicht nur, mangels aussagekräftigerer i n v i v o - Daten, auf das aktuelle biochemische Wissen zur Erkennung unerwünschter oder schädlicher Reaktionen stützen. Sie hat vielmehr auch die Risiko-Disposition auf der Verbraucherseite in Betracht zu ziehen.

Dies folgt zumindest aus dem grundgesetzlich verankerten Prinzip des Individualschutzes, das für Trinkwasser restriktiver zu handhaben ist als für andere Lebensmittel, da hier in der Regel keine Wahlmöglichkeit besteht, Kontaminationen langfristig anhalten, und diese schwer zu beseitigen sind.

Dies könnte zum Beispiel zur Folge haben, daß Grenzwerte, die aufgrund verbesserten toxikologischen Wissens nach unten revidiert werden müssen, wie es jüngst für Atrazin notwendig war (4), für unabsehbare Zeiträume trotzdem auf dem veralteten Niveau verbleiben.

Spätestens dann, wenn es dabei um erst nachträglich als humankarzinogen erkannte Substanzen ginge, hätte der PSM-Grenzwert - entgegen der landläufigen Meinung - doch einiges mit Toxikologie im engeren Sinne zu tun.

Als Risikogruppen aus der Sicht des Trinkwasserbedarfs sind

- Personen mit gestörtem Purinstoffwechsel,
- Nierenkranke,
- Hitzearbeiter,
- Leistungssportler,
- Säuglinge

u.a. anzusprechen. Säuglinge z.B. haben einen drei- bis fünfmal höheren Wasserverbrauch als Erwachsene, Hitzearbeiter ebenso.

Nierenkranke, die ca. 5 % der Bevölkerung ausmachen, gehören zur gefährdetsten Gruppe, da ihre Gesundheit bei schon bestehender Krankheit von einem hohen Flüssigkeitsumsatz abhängt. Dialysepatienten gar benötigen die 700-fache Trinkwassermenge des Gesunden. Da die zur Aufbereitung am Dialysegerät benutzte Umkehrosmose oder auch Aktivkohle geringe PSM-Konzentrationen nur unzureichend zurückhalten kann, ist selbst bei Einhaltung des jetzigen Grenzwertes mit einer beträchtlichen PSM-Zufuhr direkt in die Blutbahn zu rechnen. Diese Möglichkeit wird z.B. bei der Grenzwertfindung durch die WHO bisher nicht berücksichtigt.

Die Art der hier gegebenen Problematik ist aus dem Blickpunkt der notwendigen Vorsorge durchaus vergleichbar mit der Situation von Bluterkranken oder Transfusionspatienten, die zu Recht erwarten dürfen, daß ihnen nur gesundheitlich einwandfreies Blut infundiert wird.

Die von der WHO genannten Grenzwerte für einige Herbizide gehen auf Untersuchungen mit Einzelwirkstoffen zurück und eignen sich lediglich als Richtwerte für zeitlich befristete Ausnahmegenehmigungen oder eine retrospektive Schadensbenennung. Immer wieder wird auch vergessen, daß selbst einige d i e s e r Werte zahlenmäßig dem avisierten PSM-Grenzwert gleichkommen oder ihn sogar deutlich unterschreiten; die jüngsten Beispiele sind MCPA (0,5 µg/l) und Alachlor (0,3 µg/l) (4).

Im übrigen hat auch die WHO inzwischen unmißverständlich zu erkennen gegeben, daß effektiven Vermeidungsstrategien vor der Setzung von Grenzwerten für immer neue Substanzen gerade im Falle des Trinkwassers der Vorrang gebührt (32). 1987 auch wurde an die Adresse der FAO formuliert, daß in der Landwirtschaft der Schutz des Grundwassers zur "guten fachlichen Praxis" gehören sollte (4). Das bundesdeutsche Pflanzenschutzgesetz und das Wasserhaushaltsgesetz befinden sich ohnehin auf dieser Linie.

6. Abschließende Anmerkungen

Die Absicht meiner Ausführungen lag nicht darin, mit wissenschaftlich "verbrämten" Argumenten zu beweisen, daß unser Trinkwasser lokal oder flächendeckend "verseucht" sei. Gerade dies ist wegen des bisher in diesem Bereich effektiven Vorsorgeansatzes nicht der Fall. Ich stimme auch mit den Kritikern des avisierten PSM-Grenzwertes insofern überein, als dieser nicht im strengen Sinne toxikologisch b e g r ü n d e t ist. Gerade darin aber liegt seine Stärke. Er ist toxikologisch b e r e c h t i g t und läßt gleichzeitig genügend Spielraum für pragmatische Lösungen.

Bei Überschreitungen im unteren µg/l - Bereich wird es, wenn überhaupt, nur in ganz wenigen Einzelfällen geraten erscheinen, sofort aufzubereiten oder gar das Wasservorkommen stillzulegen. Mir ist noch kein einziger solcher Fall bekannt, wohl aber gab es manche derartige Kurzschlußreaktion. Vielmehr bildet dieser Grenzwert einen Schutzwall, hinter dem die Verhältnisse zu unübersichtlich sind, als daß eine rationale Risikoabschätzung noch möglich wäre. Einzelne Grenzüberschreitungen sind aber nicht unbedingt mit Gefahren verbunden, wenn umsichtig vorgegangen und geurteilt wird. Dieser eher qualitative Ansatz ist m.E. insgesamt rationaler als die Basis, auf der die eine falsche Exaktheit vortäuschenden WHO-Leitwerte (4) zustandegekommen sind.

Die TrinkwV zog damit aus dem Besorgnisgrundsatz des BSeuchG, auf dem sie bekanntlich in ihrem wesentlichsten Teil, der Anlage 2, beruht, die notwendige praktische Konsequenz. Wenn, wie gerne argumentiert wird (1), für die toxischen Schwermetalle Cadmium und Quecksilber 10- und 50-fach höhere Grenzwerte gelten, dann deshalb, weil diese Schwermetalle sich im Trinkwasser chemisch weitgehend inert verhalten und ihre Toxikologie im übrigen gut bekannt ist. Die im Hauptteil dieses Vortrages gemachten biochemisch-toxikologischen Vorbehalte treffen auf sie deshalb nicht zu.

Außerdem gilt hier, wie auch in anderen Umweltbereichen, der Grundsatz, daß die anthropogene Belastung zunächst vor dem Hintergrund der natürlichen Belastung mit demselben Stoff im selben Umweltmedium beurteilt werden sollte, sofern dem nicht toxikologische Argumente entgegenstehen. Natürliche Belastungen sind nicht vorhersehbar und sehr viel schwerer zu vermeiden als anthropogene, wie das Beispiel des Humankarzinogens Arsen in der Vergangenheit gezeigt hat. Erst seit kurzem gibt es hierfür eine leistungsfähige Eliminierungstechnik. Dies dürfte, wie beabsichtigt, Rückwirkungen auf die Höhe des Grenzwertes und die Minimierung von Arsen selbst in den wenigen hier betroffenen Wasserwerken haben.

Als dritte wesentliche Komponente der Grenzwertfindung spielen schließlich auch Nutzungsansprüche und -notwendigkeiten herein. Die Verwendung von Quecksilber in Zahnartzpraxen oder von lebensrettenden Pharmaka mit dennoch unterwünschten Nebenwirkungen wäre sonst nicht mehr möglich; manche Gewürzpflanzen und Grillwürste gehörten wegen ihres Gehaltes an karzinogenen Substanzen dann vielleicht in die Gefahrstoffverordnung.

Hier wie in so vielen anderen Bereichen wäre also die reine toxikologische Lehre der falsche Ansatz, um im Spannungsfeld zwischen Umwelthygiene, Humantoxikologie und Nutzungsansprüchen zu praktikablen Lösungen zu kommen. Die PHMV und das LMBG sind in diesem Spannungsfeld allerdings ganz woanders platziert als die TrinkwV und das BSeuchG.

Das BGA arbeitet zur Zeit an einer differenzierten Empfehlung, die sowohl dem Besorgnisgrundsatz wie auch der offenbaren, momentan gegebenen Unvermeidbarkeit von Grund/Trinkwasser-Kontaminationen mit PSM auf gesundheitlich sicherem Niveau gerecht werden wird (33).

7. Zitate

1. Scholz, H.: Pflanzenschutzmittel im Grundwasser? In: top agrar 3 (1988), 3

2. Latten, R.: Landwirtschaft-Gewässerschutz-Trinkwasser, in: Landwirtschaftliche Zeitschrift Nr. 20 vom 21.5.88

3. National Acadamy of Sciences of the USA (ed.): Regulating Pesticides in Food. National Academy Press, 1987

4. WHO: Drinking Water Quality: Gudelines for Selected Herbicides. WHO-Regional Office for Europe, Copenhagen, 1987

5. Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.): Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und biologische Arbeitsstofftoleranzwerte. Mitteilung XXIII der Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Verlag Chemie, Weinheim, 1987

6. Bundesverband der Gas- und Wasserwirtschaft (BGW): Vorkommen von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen in Brunnen, Uferfiltrat, Quellen, Grund- und Trinkwasser, Übersicht (Tabelle) vom 6.4.88

7. Riedel-de-Haen AG: Pestanal^{R}-Lösungsmittel und GC-Standards, Preisliste 1988

8. Macalady, D.L., Tratnyek, P.G., and Grundl, T.J.: Abiotic Reduction Reactions of Anthropogenic Chemicals in Anaerobic Systems: A Critical Review. J. Contam. Hydrol. 1 (1987) 1 - 28

9. Hölscher, J., und Walther, W.: Eine Übersicht zur Boden- und Gewässerversauerung in der Bundesrepublik Deutschland. GWF Wasser-Abwasser 128 (1987) 635 - 641

10. Herzel, F., und Schmidt, G.: Zum Einfluß der Bodeneigenschaften auf das Abbauverhalten von Pflanzenschutzmitteln. Wasser und Boden 40 (1988) 174 - 177

11. Milde, G., Nerger, M., and Mergler, R.: Biological Degradation of Volatile Chlorinated Hydrocarbons in Ground Water. Vortrag beim Intern. Symposium on Groundwater Microbiology; Problems and Biological Treatment. Kuopio, Finland, 4-6 August, 1987

12. Sävenhed, R.: Combined Chemical and Sensory Analysis of Odourous Compounds in Drinking Water. Vortrag am 22. April 1988 in Puerto de La Cruz - Tenerifa, anläßlich eines Workshop von Working Party 4 von COST 641 der EWG

13. Bandemer, Th.: Aufbereitung von belastetem Rohwasser durch UV-Bestrahlung und Wasserstoffperoxid-Eintrag. Wasser und Boden, 40 (1988) 194 - 198

14. Komoto, W.L., Dooley, C.J., Carré, J., and Fiddler, W.: Nitrosamines in Tap Water after Concentration by a Carbonaceous Adsorbent. Water Res. 15 (1981) 1099 - 1106

15. DiGiano, F., Carrier, R.A., and Dietrich, A.M.: Nitrification and Nitrosation on the Surface of GAC. J. Amer. Water Works Ass. 78 (1986) 70 - 74

16. Voudrias, E.A., Larson, R.A., Snoeying, V.L., Chen, A.S.C., and Stapleton, P.L.: Hypochlorous Acid-Activated Carbon: An Oxidizing Agent Capable of Producing Hydroxylated Polychlorinated Biphenyls. Env. Health Persp. 69 (1986) 97 - 100

17. Thibaud, H., Merlet, N., and Doré, M.: Chloropicrin Formation During the Chlorination of some Organic Nitro Compounds in Aqueous Solution. Incidence of a Preozonization Treatment. Env. Techn. Lett. 7 (1986) 163 - 176

18. Stachel, B., Gabel, B., Lahl, U., und Zeschmar, B.: Die Desinfektion von Trinkwasser - Ein kritischer Überblick. Acta hydrochim. et hydrobiol. 12 (1984) 499 - 519

19. Mehendale, H.M.: Potentiation of Halomethane Hepatotoxiaty: Chlordecone and Carbon Tetrachloride. Fund. Appl. Toxicol. 4 (1984) 295 - 308

20. Agarwal, A.K., and Mehendale, H.M.: Effect of Chlordecone on Carbon Tetrachloride - Induced Increase in Calcium-Uptake in Isolated Perfused Rat Liver. Toxicol. Appl. Pharmacol. 83 (1986) 342 - 348

21. Bell, A.N., Lockard, V.G., Young, R.A., and Mehendale, H.M.: 4th International Congr. Toxicol. Tokyo, Japan, July 21-25, 1986 (Abstract)

22. Bell, A.N., and Mehendale, H.M.: FASEB, April 1986 (Abstract)

23. Wong, L.c.K., Winston, J.M., Hong, C.B., and Plotnick, H.: Carcinogenicity and Toxicity of 1.2-Dibromethane in the Rat. Toxicol. Appl. Pharmacol. 63 (1982) 155 - 165

24. Gainer, J.H.: Effects of Heavy Metals and Deficiency of Zinc on Mortality Rates in Mice Infected with Encephalomyocarditis Virus. Amer. J. Vet. Res. 38 (1977) 869 - 872

25. Tracy, J.W., Kazaura, J.W., and Webster, L.T. jr.: Suppression of Cell-Mediated Immune Responses in vivo and in vitro by 1-Thiocarbamoyl-2-Imidazolididinone. Immunopharm. 4 (1982) 187 - 200

26. Gleichmann, E., Vohr, H.W., Mirtschewa, J., Stiller-Winkler, R., und Vogeler, S.: Zu Induktion von Autoimmunkrankheiten und anderen stimulativen Immunopathien durch Quecksilber und andere Chemikalien. Umwelthygiene 19 (1986/87) 270 - 319

27. Olson, L.J., Erickson, b.J., Hinsdill, R.D., Wyman, J.A., Porter, W.P., Binning, L.K., Bidgood, R.C., and Nordheim, E.V.: Aldicarb Immunomodulation in Mice: An Inverse Dose-Response Relationship to Parts Per Billion Levels in Drinking Water. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 16 (1987) 433 - 439

28. Thomas, P.T., Ratajczak, H.V., Eisenberg, W.C., Furedi-Machacek, M., Ketels, K.V., and Barbera, P.W.: Evalution of Host Resistance and Immunity in Mice Exposed to the Carbamate Pesticide Aldicarb. Fund. Appl. Toxicol. 9 (1987) 82 - 89

29. Rhone-Poulenc Temik: Aldicarb - The Immunotoxicology Issue. Dokumentation, März 1988

30. Fiore, M.C., Anderson, H.A., Hing, R., Golubjatnikov, R., Seiser, J.E., Nordstrom, D., Hanrahan, L., and Belluck, D.: Chronic Exposure to Aldicarb-Contaminated Groundwater and Human Immune Function. Environ. Res. 41 (1986) 633 - 645

31. Dieter, H.H., and Johnson, E.F.: Functional and Structural Polymorphism of Rabbit Microsomal Cytochrome P-450 Form 3b. J. Biol. Chem. 257 (1982) 9315 - 9323

32. WHO (Copenhagen): Schreiben an das Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes vom 10.9.87

33. Hässelbarth, U., und Klein, G.: Dieser Band

Diskussion X

Vortragende: J. Staupe, U. Hässelbarth, H. Dieter
Vorsitzender: W.-D. Schmidt

Dr. Krause, Pflanzenschutzamt Münster: Eine kleine Korrektur. Herr Dieter, Sie haben auf einer Folie gezeigt: Chlortoluron eingesetzt im Austausch gegen Atrazin. Das dürfte für den Mais tödlich sein. Das Austauschprodukt für Atrazin ist das Terbuthylazin! Das Chlortoluron kommt aus dem Getreideanbau, hat also mit Mais nichts zu tun.

Dr. Bleibaum, Industrieverband Agrar Frankfurt: Im Anschluß an die Ausführungen insbesondere von Herrn Staupe möchte ich dafür plädieren, daß der Begriff der Vorsorge viel präziser in der Diskussion angewendet wird. Der Begriff der Vorsorge ist zunächst einmal ein politischer Handlungsbegriff, unter den jede Maßnahme, die der Verbesserung eines bestehenden Zustandes im bezug auf die Umwelt dient, fallen kann. Hieraus ist Alles oder Nichts ableitbar. Wenn man jedoch im Hinblick auf die Zulassung von PSM und etwaiger Auflagen Maßnahmen fordert, so muß der Begriff der Vorsorge in einem rechtlichen Sinn gesehen werden. Unter rechtlichen Aspekten läßt sich der Begriff der Vorsorge etwa wie folgt gliedern:
Auf einer ersten Stufe erfolgen Maßnahmen zur Gefahrenabwehr, das ist unstreitig. Auf einer zweiten Stufe würden Maßnahmen in Richtung einer Minimierungsstrategie erfolgen können. Und auf einer dritten Stufe eine Art Zukunftsvorsorge, wo es schon um Verbote im Bereich der Produktion oder Anwendung als solche gehen würde.
Wird die erste Stufe der Gefahrenabwehr verlassen, so sind ganz präzise gesetzliche Vorgaben erforderlich, um zu bestimmten Maßnahmen gegenüber PSM zu kommen. Auch der gewissermaßen als über dem Wasserrecht schwebende apostrophierte Besorgnisgrundsatz bedarf der Präzisierung. Sowohl in den wasserrechtlichen Vorschriften als auch in der Rechtsprechung des Bundesverwaltungsgerichtes geht es nur um den Besorgnisgrundsatz, wie er in ganz speziellen Vorschriften des Wasserhaushaltsgesetzes angesprochen ist, und da geht es um Tatbestände des Lagerns, Ablagerns oder Einleitens. Alles Tatbestände, die mit der landwirtschaftlichen Anwendung nichts oder nur wenig zu tun haben.

Zum Verhältnis des Pflanzenschutzgesetzes und zur Vorsorge. Herr Staupe hat richtig dargestellt, daß der Grundsatz, die Zwecksetzung des Pflanzenschutzgesetzes in Richtung von Gefahrenabwehr geht. Dann hat er auf die Schwierigkeiten im Rahmen der Zulassungsvorschrift des § 15 PSG verwiesen, wo schädliche Auswirkungen auf die Gesundheit von Mensch und Tier einerseits und schädliche Auswirkungen auf das Grundwasser andererseits stehen. Die Tatsache, daß das Pflanzenschutzgesetz keine näheren Bestimmungen zum Begriff der Schädlichkeit macht, kann nun nicht dahingehend interpretiert werden, daß beliebige Maßstäbe aus anderen Rechtsbereichen eingeführt werden. Es geht, wenn man den Wortlaut des Gesetzes nimmt, um die Vermeidung von schädlichen Auswirkungen und nicht um die Vermeidung jeglicher Auswirkungen. Daher kann der 0,1 ug/l-Grenzwert der Trinkwasserverordnung, der an einer Nullimmission orientiert ist, nicht ohne weiteres in das Zulassungsverfahren für die PSM-Zulassung eingeführt werden. Es reicht aus rechtlicher Sicht nicht, daß ein Stoff unerwünscht ist, sondern es müssen präzise Kriterien erfüllt werden. Ich hoffe, daß das Umweltbundesamt seine Initialen UBA nicht interpretiert als: "unsere Bauern abschaffen".
Herr Hässelbarth kritisierte, daß der Vorschlag sofern Restmengen vorhanden sind, diese als zehnfach verdünnte PSM-Lösungen noch auf dem Acker auszubringen, abfallrechtlich unzulässig ist. Ich glaube nicht, daß damit dem Abfallvermeidungsgrundsatz des neuen Abfallgesetzes ausreichend Rechnung getragen wird.

Prof. Ebing, BBA Berlin: Ich gehöre der BBA an, bin weder Jurist noch betreibe ich unmittelbar das Zulassungsgeschäft. Meine Kollegen sind, wegen entsprechender Sitzungstermine, inzwischen wieder in Braunschweig und können die heutige Diskussion hier nicht mit führen.
Zu den Ausführungen von Herrn Staupe, der die verschiedenen juristischen Potentiale, die in den gesetzlichen Bestimmungen sind, erörtert hat, möchte ich doch noch eine Sicht hinzufügen, wo ich meine, daß er diese beiden Punkte etwas zu wenig betont hat. Eine Sicht aus der Realität von zwanzig Jahren Erfahrung mit dem Zulassungswesen, bevor das Umweltbundesamt in die Zulassungsverantwortung mit einbezogen worden ist.
Das Pflanzenschutzgesetz hat in erster Linie den Zweck, Kulturpflanzen zu schützen, und zwar zu schützen vor Krankheiten und vor Einflüssen, die die Gesundheit der Pflanzen beeinträchtigen.
Wenn die Substanzen, von denen man bis heute Informationen hat, da und dort im Grundwasser gemessen worden sind, mit einem Schlag aus der PSM-Anwendung

nehmen würde, bedeutet dies, daß mit einem Schlage etwa 20-25% der Schutzbedürfnisse von Pflanzen wegfallen würden. Das wäre hinzunehmen, wenn nachweislich und zwar signifikant und unstrittig nachweislich, Gefährdungen von Mensch, Tier und Naturhaushalt, mit der Anwendung oder Weiteranwendung dieser PSM verbunden wären. Es muß aber auch gesehen werden, daß die Zulassungsbehörde nach dem Pflanzenschutzgesetz die Anmeldung eines PSM zum Inverkehrbringen zulassen muß, wenn nicht einschränkende Kriterien dies entsprechend verbieten. In der Regel werden die Antragssteller ihr Recht einklagen. Aus der Erfahrung der Vergangenheit kann festgestellt werden, daß größenordnungsmäßig in über 50% der Fälle die BBA entsprechende Prozesse verloren hat. Das ist ein kleiner Blick aus dem Zulassungsalltag. In der Zukunft werden sicherlich auch dort schrittweise Verbesserungen in Richtung auf Vorsorgegesichtspunkte vollzogen werden. Ob die Auffassungen von Herrn Staupe, die von viel Beifall und zustimmenden Bemerkungen begleitet wurden, auch von der Mehrzahl der Juristen bei den Gerichten geteilt werden, muß abgewartet werden.

Dr. Klein, WaBoLu Berlin: Die Wortmeldung von Herrn Bleibaum vom IPS hat mir gezeigt, daß die Frage, die ich eigentlich nicht stellen wollte, doch noch gestellt werden muß.
Herr Staupe: Gefahren für den Naturhaushalt und die Nachweisbarkeit von Gefahren ist doch, wenn ich das mit meiner naturwissenschaftlichen Auffassung begründen will, etwas anderes als der Nachweis eines Schadens?
Wenn ich die Gefahr einer Grundwasserbeeinträchtigung nachweisen möchte, muß ich doch nicht den Beweis dafür geführt haben, daß das Grundwasser tatsächlich geschädigt ist. Wenn wir eine Definition des Schadens am Grundwasser oder am Trinkwasser durch ein Gesetz wie die Trinkwasserverordnung auf die schlichteste aller Weisen durchführen können, nämlich durch die Wertminderung eines Kubikmeter Grundwassers um 0,30 bis 1,50 DM, je nachdem wie hoch die Aufbereitungskosten für die Einhaltung des Grenzwertes sind. Ich frage mich, wo die Schwierigkeiten für einen Juristen liegen festzustellen, daß beim Vordringen von PSM zum Grundwasser hier zwar nicht Gefahr für Leib und Leben, sondern die Gefahr eines Sachschadens zu besorgen ist.

Dr. Schmitz, BGW Bonn: Zunächst einmal möchte ich darauf verweisen, daß nach dem neuen Pflanzenschutzgesetz in § 7, Abs.1, eine Ermächtigung vorliegt, wonach die Anwendung bestimmter PSM verboten oder beschränkt werden kann, soweit es zum Schutz der Gesundheit von Mensch oder Tier oder zum

Schutz vor Gefahren insbesondere für den Naturhaushalt erforderlich ist. Herr Prof. Ebing, die Lage hat sich insofern, rechtlich geändert. Weiterhin verbietet das WHG jede Einwirkung auf ein Gewässer, die zu einer schädlichen Veränderung der physikalischen, chemischen oder biologischen Beschaffenheit des Gewässers führen kann, und das dürfte hier der Fall sein. Diese Meinung wird außerdem bereits von Herrn Prof. Ebing durch etliche Zitate in juristischen Zeitschriften bestätigt, z.B. durch Ausführungen von Siedler/Zeitler/Dame.
Der Handlungsbedarf und damit eine Deckung, kein Gegensatz, zwischen Pflanzenschutz- und Wasserschutzrecht, wird hier aufgezeigt.
Herr Prof. Hässelbarth, worauf ich eingehen möchte, ist die Frage der Ausnahmegenehmigungen. Für die Wasserwerke sind die neuen Ansätze interessant, d.h. das was der Amtsarzt alles machen soll. Ich kann da nur fragen, warum ist das bei der Nitratproblematik nicht so gelaufen?
Beim Nitrat müssen die Wasserwerke "reparieren", d.h. sie mischen, bauen Denitrifikationsanlagen ein und bohren tiefer, aber bei den Verursachern tut sich nichts.
Herr Prof. Hässelbarth, bedeuten Ihre Ausführungen, daß bei den Pestiziden erstmals auch die Verursacherseite bei der Sanierung eingebunden wird?
Wir würden das sehr begrüßen, da die Wasserwerke dann nicht als Geschädigte "schuldig" gesprochen werden.

Min-R. Müller, Umweltministerium Hannover: Ich möchte einige generelle Anmerkungen machen, weil ich glaube, daß der Zeitpunkt gekommen ist, eine zusammenfassende Diskussion zu führen. Mehr als zwei Tage habe ich mit großem Interesse zugehört. Ich habe vieles gehört, was für mich neu war. Einiges habe ich als Nichtchemiker nicht verstanden, was bei den speziellen Fachvorträgen verständlich sein dürfte. Eindeutig ist, daß sich die wissenschaftliche Meinung hinsichtlich der Bewertung von PSM noch nicht einig ist.
Herr Prof. Milde, wir haben jetzt das 6.Fachgespräch, wenn man sechs Fachgespräche geführt hat, ist es langsam an der Zeit, zu handeln. "Der Worte sind genug gewechselt, die Zeit des Handelns ist gekommen". Wir brauchen für die Praxis ein Handlungskonzept, das sicherlich in verschiedenen Ebenen umzusetzen sein wird. Aus der Sicht der Länder ist hier vornehmlich die Bundesregierung mit ihren Institutionen gefordert und nicht so sehr die Länder. Herr Prof. Hässelbarth, man kann das Problem nicht auf die unterste Schiene, nämlich auf das Gesundheitsamt und den Amtsarzt schieben. Es be-

darf klarer Vorgaben durch die zuständigen Fachbehörden, insbesondere durch das Bundesgesundheitsamt, das Umweltbundesamt und die BBA.
Ich bin erstaunt, daß in der ganzen Diskussion die aktuelle polititsche Entwicklung zu diesem Thema nicht zum Vorschein gekommen ist. Viele von Ihnen wissen wahrscheinlich, daß am 10.Juni 1988 der Bundesrat zur Pflanzenschutzmittel-Anwendungsverordnung seine endgültige Stellungnahme abgeben wird. Wenn der Agrarausschuß des Bundesrates die Voten des Gesundheitsausschusses und des Umweltausschusses nicht völlig verwirft, dann könnte es passieren, daß die Differenzierung zwischen W-1 und W-2 schon am 10. Juni 1988, also in etwas mehr als einer Woche aufgehoben wird. Es könnte auch durchaus sein, daß darüber hinaus ein klarer Auftrag des Bundesrates an die Bunderegierung formuliert wird, Mittel mit W-Auflagen einer zusätzlichen Prüfung zu unterziehen und zwar möglichst bald, um erste Ergebnisse rechtzeitig vor dem Oktober 1989 vorzulegen. Diese Untersuchung könnte auch auf die von Frau Dr. Schmitz genannten Mittel ausgedehnt werden, die bei einigen Wasserwerken schon gefunden worden sind. Das sind Handlungsansätze, die ich als Verantwortlicher in einem Lande durchaus akzeptieren kann.
Herr Prof. Hässelbarth, Sie haben angedeutet, daß rechtzeitig vor dem Oktober 1989 von Ihnen auch zahlenmäßig belegte zulässige Grenzwertüberschreitungen vorgegeben werden können. Ich mache aber keinen Hehl daraus, daß die 0,1 ug/l-Grenze im Grundwasser beibehalten werden muß.
Wenn wir uns in eine toxikologische Diskussion abdriften lassen, führt das dazu, daß man dann PSM fast unbegrenzt im Trinkwasser toleriert, Denn die toxikologisch begründbaren Grenzwerte liegen sicherlich um ein vielfaches höher als diese 0,1 ug/l Grenze.
Wenn wir eine Auffüllungsphilosophie bis zu toxikologischen Werten akzeptieren, müssen wir uns vielleicht in einigen Jahren über Krankheitsfälle durch Trinkwasser unterhalten. Denn eine sichere langfristig gültige toxikologische Bewertung ist heute nicht möglich.

Prof. Dieter, WaBoLu Berlin: Ich kann zu Chlortoluron kurz antworten. Die Information, auf die ich mich beziehe, stammt von der Gelsenwasser AG, wo in einem Schreiben stand, es sei Atrazin gegen Chlortoluron ausgetauscht worden. Wie das in anderen Landwirtschaftsbereichen ist, weiß ich natürlich nicht, oder noch nicht.

Dipl.-Ing. Schmidt, Gelsenwasser AG Gelsenkirchen: Herr Prof. Dieter, darauf muß ich gleich antworten, das kann nicht der Fall sein.

Prof. Dieter, WaBoLu Berlin: Nein? Na, dann lese ich noch mal nach; Tatsache ist doch, daß Sie Chlortoluron gemessen haben, die LAWA hat es in Nordrhein-Westfalen auch gefunden.

Dr. Staupe, UBA Berlin: Ich bin mit einer Reihe von Fragen angesprochen. Auf die erste von Herrn Bleibaum vom IPS möchte ich eingehen. Sie sagten, das Vorsorgeprinzip, auch der Besorgnisgrundsatz müsse präzisiert werden, da bin ich mit Ihnen völlig einer Meinung. Dies ist aber gar nichts besonderes, daß man in Gesetzen unbestimmte Rechtsbegriffe hat, die man in irgendeiner Form konkretisieren und für die Praxis anwendbar machen muß. Sie sagten weiter, es handelt sich hier um einen politischen Handlungsbegriff, das ist teilweise richtig, das Vorsorgeprinzip ist, neben Verursacher- und Kooperationsprinzip eines der Grundprinzipien der Umweltpolitik. Es ist aber nicht nur ein politischer Handlungsbegriff, sondern auch ein rechtlicher Begriff und zwar immer dort, wo sich das Vorsorgeprinzip in rechtlichen Regelungen niedergeschlagen hat. Das ist beispielsweise der Fall im Besorgnisprinzip des Wasserhaushaltsgesetzes und an vielen anderen Stellen. Im Bundesimmissionsschutzgesetz, in § 5, können Sie das auch nachweisen. Es gibt also viele Stellen, wo das Vorsorgeprinzip ein Rechtsprinzip ist, nämlich dort, wo es der Gesetzgeber dazu gemacht hat.
Zu den drei Stufen, die Sie genannt haben: Gefahrenabwehr, Minimierungsstrategie und Zukunftsvorsorge bin ich auch mit Ihnen einer Meinung, daß das drei Stufen des Vorsorgeprinzips sind. Ich weiß nicht, ob ich Sie bei der dritten Stufe Zukunftsvorsorge richtig verstanden habe, ob Sie das hier miteinbeziehen wollen. Ich glaube, man muß das auf jeden Fall tun, man kann nicht halt machen bei Gefahrenabwehr oder Minimierung, sondern man muß, wenn man von Vorsorge spricht, auch die Zukunftsvorsorge miteinbeziehen.
Dritter und letzter Punkt, den Sie genannt haben, ist hier Maßstäbe aus anderen Rechtsbereichen heranzuziehen. Für das Pflanzenschutzgesetz halten Sie das für nicht zulässig. Da bin ich ganz anderer Meinung. Da ja auch das Einbringen von PSM in den Boden nach der Rechtsprechung zum Wasserrecht als Einbringen und Einleiten in das Grundwasser angesehen werden kann, sind wir hier sehr wohl auch im Anwendungsbereich des Wasserhaushaltsgesetzes. Hier haben wir also direkte rechtliche Anhaltspunkte, das können Sie in Kommentaren zum Wasserhaushaltsgesetz nachlesen, wo die Rechtsprechung auch referiert ist. Hier handelt es sich sehr wohl um grundwasserbezogene Maßnahmen, die dem Regelungsbereich des Wasserhaushaltsgesetzes unterliegen.

Dann zum Vertreter der BBA, der auf die verlorenen Prozesse der BBA hinwies. Dazu kann ich hier nicht viel sagen, ich weiß nicht, woran es liegt, daß Sie soviele Prozesse verloren haben. Jedenfalls ist es ein schlechtes Zeichen. Wir haben in den letzten fünf Jahren keinen Prozeß verloren, wir waren mit anderen Sachen beschäftigt, aber gut, darüber will ich auch nicht weiter spekulieren. Jedenfalls diese traditionelle Argumentation, die Sie vorgetragen haben, bewegt sich auf der Basis des alten Pflanzenschutzgesetzes. Das hat sich nun geändert und wir müssen uns heute mit der Frage auseinandersetzen, was denn schädliche Auswirkungen auf Grundwasser sind. Da bewegen wir uns sicher teilweise auf Neuland, aber wir können nicht die Hände in den Schoß legen, sondern müssen versuchen, die Frage, was sind eigentlich schädliche Auswirkungen, zu präzisieren. Wir müssen dann auch von der veränderten Rechtslage und der Einbeziehung des Grundwasseraspekts ausgehen. Da bin ich nicht so skeptisch, daß wir auch alle Prozesse verlieren werden. Wenn man hier dieser Argumentation, die ich vorgetragen habe, folgt, glaube ich, daß hier durchaus auch eine gewisse Übereinstimmung mit bisheriger Rechtsprechung insbesondere des höchsten deutschen Verwaltungsgerichts, des Bundesverwaltungsgerichts vorliegt.
Zu Herrn Klein: Die Frage Gefahrenabwehr/Vorsorge. Ich glaube, hier muß man noch einmal deutlich machen, das ist vielleicht in meinem Vortrag nicht klar genug geworden, daß hier ganz unterschiedliche Philosophien zu Grunde liegen. Ob man von einem Konzept der reinen Gefahrenabwehr ausgeht, oder ob man Vorsorgeaspekte miteinbezieht. Wenn man von Gefahrenabwehr ausgeht, müssen sie nachweisen, daß eine konkrete Gefahr für ein bestimmtes Rechtsgut vorliegt, das könnte zum Beispiel die Gesundheit sein. Wenn sie jetzt bei dem 0,1 ug/l-Grenzwert aber feststellen, daß das kein toxikologischer oder toxikologisch begründeter Grenzwert ist, dann kämen sie hier mit Aspekten der Gefahrenabwehr nicht dazu, bei Verletzungen des 0,1 ug/l-Grenzwertes, die Zulassung zu versagen.

Dr. Klein, WaBoLu Berlin: Es ging nicht um die Gefahr von Leib und Leben, sondern um die Gefahr eines Sachgutschadens. Die Überschreitung von 0,1 ug/l sind hier nicht als Toxikologie, sondern als Sachschaden am Gebrauchsgut Grundwasser, in seinem Gebrauchswert für die Trinkwasserversorgung zu bewerten.

Dr. Staupe, UBA Berlin: Darauf wollte ich gerade kommen, daß man das Schutzgut verändert, ist der zweite Aspekt und hier nicht sagt, es geht um

Schutz für Mensch und Tier, was dort auch genannt ist; sondern jetzt sagt, es geht um das Schutzgut Grundwasser. Da bin ich mit Ihnen völlig einer Meinung, aber das ist sicher auch sonst nicht so Konsens, daß man hier das Grundwasser als selbständiges, eigenständiges Schutzgut ansehen kann. Das habe ich ja auch versucht zu begründen, wenn das neben Gesundheitsschutz genannt ist, muß hier irgend etwas dabei gedacht worden sein, und zwar kann es eigentlich nach meiner Auffassung nur bedeuten, daß das Grundwasser als solches, ein schützenswertes Gut ist. Wenn man dem Gedanken folgt dann würde ich mich auch nicht unbedingt streiten, ob es Gefahrenabwehr oder Vorsorge ist. Nur, müssen Sie schon bedenken, wenn Sie von Gefahrenabwehr ausgehen, dann müssen Sie immer Nachweise führen, Sie müssen Wirkungen nachweisen, Sie müssen in die Wirkungsforschung eintreten und nach allen Erfahrungen, die wir aus diesem und anderen Bereichen haben, führt das Festhalten an Wirkungsfragen häufig dazu, daß man Verzögerungen bekommt.
Wenn man es ganz pragmatisch ansieht, kann man oft nicht handeln, bevor man die konkreten Nachweise einer Schädlichkeit geführt hat. Beim Vorsorgeprinzip ist es anders. Diese Handlungsbremse eines reinen Gefahrenabwehrkonzepts haben Sie beim Vorsorgeprinzip nicht, da können Sie eher etwas tun und müssen nicht erst abwarten, bis das Kind in den Brunnen gefallen ist.

Prof. Hässelbarth, WaBoLu Berlin: Ich habe drei Beiträge zu beantworten. Der erste war wegen dieses kleinen Wägelchens von dem Herrn des IPS. Nun die Richtlinie über die Beseitigung von Restmengen von Spritzflüssigkeiten spricht nur davon, daß solche Restmengen auf Müllkippen versprüht werden sollen. Ob das sehr günstig ist, wage ich zu bezweifeln, ich bin da kein Fachmann, jedenfalls muß man eine solche Versprühung auf einem gesprühten Feld als eine Abfallbeseitigung ansehen.
Zum Zweiten, die Frage von Frau Dr. Schmitz ist sehr peinlich, warum hat man das nicht beim Nitrat gemacht?
Beim Nitrat hatte das BGA 1979 schon eine Aufforderung zur Sanierung in der berühmten Nitratempfehlung gestellt. Dieser Nitratempfehlung ist effektiv nicht ausreichend gefolgt worden, wir haben das beobachtet. Allerdings sind wir damals nur den Weg gegangen, hier die entsprechenden Länderbehörden insbesondere die LAWA anzusprechen. Man kann nicht sagen, das hätte keinen Erfolg gehabt.
Nach den Untersuchungen, die wir nach der Erhebung 1985 gemacht haben, zeigt sich, daß wir 14% der Verbraucher wieder in den Bereich unter den Grenzwert bekommen haben, während in anderen Fällen wiederum eine Zunahme

eintrat und sich mit 15% Sanierung und Neuverunreinigung ausglich. Wir sitzen deshalb immer noch bei diesen 5% der Verbraucher, die zuviel Nitrat bekommen. Uns ist das natürlich viel zu viel, Sie können das sehr schön in dem LAWA Wasserversorgungsbericht von 1986 lesen, daß man dort festgestellt hat, daß noch eine ganze Reihe von Wasservorkommen mit steigendem Nitratgehalt zu kämpfen hat. Wir müssen dort etwas tun. Beunruhigend war für uns vor allen Dingen, daß Amtsärzte angerufen haben, die seit Jahren eine Trinkwasserversorgung mit Nitratgehalten von 280-350 mg/l laufen lassen, dazu müssen wir sagen um Gottes Willen. Was auf jeden Fall vermieden werden soll ist, daß die Wasserwerke als diejenigen dastehen, die als letztes Glied der Kette dieses auszubaden haben.
Damit komme ich auf den Beitrag von Herrn Müller zurück, das ist der Grund, weswegen wir hier den Amtsarzt einbinden wollen, damit wir auch tatsächlich die Meldungen bekommen, wo etwas passiert ist, und das etwas geschehen kann. Die Zusammenarbeit zwischen den oberen Behörden ist bereits gegeben. Um auf ein erträgliches Niveau zu kommen, soll hier über die untere Behörde, oder über die untere Ebene dafür gesorgt werden, daß im Einzelfall die Dinge auch tasächlich laufen. Es hat wenig Zweck, wenn obere Behörden miteinander reden, aber im Einzelfall der Bauer nicht weiß, wo die Einzugsgebietsgrenze ist, wo sein Flurstück liegt und welches Mittel er eigentlich nicht nehmen darf. Wenn er zum Pflanzenschutzamt kommt, dann können die es ihm auch nicht sagen, auch diese Behörden müssen hier in den Stand gesetzt werden, denn andersherum ist das Ziel der Bemühungen nicht zu erreichen. Eines muß gesagt werden, es hindert niemanden jetzt etwas zu tun. Die gesetzlichen Vorschriften sind da. Man braucht nicht auf den 1.10.1989 zu warten. Ich weiß nicht, warum man sich derartig auf diesen Tag kapriziert, an dem wird höchstwahrscheinlich überhaupt nichts passieren.

Dipl.-Ing. Schmidt, Gelsenwasser AG Gelsenkirchen: Herr Prof. Hässelbarth, ich halte es für sehr wichtig, daß den Amtsärzten Ihre Ausführungen und das, was sich das BGA bzw. das Institut WaBoLu dabei denkt, auch bekannt werden. Sie sagten vorhin, hoffentlich sind wenig Amtsärzte hier. Ich meine aber, hoffentlich sind sehr viele Amtsärzte hier und hoffentlich bekommen sehr viele dieses Thema unmittelbar vor die Brust, damit sie auch weitermachen können, denn die kleinen Wasserwerke sind es, die am 1. Oktober 1989 vor dieser Situation stehen. Die Wasserwerksleiter werden dann von Ihren Bürgermeistern oder von den Räten gefragt, was habt Ihr getan, diese soll-

ten sehr früh bescheid wissen, was sie tun können und wie sie sich dieser Situation stellen können.

OChem-Rätin Roth, Chem. Landesuntersuchungsanstalt Stuttgart: Eine Frage an Prof. Hässelbarth. Im Lebensmittelrecht ist es so, wenn die Kennzeichnung und der Inhalt nicht übereinstimmt, sprechen wir von Mogelpackungen, beanstanden dies nach § 17 LMBG und ahnden das mit einer Ordnungswidrigkeit. So ähnlich ging es mir leider bei Ihrem Vortrag, denn Sie haben gesagt: Erteilung von Ausnahmegenehmigungen nach § 4 der Trinkwasserverordnung. Dabei hatte ich gehofft, Anregungen zu erhalten, wie in Zukunft diese Ausnahmeregelungen gehandhabt werden können, zumindestens, was beim WaBoLu in der Diskussion ist. Ich hätte gerne gewußt, wie lange läßt man sich Zeit für den Sanierungsplan? Wieviele Jahre oder Jahrzehnte sind beabsichtigt, eine Ausnahmeregelung aufrecht zu erhalten? Wie sieht die Erfolgskontrolle eines Sanierungsplanes aus? Wenn man nach fünf Jahren feststellt das hat keinen Wert, baut man dann eine Aufbereitungsanlage oder kontrolliert man jährlich, und wenn nicht eine kontinuierliche Abnahme da ist, läßt man es dann nach zwei Jahren sein?
Welche absoluten Gehalte sind überhaupt zulässig, richtet man sich in Zukunft nach den bisher vorliegenden WHO-Grenzwerten. Sagt man einfach mit einem Faktor hundert, also 10 ug/l lassen wir mal für alle zu, oder geht man bis zur toxikologisch vertretbaren Grenze?

Dipl.-Ing. Hollederer, WaBoLu: Eine Verständnisfrage an Prof. Dieter bezüglich der dargestellten glockenförmigen Dosis-Wirkungs-Kurven. Ist das so zu verstehen, daß bei einer ganz bestimmten Dosis, bzw. im aquatischen System kann man ja auch von Schadstoffkonzentration ausgehen, eine Wirkung zu erwarten ist, wohingegen in höheren Bereichen kein Effekt messbar sein kann?

Dr. Kubiak, Landes-, Lehr- u. Forschungsanstalt Neustadt: Zwei Bemerkungen zu Ihrem Referat, Herr Dieter. Ich habe mit Interesse verfolgt, wie Sie dieses Anfangsbeispiel mit den 10 Milliarden Menschen aus analytischer Sicht auseinander genommen haben. Ohne darauf näher einzugehen, glaube ich, daß der eigentliche Sinn dieses Beispiels etwas verloren gegangen ist. Gestaunt habe ich allerdings als Sie etwas später, in bezug auf die Diskussion um Toxikologie niedrigerer Konzentrationen, die Viren ins Spiel brachten. Ich meine, in einer Diskussion um PSM im Grundwasser sollten wir das nicht tun. Die Viren, die sind nun wirklich etwas ganz anderes als PSM.

Prof. Dieter, WaBoLu Berlin: Ich habe keine direkte Beziehung zwischen Viren und Chemikalien hergestellt. Es war nur eine Analogie, die versucht hat zu zeigen, daß es hier auf spezifische Strukturen ankommt. In beiden Fällen kam es nicht darauf an, zu zeigen, daß die Wirkung von Viren mit Chemikalien direkt vergleichbar sei, sondern nur in bezug auf das Vorhandensein spezifischer Strukturen und Angriffsorte, mehr sollte nicht gesagt werden.

Dipl.-Ing. Gaupels, Stadtwerke Münster: Eine Frage an Herrn Staupe, wie sieht er den Zusammenhang des Bundesnaturschutzgesetzes auf den Gewässerschutz und auf den Bodenschutz, insbesondere bezogen sowohl des Grundwassers als auch des Oberflächenwassers.

Dr. Leber, IVA Frankfurt: Eine Frage an Herrn Staupe: Besteht zwischen Gefahrenabwehr und Vorsorge für Sie ein Zusammenhang, oder ist das vollkommen getrennt zu sehen? Ganz konkret, bezieht sich eine Vorsorge auf eine Gefahr, oder hat das gar nichts miteinander zu tun?
Herrn Dieter, ich fand das großartig was Sie alles dargestellt haben, an Risiken, an Möglichkeiten, an Vermutungen, an Unsicherheiten auch über PSM-Toxikologie, an möglichen Auswirkungen. Ich habe das quasi als ein Gegengewicht zu den bekannten Argumentationen der Toxikologen verstanden. Ich fand auch die Darstellung sehr gut, daß wohl die meisten PSM zu denen gehören, die eine reversible und dosisabhängige Wirkung haben.
Wir haben immer dafür plädiert für diese Stoffe Grenzwerte festzusetzen, die toxikologisch begründbar sind. Ich habe das so verstanden, daß Sie das Prinzip einer Dosis-Wirkungs-Abhängigkeit zumindest für diese Stoffe bejahen unabhängig davon, daß es Ausnahmen gibt. Habe ich Sie richtig verstanden, daß es für karzinogen verdächtige Substanzen, keine Dosis-Wirkungs-Abhängigkeit gibt, auch wenn man die Wahrscheinlichkeit eines Schadenseintritts einbezieht?

Dr. Staupe, UBA Berlin: Ich glaube, ich kann die beiden Fragen durchaus im Zusammenhang beantworten. Es ging also um einen Zusammenhang von Bodenschutz und Grundwasser/Oberflächenwasser, andererseits um Gefahr und Vorsorgeprinzip. Hier sind natürlich unterschiedliche Rechtsbereiche angesprochen, was Bodenschutz und Grundwasser/Oberflächenwasser angeht. Da ergibt sich bisher eine klare Differenz einfach daraus, daß wir unterschiedliche Rechtslagen haben und für den Bodenschutz noch keine, dem Besorgnisgrundsatz des Wasserrechts entsprechende, gesetzliche Regelung. Was Gefahr und

Vorsorge anbetrifft, so ist hier sicher ein grundlegender Unterschied festzustellen, den man auch ganz allgemein gesprochen mit dem Stichwort Anthropozentrik einerseits und Ökozentrik andererseits kennzeichnen kann. Die Anthropozentrik geht davon aus, daß alle die schützenswerten Güter nur immer im Hinblick auf den Schutz des Menschen notwendig sind. Die Ökozentrik weicht zunehmend von diesem bisher vertretenen Ansatz ab und sagt, es gibt auch Naturgüter, die nicht nur im Hinblick auf den Schutz des Menschen und seiner Gesundheit schützenswert sind, sondern die um ihrer selbst willen geschützt werden müssen. Dahinter steht ein philosophischer Ansatz aber auch ein ganz praktischer, nämlich der, daß man heute vielfach nicht weiß, welche Naturgüter, vielleicht in 20, 30 oder 50 Jahren für uns einmal von elementarer Bedeutung sein werden und welche Auswirkungen heutige Maßnahmen auf diese Bereiche haben können. Also denke ich z.B. an den Schutz des Grundwassers oder von Oberflächengewässern, die heute nicht zur Trinkwasserversorgung benutzt werden. Bei einem anthropozentrischen Ansatz würde man sagen: nicht schützenswert, denn dies ist ja für die Trinkwasserversorgung nicht notwendig. Bei einem ökozentrischen Ansatz würde man vorsorgend sagen, das interessiert uns gar nicht, ob hier Trinkwasser gewonnen wird aus diesem Wasser-, Grundwasser- oder Oberflächenwasservorkommen, sondern hier mögen andere Naturzusammenhänge bestehen, die wir im Moment vielleicht nicht überblicken können. Dieses Wasservorkommen ist um seiner selbst willen schützenswert. Das ist auch die Diskussion, die gerade jetzt um das Naturschutzgesetz geführt wird. Da hat sich der Umweltminister inzwischen in der Richtung geäußert, daß er diesen ökozentrischen Ansatz, also Schutz der Natur um ihrer selbst willen, mit in das Naturschutzgesetz aufnehmen will. Ich glaube, das ist ein Ansatz, den man unter Vorsorgegesichtspunkten sicher nur begrüßen kann und weiter verfolgen muß.

Prof. Hässelbarth, WaBoLu Berlin: Ich bin durchaus dafür, daß sehr viele Amtsärzte dies, was ich hier vorgetragen habe, erfahren und sich auch danach richten. Allerdings müssen Sie den Leuten auch eine Schrecksekunde zubilligen. Amtsärzte sind nach ihrem Aufgabenkatalog zur Zeit sehr überlastet, wie sie diese zusätzliche Aufgabe noch verkraften sollen, das ist ein sehr großes Problem. Wir beobachten, das dort, wo Gesundheitsingenieure zusätzlich eingestellt worden sind, die Arbeit etwas leichter bewältigt werden kann. Man wird aufgrund dieser Schwierigkeiten, die man jetzt zusätzlich mit der Wasserversorgung hat, auch hier für eine ganz erhebliche Verstärkung sorgen müssen.

Zur Frage von Frau Roth: Das Schema der Ausnahme wird höchstwahrscheinlich das gleiche bleiben wie vorher. Einmal die Erkundung der Ursache, dann Beseitigung der Ursachen, drittens dann die Aufstellung des Sanierungsplanes und an Hand des Sanierungsplanes ist dann abzuschätzen, welche Zeit man für die Sanierung braucht. Für die üblichen geogenen Verunreinigungen weiß man ungefähr, weil man auch Verfahren hat, das im Laufe eines Jahres solche Dinge dann wieder zu den Akten gelegt werden können. Es gibt nur sehr wenige Fälle, in denen solche Ausnahmen erteilt worden sind. In diesen Fällen ist man dann tatsächlich mit diesen Zeiten ausgekommen. Eine andere Sache ist es z.B. beim Nitrat, dort hat die Trinkwasserkommission gesagt, die Nutzung der Wasservorkommen ist für uns so wichtig und notwendig, daß ich hier jetzt in Anbetracht der vorsorglichen Herabsetzung dieses Grenzwertes durchaus längere Sanierungszeiten in Kauf nehmen kann. Sie finden also in der entsprechenden Empfehlung des BGA von 1986 keine definierte Zeitangabe. Soweit wir wissen, was bisher in einzelnen Fällen gelaufen ist, sind Sanierungspläne eingesetzt worden, dabei hat man dort das Ende der Ausnahmeregelung vom Erfolg der Sanierung abhängig gemacht.
Für den Fall der chemischen Stoffe zur Pflanzenbehandlung und Schädlingsbekämpfung hat sich die Trinkwasserkommission in dieser Hinsicht noch nicht entschieden. Man weiß nicht, ob man jetzt hier eine Ausnahme für längere Zeit geben soll, wie sie der Sanierungsplan vorsieht. Oder ob man hier jetzt auch noch für die Ausnahme während der Sanierung noch eine Aufbereitung vorschreiben muß, um dann auf einem niederen Niveau, allerdings oberhalb des Grenzwertes, die Versorgung dann unter diesem Ausnahmezustand, also Notfallzustand im Sinne der EG-Richtlinie, laufen zu lassen. Wir müssen hier die Verhandlung in der Trinkwasserkommission abwarten. Die Erfolgskontrolle ist ein Teil des Sanierungsplanes, die bisherigen Sanierungen sind überwiegend auf Aktivitäten der Wasserwerke zurückzuführen und von diesen auch mit Erfolg betrieben worden. Diese Maßnahmen werden hier dann doch bei der Empfehlung der Trinkwasserkommission Pate stehen. Nun zu den absoluten Gehalten. Eine solche Empfehlung ist schwierig, wenn man für 290 Stoffe Werte aufstellen soll. Noch schwieriger ist es, weil dieser Bestand von rund 290 nicht konstant ist, sondern es fallen immer wieder Mittel heraus und es kommen neue Mittel hinzu. Man müßte dann eine Empfehlung mit Steckbuchstaben haben, mit denen man nun andauernd etwas neues aufführt. Zur Zeit sieht es so aus, daß man erst einmal diejenigen Stoffe nimmt, die tatsächlich im Trinkwasser erscheinen können, diese empfehlen wir den Amtsärzten. Hier wird man dann in drei Gruppen arbeiten, so daß man sehen kann,

welche Stoffklasse in welche Gruppe kommt. Das ganze wird dadurch kompliziert, daß wir auch PSM beachten müssen, die wir sicher nicht finden, von denen wir aber sehr unangenehme Abbauprodukte zu erwarten haben. Herr Prof. Dieter hat darauf hingewiesen und gerade diese Abbauprodukte sind es, mit denen wir schon Erfahrung haben. Das bedauerliche daran ist, daß in den Fällen, die bis jetzt bekannt sind, über viele Jahre keine Abnahme der Konzentration eingetreten ist. Nun eine Behörde irrt nie, und sie muß immer einen Ausweg wissen es sei denn es ändern sich die Voraussetzungen. Theoretisch wäre es tatsächlich möglich, die Bundesrepublik Deutschland an eine Fernwasserversorgung anzuschließen. Man könnte dazu den Bodensee nehmen, allerdings müßte man ihn dann bis Chur ausbaggern. Das gäbe auch einen Wirtschaftsauftrieb, aber ich hoffe, wir kommen auf diesem Wege, wie er jetzt eingeschlagen ist, voran und zu vernünftigen Verhältnissen.

Prof. Dieter, WaBoLu Berlin: Herr Leber, ich bedanke mich für die an sich fast unerwartete Schützenhilfe durch den IPS und durch Sie. Selbstverständlich müssen in der reinen toxikologischen Lehre, von der ich am Schluß ja sprach, Dosis-Wirkungsbeziehungen zu Grunde gelegt werden. Die Frage ist nur, welche Vorraussetzungen dafür sind bekannt, daß man die Dosis-Wirkungsbeziehung tatsächlich kennt. Darum ging ja mein Vortrag. Es gibt Zwischenprodukte, Umsetzungsprodukte, die wir einfach nicht kennen, die wir auch toxikologisch in vielen Fällen nicht einschätzen können, aber wir müssen versuchen, sie vorherzusehen und rechtzeitig abzuwehren. Das ist der Sinn des Besorgnisgrundsatzes.
Die Nicht-Existenz der linearen Dosis-Wirkungs- oder überhaupt von Dosis-Wirkungsbeziehungen, das habe ich, glaube ich, nicht gesagt, vielleicht ist das falsch angekommen. Ich habe aber im Zusammenhang mit immuntoxischen Effekten gesagt, daß hier verhältnismäßig häufig glockenförmige Wirkungskurven beobachtet wurden, die aus Karzinogenitätsstudien bisher nicht bekannt sind. Da gibt es zwar Zunahmen, die nicht linear sind, aber jedenfalls keine glockenförmigen Kurven.
Zum Prinzip der Dosisabschätzung für karzinogene Substanzen. Sie wissen ja, daß hier tatsächlich das Prinzip der Null-Emission zumindest für anthropogene Stoffe von der Umweltpolitik akzeptiert ist, von der Wissenschaft unterstützt und beraten.
Wir würden aber nicht so weit gehen, oder ich persönlich würde jedenfalls nicht soweit gehen, wie z.B. die EPA, die für das nicht gentoxische Atrazin, wie gestern gesagt wurde, 0,25 ug/l aufgrund einer Hochrechnung disku-

tiert. Ich halte das für nicht gerechtfertigt angesichts der sicher höheren, genotoxischen Potenz von Anilin und Anilid-Derivaten. Es gibt hier also Ansätze, die sich diametral widersprechen; gerade das, was die EPA macht, nämlich schematische Risikobetrachtungen für Einzelsubstanzen, würde ich für die reine toxikologische Lehre halten. Sie ermöglicht Stoffsummen im Trinkwasser, das bei deren Ausschöpfung beim besten Willen nicht mehr als rein bezeichnet werden könnte. Das ist nicht hinnehmbar, wir sollten versuchen, einen vernünftigen Mittelweg zwischen Berücksichtigung spezifischer Stoffdaten und Besorgnisdenken zu finden.

Zur Frage: "glockenförmige Dosis-Wirkungskurve". Das ist tatsächlich so, bei einer sehr kleinen Dosis kann die Wirkung zunehmen, bei einer mittleren Dosis geht sie durch ein Maximum, bei einer höheren Dosis nimmt sie wieder ab. Dem müssen komplexe Vorgänge zugrunde liegen, Sekundärreaktionen, vorausgehende Reaktionen, die dann eben verschwinden oder bei höheren Dosierungen des Stoffes geschädigt werden, ohne daß die eigentliche Folgereaktion als solche geschädigt ist. Diese kann aber dann nicht mehr ablaufen, so daß die Folgereaktion deshalb wieder verschwindet, weil eine Vorreaktion aus Pharmakokinetik, Verteilung des Stoffes im Organismus, oder aus Metabolismus, Ausscheidung, verändert ist. Es handelt sich um komplexe Vorgänge, die aber sehr wenig untersucht sind. Sie stellen mit Sicherheit, das habe ich versucht zu zeigen, die Ausnahme dar, wir müssen aber versuchen, sie beim Trinkwasser qualitativ in die Risikobetrachtung mit einzubeziehen, nicht per Absolutheitsanspruch, aber im Besorgnisdenken.

Konsequenzen eines strikten Grundwasserschutzes vor Pflanzenschutzmittelkontaminationen für landwirtschaftliche Betriebe im Münsterland

E. Krause

Für die Umsetzung des Pflanzenschutzgesetzes in Westfalen-Lippe ist das Institut für Pflanzenschutz, Saatgutuntersuchung und Bienenkunde der Landwirtschaftskammer Westfalen-Lippe zuständig und handelt im Auftrage des Direktors der Landwirtschaftskammer als Landesbeauftragter.

Aus der Zuständigkeit für Beratung, Kontrolle, Genehmigungen und auch Ordnungswidrigkeitsverfahren nach dem Pflanzenschutzgesetz ist die Beteiligung am "Gewässerschutz" zwangsläufig gegeben.

Das Münsterland - auch als münsterländische Bucht bezeichnet -ist im Norden begrenzt durch den Teutoburger Wald, im Süden durch das Sauerland. Das Gebiet ist flach bis hügelig. Münster liegt auf 63 m über NN, die Beckumer Berge im südlichen Teil erreichen gerade 128 m und die Baumberge 186 m über NN.

Die Ems und die Lippe mit ihren Zuflüssen entwässern den größten Teil des Gebietes mit einer großen Zahl vieler kleiner Gewässer. So werden im Kreis Steinfurt (1790 km²) von den Wasser- und Bodenverbänden ca. 5.000 km Gewässerstrecke betreut.

Bisher sind im Reg.Bez. Münster, der den Hauptteil des Münsterlandes abdeckt, 4,2 % der Gesamtfläche als Wasserschutzgebiete ausgewiesen, weitere 4,4 % sind geplant. Dann sind mindestens 50.000 ha landwirtschaftliche Nutzfläche betroffen. Eine Vielzahl von Wassergewinnungsanlagen wird von Gewässern beeinflußt (nach meinen Informationen über 60 %) durch unmittelbare Nähe zu Gewässern, Uferfiltration oder Anreicherung des Grundwassers über Versickerung. Dazu gehört auch das Wasserwerk Haltern der Gelsenwasser AG mit dem Halterner / Hullerner Stausee; das Einzugsgebiet (im wesentlichen nicht als Wasserschutzgebiet ausgewiesen) umfaßt etwa 880 km² (davon ca. 64.000 ha landw. Nutzfläche).

Aufgrund der bisher geschilderten Situation bin ich der Meinung, daß im Münsterland weniger über mögliche Beeinträchtigung des Grundwassers durch Anwendung von Pflanzenschutzmitteln als über den Einfluß von möglicherweise belasteten Oberflächengewässern auf die Wassergewinnung gesprochen werden sollte.

Bevor die Konsequenzen, die man ziehen könnte, zur Sprache kommen, möchte ich noch auf einige Vorbedingungen eingehen. Die ackerbauliche Nutzung in den in der Hauptsache betroffenen 5 Landkreisen Steinfurt, Borken, Coesfeld, Warendorf und Gütersloh liegt bei 40-45 % der Katasterfläche, davon haben Mais + Wintergetreide 73-86 % Anteil und der Mais allein 27 - 39 %. Mais- und Wintergetreide-Flächen (mit längere Zeit offenem Boden) sind bei dem typisch "westfälischen" Winter mit meist Regenniederschlägen und seltenen längeren Frostperioden von besonderer Bedeutung für eine eventuelle Beeinflussung der Gewässer durch Pflanzenschutzmittel. Im Hinblick auf Auswirkungen von Beschränkungen muß berücksichtigt werden, daß im Durchschnitt der betr. Kreise etwa 50 % der landwirtschaftlichen Nutzfläche von Betrieben bis zu einer Größe

von 30 ha bewirtschaftet werden, die ihre Existenzfähigkeit als Vollerwerbsbetriebe nur unter Schwierigkeiten erhalten können und stärkere Einschränkungen kaum verkraften werden.

Zu den Voraussetzungen für zu ziehende Konsequenzen gehört unbedingt, daß eindeutige Regelungen oder Vorschriften getroffen werden, die durchführbar und kontrollierbar sind, und gegebenenfalls für Uneinsichtige auch rechtlich durchsetzbar sein müssen. Sie müssen einsehbar und verständlich sein und in jedem Fall nur einen engen Spielraum für die persönliche Auslegung lassen. Es geht gar nicht darum neue Gesetze, Verordnungen und Vorschriften zu erlassen, sondern die vorhandenen griffiger zu machen. Denn die Überzeugungskraft der Beratung erstreckt sich nur auf die, "die guten Willens" sind.

Den wasserbezogenen Zulassungs-Auflagen für Pflanzenschutzmittel kann in vielen Fällen erst durch "Anwendungsbestimmungen d. BBA" nach § 15 Abs. 3 Satz 2 Pflanzenschutzgesetz oder die Pflanzenschutz-AnwendungsVO Rechtskraft gegeben werden, da es viele Wasserschutzgebiete gibt, die keine Auflagen-bezogene Einschränkung der Anwendung von PSM formuliert haben. Aber auch die Wasserschutzgebiete selbst müssen dem heutigen Erkenntnisstand über mögliche Belastungen angeglichen werden. Wenn z.B. ein Wasserwerk im Kreis Steinfurt noch 1988 die Genehmigung erhält zwei Drittel seiner täglichen Fördermenge praktisch direkt neben den Förderanlagen zur Anreicherung ins Grundwasser zu versickern und das Einzugsgebiet des zur Versickerung mit bis zu 12.000 m^3 täglich herangezogenen Baches weder abgegrenzt noch mit irgendwelchen Beschränkungen versehen wird, dann ist das unverständlich. Wie kann da eine Beratungsstelle einem Landwirt einsichtig machen, daß er irgendwelche Beschränkungen einhalten soll?

Die Aussage steht im Raum: "Die Landwirte neigen dazu, die BBA-Auflage 230 ("In jedem Fall ist eine Anwendung in unmittelbarer Nähe von Gewässern - 5-10 m - auszuschließen") zu übertreten!" Woher kommt das? Weil man sich u.a. darüber streiten kann, von wo aus gemessen werden muß: Vom Wasserstand bei der Anwendung, vom mittleren Wasserstand, der Hochflutmarke? Was ist, wenn kein Wasser im Graben ist? Bei der obigen Formulierung legt es jeder anders aus und im Zweifelsfall wird nichts geschehen. Wäre es nicht einfacher, wenn es hieße: "5 m Abstand von Böschungsoberkante eines Gewässers"? Sicherlich würde ein solcher - kontrollierbarer, abmeßbarer - Streifen auf beiden Seiten je 1 km Wasserlauf 1 ha nicht behandelte Fläche (mit u.U. entsprechend gemindertem Ertrag) zur Folge haben. Daher sollte eine solche Auflage auf Mittel beschränkt sein, die es wirklich erfordern. Eine Differenzierung wäre auch angebracht je nach Ausbringungsverfahren. Ein Beispiel dafür wäre die umweltfreundliche Ausbringung mit Docht-Streichgeräten zur Einzelpflanzenbehandlung: Eine Abtrift ist nicht möglich, geringe Wirkstoff-Mengen, Plazierung der Wirkstoffe direkt auf die zu bekämpfenden Pflanzen. Ein Abstand vom Gewässer über die unmittelbare Nähe (Böschung) hinaus ist nicht einsehbar. Dennoch gilt z.T. auch für diese Anwendungsform die Auflage 230.

Welche Konsequenzen könnten nun im Hinblick auf einen verstärkten Wasserschutz gezogen werden und mit welchen Schwierigkeiten ist u.U. dabei zu rechnen:

1. Verstärkte Informationen über Einschränkungen und Möglichkeiten des "anders-machen", wobei die direkte Aussprache zwischen Wasserwerk, betroffenen Landwirten, Pflanzenschutz-Dienststelle und allgemeiner Anbau- und Wirtschaftsberatung verschiedentlich schon stattfand und durchaus positiv zu bewerten ist, weil gegenseitiges Verständnis für die Belange der anderen Seite gewachsen

und auch gegenseitige "Sprach"-schwiergkeiten abgebaut wurden.

2. Schutzstreifen an Gewässern frei von Pflanzenschutzmittel-Anwendung, besser noch ohne Ackernutzung. Damit würde auch der oberflächliche Abtrag ins Gewässer vermindert. Schwierigkeiten liegen in den teilweise erheblichen Flächen-Verlusten. Ein Programm "Gewässer-Randstreifen" ähnlich dem "Ackerrandstreifen-Programm" oder Hineinnahme in das Flächenstillegungsprogramm würde einen doppelten Nutzen bringen.

3. Flächen, die nach der Bestellung ein- oder mehrmals überflutet werden können, sind prädestinierte "Stillegungs-Flächen" für eine Dauerbegrünung. Aber auch hier ist bei der vorhandenen Betriebsgrößenstruktur eine Rückwirkung auf den Viehbestand (ohne Ausweichflächen Einschränkung für Gülleausbringung) in Betracht zu ziehen. Der integrierte Pflanzenbau oder Pflanzenschutz muß also die Betriebsorganisation, die Anbau-Verhältnisse und den Stall mit dem Wasserschutz integrieren.

4. Vermeidung der Ausbringung von Bodenherbiziden auf unbewachsenen oder weitgehend unbedeckten Boden, insbesonders im Vor-Winter. Um dies zu verwirklichen, damit die Unkrautbekämpfung im Frühjahr vorgenommen werden kann, wäre vielfach eine spätere Saat erforderlich (dadurch Ertragsverluste möglich) oder da vor allem bei der Gräserbekämpfung die Frühjahrstermine entweder von der Witterung her schlecht durchführbar oder in der Wirkung unsicherer oder schlechter verträglich sind, müßten Spezialmittel nur gegen Gräser vor der Saat eingesetzt werden, was wieder erhöhte Kosten und weitere Einsätze gegen andere Unkräuter erforderlich macht.

5. Eine Minimierung des Pflanzenschutzmitteleinsatzes im Sinne des integrierten Pflanzenschutzes, wobei dem Informationssystem, wie es in Westfalen-Lippe aufgebaut ist, besondere Bedeutung zukommt: nach klimatischen Faktoren regional gegliederter, mindestens wöchentlicher, schriftlicher Warndienst während der Vegetationszeit, Hinweise im Landw. Wochenblatt, Fernsprechansagedienst und auch Bildschirmtext (BTX).

6. Mais sollte allein schon wegen der möglichen Vermehrung von Problemunkräutern, die von den angewandten Herbiziden nicht erfaßt werden in einer vernünftigen, nicht zu engen Fruchtfolge stehen. Einsatz von Hackgeräten evtl. verbunden mit einer Bandspritzung würde die Gesamtmenge an Herbiziden vermindern. Direkt-Saat in einen überwinternden Bestand (z.B. Roggen) würde den Oberflächenabtrag selbst bei leichter Bodenneigung erheblich vermindern, allerdings müßte dannn eine zusätzliche Anwendung von Herbiziden zur Abtötung des "Bodendeckers" erfolgen (zusätzliche Kosten). Wenn man von Spezialmitteln gegen Hirsen und Quecken einmal absieht, soll die Unkrautbekämpfung weitgehend erfolgen, wenn die Unkräuter aufgelaufen sind. Bei der vorhandenen Mittel-Palette ist dabei mit schlechterer Verträglichkeit für den Mais, minderer Wirkung gegen Gräser, und (wegen der meist herabgesetzten Bodenwirkung) nachfolgenden Unkraut-Auflauf-Schüben und dann erforderlichen weiteren Behandlungen, insgesamt auch mit wesentlich höheren Kosten zu rechnen.

7. Andere Kulturpflanzen, wie Rüben, Kartoffeln, Raps, Ackerbohnen, mit geringerem Flächenanteil, die aber als Anbau-Alternativen zu Getreide und Mais in Frage kommen, haben abgesehen von Absatz- und Verwertungsschwierigkeiten auch ihre eigenen Probleme. So ist z.B. bei den Kartoffeln der Einsatz von Fungiziden (allerdings in

Abhängigkeit von der Jahreswitterung) kaum zu vermindern, ohne Ertrag und Qualität aufs Spiel zu setzen, weil vorwiegend vorbeugend gearbeitet werden muß und gerade die Präparate, die in der Lage sind, evtl. bereits stattgefundene Infektionen zu erfassen, die W-Auflage haben. Bei Raps werden hohe Anforderungen an die Reinheit des Erntegutes von Samen anderer Pflanzen gestellt. Das ist nur zu erreichen durch entsprechende Unkrautbekämpfung. Das Problem besteht darin, daß entweder die Präparate vor der Saat eingearbeitet werden müssen, und die später im Nachauflauf allein oder als Zusatzbehandlung erforderlichen Präparate meist W-Auflage haben.

Soweit einige wenige Beispiele.

Ich habe versucht, die Notwendigkeit, Möglichkeiten und Schwierigkeiten aufzuzeigen im Hinblick auf Konsequenzen für einen stärkeren Wasserschutz. Es bedarf sicherlich der gemeinsamen Anstrengungen von den für "Regelungen" zuständigen Behörden, den Wasserversorgungsunternehmen mit sachlicher Aufklärung, dem Pflanzenschutzdienst mit entsprechender überzeugender Beratung, aber auch der Forschung mit Klärung von Ursachen und Auffinden neuer Lösungs-Möglichkeiten um das Problem in den Griff zu bekommen. Die Landwirte selbst müssen mit Einsicht, viel gutem Willen und sorgfältiger Arbeit mitwirken.

Umwelthygienische Konzepte zur Vermeidung von Grund- und Trinkwasserkontaminationen durch Pflanzenschutzmittel

K. Aurand

Wenn ich mich mit der hier gestellten Thematik befasse, will ich an erster Stelle den Begriff der Umwelthygiene näher definieren. Hat die Hygiene die Aufgabe, die Vorsorge für die menschliche Gesundheit zu gewährleisten, so muß die Umwelthygiene in erster Linie Vorsorge treffen, daß die Kontaminationen von Wasser, Boden, Luft und Nahrungsmitteln mit Schadstoffen nicht zu einer Belastung für den Menschen führt. Das heißt, die Aufgabe des Umweltschutzes ist, Umweltbelastungen zu vermeiden oder auf ein Mindestmaß zu beschränken. Auf diesem Gebiet werden inzwischen Verfahren und Techniken zur Vermeidung bzw. Minimierung von Umweltbelastungen eingesetzt, aber sichergestellt werden muß vor allem die entsprechende 'Gesundheitserziehung', d.h. die praktische Aus- und Fortbildung all jener Personen, die direkt oder indirekt für Umweltbelastungen mit verantwortlich zu machen sind. Es gilt also, diesen Personenkreis so zu unterrichten, daß er das Vorsorgeprinzip begreifen und dessen Anforderungen sachgerecht erfüllen kann. Diese Fragestellung betrifft in erster Linie den Verbraucherschutz, in unserem speziellen Fall werde ich auf den besonderen Schutz des Trinkwassers eingehen, der bei Anwendung von Pflanzenschutzmitteln zu fordern ist.

Es kann hier nicht meine Funktion sein, die Aufgaben der verschiedenen Behörden im Rahmen der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln, wie der Biologischen Bundesanstalt, des Bundesgesundheitsamtes und des Umweltbundesamtes im einzelnen darzus

tellen. Ich will vielmehr versuchen, einige Grundprinzipien aufzuzeigen, die bei der Entwicklung und Anwendung von Pflanzenschutzmitteln beachtet werden sollten. Das gilt ebenso für die Unterrichtung und Information der Anwender durch die zuständigen Kontrollorgane, mit der Zielsetzung, diesem speziellen Verbraucherschutz für das Trinkwasser gerecht werden zu können.

Seitdem die EG am 15. Juli 1980 die Richtlinie über die Qualität des Trinkwassers für den menschlichen Gebrauch verabschiedet hat, haben wir das Problem der Festsetzung von Grenzwerten im Trinkwasser in der praktischen und in der öffentlichen Diskussion (1).

Als ich mich im Jahre 1984 bei der Vorbereitung eines Vortrages (2) mit dem Thema Bodenfruchtbarkeit und Bodenbewirtschaftung beschäftigte, eingeschlossen waren hierbei Fragen der Perspektiven der Bodenbewirtschaftung und des integrierten Pflanzenbaus, glaubte ich dem Problem Pflanzenschutzmittel im Trinkwasser keine besondere Aufmerksamkeit widmen zu müssen. Ich war damals fest davon überzeugt, daß die Zulassungsregeln für Pflanzenschutzmittel eine Gefähdung des Trinkwasers durch solche Stoffe ausschließen, eine bestimmungsgemäße Anwendung vorausgesetzt. Zu dieser Zeit wurden die ersten Untersuchungsergebnisse von Hurle bekannt (3) und ich setzte mich dann in meinem Vortrag mit den Problemen der Belastungen des Grundwassers näher auseinander. Meine ursprüngliche Auffassung, daß dies kein größeres Problem sei, deckte sich auch mit den Argumenten, die damals von seiten der Industrie publik gemacht wurden.

Es sei an dieser Stelle nur auf eine Darstellung aus einer Informationsschrift der Fördergemeinschaft Integrierter Pflanzenbau (4) verwiesen (s. Abb.). Sie zeigt deutlich, wie damals noch in einer drastischen und eindrucksvollen Weise die Problematik für den außenstehenden, interessierten Laien dargestellt wurde. Man vermittelte die feste Überzeugung, daß das Grundwasser frei sei von Pflanzenschutzmitteln und daß somit auch das Trinkwasser nicht belastet wird. Wie zu dieser Zeit der Grundwasserschutz beurteilt wurde, zeigt das Zitat: "Bei Gefahr der Beeinträch tigung des Grundwassers wird die Zulassung nicht ausgestellt."

Überzeugender als Meinungen sind Argumente.

Eine Meinung

Pflanzenschutzmittel gelangen ins Grundwasser und führen zur Vergiftung von Fischen.

Eine Stellungnahme

Gerade diese Möglichkeit wird durch Zulassungsauflagen ausgeschlossen. Ehe ein Pflanzenschutzmittel auf den Markt gebracht werden darf, unterliegt es strengen Prüfungen durch die Behörden. Ein besonders wichtiges Kriterium ist hierbei das Verhalten von Pflanzenschutzmitteln im Boden:
Sickerverhalten, Festlegung und Abbau im Boden, Auswaschung, Auswirkung auf Bodenlebewesen – das alles muß für verschiedene Bodentypen bekannt sein.

Bei Gefahr der Beeinträchtigung des Grundwassers wird eine Zulassung nicht ausgesprochen.
Zusätzlich bestehen für Wasserschutzgebiete besondere Anwendungsverbote bzw. Auflagen.

aus der Broschüre "Ansichten und Stellungnahmen
Sachliche Argumente zur Bodenbearbeitung,
zur Mineraldüngung,
zum Pflanzenschutz"

herausgegeben von der Fördergemeinschaft Integrierter Pflanzenbau,

Deutlicher kann man den Stand der damaligen Meinung nicht wiedergeben. Einfach und griffig - aber: leider falsch. Faierweise möchte ich aber betonen, daß hier nicht nur die Industrie, sondern daß wir alle dazulernen müssen, um diesen Problemkreis richtig zu erkennen und zu bewerten. Ich verweise an dieser Stelle auf meine Ausführungen anläßlich des letzten Fachgespräches zu dieser Frage (5). Den Schwerpunkt der Diskussionen bildete die Forderung der Industrie und der Landwirtschaft, den Grenzwert von 0,1 bzw. 0,5 ug/l Trinkwasser zu erhöhen. Ich für meine Person habe hiervor immer gewarnt, denn dieser Grenzwert, der nicht toxikologisch begründet ist, hat Vorsorgecharakter und diesen Vorsorgecharakter müssen wir auch bei den praktischen Maßnahmen zugrunde legen. Nur so können wir die Glaubwürdigkeit der für den Schutz des Trinkwassers zu treffenden Maßnahmen in der Öffentlichkeit verständlich machen. Nicht eine Änderung des Grenzwertes wird das Problem lösen, sondern es muß alles getan werden, daß bei der Produktentwicklung und -anwendung, bei der Festsetzung von Schutzzonen und anderen Maßnahmen die Freihaltung des Trinkwassers von solchen Stoffen als oberstes Ziel anerkannt wird.

Die Grenzwerte für Pflanzenschutzmittel in der Trinkwasserverordnung sind klassische Werte der Vorsorge. Dies muß auch in einer fairen, verständlichen Form dem Verbraucher klargemacht werden. Klargestellt werden muß auch, daß für den Verbraucher beim Überschreiten des Wertes noch keinerlei Gefahr besteht. Signalisiert wird mit diesem Wert für alle Pflanzenschutzmittel, daß sie eine gewisse unerwünschte Belastung des Wassers hervorrufen. Daher muß für den betroffenen Verbraucher und für die entsprechenden politischen Gremien konsequent ein Verständnis für die zu treffenen Maßnahmen, die unter Umständen längere Zeiträume in Anspruch nehmen, erzielt werden. Auf der anderen Seite wäre es falsch, gerade bei den betroffenen Verbrauchern unnütze Ängste zu erzeugen.

Sowohl die EG-Richtlinie, als auch die Trinkwasserverordnung sieht die Möglichkeit vor, unter besonderen Bedingungen die Ausnahmeregelung anzuwenden. Der Begriff der Ausnahmeregelung induziert gelegentlich den falschen Eindruck, daß hier ein

Ausnahmezustand gegeben ist. Dies ist in diesem Zusammenhang mit dem Begriff 'Ausnahme' keineswegs gemeint. Zum Ausdruck gebracht wird lediglich, daß von dem strengen Grundsatz der Minimierung im Rahmen der Vorsorge unter bestimmten Bedingungen für bestimmte Zeiten abgewichen werden kann. Hierbei muß aber sichergestellt sein, daß für den Verbraucher keinerlei gesundheitliche Gefährdung gegeben ist, dies muß durch entsprechende Ermittlungen nachgewiesen werden. Der Vorsorgewert ist weitab von tatsächlich toxikologisch begründeten Gefahrenzonen angesiedelt. So wird bei einer Vielzahl von Pflanzenschutzmitteln eine Überschreitung des Wertes möglich sein, ohne daß eine gesundheitliche Gefährdung besteht. Der Unterschied zwischen einer realen Gefahrenabwehr bei Überschreitung toxikologisch begründeter Grenzwerte und Maßnahmen bei Überschreitung des Vorsorgewertes muß stärker bewußt gemacht werden, um nicht unnütze Ängste beim Überschreiten des Vorsorgewertes auszulösen. Diese Aufgabe sollte seitens der Gesundheitsbehörden als auch anderer Gremien in Zukunft stärker in die öffentlichen Diskussionen einbezogen werden.

Die Inanspruchnahme der Ausnahmeregelung setzt also voraus, daß das jeweilige Wasserwerk den Ausnahmewert beantragt und alle Unterlagen darüber vorlegt, warum und weshalb die momentane Belastung entstanden ist, bzw. mit welcher Prognose wir zu rechnen haben. Zugleich müssen aber auch alle erforderlichen Maßnahmen festgelegt werden, die ein weiteres Ansteigen der Belastung direkt verhindern und sicherstellen, daß es in Zukunft zu einer Reduzierung kommt. Wenn alle diese Unterlagen vorliegen, kann von der zuständigen Behörde eine entsprechende Ausnahmeregelung getroffen werden. Daß den Begriffen 'Vorsorge' und 'Gefahrenabwehr' unterschiedliche Maßstäbe bei der Festsetzung von Grenzwerten zugrundeliegen, muß sowohl im Hinblick auf juristische Konsequenzen aber auch hinsichtlich der praktischen Umsetzung beim Aufbau von Schutzstrategien in Zukunft besser herausgearbeitet und bewußt gemacht werden. Dies gilt sowohl im Rahmen des Wasserrechts, als auch im Rahmen des Pflanzenschutzrechts. Noch einmal zur Ausnahmeregelung: Ich bin in dieser Beziehung nicht so ängstlich, wie mancher glaubt sein zu müssen. In diese Diskussion habe ich den Vergleich mit dem 'Stopstraßenschild' eingeführt und möchte an diesem Beispiel die Situation

noch einmal darstellen. Was bedeutet es denn tatsächlich, wenn jetzt der Grenzwert von 0,1 bzw. 0,5 ug/l überschritten ist? Das signalisiert uns lediglich: hoppla, hier ist etwas passiert, was nicht gewollt ist. Hier wird unser Trinkwasser mit Substanzen belastet, die im Trinkwasser nichts verloren haben. Frau Dr. Eiden von der US EPA zeigte in ihrem Vortrag die 'Verkehrsampel' für die gleiche Situation (6). Aufgrund der Straßenverkehrsordnung muß jeder Verkehrsteilnehmer - ob nun Fahrrad- oder Porschefahrer - an diesem Schild auf 0 km/h heruntergehen. (Es werden also Verkehrsteilnehmer mit ganz unterschiedlichem Risikopontential gleich behandelt, genauso wie 0,1 ug/l für ganz unterschiedliche Pflanzenschutzmittel gilt). Der Verkehrsteilnehmer darf nur dann weiterfahren, wenn er sich vergewissert hat, daß weder für ihn selbst noch für andere eine Gefährdung besteht; er ist zu einer Entscheidung gezwungen, ob und wie er weiterfahren kann und darf. Entsprechend müssen wir uns, wenn der Grenzwert für Pflanzenschutzmittel von 0,1 bis 0,5 ug/l erreicht ist, die Frage stellen, was das konkret bedeutet, und was wir tun müssen, damit keine wirkliche Gefahr für den Verbraucher entsteht. Beim 'Stopstraßenschild' ist die Verantwortung an den Betroffenen delegiert, er muß sich Gedanken machen, nicht unverantwortlich zu handeln. Bei Pflanzenschutzmitteln im Trinkwasser bedeutet dies, daß alles ermittelt wird, was die Ursache für diese Belastung darstellt, und welche Maßnahmen zur Herabsetzung der Belastung des Bodens und damit des Grundwassers getroffen werden müssen. Hier müssen auch Kontrollsysteme, wie z.B. die Emissionsmeldepflicht und Anwendungskontrollen (Bodenanalysen) eingeführt werden, ebenso ist die umweltfreundliche Restebeseitigung sicherzustellen. Ein entsprechendes Grundwasserkontrollprogramm im Einzugsgebiet ist festzulegen, damit dem Verbraucher bewußt gemacht werden kann, daß die Gesamtsituation fest unter Kontrolle ist, und somit jede Gefahr für den Verbraucher ausgeschlossen ist. Nur auf diese Weise kommt es wieder zu einer vernünftigen, vertrauensvollen Zusammenarbeit zwischen Landwirtschaft, Wasserwirtschaft und Öffentlichkeit. Hierbei ist

meiner Meinung nach bewußtes Handeln das Wichtigste. Wenn wir Umwelthygiene wirkungsvoll betreiben wollen, müssen wir diese Konzepte durchsetzen, denn nur wenn dies der Fall ist, kann man

auch Ausnahmeregelungen mit gutem Gewissen praktizieren.

Die wichtigste Frage ist die nach der Ursache der Überschreitung des Grenzwertes. Ist diese Ursache falsche Anwendung, Nichtbeachtung der Schutzzonenauflage, falsche Restebeseitigung, nicht richtig festgelegte Schutzzonen (zu klein oder überhaupt nicht)? Oder ist die Ursache eine zu hohe Dosierung bei der Anwendung oder eine zu häufige Anwendung auf denselben Flächen? Diese Fragen sind durch gezielte Erhebungen bei den Landwirten unmittelbar in den jeweils betroffenen Einzugsgebieten der Wasserwerke zu klären, um die Ursachen real nachzuweisen und für die Anwender umgehend Vermeidungsstrategien festzulegen. Bis jetzt liegen uns praktisch noch keine entsprechenden gezielten Spezialerhebungen für einzelne Wasserwerke vor. Maßnahmen in dieser Richtung sind unbedingt erforderlich. Darüber hinaus müssen Bodenanalysen vorgelegt werden, um die tatsächliche Bodenlastung im Einzugsgebiet zu quantifizieren und um so die langfristige Grundwasserbelastung prognostizieren zu können. Hier kommen wir u.a. auch zu der Frage, inwieweit durch Bodenanalysen Kontrollmöglichkeiten über die Anwendung erarbeitet werden können, um zukünftig eine Disziplinierung der Anwendung durchzusetzen. All diese Fragen sollten in Form gezielter Spezialmeßprogramme gemeinsam von Wasserwirtschaft und Landwirtschaft angegangen werden, um so möglichst bald Mißtrauen und Voreingenommenheit abzubauen.

Wie schon eingangs erwähnt, gilt in der Hygiene die Erziehung, das Bewußtmachen von Prinzipien der Vorsorge, als eines der wichtigsten Mittel für die Gesundheitsvorsorge. Das gilt ebenso für die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln. Inwieweit aber ist hier die Frage der Aus- und Fortbildung der Landwirte schon herausgearbeitet, inwieweit sind sie über den Zusammenhang landwirtschaftlicher Aktivität und Grundwassergefährdung informiert, und welche Vorstellungen sollten möglichst rasch umgesetzt werden, um ein gewisses Defizit an Informationen zu beseitigen? Hier sind dringend Fortbildungen auch für Ausbilder durchzuführen. Das heißt, Grundlagen der Hydrologie und des Wasserrechts müssen möglichst bald in einer einwandfreien und verständlichen Form für die Ausbildung zur Verfügung gestellt

werden, damit unsere Landwirte in kurzer Zeit optimal aus- und weitergebildet werden können.

Landwirtschaft und Industrie haben aber auch schon Konsequenzen aus den Diskussionen der letzten Jahre gezogen. Inzwischen gibt es die "Fördergemeinschaft Integrierter Pflanzenbau" und man hat den Versuch unternommen, sämtliche Komplexe, z.B. Sortenwahl, Pflanzenernährung, Anbautechnik und Fruchtfolge so aufzuarbeiten, daß der praktizierende Landwirt sich seiner Möglichkeiten bewußt wird, unnütze Belastungen zu vermeiden, d.h. eine umweltbewußte landwirtschaftliche Praxis auszuüben.

Das Problem der Restebeseitigung als Ursache für Grundwasserverunreinigungen muß umgehend besser aufgeklärt werden, so daß zumindest von dieser Seite jede theoretisch mögliche Untergrundverschmutzung ausgeschlossen werden kann. Hier müssen von seiten der Pflanzenschutzmittelindustrie und auch der Landwirtschaft vernünftige Entsorgungskonzepte erarbeitet und möglichst bald praktiziert werden, damit weitere Diskussionen hierüber gegenstandslos werden. Dabei ist an die Beseitigung von kontaminierten Verpackungen sowie Spritzbrühresten zu denken, auch sind gezielte Sondermüllverbrennungen oder sonstige Entsorgungssysteme zentral zu etablieren, um somit eine umweltgerechte Entsorgung sicherzustellen. Unabhängig davon sollen neue Verfahren zur Ausbringung bevorzugt weiterentwickelt und in die Praxis umgesetzt werden, bei denen das Problem der Restmengen von Spritzbrühe weitgehend entfällt und eine Minimierung bei der Anwendung ermöglicht wird. Von seiten der Behörde wurde sowohl die Industrie als auch die Landwirtschaft aufgefordert, zu all den oben aufgeführten Konzepten Erkundigungen in den Nachbarländern einzuziehen, um möglichst schnell und umfangreich die dortigen Erkenntnisse bezüglich der Grundwasserkontamination zu erlangen. Was wird in den Nachbarländern bei einer Überschreitung des Wertes von 0,1 bzw. 0,5 ug/l veranlaßt? Wie werden dort Ausnahmeregelungen praktiziert? Wie ist die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln in der Zukunft zu erwarten? Werden schon neue Produkte zur Vermeidung von Grundwasservereunreinigungen auf den Markt gebracht? Inwieweit ist die Zusammenarbeit zwischen Wasserwirtschaft und Landwirtschaft gewährleistet und wie wird sie praktiziert?

Inwieweit kann die Wasserwirtschaft durch gezielte Verbesserung der Trinkwasseraufbereitung eine Entlastung des Trinkwassers erreichen? Wie ist dort die finanzielle Entschädigung für Wasserwerke geregelt? Dies sind nur beispielhaft einige Fragen. Es wäre wichtig, wenn auch die EG-Dienststellen zum gemeinsamen Handeln auffordern würden und auch Durchführung, Umsetzung und Erfahrungsaustausch auf EG-Ebene möglichst rasch aktiviert werden könnten, um damit die praktischen Prinzipien zu optimieren. So wäre es möglich, die umwelthygienischen Forderungen sinnvoll und effizient zu gestalten. Ich hatte zu diesen Themenkreis noch eine Reihe anderer Beiträge vorbereitet, für die aber hier der Platz fehlt. Beispielsweise ist der Jahresbericht 1987/88 des IPS sehr lesenswert (7). Ich war überrascht, wieviele Seiten darin dem Trinkwasser und dem Umweltschutz gewidmet sind. Ich möchte jetzt lediglich einige kritische Fragen, die beim Lesen dieses Berichtes aufgetreten sind, jetzt in der schriftlichen Form nachreichen, denn ich glaube, gerade an diesen Beispielen wird die Vielschichtigkeit der Problematik deutlich, die wir auch in Zukunft immer wieder neu zu bearbeiten haben.

- Zum Problem der Kombinationswirkung von Pflanzenschutzmittelrückständen: Sind sie wirklich wenn einzeln unbedenklich, zusammen nicht gefährlich? Dies bedarf einer sehr eingehenden wissenschaftlichen Vertiefung, um in der Öffentlichkeit nicht unvorbereitet falsche Schlüsse zu diskutieren.

- Rückstände unterhalb meßbarer Wirkungsschwellen:
  Nicht die Meßbarkeit der Wirkungsschwellen ist entscheidend, sondern die Frage, gibt es keine Wirkungen auch im extrem niederen Bereich? Diese entscheidende Frage muß ebenfalls wissenschaftlich weiterverfolgt werden.

Eine weitere wichtige Frage ist auch die Anwendung von Pflan zenschutzmitteln auf Freilandflächen. Nach § 6, Abs. 2 PflSchG dürfen Pflanzenschutzmittel auf Freilandflächen nur ausgebracht werden, soweit diese landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich oder gärtnersich genutzt werden. Ausnahmen von diesen Einschränkungen bedürfen nach § 6, Abs. 3 PflSchG einer Ausnahmeregelung.

- Zu den Ausführungen im Jahresbericht 1987/88 des IPS zur Anwendung von Pflanzenschutzmitteln auf Gleisanlagen: hier bin ich der Meinung, daß den rein rechtlich dargestellten Ausführungen unter Grundwassergesichtspunkten nicht zugestimmt werden kann, wenngleich auch die Anwendung von PSM auf Gleisanlagen unter juristischen Aspekten ausschließlich in den Bereich der Bundesbahn fällt. Hier müssen sich die Wasserwerke informieren, was in ihrem Einzugsbereich bei der Behandlung von Gleisanlagen eventuell in das Grundwasser und damit in das Trinkwasser gelangt. Auch für die Bundesbahn muß eine Emissionsmeldepflicht eingeführt werden, wenn ein wirksamer Grundwasserschutz sichergestellt werden soll.

Zum Abschluß möchte ich noch auf einen Versuch hinweisen, den ich für einen Vortrag anläßlich einer Fachtagung des Landesamtes für Wasser und Abfall Nordrhein-Westphalen im Februar 1988 durchgeführt habe (8). Zur Vorbereitung meines Diskussionsbeitrages habe ich 127 Hersteller und Vertriebsunternehmen von Pflanzenschutzmitteln angeschrieben und mehrere Fragen gestellt, die auch heute noch für die weitere Verbesserung der Umwelthygiene und ihrer Maßnahmen richtungsweisend sind. Der Industrieverband Pflanzenschutz (IPS) hat diese Anfrage mit Schreiben vom 22.1.1988 für alle Mitglieder pauschal beantwortet (20 % hatten bereits direkt geantwortet). Leider fehlten jedoch Angaben, auf welche und wieviele Mitglieder sich die Antwort des IPS bezieht. Da meine damaligen Fragen die Gesamtproblematik der Vermeidung von Belastungen des Trinkwassers durch Pflanzenschutzmittel gut beschreibt, seien sie hier kurz zusammenfassend aufgeführt:

1. Wurden die Anwender ihrer Produkte bezüglich ihrer Verantwortung zum Grundwasserschutz bezüglich der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln unterrichtet? Wurden die Beipackzettel zu diesen Produkten speziell zu dieser Unterrichtung geändert?

2. Wurden spezielle Schulungen über den Grundwasserschutz für ihre Kunden, bzw. für ihre Kundenberater durchgeführt ?

3. Wurden Fortbildungsveranstaltungen durchgeführt?

4. Wurden gezielte Maßnahmen zur umweltfreundlichen Beseitigung von Spritzbrühresten, Verpackungen oder Produktresten für die Landwirte entwickelt und erprobt? Erfolgte eine Rücknahme durch den Handel? Wurden spezielle Sammelaktionen durchgeführt?

5. Wurden an die Landwirte neue Anwendungshinweise für die Produkte im Hinblick auf die Minimierungsstrategie gegeben? Wurden entsprechende Merkblätter bzw. neue Beipackzettel oder Sonderdrucke von entsprechenden Veröffentlichungen den Anwenderung zur Verfügung gestellt?

6. Wie wurde die Zusammenarbeit Landwirtschaft und Wasserwirtschaft verbessert?

7. Sind besondere Auswerteverfahren zur Ermittelung der Ursachen der Belstung von Trinkwasser mit Pflanzenschutzmitteln entwickelt worden?

8. Wie wurden falsche Schutzzoneneinteilungen bzw. nicht ausreichende Festlegungen von Schutzzonen ermittelt?

9. Wie wurden falsche Anwendungen von Pflanzenschutzmitteln in der Landwirtschaft, z.B. Überdosierungen ermittelt und welche Konsequenzen für die Anwender wurden daraus gezogen?

10. Gibt es einen speziellen Erfahrungsaustausch, um rasch praktische Hinweise zur Vermeidung weiterer Überlastung zu erhalten?

11. Sind Erhebungen über bekanntgewordene Unglücksfälle im landwirtschaftlichen Betrieb mit Auslaufen von Spritzbrühe (z.B. Umkippen von Traktoren mit Behältern) eingeleitet worden und wie werden die hier auftretenden Ursachen und deren Auswirkungen verhindert?

Mit dieser Aufzählung möchte ich die Vielfalt der umwelthygienischen Konzepte zur Vermeidung von Grund- und Trinkwasserkontaminationen durch Pflanzenschutzmittel verdeutlichen. Vielleicht sollten alle Betroffenen noch einmal unter diesen allgemeinen Gesichtspunkten ihr eigenes Handeln durchdenken, so daß wir in naher Zukunft zu einer konstruktiven, offenen Form des Erfahrungsaustausches und damit zur Reduzierung der Belastung des Wassers durch Pflanzenschutzmittel kommen.

Zusammenfassung

Umwelthygiene bei der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln bedeutet Verbraucherschutz, d.h. Vorsorge zu treffen, daß Wasser, Boden und Luft und Nahrungsmittel so gering wie möglich mit Pflanzenschutzmittel und deren toxischen Abbauprodukten belastet werden.

Der Personenkreis, der diese Substanzen herstellt, vertreibt und insbesondere anwendet, muß qualifiziert aus- und auch fortgebildet werden, damit die Prinzipien dieser umwelthygienischen Forderungen sinnvoll praktiziert werden können. Der in der EG-Richtlinie und in der Trinkwasser-Verordnung festgesetzte Grenzwert von 0,1 bzw. 0,5 ug/l wird dargestellt. Durch Vergleich zum Stoppstraßenschild im Straßenverkehr wird versucht, die Bedeutung dieses Wertes für die Vorsorge deutlich zu machen. Die unterschiedliche Bedeutung von Grenzwerten zur Vorsorge und Grenzwerten zur direkten Gefahrenabwehr wird erläutert. Eine umfassende Emissionsmeldepflicht nicht nur für die landwirtschaftliche Anwendung, sondern z.B. auch für die Ausbringung an Bahngleisanlagen ist die Voraussetzung dafür, Schutzstrategien für das Grundwasser sinnvoll in die Praxis umzusetzen.

Umweltfreundliche Beseitigung von Spritzbrühresten und leeren Verpackungen wird nachdrücklich gefordert. Dem Landwirt müssen verständliche Hinweise dür die Anwendung der Pflanzenschutzmittel im Hinblick auf die Minimierungsstrategie gegeben werden.
Aufforderung zu einer besseren Zusammenarbeit zwischen Landwirtschaft und Wasserwirtschaft, um bei den jeweils betroffenen

Wasserwerken möglichst rasch entsprechende Strategien zur Reduzierung der Grundwasser- bzw. Trinkwasserbelastung durchführen zu können. Hierbei sind neben ausreichenden Schutzzonen auch entsprechende Anbauverfahren, Dosierungsvorschriften und Kontrollmaßnahmen festzulegen.

Durch fortlaufenden speziellen Erfahrungsaustausch muß sichergestellt werden, daß Erfahrungen aus bekanntgewordenen Unfällen (z.B. Umkippen und Auslaufen von Behältern mit Pflanzenschutzmitteln) möglichst rasch in die erforderlichen Schutzstrategien umgesetzt werden.

Literatur

(1) Europäische Gemeinschaften: Richtlinie des Rates vom 15.7.80 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (80/778/E WG), Amtsbl. EG Nr. L 229/11-29, 30.8.80

(2) Aurand, K.: Perspektiven der Bodenbewirtschaftung im Hinblick auf die Wasserqualität, S. 71-80. In: Unser Boden - 70 Jahre Agrarforschung der BASF-Aktiengesellschaft, Verlag Wissenschaft und Politik, Bibliothek Technik und Gesellschaft, Köln 19856, ISNB 3-8046-8653-2

(3) Gießl, 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

(4) Broschüre "Integrierter Pflanzenbau" der Fördergemeinschaft Integrierter Pflanzenbau, Frankfurt/M.

(5) Aurand, K.: Zur Verbesserung des Grundwasserschutzes bei der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln, 5. Fachgespräch, 21./22.11.1985, Schriftenreihe des Vereins für Wasser, Boden- und Lufthygiene, in: Heft 68, Gustav-Fischer-Verlag Stuttgart/New York

(6) Eiben, C.: Vortrag, Neue Erkenntnisse zum Schutz des Grundwassers vor Pflanzenschutzmittelkontaminationen in den USA, 6. Fachgespräch 30.5.-1.6.88, Berlin

(7) IPS/Jahresbericht 1987/88, Industrieverband Pflanzenschutz e.V., 15. April 1988, Frankfurt/M.

(8) Aurand, K.: Pestizide im Gewässer, Fachgespräch des LWA am 3. Februar 1988 beim Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westphalen, Nr. 2/88. In: Schriftenreihe LWA-Materialien

Strategien der Sanierung eines Einzugsgebietes

N. Litz, W. Kleine, U. Müller-Wegener, G. Milde

Das Roh- und Trinkwasser des Wasserwerkes Haltern ist mit Pflanzenschutzmitteln belastet, die vorwiegend aus Oberflächenwassereinträgen des Einzugsgebietes des Halterner Stausees stammen.

Es wird ein Sanierungskonzept mit dem Ziel vorgestellt, Wassergewinnung und ordnungsgemäße Landwirtschaft zu ermöglichen, ohne daß der Trinkwassergrenzwert für Pflanzenschutzmittel überschritten wird. Das Sanierungskonzept basiert auf der Ausweisung unterschiedlich gefährdeter Räume und Erarbeitung entsprechender Empfehlungen zu deren landwirtschaftlichen Nutzung.

Da nur ca. 25 % des geförderten Wassers Grundwasser im eigentlichen Sinne darstellen, ist dem Oberflächenwasser vermehrt Aufmerksamkeit zu schenken. Es soll deshalb hier nicht weiter auf den näheren Fassungsbereich, wie die Talsperre, die Anreicherungsgebiete und die Brunnenanlagen der Haardt und der Hohen Mark, die ausschließlich Grundwasser fördern, eingegangen werden, wenngleich sie bei der abschließenden Bewertung mit berücksichtigt werden müssen.

Das Sanierungskonzept gliedert sich in mehrere Abschnitte:

A. Datensammlung
B. Untersuchung
C. Auswertung
D. Empfehlungen

Datensammlung

- Daten zum Wasserabfluß-geschehen (hydrolog., pedolog., Daten und Karten usw.)
- Agrikulturtechnische Daten (PSM-Anwendung, -häufigkeit, Monokulturen)
- Mittelverhalten (Sorptions-, Abbau-, und Versickerungsdaten)

Abbildung 1: Datensammlung

Datensammlung

Die Datensammlung berücksichtigt alle verfügbaren Daten zum Wasserabflußgeschehen (Abbildung 1), d.h. hydrologische, geologische, pedologische Karten, Grundwassergleichenkarten, Drainagekarten, Daten der Reichsbodenschätzung, Daten zum Klima sowie Gutachten und wissenschaftliche Publikationen usw. Ebenso wichtig sind die agrikulturtechnischen Daten über die Landwirtschaft im Einzugsgebiet: Erfassung der Hauptkulturen, der Anbauintensität (Häufigkeit, Zeitraum des wiederholten Anbaues von Kulturen, Fruchtfolge usw.) und Ermittlung der angewendeten Pflanzenschutzmittel, der Anwendungshäufigkeit und Aufwandmengen. Von weiterem Interesse ist auch das Verhalten der Pflanzenschutzmittel in Böden und Grundwasser, also deren Sorption, Abbau und Versickerungsverhalten.

Naturräumlicher Aufbau des Untersuchungsgebietes

Das Untersuchungsgebiet befindet sich südwestlich von Münster im Münsterland. Es umfaßt ein Gebiet von mehr als 800 km². Im nördlichen Teil des Einzugsgebietes erheben sich mit ca. 160 m ü.NN. die Baumberge. Die Talsperre liegt ca. 40 m ü.NN. Die Zuflüsse zur Talsperre sind die Stever und der Halterner Mühlenbach. Das Mühlenbachgebiet ist vorwiegend flach, das Stevergebiet besitzt ein leicht bewegtes Relief.

Die mittlere Jahrestemperatur variiert zwischen 9 - 9,5 °C, die mittleren Niederschlagshöhen erreichen 850 mm im nördlichen Bereich der Baumberge und 700 mm im Südwesten.

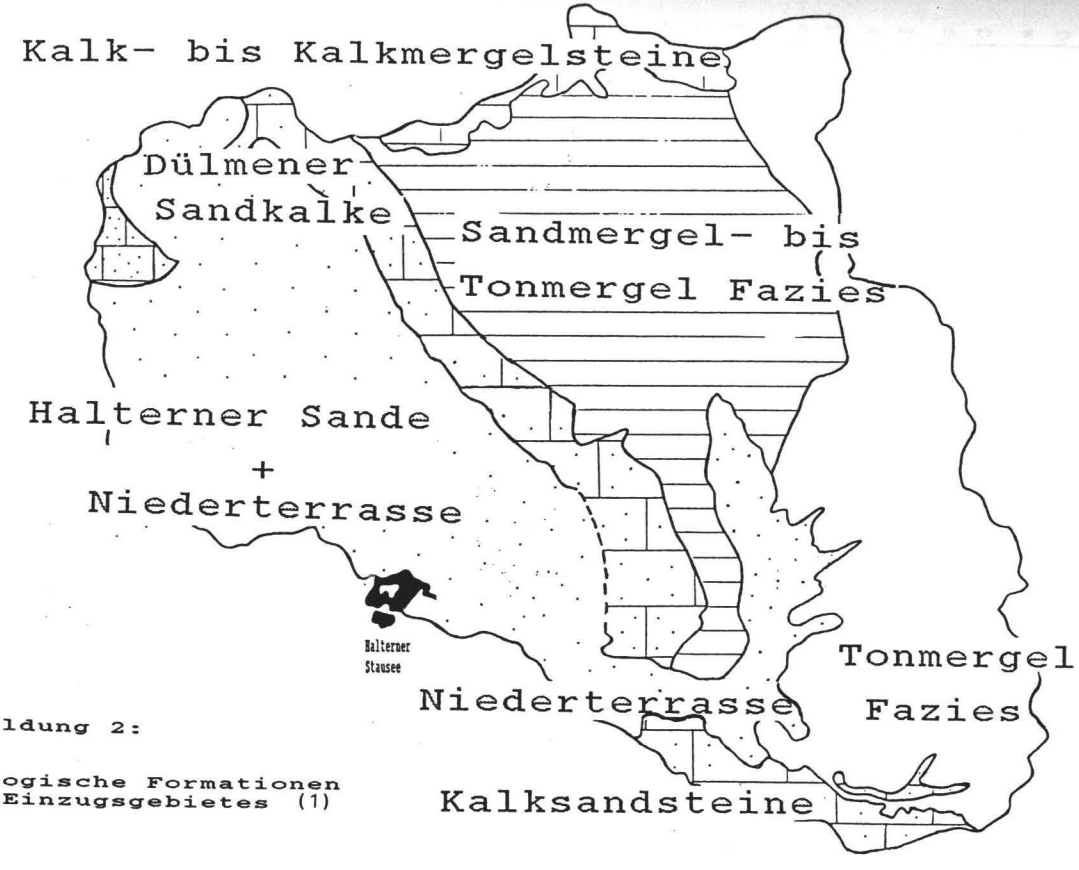


Abbildung 2:

Geologische Formationen des Einzugsgebietes (1)

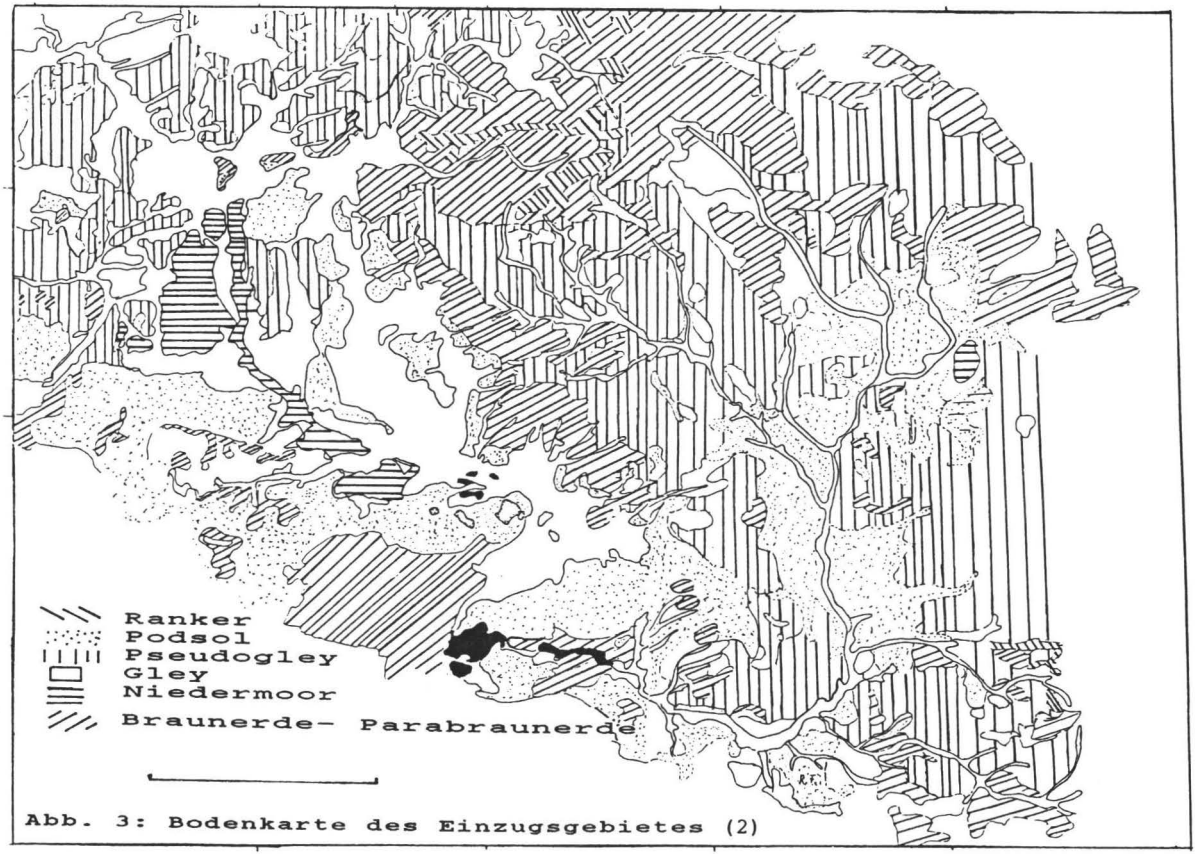


Abb. 3: Bodenkarte des Einzugsgebietes (2)

Das Gebiet besitzt einen ländlichen Charakter mit intensiver Landwirtschaft, wobei die Tierhaltung dominiert.

Die Geologie im Talsperreneinzugsgebiet wird hauptsächlich durch Sande, Niederterrasse und Tonmergel geprägt (Abbildung 2).

Im Einzugsgebiet des Mühlenbaches tritt vorwiegend die Lockergesteinsfacies der Halterner Sande auf, welche als Porenaquifer eine potentiell hohe Durchlässigkeit aufweist. Sie bestehen vorwiegend aus Fein- und Grobsanden und können eine Mächtigkeit von bis zu 300 m aufweisen. Am rechten Rand des Einzugsgebietes des Mühlenbaches findet man die ebenfalls durchlässigen Dülmener Sandkalke. Im Einzugsgebiet der Stever überwiegen Kluftgrundwasserleiter, die aus der Sand- und Tonmergelfacies der Oberkreide gebildet werden. Die Mergel sind teilweise tiefgründig entkalkt und besitzen eine geringe Wasserdurchlässigkeit. Diese sind in weiten Bereichen von gering durchlässigen Grundmoränen überlagert. Im Mühlenbachgebiet dominieren in Trockenlagen Podsole (Abbildung 3) sowie vereinzelt Braunerde-Parabraunerde aus feineren Sanden, in feuchten und Niederterrasselagen Pseudogleye, Gleye und abgetragene Niedermoore. Das Einzugsgebiet der Stever wird in den Talauen von Gleyen geprägt. Höhergelegene Lagen bestehen aus Podsolen und Pseudogleyen, die vorwiegend aus Geschiebemergel und Kreide gebildet wurden. Vereinzelt treten im nördlichen Bereich Parabraunerden und Rendzinen auf. Die Variabilität der Böden im Einzugsgebiet der Talsperre ist vermutlich auch für die Unterschiede der PSM-Konzentrationen, die in den Oberflächenwässern (Kötter und Schlett (3)) ermittelt wurden, mitverantwortlich.

Die Teileinzugsgebiete Mühlenbach und Stever unterteilen sich in Untereinzugsgebiete, die von kleinen unregelmäßig wasserführenden Abflüssen und ganzjährig wasserführenden Bächen gebildet werden, wobei auffällt, daß das Mühlenbachgebiet weniger dicht mit Abflüssen ausgestattet ist als das Stevergebiet.

Die landwirtschaftliche Nutzung des Gebietes (Tabelle 1) hinsichtlich der Mais- und Getreideproduktion variiert beachtlich (Statistisches Landesamt, Düsseldorf (4)). Hohe Maisanteile der Ackerflächen finden wir im Gemeindegebiet von Lüdinghausen, Senden und Dülmen, hingegen ist der Getreideanbau im Gebiet von Olfen, Ascheberg und Notulln stärker konzentriert. Es lassen sich somit eindeu-

Tabelle 1: Anteil der Mais- und Getreideflächen im Einzugsgebiet der Talsperre Haltern (4)

Gemeinde/	Ackerland	M a i s			G e t r e i d e		
Stadtgebiet	ha	ha	% v.AL	% v.GF	ha	% v.AL	% v.GF
Coesfeld	6677	2190	32.8	15.5	4321	64.7	30.7
Nottuln	4427	1233	27.9	14.5	3007	67.9	35.2
Dülmen	9374	3171	33.8	17.2	5981	63.8	32.4
Senden	5579	1909	34.1	17.4	3544	63.5	32.5
Lüdinghausen	6389	2329	36.5	16.6	3885	60.8	27.7
Ascheberg	5801	1817	31.3	17.1	3901	67.2	36.7
Nordkirchen	2490	820	32.9	15.8	1643	60.0	31.6
Olfen	2497	651	26.1	12.4	1760	70.5	33.6

AL= Ackerland, GF= Gesamtfläche

tige Anbaupräferenzen erkennen. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß in den letzten Jahren eine Verschiebung zu Gunsten des Maises erfolgt ist. Außer Mais und Getreide gibt es keine weiteren bedeutenden landwirtschaftlichen Kulturen.

Große Teile der Ackerflächen sind einerseits wegen geringer Grundwasserflurabstände, andererseits wegen ungenügender Entwässerung der Böden auf schweren Standorten mit Drainagen versehen. Zwischen 50 - 80 % der Flächen werden dadurch schnell entwässert, so daß die PSM-Rückstände nach einer kurzen Bodenpassage schnell in die Vorfluter gelangen können (Hurle et al.(5)).

Untersuchungen

Im ersten Abschnitt der Untersuchung soll eine Grunduntersuchung die Bestandsaufnahme der PSM in Oberflächengewässern, Sedimenten und Grundwässern erlauben. Vorgesehen sind die Analysen aller wichtigen PSM, die in diesem Gebiet von Bedeutung sind: vier Triazine (Atrazin, Desethylatrazin, Simazin, Terbuthylazin), fünf Phenoxyalkancarbonsäuren (MCPA, MCPB, Mecoprop, Dichlorprop, 2,4-D) und folgende Phenylharnstoffe: Methabenzthiazuron, Chlortoluron, Monolinuron, Isoproturon und Diuron. Diese Wirkstoffe werden bei Hoch- und Niedrigwasser (März bzw. August) an 15 Stellen untersucht. Die Analytik erfolgt gaschromatographisch, teilweise nach Derivatisierung der Ausgangsstoffe.

Grund- und Hauptuntersuchung unterscheiden sich in der Dichte der Meßstellen und der Anzahl der untersuchten PSM (Abbildung 4).

Die Hauptuntersuchung beschränkt sich auf die vier genannten Triazine, die an 30 Stellen zu 12 Terminen analysiert werden. Die Untersuchungsstrategie der Grund- und Hauptuntersuchung besteht darin, nach Auswertung aller Unterlagen, wie sie nach der Datensammlung zur Verfügung stehen, eine grobe Bilanzierung von Ein- und Austrag an PSM im Einzugsgebiet der Talsperre vorzunehmen. Als Austrag ist die gesamte in die Talsperre eingetragene Triazinmenge anzusehen. Durch Aufgliederung der Oberflächenwasser in Untereinzugsgebiete wird versucht, den Anteil einzelner Untereinzugsgebiete am Gesamteintrag abzuschätzen. In der Abbildung 5 sind die Meßstellen der Oberflächenwässer dargestellt. Die Verteilung der Meßstellen

Untersuchungen		
Grunduntersuchung	Hauptuntersuchung	Detailuntersuchung
Bestandsaufnahme von PSM (bis zu 15 verschiedene) in Oberflächen- u. Grundwasser sowie Sediment zu Hoch- u. Niedrigwasser der Vorfluter	von 4 Triazinen in Oberflächen- u. Grundwasser sowie Sediment, monatlich Bestimmung der Abflußraten abgeschlossener Einzugsgebiete	von 4 Triazinen im Boden, Oberflächen- u. Grundwasser sowie Sediment, Bestimmung der Abflußraten von 4 abgeschlossenen Kalibrier- bzw. Einzugs- bzw. Einzugsgebieten

Abbildung 4: Gliederung der Untersuchungen im Einzugsgebiet

von Mühlenbach- zu Stevergebiet ist ca. 1:2, was sowohl den Flächenanteil wie auch die jeweilige Belastungssituation berücksichtigt. Nach Angaben von Kötter und Schlett (3) liegen die Belastungen in der Stever deutlich über jenen des Halterner Mühlenbaches.

Besondere Fragestellungen werden durch eine Quellen- und mehrere Drainagerohrbeprobungen abgedeckt. Die Quelle, deren Wasser überwiegend aus einem Waldeinzugsgebiet stammt, wird untersucht, um zu sehen, ob noch von einer Nullbelastung des Grundwassers gesprochen werden kann. Die Drainagerohrbeprobung soll mögliche Gehaltsunterschiede zu Vorfluterbelastungen aufzeigen. Dabei werden Mischproben jeweils eines großen Schlages zusammengefaßt.

Kriterien für die Auswahl der Meßstellen waren: permanente Wasserführung, bauliche Voraussetzungen, die eine Abflußmessung ermöglichen, abgrenzbares Einzugsgebiet, landwirtschaftliche Nutzung des Einzugsgebietes, flächenmäßige Vergleichbarkeit.

Hinweise über Einträge durch Oberflächenabfluß bzw. Erosion in die Vorfluter soll die Analyse von Sedimentproben ergeben.

Grundwassermeßstellen wurden auf der Grundlage hygienischer Voruntersuchungen von Hausbrunnen ausgewählt. Neben den Nitrat- und den Keimzahlgehalten wurden, wenn möglich, die Brunnentiefe (selten >25 m) und die Nähe zu landwirtschaftlich genutzten Flächen heran-

gezogen. Die meisten der im Gebiet vorhandenen definierten Peilrohre eigneten sich nicht für eine Untersuchung, so daß auf die Hausbrunnen zurückgegriffen wurde. Die Grundwassermeßstellen liegen (Abbildung 5) vorwiegend in Gebieten mit durchlässigem Untergrund, d.h. in der Niederterrasse oder in den Halterner Sanden.

Die Grundwasser- und Sedimentanalysen der Hauptuntersuchung erfolgen an 4 Terminen, d.h. auch bei Hoch- und Niedrigwasser der Vorfluter.

Während im ersten Abschnitt der Untersuchung die Ausbreitungsdynamik im Vordergrund steht, sollen im 2. Jahr die Stoffumsetzung und das Verhalten in ausgewählten, das Untersuchungsgebiet repräsentierenden Standorten bzw. Untereinzugsgebieten (sogenannte Kalibrierflächen) eingehender untersucht werden. Obwohl die abschließende Festlegung der Standorte nach Auswertung des 1. Abschnittes erfolgen soll, stehen die Kriterien fest: Das Gebiet soll pedologisch und hydrogeologisch repräsentativ sein und ein abgegrenztes Einzugsgebiet mit permanentem Abfluß darstellen. Es soll landwirtschaftlich intensiv genutzt sein. Es handelt sich um ein Niedermoor der Niederterrasse mit hohem Humusgehalt, einen humusarmen und sandigen, durchlässigen Boden der Halterner Sande, einen Podsol, einen lehmigen sowie um einen schlecht entwässerten Pseudogley oder Gley mit und ohne Drainage des Stevergebietes.

Der Ein- und Austrag an Triazinen in den Kalibriergebieten wird mittels Abflußmessungen der Oberflächengewässer und Konzentrationszeitreihen von Grundwasser- und Oberflächenwasserproben sowie Bodenanalysen zu verschiedenen Terminen ermittelt.

Nur durch die Einbeziehung der verschiedenen pedologischen Einflußgrößen, der Drainagewirkung sowie der Oberflächenerosion in die Untersuchung wird es möglich, die PSM-Stoffflüsse hinreichend genau zu analysieren. Es ist davon auszugehen, daß die kurzen Wege durch die Drainage zu den Vorflutern und Bächen hauptsächlich durch die Bodeneigenschaften und die landwirtschaftliche Praxis geprägt sind und daß hier der Schwerpunkt der Untersuchung liegt.

Auswertung

Die Zusammenführung der Ergebnisse der Grunduntersuchung und der

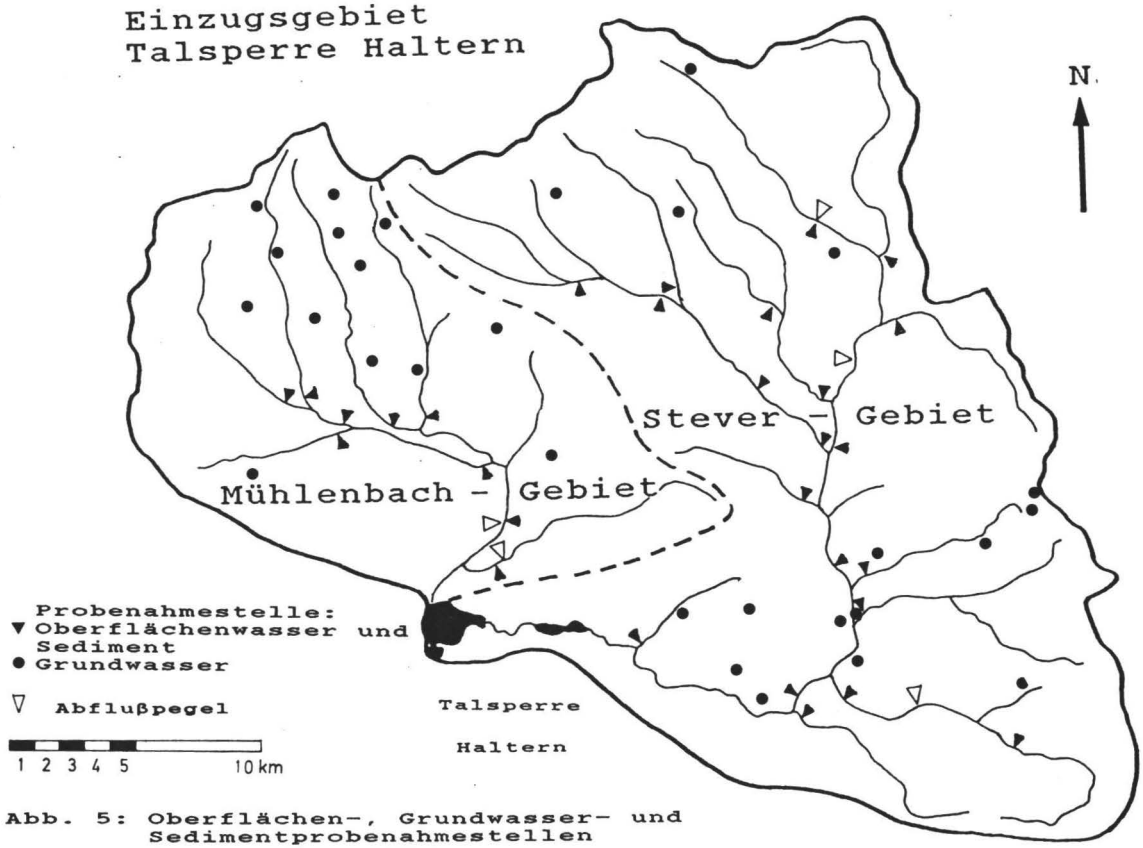


Abb. 5: Oberflächen-, Grundwasser- und Sedimentprobenahmestellen

Triazinhauptuntersuchung des 1. Abschnittes sowie die Ergebnisse der Triazinuntersuchung der Kalibriergebiete sollten einerseits eine flächenmäßige Beurteilung der PSM-Kontamination der Oberflächenwässer und Sedimente erlauben, andererseits ist unter Berücksichtigung der Frachtraten eine grobe Bilanzierung von In- und Output des Gesamtgebietes und eine Separierung empfindlicher Teileinzugsgebiete möglich.

Die Auswertung der Grunduntersuchung (Bestandsaufnahme auf bis zu 15 PSM) erfolgt so, daß die Einzelbelastung und die Gesamtbelastung im Einzugsgebiet sowie die statistische Verteilung der Befunde bezogen werden auf die Bodeneigenschaften, die Fläche des Einzugsgebietes und die darin befindlichen landwirtschaftlichen Kulturen. Als Ziel ist angestrebt, eine Oberflächenwasserverletzlichkeitskarte zu entwerfen und eine abgestufte Bewertung der einzelnen PSM hinsichtlich einer Grundwassergefährdung vorzunehmen.

Sedimentanalysen auf PSM werden ebenso Hinweise auf Oberflächeneinträge geben wie die Trübungsmessungen der Oberflächenwässer bzw. deren Chlorid-, Phosphat-, Sulfat- oder Nitratgehalte. Die Analyse der Grundwässer, welche aus Hausbrunnen entnommen werden, eröffnet die Möglichkeit zu zeigen, ob überhaupt und in welchem Ausmaß PSM ins Grundwasser gelangt sind. Für die Wassergewinnung ist es von Bedeutung, ob die Kontaminationen auch über den grundwasserbürtigen Anteil in die Vorfluter gelangen und damit letztlich ins Trinkwasser.

In der Hauptuntersuchung ermöglicht der umfangreichere Untersuchungsaufwand eine vertieftere Analyse. Es ist zu ermitteln, ob sich Beziehungen zwischen Niederschlagsmengen, Drainagedichte, dominierender Bodenart im Einzugsgebiet zu den bestimmten Triazingehalten erkennen lassen. Unterschiede in der Landnutzung (Ackerland, Weide, Wald usw.), den Aufwandmengen und den wichtigsten Kulturarten und deren Anbauhäufigkeit, das Relief des Einzugsgebietes sowie der Grundwasserflurabstände werden bei der Interpretation der Ergebnisse mit berücksichtigt. An einigen Einzugsgebieten werden genauere Bilanzierungen möglich sein, die eine Abschätzung der Anteile von Triazinen erlauben, welche durch Oberflächenwasser, Interflow und Grundwasser in die Vorfluter gelangen. Es werden die zwei Haupteinzugsgebiete Stever und Halterner Mühlenbach in ihren Einzelbeiträgen zur Belastung des Stauseewassers erfaßt.

Der Stofftransport und die Verweildauer der Triazine innerhalb der Kalibriergebiete geben Anhaltspunkte, die eine Beurteilung der Stoffprozesse im Boden- und Wasserkörper (Grund-, Oberflächen- und Dränwasser) des Gesamtgebietes erlauben. Durch die Analyse der Gehalte in einzelnen Bodenschichten zu verschiedenen Zeiten können Abbau- und Umlagerungsvorgänge quantifiziert werden. So kann der Boden als Speicher für PSM quantitativ abgeschätzt werden und damit die Verweildauer der PSM im Bodenkörper, auch bei unterschiedlicher landwirtschaftlicher Praxis. In den Kalibriergebieten werden weiterhin in kurzen Abständen Abflußmessungen und Triazinbestimmungen der Oberflächenwässer durchgeführt und die Grundwasserbelastung ermittelt. Die Untersuchung des Wasserhaushaltes der Kalibriergebiete und der PSM-Dynamik soll dazu genutzt werden, eine Simulation und Prognose der Triazinumsetzung anhand einer rechnergestützten Datenauswertung vorzunehmen.

Empfehlungen

Das Sanierungskonzept kann nur aus agrikulturtechnischen Empfehlungen (landwirtschaftliche Beratung) und der Einhaltung administrativer Empfehlungen und Auflagen (PSM-Anwendungsverordnung, gute landwirtschaftliche Praxis) abgeleitet sein. Es setzt somit ein Zusammenwirken verschiedener Behörden, landwirtschaftlicher Interessenverbände sowie der Wasserwerksbetreiber voraus.

Die Auswertung der gesammelten Ergebnisse erlaubt es, konkrete Empfehlungen an die Landwirtschaft zu geben, wie die Landnutzung und die Wasserbewirtschaftung nebeneinander möglich ist.

Die Maßnahmen werden die Variation der Ackerflächen in ihrer Belastbarkeit hinsichtlich der Oberflächenwasserkontamination bei unterschiedlicher Nutzungsintensität der Teileinzugsgebiete berücksichtigen.

Die Empfehlungen schließen ein:

- eine intensive landwirtschaftliche Beratung über die
- Einhaltung der PSM-Anwendungsverordnung
- die Mittelwahl
- über Fruchtfolge
- das Schadensschwellenprinzip

- Separierung empfindlicher Teileinzugsgebiete
- Reduzierung der Aufwandmengen und -häufigkeit entsprechend der Bodeneigenschaften, der Drainagewirkung, der Grundwassergängigkeit der PSM sowie des Oberflächenabtrages von PSM durch Erosion
- Abschätzung der Verweildauer von Triazinen im Einzugsgebiet

Durch diese Empfehlungen wird es möglich Trinkwasser zu gewinnen, das auch weiterhin den Grenzwert unterschreitet, vorausgesetzt es erweist sich, daß die Grunduntersuchung keine weiteren PSM mit der Bedeutung der Triazine anzeigt.

Literaturliste

(1) Geologische Karte von Nordrhein-Westfalen, 1 : 100 000 Blatt C 4306 Recklinghausen, Blatt C 4310 Münster

(2) Bodenkarte von Nordrhein-Westfalen, 1 : 100 000 bzw. 1 : 50 000, Blatt C 4306 Recklinghausen, Blatt C 4310 Münster, Blatt L 4310 Lünen, Blatt L 4110 Münster, Blatt L 4308 Recklinghausen

(3) Kötter K. und Schlett C.: N-haltige Herbizide im Grund-, Roh- und Trinkwasser eines Wasserversorgungsunternehmens - Analytik und Befunde. Schr.-Reihe Verein WaBoLu (1988) i.d. Band

(4) Landesamt für Datenverarbeitung und Statistik Nordrhein-Westfalen (1985): Bodennutzungserhebung 1983

(5) Hurle K., Gießl H. und Kirchhoff J.: Über das Vorkommen einiger ausgewählter Pflanzenschutzmittel im Grundwasser. Schr.-Reihe Verein WaBoLu 68 (1987) 169 - 190

Diskussion XI

Vortragende: B. Meyer, E. Krause, K. Aurand, N. Litz
Vorsitzender: G. Milde

Dr. Habel, Landratsamt, Konstanz: Herr Prof. Meyer, das Stichwort ist gefallen: "Ordnungsgemäße Landwirtschaft". Es wäre schön, wenn wir diesen Begriff bei dem Interessenausgleich zwischen der Wasserwirtschaft und der Landwirtschaft heranziehen könnten. Der Begriff "ordnungsgemäße Landwirtschaft" hat im Naturschutzrecht eine außerordentlich große Bedeutung erlangt. Auf diesem Rechtsgebiet ist er entwickelt worden. Es gibt hierzu unzählige Entscheidungen. Nur bei dem Interessenausgleich mit Belangen der Wasserwirtschaft paßt er nicht mehr. Der Begriff: "Ordnungsgemäße Landwirtschaft" orientiert sich an den allgemein anerkannten Regeln der Landbautechnik und der Betriebswirtschaft. Deshalb haben Ökonomische Gesichtspunkte insoweit eine außerordentlich wichtige Bedeutung. Das kann schon nach der Aufgabenstellung der klassigen Landwirtschaft nicht anders sein. Weil dies erkannt worden ist, hat auch der Bundesgesetzgeber durch Einführung des § 1 a WHG festgestellt, daß sich das Grundeigentum nicht mehr auf das Grundwasser erstreckt. Die Rechtsauffassung war nach Einführung der neuen Gesetzesbestimmung zwischen den Richtern des BGH und den Richtern des Bundesverwaltungsgerichts kontrovers. Der BGH hat hierzu festgestellt, daß § 1 a WHG mit Artikel 14 GG nicht vereinbar sei. Das BVerwG hat hierzu jedoch ausgeführt, daß der § 1 a WHG im Interesse eines vorbeugenden Gewässerschutzes als Sozialbindung des Eigentums mit Art. 14 GG vereinbar sei. Die Verfassungsmäßigkeit von § 1 a WHG ist schlieslich vom Bundesverfassungsgericht definitiv festgestellt worden. Danach gibt es keine irgendwie geartete landwirtschaftliche Betätigung, die auf Kosten der Wasserwirtschaft durchgeführt werden kann. Dem Begriff "ordnungsgemäße Landwirtschaft" ist damit die Rechtsgrundlage entzogen, soweit es sich hierbei um ökonomische Aspekte handelt.
Geht man von einem Interessenausgleich nach Enteignungsgrundsätzen aus, so wäre dieser Ausgleich unproblematisch. Aufgrund der Eigentumsbindung des § 1 a WHG ist die Lage der Landwirtschaft, rechtlich gesehen weitaus ungünstiger, als das möglicherweise bei der Gesetzesänderung gesehen worden ist. Aus diesem Grund hat der Bundesgesetzgeber ja auch im § 19 WHG den Abs.4

eingeführt und eine Ausgleichsregelung geschaffen. Die Ausgleichsregelung ist jedoch nicht identisch mit der Ausgleichsleistung nach § 19 Abs. 4 WHG. Damit kann deshalb nur im Rahmen der Abwägung der Belange, die zur ordnungsgemäßen Landwirtschaft gehören, mit den wasserwirtschaftlichen Belangen unter Berücksichtigung des Vorsorgegrundsatzes in der Wasserwirtschaft ein Billigkeitsausgleich erreicht werden, der die Landwirtschaft allerdings nicht voll zufrieden stellt.

Dr. Klein, WaBoLu Berlin: Herr Meyer, Sie haben noch Wasser auf meine Mühle gegeben, bezüglich der Fragen nach Besorgnis und Schädlichkeit. Wenn wir einen wirtschaftlichen Schaden am Grundwasser durch die Beeinträchtigung mit PSM formulieren können durch eine Handlung, die nach Ihrer Darstellung ohnehin wirtschaftlich unsinnig ist, möchte ich aus Ihrer Sicht die Frage beantwortet haben, wie Sie die Rechtfertigung sehen, eine wirtschaftliche Abwägung zwischen Grundwasserschutz und landwirtschaftlicher Nutzung, sicher kleinräumig betrachtet, im Einzelfall vorzunehmen haben.
Eine Frage an Herrn Aurand, die auch ein bißchen an Frau Eiden geht bezüglich der gelbroten Ampel. Ich sehe hinter dem Stoppschild, nach dem Sie ja weiter fahren möchten, zwei Verkehrszeichen, nämlich: "Einbahnstraße" und "Sackgasse" sowie "keine Wendemöglichkeit für landwirtschaftliche Fahrzeuge". Insofern bin ich nicht ganz sicher, daß dieses Hilfsmittel: "Stoppschild", uns an dieser Stelle gute Dienste leisten kann.

Dr. Seng, Hygieneinstitut d. Univ. Köln: Ich bin zwar nur Arzt, möchte aber dennoch diesen auch wirtschaftlichen Konflikt, zu einem Vorschlag nutzen, der zugleich eine Minimierungsstrategie ist, was den Gebrauch von PSM anlangt, und geeignet wäre, den finanziellen Ausgleich, den die Wasserwerke brauchen, zu erbringen. Man sollte vielleicht auch auf PSM, so wie auf Schnaps, Tabak und Mineralöl Steuern erheben und das Aufkommen aus dieser Steuer dazu verwenden, in erster Linie die Wasserwerke zu entschädigen, für deren Analysen- und Aufbereitungskosten, sowie zum zweiten auch den Landwirten eine Umstellung auf biologisch verträgliche Anbauverfahren zu ermöglichen.

Hirn, Bundeshaus Bonn: Selbst aus der Sicht der Landwirtschaft muß man leider feststellen, daß die momentan übliche Landbewirtschaftung für Rückstände von PSM und Nitrat im Grundwasser und in der Umwelt, speziell in Lebensmitteln, verantwortlich ist. Allerdings muß man bei gleichzeitiger Be-

trachtung der gesamtgesellschaftlichen Lage feststellen, daß sich die Landwirtschaft nicht aus eigener Kraft aus der, von Beratung und Politik vorgegebenen Art der Bewirtschaftung lösen kann. Das heißt, uns fehlt ein gesamtgesellschaftlicher Ansatz, um zu ermöglichen, daß die Landwirtschaft aus der nicht mehr umweltfreundlichen Bewirtschaftung herauskommt und wieder im Einklang mit der Umwelt wirtschaften kann. Dazu würde gehören, daß man längerfristig auf die Unterteilung zwischen Wasserschutzgebieten und Restfläche verzichtet und stattdessen auf der gesamten Fläche eine Reduzierung des Chemieeinsatzes erreicht. Wichtig ist eine Hinwendung zu einer ökologischen Bewirtschaftung, bei der durch einen Verzicht auf Agrochemikalien, dann auch keine entsprechenden Grundwasser- und Umweltbelastungen mehr zu befürchten wären. Hier ist eine verstärkte Förderung der Umstellung und Beratung, hin zu ökologischer Bewirtschaftung gefragt.
Als Zwischenmöglichkeit wäre auch eine Unterstützung des Verzichts auf ertragssteigernde Chemikalien, speziell auf solche, die jetzt auch im Grundwasser gefunden wurden, denkbar.

Dr. Hallauer, BMJFFG Bonn: Herr Aurand hat uns ja noch mal angesprochen. Ich möchte aus unserer Sicht, jetzt nach drei Tagen, noch einmal ein gewisses Resümee der Tagung ziehen. Ich möchte ganz klar sagen, es ist nicht vorgesehen, den Grenzwert zu verändern oder ihn auszusetzen, die Ergebnisse dieser Tagung lassen dieses auch nicht als zweckdienlich erscheinen. Im Gegenteil, gerade diese Tagung beweist, daß dieser Grenzwert als Vorsorgewert jetzt schon in der Lage ist gewisse Dinge in Bewegung zu setzen.
Es zeigen sich drei Punkte:
Erstens: Die Problemlösung wird nicht vom Gesundheitsressort alleine machbar sein, sondern es sind erhebliche gemeinsame Anstrengungen der entsprechenden Kreise, der Anwender, der Hersteller, der Wasserwirtschaft und der Behörden notwendig. Das BMJFFG wird auf seiner Ebene versuchen, die betroffenen Kreise zusammenzubringen, das ist aber insbesondere auf der lokalen Ebene erforderlich.
Zweitens: Die Gesundheitsbehörden, die trifft es nun mal aufgrund der Rechtslage, den Stein ins Wasser zu werfen, und wir werden dafür sorgen, daß er die richtigen Wellen schlägt. Das BGA und die Trinkwasserkommission werden über den Seuchen- und Umwelthygieneausschuß der AGLMB auch die Landesbehörden entsprechend in die Lage versetzen, mit toxikologischem know how diesen Grenzwert und seine Ausnahmegenehmigungen handhabbar zu machen.

Sie werden Verständnis dafür haben, daß wir jetzt nicht über Zahlen reden konnten, bevor das toxikologisch ausdiskutiert ist.
Drittens: In der öffentlichen Diskussion ist wichtig deutlich zu machen, daß dieser Grenzwert eben kein solcher ist, der bei Überschreitung eine Gesundheitsgefährdung direkt nach sich zieht, sondern daß dieser Grenzwert ein Vorsorgewert ist, der aber dennoch einen Maßnahmenkatalog in Gang setzen muß. Das ist der Sinn dieses Grenzwertes. Um nochmal auf das Bild des Stoppschildes zu kommen, das Stoppschild wird also ab dem 1.10.1989 nicht den Verkehr verhindern, es wird ihn lediglich auf längere Zeit sicherstellen und sicherer machen.

Prof. Meyer, Inst. f. Bodenwissenschaften d. Univ. Göttingen: Die ersten drei Fragen bezogen sich im Grunde genommen auf meine Ausführungen, mit dem Begriff: "ordnungsgemäße Landwirtschaft". Dieser Begriff ist tatsächlich sowohl im Zusammenhang mit dem Naturschutzgesetz wie auch mit der Bodenschutzkonzeption, als auch letztlich im Hinblick auf den Wasser- und Gewässerschutz unsinnig. Es müßte besser heißen: "ordnungsgemäße landwirtschaftliche Bodennutzung", auch das trifft es noch nicht, sondern richtiger: "ordnungsgemäßer Ackerbau und ordsnungsgemäße Grünlandwirtschaft".
Warum ist diese Unterscheidung zu machen?
Die zunehmende Verschlechterung der agrarischen Situation hat im Bereich der Tierhaltung immer mehr zu einer Intensivierung geführt, dies heißt, daß mit zunehmendem Viehanteil in den Betrieben deren landwirtschaftliche Bodennutzung proportional immer mehr zu einer Beseitigung von Dungüberschüssen führt. Auch der Maisanbau ist letztlich durch diese Situation erzwungen. Viele von uns Agrarökologen würden sich wünschen, man macht rings um die EG eine Mauer und stoppte die Eiweißfuttermittelzufuhren, um auf diese Weise den Produktionsüberschuß abzubauen, dies aber geht nicht aufgrund der internationalen Handelsverpflichtungen. Eigentlich habe ich nur gefordert, daß diese Dinge begrifflich voneinander getrennt werden, denn wenn wir heute Gutachten in Wassereinzugsgebieten zu machen haben, dann haben wir immer zu unterscheiden zwischen ordnungsgemäßer ackerbaulicher Bodennutzung, unabhängig vom Viehanteil, den diese Betriebe haben. Natürlich wird die Ordnungsmäßigkeit der Bodennutzung sehr stark beeinflußt vom Zwang der Unterbringung von Gülle und dem Zwang zum Anbau von Mais.
Wenn es aber um die Frage von Entschädigungen geht, in vielen Fällen haben wir ja die Situation, daß in Wassereinzugsgebieten, die nachträglich erweitert werden, eine Entschädigungspflicht besteht, dann ist grundsätzlich zu

fragen, wo liegt die Grenze der ordnungsgemäßen landwirtschaftlichen Bodennutzung und wo liegt darüber hinaus gehendes Interesse, d.h. also der Viehhaltung, aufgrund von Importfutterstoffen. Da setzt dann im Grunde genommen die Entscheidung ein, hinsichtlich der Entschädigung.
Mein Vorschlag ist einen der folgenden Begriffe verwenden: "ordnungsgemäßer Ackerbau" oder "ordnungsgemäße ackerbauliche Bodennutzung", sowie auch "ordnungsgemäße Grünlandnutzung".
Die zweite Frage bezog sich auf die Abgrenzung der Interessen. Während es zur Zeit noch durchaus möglich ist, daß man kalkuliert, ob die Einschränkung der Stickstoffdüngung in einem Wassereinzugsgebiet oder aber der Bau einer Denitrifikationsanlage gesamtwirtschaftlich günstiger zu bewerten ist und wo sehr häufig die Entscheidung fällt, daß der Bau einer Denitrifikationsanlage eher tragbar ist als eine Entschädigungszahlung im landwirtschaftlichen Bereich. Nach dem bisherigen Stand der Technik im Bereich der PSM ist dieses nicht gegeben, da wir keine Reinigungsanlagen zur Entfernung von PSM haben. Deshalb müssen wir hier eine Vermeidungsstrategie anstreben, die dahin zielt, den Austrag aus der Fläche auf null oder andere tragbare Werte zu reduzieren.
Hier wurde nach der Abgrenzung der Interessen gefragt. Wir haben heute die Schwierigkeit in der Bodenschutzkonzeption und dem Beschluß zum Bodenschutz, daß der Begriff "Boden" hier sehr viel weiter definiert wird. Daß z.B. die ganze ungesättigte Zone und deren Eigenschaft, die ja letztlich verantwortlich ist für die Grundwasserkontamination, dem Boden zugerechnet wird und dem Bodenschutz unterliegt. Damit auch den Leitsätzen unterliegt, wonach die einzelnen Ansprüche an die Bodennutzung zunächst als gleichrangig zu bewerten sind und nur im Zweifelsfalle dem Erhalt der biologischen Potenz der Vorrang einzuräumen ist. Und da besteht eben die Schwierigkeit, klar zu sagen, daß hier auch der Wasserschutz Priorität hat. Das ist also in der Bodenschutzkonzeption nicht enthalten, so daß im Bereich von Wasserschutz- und -schongebieten es sehr schwierig ist, zu einer Abgrenzung zu kommen. Auch hier gilt im Grunde genommen wieder das, was ich im Hinblick auf die Ordnungsmäßigkeit der landwirtschaftlichen Bodennutzung gesagt habe.
Die letzte Frage bezog sich auf: finanzieller Ausgleich und Stickstoffsteuer. Wir haben ja das Problem bei der Stickstoffsteuer gesehen, daß, wenn man die Anwendung des Stickstoffs begrenzen will, dieses nicht nur zu machen ist über eine Besteuerung des mineralischen Stickstoffs, sondern dann wäre im Grunde genommen auch eine Besteuerung der Eiweißkonzentratim-

porte erforderlich, über die ja immerhin fast 33% unserer Stickstoffaufwendungen in der Landwirtschaft laufen. Das aber geht wiederum nicht wegen der vorhin schon genannten Außenhandelsverpflichtungen, d.h. also die Ansatzpunkte sind im Grunde genommen andere, dies habe ich versucht zu betonen. Sie müßten ausgehen von der Bilanzierung landwirtschaftlicher Betriebe und zwar nicht von der ökonomischen sondern von der ökologischen Seite. Und ökologische Bilanzierung heißt, diese Bilanzen für jeden Betrieb aufstellen. Das läßt sich sehr schnell machen, die Nährstoffbilanzen, die Aufwendungen an PSM, die Anbaustruktur, um auf diese Weise steuernd zu wirken. Das Ganze muß dahin laufen, daß in Zukunft die sogenannten direkten Einkommensübertragungen, die in der einen oder anderen Weise kommen werden, sinnvoll durchzuführen. Sinnvoll heißt hier im wesentlichen Abstoppung des Intensitätsgrades besonders im Bereich von landwirtschaftlichen Betrieben mit tierischer Produktion. Ich habe hier einmal die Gemüse- und Obstanbaubetriebe herausgenommen. In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, daß das gesamte agrarische Produkt, oder der Wert des gesamten agrarischen Produktes in der Bundesrepublik heute nicht mehr den Betrag erreicht, den die Gesellschaft zusätzlich für die Landwirtschaft aufbringt. Also wäre ein hinreichendes Finanzvolumen vorhanden, um eine solche Umstrukturierung durchzuführen. Wir könnten theoretisch mit einem Schlag den ganzen Maisanbau durch Entschädigung abstoppen und auf diese Weise in ganz entscheidendem Maße, gerade in den Wasserschutz- und -schongebieten den PSM-Aufwand reduzieren. Es ist nur eine Frage der strukturellen Entscheidung.

Prof. Aurand, Berlin: Herr Klein, ich möchte jetzt keine Verkehrsdebatte eröffnen, aber ich möchte den Ball aufnehmen. Ich habe das Stoppstraßenschild sozusagen als Denkmodell hingestellt. Wenn Sie natürlich ein Sperrschild hinstellen, ist das Problem "gelöst": null, d.h. keine Weiterfahrt, kein Verkehr, Stillstand. Das ist eine Möglichkeit, man muß dann aber auch alle Konsequenzen bedenken. Mir ging es darum, mit diesem Stoppstraßenschild deutlich zu machen, daß die jeweils Betroffenen aus Landwirtschaft, Wissenschaft und Behörden gezwungen sind, über die weiteren Maßnahmen nachzudenken und dann sinnvoll und optimal vorzugehen.
Ich möchte noch eine generelle Bemerkung machen. Manchmal habe ich den Eindruck, daß man bei uns glaubt, nur mit Grenzwerten und mit Bestrafen Umweltschutz durchsetzen zu können. Aber das Erziehen zum Denken ist ein viel wichtigeres Instrument zur Verbesserung der Sicherheit. Um beim Straßenverkehr zu bleiben, behaupte ich, daß die Sendung: "Der 7.Sinn" effektiver für

die Verkehrssicherheit war als Paragraphengewirr und das Aufstellen von Schildern, aber etwas Entsprechendes ist auf dem Gebiet Trinkwasser und Pflanzenschutzmittel überhaupt noch nicht eingesetzt worden. Deshalb sage ich, nur durch gemeinsames sinnvolles Handeln können wir hier die Probleme lösen.
Noch eine wichtige Warnung, die mir bei Herrn Ruchays Ausführungen einfiel. Man versucht jetzt diesen Grenzwert von 0,1 ug/l, der ja nur aus Vorsorge und zur Disziplinierung geschaffen wurde, naturwissenschaftlichen Inhalt zu geben und den Schutz der Grundwasserökologie damit zu begründen. Herr Klein, ich möchte das klipp und klar sagen, Ihre Grundwasserökologie ist wissenschaftlich interessant, aber bitte denken Sie konsequent darüber nach, was Ihre Forderung bedeutet. Jedes Wasserwerk stört die Ökologie des Grundwassers, am stärksten durch die Entnahme von Wasser und durch Grundwasseranreicherung. Das sind Dinge, die weit weit mehr ins Gewicht fallen, das möchte ich ganz klar sagen. Jede Grundwasseranreicherung bedeutet einen Transport von Stoffen jeglicher Art, die zum Teil noch unbekannt sind. Diese Probleme bestehen schon seit Jahrzehnten, ohne daß sie juristisch, entsprechend dem Wert von 0,1 ug/l geregelt sind. Seien wir doch ehrlich, wir haben den Wert 0,1 ug/l, aber er muß vernünftig praktiziert werden, ich glaube, damit ist das wichtigste gesagt. Durch gezielte Aufklärung wie bei der Sendung "Der 7. Sinn" kann man erreichen, daß bei einer Regelung wie dem Stoppstraßenschild vernünftig gefahren wird, denn es bedeutet weder Stillstand noch freie Fahrt, sondern zwingt zu einer der Situation entsprechenden sinnvollen Entscheidung.

Dipl.-Ing. Schmidt, Gelsenwasser AG Gelsenkirchen: Ich möchte noch mal den dritten Punkt aufgreifen, den der Vertreter des Bundesgesundheitsministeriums angesprochen hat, nämlich Öffentlichkeitsarbeit. Ich glaube, es ist außerordentlich wichtig. Diejenigen Wasserwerker, die schon seit einiger Zeit mit dem Problem Atrazin zu tun haben, kennen das aus ihrer täglichen Arbeit, wenn sie in den Umweltausschüssen der Gemeinde Rede und Antwort stehen müssen. Sie müssen einmal den Bürgern sagen, sie könnten ganz beruhigt sein, denn toxikologisch hat Atrazin nach den Erkenntnissen, die wir bisher haben und die die Ingenieure ja nur aus der Literatur entnehmen können, keine Bedeutung. Die Bürger können das Wasser also ruhig trinken.
In gleichem Atemzug sagen wir der Landwirtschaft, sie dürfe das Mittel nicht verwenden. Und es ist, glaube ich, sehr wichtig, daß die entsprechenden Behörden und Dienststellen des Bundes rechtzeitig auch in den Medien

dieses Problem in der Öffentlichkeit klarmachen, damit die Wasserwerker nicht nachher im Regen stehen, wenn sie ein Wasser mit Ausnahmegenehmigung, abgeben müssen. Was einer Abqualifizierung gleich kommt.

Dr. Preller, DVGW Eschborn: Herr Prof. Meyer, in der gesamten Diskussion mit der Landwirtschaft ist die landwirtschaftliche Beratung ein wesentlicher Punkt. Ich komme zurück auf Ihre siebte oder achte These, die sich mit der Beratung befaßt. Gerade Ihr Beispiel mit dem Spritzen gegen Mehltau ist wirklich plastisch. Sie haben in Ihrem Beispiel darauf verzichtet und trotzdem war es Ihnen als praktizierender Landwirt nicht möglich, Ihre Nachbarn-Landwirte davon zu überzeugen, das Spritzen gegen Mehltau zu unterlassen. Nun meine Fragen:
Erstens, was macht der einfache Landwirtschaftsberater vor Ort, was kann der ausrichten, was Ihnen nicht gelungen ist? Zweitens, wer informiert die Landwirtschaftsberater über neue Entwicklungen? Drittens, wie schätzen Sie den Zeitraum ein, bis neue Erkenntnisse auch zu den Landwirtschaftsberatern vor Ort durchgesickert sind?

Prof. Meyer, Inst. f. Bodenwissenschaften d. Univ. Göttingen: Ich habe in dem dargestellten Fall meine Aufgabe nicht als die Aufgabe eines Beraters angesehen, habe mich dabei nicht um Beratung bemüht. Wir haben im Gegenteil versucht, im Bereich der Marktfruchterzeugung, Beratungsmodelle für Hochleistungsbetriebe zu entwickeln. D.h. also, ich kann dort nicht über ein Versagen meiner Beratung sprechen. Auf der anderen Seite sehen wir, daß die landwirtschaftliche Beratung in der Bundesrepublik, soweit sie eine Bodennutzungsberatung ist, sich im wesentlichen auf die Marktfruchtbetriebe konzentriert. Die meisten unserer Marktfruchtbetriebe haben heute einen Standard erreicht, der ökologisch durchaus zu billigen ist. Das Problem liegt, wie ich das auch in meinem Vortrag betont habe, in den sogenannten Futterbau- und Veredlungsbetrieben. In denen das Vieh die ganze Aufmerksamkeit der Landwirte erfordert, und wo die Rationalisierung in der Viehhaltung einen Grad erreicht hat, der kaum mehr zu überbieten ist. In den Futterbaubetrieben liegt die ackerbauliche Beratung meistens so im argen, daß man sich gelegentlich wünschen würde, um es ein wenig überspitzt auszudrücken, wenn hier in vielen Fällen eine Enteignung stattfände. D.h. also in dem Sinne, daß die Landwirte sich spezialisieren, der eine macht die Viehhaltung und der andere macht den Ackerbau, um überhaupt diesen Ackerbau ökonomisch nicht nur ökologisch, sondern besonders auch ökonomisch sinnvoll zu

gestalten. Hier ist also eine Intensivierung in der Spezialberatung durchzuführen. Wir haben heute leider die Situation, daß die Beratung im allgemeinen eine gesamtbetriebliche Beratung ist. D.h. der Berater muß von der Anlageberatung über die ökonomische Betriebsberatung, Viehberatung auch noch den Ackerbau mitmachen, das alles ist nicht zu machen. Man muß sich dazu andere Beratungssysteme besonders im Ausland ansehen, wo eine Spezialberatung z.B. im Ackerbau stattfindet. Das Problem für die Beratung liegt nicht darin, daß die Berater dies nicht leisten oder nicht schnell genug transformieren können, sondern das Problem ist in der Tat, daß uns dafür die Bezugsfeldversuche fehlen. Wir haben ein Feldversuchswesen, das bei uns leider auf die Hochleistungsstandorte konzentriert ist und weniger auf die Standorte, die ackerbaulich weniger von Bedeutung sind. Darauf müssen wir uns also im wesentlichen in der Zukunft konzentrieren. In Bayern ist das zum Teil schon erreicht, das muß aber weiter ausgebaut werden. Gerade im Zusammenhang mit der zu erwartenden Flächenstillegung, mit Flächenpflegeprogrammen, mit Naturschutzprogrammen ist hier noch Grundlagenarbeit zu leisten.

Dr. Krause, Pflanzenschutzamt Münster: Ein Wort zur Frage der Beratung. Die ist sicherlich in den einzelnen Bundesländern, was den Pflanzenschutz angeht, sehr unterschiedlich. In der Hauptsache kann ich es nur von Westfalen sagen, im Rheinland ist es auch schon anders. Wir haben in jedem Landkreis spezielle Pflanzenschutz-Berater und Pflanzenschutz-Techniker, die Dienstangehörige des Pflanzenschutzamtes, oder des Institutes für Pflanzenschutz, - wie es offiziell heißt - sind. Diese Fachleute sind auf die Anweisungen, die von der Zentrale ausgehen "vereidigt" und werden von uns regelmäßig geschult. Wir legen spezielle Versuche in den einzelnen Kreisen unter den unterschiedlichsten Bedingungen an, die zentral ausgewertet und verrechnet werden und die Grundlage sind, um Empfehlungen geben zu können. Nachdem jetzt vor allem auch der wirtschaftliche Faktor immer mit hinein kommt, können wir überhaupt keine Veranstaltung durchführen ohne solche Grundlagen.
Zur Information der Landwirte finden im Dienstgebiet durchschnittlich 23 Veranstaltungen größerer Art statt, wo wir ungefähr 6000-7000 Landwirte als Zuhörer haben. Wir könnten da überhaupt nicht bestehen, ohne daß wir diese Versuche vorführen und vorrechnen. Das Ganze hat nur dann einen Sinn, wenn man sagt, diese Maßnahme ist wirtschaftlich, oder man läßt sie besser bleiben.

Das nur zur Information, daß da einiges getan wird. Die Basis, beispielsweise für unseren Warndienst, bilden Beobachtungen, teils von Landwirten und Meldungen unserer Pflanzenschutzberater. Diese werden in ganz kurzer Zeit zu regionalen Meldungen verarbeitet. Wir können theoretisch, wenn wir morgens die Meldung bekommen, am Nachmittag die Warnmeldung gedruckt absetzen, so daß sie im Endeffekt am nächsten Tag da ist. Schneller geht es nur noch über BTX, auch dort sind unsere Warnmeldungen enthalten und jederzeit abrufbar.

Prof. Aurand, Berlin: Die Gelegenheit ist so günstig, daß ich dazu noch etwas sagen muß. Am Anfang haben wir drei Ministerialdirektoren hier gehabt, jetzt sind noch die zuständigen Referenten und wichtige Vertreter der Länder hier, da möchte ich noch auf einen Punkt kurz hinweisen: Diese Ausnahmeregelung ist im Moment die einzige Möglichkeit, um in der kürze der Zeit vernünftig voranzukommen. Ich bitte darum, daß wir die Zeit nicht weiter ungenutzt verstreichen lassen, sondern daß auch von Seiten der Länder und von den verschiedenen Ressorts ein spezielles Informationssystem geschaffen wird. Wir müssen den Informationsaustausch sicherstellen, um zu erfahren, was in den einzelnen Wasserwerken und in den einzelnen landwirtschaftlichen Gebieten an Erfahrung vorliegt. Es müßte jedes Jahr ein Jahresbericht "Trinkwasser und Pflanzenschutzmittel" erstellt werden, aus dem man erfahren sollte: Was ist gegen die Belastung des Trinkwassers mit Pflanzenschutzmitteln unternommen worden? Wie haben die verschiedenen Maßnahmen gegriffen? Haben die Landwirte und die Wasserwerke die Maßnahmen angenommen? Wie kann der Schutz des Trinkwassers optimiert werden?
Sonst steht der arme Wasserwerksmann allein da. Ihm ist mit dem Streit um den Wert 0,1 ug/l nicht gedient. Er braucht Fakten, die die Bedeutung der Situation realistisch wiedergeben. Zahlen allein bringen nichts, gefordert sind Konzepte und Strategien für richtige Verhaltensweisen, die durch Bewußtseinsbildung aller Beteiligten vorrangig zu schaffen sind.

Autorenverzeichnis

Al-Hassan, S.
Woodward-Clyde Consultants,
500 12th Street, Suite 100, Oakland, CA 94607, USA

Amann, W., Dr.
Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft,
Lazarettstr. 67, 8000 München 19

Aurand, K., Prof. Dr.
Marinesteig 8
1000 Berlin 38

van Berk, W., Dr.
Landesamt für Wasser und Abfall NRW,
Postfach 5227, 4000 Düsseldorf 1

Brauch, H.-J., Dr.
DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut,
Postfach 6980, 7500 Karlsruhe 1

Brumhard, B., Dipl.-Ing. agr.
Institut für Radioagronomie der KFA Jülich GmbH,
Postfach 1913, 5170 Jülich

Dean, J. D., Dr.
Woodward-Clyde Consultants,
500 12th Street, Suite 100, Oakland, CA 94607, USA

Eiden, C., Dr.
U.S. EPA-Office of Pesticides and Toxic Substances,
TS 769 C, Washington D.C. 20460, USA

Friege, H., Dr.
Landesamt für Wasser und Abfall NRW,
Postfach 5227, 4000 Düsseldorf 1

Frimmel, F., Prof. Dr.
DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut,
Postfach 6980, 7500 Karlsruhe 1

Führ, F., Prof. Dr.
Institut für Radioagronomie der KFA Jülich GmbH,
Postfach 1913, 5170 Jülich

Gilsbach, W., Dr.
Landesuntersuchungsamt für das Gesundheitswesen Nordbayern,
Henkestr. 9-11, 8520 Erlangen

Häfner, M., Dr.
Landesanstalt für Pflanzenschutz,
Reinsburgstr. 107, 7000 Stuttgart

Hertel, W., Prof. Dr.
Umweltbundesamt,
Bismarckplatz 1, 1000 Berlin 33

Herzel, F., Prof. Dr.
Max von Pettenkofer Institut des Bundesgesundheitsamtes,
Unter den Eichen 82, 1000 Berlin 45

Hurle, K., Prof. Dr.
Institut für Phytomedizin der Universität Hohenheim,
Postfach 700562, 7000 Stuttgart 70

Isenbeck-Schröter, M., Dr.
Geologisch-paläontologisches Institut und Museum der Universität,
Olshausenstr. 40-60, 2300 Kiel 1

Kees, H., Dr.
Bayerische Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau,
Menzingerstr. 54, 8000 München 19

Köhler, E., Dr.
BASF AG,
Postfach 220, 6703 Limburgerhof

Kötter, K., Dr.
Gelsenwasser AG,
Postfach 100944, 4650 Gelsenkirchen

Krause, E., Dr.
Institut für Pflanzenschutz, Saatgutuntersuchung und Bienenkunde,
Nevinghoff 40, 4400 Münster

Lingk, W., Prof. Dr.
Max von Pettenkofer Institut des Bundesgesundheitsamtes,
Unter den Eichen 82, 1000 Berlin 45

Loch, J. P. G., Dr.
Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiene,
Antonie van Leeuwenhoecklaan 9, Postbus 1, NL-3720 BA Bilthoven

Mattheß, G., Prof. Dr.
Geologisch-paläontologisches Institut und Museum der Universität,
Olshausenstr. 40-60, 2300 Kiel 1

Meinert, G., Dr.
Landesanstalt für Pflanzenschutz,
Reinsburgstr. 107, 7000 Stuttgart 1

Mittelstaedt, W., Dipl.-Ing. agr.
Institut für Radioagronomie der KFA Jülich GmbH,
Postfach 1913, 5170 Jülich

Nolting, H. G., Dr.
Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft,
Messeweg 11/12, 3300 Braunschweig

Nordmeyer, H., Dr.
Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft,
Messeweg 11/12, 3300 Braunschweig

Pestemer, W., Priv.-Doz. Dr.
Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft,
Messeweg 11/12, 3300 Braunschweig

Pütz, Th., Dipl.-Ing. agr.
Institut für Radioagronomie der KFA Jülich GmbH,
Postfach 1913, 5170 Jülich

Rappl, A., Dr.
Landesuntersuchungsamt für das Gesundheitswesen Südbayern,
Veterinärstr. 2, 8042 Oberschleißheim

Reichling, J., Dr.
Geologisch-paläontologisches Institut und Museum der Universität,
Olshausenstr. 40-60, 2300 Kiel 1

Roth, M., Dipl.-Chem.
Chemische Landesuntersuchunganastalt,
Breitscheidstr. 4, 7000 Stuttgart

Ruchay, D. Min.-Dir.
Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit,
Kaiser-Karl-Ring 9, 5300 Bonn 1

Schinkel, K., Dr.
Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft,
Messeweg 11/12, 3300 Braunschweig

Schlett, C., Dr.
Gelsenwasser AG,
Postfach 100944, 4650 Gelsenkirchen

Schmitz, M., Dr.
BGW,
Josef-Wirmer-Str. 1, 5300 Bonn 1

Scholz, G., Dr.
Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft,
Messeweg 11/12, 3300 Braunschweig

Scholz, H., Min.-Dir. Dr.
Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten,
Rochusstr. 1, 5300 Bonn 1

Schröter, J., Dr.
Geologisch-paläontologisches Institut und Museum der Universität,
Olshausenstr. 40-60, 2300 Kiel 1

Schuster, M., Dipl.-Ing.
Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft,
Lazarettstr. 67, 8000 München 19

Staupe, J., Dr.
Umweltbundesamt,
Bismarckplatz 1, 1000 Berlin 33

Steinbach, M., Min.-Dir. Prof. Dr.
Bundesministerium für Jugend, Familie, Frauen und Gesundheit,
Kennedyallee 105-107, 5300 Bonn 2

Tessendorff, H., Dr.
Verein für Wasser-, Bopden- und Lufthygiene E.V.
Corrensplatz 1, 1000 Berlin 33

Verdam, B.
Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiene,
Antonie van Leeuwenhoecklaan 9, Postbus 1, NL-3720 BA Bilthoven

Voos, K. A.
Woodward-Clyde Consultants,
500 12th Street, Suite 100, Oakland, CA 94607, USA

Weber, W., Dr.
Chemische Landesuntersuchunganastalt Sigmaringen,
Hedinger Str.2a, 7480 Sigmaringen

Werner, G., Dr.
Zweckverband Landeswasserversorgung,
Postfach 1257, 7907 Langenau

Autoren aus den Institut für Wasser-, Boden und Lufthygiene des
Bundesgesundheitsamtes, Corrensplatz 1, 1000 Berlin 33
Ahlsdorf, B., Dipl.-Ing. agr.
Dieter, H. H., Prof. Dr.
Hässelbarth, U., Prof. Dr.
Klein, G., Dr.
Kleine, W., Dipl.-Geol.
Litz, N., Dr.
Milde, G., Prof. Dr.habil.
Müller-Wegener, U., Prof. Dr.habil.
Stock, R., Dr.

Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene E.V.

Nr. 1*:	Stooff: Chemische und physikalisch-chemische Fragen der Wasserversorgung	
Nr. 2:	Meinck: Englisch-deutsche und deutsch-englische Fachausdrücke aus dem Gebiete der Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung	7,00 DM
Nr. 3:	Kisker: Die Überwachung der Grundstückskläranlagen	0,50 DM
Nr. 4:	Kolkwitz: Ökologie der Saprobien	5,00 DM
Nr. 5*:	Beger: Leitfaden der Trink- und Brauchwasserbiologie	
Nr. 6*:	Meinck/Stooff/Weldert/Kohlschütter: Industrie-Abwässer	
Nr. 7*:	Lüdemann: Die Giftwirkung des Mangans auf Fische, Krebse und Fischnährtiere	
Nr. 8:	Büsscher: Untersuchungen über den Aufwuchs in Wasserbecken und seine Bekämpfung mit Kupfersulfat . .	2,60 DM
Nr. 9:	Meinck/Thomaschk: Untersuchungen über den anaeroben Abbau von Viskoseschlamm	4,40 DM
Nr. 10:	Beyreis/Heller/Bursche: Beiträge zur Außenlufthygiene	9,60 DM
Nr. 11:	Steinkohlenflugasche	15,00 DM
Nr. 12*:	Bethge/Löbner/Nehls/Kettner/Lahmann: Außenlufthygiene. 1. Folge	
Nr. 13*:	Bethge/Büsscher/Zinkernagel/Löbner: Außenlufthygiene. 2. Folge	
Nr. 14a*:	Kruse: Einheitliche Anforderungen an die Trinkwasserbeschaffenheit und Untersuchungsverfahren in Europa	
Nr. 14b:	Einheitliche Anforderungen an die Beschaffenheit, Untersuchung und Beurteilung von Trinkwasser in Europa	8,60 DM
Nr. 15:	Löbner: Ergebnisse von Staubniederschlagsmessungen an verschiedenen Orten Deutschlands	2,00 DM
Nr. 16:	Naumann/Heller: Probleme der Verunreinigung von Grund- und Oberflächenwasser durch Mineralöle und Detergentien. Luftverunreinigung und Abhilfemaßnahmen	2,50 DM
Nr. 17:	Aurand/Delius/Schmier: Bestimmung der mit Niederschlag und Staub dem Boden zugeführten Radioaktivität (Tropfsammelverfahren)	4,00 DM

Nr. 18*:	Naumann: 60 Jahre Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene	
Nr. 19:	Abhandlungen aus dem Arbeitsgebiet des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene	17,60 DM
Nr. 20:	Sattelmacher: Methämoglobinämie durch Nitrate im Trinkwasser	4,80 DM
Nr. 21:	Vorträge auf der Jahrestagung des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene 1963 in Berlin	4,80 DM
Nr. 22:	Langer/Kettner: Vorträge auf der Jahrestagung des Vereins für Wasser-, Boden und Lufthygiene 1964 in Köln	5,10 DM
Nr. 23:	Lahmann: Luftverunreinigung in den Vereinigten Staaten von Amerika	5,60 DM
Nr. 24*:	Mauch: Bestimmungsliteratur für Wasserorganismen in mitteleuropäischen Gebieten	
Nr. 25:	Lahmann/Morgenstern/Grupinski: Schwefeldioxid-Immissionen im Raum Mannheim/Ludwigshafen	6,80 DM
Nr. 26:	Kempf/Lüdemann/Pflaum: Verschmutzung der Gewässer durch motorischen Betrieb, insbesondere durch Außenbordmotoren	8,50 DM
Nr. 27:	Neuzeitliche Wasser-, Boden- und Lufthygiene	10,80 DM
Nr. 28:	Lahmann: Untersuchungen über Luftverunreinigungen durch den Kraftverkehr	13,40 DM
Nr. 29:	Heller/Kettner: Forschungsarbeiten über Blei in der Luft und in Staubniederschlägen	11,60 DM
Nr. 30:	Meteorologie und Lufthygiene	19,80 DM
Nr. 31*:	Die Desinfektion von Trinkwasser	
Nr. 32:	Rattenbiologie und Rattenbekämpfung	29,40 DM
Nr. 33:	Beiträge aus dem Gebiet der Umwelthygiene	30,80 DM
Nr. 34:	Gewässer und Pestizide. 1. Fachgespräch	15,20 DM
Nr. 35:	Kettner: Geruchsbelästigende Stoffe	15,00 DM
Nr. 36:	Durchlässigkeit von Lockersedimenten – Methodik und Kritik	9,20 DM
Nr. 37:	Gewässer und Pflanzenschutzmittel. 2. Fachgespräch	27,40 DM
Nr. 38:	Umweltschutz und öffentlicher Gesundheitsdienst . . .	34,60 DM
Nr. 39:	Schadstoff-Normierung der Außenluft in der Sowjetunion – MIK-Werte und Schutzzonen 1972	4,60 DM
Nr. 40:	Hygienisch-toxikologische Bewertung von Trinkwasserinhaltsstoffen	21,50 DM

Nr. 41:	Lufthygiene 1974	26,00 DM
Nr. 42:	Immissionssituation durch den Kraftverkehr in der Bundesrepublik Deutschland	70,00 DM
Nr. 43*:	Schwimmbadhygiene (vgl. Nr. 58)	
Nr. 44:	Zur Diskussion über das Abwasserabgabengesetz	18,00 DM
Nr. 45:	Siedlungshygiene und Stadtplanung	31,00 DM
Nr. 46:	Gewässer und Pflanzenschutzmittel. 3. Fachgespräch	32,00 DM
Nr. 47:	Dulson: Organisch-chemische Fremdstoffe in atmosphärischer Luft	28,00 DM
Nr. 48:	Chemisch-ökologische Untersuchungen über die Eutrophierung Berliner Gewässer unter besonderer Berücksichtigung der Phosphate und Borate	35,50 DM
Nr. 49:	Lahmann/Prescher: Luftverunreinigungen in der Umgebung von Flughäfen	33,50 DM
Nr. 50:	Oetting: Hydrogeochemische Laboruntersuchungen an Bergmaterialien und einer Hochofenschlacke	43,20 DM
Nr. 51:	Gewässer und Pflanzenbehandlungsmittel IV 4. Fachgespräch	28,50 DM
Nr. 52:	Aktuelle Fragen der Umwelthygiene	65,00 DM
Nr. 53:	Luftqualität in Innenräumen	69,50 DM
Nr. 54:	Limnologische Beurteilungsgrundlagen der Wassergüte (Kolkwitz-Symposium)	12,50 DM
Nr. 55:	Atri: Schwermetalle und Wasserpflanzen	29,00 DM
Nr. 56:	Zellstoffabwasser und Umwelt	48,00 DM
Nr. 57:	Gewässerschutz - Abwassergrenzwerte, Bioteste, Maßnahmen	36,00 DM
Nr. 58:	Schwimmbadhygiene II	33,00 DM
Nr. 59:	Lufthygiene 1984	48,00 DM
Nr. 60:	Atri: Chlorierte Kohlenwasserstoffe in der Umwelt I	58,00 DM
Nr. 61:	Figge/Klahn/Koch: Chemische Stoffe in Ökosystemen	48,00 DM
Nr. 62:	Chemical Water and Wastewater Treatment	60,00 DM
Nr. 63:	Humanökologie - Umwelt-, Innenraum- und Siedlungshygiene	38,00 DM
Nr. 64:	Boden- und Grundwasserschutz	46,00 DM
Nr. 65:	Umwelthygiene für Ärzte und Naturwissenschaftler	78,00 DM
Nr. 66:	Atri: Chlorierte Kohlenwasserstoffe in der Umwelt II	65,00 DM
Nr. 67:	Luftverunreinigung durch Kraftfahrzeuge	48,00 DM

Nr. 68:	Grundwasserbeeinflussung durch Pflanzenschutzmittel	58,00 DM
Nr. 69:	Smogepisoden	58,00 DM
Nr. 70:	Atri: Chlorierte Kohlenwasserstoffe in der Umwelt IV	76,00 DM
Nr. 71:	Haaranalyse in der Medizin und Umwelt	48,00 DM
Nr. 72:	Legionellen	40,00 DM
Nr. 73:	Atri: Nickel – Elemente in der aquatischen Umwelt I	54,00 DM
Nr. 74:	Schwermetalle in der Umwelt	54,00 DM
Nr. 75:	Atri: Arsen – Elemente in der aquatischen Umwelt II	44,00 DM
Nr. 76:	Grenzwerte und Risikobetrachtungen in der Umwelthygiene	34,00 DM
Nr. 77:	Landwirtschaftliche Klärschlammverwertung	ca. 40,00 DM
Nr. 78:	Viren und Plasmide in der Umwelt	58,00 DM
Nr. 79:	Pflanzenschutzmittel und Grundwasser	78,00 DM
Nr. 80:	Biotechnologische In-situ-Sanierung kontaminierter Standorte	58,00 DM

Die genannten Veröffentlichungen können beim Gustav Fischer Verlag, Postfach 720143, D-7000 Stuttgart 70, bestellt werden.

Mit * gekennzeichnete Nummern sind vergriffen.

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. Nobis-Wicherding, Telefon (030) 8633-2707 (Anschrift: Verein für Wasser-, Boden- und Lufthygiene E.V., Corrensplatz 1, D-1000 Berlin 33).

ISBN 3-437-30590-5

