



Einträge von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen in Oberflächengewässer durch landwirtschaftliche und urbane Quellen im Querne/Weida-Einzugsgebiet (Mitteldeutschland)

Nadine Tauchnitz (nadine.tauchnitz@llg.mule.sachsen-anhalt.de)^{1a}, Florian Kurzius (F.Kurzius@bgd-ecosax.de)², Holger Rupp (holger.rupp@ufz.de)³, Gerd Schmidt (gerd.schmidt@geo.uni-halle.de)⁴, Barbara Hauser (barbara.hauser@llg.mule.sachsen-anhalt.de)^{1b}, Matthias Schrödter (matthias.schroedter@llg.mule.sachsen-anhalt.de)^{1a}, Ralph Meissner (ralph.meissner@ufz.de)³

^{1a} Landesanstalt für Landwirtschaft und Gartenbau Sachsen-Anhalt, Strenzfelder Allee 22, 06406 Bernburg,

^{1b} Schiepziger Strasse 29, 06120 Halle (Saale)

² BGD ECOSAX GmbH, Tiergartenstraße 48, 01219 Dresden

³ Helmholtz Zentrum für Umweltforschung – UFZ, Department für Bodenphysik, Falkenberg 55, 39615 Altmärkische Wische/ Falkenberg

⁴ Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Naturwissenschaftliche Fakultät III, Institut für Geowissenschaften und Geographie, Von-Seckendorff-Platz 4, 06120 Halle

Zusammenfassung

Einträge von Pflanzenschutzmittel (PSM)-Wirkstoffen in die Gewässer können aquatische Lebensgemeinschaften erheblich beeinträchtigen. Mit dem Ziel, die Haupteintragsquellen zu identifizieren, wurden im Einzugsgebiet der Querne/Weida umweltrelevante PSM in Oberflächengewässern und im Boden analysiert und den Anwendungsdaten aus der Landwirtschaft gegenübergestellt. In einem begleitenden Laborversuch wurden zudem Sorption und Abbau relevanter PSM bei den standortspezifischen Bodeneigenschaften ermittelt.

Die Untersuchungen zeigten an Messstellen mit Siedlungseinfluss eine höhere Anzahl nachgewiesener Substanzen und höhere Konzentrationen im Vergleich zu denen mit landwirtschaftlichem Umfeld. Die Bodenuntersuchungen weisen auf eine Akkumulation von Wirkstoffen über längere Zeit hin. Damit können PSM-Einträge in die Gewässer auch stark zeitlich verzögert erfolgen.

Hintergrund

Einträge von PSM-Wirkstoffen in die Gewässer können durch vielfältige Eintragspfade aus punktuellen (z.B. Hofabläufe, Kläranlagen) sowie diffusen Quellen (z.B. Dränagen, Oberflächenabfluss, atmosphärische Deposition) stammen (Wittmer et al., 2014; Munz et al., 2017) und zu einer Belastung der Gewässer führen. Im Zuge der Umsetzung der EU-Wasser-Rahmenrichtlinie wurden für Oberflächengewässer Umweltqualitätsnormen (UQN) für bestimmte PSM-Wirkstoffe festgelegt, die für die Erreichung eines guten chemischen Zustandes einzuhalten sind (OGewV, 2016). Im Rahmen des Gewässermonitorings in Deutschland wurden häufig Überschreitungen der UQN festgestellt (LAWA, 2016; UBA; 2019). Da zahlreiche Wirkstoffe sowohl in Pflanzenschutzmitteln als auch in Bioziden eingesetzt werden (=duale Wirkstoffe), ist eine Differenzierung der Eintragsquellen (Siedlung, Landwirtschaft) oft problematisch und hierdurch die Umsetzung von Reduzierungsmaßnahmen für PSM-Einträge in die Gewässer erschwert. PSM-Einträge aus Siedlungsbereichen können

über das Kanalisationssystem (Regenwasser, Mischwasser, Abwasser) in die Gewässer gelangen (Wittmer et al., 2014; Mutzner et al., 2019). Mehrere Untersuchungen belegen, dass Siedlungsbereiche signifikante Quellen für PSM-Einträge darstellen können (z.B. Wittmer et al., 2011; Kienle et al., 2019).

Das Umweltverhalten von PSM wird entscheidend durch den mikrobiellen Abbau geprägt. Dabei wurde in verschiedenen Studien nachgewiesen, dass die Sorption von Wirkstoffen im Boden sowie die Bildung nicht-extrahierbarer Rückstände (NER) den mikrobiellen Abbau deutlich verzögern können (Mamy et al., 2005; Al-Rajab et al., 2008). In Folge dessen können PSM-Wirkstoffe im Boden akkumulieren und zeitlich verzögert in Gewässer eingetragen werden (Silva et al., 2019). Mit dem Ziel, die PSM-Eintragsquellen in die Gewässer zu identifizieren und geeignete Reduzierungsmaßnahmen durchzuführen, wurde im Einzugsgebiet Querne/Weida im Zeitraum von 2015 bis 2016 ein intensives PSM-Monitoring durchgeführt. Dabei wurden folgende Arbeitsschwerpunkte bearbeitet:

- i. Analyse umweltrelevanter PSM-Wirkstoffe in ausgewählten Fließgewässern im Einzugsgebiet
- ii. Untersuchung von PSM-Rückständen im Boden (Oberboden und Unterboden) bis in 5 m Tiefe
- iii. Auswertung der PSM-Anwendungsdaten der Landwirte im Einzugsgebiet
- iv. Ermittlung der Abbauraten und Sorptionskoeffizienten relevanter PSM bei den standortspezifischen Bodeneigenschaften in einer begleitenden Laborstudie.

Material und Methoden

Das Untersuchungsgebiet befindet sich im südöstlichen Harzvorland (Querfurter Platte) und umfasst eine Fläche von ca. 15.000 ha. Ein hoher Anteil der Fläche (ca. 14.500 ha) wird landwirtschaftlich genutzt. Im Gebiet befinden sich mehrere Siedlungen (Abb. 1). Das Klima ist charakterisiert durch niedrige Niederschläge von langjährig (1981-2010) 550 mm

und Jahresdurchschnittstemperaturen von 9,0 °C. Im Untersuchungsgebiet sind vorwiegend Böden aus Löss und Lösslehm mit den vorherrschenden Bodentypen Normtschernosem und Braunerde-Ts Chernosem verbreitet (Tauchnitz et al., 2020).

Für die Untersuchung von PSM-Wirkstoffen in den Gewässern wurden 9 Messstellen an ausgewählten Oberflächenwasserabschnitten im Einzugsgebiet ausgewählt, welche einmal monatlich beprobt wurden (Schöpfproben) (Abb. 1). Zusätzlich wurden mit Hilfe automatischer Sammler an einer Messstelle mit landwirtschaftlichem Einfluss (SP_{agr}) und einer Messstelle mit Siedlungseinfluss (SP_{urb}) Wochenmischproben entnommen. Die Wasserproben wurden auf insgesamt 52 umweltrelevante PSM-Wirkstoffe mittels GC-MS (Gas Chromatography-Massenspektrometer), LC-MS (Liquid Chromatography-Massenspektrometer) bzw. HPLC (High Pressure Liquid Chromatography) analysiert. Für die Bodenuntersuchungen wurden an 28 Stellen am Gewässerrand erosionsgefährdeter Bereiche Oberbodenproben und zusätzlich auf 5 Flächen bis in max. 5 m Tiefe Proben entnommen und analog zum Wasser auf 52 PSM-Wirkstoffe analysiert. Die PSM-Anwendungsdaten wurden rückwirkend für einen Zeitraum von mindestens 6 Jahren für eine Fläche von insgesamt 9.573 ha anhand der durch die Landwirte zur Verfügung gestellten Schlagkarteien ausgewertet.

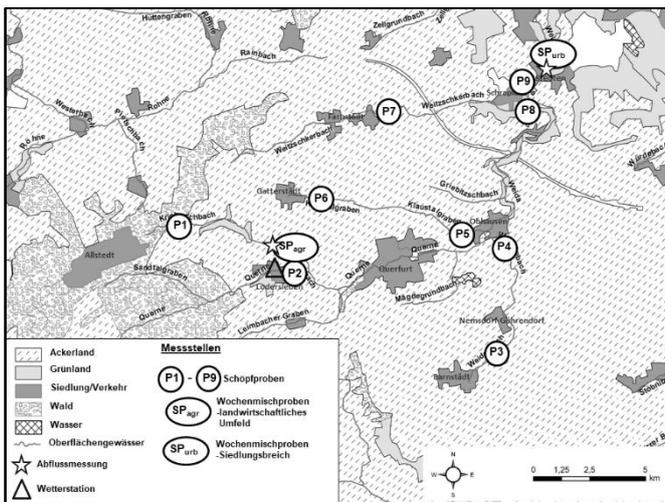


Abb. 1: Untersuchungsgebiet mit Lage der Messstellen (Oberflächengewässer)

Für die begleitenden Laboruntersuchungen wurden Bodenproben entnommen (0-1 m, 2-4 m Tiefe) und in klassischen Batchversuchen die Sorptionsisothermen (Henry: K_d, Freundlich: K_{FR}) bestimmt. Die Abbauraten (DT₅₀) wurden in Bodensättigungs-Extrakt-Versuchen (BSE) (LfULG, 2004) ermittelt. Eine detaillierte Beschreibung der Laborversuche ist aus Tauchnitz et al. (2020) ersichtlich.

Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der monatlichen Wasseruntersuchungen zeigten zahlreiche Positivbefunde mit insgesamt 40 erfassten Wirkstoffen in den berücksichtigten Oberflächenwasserproben. Dabei waren am häufigsten die Wirkstoffe Bentazon, Glyphosat (AMPA), Diflufenican, Tebuconazol, Terbutylazin, Meto-

lachlor, Carbendazim und MCPA nachweisbar (Abb. 2). Die Wirkstoffe Glyphosat, Diflufenican, Epoxiconazol und der Glyphosatmetabolit AMPA trugen zu den höchsten Konzentrationen mit maximalen Werten von bis zu 58 µg/l (Glyphosat) bei (Abb. 2). Der Einfluss von Siedlungsbereichen auf die PSM-Funde zeigte sich deutlich anhand der entnommenen Wochenmischproben. So waren in den Wochenmischproben mit Siedlungseinfluss in 90 % der analysierten Wasserproben Positivbefunde mit insgesamt 24 nachgewiesenen unterschiedlichen Substanzen und maximalen Konzentrationen von 4.0 µg/l (Prochloraz) feststellbar. Darunter waren 42 % der PSM mit dualen bzw. nur urbanem Anwendungsgebiet. Die Gesamtkonzentration der nachgewiesenen PSM pro Messtermin betrug maximal 4,88 µg/l (20.08.2015) und es wurden maximal 8 unterschiedliche Substanzen nachgewiesen (Abb. 3). Demgegenüber wurden in den Wochenmischproben mit landwirtschaftlichem Einfluss nur in 26 % der analysierten Wasserproben Positivbefunde mit insgesamt 9 unterschiedlichen Wirkstoffen (am häufigsten Glyphosat und AMPA) und einem niedrigeren Konzentrationsniveau (max. 0,21 µg/l AMPA) ermittelt. Die PSM-Gesamtkonzentration lag maximal bei 0,25 µg/l (08.11.2015) mit höchstens 3 nachgewiesenen unterschiedlichen Substanzen pro Messtermin (Abb. 3). Dabei waren die Nachweise der PSM im Oberflächenwasser saisonal in den Applikationszeiträumen bzw. zeitlich verzögert mit zunehmenden Abflüssen feststellbar.

Im Boden wurden insgesamt 21 unterschiedliche PSM-Wirkstoffe erfasst. Die häufigsten Funde waren im Oberboden mit den Wirkstoffen Diflufenican, Boscalid, Tebuconazol und Epoxiconazol nachweisbar (Tab. 1). Diese Ergebnisse stimmen sehr gut mit den in der Literatur angegebenen häufigsten PSM-Funden im Boden überein (Hvězďová et al., 2018; Silva et al., 2019). Die im Boden nachgewiesenen Konzentrationen waren im Vergleich zur Literatur auf einem geringen Niveau (Hvězďová et al., 2018; Silva et al., 2019). Die höchsten Konzentrationen wurden bei Glyphosat und AMPA mit jeweils 0,19 und 0,17 mg/kg ermittelt. In vielen Fällen war keine Übereinstimmung zwischen der Applikation der Wirkstoffe und den Wirkstoff-Funden im Boden nachweisbar (Tab. 1). Teilweise wurden die Wirkstoffe in den letzten 10 Jahren vor dem Fund nicht auf den beprobten Flächen angewandt. Die langen Verweilzeiten im Boden stimmen bei einigen Wirkstoffen (z.B. Imidacloprid) gut mit den im Labor ermittelten (Tauchnitz et al., 2020) bzw. in der Literatur angegebenen Halbwertszeiten überein (PPDB, 2020). Keine Übereinstimmung zwischen DT₅₀-Werten und den beobachteten langen Verweilzeiten war vor allem für stark sorptive Wirkstoffe (z.B. Glyphosat) zu beobachten. Es ist bereits aus anderen Studien bekannt, dass die Sorption an der Bodenmatrix bzw. die Bildung von nicht extrahierbaren Rückständen im Boden, den mikrobiellen Abbau einschränken kann (Mamy et al., 2005; Okada et al., 2019). Hierdurch sind verzögerte Einträge von PSM in die Gewässer unabhängig von ihrer Applikation möglich (Mamy et al., 2005; Al-Rajab et al., 2008) und erklären die in vorliegender Studie nachgewiesenen langen Zeiträume zwischen Applikation und Wirkstoff-Funden.

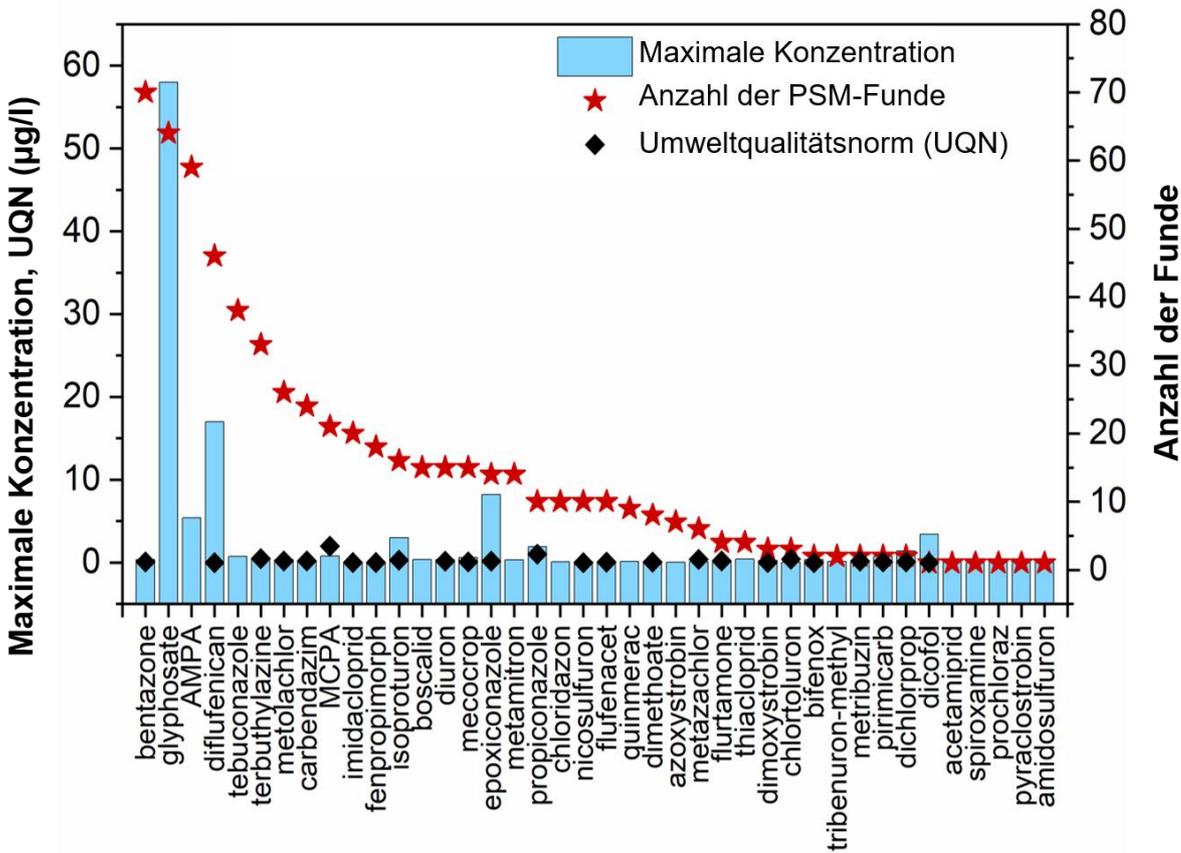


Abb. 2: PSM-Wirkstoff-Funde in den monatlichen Schöpfproben im Zeitraum 2015-2016

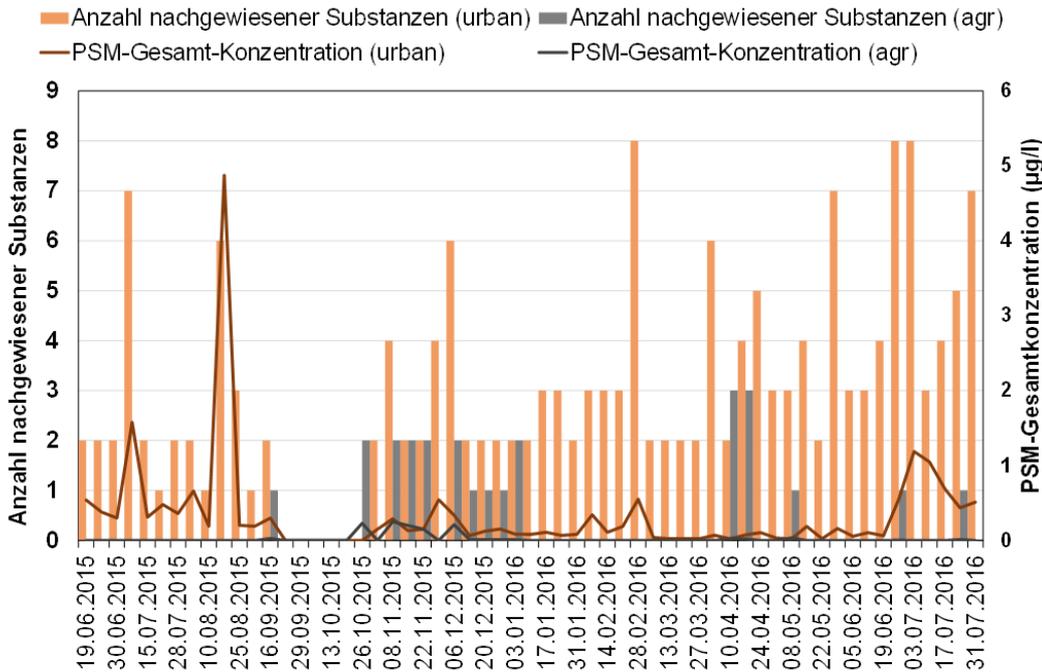


Abb. 3: Anzahl nachgewiesener PSM-Wirkstoffe und Gesamt-PSM-Konzentrationen in den Wochenmischproben im Siedlungsbereich (urban) und mit landwirtschaftlichem Umfeld (agr) im Zeitraum 2015-2016

Tabelle 1: Nachgewiesene PSM-Funde im Boden und zeitlicher Abstand zwischen Applikation und Wirkstoff-Fund

Wirkstoffe	0-30 cm		30-90 cm		> 100 cm		Tage zwischen	
	Funde	Max. Konz. mg kg ⁻¹ TM	Funde	Max. Konz. mg kg ⁻¹ TM	Funde	Max. Konz. mg kg ⁻¹ TM	Applikation und Fund ^A Min	Max
AMPA	5	0.17	-	-	-	-	60	n.a.
azoxystrobin	4	0.005	-	-	-	-	730	n.a.
beta-cyfluthrin	1	0.004	-	-	-	-	-	-
boscalid	20	0.06	-	-	-	-	730	730
diflufenican	26	0.06	2	0.01	-	-	30	3650
dimoxystrobin	3	0.003	-	-	-	-	730	730
epoxiconazole	17	0.03	1	0.003	-	-	150	150
glyphosate	4	0.09	-	-	3	0.19	60	n.a.
imidacloprid	1	0.003	-	-	-	-	n.a.	n.a.
lambda-cyhalothrin	1	0.003	-	-	-	-	2920	2920
MCPA	4	0.014	2	0.01	1	0.01	365	n.a.
metamitron	4	0.01	-	-	-	-	1460	1460
metazachlor	1	0.01	-	-	-	-	2920	2920
S-metolachlor	5	0.01	1	0.01	1	0.01	365	3285
nicosulfuron	1	0.005	-	-	-	-	-	-
pendimethalin	14	0.04	2	0.01	1	0.007	n.a.	n.a.
prochloraz	5	0.02	-	-	-	-	365	n.a.
propiconazole	1	0.03	-	-	-	-	180	180
pyraclostrobin	1	0.005	-	-	-	-	180	180
quinmerac	1	0.003	-	-	-	-	-	-
tebuconazole	18	0.09	2	0.004	-	-	150	1095
terbuthylazin	10	0.01	1	0.004	-	-	365	3285

AMPA: Aminomethylphosphonsäure= Hauptmetabolit Glyphosat, Max. Konz.: maximale Konzentration, n.a.: keine Anwendung in den letzten 10 Jahre vor dem Fund, ^A: Gegenüberstellung der Wirkstoff-Funde zur PSM-Applikation für jede einzelne Messstelle und Angabe des minimalen und maximalen zeitlichen Abstandes insgesamt für alle Messstellen

Schlussfolgerungen

Die Untersuchungen zeigten, dass sowohl die landwirtschaftliche Anwendung als auch Siedlungsbereiche Eintragsquellen für PSM-Einträge in die Gewässer darstellen und daher auch beide Quellen beim Gewässermonitoring berücksichtigt werden sollten. Die nachgewiesenen langen Verweilzeiten vieler Wirkstoffe im Boden weisen darauf hin, dass PSM stark zeitlich verzögert z.B. durch Abschwemmungen und Erosion in die Gewässer eingetragen werden können. PSM-Minderungsstrategien sollten daher neben der Vermeidung von Punktquellen bei der Spritzenreinigung, Reduzierung des PSM-Aufwandes, Substitution umweltrelevanter „Problemstoffe“, u.a. vor allem auch Maßnahmen zum Erosionsschutz (z.B. Gewässerrandstreifen) enthalten. Zudem sollten Anwender von Biozidprodukten in Siedlungsbereichen mehr sensibilisiert werden (Kennzeichnungspflichten, sparsamer Einsatz, Sorgfalt bei der Entsorgung, etc.).

Danksagung

Wir danken den an dieser Studie beteiligten Landwirten für die Bereitstellung der Anwendungsdaten, dem Landesbetrieb für Hochwasserschutz Sachsen-Anhalt für die Unterstützung des Projektes und die Wasserprobenahme. Dem Labor der Wessling GmbH sei gedankt für die zahlreichen Wasseranalysen und dem Labor der Landesanstalt für Landwirtschaft und Gartenbau Sachsen-Anhalt für die Bodenanalytik. Beim

Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft und Energie bedanken wir uns für die finanzielle Unterstützung des Projektes.

Literatur

- Al-Rajab, A.J., Amellal, S., Schiavon, M., 2008. Sorption and leaching of 14C-glyphosate in agricultural soils. *Agronomy for Sustainable Development* 28, 419-428.
- Hvězdová, M., Kosubová, P., Košíková, M., Scherr, K.E., Šimek, Z., Brodský, L., Šudoma, M., Škulcová, L., Sářka, M., Svobodová, M., Krkošková, L., Vašíčková, J., Neuwirthová, N., Bielská, L., Hofman, J., 2018. Currently and recently used pesticides in Central European arable soils. *Science of the Total Environment* 613-614, 361-370.
- Kienle, C., Vermeirssen, E.L.M., Schifferli, A., Singer, H., Stamm, C., Werner, I., 2019. Effects of treated wastewater on the ecotoxicity of small streams – Unravelling the contribution of chemicals causing effects. *PLoS ONE* 14(12), e0226278. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0226278>.
- LAWA (Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser), 2016. Mikroschadstoffe in Gewässern. https://www.lawa.de/documents/20160126_lawa_bericht_mikroschadstoffe_in-gewaessern_final_155580704.pdf
- LfULG (Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie), 2004. Materialienband zur Altlastenbehandlung. Musterleistungsbeschreibung/ Musterleistungsverzeichnis:

- Laborative Untersuchungen zur Sickerwasserprognose im Rahmen der Detailerkundung.
- Mamy, L., Barriuso, E., Gabrielle, B., 2005. Environmental fate of herbicides trifluralin, metazachlor, metamitron and sulcotrione compared with that of glyphosate, a substitute broad spectrum herbicide for different glyphosate-resistant crops. *Pest Management Science* 61, 905-916.
- Munz, N.A., Burdon, F.J., de Zwart, D., Junghans, M., Melo, L., Reyes, M., Schönenberger, U., Singer, H.P., Spycher, B., Hollender, J., Stamm, C., 2017. Pesticides drive risk of micropollutants in wastewater-impacted streams during low flow conditions. *Water Research* 110, 366-377
- Mutzner, L., Mangold, S., Dicht, S., Bohren, C., Vermeirssen, E.L.M., Scheidegger, A., Singer, H., Ort, C., 2019. Mikroverunreinigungen aus Siedlungen. Messungen mit 20 Mischwasserentlastungen mit Passivsammlern. *Aqua & Gas* 10, 28-35.
- OGEVV, 2016: Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung), 20.06.2016.
- Okada, E., Costa, J.L., Bedmar, F., 2019. Glyphosate dissipation in different soils under no-till and conventional tillage. *Pedosphere* 29 (6), 773-783.
doi:10.1016/S1002-0160(17)60430-2.
- PPDB, 2020. Pesticide Properties Database (PPDB). University of Hertfordshire.
<https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>.
(Last access March).
- Silva, V., Mol, H.G.J., Zomer, P., Tienstra, M., Ritsema, C.J., Geissen, V., 2019. Pesticide residues in European agricultural soils – A hidden reality unfolded. *Science of the Total Environment* 653, 1532-1545.
- Tauchnitz, N., Kurzius, F., Rupp, H., Schmidt, G., Hauser, B., Schrödter, M., Meissner, R., 2020: Assessment of pesticide inputs into surface waters by agricultural and urban sources – A case study in the Querne/Weida catchment, central Germany. *Environmental Pollution* 267. 115186.
- UBA (Umweltbundesamt), 2019. Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pestiziden Teil 2. Konzeption eines repräsentativen Monitorings zur Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft. Abschlussbericht. UBA Texte 08/2019. 154 pp. ISSN: 1862-4804.
- Wittmer, I.K., Scheidegger, R., Bader, H.-P., Singer, H., Stamm, C., 2011. Loss rates of urban biocides can exceed those of agricultural pesticides. *Science of the Total Environment* 409, 920-932.
- Wittmer, I.K., Junghans, M., Singer, H., Stamm, C., 2014. Mikroverunreinigungen – Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus diffusen Einträgen. Studie im Auftrag des BAFU. Eawag, Dübendorf.

Korrespondenzadresse

Dr. Nadine Tauchnitz
Landesanstalt für Landwirtschaft und Gartenbau Sachsen-Anhalt
Strenzfelder Allee 22
06406 Bernburg
Tel.: 03471/334231
E-Mail: nadine.tauchnitz@llg.mule.sachsen-anhalt.de