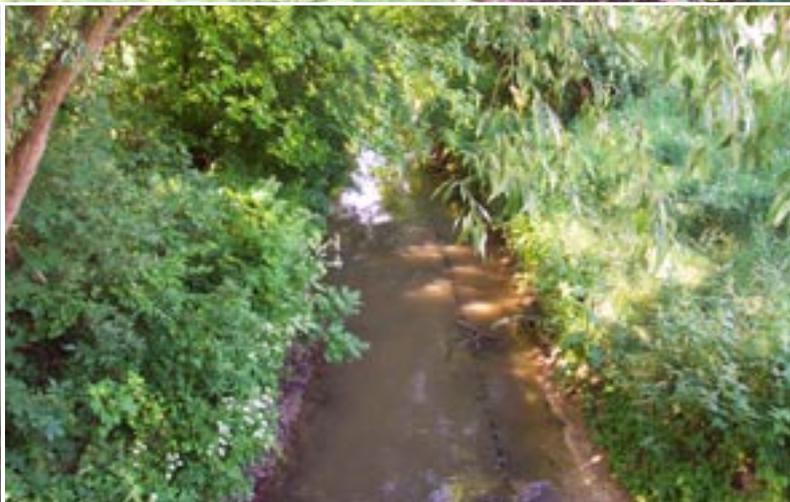
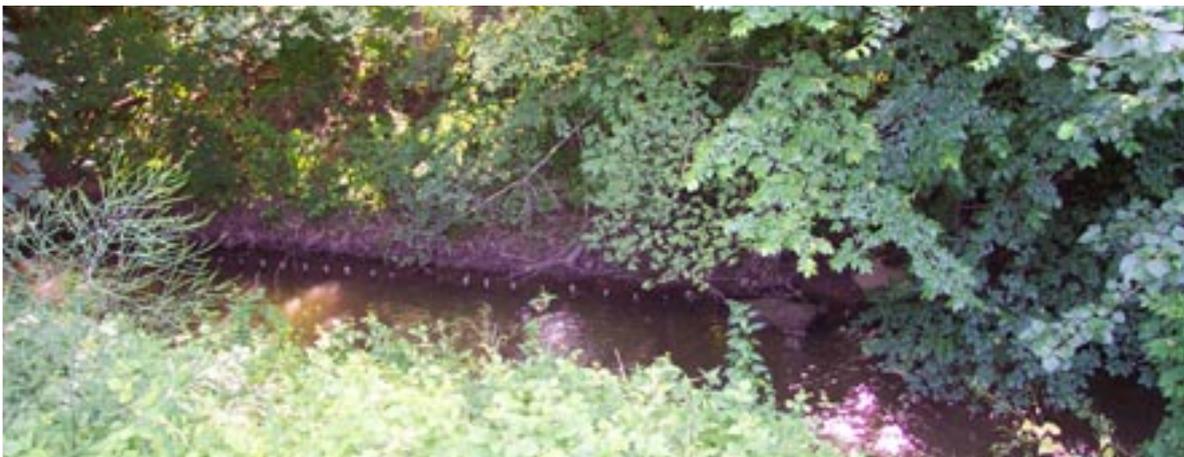


# Rheinland-Pfalz



## Pflanzenschutzmittelwirkstoffe in der Selz



Mainz, Mai 2004



# RheinlandPfalz



## **Pflanzenschutzmittelwirkstoffe in der Selz**

Bearbeiter:

Dipl.-Ing. Julia Sälzer  
Dr. Ingrid Ittel

unter Mitarbeit von:

Dipl.-Ing. Wolfgang Plaul  
Dipl.-Ing. Joachim Peters  
Dipl.-Biol. Fulgor Westermann  
Dipl.-Ing. Christoph Linnenweber  
Dr. Michael Engel

207/04

Mainz, Mai 2004

## **Impressum**

Herausgeber: Landesamt für Wasserwirtschaft Rheinland-Pfalz (LfW)  
Am Zollhafen 9  
55118 Mainz

Titelbild: Selz, Probenahmestelle Ingelheim  
und automatischer Probenehmer, Bilder Dr. Engel (LfW)

Satz und Layout: Tatjana Schollmayer

Auflage: 70 Exemplare

© 2004

Nachdruck und Wiedergabe nur mit Genehmigung des Herausgebers

## Vorwort

Die Selz ist ein kleines Nebengewässer des Rheins mit einem Einzugsgebiet von gut 400 km<sup>2</sup>, geprägt von niedrigen Abflüssen und intensiven Nutzungen. Bei der Flächennutzung dominieren Landwirtschaft und Weinbau auf zusammen fast 80 % des Einzugsgebiets. Die Struktur der Siedlungen und die Betriebsstrukturen in Landwirtschaft und Weinbau sind repräsentativ für weite Teile Rheinhesens und der Pfalz.

1995 entstand in der fachübergreifenden Diskussion der ad hoc-Arbeitsgruppe „Rückstände von Pflanzenschutzmitteln in Grund- und Trinkwasser“ die Idee, die Untersuchung der Rückstandsproblematik auf Fließgewässer mit intensiver landwirtschaftlicher Nutzung auszudehnen. Daraus entwickelte sich ein Sondermessprogramm zur Ermittlung der Belastung der Selz mit Pflanzenschutzmittelwirkstoffen (PSM). Der vorliegende Bericht fasst die Ergebnisse dieses Sondermessprogramms für die Jahre 1995-2000 zusammen.

Die Auswahl der untersuchten Stoffe erfolgte durch die Vertreter der landwirtschaftlichen Fachbehörden, die Analytik wurde vom Labor der LUFA Speyer bearbeitet. Aufgrund dieser Zusammenarbeit konnten auch bisher weniger untersuchte, aktuelle und häufig gefundene Stoffe wie Glyphosat und das Fungizid Tebuconazol in das Messprogramm einbezogen werden. Neben der Selz- Mündung wurde zeitweise auch der Ablauf der Kläranlage Hahnheim auf PSM-Rückstände untersucht; die Ergebnisse bestätigen die Relevanz dieses Eintragspfades auch an der Selz. Daher danken wir auch dem Betriebspersonal der KA Hahnheim, das die Probenahme und die Dokumentation der erforderlichen Begleitdaten engagiert und zuverlässig erledigt hat.

In einer fast über 4 Jahre zeitüberdeckenden Erfassung der PSM-Wirkstoffe zeigte sich, dass die Selz im Vergleich zu den größeren Fließgewässern Rhein, Mosel, Saar, Nahe und Lahn bei einigen PSM ein mehrfach höheres Konzentrationsniveau aufweist. Glyphosat, Teboconazol und Bentazon werden ganzjährig praktisch in jeder Probe nachgewiesen.

Im Hinblick auf die Umsetzung der EU-WRRL ist zu befürchten, dass bei mehreren Stoffen Umwelt-Qualitätsziele nicht eingehalten sein werden. Es wurde aber mit der vorgelegten Dokumentation eine Datenbasis geschaffen, die es erlaubt, die Wirksamkeit von Maßnahmen zur Reduzierung der Einträge zu überprüfen und langfristig die Erreichung der gemeinsamen Ziele von Landwirtschaft und Wasserwirtschaft anzustreben.

Stellvertretend für alle Kollegen der ad hoc-AG danken wir den Herren Dr. Schietinger (vormaliger Leiter des Landesamtes für Pflanzenbau und Pflanzenschutz) und Dr. Zürcher (Laborleiter Referat PSM-Rückstandsanalytik der LUFA Speyer bis 2003) für ihre fachliche Unterstützung und die gute, kollegiale Zusammenarbeit, und unseren Obmännern Herrn Dr. Hantge und Herrn Dr. Wilhelm für das gute Arbeitsklima und die Unterstützung dieser für den Gewässerschutz in Rheinland-Pfalz so wichtigen Aufgabe.

Mainz, im April 2004



(Sven Lühje)

Direktor des Landesamtes  
für Wasserwirtschaft



## Inhaltsverzeichnis

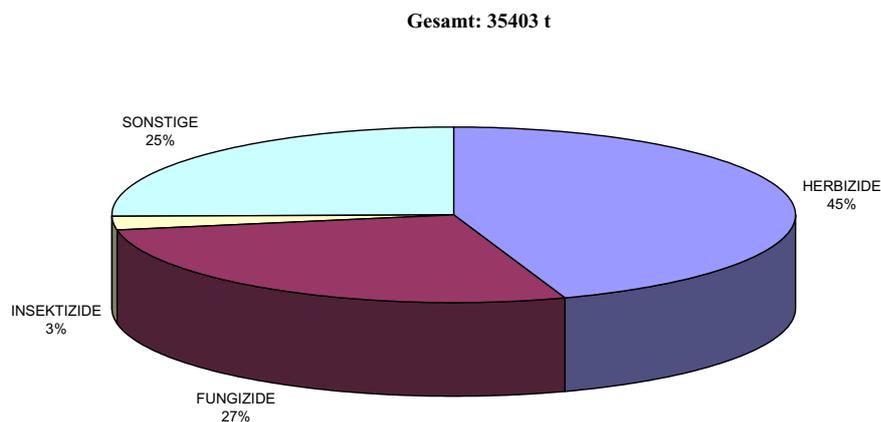
<b>1</b>	<b>Einleitung, historische Entwicklung und Ziel</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen des Messprogramms</b>	<b>3</b>
2.1	Entwicklung des Messprogramms	3
2.2	Charakterisierung des Einzugsgebietes	4
2.2.1	Grundwasserbeschaffenheit im Einzugsgebiet der Selz	4
2.2.2	Biologische und chemische Güteklassifizierung der Selz	6
2.3	Charakterisierung der häufig nachgewiesenen Wirkstoffe	9
2.3.1	Chemisch-physikalische Eigenschaften von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen	10
2.3.2	Einsatzgebiete, Aufwandmengen, Hauptanwendungszeiten	11
2.3.3	Ökotoxikologie	15
<b>3</b>	<b>Beschreibung des Messprogramms</b>	<b>18</b>
3.1	Probenahmestellen	18
3.2	Probenahmemodus	20
<b>4</b>	<b>Auswertung der Messergebnisse</b>	<b>22</b>
4.1	Ergebnisse des orientierenden Messprogramms 1995/96	22
4.2	Auswertung der Wirkstoffe nach Konzentrationen und Frachten an der Selzmündung 1997–2000 und am Ablauf der Kläranlage Hahnheim 1997/98 und 2000/01	28
4.2.1	Bewertungskriterien und Übersicht der Ergebnisse Selz, Ingelheim	28
4.2.2	Bewertungskriterien und Übersicht der Ergebnisse der KA Hahnheim	31
4.2.3	Auswertung der Triazine	34
4.2.4	Auswertung der Harnstoff- Derivate	35
4.2.5	Auswertung der Phenoxycarbonsäuren	39
4.2.6	Auswertung der sonstigen Herbizide	42
4.2.7	Auswertung der Fungizide	48
4.2.8	Auswertung der Insektizide	52
<b>5</b>	<b>Bewertung der Ergebnisse</b>	<b>54</b>
5.1	Diskussion der Eintragspfade	54
5.2	Stoffflüsse in der Selz	55
5.3	Stoffflüsse aus der Kläranlage Hahnheim in die Selz	58
5.4	Diskussion ausgewählter Jahregänge von PSM-Wirkstoffen in der Selz	62
5.5	Wirkstoffe mit Anwendungsbegrenzungen und Verboten	67
5.6	Bewertung der Belastungen anhand von Zielvorgaben und Qualitätszielen	69

---

5.7	Auswirkungen auf die biologische Qualität der Gewässer	71
5.8	Maßnahmenkatalog und Konsequenzen für den Vollzug	72
6	<b>Zusammenfassung</b>	74
	Ergebnisse	74
	Abbildungsverzeichnis	77
	Tabellenverzeichnis	78
	Literaturverzeichnis	80
	Anlagen	82

## 1 Einleitung, historische Entwicklung und Ziel

Die in den vergangenen Jahrzehnten erreichten Produktivitäts- und Effizienzsteigerungen in der Landwirtschaft konnten nur durch großflächigen und intensiven Einsatz von Pflanzenschutzmitteln erreicht werden. Nur aufgrund dieser Ertrags- und Kostenoptimierung wurde es möglich, Lebensmittel zu Verbraucherpreisen anzubieten, die in Relation zu den Einkommen auf bisher niedrigsten Niveau liegen. Die „Kehrseite der Medaille“ ist ein Eintrag von Stoffen in die Umwelt, die in den einzelnen Kompartimenten durchaus negative Auswirkungen haben. Für die Gewässer sind in erster Linie Einträge von Nährstoffen (Stickstoff und Phosphat) und Pflanzenschutzmitteln von Bedeutung. Nach einer Pressemitteilung des Umweltbundesamtes (13/2000) werden in Deutschland jährlich ca. 30.000 t Pflanzenschutzmittel eingesetzt, von denen schätzungsweise 30 t Pflanzenschutzmittel pro Jahr in die Oberflächengewässer der Bundesrepublik Deutschland gelangen. Dies entspricht etwa einem Promille der gesamten Aufwandmenge [1]. Der Anteil der einzelnen Wirkstoffgruppen an den 1999 im Inland abgegebenen Mengen der Wirkstoffe in Pflanzenschutzmitteln zeigt die nachfolgende Abbildung.



**Abb. 1:** Anteil der Pflanzenschutzmittelgruppen an den 1999 im Inland abgegebenen Mengen der Wirkstoffe in Pflanzenschutzmitteln

Die der Abbildung zugrunde liegenden Zahlen wurden einer Mitteilung der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft entnommen [2].

Auch in Rheinland-Pfalz sind Gewässer mit landwirtschaftlich oder weinbaulich genutzten Einzugsgebieten von den Einträgen betroffen. Die damit verbundene chemische und ggf. biologische Veränderung der Beschaffenheit des Wassers zu quantifizieren und zu bewerten ist Aufgabe der Wasserwirtschaftsverwaltung.

Eine Trendüberwachung auf Pflanzenschutzmittelwirkstoffe wurde in Rheinland-Pfalz erst 1987 begonnen, wenn man von einzelnen Wirkstoffen wie Lindan und anderen schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffen absieht. In der Folge des Sandoz-Unfalls im November 1986, bei dem unter anderem größere Mengen Atrazin in den Rhein gelangten, wurde ein erstes Messprogramm speziell zur Untersuchung von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen eingerichtet.

Dabei standen die Auswirkungen industrieller Emittenten im Vordergrund des Interesses. In monatlichen Einzelproben wurden im Rhein bei Mainz ausgewählte Wirkstoffe vom Chemischen Untersuchungsamt Speyer in Amtshilfe untersucht, da dort die Analyseroutine für die Trinkwasserüberwachung eingearbeitet war.

In den folgenden Jahren wurden im Zentrallabor des Landesamtes für Wasserwirtschaft nach und nach Analyseverfahren für Triazine, Phenoxy-carbonsäuren und Phenylharnstoffe zur Routine entwickelt, sodass diese Wirkstoffe schrittweise in die Trendmessprogramme der Deutschen Kommission zum Schutze des Rheins und der Internationalen Kommissionen zum Schutze von Mosel und Saar eingegliedert werden konnten. Nach den berichtspflichtigen Hauptmessstellen an Rhein, Mosel und Saar wurden auch die Mündungen von Nahe und Lahn in die Spurenstoffmessprogramme auf Pflanzenschutzmittelwirkstoffe aufgenommen.

Während am Rhein zunächst die Immissionsüberwachung industrieller Emittenten im Vordergrund stand, konnten die Einträge in die Rhein-Nebengewässer nur aus diffusen Quellen stammen. Alle diese Untersuchungen betrafen Messstellen mit überregionalen Einzugsgebieten und erstreckten sich auf ein begrenztes Wirkungsspektrum. Informationen darüber, zu welchen Anteilen Einträge punktuell oder diffus erfolgen und welche Eintragswege von regional größter Bedeutung sind, lassen sich aus solchen Monitoringdaten nicht ableiten. Ebenso fehlten in diesen Trendmessprogrammen Informationen zu vielfach eingesetzten Wirkstoffen wie z. B. Fungiziden oder dem Herbizid Bentazon, da die entsprechenden Analyseverfahren noch nicht in die LfW-Routine eingearbeitet waren. Daten zur Belastung kleinerer Gewässer in Gebieten mit intensiver landwirtschaftlicher und weinbaulicher Nutzung lagen bis 1994 im Landesamt für Wasserwirtschaft nicht vor.

1995 beschloss die ad-hoc-Arbeitsgruppe „Rückstände von PSM in Grund- und Trinkwasser“, die sich bis dahin ausschließlich mit Pflanzenschutzmitteln in Grund- und Trinkwasser befasst hatte, ein Sondermessprogramm zur Ermittlung der PSM-Belastungen in kleinen Fließgewässern zu beginnen. Ziel dieses Messprogramms war zunächst, an 1 bis 2 Gewässern mit besonders geringen Abflüssen und intensiver landwirtschaftlicher Nutzung das Ausmaß der Belastungen mit aktuell eingesetzten und auch für die regionalen Sonderkulturen empfohlenen Wirkstoffen erfassen und bewerten zu können (worst case szenario).

Nach orientierenden Voruntersuchungen zeigte sich, dass die Selz-Mündung als Trendmessstelle für ein überschaubares Einzugsgebiet mit sehr vielseitigen landwirtschaftlichen und weinbaulichen Nutzungen besonders geeignet ist. Wie erwartet, waren viele der untersuchten Wirkstoffe in erhöhten Konzentrationen nachweisbar, einige sogar in den Proben der Wintermonate, die als „Nullproben“ dienen sollten.

Das Untersuchungsziel wurde daraufhin auf die Erfassung der Belastungen übers ganze Jahr erweitert. Die ursprüngliche Wirkstoffliste wurde modifiziert. Um den Einfluss des Eintragsweges „Kläranlage“ abschätzen zu können, wurde der Ablauf einer Kläranlage im Einzugsgebiet für 3 bzw. 5 Monate ebenfalls ins Untersuchungsprogramm aufgenommen. Hierbei war die Erfolgskontrolle einer landwirtschaftlichen Beratungsaktion ein zusätzliches Untersuchungsziel.

Insgesamt wurde über 4 Jahre eine Datenbasis gewonnen, die es ermöglicht, die Effizienz von Maßnahmen zur Minderung von PSM-Einträgen auch zu späteren Zeitpunkten überprüfen zu können.

## 2 Grundlagen des Messprogramms

### 2.1 Entwicklung des Messprogramms

Am 04. Dezember 1994 wurde in einer Sitzung der ad-hoc-Arbeitsgruppe „Rückstände von Pflanzenschutzmitteln in Grund- und Trinkwasser“ vereinbart, ab 1995 orientierende Untersuchungen an Selz, Isenach und Floßbach vorzunehmen. Die Bearbeitung des gemeinsamen Projektes wurde wie folgt aufgeteilt:

- **Landesamt für Wasserwirtschaft Rheinland-Pfalz und Ministerium für Umwelt und Forsten Rheinland-Pfalz:**  
Festlegung der Probenahmestellen, Organisation der Probenahme und des Probenverkehrs, Statistische Auswertung der Daten (Konzentrationen und Frachtschätzungen), Bewertung aus Sicht der Wasserwirtschaft
- **Landesanstalt für Pflanzenbau und Pflanzenschutz Rheinland-Pfalz und Ministerium für Wirtschaft, Verkehr, Landwirtschaft und Weinbau:**  
Auswahl der Wirkstoffe im Hinblick auf das Einzugsgebiet, Bewertung aus Sicht der Landwirtschaft, Finanzierung der Analysen
- **Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt Speyer:**  
Analytik

Für ein erstes orientierendes Messprogramm wurden 1995 an 4 Stellen im Längsschnitt der Selz, an einer Stelle am Floßbach und an einer Stelle an der Isenach wiederholt Einzelproben entnommen, zusätzlich wurden vom 04.04.1995 bis 20.09.1995 an der Selzmündung Mischproben gewonnen. Damit ergab sich die Möglichkeit, an der Mündung die Ergebnisse von Einzelproben und Mischproben zu vergleichen. Die Ergebnisse der Längsschnittuntersuchungen werden in Abschnitt 4.1 im Detail erläutert.

Der Vergleich der Konzentrationsmittelwerte der Stichproben und der Mischproben von der Selzmündung, entnommen innerhalb des gleichen Zeitraumes, ergab bei den Mischproben bis zu doppelt so hohe Belastungen. Dieser Befund ist plausibel, da bei diskontinuierlichen Einträgen nur die Mischprobe alles erfasst. Daraufhin wurden alle Folgeuntersuchungen mit zeitüberdeckenden Mischproben an der Selzmündung durchgeführt.

Einträge erfolgen durch nicht fachgerechten Umgang mit Spritzmitteln (Verluste beim Ansetzen der Mittel, undichte Tankdeckel und tropfende Düsen, Gerätereinigung auf dem Hof) bzw. werden durch Niederschläge mobilisiert: als „Run off“ von landwirtschaftlichen Wegen und befestigten Flächen; bei extremen Regenereignissen auch als „Run off“ von der Fläche sowie als Abschläge aus Regenüberläufen; bei längeren Regenperioden sind auch Einträge aus oberflächennahem Grundwasserabfluss nicht auszuschließen. Alle Einträge erfolgen diskontinuierlich bzw. als Stoßbelastungen und ohne vorhersehbare zeitliche Abfolge (Kap. 5.1).

Nach den Ergebnissen eines hessischen Forschungsprojektes war eine Kläranlage der Haupteintragsweg für die Pflanzenschutzmittelwirkstoffe in dem untersuchten Einzugsgebiet [3].

Um den Anteil dieses Eintragsweges an den Frachten der Selz messtechnisch zu ermitteln, wäre eine zeitgleiche Überwachung der insgesamt 13 angeschlossenen Kläranlagen erforderlich gewesen (Anlage 1). Da dies aus Kostengründen nicht möglich war, wurde exemplarisch die Kläranlage Hahnheim aus dem Einzugsgebiet der Selz mit einer zunächst auf 3 Monate befristeten Sonderuntersuchung ins Messprogramm aufgenommen (Beschluss in Sitzung der ad-hoc-Arbeitsgruppe am 20.02.1997).

Die Daten der Messkampagne 1997 dokumentierten sowohl in der Selz als auch im Ablauf der KA Hahnheim bisher noch nicht festgestellte Belastungen. In der Folge verstärkten die Landwirtschaftsbehörden ihre Beratungsaktivitäten speziell im Einzugsgebiet der Kläranlage Hahnheim. Auch ein Mitarbeiter des Institutes für Landeskultur der Justus-Liebig-Universität Gießen beteiligte sich mit Vortragsveranstaltungen an der Aufklärungsarbeit. 1998 wurde ein Messprogramm analog zu 1997 wiederholt. Ziel dieser Untersuchung war, die Einträge des Jahres 1997 mit den Einträgen des Jahres 1998 zu vergleichen, um festzustellen, ob aufgrund der verstärkten Beratungsaktivität Eintragungsminderungen erreicht werden konnten.

1999 wurde erstmals lückenlos mit 26 14-Tagesmischproben die Selz- Mündung beprobt, 2000 konnte ebenfalls zeitüberdeckend gemessen werden.

## 2.2 Charakterisierung des Einzugsgebietes

### 2.2.1 Grundwasserbeschaffenheit im Einzugsgebiet der Selz

Die Selz entspringt im Donnersberggebiet bei Orbis in der Grundwasserlandschaft (GWL) „Rotliegend-Sedimente“, durchzieht in weitem Bogen das Rheinhessische Tafel- und Hügelland (GWL „Tertiäre Kalksteine“ und „Tertiäre Mergel und Tone“) und mündet bei Ingelheim in den Rhein (GWL „Quartäre Sedimente“).

Die langjährige mittlere Niederschlagshöhe in den Tertiären Kalksteinen und den Tertiären Mergeln und Tonen beträgt ca. 550 mm/a und liegt somit unter dem Landesdurchschnitt. In den tertiären Kalksteinen tragen rd. 10 % des Niederschlags zur Grundwasserneubildung bei, die Tertiären Mergel und Tone sind schlechte Grundwasserleiter.

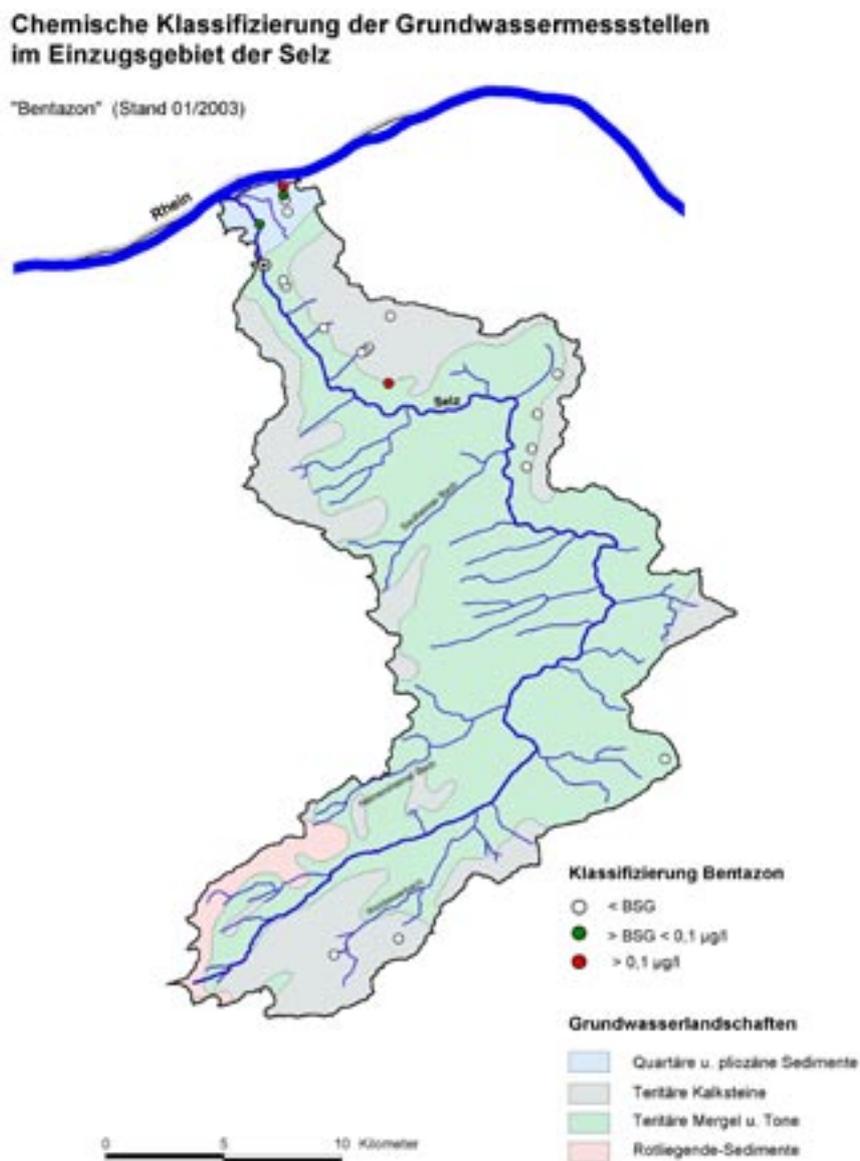
Im Einzugsgebiet der Selz wird das Grundwasser an insgesamt 32 Messstellen beobachtet. Hierbei handelt es sich um 14 Beobachtungsrohre, einen Brunnen sowie 15 Quellen. Die Beobachtungsrohre befinden sich nahezu ausschließlich in der Rheinniederung (Porengrundwasserleiter Quartäre Sedimente), während der Karst- und Kluftgrundwasserleiter „Tertiäre Kalksteine“ durch Quellen erschlossen wird.

Die schwach alkalisch reagierenden Grundwässer sind auch aufgrund der hohen anthropogenen Überprägung als hart bis sehr hart zu bezeichnen. In der Regel liegt eine erdalkalisch-hydrogencarbonatisch geprägte Grundwasserbeschaffenheit vor.

Die hohe anthropogene Überprägung spiegelt sich auch in deutlich erhöhten **Nitratgehalten** des Grundwassers wider. Rund 60 % der Messstellen zeigen Nitratwerte größer 50 mg/L. Nur die uferfiltratbeeinflussten Grundwässer in Rhein-Nähe weisen Konzentrationen zwischen 10 und 20 mg/L auf. Auffallend ist der relativ gleichförmige, schüttungsunabhängige Verlauf der Nitratkonzentrationen in den Quellwässern, welche die Plateaus der „Tertiären Kalkstei-

ne“ entwässern. Rückläufige Trends sind in den bisherigen, mehr als 10-jährigen Reihen nicht zu erkennen. Im Grundwasser der quartären Rheinniederung schwanken die Nitratwerte erheblich, u. a. bedingt durch wechselnden Uferfiltrat-Einfluss und Randzustrom.

Bei der Vielzahl der im Grundwasser bislang untersuchten **Pflanzenschutzmittel** fallen nur wenige Wirkstoffe auf: Aus der Gruppe der Triazine sind dies Simazin und Atrazin sowie dessen Metabolit Desethylatrazin. Darüber hinaus ist Bentazon in mehreren Messstellen nachweisbar, wie die nachfolgende Kartendarstellung zeigt. Die Wirkstoffnachweise in der Rheinniederung können i. W. auf Uferfiltrateinflüsse zurückgeführt werden (ehemals erhöhte Einleitung von Produktionsabwässern). Einzelne landseitige positive Funde müssen der landwirtschaftlichen Anwendung angelastet werden, wobei offen bleibt, ob nur Handhabungs- und Lagerungsfehler oder auch die fachlich korrekte Anwendung Beiträge leisten.



**Abb. 2:** Chemische Klassifizierung der Grundwassermessstellen im Einzugsgebiet der Selz

## 2.2.2 Biologische und chemische Güteklassifizierung der Selz

Die grafischen Darstellungen der biologischen Gewässergüte der Selz von 1975 und 2000 verdeutlichen die Entwicklung der Gewässerbeschaffenheit hinsichtlich der Besiedlung mit Makrozoobenthos. Diese wird hauptsächlich durch die Sauerstoffverhältnisse und die Morphologie des Gewässers beeinflusst. Auch die Einwirkung toxischer Stoffe führt zu Artendefiziten [4] (siehe Kap. 5.8).

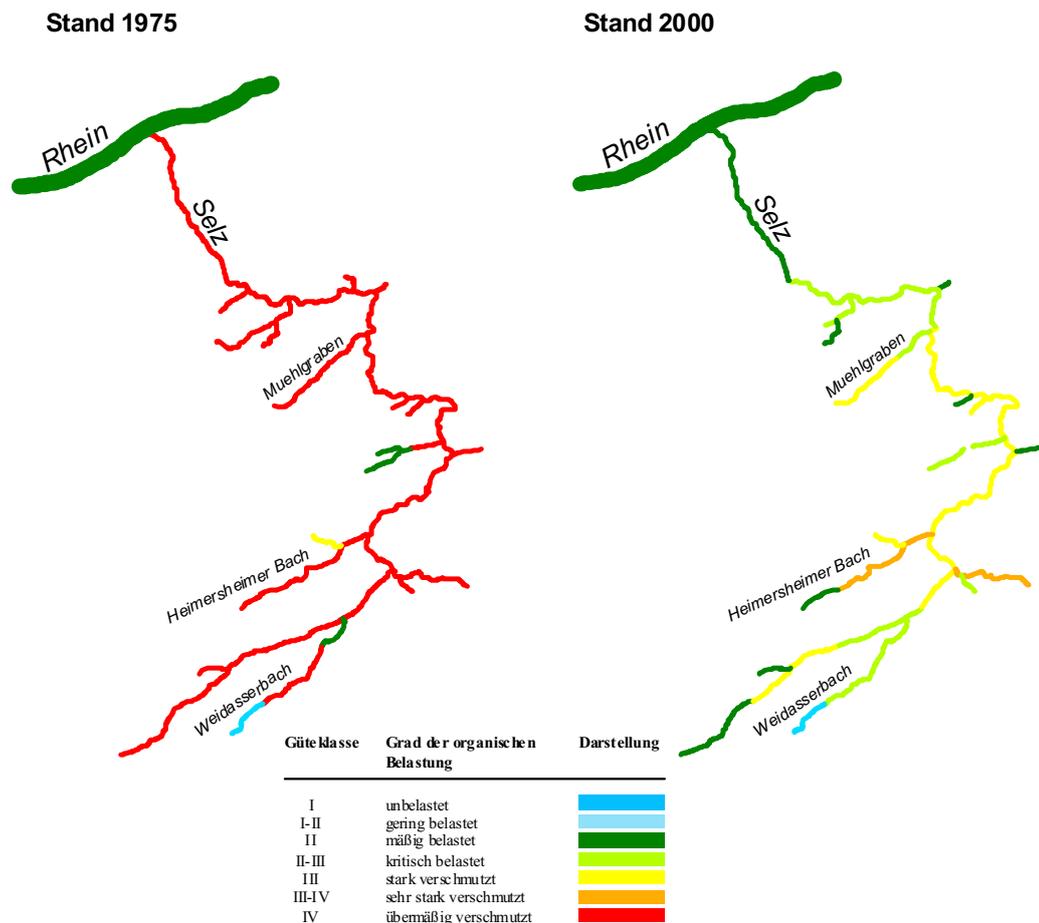
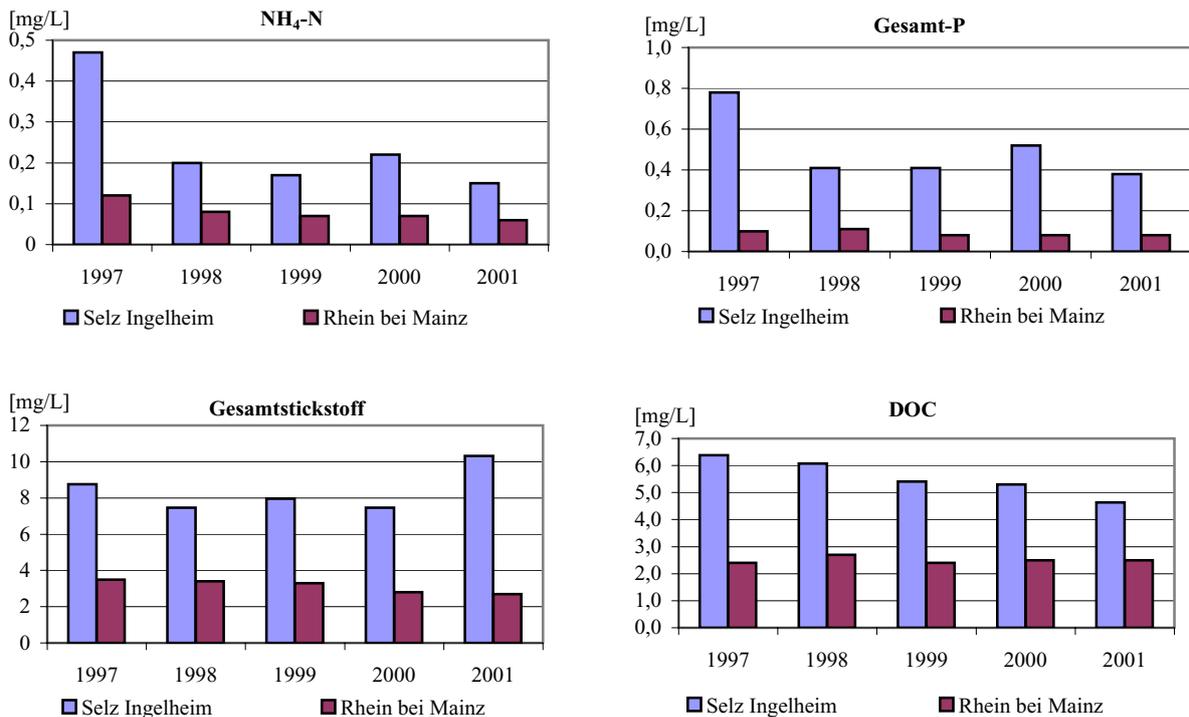


Abb. 3: Biologische Gewässergütekarte 1975 und 2000

Während 1975 fast die gesamte Selz in Gewässergüteklasse IV, also übermäßig verschmutzt war, haben zahlreiche wasserwirtschaftliche Baumaßnahmen die Einträge aus den Kläranlagen so weit reduziert, dass etwa die Hälfte der Gewässerstrecke in Güteklasse II und II-III gelangt ist. Diese Verbesserungen, die nun eine Besiedlung mit anspruchsvolleren Organismen zulassen, bieten damit gleichzeitig ein größeres Potential für toxische Schädigungen durch PSM- Wirkstoffe.

Der Ober- und Mittellauf der Selz wird überwiegend mit Güteklasse III - stark verschmutzt - beurteilt. Unterhalb der Ortslage Nieder-Olm setzt eine Erholung ein, die auf den letzten Flusskilometern sogar zur Einstufung in Güteklasse II führt.

Die „mäßige Belastung“ (Güteklasse II) wird aufgrund der vorherrschenden Makrozoobenthos- Lebensgemeinschaft im Unterlauf der Selz festgestellt. Hiermit können jedoch in chemisch- physikalischen Hinsicht noch deutliche Belastungen einhergehen, die in der Selz i. d. R. höher ausfallen als im Rhein, der ebenfalls die biologische Gewässergüteklasse II aufweist. In den nachfolgenden Abbildungen wird am Beispiel ausgewählter Basismessgrößen die chemische Belastung der Selzmündung der des Rheins bei Mainz gegenübergestellt.



**Abb. 4:** Vergleich der Nährstoffeinträge im Rhein bei Mainz und der Selz bei Ingelheim

**Tabelle 1:** Vergleich der Mittelwerte von Nährstoffeinträgen im Rhein und in der Selz 1997-2001

Selz Ingelheim					
[mg/L]	1997	1998	1999	2000	2001
NH <sub>4</sub> -N	0,47	0,20	0,17	0,22	0,15
TN	8,8	7,5	8,0	7,5	10,3
Gesamt-P	0,78	0,41	0,41	0,52	0,38
DOC	6,4	6,1	5,4	5,3	4,6
Rhein bei Mainz					
[mg/L]	1997	1998	1999	2000	2001
NH <sub>4</sub> -N	0,12	0,08	0,07	0,07	0,06
TN	3,5	3,4	3,3	2,8	2,7
Gesamt-P	0,10	0,11	0,08	0,08	0,08
DOC	2,4	2,7	2,4	2,5	2,5

Die Mittelwerte in der Selz liegen in den Jahren 1997-2001 für jeden aufgeführten Parameter deutlich über den Jahresmittelwerten des Rheins. Hier wirkt sich trotz verbesserter Reinigungsleistung der Kläranlagen die geringe Abflussspende der Selz negativ aus. Eine Abnahme der Belastung von DOC und der Nährstoffe  $\text{NH}_4\text{-N}$  und Gesamt-P von 1997 bis 2001 ist bei der Selz festzustellen. Die Datenbasis für die Selz sind wöchentliche Stichproben, beim Rhein 14-tägige Einzelproben.

Analog der biologischen Güteklassifizierung mit vier Haupt- und drei Nebenklassen wird nach Vorgaben der LAWA eine entsprechende Differenzierung für die wichtigsten chemischen Parameter vorgenommen. Bei der Beurteilung dieser Zielvorgaben für die jeweilige Güteklasse wird i.d.R. der 90-Perzentilwert herangezogen. Die folgende Darstellung der chemischen Gewässergüte beschreibt das Auftreten der Nährstoffe Phosphor als Gesamt-P, Stickstoffverbindungen wie  $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$  und TN.

### Chemisch-physikalische Gewässergüte der Nichtmetalle (Wasserphase) in der Selz bei Ingelheim 1997 bis 2001

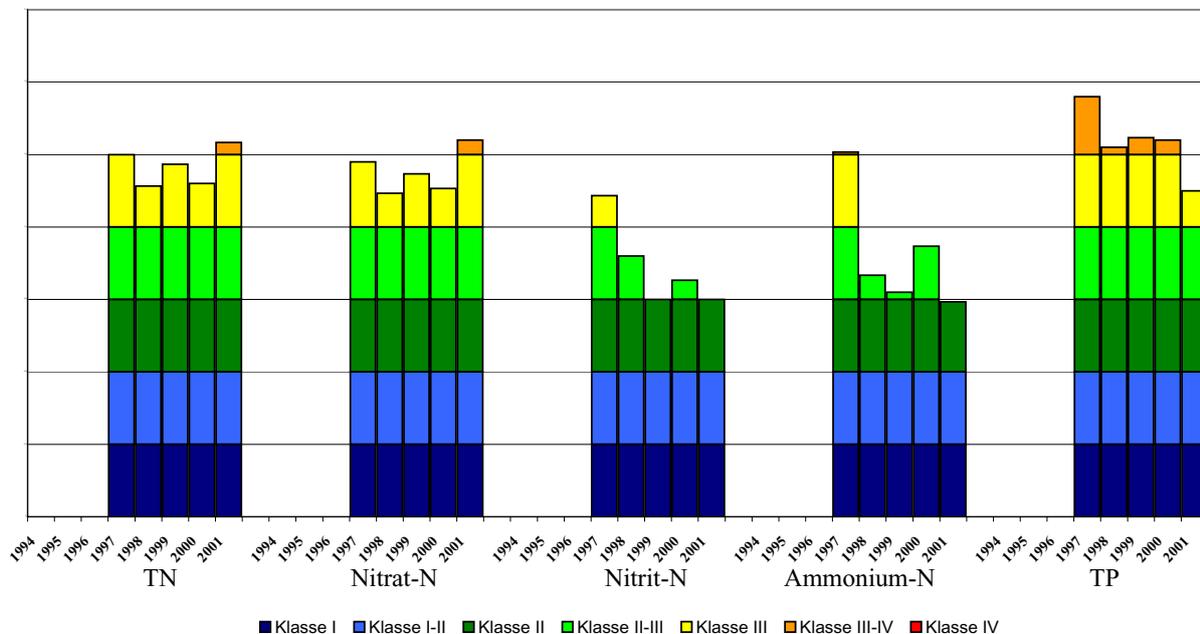


Abb. 5: Chemisch-physikalische Gewässergüte der Nichtmetalle in der Selz

Während Ammonium und Nitrit ab 1998 in der chemischen Güteklasse II-III zu finden sind, seit 2001 in II, sind TN und Nitrat-N unverändert in Güteklasse III. Gesamt-P muss in Güteklasse III-IV eingruppiert werden.

Da die größeren Kläranlagen seit 1990 nacheinander mit P-Eliminierungen ausgestattet wurden, sind große Reduzierungen bei den Punktquellen nicht mehr zu erwarten. Es bleibt zu prüfen, welche Reduktionspotentiale bei den diffusen Quellen vorhanden sind.

### 2.3 Charakterisierung der häufig nachgewiesenen Wirkstoffe

Welche Wirkstoffe im Einzugsgebiet eines Gewässers von Bedeutung sind, hängt von der Art und Intensität der landwirtschaftlichen Nutzung im Einzugsgebiet ab. Die zu untersuchenden Wirkstoffe wurden von Herrn Dr. Schietinger, dem Leiter der rheinland-pfälzischen Landesanstalt für Pflanzenbau und Pflanzenschutz in Abstimmung mit der LUFA Speyer unter der Leitung von Prof. Dr. Aldag, festgelegt.

Teilweise werden die in der Selz relevanten Stoffe in der gesamten Bundesrepublik in großen Mengen eingesetzt. Hierüber geben die Wirkstoffmeldungen der IVA-Mitgliedsfirmen an das Umweltbundesamt Auskunft (IVA: Industrieverband Agrar). Die in den Jahren 1997-2000 in der Selz untersuchten Wirkstoffe und Metaboliten sind in der nachfolgenden Grafik den Mengenangaben des IVA bezüglich des Einsatzes einzelner Wirkstoffe im jeweiligen Jahr in der BRD gegenübergestellt.

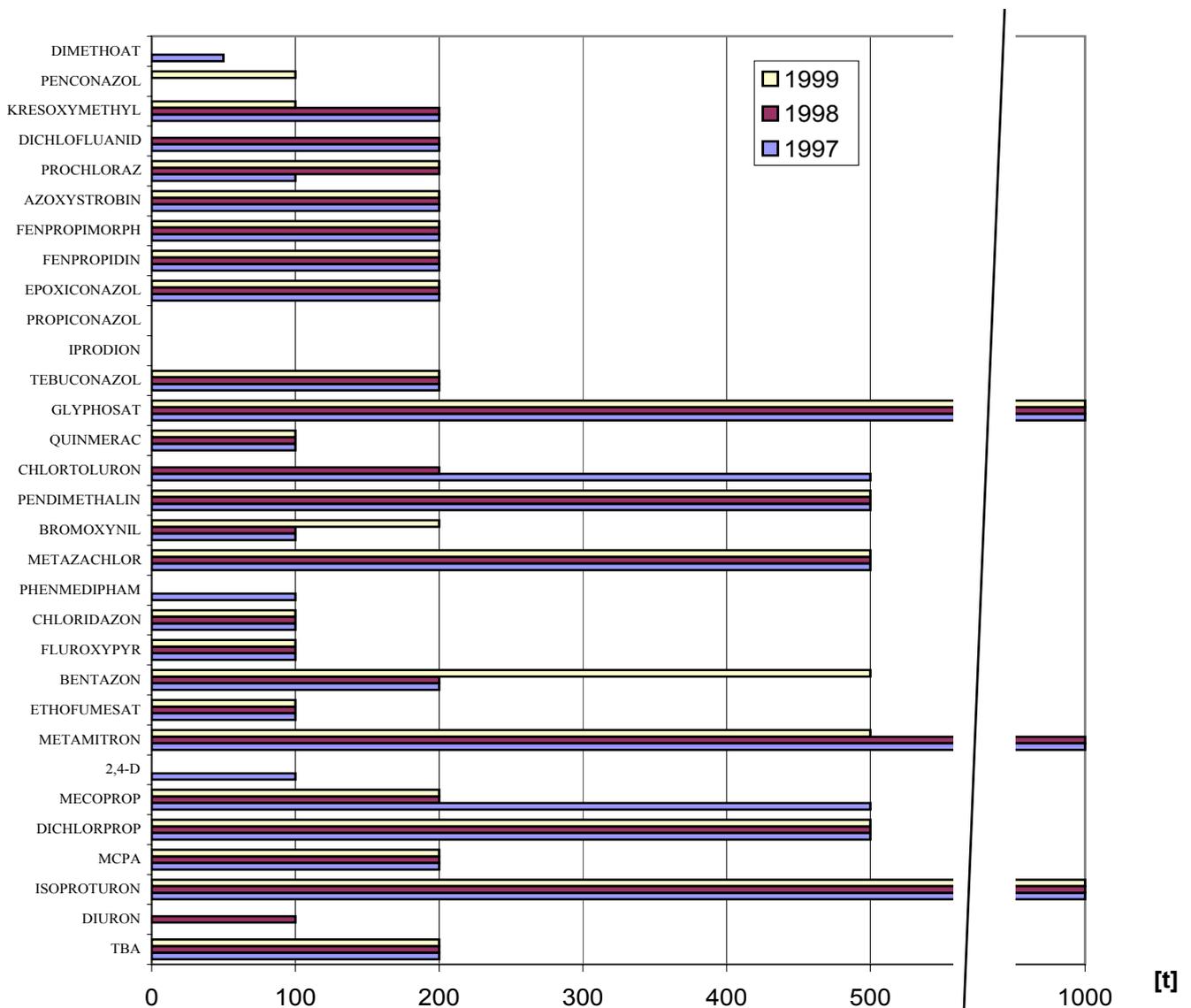


Abb. 6: Absatzmengen ausgewählter Pflanzenschutzmittel [6]

### 2.3.1 Chemisch-physikalische Eigenschaften von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen

Das Verhalten eines Stoffes in der Umwelt ist zum großen Teil durch seine physikalisch-chemischen Eigenschaften bestimmt. Ein Wirkstoff ist gewässerrelevant, wenn er aufgrund seiner Eigenschaften, seiner Anwendungshäufigkeit und -menge, durch besondere Bodenbeschaffenheit und Witterungsumstände und durch Anwendungsfehler in ein Gewässer gelangt und dort in relevanten Konzentrationen verbleibt [5].

Entscheidend für den Verbleib des Stoffes im Gewässer sind Wasserlöslichkeit, Adsorptionsverhalten und Abbaugeschwindigkeit. Bei der Bewertung der Wasserlöslichkeit und des Abbauverhaltens sind zwei Größen von besonderer Bedeutung, die unter standardisierten Bedingungen ermittelt werden.

Der Koc-Wert beschreibt die Verteilung eines Wirkstoffes zwischen der organischen Substanz im Boden und der wässrigen Lösung. Hohe Koc-Werte zeigen eine starke Bindung an organische Bodenbestandteile an. Die Gefahr der Auswaschung ist daher theoretisch geringer.

Der  $DT_{50}$ -Wert steht für die Anzahl von Tagen, in der 50 % des Wirkstoffes im Freiland abgebaut werden. Angaben über den Abbau im Wasser sind nur teilweise vorhanden. Bei der überwiegenden Mehrzahl der Wirkstoffe verläuft ein Abbau im Wasser deutlich langsamer als in einem mikrobiologisch aktiven, gut belüfteten Boden.

Der  $\log P_{o/w}$  ist der Logarithmus des Verteilungskoeffizienten eines Stoffes zwischen Öl und Wasser. Er gibt in erster Näherung Aufschluss über die Sorptionsneigung eines Stoffes und dient als Hilfsgröße zur Abschätzung des Risikos der Anreicherung in der Nahrungskette.

Die nebenstehende Tabelle zeigt für die hauptsächlich in der Selz gefundenen Wirkstoffe physikalisch-chemische Kenngrößen zur Mobilität in Wasser und zum Abbau.

Angaben zu Abbaugeschwindigkeit und Verhalten im Wasser entstammen einer Informationsbroschüre des IVA [6]. Die  $DT_{50}$  Werte wurden dem UBA-Bericht 3/00 entnommen [7].

Eine Konzentrationsabnahme von ins Gewässer eingetragenen Pflanzenschutzmittelwirkstoffen erfolgt durch Verteilung bzw. Verdünnung, Adsorption, Abbau und bei leichtflüchtigen Stoffen auch durch Verflüchtigung.

Abbaureaktionen im Wasser können fotolytisch, chemisch und biologisch induziert sein. Fotolytische Reaktionen sind auf die oberste Wasserschicht begrenzt. Daher nimmt mit zunehmender Tiefe des Gewässers bzw. in trüben Gewässern die Bedeutung des fotolytischen Abbaus ab.

Der chemische Abbau erfolgt überwiegend durch Hydrolyse. Verbindungen, die als Ester vorliegen (Phosphorsäure-Insektizide) können sehr leicht hydrolysiert werden und werden entsprechend selten nachgewiesen, während Triazin-Herbizide im Wasser relativ stabil sind. Im Gegensatz zu anderen Wirkstoffgruppen unterliegen die Triazin-Herbizide bevorzugt einer sauren Hydrolyse, das heißt bei steigendem pH-Wert nimmt die Hydrolyserate ab [5].

Die Selz tendiert, wie auch andere nährstoffreiche Gewässer, besonders in den Sommermonaten zu erhöhten pH-Werten (zwischen 7,8 und 8,6).

**Tabelle 2:** Chemisch-physikalische Eigenschaften ausgewählter Pflanzenschutzmittel

WIRKSTOFF	Verhalten im Wasser Abbaugeschwindigkeit	Adsorptionsverhalten K <sub>oc</sub> -Wert*	log P o/w **	Abbaurrate Freiland DT <sub>50</sub> * (50%)
<u>TRIAZINE</u>				
ATRAZIN	70 mg/L; 20°C; pH 7		2,34	
SIMAZIN	6,2 mg/L; 20°C	230	1,96	70
<u>HARNSTOFF-DERIVATE:</u>				
DIURON	35 mg/L	800	2,82	90
ISOPROTURON	65 mg/L; mäßige biol. Abbaubarkeit	85	2,5 pH 7, 22°C	20
METOBROMURON	< 1 g/L		2,41	
<u>WUCHSSTOFFE</u>				
MCPA	300 mg/L; 25°C	55	2,86 pH 6,5; 20°C	15
DICHLORPROP	62 mg/L; 20°C	20	1,74 pH 6,5; 22°C	12
MECOPROP	350 mg/L; 20°C	20	0,09 pH 7, 25°C	20
2,4-D	600 mg/L; 20°C	35	0,11 pH 7, 22°C	12
<u>BODENHERBIZIDE</u>				
METAMITRON		160	0,83	35
ETHOFUMESAT	in Wasser relativ stabil	140	2,7 pH 6,7, 25°C	40
BENTAZON	Halbwertszeit 73 Tage (bei Bestrahlung einige h) 570 mg/L; 20°C	40	-0,45 pH 7, 22°C	35
FLUROXYPYR	90 mg/L; 20°C	68	-1,24	10
CHLORIDAZON	zersetzt sich in Wasser nur langsam	190	1,18 pH 6,5; 25°C	60
GLYPHOSAT		>12000	0,006	25
<u>FUNGIZIDE</u>				
TEBUCONAZOL	32 mg/L	1050	3,7	130
*zwischen UBA und BBA abgestimmte Werte				
** Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient				

### 2.3.2 Einsatzgebiete, Aufwandmengen, Hauptanwendungszeiten

Während die empfohlenen Wirkstoffaufwandmengen/ha bei den „alten“ Herbiziden zwischen i.a. 1000 und 4000 g/ha liegen, erlauben neue Wirkstoffe der Sulfonylharnstoffgruppe (Amidosulfuron etc.) eine Unterdrückung unerwünschten Bewuchses mit wesentlich geringeren Mengen. Der Hauptanwendungszeitraum aller in Tabelle 3 aufgeführten Wirkstoffe beginnt im März oder April und endet überwiegend im Mai/Juni. In diesem Zeitraum ist mit den stärksten Einträgen in die Gewässer zu rechnen. Die empfohlene Wirkstoffaufwandmenge in g/ha ist ebenfalls aufgeführt, da zu erwarten ist, dass in hohen Mengen ausgebrachte Stoffe auch in höheren Konzentrationen im Gewässer auftreten.

In der nachfolgenden Tabelle sind die anwendungsbezogenen Informationen der wichtigsten Wirkstoffe zusammengestellt [6],[5],[8]:

**Tabelle 3: Hauptanwendungszeiträume, Anwendungsgebiete und empfohlene Wirkstoffaufwandmengen ausgewählter Pflanzenschutzmittel**

<b>WIRKSTOFF</b>	<b>Präparat/ Handelsname (Beispiel)</b>	<b>Hauptanwendungs- zeitraum</b>	<b>Hauptanwendungs- gebiete</b>	<b>empfohlene Wirkstoffauf- wandmenge g/ha</b>
<u>HERBIZIDE</u>				
<u>TRIAZINE</u>				
ATRAZIN*	Gesaprim u.a.	April-Juni	Mais, Spargel	750-1500
SIMAZIN**	Gesatop u.a.	April-Juli	Baumschulen, Obst-und Weinbau, Nicht- Kulturland	bis 4000
<u>HARNSTOFF-DERIVATE:</u>				
DIURON	Karmex u.a.	April-Juli	Obst-und Weinbau, Wege und Plätze mit Baumbewuchs, Gleisanlagen	bis 4000
ISOPROTURON	Tolkan u.a.	März-Mai, Aug.-Sept.	Getreide	1000-2000
METOBROMURON***	Patoran FL	März-Mai	Kartoffelanbau	1000-2000
<u>WUCHSSTOFFE</u>				
MCPA	U 46 M , Hora M	April-Juli	Getreide, Grünland, Weinbau	750-2000
	Utox M, u.a.		„Rasenunkrautvernichter“	
DICHLORPROP	Duplosan DP u.a.	April-Mai	Getreide	1000-1500
MECOPROP	Duplosan KV u.a.	April-Mai, August	Getreide, Grünland	1000-1800
2,4-D	U 46 D u.a.	April- September	Getreide, Rasen	750
<u>SONSTIGE HERBIZIDE</u>				
METAMITRON	Goltix u.a.	April-Juni	Zuckerrüben	1400-3500
ETHOFUMESAT	Tramat u.a.	April-Juni	Zuckerrüben	500-2000
BENTAZON	Basagran u.a.	April-Juni	Getreide, Erbsen	1000
FLUROXYPYR	Starane 180, Tristar	April-Juni	Getreide	180
CHLORIDAZON	Pyramin u.a.	April-Juli	Zuckerrüben	1300-2600
GLYPHOSAT	Round-up Turbo	März-Okt.	alle Ackerbaukulturen	2650
<u>FUNGIZIDE</u>				
TEBUCONAZOL	Folicur u.a.	März-Okt.	Getreide, Raps, Weinbau	250-375
* seit 1991 verboten, ** seit 1999 nicht mehr zugelassen, ***bis max. 2007 zugelassen				

Eine Zusammenstellung der in Deutschland zugelassenen Mittel findet sich im Internet unter der Adresse des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) [9].

Eine aktuelle Liste der Mittel, deren Wirkstoffe in der Selz häufig gefunden wurden, zeigen die Tabellen 4 und 5. Dabei fällt auf, dass die Mehrzahl der Wirkstoffe in Kombinationspräparaten eingesetzt wird. Viele der Kombinationswirkstoffe wurden in der bereits sehr umfangreichen Parameter-Liste des Messprogramms nicht berücksichtigt.

Die Zahl der zugelassenen Produkte auf Basis eines Wirkstoffs ist ein Indiz für die Breite des Anwendungsspektrums. Hier fällt das Glyphosat mit 58 Mitteln auf, dessen hohe Gewässerrelevanz sich in der Selz bestätigte.

**Tabelle 4:** Zugelassenen Produkte und Pflanzenschutzmittelwirkstoffe

Zugelassene Pflanzenschutzmittel mit Selz-typischen Wirkstoffen (Stand Nov. 2002)			
WIRKSTOFF/e	Produkte	Anzahl zugelassener Mittel*	Summe Gruppe
ATRAZIN	<b>seit 1991 verboten</b>	-	
SIMAZIN	<b>seit 1999 nicht mehr zugelassen</b>	-	
DIURON	Diuron Bayer, RA-15-NEU, Unkraut-EX, Vetyl Unkrautfrei-Neu	4	<b>12</b>
DIURON, GLYPHOSAT	Adimitrol WG Neu, RA-Combi, Rapir, TUTA Super neu, Ustinex G, Vorox G	6	
DIURON, Amitrol	Cumatol WG, Rapir WG	2	
ISOPROTURON	Areion flüssig, IPU 700, Stefes IPU 500	3	<b>7</b>
ISOPROTURON, Diflufenican	Fenikan	1	
ISOPROTURON, Diflufenican, Ioxynil	Azur	1	
ISOPROTURON, Carfentrazone	Affinity TM	1	
ISOPROTURON, Beflubenamid	Herbaflex	1	
METOBROMURON	Patoran FL	1	<b>1</b>
CHLORTOLURON	<b>seit 1. November 1998 nicht mehr zugelassen</b>		
MCPA	Aaherba Combi, Hora M, Mega-MD, U46 M-Fluid, Utox M	5	<b>15</b>
MCPA, Dicamba	Banvel M, Compo Rasenunkrautvernichter Banvel M, Gabi-Rasenunkrautvernichter, Hedomat Rasenunkrautfrei, Rasenunkrautfrei Utox, Rasenunkrautvernichter Banvel M, Rasen-Utox Flüssig, Rasenunkrautfrei Rasunex	8	
MCPA, MECOPROP	Brennnesselgranulat Spiess-Urania, Brennnessel-Frei	2	
DICHLORPROP	Duplosan DP, Marks Optica DP K	2	<b>5</b>
DICHLORPROP, BENTAZON	Basagran DP	1	
DICHLORPROP, Ioxynil	Mextrol DP, Sunny DP	2	
MECOPROP	Duplosan KV, Marks Optica MP k	2	<b>10</b>
MECOPROP, MCPA	<a href="#">siehe MCPA, Mecoprop</a>	2	
MECOPROP, Bifenox	Bifenal	1	
MECOPROP, Bifenox, Ioxynil	Foxtril Super	1	
MECOPROP, Diflufenican	Rasenunkrautvernichter Anicon, Loreda	2	
MECOPROP, Diflufenican, Ioxynil	Orkan	1	
MECOPROP, Carfentrazone	Platform S	1	
2,4-D	Berghoff 2,4-D, Dicopur 2,4-D 500	2	<b>10</b>
2,4-D, Dicamba	„Der Gute“ Unkrautvernichter mit Rasendünger, Allflor Unkrautvernichter mit R., ASEF Unkrautvernichter mit R., Beckhorn Unkrautvernichter mit R., Chrysal Unkrautvernichter mit R., Cornufera Unkrautvernichter mit R., Dehner Unkrautvernichter mit R.	7	
2,4-D, MCPA	<a href="#">siehe MCPA, 2,4-D</a>	1	

**Tabelle 5: Zugelassene Produkte und Pflanzenschutzmittelwirkstoffe**

Zugelassene Pflanzenschutzmittel mit Selz-typischen Wirkstoffen (Stand Nov. 2002)			
WIRKSTOFF/e	Produkte	Anzahl zugelassener Mittel*	Summe Gruppe
METAMITRON	Goltix 700 SC, Goltix compact, Goltix WG, Tornado, Volcan	5	6
METAMITRON, ETHOFUMESAT	Twister	1	
ETHOFUMESAT	Ethosat 500, Nortron 500 SC, Rubetram 500, Trammat 500,	4	11
ETHOFUMESAT, PHENMEDIPHAM	Powertwin, Rubenal DUO, Stefes Magic Tandem	3	
ETHOFUMESAT, PHENMEDIPHAM, Desmedipham	Betanal Expert, Betanal Progress, Betanal Progress OF	3	
ETHOFUMESAT, METAMITRON	<a href="#">siehe Metamitron, Ethofumesat</a>	1	
BENTAZON	Basagran, Basagran Dryflo	2	5
BENTAZON, DICHLORPROP	<a href="#">siehe Dichlorprop, Bentazon</a>	1	
BENTAZON, Terbutylazin	Artett	1	
BENTAZON, Bromoxynil	Extoll	1	
FLUROXYPYR	Starane 180, Tomigan 180	2	6
FLUROXYPYR, Metosulam	ATOL	1	
FLUROXYPYR, Florasulam	Starane XL	1	
FLUROXYPYR, Ioxynil, Bromoxynil	Skater, Tristar	2	
CHLORIDAZON, Quinmerac	Rebell	1	1
GLYPHOSAT	Barclay Gallup, Berghoff Glyphosat 36 SL, Cardinal, Clinic, Compo filatex Unkrautfrei, Compo spezial-Unkrautvernichter Filatex, Detia Total Neu Unkrautmittel, Dominator Ultra, Durano, Egret, Etilso Total Unkrautfrei, Etilso Total Unkrautfrei Ultra, Gabi Unkrautvernichter, Glyphos, Glyper, Glyphogan, Glyphosat Berghoff, Herburan A, Herburan GL, Herburan TD, Keeper select, Keeper unkrautfrei, Korax, Nufosate, Profi-Glyphosat, Purgarol, Quickdown, Roundup, Roundup Alphee, Round up esasy, Roundup Gran, Roundup LB Plus, Roundup Ready, Round up Turbo, Roundup Ultra, Roundup Ultragran, Saki, Stakkato, Stakkato GA, Taifun 180, Taifun forte, Tender GB Ultra, Touchdown, Touchdown TD, Unkrautfrei Quickdown, Unkraut-Stop, Vandal Unkrautstop, Vorox Flüssig/Unkrautfrei, Vorox Garten unkrautfrei, Vorox unkrautfrei	56	58
GLYPHOSAT, DIURON	<a href="#">siehe Diuron, Glyphosat</a>	2	
TEBUCONAZOL	Folicur, Magnicur Aktiv Baum-Wundverschluss,	2	14
TEBUCONAZOL, Guazatin	Akzent, Bosen	2	
TEBUCONAZOL, Fludioxonil	Arena C	1	
TEBUCONAZOL, Fludioxonil, Cyprodinil	Solitär	1	
TEBUCONAZOL, Fludioxonil, Difenconazol	Landor CT	1	
TEBUCONAZOL, Tolyfluanid	Folicur EM	1	
TEBUCONAZOL, Triadimenol	Matador 300, Matador 300 Stähler	2	
TEBUCONAZOL, FENPROPIDIN	Pronto	1	
TEBUCONAZOL, FENPROPIDIN, PROPICONAZOL	Gladio	1	
TEBUCONAZOL, Spiroxamine	Pronto Plus	1	
TEBUCONAZOL, Triazoxid	Raxil S	1	
*Stand November 2002	[Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit-Pflanzenschutzmittel]		

### 2.3.3 Ökotoxikologie

Zur Bewertung der aquatischen Toxizität eines Stoffes werden sowohl die akute als auch die chronische Toxizität berücksichtigt.

Die Ermittlung von Toxizitätskennzahlen erfolgt unter standardisierten Bedingungen im Labor. Eine Übertragung der ermittelten Werte auf Freilandbedingungen ist nur sehr eingeschränkt möglich, da die Auswirkungen der Summation der Wirkstoffe im Gewässer unbekannt sind und darüber hinaus die im Gewässer lebenden Organismen hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit gegenüber toxischen Einwirkungen sehr viel unterschiedlicher reagieren als ein genetisch einheitlicher Labororganismus. Allerdings ermöglichen die Labortests eine relative Bewertung verschiedener Stoffe untereinander, sowie eine grundsätzliche Einschätzung der ökologischen Risiken.

Als zentraler Begriff zur quantitativen Beschreibung der akuten Toxizität dient die letale Konzentration (LC) bzw. die Effektkonzentration (EC).



Abb. 7: Toxizität-Ermittlung der NOEC bzw. EC [10]

Die mittlere letale Konzentration,  $LC_{50}$  beschreibt die Konzentration, die bei 50 % der eingesetzten Versuchstiere während der Versuchsdauer zum Tode führt.

$EC_{50}$  beschreiben die jeweiligen Konzentrationen, bei denen gerade 50 % der untersuchten Individuen bestimmte Effekte z. B. Wachstumshemmung, Veränderung der Schwimmfähigkeit, etc. aufweisen.

Diese Konzentrationen sind immer abhängig von der Dauer der Einwirkung. Als üblicher Bemessungszeitraum gelten je nach Testart und Testorganismus Zeiten zwischen 48 Stunden für Daphnien, 72 Stunden für Algentests und 96 Stunden für Fischtests. Die Versuchsanordnungen sind jedoch nicht genormt, woraus sich in der Praxis Abweichungen ergeben.

Als Beispiele werden in der Tabelle 6 und 7 ökotoxikologische Kennwerte von 6 häufig nachgewiesenen PSM-Wirkstoffen dargestellt [11]. Für die Trophieebenen Alge/Grünpflanze, Kleinkrebse und Fische wurde jeweils ein Wert ausgewählt.

**Tabelle 6:** Ökotoxikologische Kennwerte einzelner Wirkstoffe [11]

<b>BENTAZON</b>		Ziel-	<b>SIMAZIN</b>		Ziel-
<i>Schutzgut</i>		vorgabe	<i>Schutzgut</i>		vorgabe
		Wasser			Wasser
		[µg/L]			[µg/L]
aquatische Lebensgemeinschaften		70*	aquatische Lebensgemeinschaften		0,1**
Trinkwasserversorgung		0,1	Trinkwasserversorgung		0,1
<i>Wirkungsspektrum</i>			<i>Wirkungsspektrum</i>		
Kontakt herbizid gegen zweikeimblättrige Unkräuter Blockiert die Fotosynthese			Herbizid Hemmung der Fotosynthese		
Empfindlichste Algenart: Pseudokirchneriella sub.: 732 µg/L Daphnia magna: LC <sub>50</sub> (2d): 125000 µg/L Cyprinus carpio: NOEC (21 d): >20 000 µg/L			Empfindlichste Algenart: Scenedesmus subspicatus: 11 µg/L Daphnia magna: EC <sub>50</sub> (21 d): 290 µg/L Cyprinus carpio: NOEC (4 d): >34 000 µg/L		
<b>ISOPROTURON</b>		Ziel-	<b>MCPA</b>		Ziel-
<i>Schutzgut</i>		vorgabe	<i>Schutzgut</i>		vorgabe
		Wasser			Wasser
		[µg/L]			[µg/L]
aquatische Lebensgemeinschaften		0,3*	aquatische Lebensgemeinschaften		2,0*
Trinkwasserversorgung		0,1	Trinkwasserversorgung		0,1
<i>Wirkungsspektrum</i>			<i>Wirkungsspektrum</i>		
Selektives Herbizid zur Bekämpfung einjähriger Schadgräser Hemmung der Fotosynthese			Herbizid gegen zweikeimblättrige Unkräuter Hemmung der Fotosynthese		
Empfindlichste Algenart: Scenedesmus subspicatus: 3,2 µg/L Daphnia magna: EC <sub>50</sub> (21 d): 340 µg/L Oncorhynchus mykiss NOEC (21 d): 1000 µg/L			Empfindlichste Wasserlinse Lemna gibba: 24 µg/L Daphnia magna: EC <sub>50</sub> (1 d): >100 000 µg/L Salmonidae: LC <sub>50</sub> (4d): 25 000 µg/L		

\* wird mit Ausgleichsfaktor F1 (0,1) multipliziert

\*\* wird mit Ausgleichsfaktor F1 (0,1) und F2 (0,1) multipliziert

Zur Ermittlung der chronischen Toxizität, das heißt möglicher Folgen der Einwirkung nicht akut toxischer Stoffkonzentrationen über längere Zeiträume steht eine Reihe von Tests zur Verfügung, die jeweils unterschiedliche Aspekte chronischer Toxizität beleuchten (Mutagenität, Kanzerogenität, Immuntoxizität, hormonelle Wirkung).

Basierend auf dem Gefährdungspotential eines Wirkstoffes werden Zulassungsbeschränkungen, Anwendungsverbote und Abstandsaufgaben festgelegt. Quasi die Bestimmungsgrenze eines toxischen Effektes ist der NOEC (No observed effect concentration). Durch Anwendung von Sicherheitsfaktoren lässt sich aus dem NOEC die PNEC (predicted no effect concentration) ermitteln. Diese wiederum ermöglicht die Übertragung der Daten auf die reale aquatische Umwelt. PNEC sind Konzentrationen, bei denen kein negativer Effekt auf die Lebewesen im aquatischen Umfeld zu erwarten ist.

Abschätzungen dieser Art führen letztendlich zu toxikologisch fundierten Zielvorgaben oder Qualitätszielen. Zielvorgaben haben die Aufgabe, schutzgutbezogene Anforderungen an die

Gewässerqualität im Hinblick auf die Gesamtbelastung unabhängig von der einzelnen verursachenden Quelle zu definieren. Die Zielvorgaben stützen sich auf möglichst vollständige Recherchen zur Aquatotoxikologie der Stoffe. Die jeweils niedrigsten validen Wirkungsdaten aus ökotoxikologischen Untersuchungen an Vertretern von 4 Trophiestufen (Bakterien, Grünalgen, Kleinkrebse, Fische) werden zur Ableitung herangezogen (NOEC-Wert).

Um der Unsicherheit bei der Übertragung von einzelnen Testergebnissen an wenigen Organismenarten auf reale Verhältnisse Rechnung zu tragen, wird das niedrigste Testergebnis für die empfindlichste Art i.d.R. mit einem Ausgleichsfaktor von 0,1 multipliziert [11].

Die großen Unterschiede der Zielvorgaben ausgewählter Wirkstoffe in der Tabelle 6 erklären sich also aus der unterschiedlichen Empfindlichkeit der Testorganismen auf die Exposition des spezifischen Stoffes. Bei dem Herbizid Bentazon wird der NOEC Wert der empfindlichsten Algenart (Pseudokirchneriella sub.) von 732 µg/L mit dem Ausgleichsfaktor von 0,1 multipliziert. Der gerundete Wert von 70 µg/L dient als Zielvorgabe für aquatische Lebensgemeinschaften. Die Zielvorgabe für den Wirkstoff Simazin liegt mit 0,1 deutlich unter der Vorgabe von Bentazon. Der niedrigste NOEC Wert mit 11 µg/L für Scenedesmus subspicatus wurde mit dem Sicherheitsfaktor F1 von 0,1 multipliziert. Da weit niedrigere akute Algenempfindlichkeiten dokumentiert sind (US EPA, 1995) wird der Faktor F2 mit 0,1 hinzugezogen. Somit ergibt sich der gerundete Wert von 0,1 µg/L als Zielvorgabe für aquatische Lebensgemeinschaften. Stoffe mit hohem Toxizitätspotential sollen in der Praxis durch weniger bedenkliche Stoffe ersetzt werden.

Glyphosat, das in Produkten für die nichtlandwirtschaftliche Anwendung als Ersatzstoff für Diuron eingesetzt wird, hat eine Zielvorgabe von 28 µg/L für aquatische Lebensgemeinschaften. Dieser Wert leitet sich vom NOEC-Wert für Algen (Skeletonema costatum) von 280 µg/L mit dem Ausgleichsfaktor F1 von 0,1 multipliziert, ab. Die Zielvorgabe für Diuron liegt etwa um den Faktor 500 niedriger.

**Tabelle 7: Ökotoxikologische Kennwerte von Glyphosat und Diuron [12]**

<b>Glyphosat</b>		<b>Diuron</b>	
Schutzgut	Zielvorgabe Wasser [µg/L]	Schutzgut	Zielvorgabe Wasser [µg/L]
aquatische Lebensgemeinschaften	28*	aquatische Lebensgemeinschaften	0,05
Trinkwasserversorgung	0,1	Trinkwasserversorgung	0,1
<b>Wirkungsspektrum</b>		<b>Wirkungsspektrum</b>	
Systemisches, nicht selektives Blattherbizid gegen ein- und zweikeimblättrige Unkräuter		Totalherbizid	
Empfindlichste Algenart: Skeletonema costatum :280 µg/L Daphnia magna: LC <sub>50</sub> (4d): 3000 µg/L Oncorhynchus mykiss NOEC (21 d): 50000-150000 µg/L		Empfindlichste Algenart: Skeletonema costatum : 10 µg/L Daphnia magna: EC <sub>50</sub> (26 h): 47000 µg/L Oncorhynchus mykiss NOEC (21 d): 350 µg/L	

\* wird mit Ausgleichsfaktor F1 (0,1) multipliziert

Quelle: [unveröffentlichte Ausgabe Schudoma, Dieter: Umweltqualitätsziele für gefährliche Stoffe in Gewässern, Internationaler Vergleich der Ableitungsmethoden; UBA-Texte 24/00]

Zielvorgaben und Qualitätsziele für in der Selz häufig gefundene Stoffe werden in Kap. 5.6 den Analysenergebnissen gegenübergestellt.

### 3 Beschreibung des Messprogramms

#### 3.1 Probenahmestellen

Die Selz ist ein rheinhessisches Nebengewässer des Rheins mit einem Einzugsgebiet von ca. 422 km<sup>2</sup> (berechnet aus Atkis-Daten des Landesvermessungsamtes Rheinland-Pfalz). Die hydrologischen Hauptzahlen am Pegel Oberingelheim für den Überwachungszeitraum 1975 bis 2002 weisen für MNQ (Mittelniedrigwasser-Abfluss) einen Wert von 0,267 m<sup>3</sup>/s auf, für MQ (Mittelwasser-Abfluss) einen Wert von 0,742 m<sup>3</sup>/s. Der MQ des Rheins bei Mainz beträgt mit 1600 m<sup>3</sup>/s gut das 2000-fache vom MQ der Selz (Beobachtungszeitraum 1931-1999).



Abb. 8: Flächennutzung im Einzugsgebiet der Selz

Die Flächennutzung im Einzugsgebiet der Selz ist in Abbildung 8 dargestellt. Sie weist 53,5 % Ackerland und 24,4 % Weinbau aus, zusammen also ca. 80 % Fläche, deren Nutzung den regelmäßigen Einsatz von Pflanzenschutzmitteln erfordert.

Beiträge aus den Siedlungsflächen (16 %) sind nicht auszuschließen, da auch Herbizid-Produkte für „Kleinverbraucher“ in Garten- und Baumärkten verkauft werden.

Die Probenahmestelle „Selz, Mündung“ befindet sich unterhalb der Ortslage Ingelheim und erfasst somit alle Einflüsse des gesamten Einzugsgebietes. In die Selz entwässerten im Untersuchungszeitraum die Kläranlagen:

Nieder-Olm (bis 1997)	Bechtolsheim
Saulheim	Mauchheim
Udenheim	Morschheim
Schornsheim	Orbis
Hahnheim	Hillesheim
Dolgesheim	Spiesheim
Gau-Odernheim I und II	Albig und Alzey

Ausbaugrößen und Jahresschmutzwassermengen sind in Anlage 1 aufgelistet.

Die Probenahmestelle „KA Hahnheim“ befindet sich im Ablauf der Kläranlage in die Selz.

Die Flächennutzung im Einzugsgebiet der KA Hahnheim ist in der nachfolgenden Tabelle aufgeschlüsselt. Eine Kartendarstellung der Flächennutzung ist als Anlage 2 beigefügt. [13]

Der Anteil an landwirtschaftlich genutzter Fläche im Einzugsgebiet der KA Hahnheim beträgt etwa 88 %, im gesamten Einzugsgebiet der Selz etwa 80 %.

**Tabelle 8:** Flächennutzung im Einzugsgebiet der Kläranlage Hahnheim und der Selz

Orte	Siedlungsfläche [ha]	Landwirtschaftsfläche [ha]	Waldfläche [ha]	Wasserfläche [ha]
angeschlossen				
Weinolsheim	46	539	2	4
Dalheim	66	559	3	4
Friesenheim	33	309	2	2
Gabsheim	61	741	4	2
Udenheim	118	867	4	5
Köngernheim	53	306	1	2
Selzen	73	583	5	5
Hahnheim	79	544	6	10
Summe	529	4448	27	34
KA Hahnheim	10,5%	88,3%	0,5%	0,7%
Einzugsgebiet der Selz	15,8%	80%	2,1%	
Einzugsgebiet der KA Hahnheim insg.	<b>5 038 ha</b>			
Einzugsgebiet der Selz insg.	<b>42 275 ha</b>			

Daten des Landesvermessungsamtes RLP weitergegeben als digitale Atkisdaten (DLM 25.1) im EDBS-Format; Stand 1997

### 3.2 Probenahmemodus

Die Wahl der geeigneten Probenahmestrategie ist bei chemischen Untersuchungen in Fließgewässern entscheidend für die Qualität der Ergebnisse. Ziel ist dabei immer, mit möglichst geringem Aufwand Daten zu erzeugen, die geeignet sind, die gestellten Fragen eindeutig und richtig zu beantworten, d. h. mit abschätzbaren, möglichst geringen Abweichungen von den realen Verhältnissen. Die Entwicklung der Probenahmestrategie von der orientierenden Einzelprobe zur zeitüberdeckenden 14-Tagesmischprobe im Laufe des Messprogramms zeigt die folgende Tabelle:

*Tabelle 9: Probenahmemodus 1995-2001*

JAHR	GEWÄSSER	PROBENAHPME	ZEITRAUM
1995/96	Selz: 4 Probenahmestellen Quelle-Mündung	12 Einzelproben	07.02.95- 24.10.1995
			26.01.96- 12.03.1996
	Selz: Mündung	Wochenmischproben	04.04.95- 04.07.1995
		14-Tages-/28 -Tagesmischproben	05.07.95- 20.09.1995
	Isenach: 1 Probenahmestelle	15 Einzelproben	07.02.95-12.03.1996
	Floßbach: 1 Probenahmestelle	12 Einzelproben	26.04.95-12.03.1996
1997	Selz: Mündung	15 14-Tagesmischproben	03.03.97-13.04.1997
			09.06.97- 20.07.1997
			04.08.97- 21.12.1997
		7 Wochenmischproben	14.04.97- 08.06.1997
		21.07.97- 27.07.1997	
KA-Ablauf Hahnheim	8 14-Tagesmischproben	17.03.97- 06.07.1997	
1998	Selz: Mündung	23 14-Tagesmischproben	05.01.98-03.01.1999
	KA-Ablauf Hahnheim	13 14-Tagesmischproben	16.03.98- 13.09.1998
1999	Selz: Mündung	26 14-Tagesmischproben	04.01.99-02.01.2000
2000	Selz: Mündung	26 14-Tagesmischproben	03.01.00- 18.12.2000
	KA-Ablauf Hahnheim	16 14-Tagesmischproben	22.05.00- 31.12.2000
2001	KA-Ablauf Hahnheim	11 14- Tagesmischproben	01.01.01- 03.06.2001

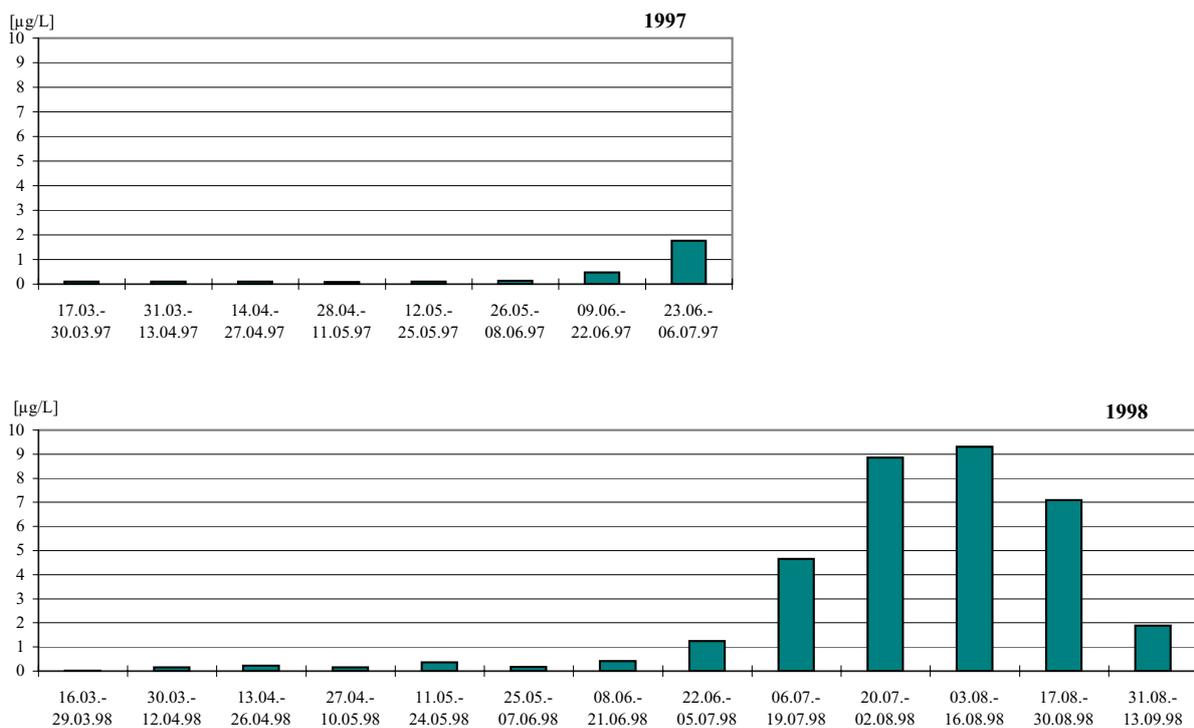
Ab März 1997 wurde die Selz-Mündung ganzjährig mit 14 Tagesmischproben überwacht. Auf die Längsschnitt- Probenahmestellen an Selz, Isenach und Floßbach, die nur durch Stichproben zu überwachen sind, wurde verzichtet.

Zur Gewinnung der Mischproben aus der Selz wurde ein Probenehmer auf dem Privatgelände der „Tierhilfe Ingelheim“ aufgestellt. Der Probenehmer der Firma „Endres und Hauser, Typ ASP 9465 D“ arbeitet selbstansaugend und war außer an Frosttagen immer in Betrieb. Die Wartung und Entleerung der Probenahmegefäße (Tagesmischproben) erfolgte wöchentlich. Im Probenehmer wurden die Proben durch Kühlung auf 4 °C konserviert. Die Tagesmischproben wurden in aliquoten Teilen zu Wochen- bzw. 14-Tagesmischproben vereinigt und bis zur Analyse bei -20 °C tiefgefroren.

Die Gewinnung der 14-Tagesmischproben auf der KA Hahnheim erfolgte durch tägliches Einfrieren aliquoter Teile von Tagesmischproben in einer Flasche. Darüber hinaus hat das Betriebspersonal der KA Hahnheim die täglichen Abflussmengen der KA erfasst und an das LfW weitergeleitet, so dass auch Frachtschätzungen möglich waren. Die aus diesen Proben

ermittelten „Durchschnittskonzentrationen“ entsprechen bei stabilen Wirkstoffen quasi Mittelwerten über den gewählten Zeitabschnitt. Bei instabilen Einzelstoffen ist mit Minderbefunden zu rechnen. Die Betrachtung von Mischproben ist bei Pflanzenschutzmittelwirkstoffen die Methode der Wahl, da die Einträge auf unterschiedlichen Wegen immer diskontinuierlich erfolgen (siehe auch Kap. 2 und 5). Eine zeitüberdeckende Probenahme sichert die Erfassung aller Einträge im Einzugsgebiet und erlaubt zumindest in Zeiten geringer Abflussschwankungen realitätsnahe Frachtschätzungen.

Entgegen ursprünglicher Vermutungen traten nicht nur in den Hauptanwendungszeiten Einträge auf, wie die als „Vergleichsuntersuchungen“ konzipierten Messungen in den Monaten Januar bis März 1996 zeigten. Bestimmte Wirkstoffe wurden praktisch das ganze Jahr über im Gewässer gefunden. Je nach Wirkstoff liegt der Hauptanwendungszeitraum zwischen März und Oktober. Während der Zeitraum von Mitte März bis Ende Juni für viele Herbizide geeignet ist, die maximale Belastung zu erfassen, trifft dies für das Fungizid Tebuconazol, wie der Kläranlagenablauf Hahnheim in der Abbildung 9 zeigt, nicht zu. Die Tebuconazol-Emission steigt im Juli an und erreicht im August ihr Maximum.



**Abb. 9:** Jahreszeitlicher Verlauf von Tebuconazol in der Kläranlage Hahnheim

## 4 Auswertung der Messergebnisse

Die untersuchten Pflanzenschutzmittelrückstände werden in folgende sieben Gruppen untergliedert:

### **Herbizide:**

- Triazine
- Harnstoff-Derivate
- Phenoxy-carbonsäuren
- Bodenherbizide
- Glyphosat

### **Fungizide**

### **Insektizide**

### 4.1 Ergebnisse des orientierenden Messprogramms 1995/96

Wie in Kapitel 2 erläutert, führte die ad-hoc-Arbeitsgruppe 1995 ein Sondermessprogramm an der Selz, der Isenach und am Floßbach durch.

Der Grund für die Wahl dieser kleinen Gewässer war die geringe Abflusspende der Fließgewässer und die intensive landwirtschaftliche Nutzung im entsprechenden Einzugsgebiet (siehe Abschnitt 3.1)

**Folgende, insgesamt 31 Wirkstoffe wurden 1995/96 untersucht:**

#### **TRIAZINE:**

ATRAZIN, SIMAZIN, DET-ATRAZIN, DIP-ATRAZIN, TBA, DET-TBA

#### **FUNGIZIDE:**

VINCLOZOLIN, FENPROPIMORPH, PROPICONAZOL, METALAXYL, IPRONIDION, TEBUCONAZOL

#### **HARNSTOFF-DERIVATE:**

DIURON, ISOPROTURON, METOBROMURON

#### **BODENHERBIZIDE:**

CHLORIDAZON, METAMITRON, PHENMEDIPHAM, FLUROXYPYR, BENTAZON, PROPYZAMID, METAZACHLOR, ETHOFUMESAT, METRIBUZIN, PENDIMETHALIN

#### **WUCHSSTOFFE:**

MCPA, 2,4-D, DICHLORPROP, MECOPROP

#### **INSEKTIZIDE:**

PIRIMICARB, DIMETHOAT

An der Selz wurden von 4 Messstellen im Längsschnitt Einzelproben entnommen. Die Lage der Messstellen ist der Schemakarte (Anlage 3) zu entnehmen. Die Isenach und der Floßbach wurden an jeweils einer Messstelle beprobt, deren Lage ebenfalls der Anlage zu entnehmen ist. Zusätzlich wurde an der Selzmündung ein automatischer Probenehmer installiert, mit dem 14-Tages-Mischproben gewonnen werden konnten.

Die Einzelauswertungen der Ergebnisse sind im Anhang beigefügt (Anlagen A 1.1- A 29.1). Bei Wirkstoffen, die durchgängig unter der Nachweisgrenze lagen wurde auf die Einzelauswertung verzichtet.

Die folgenden Tabellen fassen die Maxima der Ergebnisse 1995/96 zusammen.

*Tabelle 10: Maximale Wirkstoffkonzentrationen 1995/96 im Selz-Längsschnitt*

Wirkstoff [µg/L]	Selz Orbis	Selz Weinheim	Selz, nach Hahnheim	Selz Ingelheim Stichprobe	Selz Ingelheim Mischprobe
<b>Triazine</b>					
Atrazin	n.n.	n.n.	n.b.	n.b.	0,11
DET-Atrazin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
DIP-Atrazin	n.n.	n.n.	n.n.	0,05	n.n.
Simazin	n.n.	<b>1,3</b>	0,78	<b>1,2</b>	<b>1,5</b>
Terbutylazin	n.n.	n.n.	n.n.	0,13	0,06
DET-TBA	n.n.	n.n.	0,06	0,12	0,10

*Tabelle 11: Maximale Wirkstoffkonzentrationen 1995/96 in Isenach und Floßbach*

Wirkstoff [µg/L]	Isenach	Floßbach
<b>Triazine</b>		
Atrazin	0,08	0,08
DET-Atrazin	n.n.	n.n.
DIP-Atrazin	n.n.	n.n.
Simazin	0,98	<b>1,1</b>
Terbutylazin	0,08	0,20
DET-TBA	n.n.	n.n.

In allen Stichproben mit Ausnahme der Selzquelle bei Orbis treten auffallend hohe Simazin-konzentrationen zwischen 0,78 µg/L und 1,3 µg/L auf; die übrigen Triazine sind unauffällig.

Die Ergebnisse der Mischproben liegen im allgemeinen höher als die der Stichproben, das Simazin ist mit einem Maximalwert von 1,5 µg/L der Spitzenreiter.

*Tabelle 12: Maximale Wirkstoffkonzentrationen 1995/96 im Selz-Längsschnitt*

Wirkstoff [ $\mu\text{g/L}$ ]	Selz Orbis	Selz Weinheim	Selz, nach Hahnheim	Selz Ingelheim	Selz
<b>Harnstoff-Derivate</b>				<b>Stichprobe</b>	<b>Mischprobe</b>
Diuron	10	0,11	0,3	0,57	0,89
Isoproturon	0,40	0,23	1,3	0,34	0,72
Metobromuron	0,06	0,05	n.n.	0,12	n.n.
<b>Wuchsstoffe</b>					
MCPA	0,15	0,39	0,06	0,15	0,85
2,4-D	0,13	0,19	1,4	1,1	0,60
Dichlorprop	2,4	1,7	1,4	1,6	0,27
Mecoprop	0,10	0,29	0,47	0,34	0,28

*Tabelle 13: Maximale Wirkstoffkonzentrationen 1995/96 in Isenach und Floßbach*

Wirkstoff [ $\mu\text{g/L}$ ]	Isenach	Floßbach
<b>Harnstoff-Derivate</b>		
Diuron	1,8	1,8
Isoproturon	0,67	0,99
Metobromuron	0,78	0,57
<b>Wuchsstoffe</b>		
MCPA	0,49	0,28
2,4-D	0,62	0,68
Dichlorprop	1,2	1,2
Mecoprop	0,51	1,7

In der Betrachtung der Maxima der Harnstoff-Derivate und der Wuchsstoffe wird deutlich, dass selbst im Oberlauf in unmittelbarer Nähe der Quelle in Orbis durchgängig Konzentrationen auftreten, die bis zu 10  $\mu\text{g/L}$  (Diuron) betragen.

Die Maxima treten teilweise außerhalb der üblichen Anwendungszeiträume auf- ein deutlicher Hinweis auf unsachgemäße Handhabung, Gerätereinigung und Entsorgung.

Bis auf wenige Ausnahmen sind Vertreter dieser zwei Wirkstoffgruppen an jeder Messstelle nachweisbar.

Bei den Bodenherbiziden fällt der Wirkstoff Metamitron mit Konzentrationen von 1,8  $\mu\text{g/L}$  in Orbis, 0,63  $\mu\text{g/L}$  in Weinheim, 1,2  $\mu\text{g/L}$  in Hahnheim und 0,44  $\mu\text{g/L}$  in Ingelheim besonders auf.

Bei den Fungiziden ist Propiconazol mit Maximalwerten zwischen 0,2  $\mu\text{g/L}$  (Ingelheim) und 1,2  $\mu\text{g/L}$  in Orbis hervorzuheben, Tebuconazol mit Werten bis 0,66  $\mu\text{g/L}$ .

Die Insektizide sind mit Ausnahme der Messstelle in Weinheim, deren Ergebnisse durchgängig unter der Nachweisgrenze lagen, in Konzentrationen von bis zu 0,23  $\mu\text{g/L}$  (Dimethoat) an der Messstelle nach Hahnheim nachweisbar.

Tabelle 14: Maximale Wirkstoffkonzentrationen 1995/96 im Selz- Längsschnitt

Wirkstoff [µg/L]	Selz Orbis	Selz Weinheim	Selz, nach Hahnheim	Selz Ingelheim Stichprobe	Selz Ingelheim Mischprobe
<b>Bodenherbizide</b>					
Chloridazon	0,09	0,05	0,17	0,29	<b>1,5</b>
Metamitron	<b>1,8</b>	0,63	<b>1,2</b>	0,44	<b>1,1</b>
Phenmedipham	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ethofumesat	<b>1,0</b>	0,53	n.n.	0,24	<b>1,0</b>
Propyzamid	n.n.	n.n.	0,14	0,08	0,07
Metazachlor	0,09	n.n.	0,27	n.n.	n.n.
Metribuzin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.b.
Fluroxypyr	0,11	0,15	0,50	0,72	0,26
Pendimethalin	0,13	0,06	n.n.	n.n.	n.b.
Bentazon	0,50	0,14	0,70	0,64	0,62
<b>Fungizide</b>					
Propiconazol	<b>1,2</b>	0,44	0,23	0,20	0,13
Tebuconazol	n.b.	0,32	0,39	0,33	0,66
Metalaxyl	n.n.	n.n.	n.b.	0,06	n.b.
Iprodion	0,07	n.b.	0,09	0,09	n.n.
Vinclozolin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Fenpropimorph	n.n.	0,92	0,11	n.n.	n.n.
<b>Insektizide</b>					
Pirimicarb	0,05	n.n.	0,08	n.n.	0,08
Dimethoat	n.n.	n.n.	0,23	0,11	0,22

In den Mischproben in Ingelheim ist Chloridazon mit einem Maximalwert von 1,5 µg/L neben Metamitron der mengenmäßig bedeutendste Wirkstoff. Die Insektizide wurden in Konzentrationen bis 0,22 µg/L beobachtet.

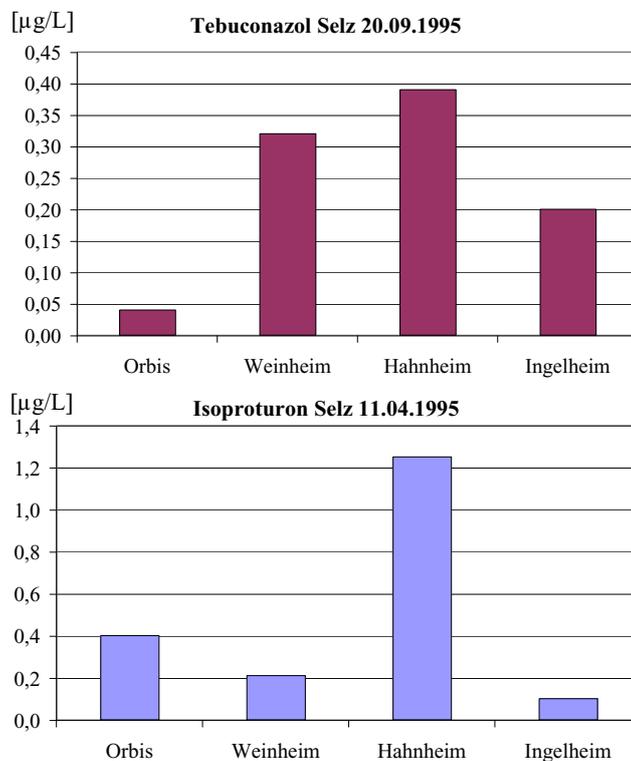
Tabelle 15: Maximale Wirkstoffkonzentrationen 1995/96 in Isenach und Floßbach

Wirkstoff [µg/L]	Isenach	Floßbach	Wirkstoff [µg/L]	Isenach	Floßbach
<b>Bodenherbizide</b>			<b>Fungizide</b>		
Chloridazon	0,53	0,75	Propiconazol	0,06	0,08
Metamitron	0,53	0,55	Tebuconazol	<b>1,1</b>	<b>1,5</b>
Phenmedipham	n.n.	n.n.	Metalaxyl	0,44	0,50
Ethofumesat	<b>2,5</b>	0,28	Iprodion	0,09	0,13
Propyzamid	<b>1,1</b>	<b>1,9</b>	Vinclozolin	0,20	0,38
Metazachlor	0,18	n.n.	Fenpropimorph	0,06	0,14
Metribuzin	0,28	0,41			
Fluroxypyr	0,14	0,50	<b>Insektizide</b>		
Pendimethalin	n.n.	0,42	Pirimicarb	0,30	0,43
Bentazon	0,36	<b>4,9</b>	Dimethoat	<b>1,9</b>	<b>2,1</b>

In der Isenach treten Ethofumesat mit 2,5 µg/L und im Floßbach Bentazon mit 4,9 µg/L in den höchsten Konzentrationen auf. Tebuconazol ist bei den Fungiziden der Wirkstoff mit den höchsten Konzentrationen von bis zu 1,5 µg/L (Floßbach). Die Insektizide sind bei den Messstellen in Isenach und Floßbach in Konzentrationen bis zu 2,1 µg/L gemessen worden.

Bei den Längsschnittuntersuchungen sind keine Konzentrationsverläufe von der Quelle bis zur Mündung erkennbar. Dies wird an den Beispielen Isoproturon und Tebuconazol grafisch dargestellt. Bei Isoproturon ist die Konzentration an der Quelle bei Orbis mit 0,4 µg/L höher als an der unterhalb liegenden Messstelle Weinheim und der Messstelle Ingelheim an der Mündung. Hier beträgt die Konzentration nur 0,1 µg/L.

Die auffälligsten Befunde bei dem Fungizid Tebuconazol sind im September aufgetreten. Die Werte liegen in Orbis am 20.09.95 noch unter der BG  $\leq 0,05$  µg/L und steigen in Weinheim auf 0,32 µg/L. In Hahnheim wird der Maximalwert von 0,39 µg/L erreicht und nimmt bis zur Mündung wieder ab (Ingelheim mit 0,2 µg/L).



**Abb. 10:**  
Längsschnitt Isoproturon und  
Tebuconazol in der Selz

Diese Darstellungen zeigen die Grenzen einer Auswertung, deren Datenmaterial auf Stichproben beruhen. Es werden immer nur kurze Momentanbelastungen erfasst, die wegen der diskontinuierlichen Einträge nur eingeschränkt Rückschlüsse auf die Belastung eines Gewässers zulassen. Belastungsschwerpunkte im Längsschnitt der Selz sind nicht erkennbar.

Einen Gesamtüberblick über die Daten der Stichproben von 1995-1996 der Selz bei Ingelheim gibt die Anlage 4. Aufgeführt werden die Anzahl der Proben, die Anzahl der Proben über der Nachweisgrenze, die Mittelwerte und die Maxima. Geringe Probenzahl, wechselnde Probenahmedauern und „fehlende“ Zeiträume erschweren die Bewertung der Ergebnisse.

**Zusammenfassung des orientierenden Messprogramms:**

Die im Gewässer gefundenen Wirkstoffe sind mit Ausnahme von Tebuconazol und Dimethoat durchweg Herbizide.

Bei den Triazinen ist Simazin am häufigsten aufgetreten und konnte in 7 von 12 Proben nachgewiesen werden (Maximum 1,2 µg/L).

Genauso oft wurde bei den Harnstoff-Derivaten Isoproturon nachgewiesen (Maximum 0,34 µg/L).

Die Wuchsstoffe (Phenoxycarbonsäuren) sind generell häufig aufgetreten und stellen mit Mecoprop ihren Spitzenreiter mit 11 von 12 Proben über der Nachweisgrenze (Maximum 0,34 µg/L).

Beim Wirkstoff Bentazon ist jeder Analysewert größer Nachweisgrenze. Das Maximum liegt bei 0,64 µg/L.

Bei den Fungiziden dominiert der Wirkstoff Tebuconazol. Von 12 Proben lagen 9 über der Nachweisgrenze (Maximum 0,33 µg/L).

Die Gruppe der Insektizide ist nur mit zwei Wirkstoffen in der gesamten Wirkstoffpalette berücksichtigt. Bei 3 von 12 Analysen wurde Dimethoat gemessen (Maximum 0,11 µg/L).

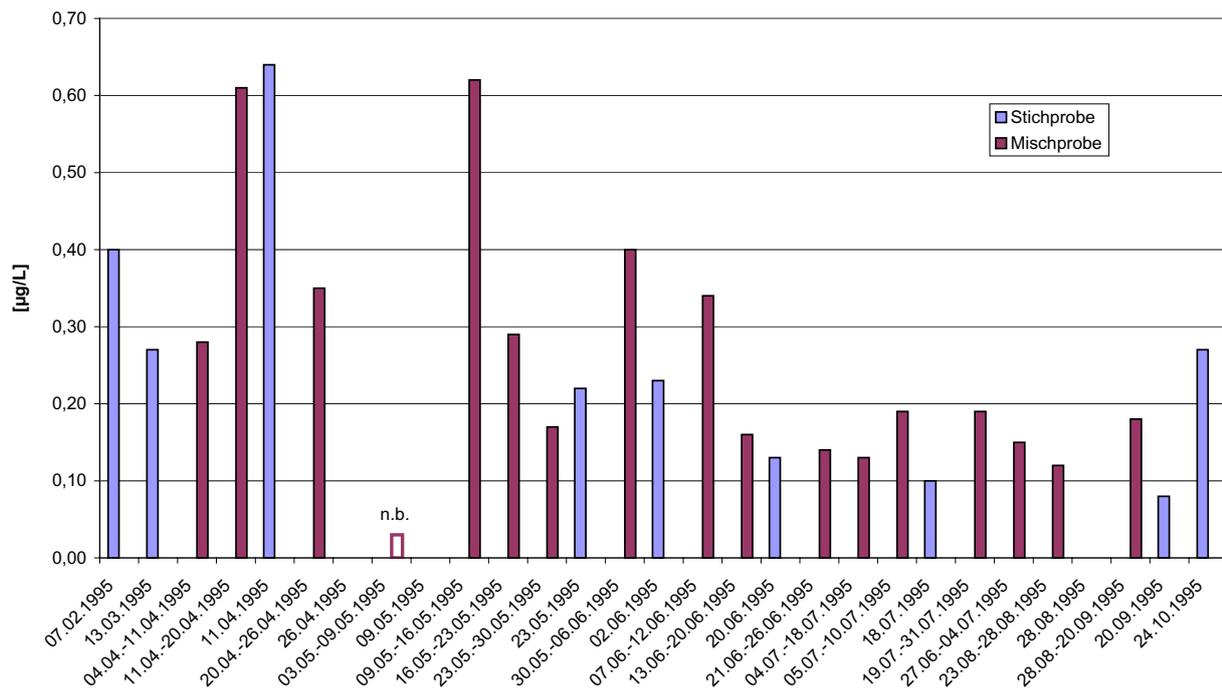
Die nachfolgende Tabelle verdeutlicht nochmals die Unterschiede zwischen Stich- und Mischproben.

**Tabelle 16:** Vergleichende Bewertung von Stich- und Mischproben der Entnahmestelle Selz/Ingelheim

	Zahl der Proben > n.n.		Mittelwert		Median	
	Stichproben	Mischproben	Stichproben	Mischproben	Stichproben	Mischproben
Simazin	7	17	0,27	0,60	0,17	0,46
Diuron	4	7	0,15	0,20	0,02	0,02
Isoproturon	7	9	0,11	0,15	0,07	0,09
2,4-D	7	10	0,09	0,12	0,07	0,03
Mecoprop	6	17	0,05	0,09	0,06	0,07
Chloridazon	7	15	0,10	0,25	0,09	0,18
Metamitron	5	17	0,10	0,26	0,06	0,12
Fluroxypyr	6	12	0,14	0,10	0,08	0,07
Bentazon	9	17	0,26	0,26	0,23	0,19
Tebuconazol	8	17	0,11	0,14	0,08	0,07

Die Konzentrationsmittelwerte und die Zahl der Proben größer Nachweisgrenze sind aufgrund der lückenlosen Erfassung der Einträge durch zeitüberdeckende Probenahme höher.

Die nachfolgende Abbildung 11 zeigt am Beispiel des Bentazon die Konzentrationen der Stich- und Mischproben von Februar bis Oktober in der Selz bei Ingelheim. Die Mischproben liefern einen Durchschnittswert, die Stichproben erfassen die Momentanbelastung. Die Spitzenbelastungen, denen ein Gewässer zeitweise ausgesetzt ist, wird durch keine der beiden Strategien sicher erfasst.



**Abb. 11:** Vergleich Bentazon- Konzentrationen der Selz bei Ingelheim von Stich- und Mischproben 1995

Da Isenach, Floßbach und Selz nach den Ergebnissen der Stichproben etwa gleich hoch belastet sind und Längsschnittuntersuchungen der Selz keine zusätzlichen Informationen lieferten wurde ab 1997 die Strategie des Messprogramms geändert:

**Ganzjährige, zeitüberdeckende Mischproben nur von der Selz-Mündung bei Ingelheim.**

#### 4.2 Auswertung der Wirkstoffe nach Konzentrationen und Frachten an der Selzmündung 1997–2000 und am Ablauf der Kläranlage Hahnheim 1997/98 und 2000/01

##### 4.2.1 Bewertungskriterien und Übersicht der Ergebnisse Selz, Ingelheim

Vom März 1997 bis Dezember 2000 wurden zeitüberdeckend an der Selz-Mündung Mischproben entnommen, 1997 von Mitte April bis Anfang Juni Wochenmischproben, ansonsten 14-Tages-Mischproben. Während 1997 und 1998 aufgrund technischer Defekte am Probenehmer einzelne Lücken auftraten, war die Beprobung 1999 und 2000 vollständig.

Für die statistische Auswertung wurden folgende Kriterien zugrunde gelegt:

- Wenn mindestens 50% der Messwerte > Bestimmungsgrenze waren, wurden diese in die Bewertung in Kapitel 6 einbezogen.

- Werte kleiner Bestimmungsgrenze („n.b.“) werden in der Statistik mit dem Mittelwert zwischen Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze berücksichtigt (0,04 µg/L).
- Werte kleiner Nachweisgrenze („n.n.“) werden in der Statistik mit der halben Nachweisgrenze berücksichtigt (0,015 µg/L), entsprechend der Konvention, die für die chemischen Messgrößen im Deutschen Untersuchungsprogramm Rhein angewendet und von der LAWA empfohlen wird.

Für die Schätzungen der Frachten wurde analog verfahren. Um die rechnerische Schwankungsbreite der Frachtschätzungen zu verdeutlichen, die sich aus der Konvention „n.n.“ = 1/2 Nachweisgrenze ergibt, wurden zusätzlich die Frachtschätzungen mit der Annahme, Werte < Nachweisgrenze seien Null, vorgenommen.

Unabhängig davon sind Frachtschätzungen immer mit Unsicherheiten behaftet, die sich aus der Art der Probenahme und den hydrologischen Verhältnissen ergeben.

Bei der Bewertung der Frachten ist zu bedenken, dass die Werte umso mehr den realen Verhältnissen entsprechen, je kürzer die betrachteten Zeitabschnitte sind. Tägliche Probenahmen ( als Tagesmischproben ) und mittlere Tagesabflüsse als Datenbasis zur Ermittlung von Tagesfrachten wären die optimale Strategie hinsichtlich der Genauigkeit der Werte und ermöglichten die differenziertere Bewertung zeitlicher Verläufe.

Diese Strategie wurde in einem Forschungsprojekt der SLFA Neustadt von der Arbeitsgruppe Dr. Altmayer gewählt, um die Fungizid-Emissionen zweier größerer Weinbaukläranlagen zu erfassen [14].

Da in unserem Messprogramm 14-Tagesmischproben untersucht wurden, können nur näherungsweise Frachten abgeschätzt werden. Die Abweichungen vom „wahren Wert“ liegen für die Jahresfracht bei 10–20% [15]. Wenn in einer Periode starke Abflussschwankungen auftreten, muss wegen der zeitproportionalen Probenahme mit Abweichungen vom „wahren“ Wert gerechnet werden. Die 14- bzw. 7-Tagesmittelwertabflüsse der Mischproben sind in der Anlage A 5 gemeinsam mit den Tagesmittelwerten am Pegel Ingelheim gegen die Zeitachse aufgetragen. Perioden mit besonders hohen Abflussschwankungen können so leicht zugeordnet werden.

Die Reduzierung der Wirkstoffpalette ab 1999 erfolgte aus Kostengründen und betrifft mit Ausnahme der Triazine selten oder nie nachgewiesene Substanzen. Bei Wirkstoffen, die durchgängig unter der Nachweisgrenze lagen, wurde auf eine gesonderte Darstellung im Anhang verzichtet.

Die nachfolgende Tabelle 17 gibt einen Überblick über die Nachweishäufigkeit und mittlere Konzentrationen aller untersuchten Wirkstoffe.

Tabelle 17: Pflanzenschutzmittel in der Selz / Nachweise und Konzentrationsmittelwerte 1997-2000

	1997	1998	1999	2000	1997	1998	1999	2000
n gesamt	22	23	26	26	22	23	26	26
	n > NG (<0,03µg/L)				Mittlere Konzentration [µg/L]			
<b>WIRKSTOFF</b>								
<u>TRIAZINE</u>								
ATRAZIN	11	11			0,05	0,04		
SIMAZIN	19	18			0,31	0,36		
DIP-ATRAZIN	2	6			n.n.	0,02		
<u>HARNSTOFF-</u>								
<u>DERIVATE</u>								
DIURON	12	20	23	23	0,15	0,27	0,18	0,17
ISOPROTURON	15	17	21	5	0,07	0,06	0,18	n.n.
METOBROMURON	20	13	2	0	0,07	0,05	n.n.	n.n.
CHLORTOLURON			19	1			0,06	n.n.
<u>WUCHSSTOFFE</u>								
MCPA	22	20	19	19	0,33	0,15	0,12	0,12
DICHLORPROP	20	10	13	11	0,36	0,28	0,1	0,049
MECOPROP	21	22	22	20	0,36	0,21	0,15	0,13
2,4-D	7	6	17	3	0,04	0,03	0,04	n.n.
<u>BODENHERBIZIDE</u>								
METAMITRON	16	9	4	5	0,18	0,14	n.n.	n.n.
ETHOFUMESAT	10	19	20	16	0,05	0,2	0,16	0,15
BENTAZON	22	23	26	25	0,32	0,3	0,16	0,21
FLUROXYPPYR	20	16	12	17	0,12	0,14	0,06	0,08
CHLORIDAZON	12	3	8	25	0,22	0,09	0,09	0,1
PHENMEDIPHAM	11	3			0,04	n.n.		
METRIBUZIN	8	5			0,05	n.n.		
PENDIMETHALIN	4	0		0	n.n.	n.n.		n.n.
QUINMERAC			3	5			n.n.	n.n.
GLYPHOSAT*	0	5	26	26	n.n.	0,73	0,67	0,75
AMPA*	0	5	26	26	n.n.	1,3	1,4	1,4
HALOXYFOP				4				n.n.
FLUAZIFOPSAURE			5	2			n.n.	n.n.

\*1997: n = 4/ 1998: n = 5

Tabelle 18: Fungizide und Insektizide in der Selz / Nachweise und Konzentrationsmittelwerte 1997-2000

	1997	1998	1999	2000	1997	1998	1999	2000
n gesamt	22	23	26	26	22	23	26	26
	n > NG (<0,03µg/l)				Mittlere Konzentration [µg/L]			
<b>FUNGIZIDE</b>								
TEBUCONAZOL	21	23	26	26	0,36	0,53	0,26	0,27
IPRODION	8	0			0,03	n.n.		
PROPICONAZOL	5	2			n.n.	n.n.		
FENPROPIDIN	5	4			n.n.	n.n.		
FENPROPIMORPH	3	0			n.n.	n.n.		
METALAXYL	3	0			n.n.	n.n.		
AZOXYSTROBIN	0	0		5	n.n.	n.n.		n.n.
KRESOXIMMETHYL	0	0			n.n.	n.n.		
PENCONAZOL	0	1			n.n.	n.n.		
DIMETHOMORPH			16	15			0,12	0,13
KRESOXIMSÄURE			20	10			0,14	0,11
QUINOXYFEN			0	4			n.n.	n.n.
PYRIFENOX			4	6			n.n.	n.n.
<u>INSEKTIZIDE</u>								
PIRIMICARB	1	0		0	n.n.	n.n.		n.n.
DIMETHOAT	5	5		2	n.n.	n.n.		n.n.

verkürzter Messzeitraum n = 18  
nicht im Messprogramm  
Jahresmittelwerte > 0,1

Die in Tabelle 19 aufgeführten Wirkstoffe sind selten oder nie nachgewiesen worden und spielen für die Selz keine Rolle.

**Tabelle 19:** Wirkstoffe, die in der Selz bei Ingelheim überwiegend unter der Nachweisgrenze lagen

	1997	1998	1999	2000	1997	1998	1999	2000
n gesamt	22	23	26	26	22	23	26	26
	n > NG (<0.03µg/L)				Mittlere Konzentration µg/L			
TBA	2	1			n.n.	n.n.		
DET-ATRAZIN	1	0			n.n.	n.n.		
DET-TBA	0	0			n.n.	n.n.		
METAZACHLOR	1	0	0	0	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PROPYZAMID	2	2			n.n.	n.n.		
BROMOXYNIL	0	0			n.n.	n.n.		
BROMOXYNIL-OKT.	0	0			n.n.	n.n.		
QUIZALOFOP				0				n.n.
DIFLUFENICAN			0	0			n.n.	n.n.
CLOMAZONE			0				n.n.	
EPOXICONAZOL	2	0		0	n.n.	n.n.		n.n.
PROCHLORAZ	2	0			n.n.	n.n.		
VINCLOZOLIN	0	0			n.n.	n.n.		
DICHLOFLUANID	0	0			n.n.	n.n.		
PIRIMICARB	1	0		0	n.n.	n.n.		n.n.
METHIDATHION			0				n.n.	

Zusätzlich wurden 1997 einmalig sieben Sulfonylharnstoffe untersucht. Sulfonylharnstoffe stellen eine neue Klasse von systemischen Herbiziden dar. Sie besitzen ein breites Wirkungsspektrum und zeigen trotz niedriger Aufwandmengen einen hohen Wirkungsgrad. Im Allgemeinen besitzen sie eine hohe Wasserlöslichkeit und eine geringe Sorptionsfähigkeit im Boden. Es handelt sich um die Wirkstoffe AMIDOSULFURON, RIMSULFURON, TRIBENURON, METSULFURON, THIFENSULFURON, TRIFLUSULFURON und TRIASULFURON.

Wie erwartet, war keiner der Wirkstoffe in der Selz nachweisbar.

#### 4.2.2 Bewertungskriterien und Übersicht der Ergebnisse der KA Hahnheim

Parallel zu den Probenahmen an der Selzmündung in Ingelheim, wurden in den Jahren 1997/98 über 3 bzw. 6 Monate die Einträge aus dem Kläranlagenablauf in Hahnheim in die Selz untersucht. Die gewonnenen Daten gaben den Anlass, ein Jahresprofil des Konzentrationsverlaufs zu ermitteln. Die Probenahme begann im Mai 2000 und endet im Juni 2001. Um einen jahreszeitlichen Verlauf darstellen zu können, wird bei der tabellarischen und grafischen Darstellung in der Anlage mit dem Januar 2001 begonnen und mit dem 31.12.2000 beendet.

Die Probenahmestelle „KA Hahnheim“ befindet sich im Ablauf der Kläranlage in die Selz. Die Flächennutzung im Einzugsgebiet der KA Hahnheim ist im Kapitel 3 (Beschreibung des Messprogramms) aufgeschlüsselt. Der Anteil an landwirtschaftlich genutzter Fläche im Einzugsgebiet der KA Hahnheim beträgt etwa 88 %, im gesamten Einzugsgebiet der Selz etwa 80 %.

1997 wurden insgesamt 46 Wirkstoffe und Metaboliten im Kläranlagenablauf untersucht, die überwiegend zur Gruppe der Herbizide gehören, 1998 49 Wirkstoffe und 2000/01 30 Wirkstoffe. Das Konzentrationsniveau im Ablauf der Kläranlage lag deutlich über dem der Selz, die Nachweisgrenzen wurden häufiger überschritten und eine größere Zahl von Wirkstoffen konnte statistisch ausgewertet werden.

Die nachfolgenden Tabellen 20-24 dokumentieren die untersuchten Wirkstoffe, die Zahl der Untersuchungen, die Anzahl der Werte > Nachweisgrenze sowie die mittleren Konzentrationen des jeweiligen Untersuchungszeitraums.

**Tabelle 20:** Triazine, Harnstoff- Derivate und Wuchsstoffe im Kläranlagenablauf Hahnheim 1997/98 und 2000/01

	1997	1998	2000/01	1997	1998	2000/01
n gesamt	8	13	27	8	13	27
	n > NG (<0,03µg/L)			Mittlere Konzentration [µg/L]		
<b>WIRKSTOFF</b>						
<u>TRIAZINE</u>						
ATRAZIN	8	11		0,10	0,19	
SIMAZIN	8	12		0,60	0,64	
DET-ATRAZIN	1	3		n.n.	n.n.	
DIP-ATRAZIN	3	0		n.n.	n.n.	
<u>HARNSTOFF- DERIVATE</u>						
DIURON	8	13	26	1,2	1,0	0,60
ISOPROTURON	6	8	16	0,12	0,09	0,06
METOBROMURON	1	11	1	n.n.	0,25	n.n.
CHLORTOLURON			5			n.n.
<u>WUCHSSTOFFE</u>						
MCPA	8	13	24	0,48	1,6	0,48
DICHLORPROP	7	13	9	0,44	0,60	0,05
MECOPROP	7	13	17	0,33	0,53	0,21
2,4-D	8	2	2	0,07	n.n.	n.n.

**Tabelle 21:** Bodenherbizide im Kläranlagenablauf Hahnheim 1997/98 und 2000/01

	1997	1998	2000/01	1997	1998	2000/01
n gesamt	8	13	27	8	13	27
	n > NG (<0,03µg/L)			Mittlere Konzentration [µg/L]		
<u>BODENHERBIZIDE</u>						
METAMITRON	8	12	17	6,7	3,2	1,1
ETHOFUMESAT	8	11	19	2,1	1,2	0,44
BENTAZON	8	13	27	2,4	2,1	0,90
FLUROXYPYR	8	13	17	0,81	0,57	0,13
CHLORIDAZON	8	7	19	1,5	0,50	0,13
PHENMEDIPHAM	8	10		0,20	0,08	
METRIBUZIN	5	10		0,74	0,06	
PENDIMETHALIN	6	0	0	0,04	n.n.	n.n.
GLYPHOSAT*	6	7	27	4,9	5,8	2,5
AMPA*	6	7	27	2,4	2,7	2,0
HALOXYFOPSAURE			5			0,04
QUINMERAC			4			n.n.

nicht im Messprogramm

Jahresmittelwerte > 0,1

**Tabelle 22:** Fungizide im Kläranlagenablauf Hahnheim 1997/98 und 2000/01

	1997	1998	2000/01	1997	1998	2000/01
n gesamt	8	13	27	8	13	27
	n > NG (<0,03µg/L)			Mittlere Konzentration [µg/L]		
<b>FUNGIZIDE</b>						
TEBUCONAZOL	8	12	27	0,36	2,7	0,53
IPRODION	8	11		0,33	0,16	
PROPICONAZOL	6	8		0,09	0,09	
EPOXICONAZOL	4	7	4	0,15	0,08	n.n.
FENPROPIDIN	0	8		n.n.	0,04	
FENPROPIMORPH	5	7		0,11	0,10	
METALAXYL	4	4		0,05	0,03	
PROCHLORAZ	3	0		n.n.	n.n.	
AZOXYSTROBIN		3	4		n.n.	n.n.
DIMETHOMORPH			13			0,52
DIFENOCONAZOL			3			n.n.
PYRIFENOX			10			0,05
KRESOXYMSÄURE			14			0,12
QUINOXIFEN			8			0,04

**Tabelle 23:** Insektizide und Sulfonylharnstoffe im Kläranlagenablauf Hahnheim 1997/98 und 2000/01

	1997	1998	2000/01	1997	1998	2000/01
n gesamt	8	13	27	8	13	27
	n > NG (<0,03µg/L)			Mittlere Konzentration [µg/L]		
<b>INSEKTIZIDE</b>						
PIRIMICARB	5	8	8	0,08	0,50	0,677
DIMETHOAT	3	8	7	-	0,06	0,323
<b>SULFONYLHARNSTOFFE</b>						
TRIBENURON-METHYL	4	0		0,04	n.n.	
THIFENSULFURON-METHYL	5	2		0,04		

Die Einzelauswertungen sind wie bei der Messstelle Ingelheim im Anhang grafisch und tabellarisch aufgelistet. Die in Tabelle 24 aufgeführten Wirkstoffe sind kaum nachgewiesen worden und werden im folgenden Kapitel nicht bewertet.

**Tabelle 24:** Wirkstoffe, die im Kläranlagenablauf Hahnheim überwiegend unter der Nachweisgrenze lagen

	1997	1998	2000/01	1997	1998	2000/01
n gesamt	8	13	27	8	13	27
	n > NG (<0,03µg/L)			Mittlere Konzentration [µg/L]		
TBA	0	0		n.n.	n.n.	
DET-TBA	0	0		n.n.	n.n.	
METAZACHLOR	-	-	0	n.n.	n.n.	n.n.
PROPYZAMID	1	-		n.n.	n.n.	
BROMOXYNIL	-	1		n.n.	n.n.	
BROMOXYNIL-OKT.	-	-		n.n.	n.n.	
QUIZALOFOPSÄURE			2			n.n.
FLUAZIFOPSÄURE			0			n.n.
DIFLUFENICAN			2			n.n.
VINCLOZOLIN	0	0		n.n.	n.n.	
DICHOFLUANID	0	0		n.n.	n.n.	
KRESOXYMMETHYL		0			n.n.	
PENCONAZOL		0			n.n.	
AMIDOSULFURON	0	0		n.n.	n.n.	
TRIASULFURON	0	0		n.n.	n.n.	
METSULFURON-TRIBENURON-METHYL	0	0		n.n.	n.n.	
RIMSULFURON	0	0		n.n.	n.n.	
TRIFLUSULFURON	0	0		n.n.	n.n.	

#### 4.2.3 Auswertung der Triazine

Die Messergebnisse der Triazine von der Selzmündung und vom Ablauf der Kläranlage Hahnheim sind in den Anlagen B 1.1 bis B 3.1 tabellarisch und grafisch dargestellt.

**Tabelle 25: Triazine im Überblick**

Konzentrationen [ $\mu\text{g/L}$ ]			Atrazin	Simazin	TBA	DIP-Atrazin	
Selz Ingelheim	1997	Mittel.	0,05	0,31	-	-	
		Max.	0,46	1,1	0,11	0,06	
	1998	Mittel.	0,04	0,36	-	0,02	
		Max.	0,14	1,5	0,07	0,07	
	1999	Mittel.					
		Max.					
	2000	Mittel.					
		Max.					
Ablauf KA Hahnheim	1997	Mittel.	0,10	0,79	n.n.	-	
		Max.	0,16	1,9	n.n.	0,18	
	1998	Mittel.	0,19	0,64	n.n.	n.n.	
		Max.	1,0	2,2	n.n.	n.n.	
	2000/01	Mittel.					
		Max.					
	Frachten [ $\text{g/d}$ ]						
	Selz Ingelheim	1997	Mittel.	1,6	11	-	-
Max.			12	58	-	-	
1998		Mittel.	1,6	12	-	0,96	
		Max.	8,1	78	-	2,3	
1999		Mittel.					
		Max.					
2000		Mittel.					
		Max.					
Ablauf KA Hahnheim	1997	Mittel.	0,25	1,9	n.n.	-	
		Max.	0,35	4,2	n.n.	-	
	1998	Mittel.	0,60	1,7	n.n.	n.n.	
		Max.	3,6	6,1	n.n.	n.n.	
	2000/01	Mittel.					
		Max.					

nicht gemessen

- überwiegend n.n.

Die höchsten Einträge sowohl an der Selzmündung als auch im Ablauf der Kläranlage waren beim Simazin zu beobachten. Auch das seit 1991 in Deutschland verbotene Atrazin wurde nachgewiesen. Das Konzentrationsniveau lag etwa um den Faktor 6-8 unter dem des Simazins. TBA trat vereinzelt auf, ebenso die Metaboliten DET- und DIP-Atrazin.

Die Auswertung der Atrazinbefunde der Selz (in den Anlagen B 1.1 und B 1.2) sowie vom Ablauf der Kläranlage Hahnheim (B 1.3 und B 1.4) zeigen Konzentrationsmaxima von April bis Juni, also in der Hauptanwendungszeit. Die Höhe der Maxima und die Verteilung der Einträge lassen mit hoher Wahrscheinlichkeit auf einen aktuellen, illegalen Einsatz des Wirkstoffes schließen.

Die Auswertung der Simazinbefunde der Selz (Anlagen B 2.1 und B 2.2) zeigt ebenfalls den für saisonale Einträge charakteristischen Konzentrationsverlauf. Im April und Mai steigen die Konzentrationen deutlich an, in der Selz bis  $1,5 \mu\text{g/L}$ , im Ablauf der KA bis  $2,2 \mu\text{g/L}$ .

Die Abbauprodukte der Triazine und TBA sind offensichtlich von untergeordneter Bedeutung.

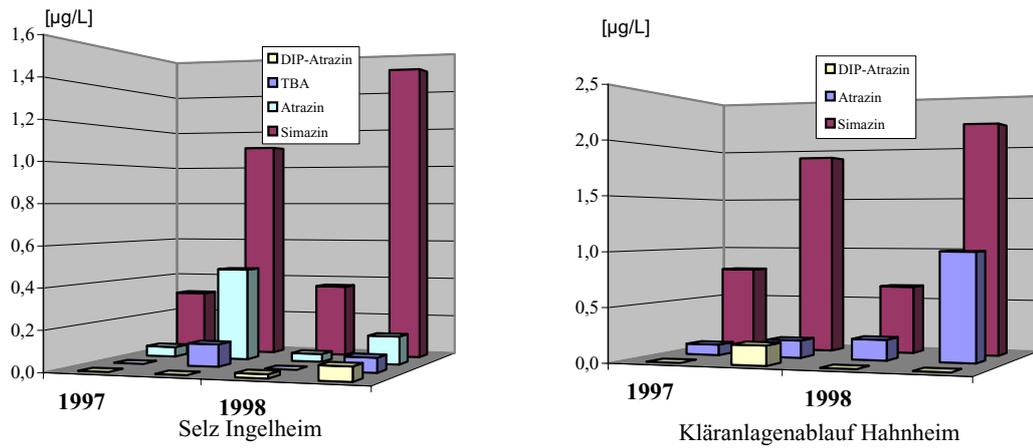


Abb. 12: Verlauf der Konzentrationen der Triazine in der Selz bei Ingelheim und im Kläranlagenablauf in Hahnheim/ Mittelwerte und Maxima

4.2.4 Auswertung der Harnstoff- Derivate

Die Messergebnisse der Harnstoff-Derivate von der Selzmündung und vom Ablauf der Kläranlage Hahnheim sind in den Anlagen B 4.1 bis B 7.1 tabellarisch und grafisch dargestellt.

Tabelle 26: Harnstoff-Derivate im Überblick

		Konzentrationen [µg/L]		Diuron	Isoproturon	Metobromuron	Chlortoluron	
Selz Ingelheim	1997	Mittel.		0,15	0,07	0,07		
		Max.		0,50	0,25	0,12		
	1998	Mittel.		0,27	0,06	0,05		
		Max.		0,76	0,30	0,16		
	1999	Mittel.		0,18	0,18	-	0,06	
		Max.		0,61	0,70	0,05	0,24	
	2000	Mittel.		0,17	-	n.n.	-	
		Max.		0,80	0,14	n.n.	n.b.	
Ablauf KA Hahnheim	1997	Mittel.		1,1	0,12	-		
		Max.		2,1	0,40	0,05		
	1998	Mittel.		1,0	0,09	0,25		
		Max.		2,0	0,59	0,44		
	2000/01	Mittel.		0,60	0,06	-	-	
		Max.		3,5	0,38	0,08	n.b.	
Selz Ingelheim	1997	Mittel.		4,8	2,4	2,5		
		Max.		19	7,9	5,5		
	1998	Mittel.		11	2,8	1,9		
		Max.		33	12	3,7		
	1999	Mittel.		8,8	7,1	-	2,6	
		Max.		48	34	1,7	6,4	
	2000	Mittel.		9,4	-	n.n.	-	
		Max.		48	14	n.n.	2,7	
	Ablauf KA Hahnheim	1997	Mittel.		2,8	0,28	-	
			Max.		4,4	0,86	0,11	
		1998	Mittel.		2,7	0,20	0,61	
			Max.		5,6	0,79	1,0	
2000/01		Mittel.		2,1	0,20	-	-	
		Max.		15	1,7	0,50	0,10	

nicht gemessen

- überwiegend n.n.

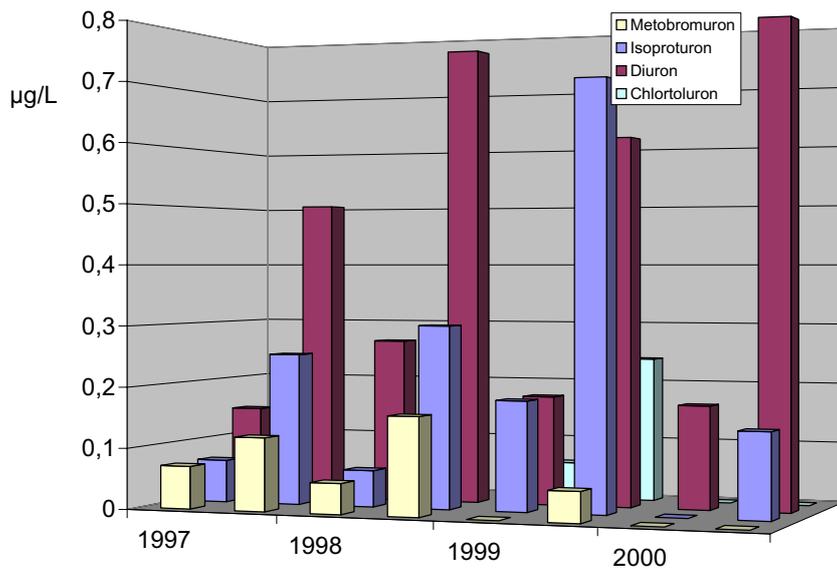


Abb. 13: Verlauf der Konzentrationen der Harnstoff-Derivate in der Selz bei Ingelheim/Mittelwerte und Maxima

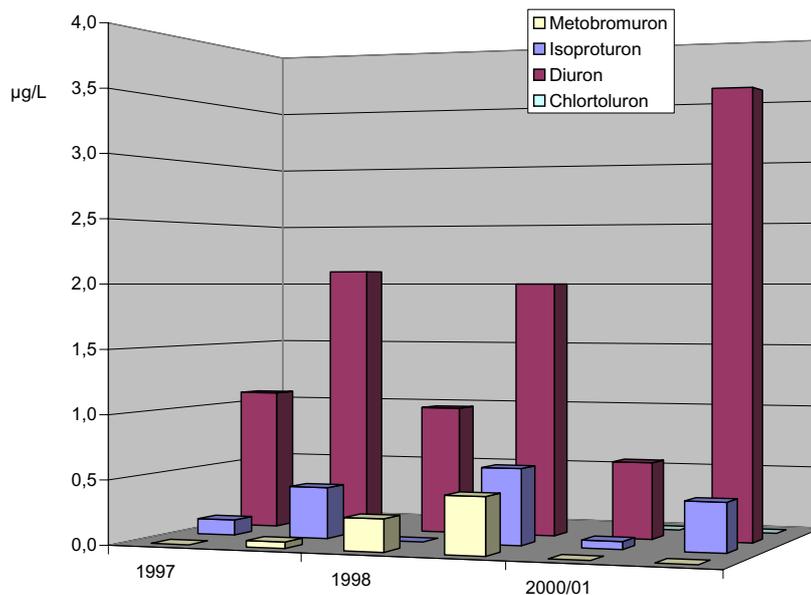


Abb. 14: Verlauf der Konzentrationen der Harnstoff-Derivate im Kläranlagenablauf in Hahnheim/Mittelwerte und Maxima

## DIURON

1997 trat Diuron in der Selz bis Mitte Juli nur sporadisch auf, danach bis Dezember in fast jeder Periode. In den darauffolgenden Jahren war eine nahezu ganzjährige Belastung nachweisbar. Die Konzentrationsmaxima bewegten sich zwischen 0,50 µg/L (1997) und 0,8 µg/L (2000). Die Gesamtfrachten im verkürzten Beprobungsjahr 1997 lagen bei 1330 g, 1998 bei

3440 g, 1999 bei 3217 g und 2000 bei 3411 g (Anlage B 4.1- 4.4). Während 1997 und 1998 die Frachten stark schwankten und die höchste Fracht 1998 im November auftrat, was auf Einträge aus behandelten Flächen hinweist, zeigt die Fracht 1999 und 2000 mit dem Maximum Ende April/Anfang Mai den typischen Verlauf eines landwirtschaftlich eingesetzten Herbizids. Im Vergleich zu den anderen Harnstoff-Derivaten, die fast durchgängig nachweisbar waren, treten beim Diuron bis auf eine Ausnahme (Isoproturon 1999), sowohl was die Konzentrationen als auch die Frachten betrifft, die höchsten Maximalwerte auf.

In der KA Hahnheim lag Diuron 1997, 1998 und 2000 abgesehen von zwei Ausnahmen im Winter 2000/01, stets über der Nachweis- und Bestimmungsgrenze mit Maximalwerten von bis zu 3,5 µg/L (Anlage B 4.5- 4.7).

Die maximal empfohlene Einsatzmenge des Diuron ist mit > 4000 g/ha überdurchschnittlich hoch (Kap. 2.3.2).

Der seit 1951 erstmals beschriebene Wirkstoff wurde jahrzehntelang als Totalherbizid eingesetzt, auch in Produkten zur Flächenfreihaltung im Kleingarten- und Gewerbebereich. Charakteristisch ist die geringe Selektivität und die hohe Persistenz des Stoffes.

Diuron ist durch den jahrelangen Einsatz der Deutschen Bahn AG zwecks Unkrautbekämpfung an Gleisanlagen von besonderer Bedeutung.

Aufgrund der geringen Löslichkeit und der relativ hohen Adsorption an Bodenkolloide (Koc-Wert 800 [ $l \cdot kg^{-1}$ ]) sollte der Wirkstoff überwiegend in der oberen Bodenschicht verbleiben [6].

Aufgrund dieser Eigenschaften wurde Diuron besonders für den Einsatz im Obst- und Weinbau empfohlen.

Das Auftreten von Diuron im Grundwasser führte zu einer kritischen Neubewertung der Zulassung. Die Biologische Bundesanstalt in Braunschweig hat 1996 entschieden, dass Diuron nicht weiter zur Pflanzenentfernung auf Bahngleisen eingesetzt werden darf [16].

Eine Auflistung der Anwendungsverbote für Diuron findet sich in einer Broschüre des Landesamtes für Pflanzenbau und Pflanzenschutz [17].

Derzeit zugelassen sind nach der Datenbank des BVL (Tab.4) 12 Diuron-haltige Mittel, davon 6 in Kombination mit Glyphosat.

Für einige Anwendungsgebiete (Gleisanlagen, kommunale und private Flächenfreihaltung) wurde Diuron von dem neueren Wirkstoff Glyphosat ersetzt. Beim Einsatz gemäß „Guter fachlicher Praxis“ ist theoretisch mit einer geringeren Gefährdung des Grundwassers durch das Pflanzenschutzmittel zu rechnen (siehe Abschnitt GLYPHOSAT), da dies einen extrem hohen Koc-Wert hat, also noch besser an organische Matrix sorbiert als Diuron.

## ISOPROTURON

Bei den Isoproturoneinträgen (Anlage B 5.1 - 5.4) in der Selz traten 2 jahreszeitliche Konzentrationsmaxima auf. 1997 lag das Maximum mit 0,25 µg/L Ende August, 1998 mit 0,30 µg/L Ende März und 1999 mit 0,70 µg/L Anfang August. In 2000 wurde die Nach-

weisingrenze nur in einigen wenigen Proben überschritten. Das Maximum trat im März/April auf. Darin spiegeln sich ganz offensichtlich die Anwendungsschwerpunkte wider (Vor- und Nachlaufherbizid bei Sommer- und Wintergetreide).

Die Frachten beliefen sich 1997 auf 624 g, 1998 auf 897 g, 1999 auf 2575 g und sanken aufgrund der wenigen Nachweise in 2000 auf eine Gesamtfracht von 600 g. 1999 traten zwei Perioden mit sowohl überdurchschnittlich hohen Konzentrationen als auch hohen durchschnittlichen Abflüssen auf, die ca. 30% der Gesamtfracht (-schätzung) ausmachen. In 2000/01 sind die Isoproturon-Belastungen deutlich zurückgegangen, was sich auch beim Mittelwert und den Maxima zeigt.

Im Ablauf der Kläranlage Hahnheim (Anlage B 5.5 – 5.7) traten im Jahr 1997 zwei erhöhte Konzentrationspeaks mit 0,40 µg/L und 0,24 µg/L auf, 1998 ein Maximum von 0,59 µg/L und im Probenahmezeitraum 2000/01 sind die Einträge sowohl im Sommer als auch im Winter nachweisbar. Isoproturon wird auch als Herbizid im Wintergetreide eingesetzt, wie die vereinzelt Funde im Oktober und Januar zeigen.

Während die Bedeutung von Isoproturon im Selz- Einzugsgebiet von 1997-1999 scheinbar zugenommen hatte, ist bei Metobromuron eine gegenläufige Entwicklung festzustellen, obwohl die empfohlene Wirkstoffaufwandmenge von 1000-2000 g/ha (Kap. 2.3.2 Tabelle 3) ähnlich hoch liegt wie bei Isoproturon.

Aktuell (November 2002) sind nach der Datenbank des BVL 7 Herbizid-Produkte auf Isoproturon-Basis zugelassen, aber nur 1 Mittel auf Basis von Metobromuron.

#### METOBROMURON

1997 lagen beim Metobromuron (Anlage B 6.1 - 6.4) nur zwei von 22 Werten unter der Nachweisgrenze. Auffallend hier war die Entwicklung in den darauffolgenden Jahren, in denen 1998 die Zahl der n.n.- Befunde auf 10 von 23 Proben stieg, und 1999 nur noch zwei Werte von 26 Proben über der Nachweisgrenze lagen. Erwartungsgemäß ist die geschätzte Fracht von 1997 mit 661 g auf 299 g (1999) zurückgegangen. In 2000 lagen sämtliche Werte unter der Nachweisgrenze.

Im Ablauf der Kläranlage Hahnheim (Anlage B 6.5 - 6.7) lag 1997 nur eine Probe über der Nachweisgrenze (0,05 µg/L), während die Einträge 1998 mit einem Maximum von 0,44 µg/L auf eine stetige Anwendung hindeuten. Von 13 Proben lagen nur zwei unterhalb der Nachweisgrenze. In 2000/01 wurde der Wirkstoff nur einmal im März gemessen.

#### CHLORTOLURON

Chlortoluron ist seit November 1998 nicht mehr zugelassen; in 2000 wurde der Wirkstoff nicht mehr oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden.

#### 4.2.5 Auswertung der Phenoxycarbonsäuren

Die Messergebnisse der Phenoxycarbonsäuren von der Selzmündung und vom Ablauf der Kläranlage Hahnheim sind in den Anlagen B 8.1 bis B 11.7 tabellarisch und grafisch dargestellt.

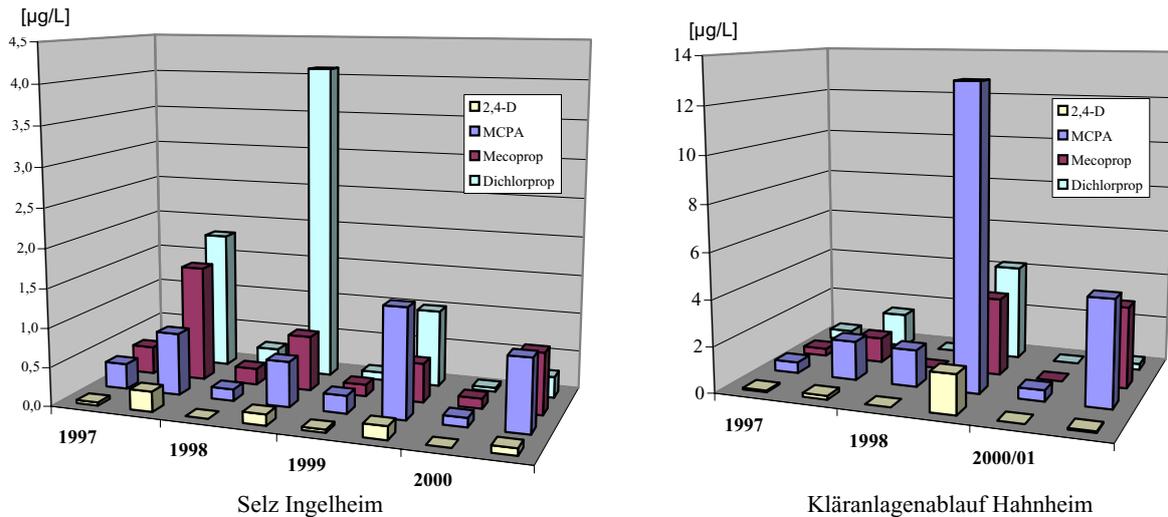
**Tabelle 27: Phenoxycarbonsäuren im Überblick**

Konzentrationen [ $\mu\text{g/L}$ ]			MCPA	Dichlorprop	Mecoprop	2,4-D
Selz Ingelheim	1997	Mittel.	0,33	0,36	0,36	0,04
		Max.	0,80	1,8	1,5	0,26
	1998	Mittel.	0,15	0,28	0,21	-
		Max.	0,58	4,1	0,71	0,14
	1999	Mittel.	0,23	0,10	0,15	0,04
		Max.	1,4	1,0	0,50	0,17
	2000	Mittel.	0,12	0,05	0,13	-
		Max.	0,93	0,27	0,79	0,09
Konzentrationen [ $\mu\text{g/L}$ ]						
Ablauf KA Hahnheim	1997	Mittel.	0,48	0,44	0,33	0,07
		Max.	1,7	1,5	1,1	0,16
	1998	Mittel.	1,6	0,60	0,53	-
		Max.	13	4,2	3,4	1,7
	2000/01	Mittel.	0,48	0,05	0,20	-
		Max.	4,6	0,26	3,5	0,06
Frachten [g/d]						
Selz Ingelheim	1997	Mittel.	11	13	12	1,5
		Max.	31	70	43	6,9
	1998	Mittel.	6	13	8,3	-
		Max.	29	177	40	5,4
	1999	Mittel.	12	6,6	9	2,1
		Max.	132	82	49	12
	2000	Mittel.	6,7	2,9	6,9	-
		Max.	55	16	47	3,2
Ablauf KA Hahnheim	1997	Mittel.	1,2	1,2	0,88	0,18
		Max.	3,7	4,6	3,6	0,38
	1998	Mittel.	5,1	1,8	1,4	-
		Max.	44	12	7,4	6,0
	2000/01	Mittel.	1,6	0,14	0,33	-
		Max.	13	0,70	2,1	0,30

- überwiegend n.n.

Die Phenoxycarbonsäuren sind aufgrund ihrer guten Wasserlöslichkeit und ihrer niedrigen Koc- Werte relativ mobil. Trotz der vergleichsweise guten Abbaubarkeit sind alle vier Wirkstoffe häufig nachweisbar. MCPA, Dichlorprop und Mecoprop treten in der Selz in mittleren Tagesfrachten um 10 g/d auf.

Aktuell zugelassen sind 15 Mittel auf Basis von MCPA, jeweils 10 Mittel mit Mecoprop und 2,4-D sowie 5 Mittel mit Dichlorprop (Tab.4).



**Abb. 15 und 16:** Verlauf der Konzentrationen in der Selz bei Ingelheim/ Mittelwerte und Maxima und Verlauf der Konzentrationen im Kläranlagenablauf in Hahnheim/ Mittelwerte und Maxima

#### MCPA

MCPA (Anlage B 8.1 - 8.4) war 1997 in der Selz bei Ingelheim durchgängig nachweisbar. 1998, 1999 und 2000 lagen vereinzelt Werte unter der Nachweisgrenze (Kap. 4.2.1 Tabelle 17: Pflanzenschutzmittel in der Selz / Nachweise und Konzentrationsmittelwerte 1997-2000).

Der hauptsächliche Anwendungszeitraum ist von April-Juli, der Wirkstoff ist dennoch in allen vier Jahren ganzjährig auch in den Wintermonaten im Gewässer vorzufinden.

Die Maxima von 1997 und 1998 liegen bei 0,80 µg/L und 0,58 µg/L. In 1999 treten zwei ausgeprägte Konzentrationsspitzen von 1,4 µg/L und 1,2 µg/L (April/Juli) auf, in 2000 beträgt das Maximum im April/Mai 0,93 µg/L.

Bei der Gesamtfracht trafen, wie beim Isoproturon, die Konzentrations- und Abflussmaxima im gleichen Zeitraum aufeinander. Offensichtlich werden hier relevante Frachtanteile über den Eintragsweg „Oberflächenabfluss“ transportiert.

Im Ablauf der Kläranlage Hahnheim (Anlage B 8.5 - 8.7) ist MCPA in beiden Jahren in allen Proben nachweisbar. Das Maximum mit 1,7 µg/L war 1997 der einzige Wert über 1,0 µg/L, dagegen lagen 1998 drei Werte (2,1 µg/L, 4,3 µg/L und 13 µg/L) zu Beginn der Probenahme über 1,0 µg/L. Der Maximalwert mit 13 µg/L war im Vergleich zu den anderen untersuchten Wirkstoffen des gesamten Messprogramms der dritt-höchste Wert. In 2000/01 war MCPA fast durchgängig nachweisbar mit einem Maximum im August 2000 von 4,6 µg/L.

Die Gesamtfracht von 129 g MCPA (1997) wurde 1998 mit 920 g um ein Vielfaches übertroffen und liegt 2000 bei 555 g. Das Maximum 1998 mit 44 g/d lag weit über dem Maximalwert von 1997 mit 3,7 g/d und 2000 mit 13 g/d. 67 % der Gesamtfracht 1998 werden allein von einer Probe (30.03.-12.04.) berechnet, wo eine hohe Konzentration und ein relativ hoher Abfluss zusammentreffen.

## DICHLORPROP

Bis auf 1997 beschränkten sich die Funde von Dichlorprop (Anlage B 9.1 - 9.4) in der Selz im wesentlichen auf die empfohlenen Anwendungszeiträume April-Mai. Die Messergebnisse der Konzentrationsbelastungen reichten von maximal 1,0 µg/L (1999) über 1,8 µg/L (1997) zu 4,1 µg/L (1998) und 0,27 µg/L in 2000.

In der Kläranlage (Anlage B 9.5 - 9.7) liegen die Konzentrationen in den untersuchten Jahren bis auf einen Wert im März 1997 über der Nachweisgrenze, 1998 trat Dichlorprop durchgängig auf und in 2000 liegen rd. 70% der Proben über der Nachweisgrenze. Die höchste Belastung trat 1997 in zwei Proben im Mai auf: 1,4 µg/L und 1,5 µg/L. 1998 waren die bedeutendsten Konzentrationsspitzen in der Kläranlage im ersten Drittel des Messprogramms von März bis Mitte Mai (Maximum 4,2 g/d). Analoge Konzentrationsverläufe finden sich in der Selz wieder.

Dies entspricht den ausgewiesenen Anwendungszeiträumen dieses Wirkstoffs und die Einträge sind daher leicht nachvollziehbar. Lediglich in 2000 trat das Maximum im August mit 0,26 µg/L auf, im Frühjahr sind kleinere Peaks feststellbar.

## MECOPROP

Beim Mecoprop (Anlage B 10.1 - 10.4) erreichten in der Vegetationszeit die Konzentrationspitzen in der Selz 1,5 µg/L (1997), 0,71 µg/L (1998), 0,5 µg/L (1999) und 0,79 µg/L in 2000. Die Belastungen treten in allen vier Jahren nahezu ganzjährig auf.

In der Kläranlage (Anlage B 10.5 - 10.7) gestaltet sich die jahreszeitliche Verteilung der Maxima ähnlich wie bei den übrigen Wuchsstoffen. Die Haupteinträge verteilen sich auf den Probenahmebeginn von März bis Mai. Mit 3,4 µg/L lag der höchste Wert 1998 im März, 2000/01 bei 3,5 µg/L im Mai. Das Frachtmaximum stieg um mehr als das Doppelte von 3,6 g/d (1997) auf 7,4 g/d (1998) und betrug 2000 2,1 g/d.

## 2,4 D

2,4-D (Anlage B 11.1 - 11.4) ist in der Selz im Vergleich zu den anderen Phenoxy-carbonsäuren seltener nachgewiesen worden; die empfohlene Aufwandmenge liegt mit 750 g/ha deutlich unter den Empfehlungen für die übrigen Phenoxy-carbonsäuren. Die Zahl der Werte über der Nachweisgrenze variierte an der Messstelle in Ingelheim zwischen 17 (1999) und 3 (2000). Entsprechend schwankten die Konzentrationsmaxima zwischen 0,09 µg/L (2000) und 0,26 µg/L (1997). Die gefundene Maximalfracht ist vergleichsweise gering und pendelt zwischen 3,2 g/d (2000) und 12 g/d (1999).

Im Ablauf der Kläranlage Hahnheim (Anlage B 11.5 - 11.7) wurde der Wirkstoff 1997 in 8 von 8 Proben nachgewiesen, 1998 und 2000/01 waren nur noch 2 Proben belastet. 2,4-D ist somit einer der wenigen Wirkstoffe, die 1998 und 2000/01 seltener auftraten als 1997.

#### 4.2.6 Auswertung der sonstigen Herbizide

Die Messergebnisse der sonstigen Herbizide, die nicht einem einheitlichen Strukturtyp zuzuordnen sind, von der Selzmündung und vom Ablauf der Kläranlage Hahnheim sind in den Anlagen B 12.1 bis B 22.1 tabellarisch und grafisch dargestellt.

**Tabelle 28: Herbizide im Überblick**

Konzentrationen [ $\mu\text{g/L}$ ]			Metamitron	Ethofumesat	Bentazon	Fluroxypyr	Chloridazon	Phenmedipham	AMPA
Selz Ingelheim	1997	Mittel.	0,18	0,05	0,32	0,12	0,22	0,04	2,0
		Max.	1,8	0,24	0,94	0,32	1,4	0,19	2,6
	1998	Mittel.	0,14	0,20	0,30	0,14	-	-	1,3
		Max.	1,0	1,0	0,69	0,83	0,70	0,08	2,2
	1999	Mittel.	-	0,16	0,16	0,06	0,09		1,4
		Max.	0,77	1,6	0,38	0,43	0,79		3,6
	2000	Mittel.	-	0,15	0,21	0,08	0,10		1,4
		Max.	0,13	1,3	1,4	0,5	0,36		2,8
Ablauf KA Hahnheim	1997	Mittel.	6,7	2,1	2,4	0,81	1,5	0,20	2,4
		Max.	18	3,5	3,5	2,4	4,2	0,31	2,9
	1998	Mittel.	3,2	1,2	2,1	0,57	0,50	0,08	2,7
		Max.	10	4,1	3,3	2,6	2,4	0,27	3,8
	2000/01	Mittel.	0,56	0,68	0,90	0,13	0,13		2,0
		Max.	4,9	3,0	1,6	0,98	0,77		4,8
Frachten [g/d]									
Selz Ingelheim	1997	Mittel.	8	1,5	12	4,4	8	1,5	72
		Max.	100	9,2	33	15	38	5,4	87
	1998	Mittel.	6,1	7,6	13	5,8	-	-	39
		Max.	59	41	40	48	30	1,7	68
	1999	Mittel.	-	9,2	9,4	3,5	5,5		56
		Max.	61	128	30	34	63		128
	2000	Mittel.	-	8,4	11	4,3	5,7		73
		Max.	9,2	94	57	30	22		151
Ablauf KA Hahnheim	1997	Mittel.	17	5,2	5,9	1,9	3,7	0,48	6,2
		Max.	50	11	7,7	5,1	9,3	0,70	8,9
	1998	Mittel.	9,3	3,4	5,8	1,8	1,6	0,20	6,1
		Max.	38	15	12	9,3	8,7	0,60	11
	2000/01	Mittel.	1,5	1,1	3,0	0,42	0,40		6,5
		Max.	19	10	3,9	4,1	3,0		16

nicht gemessen

- überwiegend n.n.

Der wichtigste Vertreter dieser Gruppe ist das Glyphosat, das in 58 aktuell (November 2002) zugelassenen Mitteln eingesetzt wird.

Metamitron ist in 6 zugelassenen Mitteln enthalten, einmal in Kombination mit Ethofumesat.

Ethofumesat ist Bestandteil von insgesamt 11 zugelassenen Mitteln, Bentazon von insgesamt 5, Fluroxypyr von insgesamt 6 Mitteln.

Chloridazon ist in Kombination mit Quinmerac in einem Mittel auf dem Markt.

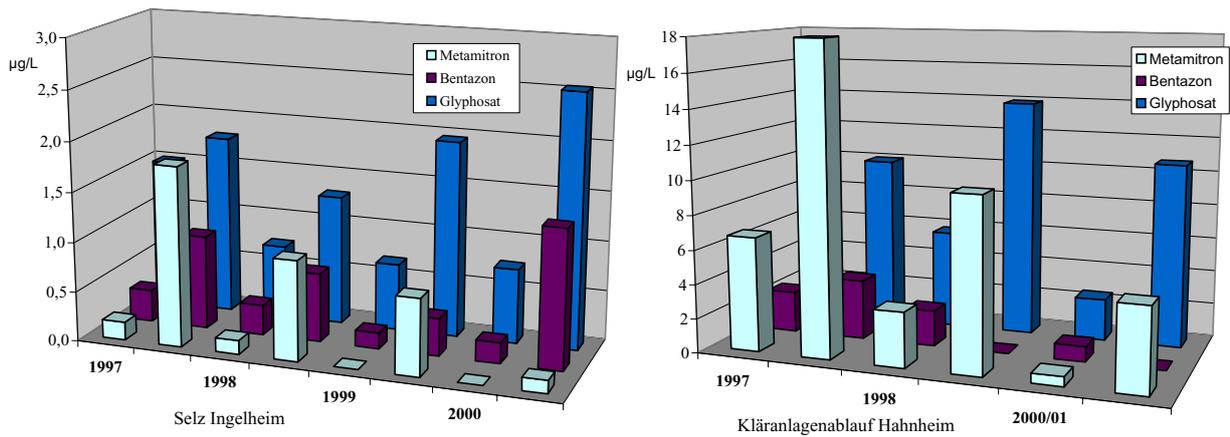


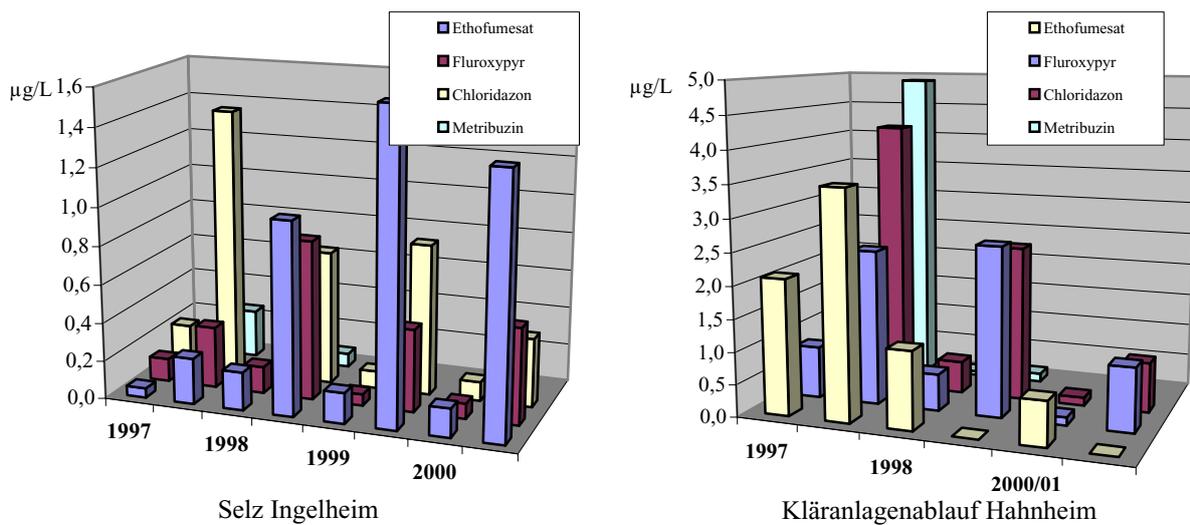
Abb. 17: Verlauf der Konzentrationen der Herbizide in der Selz bei Ingelheim und im Kläranlagenablauf in Hahnheim/ Mittelwerte und Maxima

Tabelle 29: Herbizide im Überblick

Konzentrationen [µg/L]			Metribuzin	Metazachlor	Propyzamid	Bromoxynil	Pendimethalin	Haloxyfop	Fluazifop
Selz Ingelheim	1997	Mittel.	0,05	-	-	n.n.	0,02		
		Max.	0,25	0,39	0,17	n.n.	0,05		
	1998	Mittel.	0,02	n.n.	0,03	-	n.n.		
		Max.	0,07	n.n.	0,26	n.b.	n.n.		
	1999	Mittel.		n.n.					-
		Max.		n.n.					0,15
	2000	Mittel.		n.n.			n.n.	-	-
		Max.		n.n.			n.n.	0,35	0,06
Ablauf KA Hahnheim	1997	Mittel.	0,74	n.n.	-	n.n.	0,04		
		Max.	4,9	n.n.	0,14	n.n.	0,06		
	1998	Mittel.	0,06	n.n.	n.n.	-	n.n.		
		Max.	0,13	n.n.	n.n.	n.b.	n.n.		
	2000/01	Mittel.		n.n.			n.n.	-	n.n.
		Max.		n.n.			n.n.	0,39	n.n.
Frachten [g/d]									
Selz Ingelheim	1997	Mittel.	1,4	-	-	n.n.	0,7		
		Max.	5	n.n.	5,7	n.n.	2,7		
	1998	Mittel.	0,86	n.n.	-	n.n.	n.n.		
		Max.	2,1	n.n.	9,7	n.n.	n.n.		
	1999	Mittel.		n.n.					-
		Max.		n.n.					
	2000	Mittel.		n.n.			n.n.	-	-
		Max.		n.n.			n.n.	25	3,6
Ablauf KA Hahnheim	1997	Mittel.	1,6	n.n.	-	n.n.	0,1		
		Max.	11	n.n.	0,24	n.n.	0,19		
	1998	Mittel.	0,20	n.n.	n.n.	-	n.n.		
		Max.	0,50	n.n.	n.n.	0,14	n.n.		
	2000/01	Mittel.		n.n.			n.n.	-	n.n.
		Max.		n.n.			n.n.	1,2	n.n.

nicht gemessen

- überwiegend n.n.



**Abb. 18:** Verlauf der Konzentrationen der Herbizide in der Selz bei Ingelheim und im Kläranlagenablauf in Hahnheim/ Mittelwerte und Maxima

#### METAMITRON

Der Haupt- Anwendungszeitraum für das Rübenherbizid Metamitron (Anlage B 12.1 - 12.4) von April bis Juni deckt sich weitestgehend mit dem Auftreten der im Gewässer gefundenen Belastungen. Die Konzentrationsmaxima von 1,8 µg/L (1997) und 1,0 µg/L (1998) in Ingelheim liegen genau um den Faktor 10 niedriger als die Maxima vom Kläranlagenablauf in Hahnheim (Anlage B 12.5 - 12.7) mit 18,3 µg/L (1997), der absolute Maximalwert eines Einzelstoffs an dieser Messstelle überhaupt und 10 µg/L (1998).

Die Maximalfracht der Selz in Ingelheim lag 1997 mit 100 g/d doppelt so hoch wie die Maximalfracht beim Kläranlagenablauf in Hahnheim 1997 (50 g/d). Genau umgekehrt verhält es sich mit der Maximalfracht in 2000 in Ingelheim. Diese ist mit 9 g/d nur halb so hoch wie die Maximalfracht in der Kläranlage in 2000 mit 19 g/d. Bis auf eine Ausnahme wurde Metamitron in den Jahren 1997 und 1998 in allen Proben im Kläranlagenablauf in Hahnheim nachgewiesen. Bei der ganzjährigen Beprobung 2000/01 taucht der Wirkstoff überwiegend von März-August auf. Im Winter (November/Dezember) wird Metamitron nur einmal nachgewiesen. In den Hauptanwendungszeiten Mai/Juni werden 1997 87 % der Gesamtfracht ins Gewässer eingetragen.

#### ETHOFUMESAT

Bei Ethofumesat (Anlage B 13.1 - 13.4) ist der Haupt- Anwendungszeitraum ebenfalls April bis Juni, die Hauptmengen werden von April bis August emittiert. Die Gesamtfracht in Ingelheim war 1997 noch relativ unbedeutend mit 413 g, stieg 1998 auf 2449 g, erreichte 1999 den Wert von 3335 g und betrug 2000 noch 3040 g. Damit betrug 1999 die Ethofumesatfracht das 3-fache der Metamitronfracht, obwohl die empfohlene Aufwandmenge nur halb so hoch ist wie bei Metamitron. Während die Metamitronfrachten rückläufig waren, stiegen die Ethofumesat-Frachten an. Metamitron baut sich bekanntermaßen gut fotolytisch ab [24]. Diese Ei-

genschaft ist eine Erklärung für die rasche Abnahme unmittelbar nach der Anwendungszeit. Beide Herbizide werden für den Einsatz im Zuckerrübenanbau empfohlen, „konkurrieren“ also um die gleichen Zielflächen.

In Hahnheim (Anlage B 13.5 - 13.7) lag Ethofumesat bis auf zwei Ausnahmen im März und September 1998 immer in Konzentrationen über der Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze vor. In 2000 wurde Ethofumesat durchgängig von März bis Dezember nachgewiesen. Die Haupteinträge ins Gewässer fanden 1997 in den Monaten Mai bis Juni statt. Die Maximalkonzentrationen bewegen sich zwischen 3,0 µg/L und 4,1 µg/L, die Maximalfrachten zwischen 10 g/d und 15 g/d.

### BENTAZON

Bentazon (Anlage B 14.1 - 14.4) ist der einzige Wirkstoff, der von 1997-2000 während des gesamten Untersuchungszeitraums in Ingelheim in der Selz und 1997-1998 und 2000/01 (Anlage B 14.5 - 14.7) im Kläranlagenablauf Hahnheim durchgängig im Gewässer gefunden wurde. Die Konzentrationsmaxima in Ingelheim nahmen von 0,94 µg/L (1997) über 0,69 µg/L (1998) bis 0,38 µg/L (1999) ab und hatten mit 1,4 µg/L den höchsten Maximalwert in 2000. Bis auf das Maximum im Januar in der Selz bei Ingelheim traten die Maxima alle im Frühsommer (Juni/Mai) auf, die Minima zwischen September und Dezember. Die Gesamtfracht lag bei 2667 g/ Jahr (1997) mit einem Spitzenwert von 33 g/d und stieg im darauffolgenden Jahr 1998 auf 4296 g. Das Maximum erreichte 40 g/d. 1999 lag die Gesamtfracht bei 3431 g und hatte einen Maximalwert von 30 g/d, in 2000 war die Gesamtfracht 3971 g mit einem Maximalwert von 56 g/d Ende Januar. 1998 traten 39% der Bentazonfrachten in den Monaten April-Juni auf, dem Hauptanwendungszeitraum, in den übrigen Monaten wurden 61% der Jahresfracht transportiert. 1998 und 2000 war außer in der Hauptanwendungszeit im Frühjahr ein zweiter Anstieg der Fracht im Winterhalbjahr zu erkennen.

Im Ablauf der Kläranlage Hahnheim bewegt sich das Konzentrationsmaximum zwischen 1,6 µg/L (2000/01) und 3,5 µg/L (1997); die Frachtmaxima zwischen 3,9 g/d (2000/01) und 12 g/d (1998).

### FLUROXYPYR

Die empfohlene Aufwandmenge für Fluroxypyr (Anlage B 15.1 - 15.4) liegt mit 180 g/ha deutlich unterhalb aller anderen in Kapitel 2.3.2 (Tab.5) aufgelisteten Herbizidwirkstoffe.

1997 war der Wirkstoff in der Selz bei Ingelheim trotzdem bis auf zwei Ausnahmen fast durchgängig vorzufinden, danach nahm die Zahl der unbelasteten Proben zu: 1998 7 von 23, 1999 14 von 26 und 2000 9 von 26. Aus den Abbildungen sind die Hauptbelastungszeiträume im April-Juni deutlich hervorgehoben. Die Maxima lagen 1997 bei 0,32 µg/L, 1998 bei 0,83 µg/L und 1999 wieder etwas niedriger bei 0,43 µg/L und 2000 bei 0,5 µg/L.

In Hahnheim (Anlage B 15.5 - 15.7) traten 1997 und 1998 im April und Mai die Hauptkonzentrationsspitzen auf. Die Maxima lagen bei 2,4 µg/L und 2,6 µg/L, in 2000/01 war Fluroxypyr von Februar bis August, entsprechend dem Messzeitraum der Jahre 1997 und 1998 durchgängig nachweisbar mit einem Maximalwert von 0,98 µg/L.

## CHLORIDAZON

Chloridazon (Anlage B 16.1 - 16.4 ) hat in der Selz in dieser Gruppe nach Metamitron (1,8 µg/L) und Ethofumesat (1,6 µg/L) das dritthöchste Konzentrationsmaximum von 1,4 µg/L (Juni 1997). Wie Metamitron und Ethofumesat wird es für den Einsatz in Zuckerrüben empfohlen. Nur AMPA und Glyphosat treten in auffallend höheren Konzentrationen und Frachten auf. Beim Chloridazon reichte die Hauptbelastungsphase im ersten Halbjahr 1997 von März bis Juli; danach waren die Werte ab Mitte Juli bis Jahresende immer unter der Nachweisgrenze. 1998 traten nur von Ende April bis Juni 3 positive Befunde auf, 1999 von März bis Juni 8 positive Befunde. In 2000 war nur ein Wert im Januar unter der Nachweisgrenze. Die Spitzenbelastungen wurden im Mai und Oktober gefunden.

Chloridazon trat im Ablauf der Kläranlage Hahnheim (Anlage B 16.5 - 16.7 ) 1997 durchgängig, 1998 von August bis September und 2000/01 in allen Proben außer von Juli bis Oktober auf. Im Mai/ Juni trat in sämtlichen Jahren die jeweils höchste Belastung auf.

## GLYPHOSAT

Glyphosat ist ein nicht-selektives Herbizid gegen einjährige und ausdauernde „Ungräser“ und „Unkräuter“. Es wirkt ausschließlich über die oberirdische Masse, vorwiegend über die Blätter.

Im landwirtschaftlichen Bereich wird der Wirkstoff für fast alle Kulturen empfohlen, einschließlich Wein- und Obstbau sowie zur Freihaltung von Wegen. Darüber hinaus wird Glyphosat auch für Haus- und Kleingärten zur Unkrautbekämpfung angeboten und auf Gleisanlagen ausgebracht (Ersatz für Diuron). Derzeit (Stand November 2002) sind 58 Glyphosat- Mittel auf dem Markt, davon 2 Kombinationspräparate mit Diuron.

Der Koc-Wert von 12.000 (l\*kg-1) ist mit großem Abstand zu sämtlichen anderen untersuchten Wirkstoffen auffallend hoch. Dies war bei der Zulassung des Wirkstoffs durch die biologische Bundesanstalt einer der Gründe, den Wirkstoff als immobil d. h. hinsichtlich der Oberflächengewässergefährdung als weniger bedenklich einzustufen. Der  $DT_{50}$  im Wasser variiert laut Perkow zwischen einigen wenigen Tagen bis zu 91 Tagen [18]. Das Hauptabbauprodukt ist Aminomethylphosphonsäure (AMPA).

Nachdem bei der LUFA Speyer ein geeignetes Analyseverfahren entwickelt worden war, wurden im Rahmen eines Sondermessprogramms erstmals 1997 und 1998 einzelne Proben auf Glyphosat und das Abbauprodukt AMPA in der Selz bei Ingelheim untersucht (Anlage B 17.1- 17.2). Die durchweg hohe Belastung der Orientierungsproben veranlasste die zeitüberdeckende Untersuchung 1999 und 2000.

Wie in den orientierenden Voruntersuchungen lagen 1999 und 2000 sämtliche Ergebnisse in der Selz (Anlage B 17.3- 17.4) über der Nachweisgrenze. Die Maximalwerte von 1999 mit 2,0 µg/L und in 2000 mit 2,5 µg/L traten im Hauptanwendungszeitraum April/Mai auf. Die Frachten haben mit 156 g/d (1999) und 152 g/d (2000) im April/Mai ihren Maximalwert. Die Gesamtfracht über das gesamte Jahr 1999 lag bei 11.857 g und 2000 bei 14.461 g und war damit außergewöhnlich hoch. Auffallend ist bei diesem Wirkstoff, wie bei Bentazon die ganzjährig auftretende hohe Belastung im Gewässer.

Die Ergebnisse des KA-Ablaufs Hahnheim von 1997, 1998 und 2000/01 sind in Anlage B 17.5-17.7 dargestellt.

Der Wirkstoff wurde in extrem hohen Konzentrationen emittiert ( Maximum von 1997 10 µg/L, 1998 14 µg/L, 2000/01 11 µg/L). 14 µg/L war im gesamten Messprogramm der dritthöchste Konzentrationswert, der gemessen wurde. Wegen der über den Koc-Wert beschriebenen, unter Standardbedingungen sehr starken Bindung an die organische Substanz, wurde Glyphosat als weitgehend „immobil“ betrachtet. Obwohl Klärschlamm zu etwa 2/3 aus organischer Substanz besteht und die Verweildauer des Abwassers in einer biologischen Reinigungsstufe ca. 8 h beträgt, trat Glyphosat im Kläranlagenablauf in sämtlichen Proben in erheblichen Konzentrationen auf. Die Frachten erreichten Maximalwerte von 22 g/d (1997), 25 g/d (1998) und 45 g/d (2000/01) .

Offen bleibt die Frage, welche Frachtanteile an Klärschlamm adsorbiert werden und innerhalb welcher Zeit ein Abbau stattfindet. Das „Schlammalter“ in der Biologie einer kommunalen Kläranlage „mit Nitrifikation“ beträgt 7- 10 Tage. Mit „integrierter Stickstoffelimination“ können es bis zu 25 Tagen sein. Danach müsste eine einmalige Stoßbelastung vollständig eliminiert sein.

## AMPA

Das Hauptabbauprodukt von Glyphosat ist AMPA (Aminomethylphosphonsäure). Diese Substanz ist darüber hinaus auch Abbauprodukt von Aminopolyphosphonat-Komplexbildnern, wie sie in Wasch- und Reinigungsmittel eingesetzt werden, sodass eine nicht landwirtschaftlich verursachte „Grundbelastung“ im Gewässer zu erwarten ist.

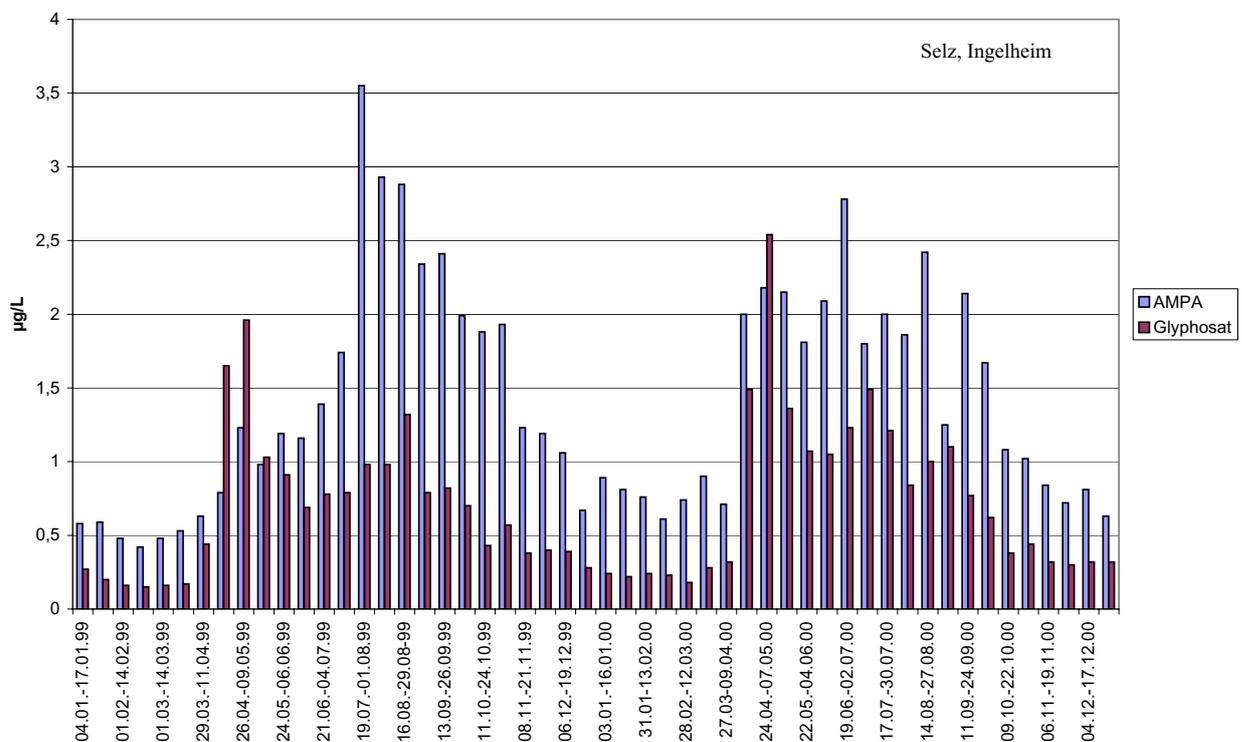


Abb. 19: Konzentrationen AMPA/Glyphosat in der Selz bei Ingelheim 1999 und 2000

Die Ergebnisse der Selzmündung von 1999 und 2000 sind in Anlage B 18.1-18.2 dargestellt.

Das Maximum mit 3,6 µg/L im Juli lag deutlich höher als beim Glyphosat. Die Maximalfracht betrug 128 g/d, die Gesamtfracht mit 20.209 g war fast doppelt so hoch wie bei Glyphosat. Die Haupteinträge ins Gewässer waren vom Juli bis Oktober. Vergleicht man die Konzentrationsverläufe von Glyphosat und AMPA, zeigt sich ein dennoch plausibler Zusammenhang: Das Sommermaximum bei AMPA tritt etwa 2 1/2 Monate nach dem Frühjahrsmaximum des Glyphosat auf, der  $DT_{50}$  im Wasser von Glyphosat wird mit ca. 60 Tagen angegeben [18].

Die Ergebnisse vom Kläranlagenablauf in Hahnheim sind in Anlage B 18.3-18.5 dargestellt.

In den Jahren 1997, 1998 und 2000/01 waren die Einträge über den gesamten Messzeitraum nachweisbar. Eine Zuordnung der Frachten zu den möglichen Quellen ist mit den vorhandenen Daten nicht leistbar.

#### PHENMEDIPHAM, METRIBUZIN, PENDIMETHALIN, QUINMERAC

Die Analysenergebnisse der Wirkstoffe Phenmedipham, Metribuzin, Pendimethalin und Quinmerac sind in Anlage B 19.1-22.1 dargestellt.

Die Sulfonylharnstoffe Metsulfuron-Tribenuron-Methyl und Thifensulfuron im Kläranlagenablauf Hahnheim traten von April bis Mai in Konzentrationen von bis zu 0,1 µg/L auf und sind in der Anlage B 37.1 -38.1 aufgeführt.

#### 4.2.7 Auswertung der Fungizide

Die Messergebnisse der Fungizide von der Selzmündung und vom Ablauf der Kläranlage Hahnheim sind in den Anlagen B 23.1 bis B 34.1 tabellarisch und grafisch dargestellt.

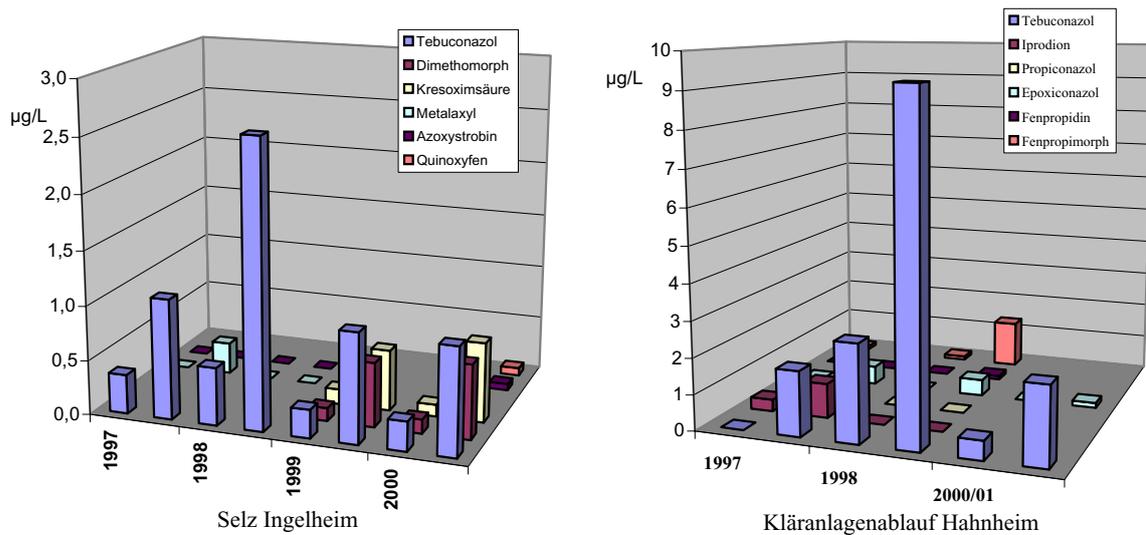


Abb. 20: Verlauf der Konzentrationen der Fungizide in der Selz und im Kläranlagenablauf Hahnheim/ Mittelwerte und Maxima

Tabelle 30: Fungizide im Überblick

		Konzentrationen [ $\mu\text{g/L}$ ]														
		Tebuconazol	Iprodion	Propiconazol	Epoxiconazol	Fenpropidin	Fenpropimorph	Metaxyl	Prochloraz	Vinehozolol	Dichlofluamid	Kesoximethyl	Penconazol	Azoxystrobin	Dimethomorph	Kresoximsäure
Selz Ingelheim	1997	Mittel.	0,36	0,03	0,03	-	-	-	-	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.		
		Max.	1,1	0,08	0,11	0,09	0,14	0,20	0,29	0,04	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.		
	1998	Mittel.	0,53	n.n.	-	n.n.	-	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.		
		Max.	2,6	n.n.	0,07	n.n.	0,09	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,06	n.n.		
	1999	Mittel.	0,26												0,12	0,14
		Max.	1,0												0,59	0,56
	2000	Mittel.	0,27			n.n.								-	0,13	0,11
		Max.	0,98			n.n.								0,06	0,68	0,73
Ablauf KA Hahnheim	1997	Mittel.	0,36	0,33	0,09	0,15	-	0,11	0,05	0,03	-	-				
		Max.	1,8	0,96	0,20	0,52	-	1,3	0,12	0,07	-	-				
	1998	Mittel.	2,7	0,16	0,09	0,08	0,04	0,10	0,03	-	-	-	n.n.	0,04		
		Max.	9,3	1,4	0,29	0,46	0,11	1,3	0,06	-	-	-	n.n.	0,15		
	2000/01	Mittel.	0,53			-								-	0,26	0,12
		Max.	2,2			0,14								0,12	1,4	0,57
		Frachten [g/d]														
Selz Ingelheim	1997	Mittel.	10	1,0	1,0	-	-	-	-	n.n.	n.n.			n.n.		
		Max.	29	3,1	3,1	3,5	3,7	5,3	7,7	2,3	n.n.	n.n.		n.n.		
	1998	Mittel.	16	n.n.	-	n.n.	-	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.		
		Max.	50	n.n.	4,5	n.n.	3,4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.		n.n.		
	1999	Mittel.	9												4,2	5,4
		Max.	30												21	31
	2000	Mittel.	12			n.n.								-	5,5	4,9
		Max.	42			n.n.								2,2	18	32
Ablauf KA Hahnheim	1997	Mittel.	1,1	0,93	0,24	0,38	-	0,27	0,14	0,07	-	-				
		Max.	6,1	3,1	0,58	1,5	-	0,67	0,41	0,18	-	-				
	1998	Mittel.	5,6	0,40	0,20	0,20	0,10	0,20	0,10	-	-	-	n.n.	0,08		
		Max.	17	3,9	0,80	0,90	0,30	0,90	0,20	-	-	-	n.n.	0,31		
	2000/01	Mittel.	1,6			-								-	0,73	0,34
		Max.	6,6			0,40								0,40	3,7	1,4

nicht gemessen

- überwiegend n.n.

## TEBUCONAZOL

Tebuconazol ist in der Selz das mit Abstand dominierende Fungizid und war sowohl in Ingelheim in der Selz als auch im Kläranlagenablauf Hahnheim ausnahmslos in jeder Probe nachweisbar.

Die empfohlene Aufwandmenge für Tebuconazol liegt mit 250-375 g/ha im unteren Drittel der untersuchten Wirkstoffpalette ( Kap. 2.3.2 Tabelle 5), das Spektrum der empfohlenen Anwendungen ist jedoch sehr breit.

Gemäß BVL- Datenbank sind 14 Tebuconazolmittel zugelassen, davon 12 Kombinationspräparate.

Der Koc-Wert ist mit 1050 [ $l \cdot kg^{-1}$ ] verglichen mit dem der übrigen Wirkstoffen sehr hoch und wird nur noch von Glyphosat übertroffen. Der Abbau verläuft mit einem  $DT_{50}$  von 130 Tagen sehr langsam.

In allen vier Jahren lag der Belastungsschwerpunkt des Gewässers in der Selz (Anlage B 23.1-23.4) in den Sommermonaten. 1997 liegt das Maximum bei 1,1  $\mu g/L$  (Juni), 1998 bei 2,6  $\mu g/L$  (August), 1999 bei 1,0  $\mu g/L$  (August) und 2000 bei 0,98  $\mu g/L$  (September). Die Gesamtfracht lag 1997 bei 2651 g, 1998 bei 5178 g, 1999 bei 3395 g und 2000 bei 4511 g.

Die Maximalbelastung im Kläranlagenablauf in Hahnheim lag 1997 bei 1,8  $\mu g/L$  im Juni/ Juli und 1998 von Juli-August (4,7  $\mu g/L$  - 9,3  $\mu g/L$ ) und 2000/01 bei 2,2  $\mu g/L$  im August/ September und spiegelt somit den vorwiegenden Einsatzzeitraum dieses Wirkstoffes wider. (Anlage B 23.5- 23.7).

Der unterschiedlich lange Messzeitraum am Ablauf der Kläranlage macht die Grenzen einer verkürzten Messperiode hinsichtlich des Auftretens und Nachweises dieses Stoffes deutlich sichtbar (siehe Kapitel 3.2 Abb.7). Im Jahre 1997 wurde nur der Beginn der Einträge ins Gewässer erfasst. 1997 lag die Fracht über dem gesamten Zeitraum bei 125 g die vergleichbare Teilfracht 1998 beträgt 91 g. Die Gesamtfracht von 1998 mit 1013 g verdeutlicht, dass die Haupteintragsphase erst im Juli beginnt und bis September anhält.

#### IPRODION

Iprodion (Anlage B 24.1) war 1997 in Ingelheim in 8 Proben nachweisbar. 1998 lag keine der Proben über der Nachweisgrenze. 1999 und 2000 wurde der Wirkstoff aus dem Messprogramm genommen. Die Konzentrationen erreichten Ende Juni bis Anfang Juli ihr Maximum mit 0,08  $\mu g/L$ . Die Gesamtfracht betrug 261 g, das Frachtmaximum lag bei 3,1 g/d.

In Hahnheim Anlage (B 24.2 - 24.3) war der Wirkstoff 1997 mit einem Konzentrationsmaximum von 0,96  $\mu g/L$  in sämtlichen Proben nachweisbar. Bei der Auswertung der Daten von 1998 fällt das Maximum mit 1,4  $\mu g/L$  als einmaliges Ereignis während der Messperiode auf. Dieser Maximalwert hebt sich deutlich von den übrigen Konzentrationsbelastungen ab, die zwischen  $< 0,03 \mu g/L$  und 0,08  $\mu g/L$  schwanken.

#### PROPICONAZOL

Die Einträge von Propiconazol (Anlage B 25.1 - 25.2) in Ingelheim beschränken sich 1997 auf die Monate Mai bis Anfang Juli und erreichten ein Maximum von 0,11  $\mu g/L$ . 1997 war Propiconazol in 5 Proben nachweisbar. 1998 lagen zwei der Proben über der Nachweisgrenze, 1999 und 2000 wurde der Wirkstoff wegen geringer Relevanz aus dem Messprogramm genommen.

Die Konzentrationen lagen in Hahnheim (Anlage B 25.3 - 25.4) 1997 überwiegend über der Nachweisgrenze von 0,03  $\mu g/L$ . Nennenswerte Einträge finden von Mai bis Juli statt.

### EPOXICONAZOL

Epoxiconazol (Anlage B 26.1 - 26.2 ) trat 1997 und 1998 in Hahnheim ab Mitte Mai auf. Die Maximalkonzentrationen lagen bei 0,52 µg/L bzw. 0,46 µg/L. Die Monate Mai und Juni waren die Messperioden mit den höchsten Einträgen.

### FENPROPIDIN

In der Selz bei Ingelheim (Anlage B 27.1 - 27.2) treten vereinzelt Werte auf, in der Kläranlage (Anlage B 27.3) von Mai-September. Fenpropidin ist in 2 Kombinationsfungiziden mit Tebuconazol zugelassen.

### FENPROPIMORPH

Fenpropimorph liegt in Ingelheim in der Selz nur einmal über der Bestimmungsgrenze (Anlage B 28.1). In Hahnheim (Anlage B 28.2- 28.3 ) verhält sich der Wirkstoff ähnlich wie Epoxiconazol und ist ab Mai 1997 nachweisbar. Der Wirkstoff ist in Hahnheim ab Mai 1997 nachweisbar. Die Spitzenkonzentrationen von 0,23 µg/L und 0,31 µg/L tauchen im Juni 1997 auf. 1998 verteilten sich die Einträge auf die Monate April (0,31 µg/L), Mai (Maximalwert von 0,32 µg/L) und Juni mit einer Konzentration von 0,22 µg/L.

### METALAXYL

In der Selz in Ingelheim tritt der Wirkstoff nur einmal im Juni auf (Anlage B 29.1).

Die Belastungen im Kläranlagenablauf Hahnheim von Metalaxyl (Anlage B 29.2- 29.3) in 1997 traten von Mai bis Juli auf. Von 8 Proben war die Hälfte mit Konzentrationen zwischen 0,06 µg/L und maximal 0,12 µg/L belastet. Eine statistische Auswertung war bei den Proben von 1998 nicht möglich. Von 13 Werten waren nur 2 Proben über der Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze. Das Maximum von 0,09 µg/L trat im Juli auf. Die Gesamtfracht von 1997 lag mit 16 g deutlich über der Teilfracht 1998 mit 6,4 g.

### DIMETHOMORPH

Das Fungizid Dimethomorph (Anlage B 30.1-30.2) wurde 1999 neu ins Messprogramm aufgenommen und war auch in beiden Jahren von Mai-Dezember nachweisbar. Das Konzentrationsmaximum lag in Ingelheim bei 0,68 µg/ (2000) , in Hahnheim bei 1,4 µg/L (Anlage B 30.3).

### KRESOXIMSÄURE, KRESOXIMMETHYL

Kresoximsäure (Anlage B 31.1-31.2) ist ein Abbauprodukt des Fungizids Kresoximmethyl und wurde auch 1999 erstmalig ins Messprogramm mit aufgenommen.

In der Selz bei Ingelheim finden die Haupteinträge der Kresoximsäure in den Monaten Mai-August, in 1999 bis November statt. Die Maximalkonzentration beträgt in 2000 in Ingelheim 0,73 µg/L, in Hahnheim 0,57 µg/L (2000/01) (Anlage B 31.3).

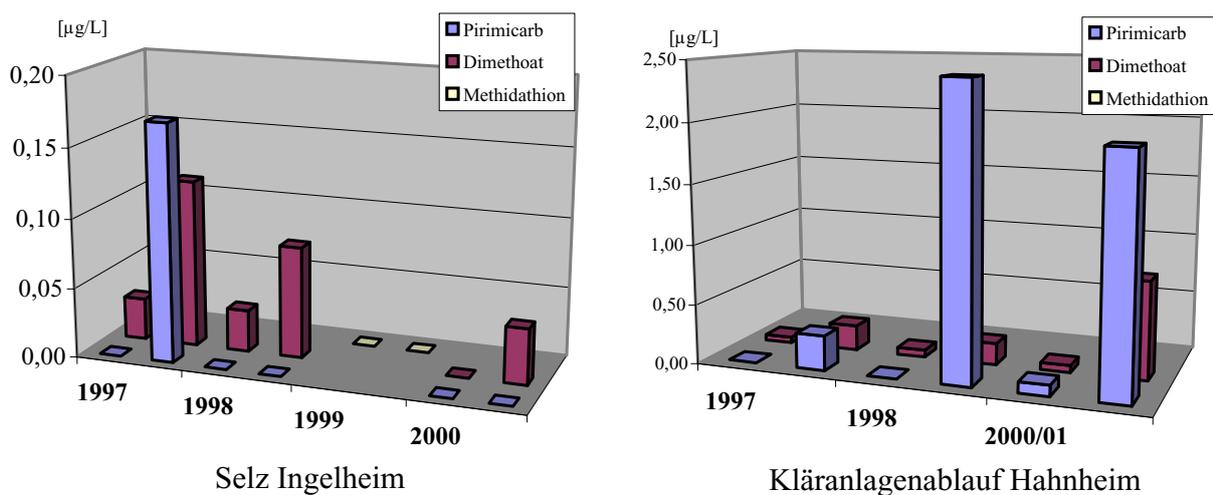
Kresoximmethyl war 1997 und 1998 in Ingelheim und 1998 in der Kläranlage in keiner Probe nachweisbar.

Die 1999 neu aufgenommenen Fungizide liegen im Konzentrationsniveau unter Tebuconazol, aber über den übrigen Fungizid-Wirkstoffen (Anlage B 32.1-34.1).

**Bei den übrigen Wirkstoffen, die in der Kläranlage untersucht wurden, wurde auf eine gesonderte Auswertung im Anhang verzichtet, da nur einzelne Messwerte oberhalb der Nachweisgrenze lagen.**

#### 4.2.8 Auswertung der Insektizide

Die Messergebnisse der Insektizide 1997 und 1998 von der Selzmündung und vom Ablauf der Kläranlage Hahnheim sind in den Anlagen B 35.1 bis B 36.5 tabellarisch und grafisch dargestellt.



*Abb. 21: Verlauf der Konzentrationen der Insektizide in der Selz bei Ingelheim und im Kläranlagenablauf in Hahnheim/ Mittelwerte und Maxima*

Grundsätzlich spielen bei der Betrachtung von PSM-Rückständen in Fließgewässern Insektizide keine herausragende Rolle, da sie nur verhältnismäßig selten auftreten. Vernachlässigbar sind sie nicht, da ihre ökotoxikologische Relevanz bedeutend ist. Insektizide stellen für Kleinstlebewesen ein größeres Gefährdungspotential hinsichtlich der akuten Toxizität dar als die übrigen Wirkstoffe.

**Tabelle 31: Insektizide im Überblick**

Konzentrationen [ $\mu\text{g/L}$ ]			Pirimicarb	Dimethoat	Methidathion
Selz Ingelheim	1997	Mittel.	-	0,03	
		Max.	0,17	0,12	
	1998	Mittel.	n.n.	0,03	
		Max.	n.n.	0,08	
1999	Mittel.			n.n.	
	Max.			n.n.	
2000	Mittel.	n.n.	-		
	Max.	n.n.	0,04		
Ablauf KA Hahnheim	1997	Mittel.	0,08	0,05	
		Max.	0,29	0,21	
	1998	Mittel.	0,50	0,06	
		Max.	2,4	0,18	
	2000/01	Mittel.	0,09	0,06	
		Max.	1,9	0,81	
Selz Ingelheim	1997	Mittel.	-	1,1	
		Max.	-	4,1	
	1998	Mittel.	n.n.	0,95	
		Max.	n.n.	2,7	
	1999	Mittel.			n.n.
		Max.			n.n.
	2000	Mittel.	n.n.	-	
		Max.	n.n.	1,7	
Ablauf KA Hahnheim	1997	Mittel.	0,22	0,16	
		Max.	0,85	0,54	
	1998	Mittel.	1,2	0,16	
		Max.	4,5	0,63	
	2000/01	Mittel.	0,39	0,25	
		Max.	8,5	3,6	

nicht gemessen

- überwiegend n.n.

**PIRIMICARB, DIMETHOAT, METHIDATHION**

Pirimicarb war bis auf einen Wert in Ingelheim 1997 kaum bzw. nicht in der Selz nachweisbar. Im Kläranlagenablauf Hahnheim trat der Wirkstoff 1997-2000/01 häufig und 1998 sogar mit einem Spitzenwert von 2,4  $\mu\text{g/L}$  auf (Anlage B 35.1-35.3).

Dimethoat war sowohl in Ingelheim als auch in Hahnheim in jedem Jahr nachweisbar (Anlage B 36.1-36.5).

Methidathion wurde nur 1999 ins Messprogramm aufgenommen und war in keiner Probe nachweisbar.

## 5 Bewertung der Ergebnisse

Die Gewässerrelevanz eines PSM-Wirkstoffes ist um so größer, je häufiger er gefunden wird, je höher die Konzentrationen sind und je stärker toxisch er auf aquatische Organismen wirkt.

Maßstab für die chemische Gütebewertung eines Gewässers sind Zielvorgaben und Qualitätsziele, die entweder aus Gründen der Vorsorge (wegen möglicher summarischer toxikologischer Wirkungen) pauschal festgelegt werden, wie die LAWA- Zielvorgabe für das Schutzgut Trinkwassergewinnung, oder nach den Ergebnissen genormter Toxizitätstests, wie die vom UBA festgesetzten Qualitätsziele für die aquatische Toxizität. Dementsprechend kann jede Einschätzung nur den jeweils aktuellen Stand der Erkenntnisse widerspiegeln.

Zur Beurteilung zeitlicher Trends sind Frachtschätzungen aussagekräftiger als Konzentrationen.

### 5.1 Diskussion der Eintragspfade

Zu Beginn des Fließgewässer-Monitorings auf PSM-Wirkstoffe in Rheinland-Pfalz standen die Einträge aus industriellen Kläranlagen und aus Havarien im Mittelpunkt des Interesses (1986, Sandoz- Katastrophe). Die Kenntnisse über die Einträge aus der landwirtschaftlichen Nutzung waren unvollständig. Insbesondere wurden damals die Einträge durch Abschwemmung und Abtrift aus heutiger Sicht überschätzt. Die Bedeutung der KA-Abläufe als relevante Punktquellen wurde erst relativ spät erkannt.

1997 berichtete das Umweltbundesamt in der Presseinformation Nr. 13/97 ( Anlage 6) die Ergebnisse zweier hessischer Modellprojekte, wonach die Pestizidbelastung der Gewässer durch Hofabwässer um 80-90% reduziert werden könnte, „*wenn die Landwirte durch gezielte Information ihr Verhalten ändern sowie die Spritzen durch technische Zusatzausrüstungen nachrüsten*“ würden.

Eine schematische Darstellung möglicher Eintragspfade von PSM-Wirkstoffen in Oberflächengewässer zeigt die nachfolgende Abbildung.

Der Anteil einzelner Quellen ist je nach Standort unterschiedlich. An der Selz gibt es keine industriellen Einleiter, so dass dieser Eintragsweg keine Rolle spielt. Die Hofabläufe sind bedingt durch die Siedlungsstruktur in Rheinhessen überwiegend ans Kanalnetz angeschlossen und emittieren über die kommunalen Kläranlagen. Das gleiche gilt für die Depots, die durch Tropfverluste oder beim Überfahren des Weges beim Spritzvorgang gebildet werden, soweit Strassen und Wege zur Entwässerung an das Kanalnetz angeschlossen sind. Hinzu kommen Abschwemmungen von Wegenetzen, die das Regenwasser direkt ins Gewässer einleiten. Einträge aus Drainagen und atmosphärische Deposition sind im Einzugsgebiet der Selz von untergeordneter Bedeutung. Abtrift spielt bei Raumkulturen (Wein- und Obstbau) eine um so größere Rolle, je mehr Kulturen direkt ans Gewässer angrenzen und je höher die Gewässerdichte ist.

Zur Bewertung des Einflusses der kommunalen Kläranlagen im Selzgebiet wurde eine technisch gut ausgestattete Kläranlage mit größerem Einzugsgebiet zeitweise in das Messpro-



Abb. 22: Eintragungspfade für Oberflächengewässer [10]

gramm einbezogen. Der Ablauf der KA Hahnheim wurde 1997 und 1998 für jeweils drei bzw. 6 Monate analog zur Selz mit zeitproportionalen Mischproben überwacht. In 2000/01 wurden die Untersuchungen durch einen Jahresgang der PSM-Belastung im KA-Ablauf vervollständigt.

Soweit die Einträge durch mangelnde Sachkenntnis einiger Landwirte verursacht werden, sollten diese durch Vermittlung entsprechender Informationen zu verringern sein. Diesbezügliche Beratungen erfolgen schon seit Jahren durch die Mitarbeiter der landwirtschaftlichen Beratungsstellen.

Als zusätzliches Informationsmaterial mit größerer Breitenwirkung wurde ein Merkblatt gemeinsam von der rheinland-pfälzischen Landesanstalt für Pflanzenbau und Pflanzenschutz und dem hessischen Landesamt für Regionalentwicklung und Landwirtschaft herausgegeben und landesweit verteilt: „Pflanzenschutzgerätereinigung - warum und wie?“ (Anlage 7). Der Industrie-Verband Agrar beteiligt sich ebenfalls mit einem Merkblatt „Spritzmittelreste auf das Feld und nicht in den Hofabfluss“ (Anlage 8).

## 5.2 Stoffflüsse in der Selz

Von März 1997 bis Dezember 2000 wurde die Selz fast lückenlos auf PSM-Wirkstoffe untersucht. Die daraus ermittelten Wirkstofffrachten für jeweils ein Jahr zeigt die nachfolgende Tabelle.

Für jeden Wirkstoff wurden die Jahresfrachten mit zwei unterschiedlichen Vorgaben für die Nachweisgrenze berechnet:

- nach Konvention der LAWA mit halber Bestimmungsgrenze bei Werten < NG
- als Minimalbelastung mit Bestimmungsgrenze = 0 bei Werten < NG.

Tabelle 32: Stofffrachten in der Selz: Jahressummen 1997-2000

Wirkstoffe		1997		1998		1999		2000	
Untersuchungszeitraum		03.03.-21.12.		05.01.98-03.01.99		04.01.99-02.01.00		03.01.-31.12.00	
Abfluss (Mittel)	m³/s	0,42		0,51		0,57		0,63	
		n.n.=1/2NG	n.n.=0	n.n.=1/2NG	n.n.=0	n.n.=1/2NG	n.n.=0	n.n.=1/2NG	n.n.=0
Diuron	g/Jahr	1330	1265	3440	3417	3217	3187	3411	3380
Isoproturon	g/Jahr	624	586	897	844	2575	2504	600	368
Metobromuron	g/Jahr	661	652	599	510	299	45	298	0
Chlortoluron	g/Jahr					931	850	322	38
MCPA	g/Jahr	2628	2628	1919	1877	4461	4390	2454	2364
Dichlorprop	g/Jahr	3104	3077	4048	3925	2391	2252	1049	864
Mecoprop	g/Jahr	2455	2440	2682	2668	3147	3093	2496	2429
2,4-D	g/Jahr	316	218	388	231	782	685	373	105
Metamitron	g/Jahr	1467	1434	1973	1849	1318	1103	481	243
Ethofumesat	g/Jahr	413	330	2449	2400	3335	3255	3040	2907
Bentazon	g/Jahr	2667	2667	4296	4296	3431	3431	3971	3957
Fluroxypyr	g/Jahr	917	891	1876	1793	1262	1119	1575	1462
Chloridazon	g/Jahr	1646	1591	1174	988	2015	1849	2083	2074
Phenmedipham	g/Jahr	352	285	258	68				
Metribuzin	g/Jahr	353	252	277	97				
Pendimethalin	g/Jahr	179	58	211	0			289	0
Glyphosat	g/Jahr	verkürzter Messzeitraum				11857	11857	14461	14461
Tebuconazol	g/Jahr	2651	2646	5178	5178	3395	3395	4511	4511
Kresoximsäure	g/Jahr					1982	1892	1782	1581
Dimethomorph	g/Jahr					1523	1374	2017	1874
Summe	g/Jahr	21763	21020	31665	30141	47921	46281	45213	42618

nicht gemessen
immer n.n. oder n.b.
Frachten > 5kg
Frachten > 4kg
Frachten > 3kg

Demzufolge ist der Unterschied zwischen beiden Jahressummen umso größer, je größer die Zahl der Messwerte < NG ist.

Über diese rechnerische Streubreite hinaus ergeben sich Unsicherheiten einer Frachtschätzung daraus, dass zwei fehlerbehaftete Größen - Analysenwert und Abflussmessung - multipliziert werden. Nach Einschätzung der LAWA liegen die Abweichungen bei 14-Tagemischproben unter 15% [15].

Die höchsten Jahresfrachten (> 5 kg) wurden bei **Glyphosat** und **Tebuconazol** gefunden. Im Jahr 2000 ergibt sich bei einer Jahresfracht von 14461 g Glyphosat und einer Einzugsgebietsgröße von 422 km² eine diffuse Emission von ca. 35 g Glyphosat pro km² und Jahr. Hinzu kommen ca. 11 g Tebuconazol/km², ca. 10 g Bentazon/km², ca. 8,5 g Diuron und ca. 7,4 g Ethofumesat.

Jahresfrachten über 4 kg wurden bei **Bentazon**, **Dichlorprop** und **MCPA** gefunden, über 3 kg bei **Ethofumesat**, **Diuron** und **Mecoprop**.

1999 und 2000 ergab die Summe der Wirkstoffe aus Tabelle 32 eine Gesamtfracht von 45-48 kg PSM-Wirkstoffen, das entspricht 107-114 g pro km². Da hierbei die Triazine und andere Stoffe, die z. Z. noch nicht analytisch erfassbar sind, hinzukommen, liegt die wirkliche Belas-

tung noch deutlich höher. In diesem Messprogramm nicht erfasste Wirkstoffe, die in aktuell zugelassenen Mitteln mit 2-3 Komponenten enthalten sind, zeigt Tab.6 in Kapitel 2.3.2.

Für einen Vergleich der Jahre untereinander ist die Tabelle 32 nicht geeignet, da die Messkampagne 1997 erst im März begann und eine Probe im Mai fehlte.

Deshalb werden in der nachfolgenden Tabelle 33 die „reduzierten Frachten“ dargestellt, bei denen in allen Jahren die gleichen Zeiträume berücksichtigt wurden.

**Tabelle 33: Reduzierte Stofffrachten in der Selz :Jahressummen 1997-2000**

Wirkstoffe		1997	1998	1999	2000
		03.03.-21.12. Gesamtfracht	02.03.-20.12.98 reduzierte Fracht	01.03.-19.12.99 reduzierte Fracht	28.02.-17.12.00 reduzierte Fracht
Abfluss (Mittel)	m³/s	0,42	0,50	0,53	0,63
Diuron	g/Jahr	1330	3285	3007	3252
Isoproturon	g/Jahr	624	835	2460	526
Metobromuron	g/Jahr	661	568	232	240
Chlortoluron	g/Jahr			800	264
MCPA	g/Jahr	2628	1876	4375	2314
Dichlorprop	g/Jahr	3104	4018	2325	976
Mecoprop	g/Jahr	2455	2603	3024	2391
2,4-D	g/Jahr	316	344	685	300
Metamitron	g/Jahr	1467	1943	1252	423
Ethofumesat	g/Jahr	413	2381	3225	2967
Bentazon	g/Jahr	2667	3632	2462	2745
Fluroxypyr	g/Jahr	917	1806	1196	1491
Chloridazon	g/Jahr	1646	1143	1949	1817
Phenmedipham	g/Jahr	352	213		
Metribuzin	g/Jahr	353	247		
Pendimethalin	g/Jahr	179	181		240
Glyphosat	g/Jahr	verkürzter Messzeitraum		10938	13447
Tebuconazol	g/Jahr	2651	4962	3038	4209
Kresoximsäure	g/Jahr			1873	1714
Dimethomorph	g/Jahr			1457	1959
Summe	g/Jahr	21763	30037	44298	41275

nicht gemessen

immer n.n. oder n.b.

Maximum der Jahresreihe 1997-2000

Minimum der Jahresreihe 1997-2000

Ein für alle Wirkstoffe gleichförmiger Trend ist nicht erkennbar, innerhalb der Jahresreihen treten überwiegend 1998 und 1999 die maximalen Belastungen auf. Der Abfluss steigt von 1997 nach 2000 im Mittel an, dennoch sind die reduzierten Frachten der Stoffe bei der Mehrzahl der Wirkstoffe 2000 niedriger als 1999. Bei den Phenylharnstoffderivaten dominiert das Diuron.

**Diuron** wurde 1997 in relativ geringer Menge gefunden, was mit dem geringeren Jahresabfluss in Zusammenhang stehen könnte. Von 1998 bis 2000 blieben die reduzierten Jahresfrachten praktisch unverändert um 3kg.

Die **Isoproturon**-Belastung ist niedriger. Die reduzierte Jahresfracht liegt in der Regel zwischen ca. 500 - 800 g, nur 1999 werden fast 2,5 kg erreicht.

**Metobromuron** liegt 1997 und 1998 in gleicher Größenordnung wie Isoproturon, 1999 und 2000 werden nur noch 230-240 g erreicht.

**Chlortoluron** wurde ab 1999 untersucht. Zunächst wurden 800 g reduzierte Frucht gefunden, 2000 nur noch ca. 260 g.

Die Belastung mit den Phenoxy-carbonsäuren **MCPA**, **Dichlorprop** und **Mecoprop** liegt zwischen 2,3 und 4,4 kg/Jahr (mit Ausnahme von Dichlorprop in 2000). Die maximale Belastung tritt bei MCPA und Mecoprop 1999 auf, bei Dichlorprop 1998.

**2,4-D** ist mit reduzierten Jahresfrachten von ca. 300 g bzw. 1999 700 g von untergeordneter Bedeutung im Selzgebiet. 2,4-D ist in Kombination mit Dicamba ein gängiges Herbizid für diverse „Unkrautvernichter mit Rasendünger“ (Tab. 6 Kapitel 3.2.2), wird dort aber in sehr niedriger Dosierung eingesetzt.

Bei den übrigen Herbiziden dominiert mit Abstand das **Glyphosat**, das seit 1999 ganzjährig gemessen wurde. Die reduzierten Frachten liegen zwischen 11 kg und 13,5 kg. In Anbetracht der Tatsache, dass Glyphosat z.Z. in 58 (!) Herbiziden, überwiegend als Monosubstanz zugelassen ist, sind die auffallend hohen Emissionen durchaus plausibel.

Es folgt **Bentazon** mit reduzierten Frachten zwischen 2,6 und 3,6 kg, die höchste Belastung wurde 1998 gefunden. In gleicher Größenordnung liegt das **Ethofumesat** mit reduzierten Frachten zwischen 2,4 und 3,3 kg.

Hier ist durchgängig die Belastung 1997 vergleichsweise niedrig, die höchsten Belastungen wurden 1999 gefunden.

**Metamitron**, **Chloridazon** und **Fluroxypyr** liegen mit reduzierten Frachten zwischen 1 kg und 2 kg im Mittelfeld, Metamitron und Fluroxypyr hatten 1998 die maximale Belastung, Chloridazon 1999.

Die übrigen Wirkstoffe liegen in gleicher Größenordnung wie 2,4-D oder darunter und sind im Selzgebiet von geringerer Bedeutung.

Bei den Fungiziden ist die **Tebuconazol**- Belastung mit Abstand am höchsten.

Der Kresoximmethylmetabolit **Kresoximsäure** und **Dimethomorph** wurden ab 1999 untersucht und erreichen etwa die Hälfte der Tebuconazol- Belastung.

### 5.3 Stoffflüsse aus der Kläranlage Hahnheim in die Selz

Die Wirkstofffrachten der 3 Messkampagnen in der Kläranlage Hahnheim werden in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet:

Die 3 Messkampagnen umfassen sehr unterschiedliche Untersuchungszeiträume. Der Erkenntnisgewinn aus dem Jahresgang 2000/01 demonstriert die begrenzte Aussagekraft kürzerer Überwachungszeiträume für die Trendbetrachtung.

Auch im Ablauf der KA Hahnheim werden in 2000/01 Glyphosat, Bentazon und Diuron als Hauptbelastungen festgestellt, gefolgt von Tebuconazol und Metamitron. Die Summe der Gesamtfrachten 2000/01 der Kläranlage Hahnheim liegt bei 7,9-8,4 kg Wirkstoff.

Tabelle 34: Stofffrachten im Kläranlagenablauf Hahnheim: Jahressummen 1997/1998/2000/2001

Wirkstoffe		1997		1998		2000/01		2000/01	
		17.03.-06.07.97		16.03.-13.09.98		01.01.-01-31.12.00 Probe 1-26		01.01.01-31.12.00 Probe 2-27	
Abfluss (Mittel)	m³/d	Gesamtfracht		Gesamtfracht		Gesamtfracht		Gesamtfracht	
		2565		2613		2530		3015	
		n.n.=1/2NG	n.n.=0	n.n.=1/2NG	n.n.=0	n.n.=1/2NG	n.n.=0	n.n.=1/2NG	n.n.=0
Diuron	g/Jahr	313	313	491	491	700	699	784	783
Isoproturon	g/Jahr	31	30	37	35	75	68	76	69
Metobromuron	g/Jahr	5,4	1,5	111	110	25	25	26	26
Chlortoluron	g/Jahr						0		0
MCPA	g/Jahr	129	129	920	920	555	552	568	566
Dichlorprop	g/Jahr	130	129	332	332	53	39	59	46
Mecoprop	g/Jahr	99	98	256	256	119	112	263	257
2,4-D	g/Jahr	21	21	92	86	25	8	25	8
Metamitron	g/Jahr	1851	1851	1689	1688	546	538	692	684
Ethofumesat	g/Jahr	585	585	614	612	410	402	480	472
Bentazon	g/Jahr	665	665	1049	1049	1107	1107	1094	1094
Fluroxypyr	g/Jahr	213	213	321	321	155	147	166	158
Chloridazon	g/Jahr	416	416	285	282	146	142	149	145
Phenmedipham	g/Jahr	54	54	31	29				
Metribuzin	g/Jahr	184	182	28	27				
Pendimethalin	g/Jahr	11	10		0		0		0
Glyphosat*	g/Jahr	1030*	1030*	1248*	1248*	3111	3111	3118	3118
Tebuconazol	g/Jahr	125	125	1013	1012	591	591	583	583
Kresoximsäure	g/Jahr					120	110	107	97
Dimethomorph	g/Jahr					264	252	247	235
Summe	g/Jahr	4832	4823	7269	7250	8002	7903	8437	8341

\*verkürzter Messzeitraum

nicht gemessen

immer n.n. oder n.b.

Maximum der Jahresreihe 1997-2001

Die einzelnen Jahre sind untereinander nur dann vergleichbar, wenn die gleichen Zeiträume zugrunde gelegt werden, deshalb wurden die Jahre 1998 und 2000/01 als Teilfrachten auf den Untersuchungszeitraum 1997 normiert. Die Gesamtfracht 2000/01 wurde in 2 Alternativen geschätzt, da der Jahresgang mit einer „doppelten“ Probe untersucht wurde.

Genau wie bei der Selz ist beim Vergleich der Teilfrachten kein einheitlicher zeitlicher Trend erkennbar. Allerdings ist die Summe der Teilfrachten 2000/01 nur noch halb so hoch wie 1997 und 1998: durch weitere Untersuchungen ist zu klären, ob hier ein Zufallsbefund vorliegt oder -in der 3. Messkampagne am gleichen Ort- doch eine Verhaltensänderung seitens der Landwirte stattgefunden hat. Die Eintragsreduzierung könnte auch eine „Spätfolge“ der zusätzlichen Beratungsaktivitäten sein, die von den Landwirtschaftsbehörden unter Einbeziehung eines Experten der Universität Giessen im Winter 1997/1998 durchgeführt wurde. Bei Vergleich der Daten 1997/1998 ist keine Reduzierung feststellbar.

Beim Vergleich der 2 alternativen Frachtsummen 2000/01 liegen die Einzelstofffrachten mit Ausnahme des Tebuconazols in der Summe Probe 2-27 höher als in der Summe 1-26. Der Unterschied ist plausibel: der mittlere Abfluss in der Probe 1 liegt deutlich unter dem mittleren Abfluss der Probe 27. Ende Mai/ Anfang Juni sind die Frühjahrsanwendungen der Herbizide vorbei- die Depots auf Wegen und befestigten Flächen werden durch mehr Niederschlag verstärkt ausgewaschen. Beim Fungizid Tebuconazol, das erst später angewendet wird, kann dieser Effekt nicht zum Tragen kommen.

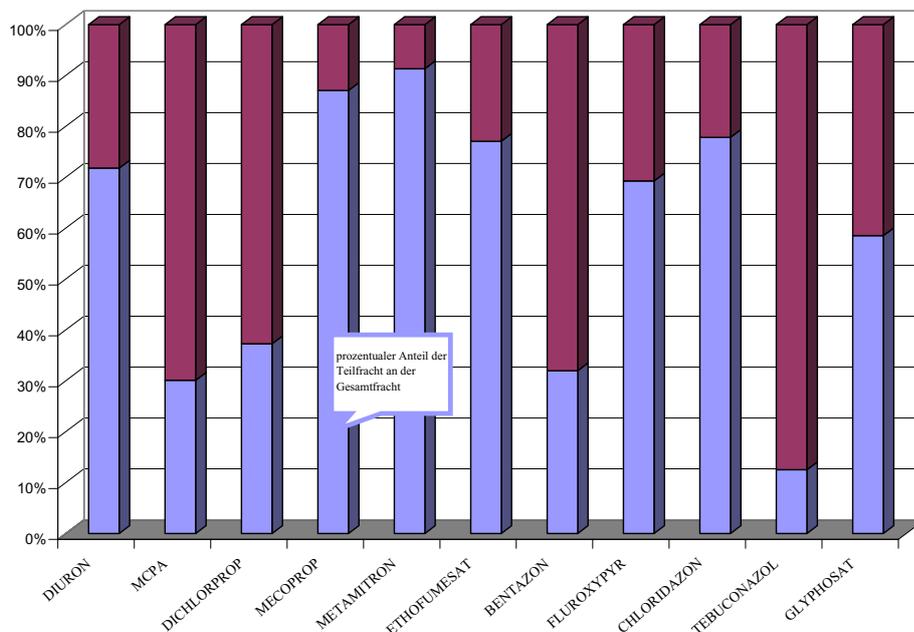
**Tabelle 35:** Reduzierte Stofffrachten im Kläranlagenablauf Hahnheim: Jahressummen 1997/1998/2000/2001

Wirkstoffe		1997	1998	2000/01	2000/01
		17.03.- 06.07.97	16.03.- 05.07.98	Teilfracht Probe 1-26	Teilfracht Probe 2-27
Abfluss (Mittel)	m³/d	2565	2745	3941	4002
Diuron	g/Jahr	313	335	479	563
Isoproturon	g/Jahr	31	23	46	47
Metobromuron	g/Jahr	5,4	55	12	12
MCPA	g/Jahr	129	887	157	171
Dichlorprop	g/Jahr	130	324	15	22
Mecoprop	g/Jahr	99	242	85	229
2,4-D	g/Jahr	21	89	12	12
Metamitron	g/Jahr	1851	1604	486	632
Ethofumesat	g/Jahr	585	524	300	370
Bentazon	g/Jahr	665	877	363	350
Fluroxypyr	g/Jahr	213	310	104	115
Chloridazon	g/Jahr	416	272	113	116
Tebuconazol	g/Jahr	125	91	82	73
Summe	g/Jahr	4583	5633	2254	2712

Maximum der Jahresreihe 1997-2001

Minimum der Jahresreihe 1997-2001

Es führt zu Fehleinschätzungen, wenn die Trendüberwachung bei Pflanzenschutzmitteln an Kläranlagenabläufen auf einen Zeitraum von 3-5 Monaten fokussiert wird; die Anteile der Teilfrachten an der Gesamtfracht 2000/01 variieren erheblich, wie die nachfolgende Abbildung zeigt:



**Abb. 23:** Prozentualer Anteil der Teilfracht an der Gesamtfracht im Kläranlagenablauf Hahnheim 2000/01

Der Abb. 23 liegen folgende Zahlenwerte zugrunde:

**Table 36:** Anteile der Teilfracht am Gesamtfrachtaufkommen im Kläranlagenablauf Hahnheim 2000/01

Wirkstoff	Teilfracht 2000/01 in g 12.03-03.06.01 und 05.06-02.07.00	Gesamtfracht 2000/01 Probe 2-27 05.06.00-03.06.01	Teilfracht in %
DIURON	563	784	72
MCPA	171	568	30
DICHLORPROP	22	59	37
MECOPROP	229	263	87
METAMITRON	632	692	91
ETHOFUMESAT	370	480	77
BENTAZON	350	1094	32
FLUROXYPYR	115	166	69
CHLORIDAZON	116	149	78
TEBUCONAZOL	73	583	13
GLYPHOSAT	1821	3111	59

Für Herbizide wie Diuron, Mecoprop, Metamitron, Ethofumesat, Fluroxypyr und Chloridazon werden 69-91 % der Jahresfracht von Mitte März bis Anfang Juni gefunden. Nur bei diesen Stoffen liefert auch ein kürzerer Überwachungszeitraum eine brauchbare Datenbasis. Bei MCPA, Dichlorprop und Bentazon beträgt die Teilfracht nur 30-37 % der Gesamtfracht, bei Tebuconazol sogar nur ca. 12 %, da der Emissionsschwerpunkt im Juli/ August liegt.

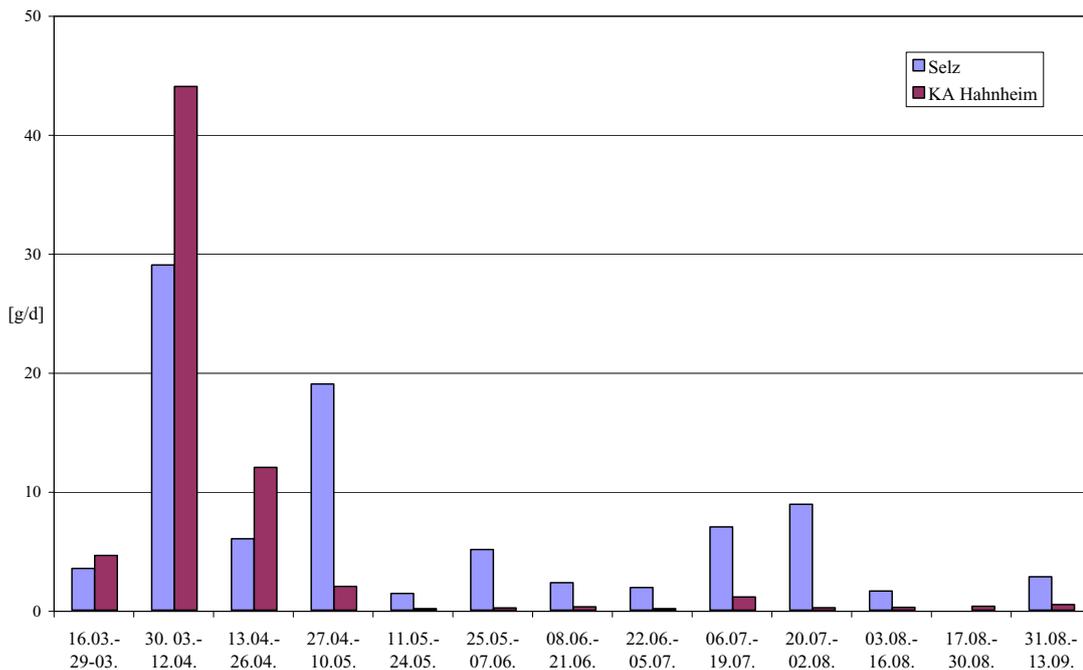
Die Summe der Jahresfrachten der Selz liegt in 2000 bei 45 kg. Nach den Daten des Landesvermessungsamtes beträgt das Einzugsgebiet der KA Hahnheim ca. 12-13% des Einzugsgebietes der Selz. Rechnet man die Daten der KA Hahnheim auf das Selzgebiet hoch, wäre eine Frachtsumme von ca. 60- 70 kg zu erwarten. In Anbetracht der Tatsache, dass die Kläranlage Ingelheim (incl. Niederolm) direkt in den Rhein entwässert, also das Einzugsgebiet nicht vollständig erfasst wird, ist das Verhältnis beider Frachtsummen plausibel.

Bei Betrachtung von Einzelstoffen führt eine direkte Verknüpfung der Stofffrachten aus der KA Hahnheim mit den Stofffrachten an der Mündung der Selz nicht zu plausiblen Ergebnissen.

In den Anlagen 9 wurden die in gleichen Zeiträumen 1998 ermittelten Periodenfrachten der Selz und der KA Hahnheim gegenübergestellt.

Wären die Einzelstoffergebnisse von Hahnheim auf das gesamte Einzugsgebiet der Selz extrapolierbar, müsste der Quotient aus der Fracht Hahnheim und der Fracht Selz immer im etwa gleichen Bereich zwischen 0,1 und 0,2 liegen. Dies entspricht dem Größenverhältnis der Einzugsgebiete, der Anteil landwirtschaftlich genutzter Fläche ist in beiden Einzugsgebieten vergleichbar. Bei mittleren Abflussverhältnissen liegt die Fliesszeit vom KA-Ablauf Hahnheim bis zur Selz-Mündung bei 6-10 Stunden, das entspricht maximal 3% der Gesamtdauer einer 14-Tagesperiode.

Das Ergebnis des Frachtvergleichs einiger Einzelstoffe zeigt jedoch stark veränderliche Quotienten von Periode zu Periode, z. B. beim Diuron von 0,07 bis 0,44.



**Abb. 24:** MCPA 1998 Tagesfrachten in der Selz und der KA Hahnheim

Die Mittelwerte von jeweils 5 -12 Quotienten liegen bei einigen Stoffen im plausiblen Bereich von 0,13-0,23 (Simazin, Isoproturon, Dichlorprop, Fluroxypyr, Tebuconazol, Mecoprop, Diuron).

Einige Mittelwerte liegen aber deutlich darüber, z. B. Bentazon mit 0,54 und Metamitron mit 1,06. Bei Metamitron wird in einer Periode ein Quotient von 2,55 berechnet, d.h. in diesem Zeitraum emittierte die KA das 2,5-fache dessen, was an der Mündung ankam. Ursache könnte die laut Literaturangabe hohe UV- Empfindlichkeit und fotolytische Abbaubarkeit von Metamitron sein [19]. Beim MCPA treten in den drei ersten Perioden vergleichbare Effekte auf (Abbildung 24).

Nach diesen Ergebnissen muss davon ausgegangen werden, dass regional unterschiedliche Mittel angewendet werden und dass im Gewässer/Einzugsgebiet Retentions- und Abbauprozesse stattfinden.

#### 5.4 Diskussion ausgewählter Jahrgänge von PSM-Wirkstoffen in der Selz

Bei Wirkstoffen, die ausschließlich aufgrund landwirtschaftlicher Anwendung ins Gewässer gelangen, sind Einträge theoretisch nur während der Anwendungszeit und niederschlagsbedingt kurz danach zu erwarten.

Diesen Erwartungen entspricht das Fracht-Zeit-Diagramm des Metamitrons. Es zeigt das Beispiel eines ausschließlich landwirtschaftlich angewendeten Wirkstoffs, der Ende April bis Mitte Mai in hohen Konzentrationen auftritt und ab Juli nur noch vereinzelt gefunden wird. Auffällig sind die niedrigen Werte in 2000.

Um die teilweise Niederschlagsabhängigkeit der Einträge zu verdeutlichen, werden allen Abbildungen die Abflusskurven unterlegt (14-Tagesmittelwerte der Perioden).

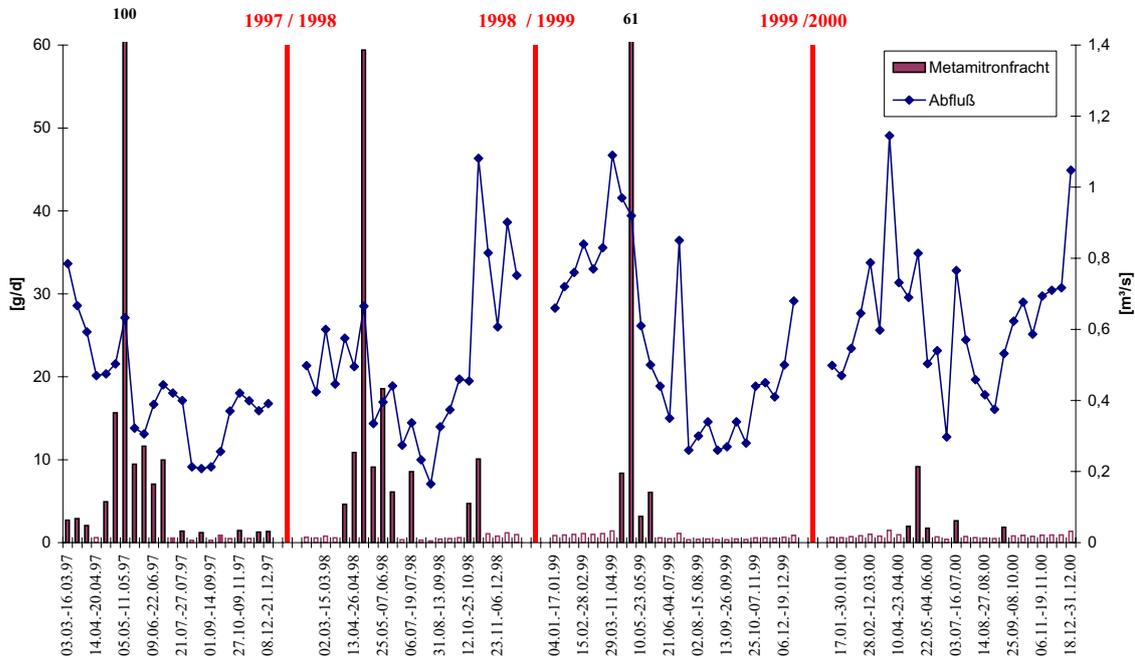


Abb. 25: Selz Ingelheim Metamitronfracht 1997-2000

Wenn ein Wirkstoff neben der landwirtschaftlichen Anwendung auch im kommunalen und privaten Bereich eingesetzt wird, ist ein breiter gestreutes Vorkommen mit mehreren Maxima zu erwarten. Da der Einsatz im kommunalen und privaten Bereich häufig auf befestigten Flächen erfolgt, sollte die Abflussabhängigkeit der Einträge besonders deutlich sein.

Beides ist am Fracht-Zeit-Diagramm des **Diurons** deutlich erkennbar. 1997 waren bei relativ niedrigen Abflüssen die Einträge insgesamt niedriger als in den Folgejahren. 1999 und 2000 gab es ausgeprägte Maxima in Mai und Juni, die für landwirtschaftliche Anwendungen typisch sind, 1997 und 1998 zeigt der Kurvenverlauf ein unregelmäßiges „auf und ab“.

Eine Besonderheit ist in den Fracht-Zeit-Diagrammen von **Bentazon**, **Glyphosat** und **Tebuconazol** zu beobachten: Diese Wirkstoffe sind in der Selz immer nachweisbar, auch in der anwendungsfreien Zeit wird nie die Bestimmungsgrenze unterschritten.

Der Kurvenverlauf der Bentazonfrachten zeigt nach Überschreitung der Maxima einen Verlauf, wie er für Desorptionsprozesse von adsorbierbaren Stoffen aus einer Matrix bekannt ist.

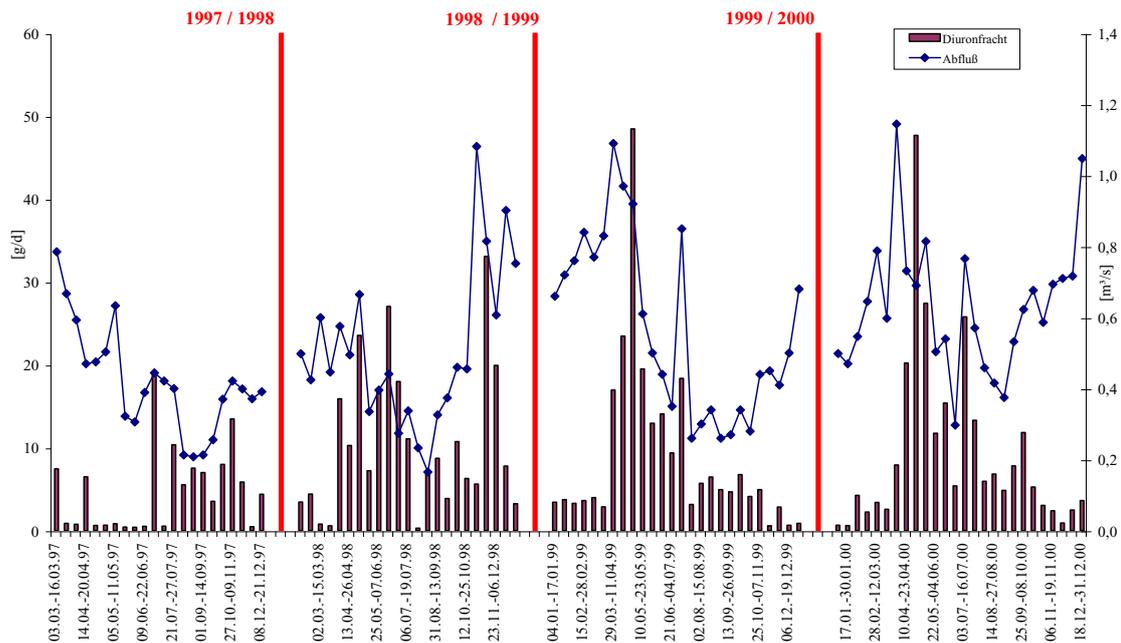


Abb. 26: Selz Ingelheim Diuronfracht 1997-2000

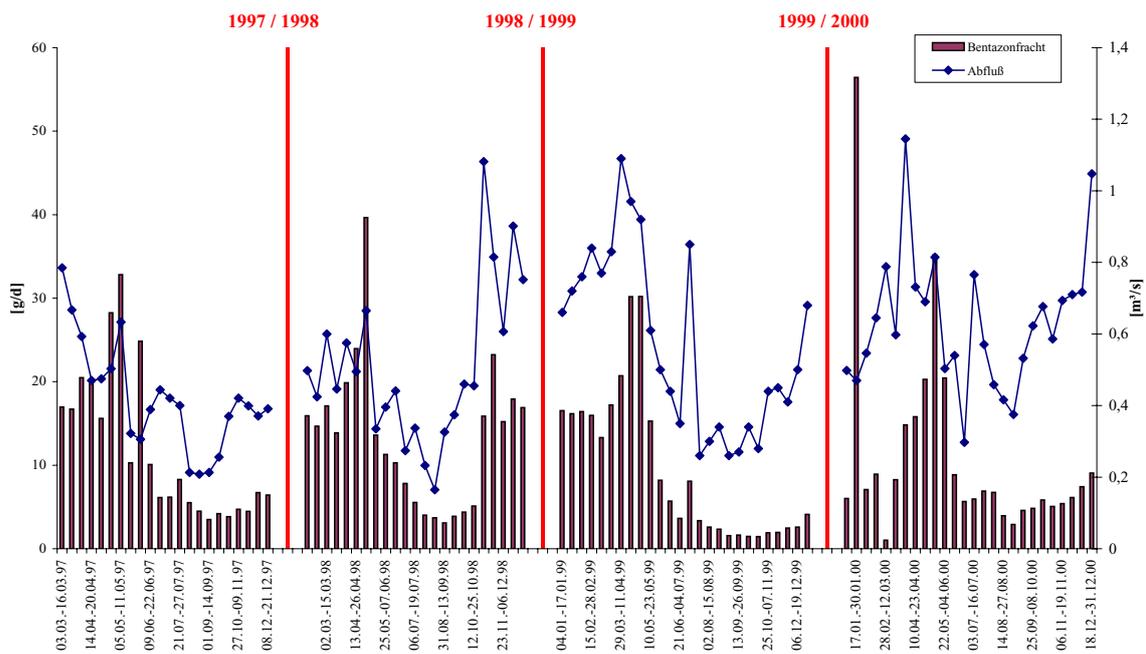


Abb. 27: Selz Ingelheim Bentazonfracht 1997-2000

Die Konzentration des **Bentazon** bewegt sich zwischen  $0,05 \mu\text{g/L}$  und  $1,39 \mu\text{g/L}$ . Die Minima treten jeweils im Oktober/November auf, immer nach Niedrigwasserperioden von 10-14 Wochen.

Mit steigendem Abfluss nehmen zum Jahresende die Frachten etwas zu und steigen zum Jahresanfang nochmals an. Zwischen Januar und April 1997-1999 betragen die Frachten

konstant ca. die Hälfte der Maxima. Mit dem Frühjahrseinsatz der Herbizide werden Ende April/Anfang Mai die Frachtmaxima erreicht. Nach 4-6 Wochen fallen die Frachten unter das Niveau vom Jahresbeginn, parallel gehen die Abflüsse auf die niedrigen Sommerwerte zurück. Mit ansteigenden Abflüssen im Herbst steigen die Frachten und die Konzentrationen wieder auf das Niveau des Jahresanfangs an. In 2000 wurde ein unerklärliches Maximum schon im Januar beobachtet; hier könnte eine illegale „Restmengenentsorgung“ im Rahmen winterlicher Aufräumarbeiten die Ursache sein.

Insgesamt bewegen sich die Bentazoneinträge über die 4 Beobachtungsjahre auf gleichem Niveau.

Ein ähnlicher Kurvenverlauf ist 1999/2000 beim **Glyphosat** zu beobachten, wobei hier die Januar/Februar-Konzentrationen etwa 1/10 der Maxima ( $2 \mu\text{g/L}$ - $2,5 \mu\text{g/L}$ ) betragen. Die Minima treten im Februar/März auf. Anfang April steigen die Frachten deutlich an und erreichen zwischen Mitte April und Mitte Mai Durchschnittswerte von ca. 100 -150 g/d. Nach dem Frühjahrmaximum sinkt die Glyphosat-Fracht auf etwa ein Drittel des Maximalwertes und bleibt auf diesem Niveau bis Anfang Oktober. Auffällig ist ein 2. Maximum im Juni 1999/Juli 2000, das jeweils mit einer Abflussspitze zusammenfällt. Bis Ende Dezember beträgt das Konzentrationsniveau etwa 1/5 des Maximums. In der letzten Probe von 2000 steigt die Fracht nochmals an, parallel zum Abfluss.

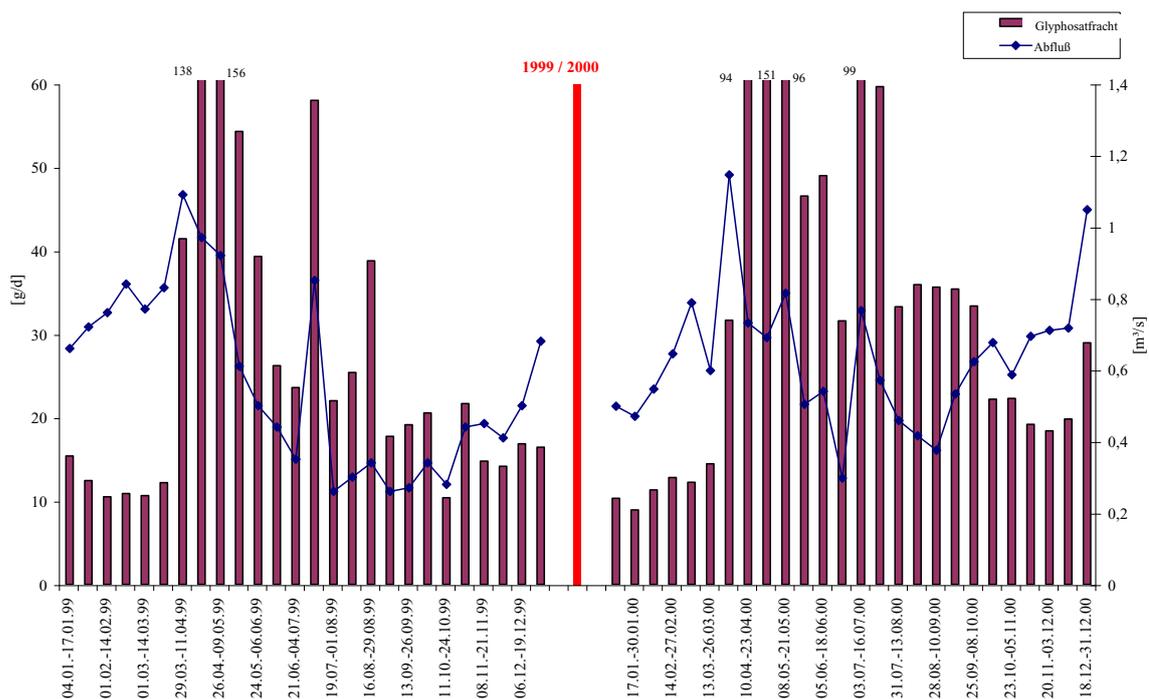


Abb. 28: Selz Ingelheim Glyphosatfracht 1999-2000

Auch das Fungizid **Tebuconazol** ist mit Ausnahme einer Probe von 1997 bis 2000 präsent. Die Konzentrationen bewegen sich zwischen  $0,05 \mu\text{g/L}$  und  $2,6 \mu\text{g/L}$ .

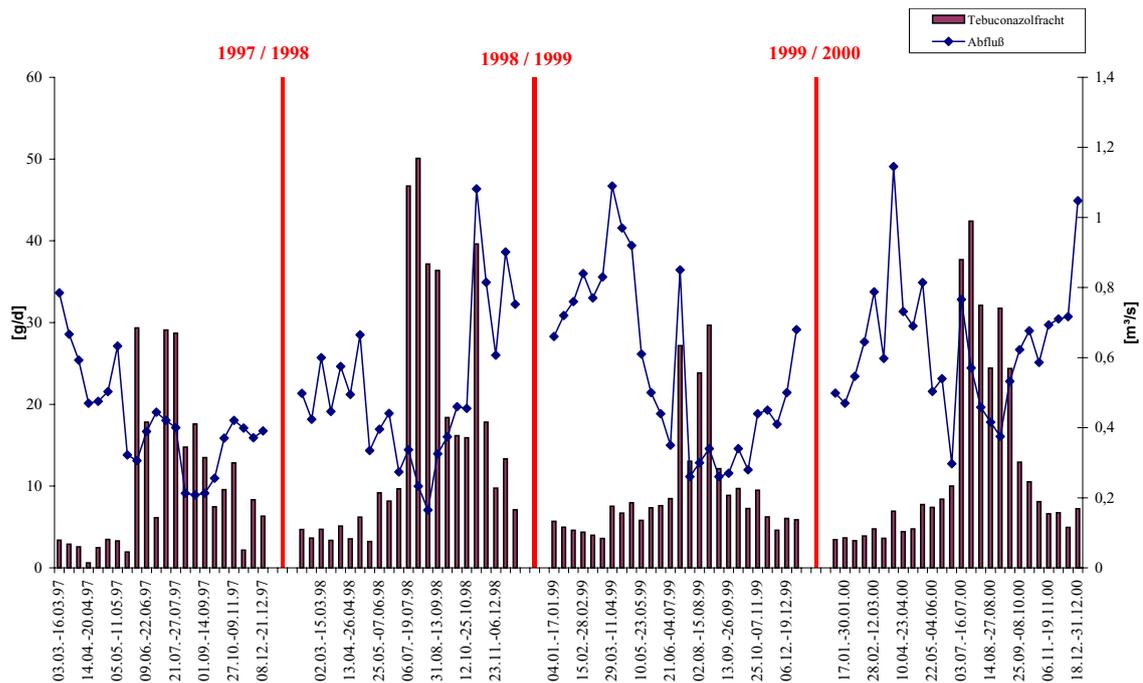


Abb. 29: Selz Ingelheim Tebuconazolfracht 1997-2000

Von Jahresanfang bis Ende Mai liegen die Konzentrationen zwischen 0,05 und 0,11 µg/L. Sie steigen im Juni leicht an und erreichen die Maxima im Juli und August mit dem 10-20-fachen der Grundbelastung. Dabei werden Frachten von 30-50 g/d erreicht. In diesen Zeitraum fallen offensichtlich die Hauptanwendungen. Von September bis Anfang November werden mittlere Konzentrationen gemessen, danach sinkt die Konzentration wieder auf die Grundbelastung ab. Insgesamt wird deutlich, dass die Fungizidanwendungen über einen längeren Zeitraum verteilt sind. Im Verzeichnis zugelassener Pflanzenschutzmittel des Bundesministeriums für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft sind 15 (!) Tebuconazol-haltige Fungizide aufgeführt. Allein für das Produkt Folicur werden 20 unterschiedliche Anwendungsempfehlungen gegeben. Diese betreffen Pilzkrankheiten an Gerste, Winterraps, Blumenkohl, Spargel, Weizen, Triticale, Schnittlauch, Zierpflanzen und Ackerbohne. Folicur EM, das neben 100 g Tebuconazol 400 g Tolyfluanid enthält, wird für Weinreben, Himbeeren und Brombeeren empfohlen. Diese Vielseitigkeit des Mittels erklärt die Höhe der Einträge trotz der im Vergleich zu Herbiziden niedrigeren Einsatzkonzentrationen.

Ganzjährig nachweisbare Wirkstoffe weisen generell ein hohes Konzentrationsniveau auf. Darüber hinaus könnte das ganzjährige Auftreten folgende Ursachen haben:

- 1) Durch die Anwendung werden Depots erzeugt, die in den anwendungsfreien Zeiten ausgewaschen werden und so groß sind, dass die Konzentrationen vor der nächsten Saison noch nicht unter die Bestimmungsgrenze gefallen sind. Für Triazol-Fungizide und Simazin wird dies von Rübel [20] beschrieben, die Depots befanden sich auf Regenrinnen und Wegen in den Weinberglagen.

- 2) Das oberflächennahe Grundwasser (Interflow) fungiert als Zwischenspeicher. (In regulären Grundwassermessstellen des Selz-Einzugsgebietes wurde Bentazon von 1995-1999 in Konzentrationen zwischen 0,05 µg/L und 0,1 µg/L gemessen).
- 3) Die Stoffe werden auch im nicht-landwirtschaftlichen Bereich eingesetzt oder sind als Verunreinigung in anderen Produkten enthalten und gelangen aus diesen Quellen ins Regenwasser oder ins kommunale Abwasser. Als Beispiel hierfür sei der Einsatz von Tebuconazol in der neuen Generation von Holzschutzmitteln genannt.
- 4) Es gibt im Einzugsgebiet unbekannte Altlasten, aus denen ein ständiger Austrag erfolgt. Welche Eintragswege im Einzelfall eine Rolle spielen und welche Frachtanteile daraus resultieren, muss ggf. durch weitere Untersuchungen geklärt werden.

## 5.5 Wirkstoffe mit Anwendungsbegrenzungen und Verboten

Die Zulassung von Pflanzenschutzmitteln erfolgt z. Z. noch auf nationaler Ebene und für einzelne Präparate, jeweils auf bestimmte Anwendungsgebiete bezogen. Zuständig ist der Sachverständigenausschuss für die Zulassung von Pflanzenschutzmitteln, der vom Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit einberufen wird. Der Sachverständigenausschuss setzt sich aus 25 Experten aus Universitäten, Hochschulen und amtlichen Einrichtungen zusammen.

Wenn bei einem Wirkstoff unerwünschte „Nebenwirkungen“ wie z. B. Nachweise im Grundwasser, besondere toxikologische Risiken bekannt werden, kann dies zu Anwendungsbeschränkungen, Widerruf der Zulassung oder im Extremfall- zum Verbot des Wirkstoffs führen.

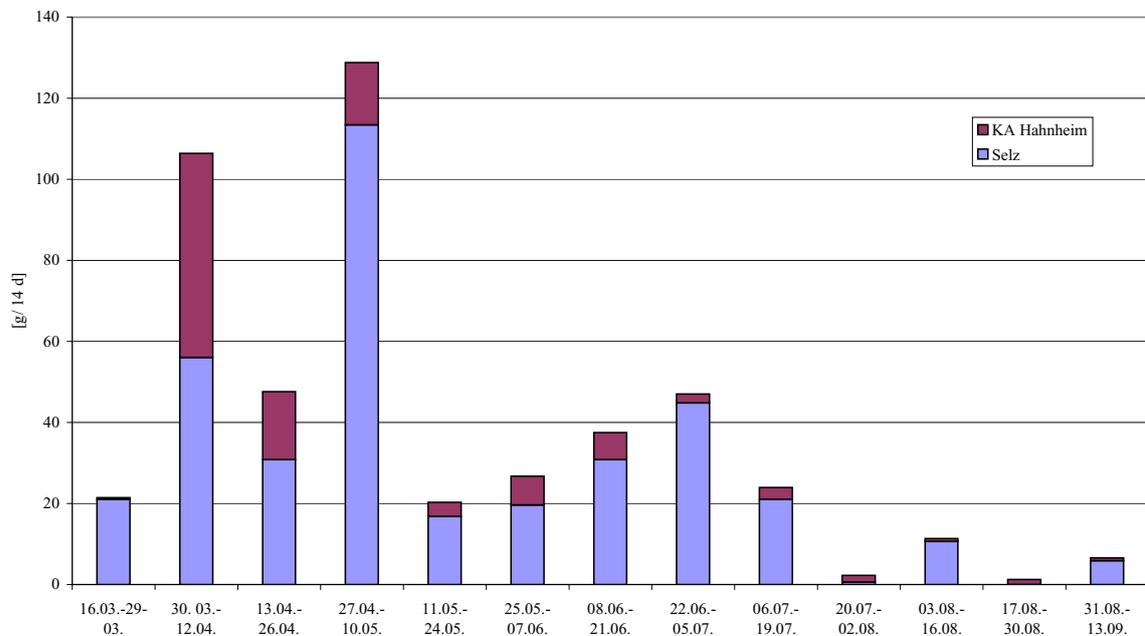
Leider ist diese Zulassungs- und Verbotspraxis bisher nicht EU- einheitlich geregelt, so dass zumindest in grenznahen Regionen die in Deutschland nicht mehr verfügbaren Mittel im benachbarten Ausland gekauft und illegal eingesetzt werden, wenn sie preisliche oder anwendungstechnische Vorteile bieten.

Für das Herbizid **Atrazin** besteht seit 1991 in Deutschland ein Anwendungsverbot. In den Nachbarländern (Frankreich, Luxemburg) ist der Wirkstoff weiterhin zugelassen und im Verkauf. Die Untersuchungen sowohl in der Selz als auch im Ablauf der Kläranlage Hahnheim in den Jahren 1997/1998 zeigen, dass das Anwendungsverbot zumindest in Einzelfällen nicht eingehalten wird.

Nach der Darstellung der Messergebnisse in den Anlagen B1.1-B1.4 finden wie bei anderen Herbiziden die höchsten Einträge in den Monaten April und Mai statt. Dieser Befund ist mit einer Altlastenhypothese nicht erklärbar. Die Frachten in den 14-Tagesmischproben vom KA-Ablauf liegen zwischen 2 g und 50 g je Probe. In den 14-Tagesmischproben an der Selzmündung werden Frachten bis 113 g je Probe gefunden, überwiegend betragen die 14-Tages-Frachten des gesamten Einzugsgebiets das 5- bis 20-fache der 14-Tagesfrachten am KA- Ablauf Hahnheim.

Von Fischer e. a. wurden die Herbizideinträge in eine Teichkläranlage gemessen und auf die Zahl der Betriebe umgerechnet. Je Betrieb ergaben sich Beiträge von 11 g (Isoproturon) und 3 g (MCPP/Dichlorprop) im Durchschnitt [21].

Es ist daher wahrscheinlich, dass auch die Atrazin-Emissionen von bis zu 50 g in 14 Tagen von mehreren Anwendern verursacht wurden.



**Abb. 30:** Atrazinfrachten an der Selzmündung und im Kläranlagenablauf Hahnheim vom 16.03.-13.09.1998

Die Jahresfrachten 1997 und 1998 von Atrazin an der Selzmündung liegen mit 270 g bzw. 375 g etwa um den Faktor 10 unter den Jahresfrachten von Herbiziden wie Simazin, Diuron, Dichlorprop, MCPA usw.. Die Befunde machen aber deutlich, dass in ca. 50 bis 100 Fällen im Selz-Einzugsgebiet Atrazin verbotenerweise eingesetzt wurde, also ein strafrechtlich relevantes Verhalten vorliegt. Die vorhandenen Kontrollmechanismen reichen offenbar nicht aus, dies zu unterbinden.

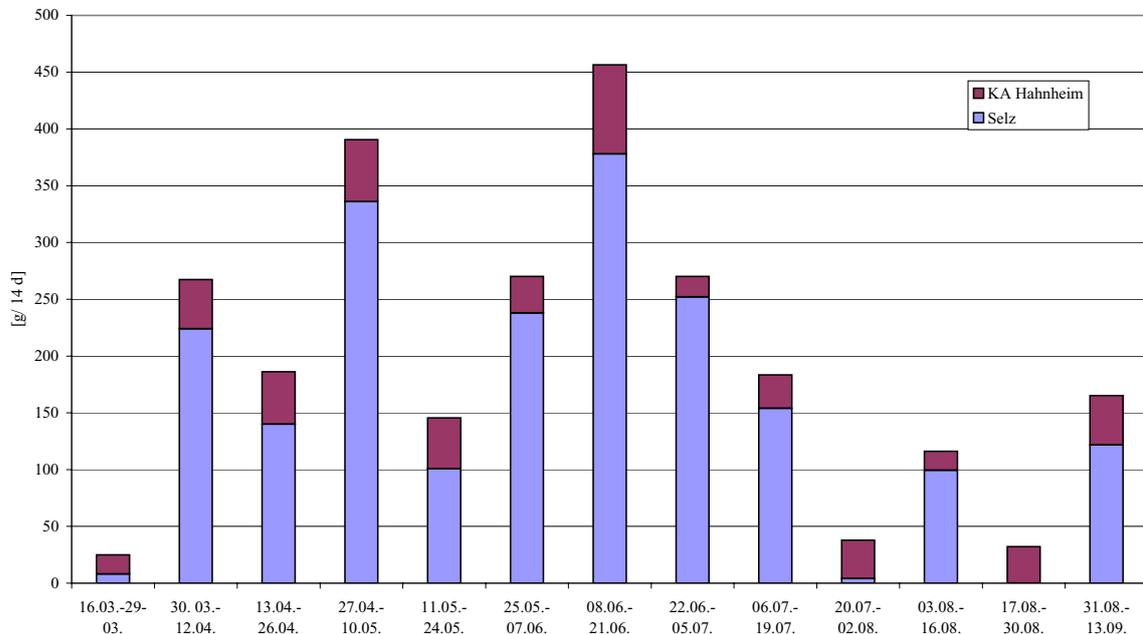
Das Herbizid **Diuron** wurde nach wiederholten Funden im Grundwasser gemäß Pflanzenschutzmittelanwendungsverordnung mit mehreren Anwendungsverböten belegt (siehe Kap. 4.2.4).

In Rheinland-Pfalz sind Anwendungen im nicht-landwirtschaftlichen Bereich nur noch mit Sondergenehmigung erlaubt.

Nach unseren Untersuchungen in der Selz und in der KA Hahnheim gehört Diuron zu den acht frachtstärksten Einzelstoffen. Von 1997 bis 2000 sind keine abnehmenden Tendenzen erkennbar. Die Abbildung der Diuron-Frachten in Kapitel 5.4 zeigt 1999 und 2000 einen für landwirtschaftlich eingesetzte Wirkstoffe typischen Konzentrationsverlauf mit ausgeprägtem Maximum, 1997 und 1998 finden schwankende Einträge über längere Zeiträume statt.

Auch in der KA Hahnheim gehört Diuron zu den Hauptbelastungsstoffen.

In der Abbildung 31 wird das Verhältnis zwischen den 14-Tagesfrachten der KA und des gesamten Einzugsgebiets dargestellt.



**Abb. 31:** Diuronfrachten an der Selzmündung und im Kläranlagenablauf Hahnheim vom 16.03.-13.09.1998

Am Beispiel des Diuron muss die Wirksamkeit begrenzter Anwendungsverbote in Frage gestellt werden, da deren Einhaltung nicht kontrollierbar ist. De Facto bleiben die Einträge in die Selz auf hohem Niveau mit eher zunehmender Tendenz.

## 5.6 Bewertung der Belastungen anhand von Zielvorgaben und Qualitätszielen

Zielvorgaben und Qualitätsziele für organische Spurenstoffe wurden ursprünglich festgelegt, um die Emissionen aus punktförmigen Einleitungen so weit zu begrenzen, dass neben der Abwassereinleitung noch andere Nutzungen des Gewässers möglich sind und die Biozönose des Gewässers möglichst wenig beeinträchtigt wird. Rechtlicher Hintergrund ist der bekannte §1a Abs. 1 des Wasserhaushaltsgesetzes.

Die Gewässer sind als **Bestandteil des Naturhaushaltes** und als Lebensraum für Tiere und Pflanzen zu sichern. Sie sind so zu bewirtschaften, dass sie dem Wohl der Allgemeinheit und im Einklang mit ihm auch dem Nutzen des einzelnen dienen und **vermeidbare Beeinträchtigungen ihrer ökologischen Funktionen** unterbleiben.

Die Zielvorgaben der IKSr oder der LAWA haben Empfehlungscharakter ohne rechtliche Verbindlichkeit, während die Qualitätsziele, die schon vor fast 30 Jahren in EU- Richtlinien vereinbart wurden, national in rechtsverbindliche Grenzwerte umzusetzen waren.

Die Überprüfung der Zielvorgaben erfolgte in Rheinland-Pfalz zunächst nur an den Gewässern von überregionaler Bedeutung, Rhein, Mosel und Saar sowie an der Nahemündung (LAWA- Messstellen).

Die Untersuchungen an der Selz von 1997-2000 haben gezeigt, dass die Belastung eines kleinen Fließgewässers mit PSM-Wirkstoffen das Konzentrationsniveau in Gewässern wie Rhein, Mosel und Saar um ein Vielfaches übersteigt. Die Ergebnisse der Selz stehen beispielhaft für andere Gewässer mit vergleichbarer Flächennutzung im Einzugsgebiet.

In der nachfolgenden Tabelle werden für Wirkstoffe, die in der Selz häufig und in höheren Konzentrationen nachgewiesen wurden, Zielvorgaben und Qualitätsziele zusammengestellt.

- Die Zielvorgaben der **IKSR** (Internationale Kommission zum Schutze des Rheins) wurden als Bestandteil des Aktionsprogramms Rhein 1993 im „Statusbericht Rhein“ veröffentlicht. U.a. wurden für Atrazin, Simazin und Bentazon Zielvorgaben festgelegt.
- Die Ableitung der Zielvorgaben der LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser) wurde vom Umweltbundesamt im UBA-Text 76/99 dokumentiert [22].

In der EU- Richtlinie 76/464 wurden die Mitgliedsstaaten verpflichtet, Programme zur Verringerung der Gewässerverschmutzung durch bestimmte gefährliche Stoffe aufzustellen. Die daraus abgeleiteten Qualitätsziele wurden in der Landesverordnung vom 13. Februar 2001 rechtsverbindlich.

- Prioritäre Stoffe der EU-Wasserrahmenrichtlinie sind u.a. die PSM- Wirkstoffe Atrazin, Simazin, Diuron und Isoproturon (prioritär gefährliche Stoffe zur Prüfung). Qualitätszielvorschläge für die prioritären Stoffe wurden vom Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und angewandte Ökologie Schmallenberg im Auftrag der EU-Kommission abgeleitet und befinden sich z.Z. im Abstimmungsverfahren.

Sowohl Zielvorgaben als auch Qualitätsziele wurden für die Schutzgüter „aquatische Lebensgemeinschaften“ und „Trinkwasserversorgung“ abgeleitet. Die Ableitung für aquatische Lebensgemeinschaften erfolgte anhand ökotoxikologischer Daten. Im Unterschied dazu ist die Zielvorgabe für das Schutzgut Trinkwasserversorgung ein Vorsorgewert, also nicht toxikologisch begründet. Analog zur Trinkwasserverordnung ist sie auf 0,1 µg/L pro Einzelwirkstoff und 0,5 µg/L für die Summe aller PSM-Rückstände festgesetzt. Die Qualitätsziele der „alten“ EU-Richtlinie 76/464, die in die neue EU-WRRL integriert wurde, sind in Ermangelung ökotoxikologischer Daten nach Vorsorgegesichtspunkten festgelegt worden, entsprechend dem Vorsorgewert für Trinkwasser.

Atrazin, Simazin, Diuron und Isoproturon sind in der EU-WRRL vorläufig als prioritäre gefährliche Stoffe eingestuft.

Obwohl bisher noch offen ist, wie die Qualitätsziele im Vollzug der WRRL umgesetzt werden und welche statistischen Kenngrößen zur Bewertung herangezogen werden, ist der „schlechte Gewässerzustand“ der Selz bezüglich der PSM-Wirkstoffe offensichtlich: Simazin, Diuron, MCPA, Mecoprop und Bentazon liegen selbst im Mittelwert um ein Mehrfaches über den strengsten vorgeschlagenen Qualitätszielen.

Tabelle 37: Zielvorgaben und Qualitätsziele für PSM-Wirkstoffe

Qualitätsziele für PSM- Wirkstoffe:Überschreitungen in der Selz bei Ingelheim										
Wirkstoff	Zielvorgabe/ Qualitätsziel		EU-WRRL			Mittelwert (µg/L)				
	IKSR (1992) (µg/L)	UBA/ LAWA (µg/L) *	gem. EU- Richtlinie 76/464**	Einstufung des ökologischen Zustands***	Qualitätsziel Vorschlag Fraunhofer- Inst.(µg/L) ****	1997	1998	1999	2000	
Prüfkriterium	90-Perzentil		Jahresmittel							
Atrazin	0,1		0,1		0,34	0,05	0,04			
Simazin	0,06	0,1	0,1		1	0,1	0,36			
Terbutylazin		0,5								
Diuron		0,05	0,1		0,046	0,15	0,27	0,18	0,17	
Isoproturon		0,3	0,1		0,32	0,07	0,06	0,18	0,03	
Chlortoluron		0,4	0,1	0,4				0,06		
MCPA		2	0,1	0,1		0,33	0,15	0,23	0,12	
Dichlorprop		10	0,1	0,1		0,36	0,28	0,1	0,05	
Mecoprop		50	0,1	0,1		0,36	0,21	0,19	0,15	
2,4-D		2	0,1			0,04	0,03	0,04	0,02	
Bentazon	0,1	70	0,1	0,1		0,32	0,3	0,16	0,21	
Chloridazon		10	0,1	0,1		0,22	0,09	0,09	0,1	
Dimethoat			0,1	0,1		0,03	0,03			
*Zielvorgabe für aquatische Lebensgemeinschaften										
**Qualitätsziel EU-Richtlinie 76/464										
***Muster-VO zur Umsetzung der Anhänge II und V der EU-WRRL										
****Final Report of the Study:Identification of quality Standards for priority										
Prioritär gefährlicher Stoff zur Prüfung										
Strengstes QZ										
Strengstes QZ erreicht/überschritten										

## 5.7 Auswirkungen auf die biologische Qualität der Gewässer

Die Auswirkungen von Pflanzenschutzmitteln auf die aquatischen Lebensgemeinschaften in den betroffenen Gewässern wurden in einem Forschungsvorhaben der Technischen Universität Braunschweig im Auftrag des Umweltbundesamtes untersucht und in einem Abschlussbericht (UBA-Text Nr.65/01) veröffentlicht. In „Umwelt 12/2001“ [4] werden die Ergebnisse zusammengefasst:

Im Ergebnis der biologischen Untersuchungen wurde kein Zusammenhang zwischen der PSM-Belastung und der Gesamtartenzahl in den Gewässern festgestellt. Es zeigte sich jedoch, dass der Anteil der als physiologisch empfindlich eingestufenen Arten in den PSM-belasteten Gewässern deutlich geringer war als in den unbelasteten Gewässern. Während im Mittel in den unbelasteten Gewässern 20 empfindliche Arten vorkamen, waren es in den belasteten Gewässern lediglich 11 Arten....

Dabei kamen Arten mit langer Generationsdauer in den belasteten Gewässern weniger häufig vor als in den unbelasteten Gewässern. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich Arten mit einer mehrjährigen Fortpflanzung nach einer durch Pflanzenschutzmit-

tel verursachten Schädigung im Vergleich zu Arten mit einer kurzen Generationsdauer wesentlich schlechter wieder erholen. In den mit Insektiziden belasteten Gewässern kamen überhaupt keine mehrjährigen Arten vor, was auf die hohe Wirksamkeit dieser Stoffe schließen lässt....

Eine Zusammenstellung sämtlicher biologischer Befunde aller 14 untersuchten Gewässer ergibt folgendes Bild: Bei einer Einteilung in die fünf Gewässergüteklassen hoch, gut, mäßig, unbefriedigend und schlecht, wie es die neue EG-Wasserrahmenrichtlinie vorsieht, erreicht das Referenzgewässer die Klasse 1 (hoher Status), die unbelasteten Gewässer die Stufe 2 (guter Status) und die belasteten Gewässer nur die Stufe 4 (unbefriedigend). Dies zeigt, dass mit Pflanzenschutzmittel belastete kleine Fließgewässer den nach der EG-Wasserrahmenrichtlinie zu erreichenden guten Zustand derzeit verfehlen.

In der zitierten Zusammenfassung wird darüber hinaus die Schlussfolgerung gezogen, dass eine geänderte Landnutzung zu einer Reduktion der PSM-Einträge in Oberflächengewässer und damit zur Wiederbesiedlung mit naturraumtypischen Lebensgemeinschaften beitragen würde.

Die im Rahmen der biologischen Gewässerüberwachung des LfW erhobenen Artenlisten zum Makrozoobenthos der Selz (Stand Herbst 2002) zeigen auf, dass ein Artendefizit solcher Arten besteht, welche u.a. auch gegenüber PSM erhöhte Empfindlichkeit aufweisen. Dies betrifft in erster Linie verschiedene Insektengruppen, die in vergleichbaren Gewässertypen zum normalen Besiedlungsbild gehören. Beispielsweise sind Eintags- und Köcherfliegen an den meisten Selz- Probenahmestellen mit jeweils nur wenigen ubiquitären, belastungstoleranteren Arten aus 1-2 Gattungen vertreten. Die Gruppe der Steinfliegen fehlt gänzlich.

Die Ursache dieser Besiedlungsdefizite kann - neben anderen Gewässerbelastungen - mit der PSM- bzw. Insektizidbelastung der Selz in Zusammenhang stehen. Eine direkte Ursache-Wirkungsbeziehung müsste jedoch mit geeigneten Methoden konkret überprüft werden. Insgesamt weist die Selz mit ihrem derzeitigen biozönotischen Bild hinsichtlich der Bewertungskomponente Makrozoobenthos nach den Vorgaben der EU-WRRL einen ökologischen Zustand auf, der überwiegend mit den Klassen III, IV und stellenweise auch V („mäßig“, „unbefriedigend“, „schlecht“) noch deutlich vom Zielzustand entfernt liegt.

## 5.8 Maßnahmenkatalog und Konsequenzen für den Vollzug

Die Beeinträchtigung der Selz und vergleichbarer Gewässer durch Einträge von PSM-Wirkstoffen bewerten wir als so gravierend, dass allein dadurch die Erreichung einer guten Chemischen Wasserqualität gem. WRRL vereitelt wird.

Auch der gute biologische Zustand der Gewässer wird beeinträchtigt, wie die Untersuchungen des UBA zeigen.

Daraus ergibt sich für die Wasserwirtschaftsverwaltung die Verpflichtung, in operativen Überwachungsprogrammen die Schadstoffeinträge zu kontrollieren und Vorschläge zur Reduzierung der Emissionen vorzulegen.

Wirksame Maßnahmen zur Reduzierung der Einträge müssen letztlich von Seiten der Landwirtschaftsverwaltung vorgeschlagen und umgesetzt werden.

Folgende Möglichkeiten zur Reduzierung der Einträge werden z. Z. von den Fachleuten aus Landwirtschaft und Wasserwirtschaft diskutiert:

- 1) Verstärkung der Aufklärungsarbeit bei den Anwendern, mit dem Ziel, auch die bisher nicht im Sinne der guten fachlichen Praxis arbeitenden Landwirte zu einer Verhaltensänderung bei der Spritzenreinigung bewegen zu können (Reinigung der Spritzgeräte auf dem Acker)
- 2) Bau von Reinigungsplätzen mit „Biobed“, wobei das Waschwasser auf kompostierbares Material gelangt und dort die Wirkstoffe abgebaut werden [14] [19]
- 3) Reinigung der Spritzgeräte auf befestigten Waschplätzen, Sammlung der Waschwässer in Tanks und nachgeschaltete Photooxidation [19]
- 4) Vermeidung der Deposition von Spritzbrühe auf den Wegen durch Einhalten eines Randstreifens von 1,5 m, ggf. durch rechtzeitiges Abstellen der Düsen [Anlage 7]
- 5) Verbindliche Regelung der Spritzenkontrolle (TÜV) und ggf. Betriebsverbote für technisch veraltete Geräte
- 6) Einsatz von Wirkstoffen mit geringeren Aufwandmengen [23]
- 7) stärkere Reglementierung des nichtlandwirtschaftlichen Einsatzes von Herbiziden (im kommunalen und privaten Bereich) speziell zur Reduzierung der Glyphosat- Einträge

Als grundsätzliche Maßnahme, die den Einsatz von Pestiziden insgesamt reduzieren würde, wird von Seiten des Umweltbundesamtes auch die verstärkte Förderung des ökologischen Landbaus vorgeschlagen.

Vorliegende Bilanzierungen [21,19,24] kommen zu dem Schluss, dass 70 bis 90% der PSM-Einträge durch konsequente Umsetzung der unter 1, 2 und 3 genannten Maßnahmen vermeidbar wären. Mit einer Reduzierung des Konzentrationsniveaus auf 10 % der Funde von 1997-2000 wären die Qualitätsziele für Atrazin, Diuron, Isoproturon, Bentazon und 2,4-D sowie Dimethoat in der Selz eingehalten, bei MCPA, Dichlorprop und Mecoprop gäbe es Überschreitungen nur noch im Maximum.

Die Erfolgskontrolle aller mögliche Maßnahmen erfordert eine langfristige Kontrolle, da Trendanalysen eine Datenreihe über mindestens 7 Jahren erfordern. Bei Betrachtung kürzerer Zeiträume steigt die Wahrscheinlichkeit von Fehlinterpretationen, da Trends durch meteorologische Zyklen vorgetäuscht werden können [25].

Der Wasserwirtschaftsverwaltung bleibt deshalb bis auf weiteres die Pflicht zur Erfolgskontrolle aller realisierbaren Maßnahmen.

## 6 Zusammenfassung

24 % der Fläche des Landes Rheinland-Pfalz werden ackerbaulich genutzt, auf 3,4 % der Landesfläche wird Wein angebaut (Daten des Statistischen Landesamtes RLP, 2001). Schwerpunkte der ackerbaulichen Nutzung liegen in der Vorderpfalz und in Rheinhessen, in der östlichen Eifel sowie in der westlichen Eifel am Unterlauf der Sauer. Die Einzugsgebiete der Nahe und des Schwarzbachs sind inselhaft dicht von landwirtschaftlichen Nutzflächen durchzogen, ebenso wie Teile des Hunsrücks und des Westerwaldes. Größere Weinbaugebiete liegen in der Pfalz, in Rheinhessen, an Mosel und Saar/Ruwer sowie an der Nahe und am Mittelrhein. Über 98 % dieser Flächen werden konventionell bewirtschaftet, d. h. unter Einsatz von Düngemitteln und Pflanzenschutzmitteln. Selbst bei Einhaltung der guten fachlichen Praxis sind daraus resultierende Stoffeinträge in die Gewässer in geringem Umfang zu erwarten. Aufgrund von unsachgemäßem Umgang mit Agrarchemikalien, dem Einsatz technisch veralteter oder unzureichend gewarteter Geräte, ungünstiger meteorologischer Bedingungen oder der Nichtbeachtung geltender Vorschriften kommt es zu erheblichen Gewässerbelastungen, die am Beispiel der Selz in einer zeitüberdeckenden Untersuchung über fast 4 Jahre dokumentiert werden.

Grundsätzlich ist zu erwarten, dass in Gewässern mit geringen Abflüssen die Einträge zu höheren Stoffkonzentrationen führen und dass die Belastungen um so größer sind, je höher der Anteil landwirtschaftlicher Nutzfläche im Einzugsgebiet ist. Weiterhin steigt die Belastung mit der Anzahl der Betriebe (bzw. der Spritzgeräte) pro Fläche. Zur Dokumentation der stofflichen Belastung mit Pflanzenschutzmitteln wurde deshalb das Einzugsgebiet der Selz ausgewählt. 54 % des Einzugsgebiets werden ackerbaulich genutzt, 24 % für den Weinbau. Hinzu kommt die intensive wasserwirtschaftliche Nutzung durch kommunale Kläranlagen (bei MNQ liegt der Abwasseranteil am Gesamtabfluss bei ca. 60 %).

Der Bericht bewertet die Ergebnisse aus den Jahren 1995 bis 2001, wobei ab März 1997 Proben aus der Selz oberhalb der Mündung in den Rhein zeitüberdeckend in 14-Tagesmischproben untersucht wurden.

Diesen Belastungen stehen niedrige Abflüsse gegenüber, in den Jahren 1997- 2000 im 14-Tages-Mittel zwischen 0,17 m<sup>3</sup>/s und 1,15 m<sup>3</sup>/s.

### Ergebnisse:

- Die Selz ist hochbelastet mit PSM-Wirkstoffen, von 54 untersuchten Wirkstoffen wurden 14 in mehr als 50 % der Proben nachgewiesen (Kap.4.2.1)
- Einige Wirkstoffe sind während des gesamten Jahres, also auch außerhalb der Anwendungszeiten nachweisbar: die Herbizide Glyphosat und Bentazon sowie das Fungizid Tebuconazol, in mehr als 70% der Proben auch MCPA, Mecoprop und Diuron
- Die Konzentrationen erreichen im Jahresdurchschnitt Werte bis 0,75 µg/L (Glyphosat) oder 0,53 µg/L (Tebuconazol), bei weiteren häufig gefundenen Stoffen liegen sie zwischen 0,1 µg/L und 0,4 µg/L. Im Maximum werden mehrere µg/L erreicht.

- Die Stofffrachten erreichen bei einigen Wirkstoffen (Dichlorprop, Glyphosat, MCPA, Ethofumesat) im Maximum der 14-Tagesmischproben Werte zwischen 128 g/d und 177 g/d, das entspricht 14-Tagesfrachten zwischen 1,8 kg und 2,5 kg Wirkstoff
- Zulassungsbeschränkungen und sogar Anwendungsverbote führen nicht dazu, dass die betreffenden Stoffe kurzfristig aus dem Gewässer „verschwinden“, Beispiele hierfür sind die Herbizide Diuron und Atrazin
- Beratungen durch die landwirtschaftlichen Fachbehörden im bisher möglichen Umfang konnten das Problem nicht lösen
- Die Einträge auch der häufig nachgewiesenen Wirkstoffe schwanken zwischen den einzelnen Jahren erheblich und durchaus auch gegenläufig. Am deutlichsten zeigt sich dies bei Betrachtung der Jahresfrachtsummen 1997/1998/1999/2000 (Kap. 5.2)
- Die Überwachung des Ablaufs der Kläranlage Hahnheim beweist, dass auch im Einzugsgebiet der Selz dieser Eintragspfad eine dominierende Rolle spielt. Eine „Hochrechnung“ der Frachten aus der Kläranlage auf das gesamte Einzugsgebiet führt nicht zu plausiblen Ergebnissen. Werden in den gleichen 14-Tagesperioden die Frachten aus der KA zu den Frachten des Gesamteinzugsgebiets ins Verhältnis gesetzt, ergeben sich Anteile der KA- Fracht zwischen 1 % und 255 % (Kap. 5.3). Ein Vergleich der Frachtsummen aller Stoffe zwischen Hahnheim und Selzmündung entspricht dagegen etwa dem Verhältnis der Einzugsgebietsgrößen
- Erhöhte Abflüsse in der Anwendungszeit der PSM führen zu vergleichsweise höheren Frachten als in trockeneren Jahren, d. h. die auf Wirtschaftswegen und anderen Flächen deponierten „Verluste“ werden beschleunigt dem Gewässer zugeführt
- Für einige Wirkstoffe gelten nationale Zielvorgaben bzw. Qualitätsnormen aus EU-Richtlinien (Entwurf). Diese sind überwiegend schon im Jahresmittel überschritten

Atrazin, Simazin, Diuron und Isoproturon sind als prioritäre gefährliche Stoffe der EU- Wasserrahmenrichtlinie im Prüfverfahren. Die Bestätigung der Einstufung „prioritär gefährlich“ würde bedeuten, dass diese Stoffe innerhalb von 20 Jahren „nach Verabschiedung spezifischer Maßnahmen gegen die Gewässerverschmutzung“ nicht mehr in die Gewässer gelangen dürfen (Entscheidung Nr. 2455/2001/EG vom 20.11.2001).

Über die im Selzgebiet relevanten Eintragspfade können keine gesicherten Aussagen gemacht werden; dies war auch nicht Ziel des Messprogramms. Nach Literaturangaben sind bei dieser Einzugsgebietsstruktur die Abläufe der kommunalen Kläranlagen und die schon bei normalen Regenfällen aktivierten Depots auf den befestigten Flächen die Haupteintragspfade.

Ob bei einzelnen Stoffen auch das oberflächennahe Grundwasser als „Zwischenspeicher“ fungiert, wäre durch weitere Untersuchungen zu klären.

Die Entwicklung von Lösungsansätzen zur wirksamen und dauerhaften Eintragsreduzierung kann nicht vorrangig von der Wasserwirtschaftsverwaltung geleistet werden, die Erfolgskontrolle für die Wirksamkeit umsetzbarer Maßnahmen dagegen ist Pflichtaufgabe der Wasserwirtschaft.

Hierfür bietet die vorgelegte Untersuchung eine belastbare Datenbasis für künftige Trendbetrachtungen.

Die Umsetzung der EU- Wasserrahmenrichtlinie wird mittelfristig eine deutliche Absenkung der Belastungen erzwingen, da andernfalls der „gute chemische Zustand“ der Gewässer nicht erreicht würde. In diesem Fall müsste der Mitgliedstaat belegen, dass „alle praktikablen Vorkehrungen getroffen wurden, um die negativen Auswirkungen auf den Zustand des Wasserkörpers zu mindern“, bzw. dass die gesetzten Ziele „aus Gründen der technischen Durchführbarkeit oder aufgrund unverhältnismäßiger Kosten“ nicht erreicht wurden. Selbst wenn die Gründe für die Verfehlung der Qualitätsziele seitens der EU akzeptiert würden, bliebe die Verpflichtung zur Überwachung der betroffenen Gewässer bestehen.

## Abbildungsverzeichnis

1. Gesamtverbrauch der PSM in der BRD 1999
2. Chemische Klassifizierung der Grundwassermessstellen im Einzugsgebiet der Selz
3. Biologische Gewässergütekarte 1975 und 2000
4. Vergleich der Nährstoffeinträge im Rhein bei Mainz und der Selz bei Ingelheim
5. Chemisch-physikalische Gewässergüte der Nichtmetalle in der Selz
6. Absatzmengen ausgewählter Pflanzenschutzmittel
7. Toxizität-Ermittlung der NOEC bzw. EC
8. Flächennutzung im Einzugsgebiet der Selz
9. Jahreszeitlicher Verlauf von Tebuconazol in der Kläranlage Hahnheim
10. Längsschnitte Isoproturon und Tebuconazol in der Selz
11. Vergleich Bentazonkonzentrationen der Selz bei Ingelheim von Stich- und Mischproben 1995
12. Verlauf der Konzentrationen der Triazine in der Selz bei Ingelheim und im Kläranlagenablauf Hahnheim/Mittelwerte und Maxima
13. Verlauf der Konzentrationen der Harnstoff-Derivate in der Selz bei Ingelheim / Mittelwerte und Maxima
14. Verlauf der Konzentrationen der Harnstoff-Derivate in im Kläranlagenablauf Hahnheim/Mittelwerte und Maxima
15. Verlauf der Konzentrationen der Phenoxycarbonsäuren in der Selz bei Ingelheim / Mittelwerte und Maxima
16. Verlauf der Konzentrationen der Phenoxycarbonsäuren im Kläranlagenablauf Hahnheim/Mittelwerte und Maxima
17. Verlauf der Konzentrationen der Herbizide in der Selz bei Ingelheim und im Kläranlagenablauf Hahnheim/Mittelwerte und Maxima
18. Verlauf der Konzentrationen der Herbizide in der Selz bei Ingelheim und im Kläranlagenablauf Hahnheim/Mittelwerte und Maxima
19. Konzentrationen AMPA/Glyphosat in der Selz bei Ingelheim 1999 und 2000
20. Verlauf der Konzentrationen der Fungizide in der Selz bei Ingelheim und im Kläranlagenablauf Hahnheim/Mittelwerte und Maxima
21. Verlauf der Konzentrationen der Insektizide in der Selz bei Ingelheim und im Kläranlagenablauf Hahnheim/Mittelwerte und Maxima

22. Eintragspfade für Oberflächengewässer
23. Prozentualer Anteil der Teilfracht an der Gesamtfracht im Kläranlagenablauf Hahnheim 2000/01
24. MCPA 1998 Tagesfrachten in der Selz und der Kläranlage Hahnheim
25. Metamitronfracht der Selz bei Ingelheim 1997-2000
26. Diuronfracht der Selz bei Ingelheim 1997-2000
27. Bentazonfracht der Selz bei Ingelheim 1997-2000
28. Glyphosatfracht der Selz bei Ingelheim 1999-2000
29. Tebuconazolfracht der Selz bei Ingelheim 1997-2000
30. Atrazinfrachten an der Selzmündung und im Kläranlagenablauf Hahnheim 1998
31. Diuronfrachten an der Selzmündung und im Kläranlagenablauf Hahnheim 1998

## Tabellenverzeichnis

1. Vergleich der Mittelwerte von Nährstoffeinträgen im Rhein und in der Selz 1997-2001
2. Chemisch-physikalische Eigenschaften ausgewählter Pflanzenschutzmittel
3. Hauptanwendungszeiträume, Anwendungsgebiete und empfohlene Wirkstoffaufwandmengen ausgewählter Pflanzenschutzmittel
4. Zugelassene Produkte und Pflanzenschutzmittelwirkstoffe
5. Zugelassene Produkte und Pflanzenschutzmittelwirkstoffe
6. Ökotoxikologische Kennwerte einzelner Wirkstoffe
7. Ökotoxikologische Kennwerte einzelner Wirkstoffe
8. Flächennutzung im Einzugsgebiet der Kläranlage Hahnheim und der Selz
9. Probenahmemodus 1995-2001
10. Maxima Wirkstoffkonzentrationen 1995/96 im Selz-Längsschnitt
11. Maxima Wirkstoffkonzentrationen 1995/96 in Isenach und Floßbach
12. Maxima Wirkstoffkonzentrationen 1995/96 im Selz-Längsschnitt
13. Maximale Wirkstoffkonzentrationen 1995/96 in Isenach und Floßbach
14. Maxima Wirkstoffkonzentrationen 1995/96 im Selz-Längsschnitt

15. Maximale Wirkstoffkonzentrationen 1995/96 in Isenach und Floßbach
16. Vergleichende Bewertung von Stich/Mischproben der Entnahmestelle Selz Ingelheim
17. PSM in der Selz bei Ingelheim/ Nachweise und Konzentrationsmittelwerte 1997-2000
18. Fungizide und Insektizide in der Selz bei Ingelheim/ Nachweise und Konzentrationsmittelwerte 1997-2000
19. Wirkstoffe unterhalb der Nachweisgrenze, Selz bei Ingelheim
20. Triazine, Harnstoff-Derivate und Wuchsstoffe im Kläranlagenablauf Hahnheim 1997/98 und 2000/01
21. Bodenherbizide im Kläranlagenablauf Hahnheim 1997/98 und 2000/01
22. Fungizide im Kläranlagenablauf Hahnheim 1997/98 und 2000/01
23. Insektizide und Sulfonylharnstoffe im Kläranlagenablauf Hahnheim 1997/98 und 2000/01
24. Wirkstoffe unterhalb der Nachweisgrenze im Kläranlagenablauf Hahnheim
25. Triazine im Überblick
26. Harnstoff-Derivate im Überblick
27. Phenoxycarbonsäuren im Überblick
28. Herbizide im Überblick
29. Herbizide im Überblick
30. Fungizide im Überblick
31. Insektizide im Überblick
32. Stofffrachten in der Selz: Jahressummen 1997-2000
33. Reduzierte Stofffrachten in der Selz: Jahressummen 1997-2000
34. Stofffrachten im Kläranlagenablauf Hahnheim: Jahressummen 1997/98/2000/01
35. Reduzierte Stofffrachten im Kläranlagenablauf Hahnheim: Jahressummen 1997/98/2000/01
36. Anteile der Teilfracht am Gesamtfrachtaufkommen im Kläranlagenablauf
37. Zielvorgaben und Qualitätsziele für PSM -Wirkstoffe

## Literaturverzeichnis

- [1] Presse-Info Umweltbundesamt Nr. 13/2000:  
Ergebnisse einer Forschergruppe des Institutes für Landeskultur der Uni Gießen im Auftrag des UBA unter Mitarbeit des Institutes für Wasserforschung Dortmund sowie der Fraunhofer Gesellschaft, Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie
- [2] Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Schreiben vom 05. Juli 2000 an die Landesanstalt für Pflanzenschutz und Pflanzenbau Mainz
- [3] Peter Seel, Thomas P. Knepper, Stanislava Gabriel, Anke Weber, Klaus Haberer: Kläranlage als Haupteintragspfad für Pflanzenschutzmittel in ein Fließgewässer - Bilanzierung der Einträge Vom Wasser, 86. Band 1997
- [4] Umwelt 12/2001: Auswirkungen von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen auf die aquatischen Lebensgemeinschaften in Oberflächengewässern mit landwirtschaftlich genutztem Umland
- [5] Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen: Gewässergütebericht NRW 1997 Pflanzenbehandlungsmittel- und Schädlingsbekämpfungsmittel in Oberflächengewässern Berichtszeitraum 1978-1997; (Seite 12)
- [6] Industrieverband Agrar e.V.: Informationen zum Wirkstoff
- [7] Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bericht 3/00, M. Bach, A. Huber, H. Frede: Schätzungen der Einträge von Pflanzenschutzmitteln aus der Landwirtschaft in die Oberflächengewässer Deutschlands, Erich Schmidt Verlag Berlin
- [8] Dr. Schietinger, Landesanstalt für Pflanzenbau und Pflanzenschutz Mainz, persönl. Mitteilung
- [9] Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Informationsservice der Zentralstelle für Agrardokumentation und -information, 2003
- [10] Sabine Götz, Dr. J. Frahm, Dr. W. Heidel, Dr. F. Dechet, Dr. R. Kubiak, Dr. M. Streloke Arbeitsgruppe SLFA für Landwirtschaft, Weinbau und Gartenbau, Fachbereich Ökologie Neustadt: Pflanzenschutz und Gewässerschutz, Risikobewertung und Minimierung
- [11] UBA-Texte 76/99: Carola Kussatz, Dieter Schudoma, Christine Throl, Norbert Kirchhoff, Caren Rauert: Zielvorgaben für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Berlin Oktober 1999
- [12] UBA-Texte 76/99: unveröffentlichte Ausgabe, Dieter Schudoma, Umweltqualitätsziele für gefährliche Stoffe in Gewässern, Internationaler Vergleich der ABI
- [13] Landesamt für Wasserwirtschaft Rheinland-Pfalz: Referat Wasserwirtschaftliche Planungen, Flussgebietsmanagement

- [14] Dr. B. Altmayer: das deutsche Weinmagazin 7/6. April 2002: Einträge von Pflanzenschutzmitteln in Gewässer durch den Weinbau wirksam reduzieren
- [15] LAWA Broschüre: Dipl.- Math. techn. M. Hilden: Ermittlung von Stofffrachten in Fließgewässern - Probenahmestrategien und Berechnungsverfahren, Mai 2003
- [16] Presseerklärung vom 18.04.1996 Biologische Bundesanstalt Braunschweig
- [17] Landesanstalt für Pflanzenbau und Pflanzenschutz Mainz, Arbeitstagung Pflanzenschutz und Pflanzengesundheit im urbanen Bereich, 28. November 2000, Anwendungsaufgaben für Diuron
- [18] Werner Perkow, Hartmut Ploss: Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, 3.Auflage, 1999 Parey Buchverlag, Berlin
- [19] Eberhard Schüle: Eintrag von Pflanzenschutzmitteln in Oberflächengewässer-Relevanz punktueller Eintragspfade, Abbauverhalten und Möglichkeiten der Behandlung pflanzenschutzmittelhaltiger Abwässer, Kommissionsverlag Oldenbourg Industrieverlag GmbH, München 2002
- [20] A. Rübel, R. Bierl, W. Symader: Austrag von Pflanzenschutzmitteln aus Steillagen weinbaulich genutzter Flächen der Region Mosel-Saar Ruwer/ Abschätzung des Gefährdungspotentials für Grund- und Oberflächengewässer, Universität Trier 1998
- [21] P. Fischer, M. Bach, H. Frede, J. Burhenne, M. Spittler: „Pflanzenschutzmittelbilanzierung in einer Teichkläranlage“, Korrespondenz Abwasser 1997 (44) Nr. 4
- [22] UBA Text 76/99 und Ableitung von Qualitätszielen für Kandidatenstoffe der EU-WRRL
- [23] Forschungs- und Entwicklungsauftrag der DVWK: Prof. Dr. R. Aldag, Dr. C. Zürcher, Dipl.- Ing. H. Schäfer, F. Wölle: „Untersuchung von Pflanzenschutzmitteln mit niedrigen Aufwandmengen in Fließgewässern am Beispiel der Sulfonylharnstoffe“, Speyer 1997
- [24] Sonderdruck aus „Vom Wasser“ Peter Seel, Thomas Knepper, Stanislava Gabriel, Anke Weber, Klaus Haberer: Einträge von Pflanzenschutzmitteln in ein Fließgewässer-Versuch einer Bilanzierung, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1994
- [25] UBA-Forschungsvorhaben „Methoden der Trendschätzung zur Überprüfung von Reduktionszielen im Gewässerschutz“ Umwelt 11/2002, S. 744-747

## Anlagen

- 1 Kläranlagen im Einzugsgebiet der Selz: Ausbaugrößen und Jahresschmutzwassermengen 1997/1998/2000
- 2 Flächennutzung im Einzugsgebiet der Kläranlage Hahnheim
- 3 Schemakarte der Messstellen an der Selz
- 4 Statistische Auswertung der Konzentrationen der Stichproben in Ingelheim 1995-96
- 5 Abflüsse 14-Tagesmittelwerte und Tagesmittelwerte
- 6 UBA: Presseinformation 13/97
- 7 Rheinland- pfälzische Landesanstalt für Pflanzenbau und Pflanzenschutz und Hessisches Landesamt für Regionalentwicklung und Landwirtschaft:  
Pflanzenschutzgerätereinigung - warum und wie?
- 8 Industrie-Verband Agrar: Spritzmittelreste auf das Feld und nicht in den Hofabfluss!
- 9 Gegenüberstellungen der Perioden-Frachten für die einzelnen Wirkstoffe

Anlage 1

**Kläranlagen im Selz-Einzugsgebiet**

Kläranlage	Jahr	Größe der Anlage <sup>1</sup>			Jahresschmutzwasser <sup>2</sup> in m <sup>3</sup> /a	Ablauf in l/s
		Einwohner (E)	Einwohnergleichwerte (EGW)	Ausbaugröße (EW)		
Nieder-Olm	1997			12000	214600	6,8
	1997				967400	30,7
Saulheim	1998	11870	10130	30000	930500	29,5
	1999				1111400	35,2
Hahnheim	1997				707500	22,4
	1998	8900	4000	18000	719900	22,8
	1999				738900	23,4
Schornsheim	1997				114000	3,6
	1998	1460	1000	2500	107400	3,4
	1999				89600	2,8
Udenheim	1997				57100	1,8
	1998	1190	1010	4000	62400	2,0
	1999				69200	2,2
Gau-Odernheim I+II, Albig	1997	-	-	2500 + 8000 + 6100	-	-
Bechtolsheim	1998	7650	5350	18500	673400	21,4
	1999				752500	23,9
Dolgesheim	1997				74400	2,4
	1998	970	530	1500	72600	2,3
	1999				75100	2,4
Spiesheim	1997				48900	1,6
	1998	910	1090	2700	43900	1,4
	1999				50200	1,6
Hillesheim	1997				126800	4,0
	1998	7810	790	6000	130600	4,1
	1999				147000	4,7
Alzey (alt)	1997			36000	441700	14,0
Alzey (neu)	1997				1229200	39,0
	1998	16600	11400	40000	1559600	49,5
	1999				1676400	53,2
Mauchenheim	1997				97000	3,1
	1998	860	240	1100	76800	2,4
	1999				80000	2,5
Morschheim	1997				36000	1,1
	1998	533	70	700	36000	1,1
	1999				36000	1,1
Orbis	1997				30000	1,0
	1998	498	110	750	30000	1,0
	1999				30000	1,0

Jahr	Gesamt-abfluss in l/s	Anteil in	
		l/s	%
1997	267	131	49
1998	267	141	53
1999	267	154	58

<sup>1)</sup> alle Angaben geben den Stand des aktuellsten erfassten Bescheides am 19.09.2000 an

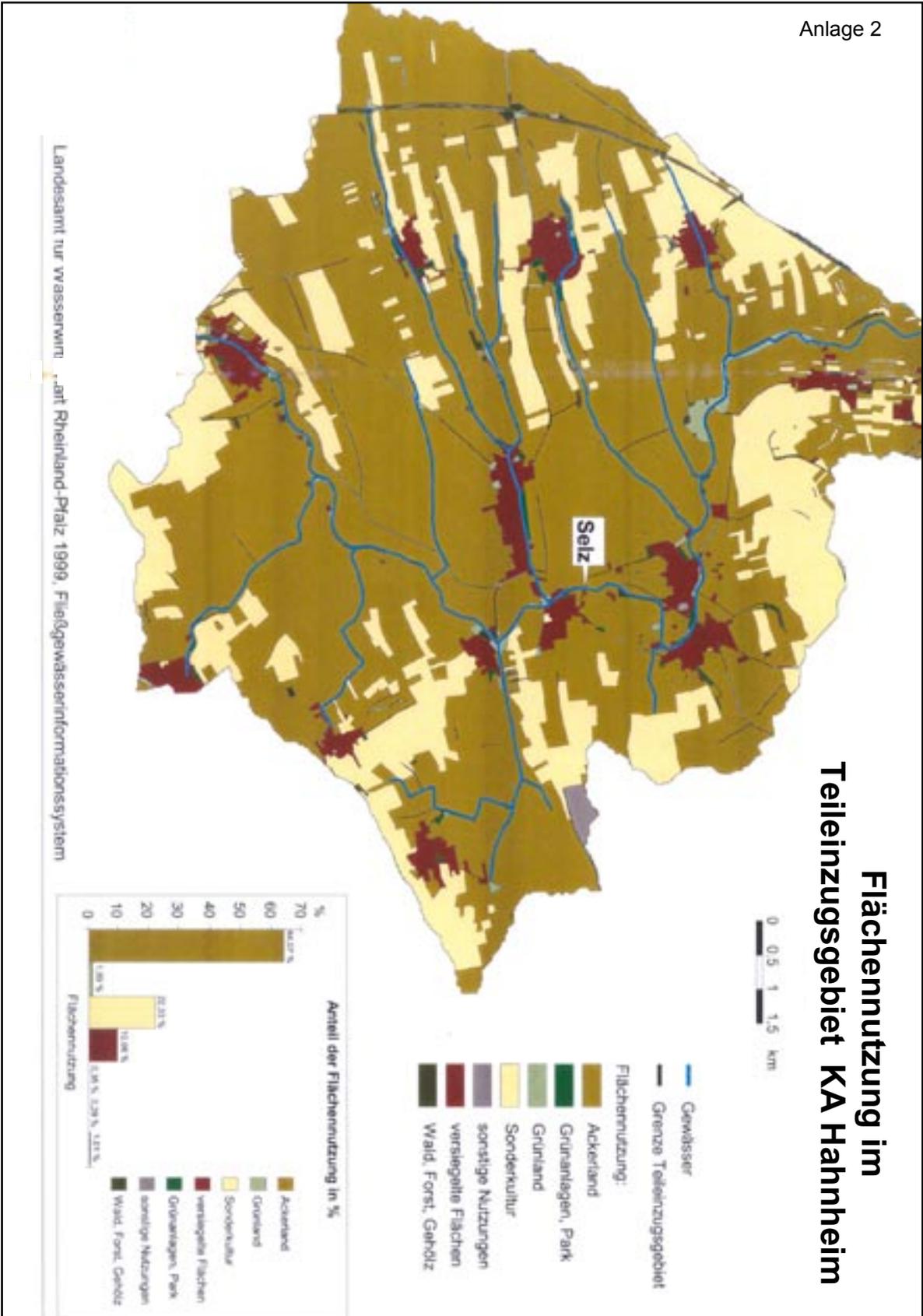
<sup>2)</sup> gemessene Werte aus der Eigenüberwachung

\*) Pegel: Oberingelheim; MNQ von 1975 bis 1997

kursiv: Bescheidswert

**Landesamt für Wasserwirtschaft Rheinland-Pfalz**

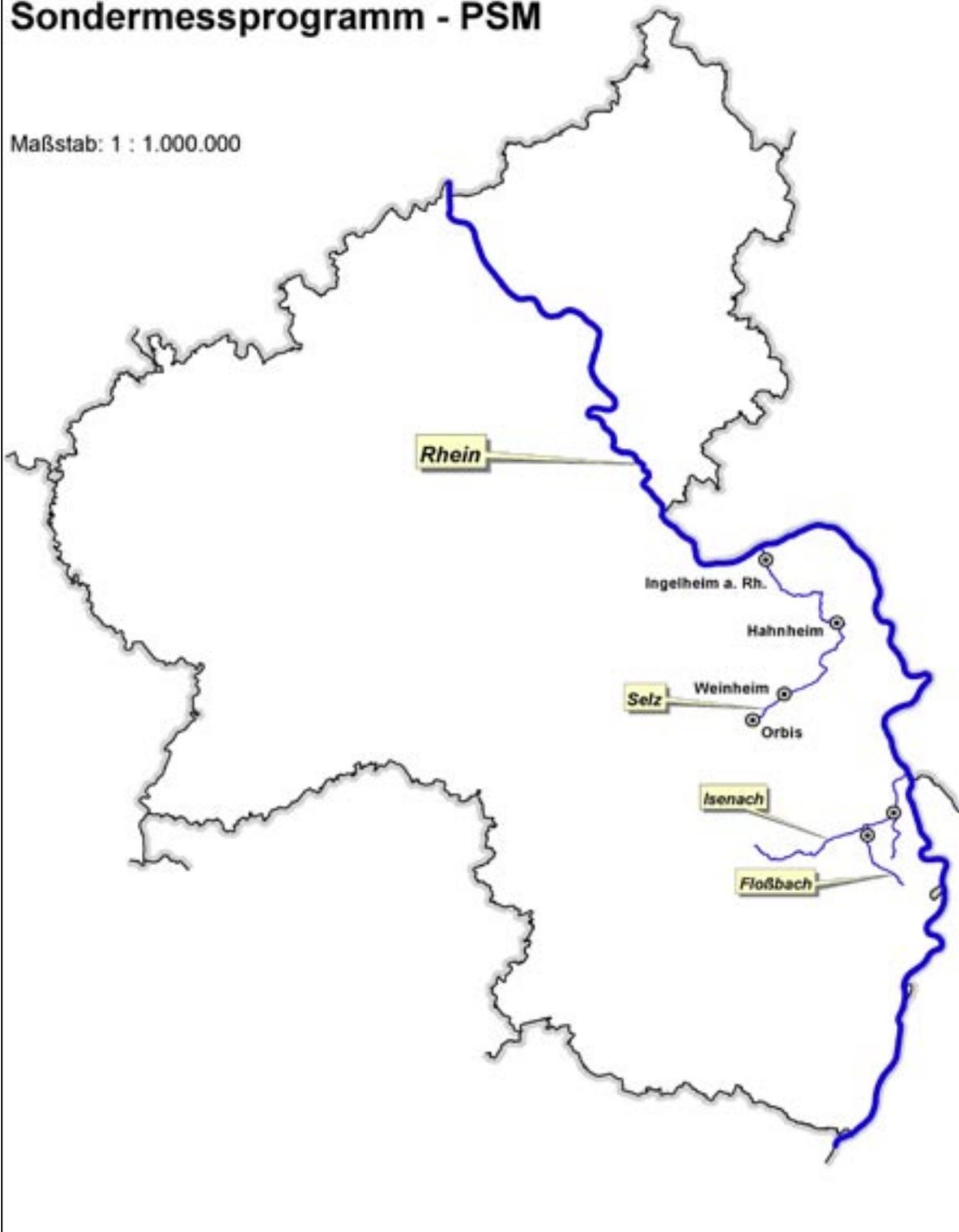
Anlage 2



Anlage 3

# Sondermessprogramm - PSM

Maßstab: 1 : 1.000.000



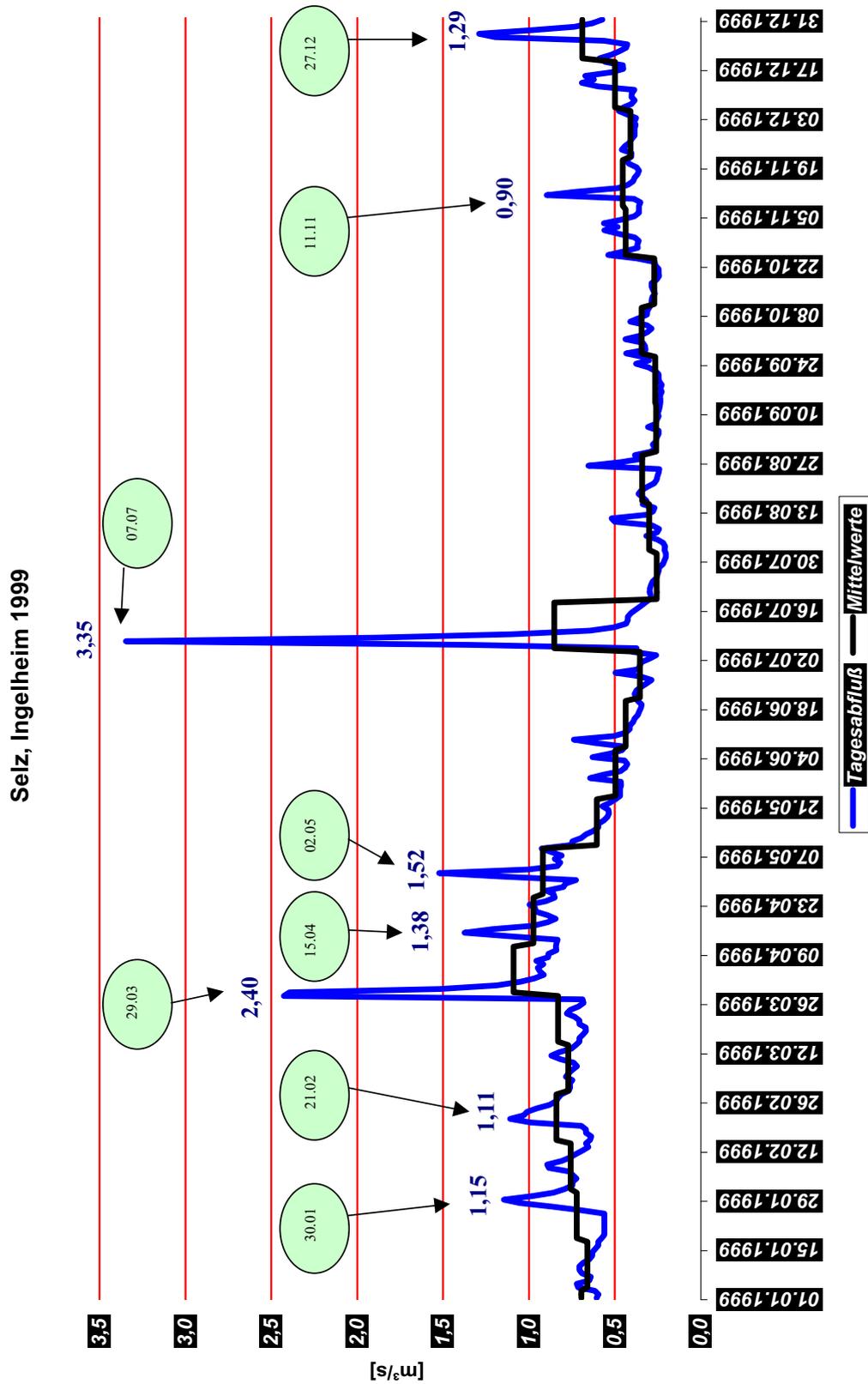
## Anlage 2

## Statistische Auswertung der Stichproben in Ingelheim/Selz 1995-1996

n gesamt = 12	n > NG	Max.	Mittel.
Wirkstoff	[µg/L]		
<b><u>TRIAZINE</u></b>			
ATRAZIN	2	0,03	0,02
SIMAZIN	7	1,2	0,27
DET-ATRAZIN	0		
DIP-ATRAZIN	1	0,05	
TBA	2	0,13	0,03
DET-TBA	2	0,12	0,03
<b><u>HARNSTOFF-DERIVATE:</u></b>			
DIURON	5	0,57	0,11
ISOPROTURON	7	0,34	0,09
METOBROMURON	1	0,12	
<b><u>WUCHSSTOFFE</u></b>			
MCPA	4	0,15	0,05
2,4-D	9	1,1	0,25
DICHLORPROP	8	1,6	0,35
MECOPROP	11	0,34	0,10
<b><u>BODENHERBIZIDE</u></b>			
CHLORIDAZON	7	0,29	0,08
METAMITRON	5	0,44	0,10
PHENMEDIPHAM	0		
FLUOROXYPYR	3	0,72	0,12
BENTAZON	12	0,64	0,30

n gesamt = 12	n > NG	Max.	Mittel.
Wirkstoff	[µg/L]		
<b><u>BODENHERBIZIDE</u></b>			
PROPYZAMID	2	0,08	0,02
METAZACHLOR	0		
ETHOFUMESAT	3	0,24	0,04
METRIBUZIN	0		
PENDIMETHALIN	1	0,03	
<b><u>FUNGIZIDE</u></b>			
VINCLOZOLIN	0		
FENPROPIMORPH	1	0,03	
PROPICONAZOL	4	0,20	0,04
EPOXICONAZOL			
METALAXYL	2	0,06	0,02
IPRODION	3	0,09	0,03
TEBUCONAZOL	9	0,33	0,09
<b><u>INSEKTIZIDE</u></b>			
PIRIMICARB	0		
DIMETHOAT	3	0,11	0,03
Berechnungsgrundlage: Werte < Nachweisgrenze = 0,015 µg/L			
Berechnungsgrundlage: n.b. = 0,03 µg/L (Nachweisgrenze)			

Anlage 5



Anlage 6

## Umweltbundesamt

### Presse-Information Nr. 13/97

**Landwirte können die Gewässerbelastung mit Pestiziden drastisch verringern**  
**Sachgerechte Entsorgung der Pestizidreste vermindert die Belastung durch Hofabwässer um bis zu 90 %**

Jährlich werden in der Landwirtschaft in Deutschland rund 30.000 Tonnen Pflanzenschutzmittel (Pestizide) eingesetzt. Die Landwirte können den Eintrag der umweltbelastenden Pestizide in die Gewässer erheblich verringern, wenn sie alle Pestizidreste in Spritzgeräten und Verpackungen nicht auf dem Hof entsorgen, sondern bestimmungsgemäß auf dem Feld ausbringen, wo sie im Boden besser abbaubar sind. Zwei Modellprojekte in Hessen haben gezeigt, dass die Pestizidbelastung von Gewässern durch Hofabwässer innerhalb eines Jahres um 80 bis 90 Prozent gesenkt werden kann, wenn die Landwirte durch gezielte Information ihr Verhalten ändern sowie die Spritzen durch technische Zusatzeinrichtungen nachrüsten. Die Kosten dafür belaufen sich auf rund 2000 DM. Bei neueren Geräten sind sie Standard. Die nicht sachgerechte Reinigung der Spritzgeräte und Verpackungen auf den Höfen war in beiden Modellregionen die Hauptursache für die Belastung der Oberflächengewässer mit Pestiziden. Messungen ergeben, dass in der Saison pro Betrieb durchschnittlich 30 Gramm Pestizide über die Kanalisation, die Kläranlage, zum Teil aber auch direkt in die Gewässer gelangten. Das entspricht etwa der Menge von zwei Schnapsgläsern und reicht aus, um eine Wassermenge als Trinkwasser unbrauchbar zu machen, die dem Tagesbedarf von zwei Millionen Menschen entspricht.

Auf dem Symposium „Pestizideinträge in Oberflächengewässer aus landwirtschaftlichen Hofabläufen – Kenntnisstand und Minderungsmaßnahmen“ am 19. Februar 1997 im Umweltbundesamt berichteten Experten des Instituts für Landeskultur der Universität Gießen, der Hessischen Landesanstalt für Umwelt und des Hessischen Landesamtes für Regionalentwicklung und Landwirtschaft vor über 100 Wissenschaftlern und Beratern über die Maßnahmen, die begleitenden Messungen und die Erfolge der hessischen Modellprojekte.

Landwirte der beiden hessischen Gemeinden Schröck (Kreis Marburg-Biedenkopf) und Wölfersheim (Wetteraukreis) wurden in den Modellprojekten über die Folgen der Pestizidreste in ihren Hofabläufen und über mögliche Gegenmaßnahmen informiert. Ihnen wurde empfohlen, die Restmengen der Spritzbrühen aus den Spritzgeräten und den Verpackungen auf dem Feld auszubringen oder in den Güllebehälter zu geben. Ferner sollten sie die Spritzgeräte auf dem Feld reinigen. In mehreren Kooperationen zwischen Wasserversorgern und den Landwirten werden ähnliche Beratungen durchgeführt.

...

## 2

Die hessischen Landesbehörden unterstützten die Landwirte außerdem bei der Verbesserung ihrer Spritzen durch Nachrüstung mit Spülwasserbehältern, Einbau von Tankreinigungsdüsen und Anbau eines Außenreinigungssets mit einer Autowaschbürste. Diese Zusatzeinrichtungen kosten rund 2.000,- DM pro Spritze. Bei neueren Geräten sind sie Standard.

Wenn sich die neue Technik schnell durchsetzt und die Landwirte die Möglichkeit, ihre Geräte dann auf dem Feld zu reinigen, auch nutzen, kann das Problem der Hofabläufe deutlich vermindert werden. Verglichen mit anderen Pestizidresten wie den an Geräten anhaftenden Resten, enthalten die in den Spritzen und Gestängen verbleibenden 20 Liter technische Restbrühe die größten Wirkstoffmengen. Sie muss durch zweimaliges Nachspülen herausgedrückt werden. Die Reste in den Verpackungen müssen durch gründliches Spülen beim Ansetzen der Spritzbrühe verwendet werden und dürfen nicht durch späteres Reinigen in die Kanalisation abgelassen werden.

Aus den Kooperationen im Münsterland wurde auf dem Symposium ferner über die Erfahrungen mit Gerätewaschplätzen informiert, deren Abwässer gesammelt und in das Güllefass eingeleitet werden. Diese kosten zwischen 10.000 und 30.000 DM pro Anlage. Im Münsterland war außerdem beobachtet worden, dass extreme Wetterbedingungen zu besonders hohen Pestizidabspülungen aus behandelten Flächen führen können. So wurden im Februar 1996 durch starke Regenfälle auf gefrorenen Böden die im vorangegangenen Herbst ausgebrachten Pestiziden abgeschwemmt.

Die vorliegenden Erfolge sollten durch die zuständigen Behörden, die Berater der Industrie und einschlägige Verbände verbreitet werden. Auch bei den regelmäßigen Geräteuntersuchungen („Spritzen-TÜV“) muss auf die Ausbringung aller Reste auf dem Feld hingewiesen und auf die schnelle Einführung der umweltgerechten Technik gedrungen werden. Den Kläranlagenbetreiber wurde empfohlen, die an ihre Anlagen angeschlossenen Landwirte über die Folgen der Pestizidbelastung für die Gewässer zu informieren, von ihnen Auskunft über die verwendeten Mittel zu verlangen und diese stichprobenartig in ihren Anlagen zu untersuchen.

In den Kläranlagen werden die meisten Pestizide wenig oder gar nicht abgebaut. Das zeigen Untersuchungen der Hessischen und Bayerischen Landesanstalten. Das Abwasser hat in den Anlagen nur eine Aufenthaltszeit von weniger als einem Tag. In dieser Zeit können nur leicht abbaubare Stoffe behandelt werden. Der Rest gelangt in die Oberflächengewässer wie Flüsse und Seen. Insgesamt gibt es in Deutschland rund 600.000 landwirtschaftliche Betriebe. Rechnet man die oben angegebenen 30 Gramm Pestizide pro Jahr und Betrieb hoch, summiert sich die Menge der potentiellen Einträge auf bundesweit maximal 18 Tonnen jährlich.

Das Umweltbundesamt setzt sich für eine Erweiterung des ökologischen Landbaus in Deutschland ein, bei dem durch weitgehend geschlossene Kreisläufe und den Verzicht auf Pestizide die Gewässer geschont werden. Landwirte, die nicht auf Pestizide verzichten können oder wollen, können die Gewässerbelastungen vermindern, indem sie die Einsatzmenge minimieren, sorgfältig alle Wirkstoff- und Ausbringungsaufgaben beachten und nicht zuletzt umweltgerecht mit den Wirkstoffresten umgehen.

Berlin, den 21.03.1997



## Pflanzenschutzgerätereinigung -warum und wie?



## Umweltbelastungen, die bei der Durchführung von Pflanzenschutzmaßnahmen entstehen könnten, sind unbedingt zu vermeiden.

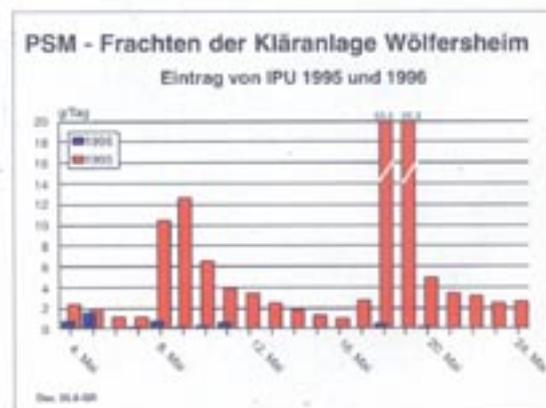
In diesem Zusammenhang spielt auch das sachgerechte Reinigen von Pflanzenschutzgeräten eine ganz entscheidende Rolle, denn:

**Ein Tropfen Pflanzenschutzmittelbrühe verunreinigt 250m<sup>3</sup> Wasser !**

Werden Pflanzenschutzgeräte entgegen den Empfehlungen auf Hofflächen gereinigt, gelangen die Reinigungswässer meist über das Kanalsystem und die Kläranlage in die Fließgewässer und führen damit zu einer **unnötigen Belastung** von Flüssen und Bächen.

Dies konnte im Rahmen eines Modellprojektes im Einzugsgebiet der Nidda eindeutig nachgewiesen werden.

Nach Umrüstung der Pflanzenschutzgeräte mit Zusatzwasserbehältern und dem sachkundigen Einsatz dieser Einrichtung bei der Reinigung der Geräte auf dem Feld wurden die Pflanzenschutzmitteleinträge in die Kläranlage bzw. ins Oberflächengewässer, wie die Werte der Grafik zeigen, um 80 - 90 % reduziert.



## Was ist zu beachten?

### 1. Spritzbrühereste vermeiden!

Damit nach dem Ausbringen von Pflanzenschutzmitteln, außer der technischen Restmenge, möglichst keine Behandlungsflüssigkeit im Gerät verbleibt, ist nur soviel Spritzbrühe anzusetzen, wie wirklich benötigt wird, d.h.:

- Wasser- und Präparateaufwandmenge **genau** berechnen !

## 2. Spritzflüssigkeitsreste verdünnen und auf dem behandelten Feld ausbringen

Die im leergefahrenen Gerät nach Beendigung der Spritzarbeit verbliebene technische Restmenge\* ist mit sauberem Wasser (ca. 5% des Behältervolumens) zu **verdünnen** und **auf der behandelten Fläche auszubringen**.

## 3. Gerätereinigung

### – Innenreinigung

Die Innenreinigung muß sofort nach der Applikation erfolgen, um ein Antrocknen der Spritzbrühe zu verhindern.

Zur Innenreinigung der Spritze reicht normalerweise das Verdünnen der technischen Restmenge (s.o.), das heißt mehrmaliges Ausspülen des Behälters mit **anschließender Ausbringung auf der behandelten oder einer ausgesparten Fläche**.

Bei einer notwendigen **gründlichen** Reinigung, z. B. nach Ausbringung von Sulfonylharnstoffen, sind zusätzliche Maßnahmen notwendig:

- Im Spritzfaß eine größere Wassermenge nachtanken und dabei die Geräteinnenwand gründlich abspritzen.



- Düsen, Filter und Blindstopfen ausbauen.



- Düsen und Filter reinigen.

- Sämtliche Leitungsteile und Schläuche durchspülen.
- Alle Teile wieder zusammenbauen und auf Dichtigkeit und Funktion prüfen.

\* Die „technische Restmenge“ ist die Spritzflüssigkeit, die nach dem „Leerspritzen“, d. h. wenn der Spritzdruck zusammenfällt, technisch bedingt in Behälter, Schlauchleitungen, Pumpen usw. zurückbleibt. Sie ist je nach Gerätetyp und -größe unterschiedlich. Bei Behältern von 400 - 800 l reichen ca 20 - 40 l zur Verdünnung.

### - Außenreinigung



Da sich Pflanzenschutzmittel beim Spritzvorgang auf der Geräteaußenfläche anlagern, sollte diese von Zeit zu Zeit mit einer Autowaschbürste abgewaschen werden.

Das Reinigungswasser wird über die Gerätepumpe der Waschbürste mit geringem Druck zugeführt.

Für ein 12m- Spritzgerät werden ca. 50 l Wasser benötigt.

**Auch die Außenreinigung muß grundsätzlich auf der behandelten Feldfläche erfolgen.**

### 4. Wasserbehälter

Das klare Wasser zum Verdünnen der Spritzbrühe und zum Reinigen des Gerätes wird dem aufgebauten integrierten Zusatzwasserbehälter (neuere Geräte) oder einem mitgeführten Wasserbehälter entnommen. Eine Nachrüstung von in Gebrauch befindlichen Geräten mit entsprechenden Zusatzbehältern ist möglich aber relativ teuer.



**Bei Beachtung dieser Grundsätze läßt sich ein direkter Eintrag von Pflanzenschutzmitteln in die Fließgewässer vermeiden !**

### 5. Schutzkleidung nicht vergessen !

Bei **allen** Arbeiten mit Pflanzenschutzmitteln ist Schutzkleidung, d. h. Handschuhe, Schutzanzug bzw. langärmelige Kleidung, Gummistiefel und ggf. Schutzbrille bzw. Atemschutz entsprechend den Angaben in der Gebrauchsanleitung zu tragen.

**Herausgeber:** Hessisches Landesamt für Regionalentwicklung und Landwirtschaft  
- Pflanzenschutzdienst -, Frankfurter Straße 69, 35578 Wetzlar und Landesanstalt  
für Pflanzenbau und Pflanzenschutz, Eissenheimer Straße 144, 55128 Mainz.  
**Bearbeiter:** Dr. M. Frosch, L. Hessler, Dr. H. Koch  
**Fotos:** HLRL - PSD, Fa. Holder, Fa. HARDI, **Stand:** September 1997  
**Druck:** Hessisches Landesvermessungsamt, Schaperstraße 16, 65195 Wiesbaden





Anlage 8

Wenn Sie Fragen haben, wenden Sie sich bitte an Ihren Pflanzenschutzberater.



**Impressum:**  
Herausgeber: **IMA** Institut für Insektenschutz  
Kunzstraße 21 · 68329 Frankfurt am Main  
Telefon 0691/2167102  
[19977]

Gesetzlich in Druck: Pflanzenschutzmittel-Verordnung (PflanzSchMittel-Verordn.) (Bundgesetz über die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln)

## Spritzmittelreste auf das Feld und nicht in den Hofabfluß

Überall dort, wo Reste von Spritzflüssigkeiten anfallen können, besteht das Risiko einer Umweltbelastung. Das kann beim Ansetzen der Spritzbrühe ebenso passieren wie bei der Außen- und Innenreinigung der Spritzgeräte. Dabei kann es insbesondere zu Einträgen in Oberflächenengewässer kommen. Aber schon mit einigen wenigen einfachen Regeln lassen sich solche Einträge fast vollständig vermeiden. Das haben Untersuchungen in der landwirtschaftlichen Praxis bewiesen.



**1**

### Ansetzen der Spritzflüssigkeit und Befüllen der Spritze

- Spritzflüssigkeit, wenn möglich, auf dem Feld ansetzen.
- Immer darauf achten:
- Beim Befüllen des Pflanzenschutzmittels nichts verschütten.
- Der Tank darf beim Befüllen nicht überlaufen.
- Nur exakt soviel Spritzflüssigkeit ansetzen wie notwendig.
- Sofern Arbeiten auf versiegelten Flächen (auf dem Hof) unvermeidbar sind, sicherstellen, daß angefallene Verluste in die Gülle- oder Jauchegrube gelangen, keinesfalls in den Hofablauf.
- Wasserentnahme aus Oberflächenengewässern oder Brunnen grundsätzlich vermeiden. Wenn unumgänglich, dann besondere Sicherheitsmaßnahmen für Vermeidung von Gewässerkontaminationen treffen (Einhalten von Abständen, Einsatz von Rückschlagventilen etc.).

**2**

### Reinigung und Entsorgung der Kanister

- Kanister restentleeren und mit Wasser ausspülen. Spülflüssigkeit in den Spritztank entleeren.
- Ausgespülte Kanister über die Packmittelrücknahme entsorgen.
- Pflanzenschutzmittelreste müssen als Sondermüll entsorgt werden.

**3**

### Nach dem Spritzen Geräte reinigen und Reste entsorgen

- Spritzflüssigkeitsreste im Tank mit Wasser verdünnen (mindestens 1 : 10) und auf dem Feld ausbringen.
- Die Spritze auf dem Feld innen mit Wasser aus Zusatz-tanks oder mitgeführtem Wasserwagen reinigen.
- Mit klarem Wasser und Waschbürste das Spritzgerät außen auf dem Feld grob reinigen.
- Ungereinigte Spritzen unter Dach abstellen.
- Bei allen Arbeiten mit Pflanzenschutzmitteln auf dem Hof das Waschwasser entweder in Güllebehälter leiten oder
- die Reinigung auf der Mistplatte durchführen.
- Keine Gerätereinigung an Oberflächenengewässern oder Brunnen.



## Anlage 9

ATRAZIN (g/d)			
1998	Selz	KA Hahnheim	Quotient Hahnheim/Selz
16.03.-29.03.	n.b.	n.n.	
30.03.-12.04.	4	3,6	0,90
13.04.-26.04.	2,2	1,2	0,55
27.04.-10.05.	8,1	1,1	0,14
11.05.-24.05.	n.b.	0,25	
25.05.-07.06.	n.b.	0,51	
08.06.-21.06.	2,2	0,48	0,22
22.06.-05.07.	3,2	0,16	0,05
06.07.-19.07.	1,5	0,21	0,14
20.07.-02.08.	n.b.	0,12	
03.08.-16.08.	0,76	n.b.	
17.08.-30.08.		n.b.	
31.08.-13.09.	n.n.	n.n.	
Mittel: 0,33			

SIMAZIN (g/d)			
1998	Selz	KA Hahnheim	Quotient Hahnheim/Selz
16.03.-29.03.	n.n.	n.n.	
30.03.-12.04.	n.b.	0,42	
13.04.-26.04.	9,9	6,1	0,62
27.04.-10.05.	78	2,5	0,03
11.05.-24.05.	20	0,92	0,05
25.05.-07.06.	25	1,4	0,06
08.06.-21.06.	20	2,8	0,14
22.06.-05.07.	12,0	1,2	0,10
06.07.-19.07.	12,0	0,79	0,07
20.07.-02.08.	6,1	0,75	0,12
03.08.-16.08.	22,0	0,62	0,03
17.08.-30.08.		2,5	
31.08.-13.09.	19,0	1,7	0,09
Mittel: 0,13			

BENTAZON (g/d)			
1998	Selz	KA Hahnheim	Quotient Hahnheim/Selz
16.03.-29.03.	14	7,1	0,51
30.03.-12.04.	20	11,0	0,55
13.04.-26.04.	24	9,2	0,38
27.04.-10.05.	40	12,0	0,30
11.05.-24.05.	14	3,7	0,26
25.05.-07.06.	11	10,0	0,91
08.06.-21.06.	10	5,2	0,52
22.06.-05.07.	7,8	4,3	0,55
06.07.-19.07.	5,5	3,9	0,71
20.07.-02.08.	4,0	2,4	0,60
03.08.-16.08.	3,7	1,9	0,51
17.08.-30.08.		2,1	
31.08.-13.09.	3,1	2,1	0,68
Mittel: 0,59			

ETHOFUMESAT (g/d)			
1998	Selz	KA Hahnheim	Quotient Hahnheim/Selz
16.03.-29.03.	n.n.	n.n.	
30.03.-12.04.	3	0,5	0,15
13.04.-26.04.	11	0,2	0,02
27.04.-10.05.	41	15,0	0,37
11.05.-24.05.	29	5,4	0,19
25.05.-07.06.	28	11,0	0,39
08.06.-21.06.	15	1,7	0,11
22.06.-05.07.	5,4	3,4	0,63
06.07.-19.07.	7,6	3,6	0,47
20.07.-02.08.	2	1,7	0,85
03.08.-16.08.	1,3	0,5	0,35
17.08.-30.08.		0,6	
31.08.-13.09.	2,3	n.n.	
Mittel: 0,35			

METAMITRON (g/d)			
1998	Selz	KA Hahnheim	Quotient Hahnheim/Selz
16.03.-29.03.	n.n.	n.b.	
30.03.-12.04.	4,6	4,2	0,91
13.04.-26.04.	11	28	2,55
27.04.-10.05.	59	38	0,64
11.05.-24.05.	9,1	11	1,21
25.05.-07.06.	19	27	1,42
08.06.-21.06.	6,1	0,93	0,15
22.06.-05.07.	n.n.	6,2	
06.07.-19.07.	8,6	4,4	0,51
20.07.-02.08.	n.n.	0,16	
03.08.-16.08.	n.n.	0,66	
17.08.-30.08.		0,77	
31.08.-13.09.	n.n.	n.n.	
Mittel: 1,05			

FLUROXYPYR (g/d)			
1998	Selz	KA Hahnheim	Quotient Hahnheim/Selz
16.03.-29.03.	n.n.	0,17	
30.03.-12.04.	5,0	1,70	0,34
13.04.-26.04.	14,0	6,7	0,48
27.04.-10.05.	48,0	9,3	0,19
11.05.-24.05.	19,0	0,88	0,05
25.05.-07.06.	15,0	2,8	0,19
08.06.-21.06.	8,4	0,48	0,06
22.06.-05.07.	2,4	0,16	0,07
06.07.-19.07.	1,7	0,27	0,16
20.07.-02.08.	n.b.	0,10	
03.08.-16.08.	n.b.	0,12	
17.08.-30.08.		0,11	
31.08.-13.09.	n.b.	0,18	
Mittel: 0,19			

TEBUCONAZOL (g/d)			
1998	Selz	KA Hahnheim	Quotient Hahnheim/Selz
16.03.-29.03.	3,4	n.n.	
30.03.-12.04.	5,1	0,53	0,10
13.04.-26.04.	3,5	0,65	0,19
27.04.-10.05.	6,2	0,58	0,09
11.05.-24.05.	3,2	0,76	0,24
25.05.-07.06.	9,2	0,54	0,06
08.06.-21.06.	8,2	1,2	0,15
22.06.-05.07.	9,7	2,2	0,23
06.07.-19.07.	47	14	0,30
20.07.-02.08.	50	17	0,34
03.08.-16.08.	37	12	0,32
17.08.-30.08.		15	
31.08.-13.09.	36	6,6	0,18
Mittel: 0,20			

Minimum Maximum

MECOPROP (g/d)			
1998	Selz	KA Hahnheim	Quotient Hahnheim/Selz
16.03.-29.03.	6,6	7,4	1,12
30.03.-12.04.	8,9	3,4	0,38
13.04.-26.04.	26	2,4	0,09
27.04.-10.05.	40	3,0	0,08
11.05.-24.05.	15	0,10	0,01
25.05.-07.06.	5,8	0,54	0,09
08.06.-21.06.	1,5	0,39	0,26
22.06.-05.07.	1,9	0,14	0,07
06.07.-19.07.	2,9	0,21	0,07
20.07.-02.08.	6,8	n.b.	
03.08.-16.08.	1,1	n.b.	
17.08.-30.08.		0,15	
31.08.-13.09.	20	0,49	0,02
			Mittel: 0,22

DICHLORPROP (g/d)			
1998	Selz	KA Hahnheim	Quotient Hahnheim/Selz
16.03.-29.03.	n.n.	0,15	
30.03.-12.04.	8,4	6,0	0,71
13.04.-26.04.	177	12,0	0,07
27.04.-10.05.	71	3,9	0,05
11.05.-24.05.	6,7	0,16	0,02
25.05.-07.06.	6,5	0,64	0,10
08.06.-21.06.	1,9	n.b.	
22.06.-05.07.	n.b.	0,27	
06.07.-19.07.	n.b.	n.b.	
20.07.-02.08.	n.b.	n.b.	
03.08.-16.08.	n.n.	0,12	
17.08.-30.08.		0,11	
31.08.-13.09.	n.n.	0,14	
			Mittel: 0,19

MCPA (g/d)			
1998	Selz	KA Hahnheim	Quotient Hahnheim/Selz
16.03.-29.03.	3,5	4,6	1,31
30.03.-12.04.	29,0	44	1,52
13.04.-26.04.	6,0	12	2,00
27.04.-10.05.	19,0	2,0	0,11
11.05.-24.05.	1,4	0,12	0,09
25.05.-07.06.	5,1	0,19	0,04
08.06.-21.06.	2,3	0,28	0,12
22.06.-05.07.	1,9	0,13	0,07
06.07.-19.07.	7,0	1,1	0,16
20.07.-02.08.	8,9	0,20	0,02
03.08.-16.08.	1,6	0,24	0,15
17.08.-30.08.		0,32	
31.08.-13.09.	2,8	0,46	0,16
			Mittel: 0,46

METOBROMURON (g/d)			
1998	Selz	KA Hahnheim	Quotient Hahnheim/Selz
16.03.-29.03.	3,5	0,51	0,15
30.03.-12.04.	n.n.	0,81	
13.04.-26.04.	n.n.	0,31	
27.04.-10.05.	n.n.	n.n.	
11.05.-24.05.	n.n.	n.n.	
25.05.-07.06.	n.n.	0,73	
08.06.-21.06.	n.n.	0,70	
22.06.-05.07.	2,1	0,79	0,38
06.07.-19.07.	n.n.	0,98	
20.07.-02.08.	3,2	0,67	0,21
03.08.-16.08.	1,6	0,46	0,29
17.08.-30.08.		0,85	
31.08.-13.09.	2,5	1,0	0,40
			Mittel: 0,29

DIURON (g/d)			
1998	Selz	KA Hahnheim	Quotient Hahnheim/Selz
16.03.-29.03.	n.n.	1,2	
30.03.-12.04.	16	3,1	0,19
13.04.-26.04.	10	3,3	0,33
27.04.-10.05.	24	3,9	0,16
11.05.-24.05.	7,2	3,2	0,44
25.05.-07.06.	17	2,3	0,14
08.06.-21.06.	27	5,6	0,21
22.06.-05.07.	18	1,3	0,07
06.07.-19.07.	11,0	2,1	0,19
20.07.-02.08.	n.n.	2,4	
03.08.-16.08.	7,1	1,2	0,17
17.08.-30.08.		2,3	
31.08.-13.09.	8,7	3,1	0,36
			Mittel: 0,23

ISOPROTURON (g/d)			
1998	Selz	KA Hahnheim	Quotient Hahnheim/Selz
16.03.-29.03.	12	n.n.	
30.03.-12.04.	7,5	0,60	0,08
13.04.-26.04.	3,4	0,39	0,11
27.04.-10.05.	6,3	0,25	0,04
11.05.-24.05.	1,4	0,10	0,07
25.05.-07.06.	3,1	n.n.	
08.06.-21.06.	2,3	0,11	0,05
22.06.-05.07.	n.n.	0,09	
06.07.-19.07.	1,7	0,12	0,07
20.07.-02.08.	n.n.	n.n.	
03.08.-16.08.	0,86	0,79	0,92
17.08.-30.08.		n.n.	
31.08.-13.09.	1,1	n.n.	
			Mittel: 0,19