

Institut für Landeskultur der Justus-Liebig-Universität Gießen¹⁾,
Fachgebiet Ökologische Chemie und Ökotoxikologie der Universität – GH Kassel²⁾

Quantifizierung der Eintragspfade für Pflanzenschutzmittel in ein kleines Fließgewässer

Quantification of the pathways for pesticide entrance into a small surface waterbody

Von Peter Fischer¹⁾, Jürgen Burhenne²⁾, Martin Bach¹⁾, Michael Spitteler²⁾ und Hans-Georg Frede¹⁾

Zusammenfassung

Innerhalb eines sechswöchigen Monitorings wurde im Frühjahr 1994 die Herbizidbelastung in einem kleinen Fließgewässer im hessischen Mittelgebirgsraum gemessen und nach Eintragspfaden aufgeschlüsselt. Dabei sind während des Untersuchungszeitraumes die Getreideherbizide Isoproturon, Mecoprop und Dichlorprop, sowie das überwiegend außerlandwirtschaftlich verwendete Totalherbizid Diuron in hohen Konzentrationen nachgewiesen worden. Atrazin und Simazin traten demgegenüber nur in Spuren auf.

Bei der Bilanzierung nach Eintragspfaden stellte sich heraus, daß während der Meßperiode der weitaus größte Teil der erfaßten Wirkstoffmengen über die kommunale Kläranlage ins Gewässer eingetragen wurde. Applikationseinträge waren dagegen kaum festzustellen. Indirekte Eintragspfade wie Oberflächenabfluß, Drainagen, Interflow oder Grundwasser spielten für die Gesamtbelastung ebenfalls nur eine geringe Rolle.

Effektive Maßnahmen zur Verminderung der Pflanzenschutzmittel(PSM-)Gehalte in Oberflächengewässern dürfen deshalb nicht auf der Fläche ansetzen, sondern sollten, beispielsweise in Form von Beratungs- und Fortbildungsmaßnahmen, auf eine Änderung der Verhaltensmuster beim Umgang mit PSM auf Hofflächen landwirtschaftlicher Betriebe hinwirken.

Stichwörter: Eintragspfade, punktuelle Einträge, diffuse Einträge, Bilanzierung

Abstract

Within a six-week monitoring in spring 1994, the herbicide contamination of a small waterbody in the Hessian low mountain area was measured and classified according to input pathways. During the test period, high concentrations of the grain herbicides isoproturon, mecoprop and dichlorprop as well as of the total herbicide diuron which is mainly used outside of agriculture were determined. In contrast, only traces of atrazine and simazine were found.

The balancing according to entrance pathways showed that, during the measuring period, the majority of the substances entered the water via the local sewage plant. In contrast, inputs from application were hardly discovered. Indirect entrance pathways like surface runoff, subsurface drainage, interflow or ground water were also of minor importance for total contamination.

Therefore, effective measures to reduce the pesticide contents in surface waters should not concentrate on the area but aim at a change in behaviour patterns with regard to the use of pesticides on farmyards, for example by means of advisory and training schemes.

Key words: Input pathways, point sources, non point sources, balancy

1 Einleitung

Die Befrachtung von Oberflächengewässern mit Pflanzenschutzmitteln (PSM) kann über verschiedene Wege erfolgen. Bei indirekten Einträgen durch Oberflächenabfluß, Drainagen oder Grundwasser geht dem Eintragsvorgang ein mehr oder weniger intensiver Bodenkontakt voraus, bei Direkteinträgen gelangen die Wirkstoffe unmittelbar entweder bei der Ausbringung oder als Hofabläufe über Kanalisation und Kläranlage ins Gewässer.

Zur Bedeutung einzelner Eintragspfade für die PSM-Belastung von Fließgewässern sind in den vergangenen Jahren eine Reihe von Arbeiten erschienen. Einige Autoren, wie beispielsweise LANG und HURLE (1993) oder AUERSWALD und HAIDER (1992), gehen davon aus, daß Herbizide vor allem nach Starkregenereignissen über Oberflächenabfluß und dem damit verbundenen erosiven Bodenabtrag in die Gewässer gelangen, andere wie MÜLLER-WEGENER et al. (1994) sehen in hohem Maße Drainagen am Eintrag beteiligt. SEEL et al. (1994) wiederum stellten bei Untersuchungen an der Nidda, einem Nebenfluß des Mains, fest, daß der größte Teil der gefundenen PSM aus Hofabläufen stammte, die über die kommunalen Kläranlagen ins Oberflächengewässer eingetragen wurden. Ein nennenswerter Rückhalt fand dabei in den beprobten Kläranlagen nicht statt. BACH und FREDE (1995) berichten bei vergleichenden Untersuchungen an zwei benachbarten Fließgewässern im Lahneinzugsgebiet von deutlich differierenden Herbizidfrachten, die sie mit unterschiedlich hohen Abwassereinleitungen aus Kläranlagen in beiden Einzugsgebieten in Verbindung bringen.

Ziel der vorliegenden Untersuchung ist es, für ein ausgewähltes Einzugsgebiet eines kleinen Fließgewässers den Beitrag der aufgeführten Eintragspfade zur Gesamtbelastung zu ermitteln. Um erstmals bei einer derartigen Untersuchung auch Einträge durch Applikation bzw. Hofabläufe direkt quantifizieren zu können, wurden diese getrennt von den übrigen Eintragspfaden erfaßt und bilanziert.

2 Material und Methoden

Untersuchungsgebiet

Das für die Untersuchungen ausgewählte Gewässer liegt im Landkreis Marburg-Biedenkopf und besitzt ein Einzugsgebiet von 6,9 km² mit Höhenlagen von 200–240 m über NN. Der durchschnittliche Jahresniederschlag beträgt ca. 600 mm.

Das Gewässer fächert sich im Oberlauf in mehrere Gräben auf. Die Lauflänge beträgt insgesamt ca. 10 km, wobei ein Teil der Vorfluter nur periodisch wasserführend ist. Während der Beobach-

tungsperiode grenzten ca. 50 Ackerschläge an kontinuierlich wasserführende Vorfluter, wobei der Uferrandstreifen in den meisten Fällen deutlich weniger als 2 m breit war.

Das Untersuchungsgebiet wird fast vollständig landwirtschaftlich genutzt, der Ackeranteil liegt bei 85 %. Angebaut werden in erster Linie Getreide (74 %), Raps (14 %), Mais (2 %) und Zuckerrüben (3 %), daneben Futterrüben, Klee gras, Erbsen und Kartoffeln (zusammen 7 %).

Am Gebietsauslaß befindet sich der Zulauf einer kommunalen Kläranlage. Es handelt sich um eine Teichkläranlage bestehend aus drei hintereinandergeschalteten Klärteichen mit einem Fassungsvermögen von ca. 7000 m³. Da alle ins Gewässer einleitenden landwirtschaftlichen Betriebe an die Kläranlage angeschlossen sind, sind punktuelle Einleitungen oberhalb des Kläranlagenzulaufs ausgeschlossen.

Probenahme

Um innerhalb des Untersuchungszeitraums auch kurzfristig im Gewässer auftretende Herbizidbelastungen zu erfassen, wurde ein automatischer Probennehmer konstruiert, der im Gegensatz zu handelsüblichen Geräten auch bei geringen Entnahmeholumina (ca. 2 l/d) kontinuierlich betrieben werden kann. Über eine Peristaltikpumpe wird das aus dem Bach geförderte Wasser auf einen Probenteiler (Abb. 1) gegeben. Durch einen schmalen Durchlaß gelangt ein geringer Teil des geförderten Wassers in eine gekühlte und dunkel gelagerte Glasflasche, während der Hauptstrom über zwei seitlich angebrachte Trichter abgeleitet wird. Die gewünschte Einstellung wird über die Tropfenfrequenz am Auslaß des Spaltes – das Tropfengewicht ist recht konstant – abgezählt.

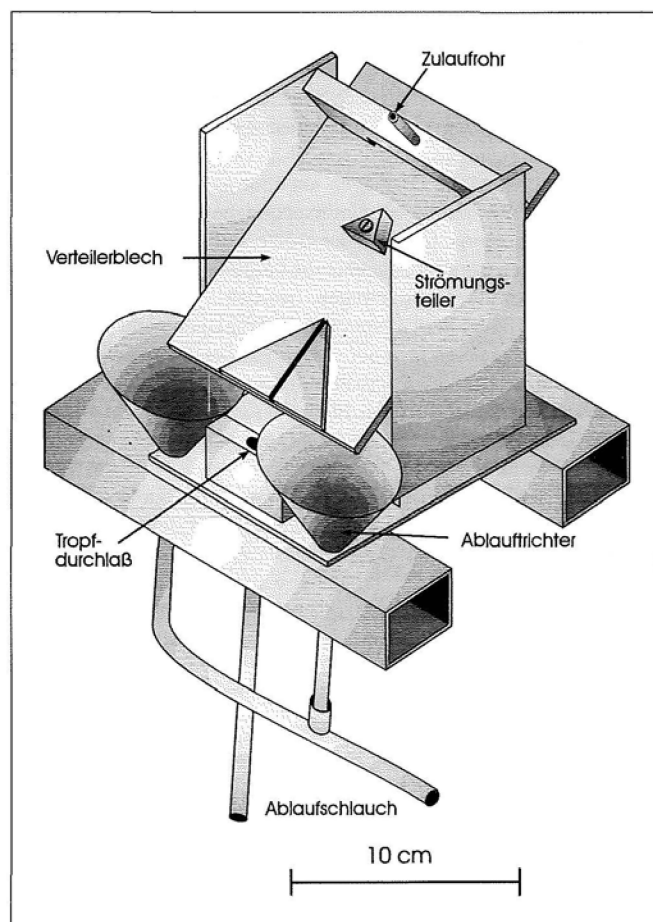


Abb. 1. Verwendeter Probenteiler.

Durch einen verstellbaren dreieckigen Strömungsteiler ist eine Grobeinstellung der Tropfenfrequenz möglich, durch Regelung der Pumpe kann die Feineinstellung erfolgen. Die auf diese Weise erhaltenen Mischproben wurden jeden Morgen entnommen und bis zur Analyse tiefgefroren gelagert.

Gemessen wurde an zwei Stellen im Gewässer. Meßstelle 1 befindet sich vor dem Kläranlagenzulauf und erfährt alle PSM-Einträge, die innerhalb des Einzugsgebietes diffus ins Gewässer gelangen (indirekte Einträge + Applikationseinträge), Meßstelle 2 liegt einige Meter bachabwärts hinter dem Kläranlagenzulauf, dessen Einträge sie zusätzlich noch miterfaßt.

Zur Niederschlagsmessung diente eine am Rande des Einzugsgebietes gelegene Wetterstation, an der Niederschläge stündlich gemessen werden, so daß Oberflächenabfluß auslösende Regenfälle als solche erkannt werden können. Als Oberflächenabfluß auslösend wurden Niederschlagsereignisse mit einer Tagessumme von mehr als 10 mm bei einer maximalen Intensität von mindestens 6 mm/h betrachtet.

Abflußmessungen im Gewässer und am Kläranlagenablauf fanden täglich statt.

Beobachtungen von Applikationen

Um die Termine möglicher Applikationseinträge bestimmen zu können, wurden während des Meßzeitraums alle Spritzungen in Gewässernähe beobachtet.

Gewässerbelastungen bei der Applikation von Pflanzenschutzmitteln treten in erster Linie an Uferschlägen auf. Man unterscheidet das direkte Einspritzen ins Gewässer, wobei das Spritzgestänge den Gewässerlauf überstreicht, von der Abdrift, bei der Sprühnebel durch Luftbewegungen bis zu 30 m weit transportiert und in den Vorfluter eingetragen werden kann (GANZELMEIER und KÖPP; 1992).

Vom 16. April bis 28. Mai 1994 wurden insgesamt 61 Applikationen an wasserführenden Vorflutern ausgeführt. Gespritzt wurde in der Regel an niederschlagsfreien Tagen. Methodik und Ergebnisse der Feldbeobachtungen sind bei FISCHER et al. (1995) näher beschrieben.

Probenaufarbeitung und Analytik

Zur Bestimmung herbizider Pflanzenschutzmittel in wäßrigen Proben wurden Methoden der Festphasenextraktion und Flüssigchromatographie herangezogen.

Festphasenextraktion (SPE)

Die Wasserproben vom 16. 4. 94 bis 30. 4. 94 wurden einer neutralen Probenaufarbeitung (pH-Bereich der Proben 6–8) unterworfen. Zur zusätzlichen Erfassung von Phenoxypropion- und Phenoxyessigsäuren wurden die Proben vom 1. 5. 94 bis 28. 5. 94 sauer (pH 2,5) aufgearbeitet. Nach Auftauen der Proben wurde 1 Liter mit konzentrierter HCl-Lösung auf pH 2,5 eingestellt (Mai-Proben) und Membran-filtriert (Millipore, 3 µm). Anschließend konnten die Proben an konditionierten Festphasen-(SPE)-Kartuschen (Bakerbond RP-18, 0,5 bzw. 1,0 g) angereichert werden. Je 1 Liter Probe wurde mit einer Tropfgeschwindigkeit von 3 Tropfen pro Sekunde beaufschlagt. Nach Spülung mit Millipore-H₂O im pH-Bereich und Trocknung der Kartuschen im N₂-Strom (2 Std.) wurden die Extrakte durch Elution mit 4 ml Methanol p. a. erhalten. Diese wurden wiederum mit N₂ zur Trockene eingedampft und mit 1 ml Acetonitril/H₂O (1:3) aufgenommen. Die Wiederfindungsraten bei der SPE-Methode liegen bei 95 ± 5 %.

HPLC

Die quantitative Bestimmung der herbiziden Pflanzenschutzmittel erfolgte via HPLC nach externer Kalibrierung im Konzentrationsbereich der Proben (0,1–10 µg/l). Kalibriert wurde auf die Verbindungen Isoproturon, Diuron, Atrazin, Simazin, Terbutylazin sowie

ab Mai auch auf 2,4,5-T und Mecoprop/Dichlorprop (MCP/DP), die als Summenwert bestimmt wurden. Zum Einsatz kamen eine HPLC-Diodenarray-Detektion (Gradient: Acetonitril/Ammoniumacetat-Puffer 1 mmol/l, Säule Zorbax-SB-C18, 4,6 × 250 mm, 28 °C) und eine HPLC mit einfacher UV-Detektion (235 nm). Letztere wird mit einem Acetonitril/Phosphorsäure (10 mmol/l) -Gradienten und einer Merck LiChrospher 100 RP 18 5 µm, 250 × 4 mm-Säule (30 °C) betrieben. Die Ergebnisse, die mit einfacher UV-Detektion erhalten wurden, wurden massenspektroskopisch abgesichert. Die Abbildungen 2 und 3 zeigen typische Chromatogramme eines Kalibrierstandards sowie eines Probenextraktes (Meßstelle 2, 5. 5. 94).

3 Ergebnisse und Diskussion

Wirkstoffkonzentrationen und -frachten

Meßstelle 1

An Meßstelle 1 sind die diffusen Einträge erfaßt worden, die innerhalb des Einzugsgebietes anfielen. An 43 Meßtagen im April und Mai 1994 wurde insgesamt 14mal Isoproturon (33 %) und 3mal Diuron (7 %) nachgewiesen, an den 28 Meßtagen im Mai trat außerdem 6mal MCP/DP (21 %) auf. Die Mehrzahl der Nachweise lag im Konzentrationsbereich 0,1–1 µg/l.

Die aus Abfluß- und Konzentrationsdaten errechneten Frachten an Meßstelle 1 sind in Abbildung 4 dargestellt. Es zeigt sich, daß die aus

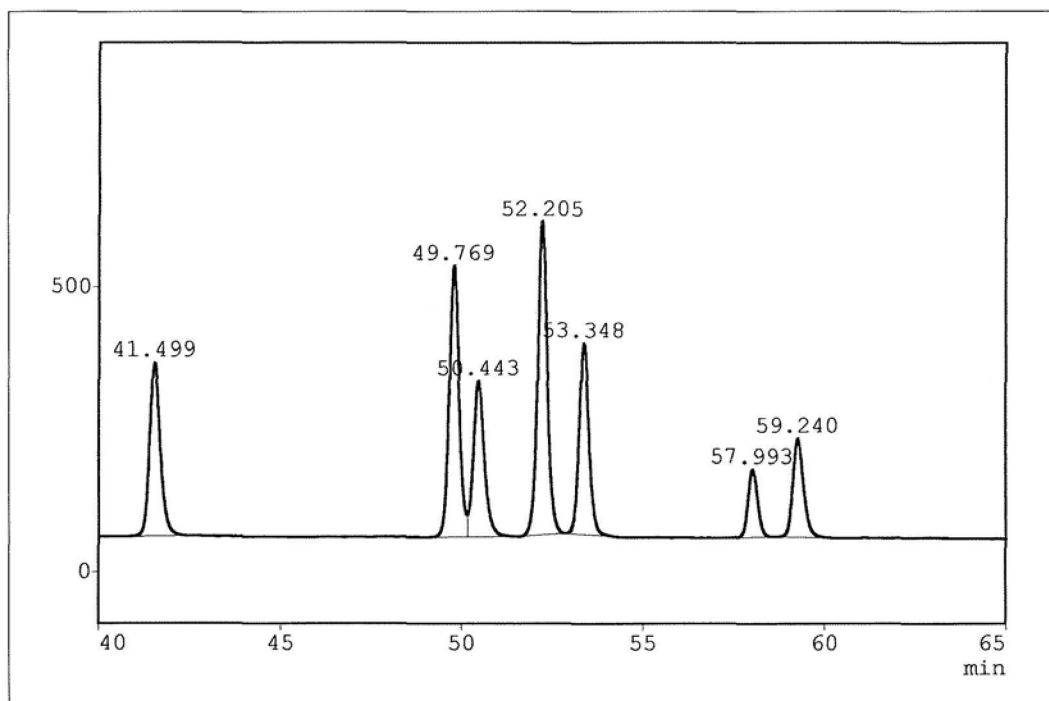


Abb. 2. Chromatogramm eines Kalibrierstandards mit den Herbiziden Simazin, Chlortoluron, Atrazin, Isoproturon, Diuron, Mecoprop und 2,4,5-T.

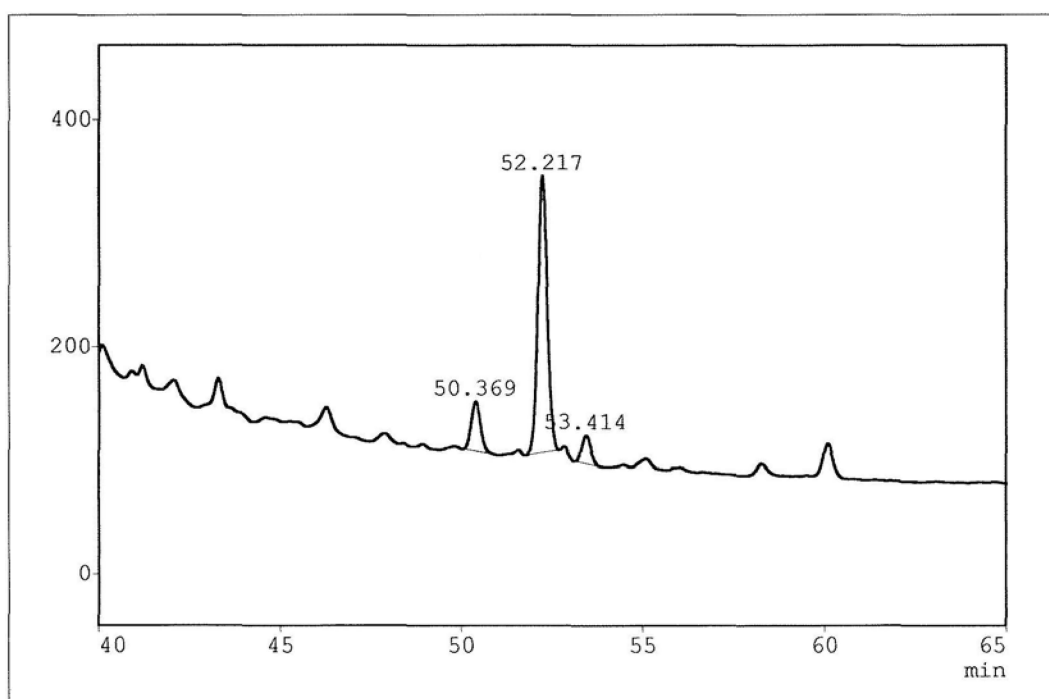
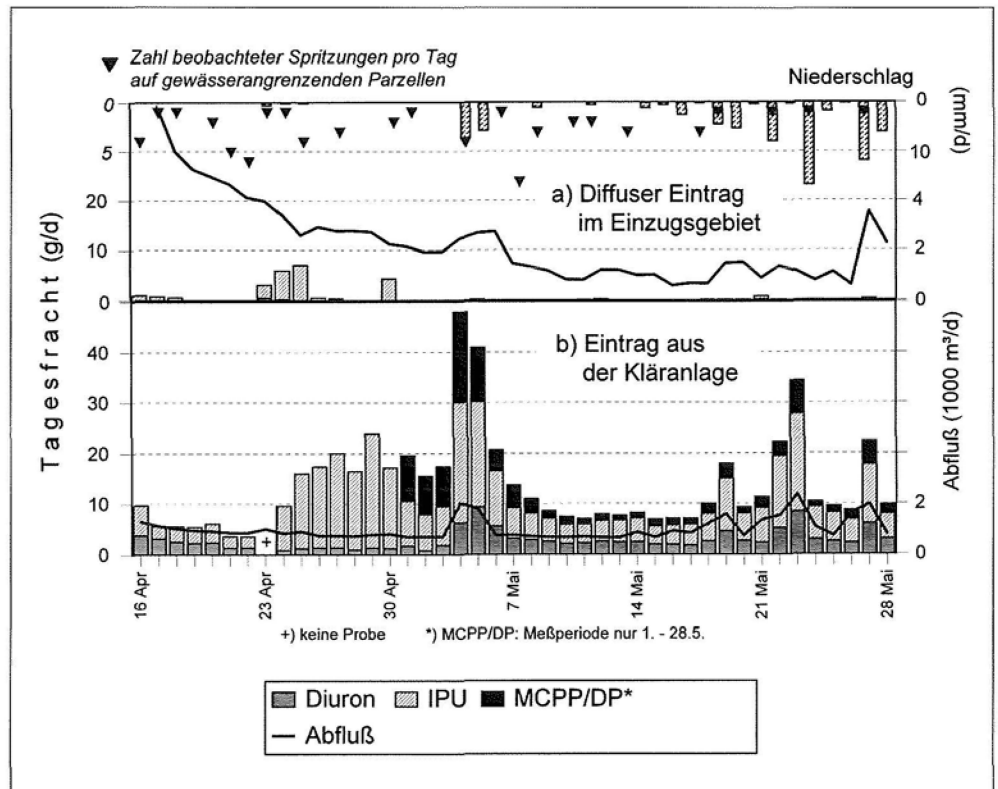


Abb. 3. Chromatogramm einer nach Festphasenextraktion analysierten Wasserprobe. Integrierbare Peaks liegen für Atrazin, Isoproturon und Diuron vor.

Abb. 4. PSM-Tagesfrachten aus diffusen und punktuellen Einträgen im Einzugsgebiet während der Herbizid-Ausbringungperiode.



dem Einzugsgebiet diffus eingetragen Frachten sehr gering sind. Insgesamt wurden während des Untersuchungszeitraums 24 g Isoproturon, 1 g Diuron und 1 g MCP/DP festgestellt, was durchschnittlichen Tagesfrachten von 0,5 g Isoproturon und weniger als 0,1 g Diuron bzw. MCP/DP entspricht.

Meßstelle 2

Nach Zulauf des Kläranlagenabwassers wurden an Meßstelle 2 über die ganze Untersuchungsperiode hinweg Isoproturon und Diuron in allen Proben festgestellt. In den zusätzlich auf MCP/DP untersuchten Proben lag die Nachweishäufigkeit ebenfalls bei 100 %.

Die Durchschnittskonzentrationen der Positivbefunde liegen bei 2,9 µg/l für Isoproturon, 1,3 µg/l für MCP/DP und 1,0 µg/l für Diuron. Atrazin und Simazin wurden ausschließlich an Meßstelle 2 festgestellt. Atrazin trat in 44 % der Proben mit einer Durchschnittskonzentration von 0,4 µg/l auf, Simazin in 7 % mit 0,2 µg/l im Mittel der Positivbefunde.

Die an Meßstelle 2 gemessenen PSM-Mengen sind in Abbildung 4 dargestellt. Die Gesamtfrachten liegen bei 381 g für Isoproturon, 121 g für Diuron, 28 g für Atrazin, 2 g für Simazin und 106 g für MCP/DP. Dies entspricht durchschnittlichen Tagesfrachten von 9 g Isoproturon, 3 g Diuron, 1 g Atrazin, < 0,1 g Simazin und 4 g MCP/DP.

Bilanzierung der Eintragspfade

Aus den an Meßstelle 1 und 2 gemessenen Wirkstofffrachten lassen sich unmittelbar diffuse und punktuellen PSM-Einträge quantifizieren. Dabei zeigt sich, daß der größte Anteil der innerhalb des Meßzeitraums gefundenen PSM über die Kläranlage ins Gewässer gekommen ist. Der Kläranlagenanteil liegt für Isoproturon bei 94 % und für die restlichen Stoffe bei über 99 %. Schwieriger gestaltet sich die Aufteilung der diffusen Fracht auf die anfangs erwähnten Eintragspfade, da eine Tagesfracht jeweils nur einem diffusen Eintragspfad zugeordnet werden kann.

Der in Tabelle 1 verwendete Bilanzierungsansatz ging dabei von folgenden Voraussetzungen aus:

1. Eine Tagesfracht wurde dann als Oberflächenabflueeintrag eingestuft, wenn eine Niederschlagssumme von mindestens 10 mm bei einer maximalen Intensität von mindestens 6 mm/h am Meßtag vorlag. Dies war für den betrachteten Zeitraum an zwei Terminen, dem 23. 5. und dem 26. 5., der Fall.
2. Eine Tagesfracht wurde als Applikationseintrag gewertet, wenn am Meßtag eine gewässernahe Fläche (Abstand zur Wasserlinie < 10 m) behandelt wurde. Da in der Regel an Regentagen keine Applikationen stattfanden, ergab sich nur für wenige Fälle eine Überschneidung zwischen niederschlagsbedingten und applikationsbedingten Einträgen (Abb. 4).
3. Tagesfrachten, die weder 1 noch 2 zugeordnet werden können, wurden als Restgrößen zusammengefaßt, über deren Herkunft keine weiteren Aussagen getroffen werden können.

Bezogen auf die im Gewässer gemessene Gesamtfracht ist der Fehler bei der Bilanzierung der diffusen Einträge relativ gering, da diffuse Quellen lediglich für Isoproturon eine Rolle spielen.

Isoproturon wurde an Meßstelle 1 fast ausschließlich während der Anwendungszeit und nur bei Trockenwetter nachgewiesen, was die Zuordnung erleichtert.

Tab. 1. Quantitativer Anteil einzelner Eintragspfade an der PSM-Belastung im Gewässer (Meßperiode 16. 4.–28. 5. 94)

Angaben in	Isoproturon		Diuron		Mecoprop/ Dichlorprop		Atrazin		Simazin	
	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%
Abdrift	22	6	0	0	0	0	0	0	0	0
Oberflächenabfluß	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Rest	1	0	1	1	1	1	0	0	0	0
Σ diffuse Einträge	24	6	1	1	1	1	0	0	0	0
Kläranlage	357	94	121	99	105	99	28	100	2	100
gesamt	381	100	121	100	106	100	28	100	2	100

4 Schlußfolgerungen

Die Frage des Eintragspfades ist von entscheidender Bedeutung bei der Beurteilung von Lösungsansätzen zur Verringerung von PSM-Einträgen in Oberflächengewässer. Wenn PSM überwiegend aus punktuellen Quellen in die Gewässer gelangen, bedeutet das, daß Maßnahmen, die auf der Fläche ansetzen, beispielsweise reduzierte Bodenbearbeitungssysteme oder die Anlage von Uferstreifen, prinzipiell ungeeignet sind, die derzeitigen Gewässerbelastungen deutlich zu vermindern.

Die Untersuchungen von HOOF et al. (1994) zeigen überdies, daß auch das Einrichten von zentralen Waschplätzen nur dann befürwortet werden kann, wenn eine gefahrlose Entsorgung des belasteten Abwassers gewährleistet ist.

Wesentlich größer ist demgegenüber das Verminderungspotential, das in einer effektiven landwirtschaftlichen Beratung und Fortbildung liegt. Deren Ziel muß es sein, das Verhalten der Landwirte bei Lagerung, Handhabung und Entsorgung von Spritzmitteln auf der Hoffläche so zu verändern, daß weniger PSM in die Kanalisation gelangen und damit über die Kläranlagen das Fließgewässer erreichen.

Literatur

AUERSWALD, K. und J. HAIDER, 1992, Eintrag von Agrochemikalien in Oberflächengewässer durch Bodenerosion. – Z. f. Kulturtechnik u. Landentwicklung 33, 222–229.

BACH, M. und H.-G. FREDE, 1995: Pflanzenschutzmittel in Fließgewässern. Teil 2: PSM-Eintrag in zwei kontrastierenden Einzugsgebieten während der Ausbringungsperiode. – Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen (im Druck).

FISCHER, P., M. BACH und H.-G. FREDE, 1995: Gewässergefährdung durch Applikationseinträge von Pflanzenschutzmitteln. – Wasserwirtschaft 85 (12), 592–595.

GANZELMEIER, H. und H. KÖPP, 1992: Bewertung von Abdriftmessungen und deren Berücksichtigung im Zulassungsverfahren. – Mitt. Biol. Bundesanst. Land-Forstwirtschaft. Berlin-Dahlem, 283, 272 ff.

HOOF, U., 1994: Bedeutung des Eintragspfades „Hofabfluß“ für die Pflanzenschutzmittel-Belastung von Oberflächengewässern. – In: Kooperation Landwirtschaft und Wasserwirtschaft im Einzugsgebiet der Stevertalsperre 1994. Landwirtschaftskammer Westfalen-Lippe, Kreisstelle Coesfeld, 27–32.

LANG, S. und K. HURLE, 1993: Vorkommen von Herbiziden in einem Fließgewässer. – 8. EWRS Symposium „Quantitative Approaches in Weed and Herbicide Research and their Practical Applikation“, Braunschweig, 559–566.

MÜLLER-WEGENER, U., W. KLEINE, B. KASCHANIAN, C. H. EHRIG, R. SCHMIDT, K. POLL und G. MILDE, 1994: Pflanzenschutzmittelauswirkungen auf Trinkwassertalsperren. – Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene Band 92, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 418 S.

SEEL, P., T. P. KNEPPER, S. GABRIEL, A. WEBER und K. HABERER, 1994: Einträge von Pflanzenschutzmitteln in ein Fließgewässer – Versuch einer Bilanzierung. – Vom Wasser 83, 357–372.

Kontaktanschrift: Peter Fischer, Institut für Landeskultur, Justus-Liebig-Universität Gießen, Senckenbergstraße 3, D-35390 Gießen