

Pflanzenschutzmittelbefunde im Grundwasser von Mecklenburg-Vorpommern

Fachtagung

**„Risiken und Nebenwirkungen von Wirkstoffen in
Pflanzenschutzmitteln“**

am 16. Oktober 2014 in der Viehhalle in Güstrow

Dipl.-Chem. Gabriele Lemke, B.Sc. M. Junge, Dipl.-Ing. (FH) St. Prange

Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie M-V

Gabriele.Lemke@lung.mv-regierung.de

I. Gesetzliche Grundlagen

II. Messnetz und Messprogramm

III. Ergebnisse der PSM-Untersuchung:

- a. PSM-Wirkstoffe im Grundwasser in M-V
- b. PSM-Metabolite im Grundwasser in M-V

IV. Auffällige Grundwassermessstellen

V. Fazit

I. Gesetzliche Grundlagen

■ Grundwasserverordnung vom 09.11.2010:

- §§ 6 und 7 Ermittlung und Einstufung des chemischen Zustands - **Schwellenwerte ausschlaggebend für die Beurteilung der Wirkstoffe und relevanten Metabolite (Abbauprodukte)**
- Maßgebend ist flächenhafte Ausdehnung der Schwellenwertüberschreitung im GWK.
- **Guter Zustand**, wenn Schwellenwerte an keinem Punkt überschritten oder Ausmaß einer Belastung nicht signifikant (1/3 Kriterium).

■ Gesundheitlicher Orientierungswert (GOW)

- Der GOW stellt einen **Vorsorgewert zum Schutz der menschlichen Gesundheit** aus Sicht der Trinkwasserversorgung dar.
- **Nicht relevante Metaboliten** besitzen weder eine definierte pestizide Restaktivität noch ein pflanzenschutzrechtlich relevantes humantoxisches oder ökotoxisches Potenzial, Datengrundlage teilweise unvollständig
- Anwendung des Vorsorge-Konzeptes UBA 2003 – weiterentwickelt 2008 für die Stoffgruppe der **nrM**

Für Wirkstoffe in PSM und Biozidprodukten sowie deren relevante Metabolite gilt ein Schwellenwert von 0,1 µg/l.

Für nicht relevante Metabolite wird der gesundheitliche Orientierungswert (GOW) empfohlen.

II. Messnetz und Messprogramm

Messnetz Güte (Stand 2014):

bestehend aus 132 MST im Überblicksmessnetz und 138 MST im operativen Messnetz

Summe: 270 Messstellen

Beprobung Überblicksmessnetz:

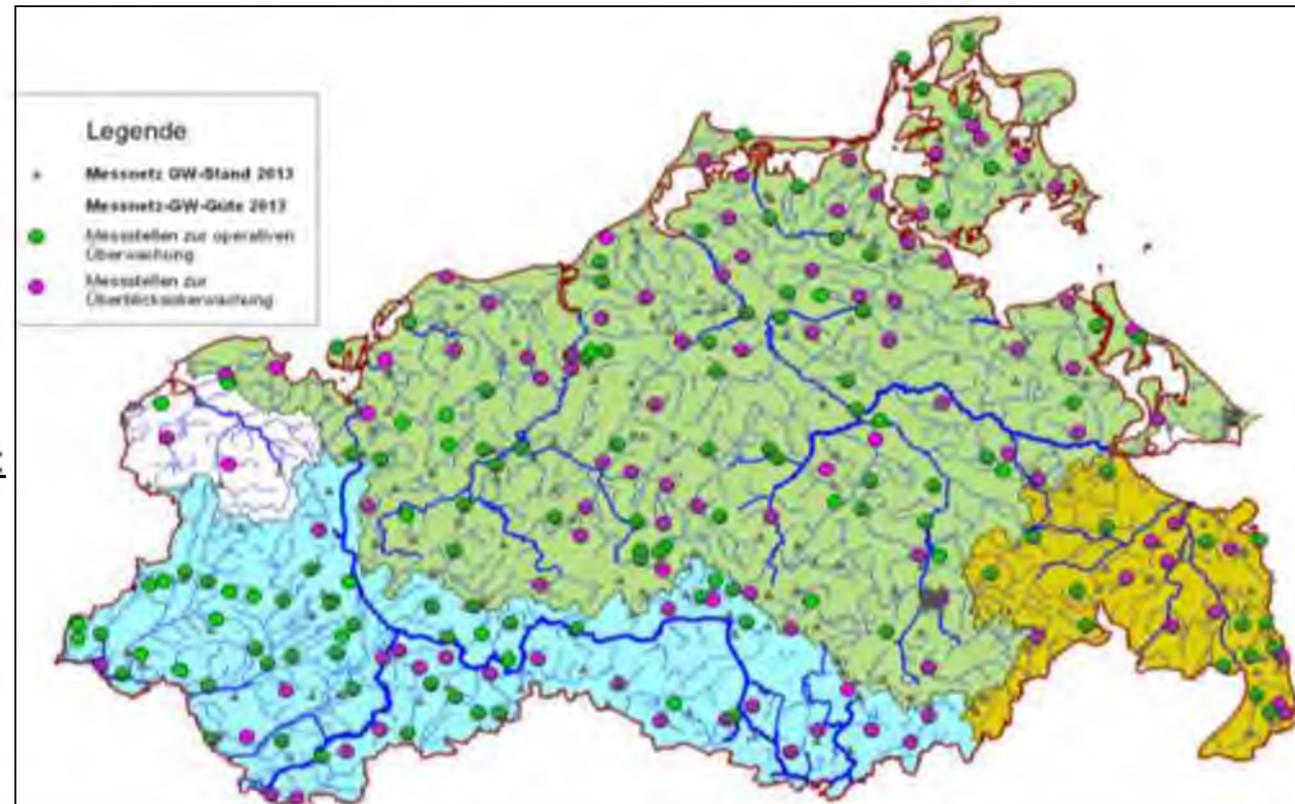
1x im Jahr (Herbst)

Beprobung operatives Messnetz:

2x im Jahr (Frühjahr und Herbst)

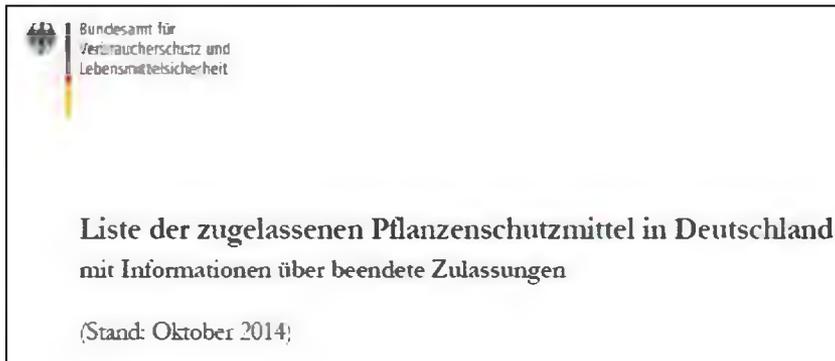
Beprobung auf PSM:

136 Messstellen im Frühjahr



Kriterien für die Auswahl PSM in M-V

- Liste von Stoffen, die überregional oder regional häufiger gefunden werden (z.B. **Liste des Umweltbundesamtes**; Angaben über Funde in Oberflächengewässern, Auswertungen der LAWA in den Bundesländern)
- Stoffe, für die ein erhöhtes Verlagerungsrisiko besteht (z.B. Liste des BVL mit Metaboliten von Chloridazon, Chlorthalonil u.a.)
- Liste der Stoffe, die in Mecklenburg-Vorpommern eingesetzt werden



291 zugelassene Wirkstoffe

III. Ergebnisse der PSM-Untersuchung

aktuelle PSM-Befunde im GW in M-V 2007-2014 – ein Überblick:

- **von den 233 untersuchten PSM wurden 25 verschiedene Wirkstoffe und 15 Metabolite nachgewiesen**, davon:
 - **21 Herbizide + 13 Herbizid-Metabolite** (darunter 9 nicht mehr zugelassene Wirkstoffe, wie z.B. Atrazin oder 2,4-DB)
 - **3 Fungizide + 2 Fungizid-Metabolite** (darunter 1 Wirkstoff - Metalaxyl - ohne aktuelle Zulassung)
 - **1 Insektizid** (Hinweis: Disulfoton schon seit über 20 Jahren verboten!)

- **11 Wirkstoffe überschritten den Schwellenwert von 0,1 µg/l**; dafür waren ausnahmslos Herbizide verantwortlich (3 Stoffe davon aktuell ohne Zulassung)!

Überschreitungen des Schwellenwertes (SW) für PSM-Wirkstoffe 2007-2014

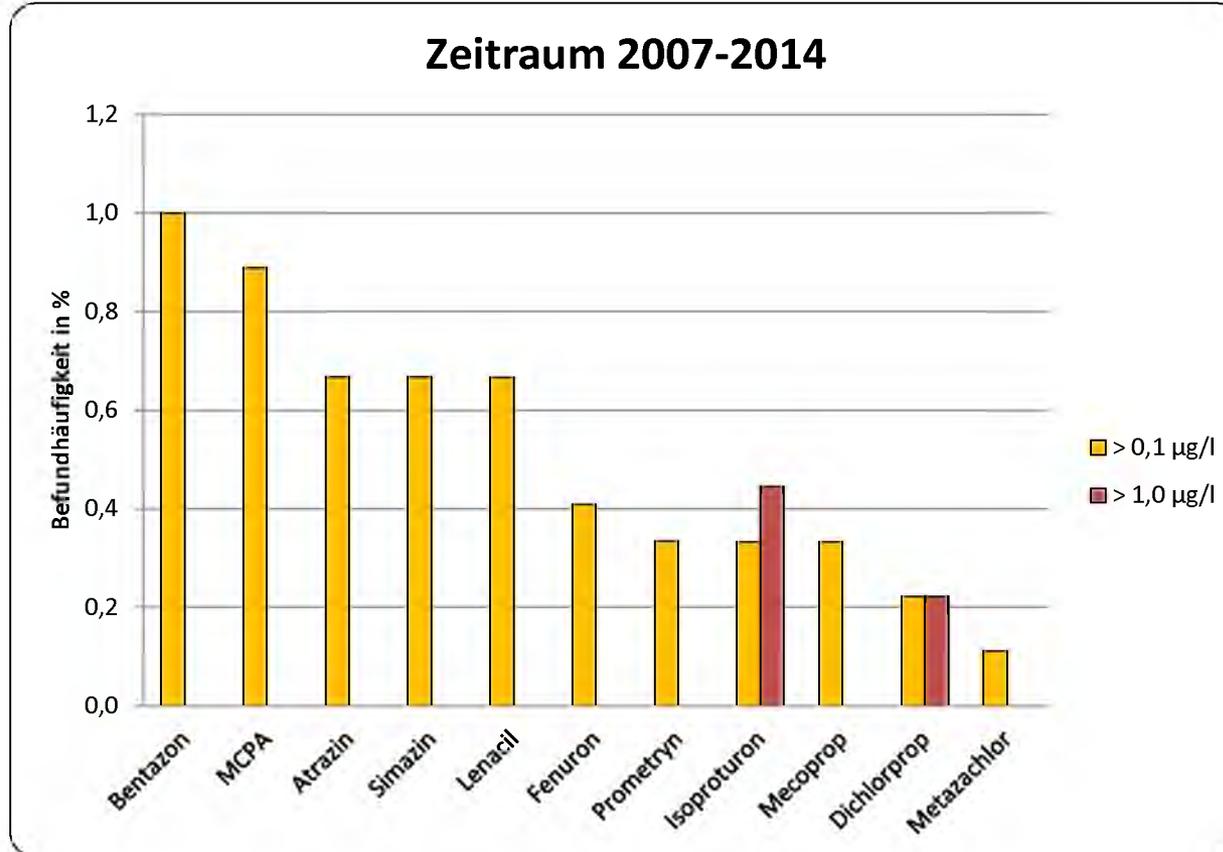
Legende

- Grundwassermessstellen ohne Überschreitung des SW
- Grundwassermessstellen mit Überschreitung des SW



0 5 10 20 30 40
Kilometer

a) Befunde von PSM-Wirkstoffen in M-V



Tab. 5: Häufig nachgewiesene PSM-Wirkstoffe und -Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands (Rangfolge nach Anzahl der Messstellen mit Befund > 0,1 µg/l; 2006 bis 2008)

Häufig nachgewiesene PSM-Wirkstoffe und -Metaboliten (Zeitraum 2006-2008)								
Rang 2006-2008	Rang 2001-2005	Wirkstoff/Metabolit/ Nebenprodukt	Anzahl der untersuchten Bundesländer	Anzahl der Messstellen letzter Messwert an der Messstelle				
				insgesamt untersucht	nicht nachgewiesen	nachgewiesen		
						≤ 0,1 µg/l	> 0,1 bis 1,0 µg/l	> 1,0 µg/l
1	7	Desethylatrazin	15	10 684	9 459	1 028	192	5
2	2	Atrazin	16	10 898	10 010	784	95	9
3	5	Bentazon	16	8 669	8 390	201	67	11
4	3	Bromacil	13	8 345	8 207	67	56	15
5	11	Ethidimuron	9	2 639	2 585	14	23	17
6	4	Simazin	16	10 749	10 296	416	32	5
7	6	Diuron	16	11 493	11 350	106	34	3
8	8	1,2-Dichlorpropan ¹⁾	5	1 126	1 077	16	22	11
9	7	Mecoprop ²⁾	16	8 561	8 439	81	22	9

- Fundhäufigkeiten bei zugelassenen Wirkstoffen seit 1990 annähernd auf gleichem Niveau
- Abnehmende Fundhäufigkeiten bei nicht mehr zugelassenen Stoffen

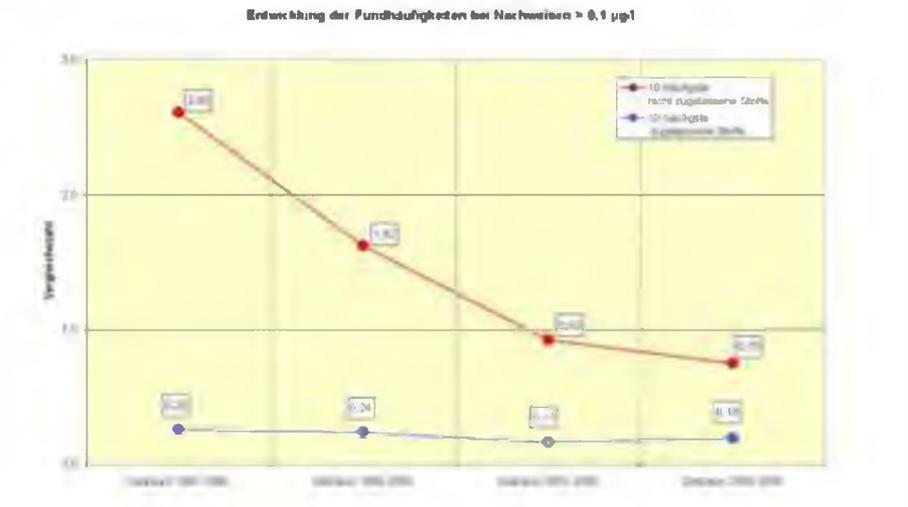
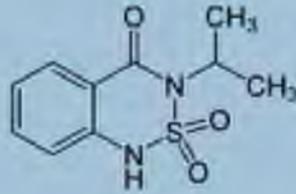


Abb. 2: Entwicklung der Fundhäufigkeit größer 0,1 µg/l der im jeweiligen Zeitraum zehn häufigsten in Pflanzenschutzmitteln zugelassenen und nicht zugelassenen Wirkstoffe bzw. Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands

Bentazon



Anwendung als Kontaktherbizid im **Getreide** und anderen Kulturen (Kartoffeln, Hülsenfrüchte), seit 1972 in Deutschland zugelassen

Name der Messstelle	Datum	Konzentration in µg/l
Blankensee Dorf	22.04.2014	0,034
Elmenhorst Dep. OP	15.05.2012	0,04
Fahrbinde	05.05.2008	0,025
Fahrbinde	22.04.2009	0,04
Friedland Bauersh.OP	18.05.2009	0,089
Friedland Bauersh.OP	20.05.2010	0,093
Friedland Bauersh.OP	26.08.2011	0,218
Friedland Bauersh.OP	17.04.2012	0,404
Friedland Bauersh.OP	10.04.2013	0,359
Friedland Bauersh.OP	16.04.2014	0,113
Glasow	27.08.2011	0,104
Glasow	10.04.2012	0,161
Glasow	03.04.2013	0,189
Glasow	22.04.2014	0,255
Hagenow	20.04.2009	0,031
Losten	14.05.2008	0,013
Lüttow P2/94	21.04.2009	0,021
Strohkirchen	20.04.2009	0,022
Ventschow	11.05.2009	0,015
Werle	23.04.2009	0,022
Werle	09.04.2013	0,15
Werle	30.04.2014	0,094

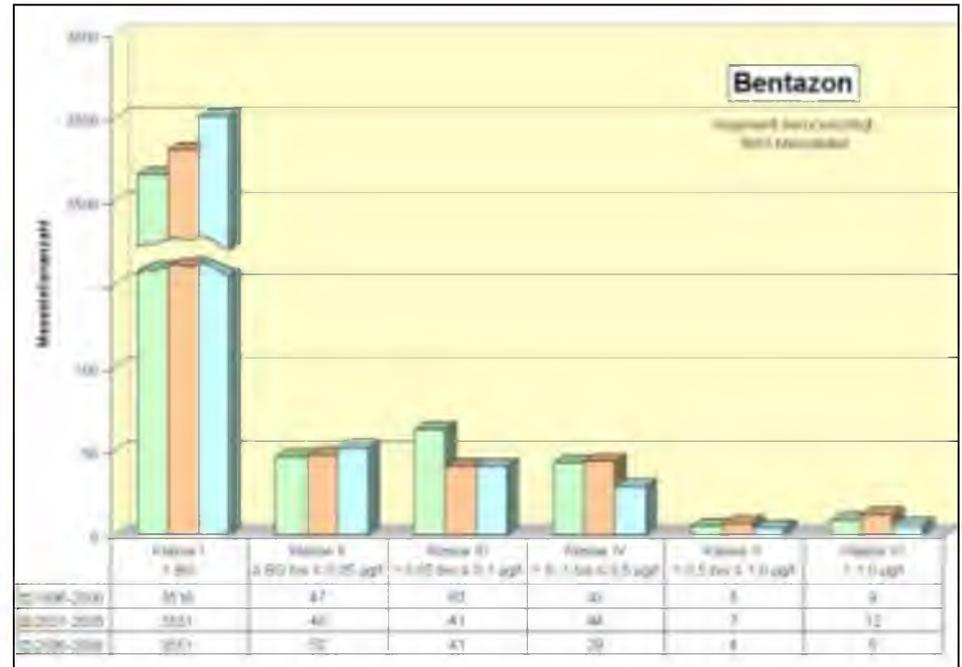
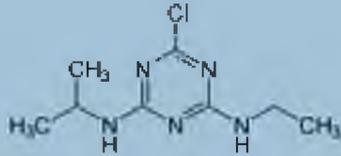


Abb.: Zeitliche Entwicklung der Häufigkeitsverteilung von Bentazon-Funden im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands (Quelle: LAWA-PSM-Bericht 2010)

Atrazin



Anwendung von Atrazin als **Mais-Herbizid seit 1. März 1991** in Deutschland **verboten**. Trotz des Verbots gibt es aufgrund seiner Persistenz noch immer relativ hohe Befundzahlen im Grundwasser in ganz Deutschland.

Name der Messstelle	Datum	Konzentration in µg/l
Groß Gischow alt	23.09.2007	0,026
Groß Gischow alt	15.05.2008	0,12
Groß Gischow 1/09	07.04.2010	0,039
Groß Gischow 1/09	12.08.2011	0,031
Holzendorf OP	18.09.2007	0,046
Holzendorf OP	28.04.2009	0,29
Holzendorf OP	08.04.2010	0,29
Holzendorf OP	07.07.2011	0,122
Holzendorf OP	03.05.2012	0,217
Holzendorf OP	15.05.2014	0,196

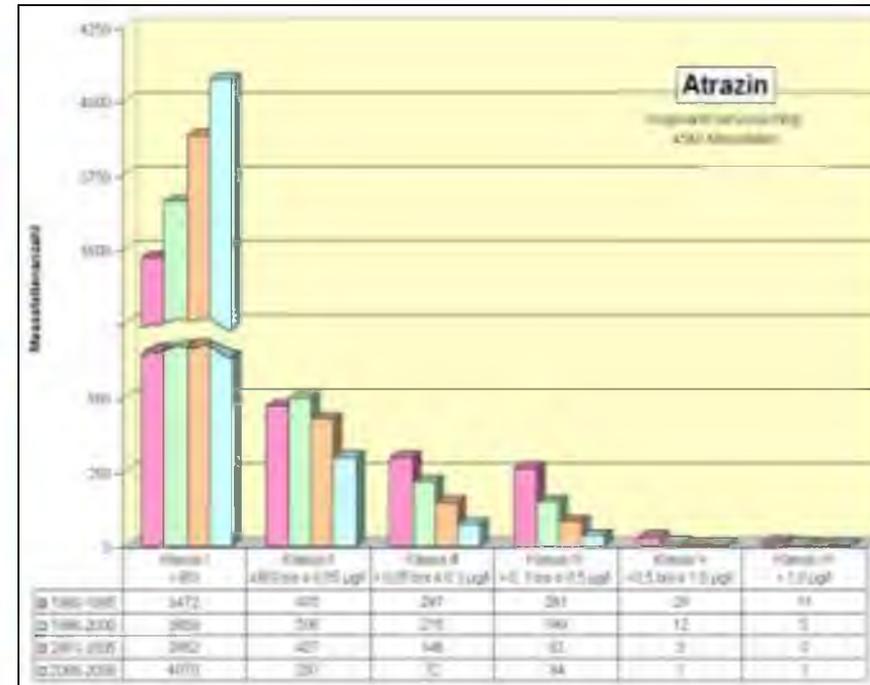
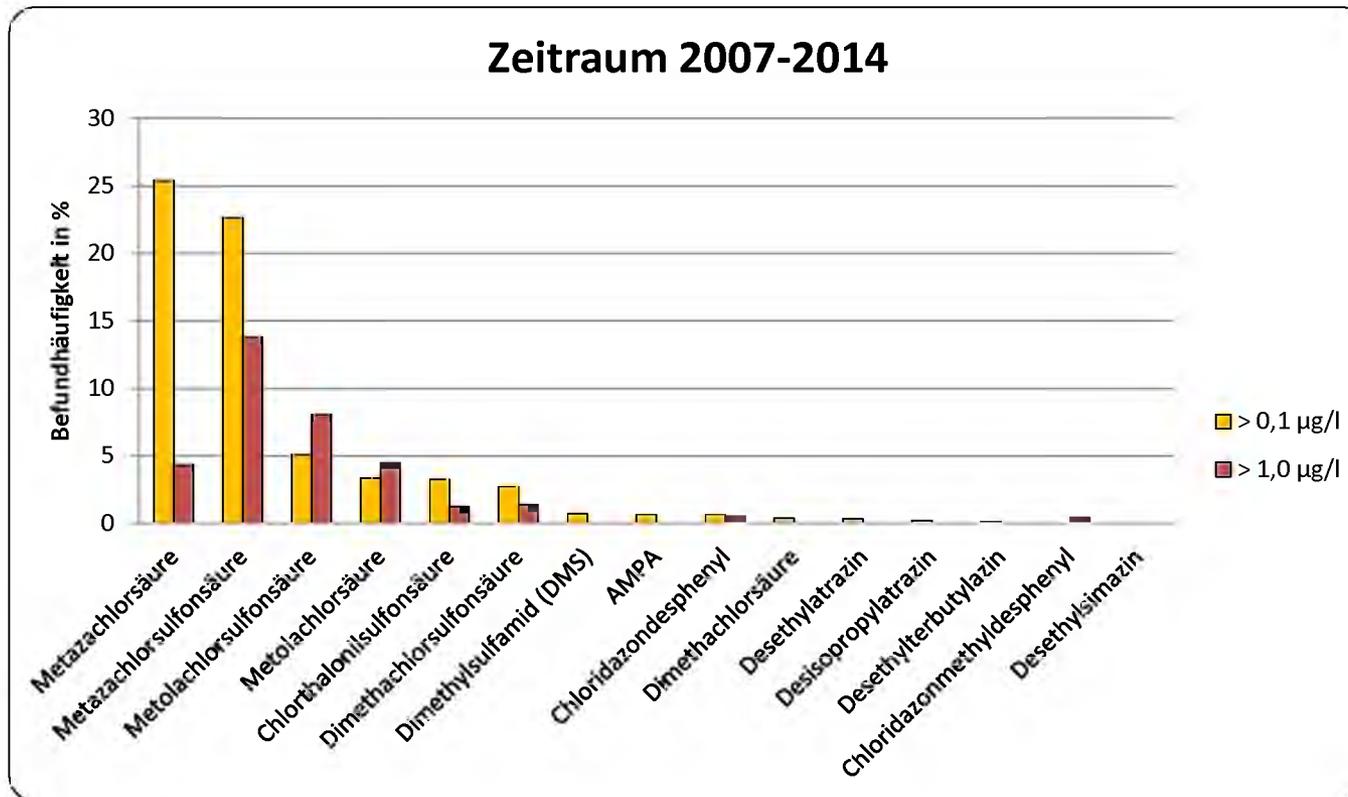


Abb.: Zeitliche Entwicklung der Häufigkeitsverteilung von Atrazin-Funden im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands
(Quelle: LAWA-PSM-Bericht 2010)

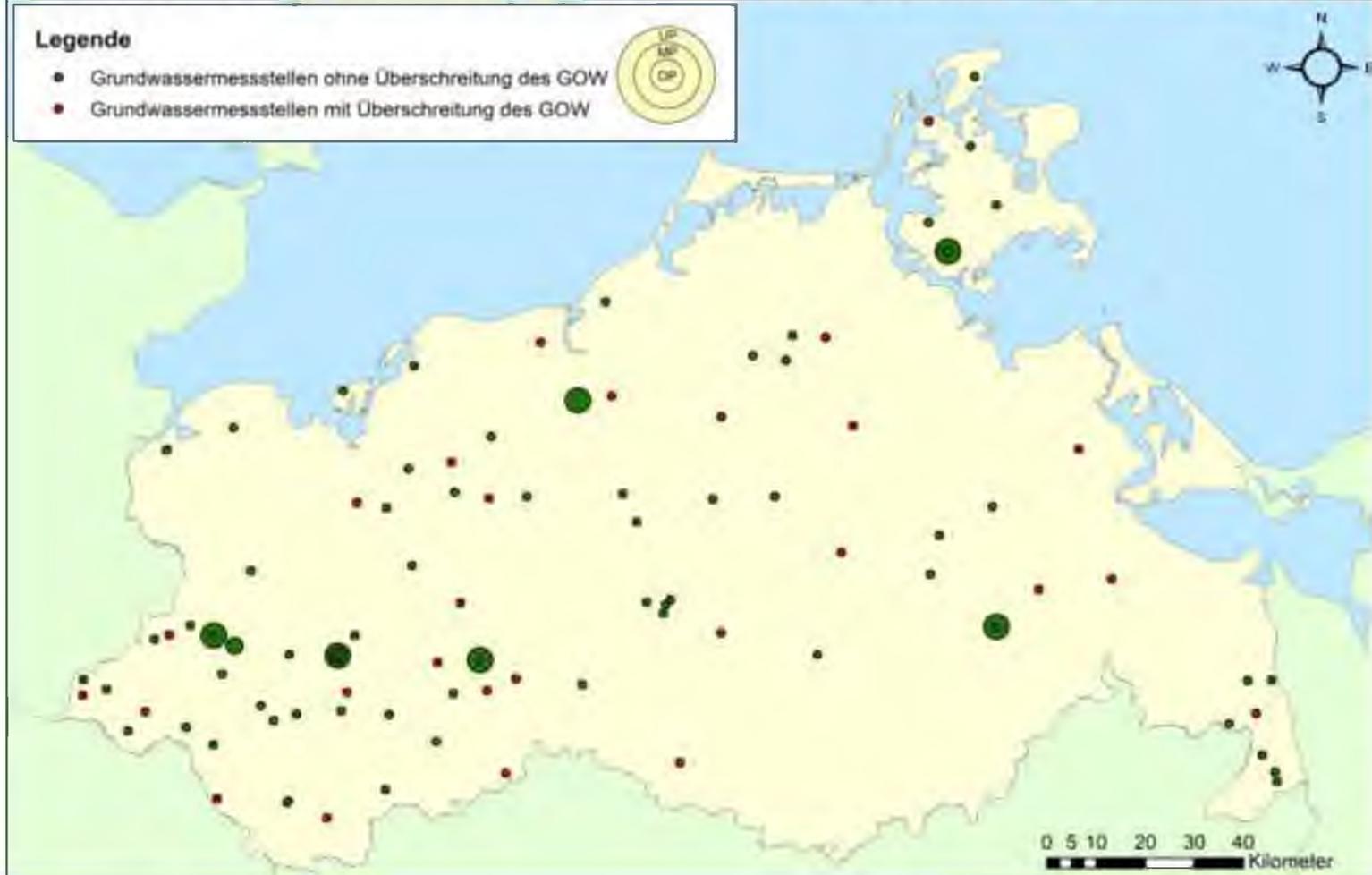
b) Befunde von PSM-Metaboliten



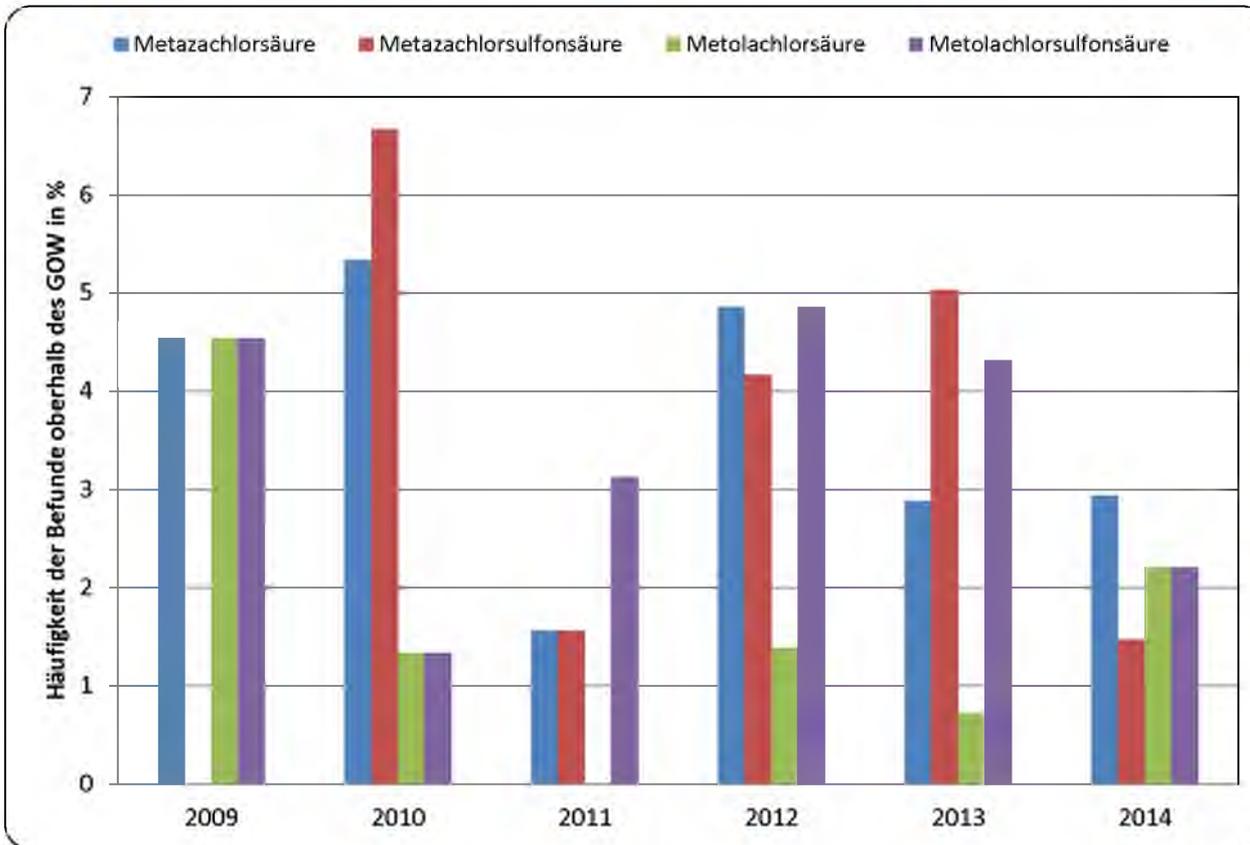
Überschreitungen des gesundheitlichen Orientierungswertes (GOW) für **PSM-Metabolite** 2007-2014

Legende

- Grundwassermessstellen ohne Überschreitung des GOW
- Grundwassermessstellen mit Überschreitung des GOW



Problematik nicht-relevanter PSM-Metabolite



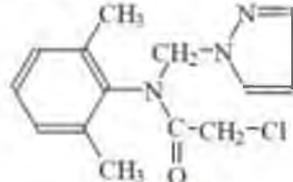
GOW von

- Metazachlorsäure = 1 µg/l
- Metazachlorsulfonsäure = 3 µg/l
- Metolachlorsäure = 3 µg/l
- Metolachlorsulfonsäure = 3 µg/l

Metazachlor – ein Rapsherbizid



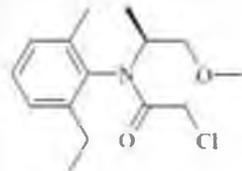
9 Metazachlor

Zulassungsinhaber	BASF Aktiengesellschaft
Ansprechpartner	Analytische Methoden: Thomas Richter, BASF Aktiengesellschaft, APD/EF – Li444 Carl-Bosch-Str. 64, 67117 Limburgerhof Tel.: 0621/60-27612, E-Mail: thomas.richter@basf.com Referenzsubstanzen: Dr. Doris Ebert, BASF Aktiengesellschaft Carl-Bosch-Str. 64, 67117 Limburgerhof Tel.: 0621/60-27780, E-Mail: doris.ebert@basf.com
Anwendungsgebiete	Herbizid: Ackerbau (Winterraps, Sommerraps, Speiserüben u.a.), Gemüsebau, Zierpflanzenbau.
IUPAC-Bezeichnung	2-Chlor-N-(pyrazol-1-ylmethyl)-2',6'-acetoxylidid; CAS-Nr. 67129-08-2
Summenformel	$C_{14}H_{15}ClN_3O$
Strukturformel	 Metazachlor („BAS 479 H“)

Metolachlor – ein Maisherbizid



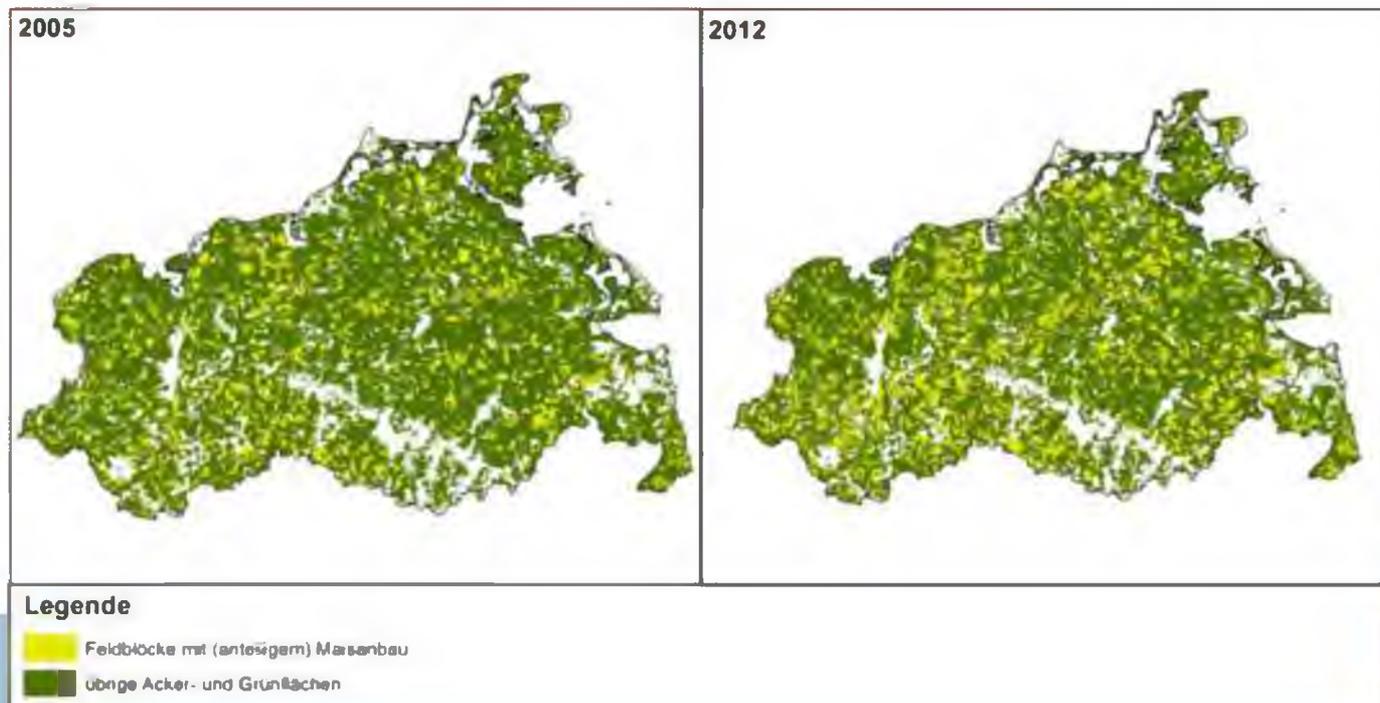
12 S-Metolachlor

Zulassungsinhaber	Syngenta Agro GmbH
Ansprechpartner	Analytische Methoden und Referenzsubstanzen: Dr. Bert Düfer, Syngenta Agro GmbH Am Technologiepark 1-5, 63477 Maintal Tel.: 06181/9081-200, E-Mail: bert.duefer@syngenta.com
Anwendungsgebiete	Herbizid: Ackerbau (Mais, Zuckermais, Lupine-Arten)
IUPAC-Bezeichnung	A mixture of: 2-chloro-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-N-[(1 S)-2-methoxy-1-methylethyl]acetamide (80-100%) and: 2-chloro-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-N-[(1 R)-2-methoxy-1-methylethyl]acetamide] (20-0%); CAS-Nr. 87392-12-9
Summenformel	$C_{15}H_{22}O_2ClN$
Strukturformel	 <p>S-Metolachlor R-Isomer: CGA 77101, S-Isomer: CGA 77102</p>
Molmasse	283,797 g/mol

Maisanbau in M-V

- Die signifikante Zunahme der Metolachlor-Befunde hängt sehr wahrscheinlich mit dem verstärkten Maisanbau im Lande zusammen.
- Die Maisanbaufläche in Mecklenburg-Vorpommern hat sich von 84.532 ha im Jahre 2005 auf 150.625 ha im Jahre 2012 erhöht (INVECOS-Daten des LU).

Das entspricht einem Flächenzuwachs um rund 80 %!!



IV. Auffällige Grundwasser-Messstellen

- PSM-Wirkstoffbefunde 2007-2014 -

Platz 1: Bützow OP (15 Befunde)

Datum	Parameter	Konzentration in µg/l
15.05.2008	Dichlorprop	0,03
	Lenacil	0,13
04.05.2009	Dichlorprop	0,026
	Isoproturon	0,025
	Lenacil	0,118
	MCPA	0,02
08.04.2010	Lenacil	0,052
	MCPA	0,035
28.07.2011	Lenacil	0,065
	Triticonazol	0,055
07.05.2012	Dichlorprop	0,053
	Lenacil	0,115
24.04.2013	Dichlorprop	0,269
	MCPA	0,102
20.05.2014	Lenacil	0,081



5 Befunde überschreiten den Schwellenwert von 0,1 µg/l!

IV. Auffällige Grundwasser-Messstellen

- PSM-Wirkstoffbefunde 2007-2014 -

Platz 2: Holzendorf OP (13 Befunde)

Datum	Parameter	Konzentration in µg/l
18.09.2007	Simazin	0,027
	Atrazin	0,046
28.04.2009	Atrazin	0,29
	Terbuthylazin	0,06
	Simazin	0,162
08.04.2010	Atrazin	0,29
	Simazin	0,13
07.07.2011	Atrazin	0,122
	Simazin	0,082
03.05.2012	Atrazin	0,217
	Simazin	0,119
15.05.2014	Atrazin	0,196
	Simazin	0,1

11 Überschreitungen des Schwellenwertes von 0,1 µg/l

Datum	Parameter	Konzentration in µg/l
28.04.2009	Metazachlorsäure	0,167
	Metazachlorsulfonsäure	0,104
	Metolachlorsäure	1,07
	Metolachlorsulfonsäure	2,22
	Desethylatrazin	0,131
	Desisopropylatrazin	0,203
08.04.2010	Desethylterbutylazin	0,159
	Metazachlorsulfonsäure	0,081
	Metazachlorsäure	0,145
	Metolachlorsäure	1,14
	Metolachlorsulfonsäure	1,89
	Desethylatrazin	0,017
	Desisopropylatrazin	0,013
07.07.2011	Metazachlorsäure	0,111
	Metazachlorsulfonsäure	0,041
	Metolachlorsäure	0,908
	Metolachlorsulfonsäure	2,46
03.05.2012	Metazachlorsäure	0,145
	Metazachlorsulfonsäure	0,08
	Desethylatrazin	0,053
	Desisopropylatrazin	0,084
22.04.2013	Metazachlorsulfonsäure	0,11
	Metolachlorsäure	1,5
	Metolachlorsulfonsäure	2,45
15.05.2014	Desethylatrazin	0,047
	Desisopropylatrazin	0,085
	Metolachlorsäure	2,43
	Metolachlorsulfonsäure	1,71



Messstelle auch hinsichtlich der Metabolite problematisch (28 Befunde)!

IV. Auffällige Grundwasser-Messstellen

- PSM-Wirkstoffbefunde 2007-2014 -

Platz 3: Friedland Bauersheim OP (12 Befunde)

Datum	Parameter	Konzentration in µg/l
18.05.2009	Bentazon	0,089
	Dichlorprop	0,054
20.05.2010	Bentazon	0,093
	Dichlorprop	0,04
26.08.2011	Bentazon	0,218
	Dichlorprop	0,064
17.04.2012	Bentazon	0,404
	Dichlorprop	0,086
10.04.2013	Bentazon	0,359
	Dichlorprop	0,101
16.04.2014	Bentazon	0,113
	Dichlorprop	0,058

5 Befunde überschreiten den Schwellenwert von 0,1 µg/l!



IV. Auffällige Grundwasser-Messstellen

- PSM-Metabolitbefunde 2007-2014 -

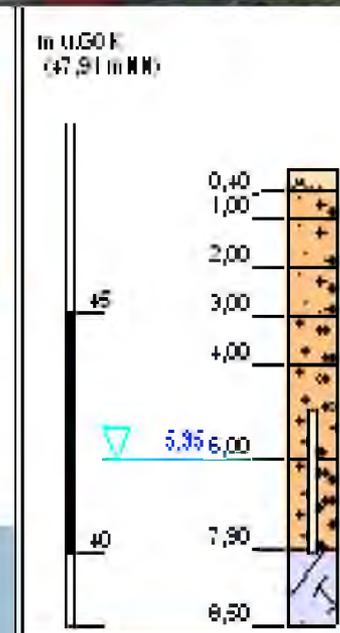
Platz 1: Holzendorf OP (28 Befunde)

Platz 2: Losten (23 Befunde)

Datum	Parameter	Konzentration in µg/l
13.04.2010	Metazachlorsulfonsäure	0,124
	Metazachlorsäure	0,375
	Metolachlorsulfonsäure	0,157
01.09.2011	Chlorthalonilsulfonsäure	0,3
	Metazachlorsäure	0,281
	Metazachlorsulfonsäure	0,081
	Metolachlorsäure	0,288
	Metolachlorsulfonsäure	4,18
08.05.2012	Chlorthalonilsulfonsäure	0,258
	Metazachlorsäure	0,517
	Metazachlorsulfonsäure	0,174
	Metolachlorsäure	1,46
	Metolachlorsulfonsäure	6,38
23.04.2013	Chlorthalonilsulfonsäure	0,152
	Metazachlorsäure	0,566
	Metazachlorsulfonsäure	0,309
	Metolachlorsäure	2,16
	Metolachlorsulfonsäure	4,5
19.05.2014	Chlorthalonilsulfonsäure	0,044
	Metazachlorsäure	0,498
	Metazachlorsulfonsäure	0,321
	Metolachlorsäure	0,251
	Metolachlorsulfonsäure	2,38



**3 Befunde
überschreiten den
GOW von 3 µg/l!**



IV. Auffällige Grundwasser-Messstellen

- PSM-Metabolitbefunde 2007-2014 -

Platz 3: Alt Kentzlin und Zarrentin Hy2/94 (je 21 Befunde)

Datum	Parameter	Konzentration in µg/l
14.05.2009	Chloridazondesphenyl	3,71
11.05.2010	Chloridazondesphenyl	5,34
	Chloridazonmethyldesphenyl	1,17
	Metazachlorsulfonsäure	5,52
	Metazachlorsäure	0,753
19.04.2012	Chlorthalonilsulfonsäure	0,427
	Chloridazondesphenyl	3,35
	Chloridazonmethyldesphenyl	2,18
	Chlorthalonilsulfonsäure	0,096
	Metazachlorsäure	0,425
17.04.2013	Metazachlorsulfonsäure	3,74
	Chloridazondesphenyl	3,96
	Chloridazonmethyldesphenyl	2,28
	Chlorthalonilsulfonsäure	0,053
	Metazachlorsäure	0,154
28.04.2014	Metazachlorsulfonsäure	2,86
	Chloridazondesphenyl	1,7
	Chloridazonmethyldesphenyl	1,83
	Chlorthalonilsulfonsäure	0,032
	Metazachlorsäure	0,042
	Metazachlorsulfonsäure	1,65

Datum	Parameter	Konzentration in µg/l
21.04.2009	AMPA	0,03
	Metazachlorsäure	1,61
	Metazachlorsulfonsäure	2,2
	Chlorthalonilsulfonsäure	0,14
22.04.2010	Metazachlorsulfonsäure	1,05
	Metazachlorsäure	0,281
	Chlorthalonilsulfonsäure	0,654
06.07.2011	Chlorthalonilsulfonsäure	0,502
	Dimethachlorsulfonsäure	0,15
	Metazachlorsulfonsäure	1,43
17.04.2012	Chlorthalonilsulfonsäure	0,351
	Dimethachlorsulfonsäure	0,542
	Metazachlorsäure	0,299
	Metazachlorsulfonsäure	1,94
03.04.2013	Chlorthalonilsulfonsäure	0,84
	Dimethachlorsulfonsäure	0,479
	Metazachlorsäure	1,01
27.05.2014	Metazachlorsulfonsäure	2,52
	Chlorthalonilsulfonsäure	0,523
	Dimethachlorsulfonsäure	1,51
	Metazachlorsulfonsäure	1,17



PSM im Wasserwerk Hülseburg

Herbizide in Trinkwasser-Brunnen

Wasserversorger rufen Vorfall aus Filtrationsgeräten Wasserwerk Hülseburg / Distrikter Lage im Golf



Herbizide sind in einem von drei Grundwasserbrunnen im Wasserwerk Hülseburg nach Wasserversorger Wasserwerk Hülseburg festgestellt worden. Die Messung wurde am 12. März 2014 durchgeführt. Die Messung wurde am 12. März 2014 durchgeführt. Die Messung wurde am 12. März 2014 durchgeführt.

Die Messung wurde am 12. März 2014 durchgeführt. Die Messung wurde am 12. März 2014 durchgeführt. Die Messung wurde am 12. März 2014 durchgeführt.

Die Messung wurde am 12. März 2014 durchgeführt. Die Messung wurde am 12. März 2014 durchgeführt. Die Messung wurde am 12. März 2014 durchgeführt.

Die Messung wurde am 12. März 2014 durchgeführt. Die Messung wurde am 12. März 2014 durchgeführt. Die Messung wurde am 12. März 2014 durchgeführt.



**Landesmessstelle Hülseburg
ohne Befund**



Zwölf Apostel

Jahr	BG	> BG	Werte > BG	Werte > 0,1 µg/l
2014	0,03	3	0,043 (MCPA im MP)	0,618 (MCPA im OP)
			0,034 (Dichlorprop im OP)	
2013	0,03	2		0,604 (MCPA)
			0,037 (Dichlorprop)	
2012	0,03	2	0,037 (Dichlorprop)	0,729 (MCPA)
2011	0,03	1		0,49 (MCPA)
2010	0,02	2	0,048 (Dichlorprop)	0,521 (MCPA)
2009	0,02	2	0,053 (Dichlorprop)	0,593 (MCPA)

Landesmessstelle Zwölf Apostel

- Grundwasser hat ein Langzeitgedächtnis! Seit Jahren und Jahrzehnten nicht mehr zugelassene Wirkstoffe (z.B. Atrazin und Simazin) finden sich immer noch im Grundwasser! Befundhäufigkeit im Grundwasser wird aktuell von nicht relevanten Metaboliten dominiert!
- Problematik der relevanten und nichtrelevanten Metabolite
Nichtrelevant ≠ nicht unbedeutend für das Grundwasser und das daraus gewonnene Rohwasser für die Trinkwassergewinnung!
- PSM und ihre Metabolite werden trotz aller rechtlicher Vorgaben und Anwendungsbeschränkungen im Grundwasser gefunden!! Weitergehende Maßnahmen sind erforderlich!

**Vielen Dank
für Ihre
Aufmerksamkeit !**

