

Zusammenfassender Kurzbericht

**Ableitung einer standortbezogenen
Minimierungsstrategie für den Eintrag
von Abbauprodukten aus Pflanzen-
schutzmitteln (Metaboliten) in für die
Trinkwassergewinnung genutzte
Grundwasserleiter**

***gefördert aus dem
Innovationsfonds Klima- und Wasser-
schutz von badenova AG & Co. KG***

Projektleitung	Dirk Betting, bnNETZE GmbH, Freiburg
Bearbeitung	DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW), Karlsruhe
Bearbeiter	Dr. Frank Thomas Lange Dipl.-Geoökol. Sebastian Sturm Dipl.-Lebensmittelchem. Jens Müller Dr. Doreen Richter Dipl.-Geoökol. Friederike Brauer Dipl.-Geoökol. Thilo Fischer Dr. Karsten Nödler Dominic Armbruster (M. Sc.) Michael Rink (M. Sc.)

Karlsruhe, 30. Mai 2018

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Gebietsbeschreibung und –vergleiche	2
3	Zielsubstanzen.....	3
4	Analysenmethoden für Grund-, Oberflächen- und Sickerwasser.....	4
5	Methodenentwicklung für die Analytik ausgewählter PSM-Wirkstoffe und deren Metaboliten aus Böden	5
6	Laborlysimeterversuche	5
7	Untersuchungen von Feldproben.....	7
8	Weitere Untersuchungen und Betrachtungen zur Übertragbarkeit.....	7
9	Fazit und Handlungsempfehlungen	8

1 Einleitung

Nach § 6 (3) der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) sind die Konzentrationen von chemischen Stoffen, die das Trinkwasser verunreinigen oder seine Beschaffenheit nachteilig beeinflussen können, so niedrig zu halten, wie dies nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik mit vertretbarem Aufwand unter Berücksichtigung von Einzelfällen möglich ist. Dieses so genannte „Minimierungsgebot“ gilt damit nicht nur für Stoffe, für die in der Trinkwasserverordnung ein Grenzwert genannt wird, sondern auch für Stoffe, für die derzeit kein gesundheitlich begründeter Grenzwert feststeht. Im Gewässerschutz bedeutet das Minimierungsgebot, dass vermeidbare Einträge derartiger Stoffe grundsätzlich unterbleiben und dass Maßnahmen zur Belastungsminimierung ergriffen werden sollen (DVGW-Grundsatzpapier zum Gewässerschutz, (DVGW 2008)). Um jedoch steigenden Konzentrationen frühzeitig durch geeignete und effiziente Maßnahmen begegnen zu können, ist es unabdingbar, zum einen die Schadstoffquelle und die Eintragswege zu kennen und zum anderen ein Prozessverständnis zu entwickeln, mit dem die Befundmuster plausibel interpretiert werden können.

Zu den zu minimierenden Stoffen gehören auch die in der Landwirtschaft eingesetzten Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und ihre im Boden entstehenden Abbauprodukte, die sog. Metaboliten. Während in Deutschland und weltweit seit Jahren zahlreiche Daten zum Vorkommen von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen erhoben und ausgewertet worden sind, werden einige Metaboliten erst seit wenigen Jahren und auch nicht flächendeckend im Grundwasser analysiert. Wie das Beispiel des N,N-Dimethylsulfamids (DMS), welches erst durch Forschungsarbeiten des TZW entdeckt wurde, zeigt, gibt es sogar Metaboliten, die im Zuge des Zulassungsverfahrens nicht berücksichtigt wurden.

Die Problematik der PSM-Metaboliten stellt die Wasserversorgung zunehmend vor Herausforderungen, wobei sich die Befundlage zwischen verschiedenen Grundwassereinzugsgebieten oft unterscheidet. So wiesen beispielsweise auch die beiden Hauptgewinnungsgebiete der bnNETZE GmbH in der Region Freiburg signifikante Unterschiede sowohl in der Befundhäufigkeit als auch bei der Anzahl der im Grundwasser nachgewiesenen Metaboliten und den maximal festgestellten Konzentrationen auf. Dies war Anlass für die bnNETZE GmbH, das vorliegende Projekt beim Innovationsfonds Klima- und Wasserschutz von der badenova AG & Co. KG zu beantragen und gemeinsam mit dem TZW Karlsruhe zu bearbeiten. Unter dem Titel „Ableitung einer standortbezogenen Minimierungsstrategie für den Eintrag von Abbauprodukten aus Pflanzenschutzmitteln (Metaboliten) in für die Trinkwassergewinnung genutzte Grundwasserleiter (Kurztitel: *Standortbezogene Minimierungsstrategie für den Metaboliten-Eintrag ins Grundwasser*) sollte zunächst der bislang nicht erklärbare Unterschied zwischen den beiden Wassereinzugsgebieten WSG Hausen und WSG Ebnet untersucht werden. Es wurden im Projektverlauf u.a. Gebietsvergleiche sowie intensive Labor- und Felduntersuchungen in den beiden Gebieten WSG Hausen und WSG Ebnet durchgeführt. Hierzu waren zunächst teils aufwändige analytische Methodenentwicklungen erforderlich.

2 Gebietsbeschreibung und –vergleiche

Die beiden Untersuchungsgebiete Ebnet und Hausen unterscheiden sich bodenkundlich, hydrologisch und hydrogeologisch in vielen Punkten. Das Substrat der Böden ist in den beiden Gebieten aufgrund der Bodengeneese unterschiedlich: In Hausen dominieren Böden aus Löss, während die Böden im Dreisamtal (Ebnet) aus meist sandigem Schwarzwaldmaterial entstanden sind. Während die Böden im WSG Ebnet aufgrund ihrer Bodenart als besser wasserdurchlässig anzusehen sind als die Böden im WSG Hausen, sind sie im WSG Ebnet deutlich humusreicher als im WSG Hausen. Das WSG Ebnet ist im Vergleich zum WSG Hausen durch geringere mächtige Deckschichten, eine geringere Aquifermächtigkeit, schnellere Grundwasserfließgeschwindigkeiten und eine deutlich höhere Grundwasserneubildungsrate gekennzeichnet. Im Ergebnis ist damit der Austausch im Grundwasserleiter gegenüber Hausen deutlich beschleunigt.

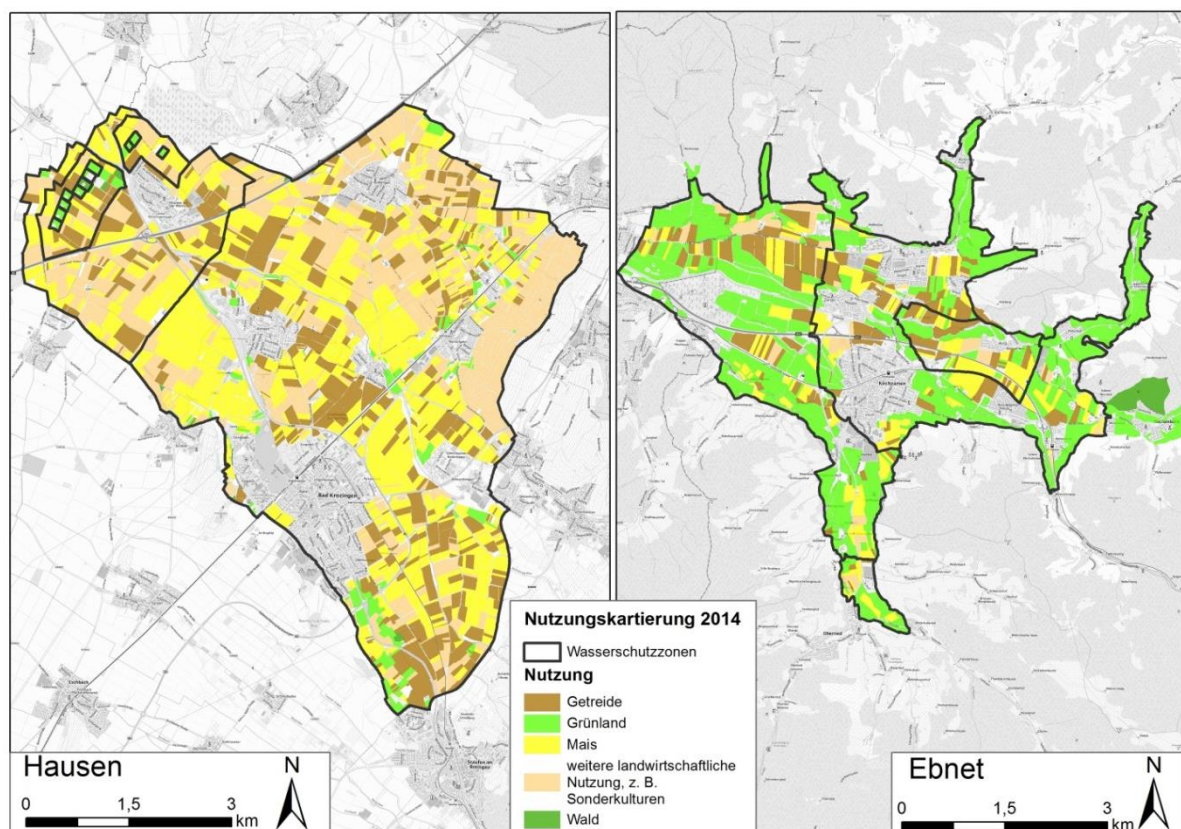


Abbildung 1: Nutzungskartierung 2014 in den Wasserschutzgebieten Hausen und Dreisamtal (Ebnet); Datenquelle bnNETZE.

Die Nutzungen in beiden Gebieten wurden anhand von Nutzungskartierungen der bnNETZE verglichen (Abbildung 1). Die dominierende Nutzung im WSG Ebnet ist Grünland. Ackerflächen machen gemeinsam weniger als 1/3 der Fläche aus. Im WSG Hausen dominiert die Ackerfläche, allein der Maisanbau macht ca. 30 % der Fläche aus. Der Grünlandanteil in Hausen ist sehr gering. Nutzungen, die in beiden WSG eine Rolle spielen, sind Mais (WSG Ebnet: 11 %, hauptsächlich Silomais; WSG Hausen: 31 %, hauptsächlich Körnemaïs) und Getreide (WSG Ebnet: 12 %, WSG Hausen: 17 %).

3 Zielsubstanzen

Auf Grundlage der Befundsituation und nach Gebietskenntnis von bnNETZE-Mitarbeitern wurden die Zielsubstanzen (Wirkstoffe und Metaboliten) für die experimentelle Bearbeitung im Projekt definiert.

- Acesulfam (kein PSM, sondern künstlicher Süßstoff, als Tracer)
- Atrazin (Desethylatrazin)
- Chloridazon (Desphenyl-Chloridazon (Chloridazon-Metabolit B), Methyl-desphenyl-Chloridazon (Chloridazon-Metabolit B1))
- Chlorthalonil (Chlorthalonil M12/R417888)
- Dimethenamid (Dimethenamid-P M23, M27, M31)
- Glyphosat (AMPA)
- Metazachlor (Metazachlor BH479-4, BH479-8)
- Metolachlor (S-Metolachlor CGA351916/CGA51202, CGA357704, CGA368208, CGA380168/CGA354743, NOA413173)
- Tolyfluanid (*N,N*-Dimethylsulfamid (DMS))
- Trifloxystrobin (Trifloxystrobin NOA413161, NOA413163)

Die Tabelle 1 enthält eine Übersicht über ausgewählte Anwendungsgebiete der PSM-Wirkstoffe unter den Zielsubstanzen.

Tabelle 1: Hauptanwendungsgebiete der betrachteten PSM-Wirkstoffe (ausgewählte Zulassungsjahre 2004 und 2014)

Parameter	Wirkungsbereich	Zulassungs-Information	Obst	Getreide	Kartoffel	Mais	Raps	Rote Bete	Rüben	Salate	Spargel	Weinrebe
Atrazin	Herbizid	zuletzt 1988 *	x		x	x					x	x
Chloridazon	Herbizid	2004						x	x			
		2014						x	x			
Chlorthalonil	Fungizid	2004		x	x						x	
		2014		x	x						x	
Dimethenamid-P	Herbizid	2004	x			x			x		x	
		2014	x			x	x		x		x	
Glyphosat **	Herbizid	2004		x	x	x	x	x	x		x	x
		2014		x	x	x	x	x	x		x	x
Metazachlor	Herbizid	2004					x		x			
		2014					x		x			
S-Metolachlor	Herbizid	2004				x						
		2014				x						
Tolyfluanid	Fungizid	2004	x		x					x	x	x
		2014										
Trifloxystrobin	Fungizid	2004	x	x					x			x
		2014	x	x					x	x	x	x

* als Totalherbizid in Baden-Württemberg bis 1988 auch auf Wegen und Plätzen sowie Nichtkulturland

** sehr weites Anwendungsgebiet; auch auf Nichtkulturland sowie Haus- und Kleingärten

4 **Analysenmethoden für Grund-, Oberflächen- und Sickerwasser**

Es zeigte sich, dass es aufgrund der teils sehr unterschiedlichen chemischen Natur der ausgewählten Zielsubstanzen (PSM-Wirkstoffe und -Metaboliten) nicht möglich war, eine einzige Multi-methode zur Analytik von Wasserproben für den empfindlichen Nachweis der in diesem Projekt zu untersuchenden Verbindungen zu entwickeln. Es wurden daher sieben verschiedene, am TZW etablierte Analysenverfahren für die Konzentrationsbestimmungen in den Sickerwässern der Laborlysimeter und zur Analyse der Grund- und Oberflächenwässer aus den WSG Hausen und Ebnet angewandt.

5 Methodenentwicklung für die Analytik ausgewählter PSM-Wirkstoffe und deren Metaboliten aus Böden

Zur analytischen Untersuchung von Bodenproben wurden im analytischen Teil der Arbeit drei Analysenmethoden in Anlehnung an die Norm DIN EN 15662:2009-02 für die Bestimmung möglichst vieler der ausgewählten PSM-Wirkstoffe und –Metaboliten entwickelt. Die Extraktion erfolgte nach der sog. QuEChERS-Methode, gefolgt von jeweils einem Aufreinigungsschritt und der Konzentrationsbestimmung mittels HPLC-ESI-MS/MS. Die Bestimmungsgrenzen (BG) lagen meist bei 0,1 µg/L oder 0,2 µg/kg TS. Die Empfindlichkeit dieser Methoden war geeignet, um die Rückstände in den Bodenproben aus den Lysimeterversuchen sowie die im Feld entnommenen Proben aus den WSG Hausen und Ebnet zu bestimmen. Durch die Anwendung einer Reihe verfügbarer interner Standards sowie der matrixangepassten Kalibrierung konnten Matrixeffekte bei der massenspektrometrischen Detektion weitgehend korrigiert bzw. minimiert werden.

6 Laborlysimeterversuche

Um die Metabolisierung der, den Metaboliten zugrunde liegenden, PSM-Wirkstoffe und um die Verlagerung der Wirkstoffe und Metabolite im Oberboden unter definierten Bedingungen untersuchen zu können, wurden Versuche mit einer Laborlysimeteranlage durchgeführt. Dazu wurden ungestörte, also natürlich gelagerte Böden als Bodenmonolithe in den beiden Gebieten aufwändig entnommen und in die Laborlysimeteranlage eingebaut.



Abbildung 2: Links: Ein Laborlysimeter in Betrieb im Bodenlabor des TZW, Rechts: Detailaufnahme der Beregnungskanülen.

Die Versuchsböden unterschieden sich maßgeblich in Bodenart und Humusgehalt. Letzterer lag in den Bodenmonolithen aus dem WSG Ebnet etwa um das Zwei- bis Vierfache über den Humusgehalt der Böden aus dem WSG Hausen.

Bei den Laborlysimeterversuchen zeigte sich, dass im Sickerwasser in der Regel immer zunächst ggf. der Wirkstoff und danach die Metaboliten im Sickerwasser auftraten. Das generelle Auftreten der Zielverbindungen im Sickerwasser der Laborlysimeter stimmte in der Regel mit den Ergebnissen der theoretischen Überlegungen zum stoffspezifischen Verlagerungspotential (nach Mobilität und Persistenz) überein.

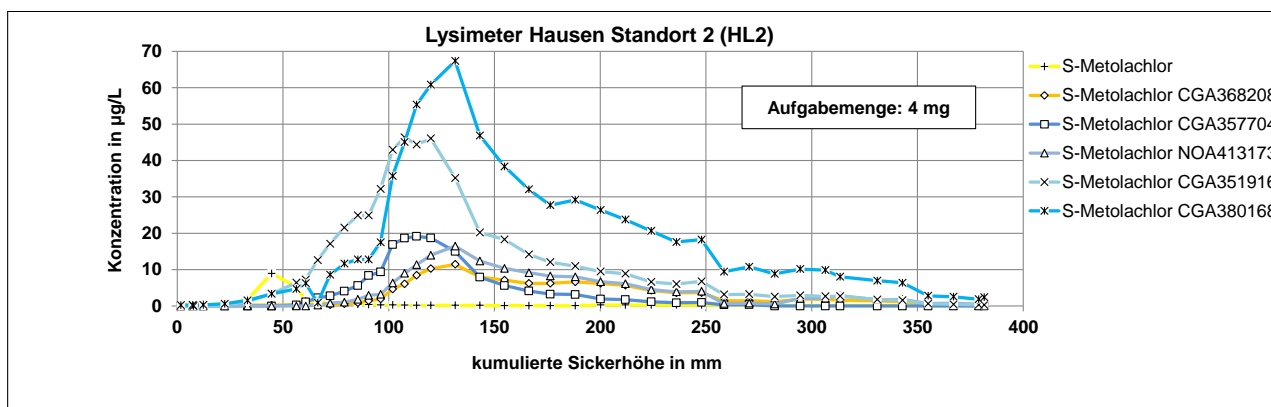


Abbildung 3: Beispiel für Durchgangskurven (Verlauf der Konzentrationen über die kumulierte Sickerhöhe im Versuchszeitraum) für S-Metolachlor und S-Metolachlor-Metaboliten in einem Laborlysimeter.

Insgesamt konnte beobachtet werden, dass die Maximalkonzentrationen der eluierenden PSM-Wirkstoffe und PSM-Metaboliten in den Böden aus dem WSG Ebnet generell geringer ausfielen als in den Böden aus dem WSG Hausen. Zum überwiegenden Teil erfolgte die Verlagerung der Stoffe in den Lysimetern mit Böden aus dem WSG Hausen somit schneller als in den Böden aus dem WSG Ebnet. Die gefundenen Zusammenhänge deuten darauf hin, dass neben den individuellen Stoffeigenschaften der untersuchten Zielsubstanzen insbesondere die höheren Humusgehalte der in den Lysimetern eingesetzten Böden den entscheidenden Einfluss auf den erhöhten Rückhalt der Substanzen und damit auf die Verringerung der Konzentrationen im Sickerwasser hatte.

Die Untersuchungen mittels hochauflösender Massenspektrometrie bestätigten als sehr selektive, jedoch gegenüber der normalauflösenden LC-MS/MS-Analytik weniger empfindlichen Methode die Anwesenheit von zehn der als Zielsubstanzen im Projekt ausgewählten PSM-Metaboliten in den Sickerwässern der Laborlysimeter am Ende der Versuche. Darüber hinaus wurden zwei weitere bekannte Metaboliten der in diesen Versuchen eingesetzten PSM-Wirkstoffe anhand der exakten Masse und durch Vergleich mit Literaturangaben identifiziert. Diese Untersuchungen ergaben auch Hinweise auf weitere Transformationsprodukte, für deren eindeutige Identifizierung allerdings weitere Referenzverbindungen notwendig sind.

Insgesamt zeigten die Untersuchungen an den Bodenproben aus den Laborlysimetern nach Abschluss der Sickerwassereperimente, dass bezüglich der Art der gebildeten Metaboliten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Böden aus dem WSG Hausen und dem WSG Ebnet zu erkennen sind. Unterschiede wurden vor allem hinsichtlich des Verlagerungsverhaltens einer Reihe von PSM-Wirkstoffen und -Metaboliten gefunden, wobei offensichtlich die Böden aus dem WSG Ebnet eine stärkere Retardierung hinsichtlich dieser Verbindungen zeigen.

7 Untersuchungen von Feldproben

Die Auswertung von Ergebnissen von Grund- und Oberflächenwasseruntersuchungen vor Projektbeginn und im Projektzeitraum an verschiedenen Messstellen und Brunnen in den beiden Einzugsgebieten zeigte, dass im Einzugsgebiet des WW Hausen eine deutlich höhere Befundhäufigkeit bei einer Vielzahl von Metaboliten zu verzeichnen ist, als im WSG Ebnet. Zudem wurde in Hausen für einen Metolachlor-Metaboliten sogar eine Maximalkonzentration im Bereich des gesundheitlichen Orientierungswertes (GOW) festgestellt. Auch im Oberflächenwasser lagen die Befunde in Hausen in Häufigkeit und Maximalkonzentrationen höher als in Ebnet. Sehr hohe Wirkstoffbefunde (Metolachlor, Glyphosat) in Oberflächenwasserproben aus Hausen deuten zudem darauf hin, dass durch die Messungen aktuelle Anwendungen in unmittelbarer Gewässernähe erfasst wurden.

Ergänzend wurden in den beiden Gebieten durch bnNETZE auf mehreren, ausgewählten Flächen Bodenproben zur analytischen Untersuchung am TZW entnommen. Hierzu lässt sich zusammenfassend sagen, dass in den Bodenproben aus dem WSG Ebnet im Gegensatz zu den Proben aus dem WSG Hausen vergleichsweise wenige und geringe Befunde an PSM-Wirkstoffen und -Metaboliten vorlagen, die wahrscheinlich auf länger zurückliegende frühere Nutzungen zurückzuführen sind. Demgegenüber traten in einer Reihe von Proben aus dem WSG Hausen um eine bis zwei Zehnerpotenzen höhere Gehalte an Rückstände, insbesondere von Metolachlor und seinen Metaboliten, dem Chlorthalonil-Metaboliten M12/R417888 sowie Diethenamid und seinen Metaboliten auf. Die hohen, im WSG Hausen gefundenen Werte sowie die stark abfallenden Konzentrationsprofile in Verbindung mit den bekannten aktuellen Nutzungen (Mais, Spargel, Wintergerste) sprechen dort für Einträge aus der jüngeren Vergangenheit.

8 Weitere Untersuchungen und Betrachtungen zur Übertragbarkeit

Untersuchungen zu den Milieubedingungen in den Laborlysimetern, zur biologischen Aktivität der Böden, zum Einfluss von Nitrifikationshemmern sowie Modellberechnungen zur Abschätzung der Sorptionsneigung der betrachteten Wirkstoffe und Metabolite rundeten das Untersuchungsprogramm ab.

Am Beispiel eines noch nicht weitergehend auf das Vorkommen von PSM-Metaboliten untersuchten Wasserschutzgebietes wurden Überlegungen zu verallgemeinerbaren und übertragbaren Projekterkenntnissen angestellt. Aus der vergleichenden Betrachtung der drei Gebiete wurde deutlich, dass ein nennenswerter Einfluss von (hier weitgehend unbelasteten) Oberflächengewässern über den Pfad Uferfiltration die durch landseitige Einträge bestimmte Belastungssituation im Grundwasser vorliegt. Zudem bestimmen offenbar Ausmaß und Ausprägung der landwirtschaftlichen Nutzung die Befundlage im Grundwasser. Der Flächenanteil intensiv genutzter Ackerbau- und Sonderkulturen wirkt sich auf die generelle Belastungssituation aus, während die unterschiedlichen Nutzungsschwerpunkte das dominierende Auftreten bestimmter PSM-Metaboliten bestimmen.

9 Fazit und Handlungsempfehlungen

Als Fazit des Projektes lässt sich somit erkennen, dass der mit den Nutzungen im Gebiet verbundene PSM-Einsatz den Eintragsterm bestimmt und der Humusgehalt der Böden sowie die Austauschrate gesteuert durch die Grundwasserneubildung zwei maßgebliche Einflussgrößen im Hinblick auf eine Belastung des Grundwassers mit PSM-Metaboliten darstellen.

Im Ergebnis der Untersuchungen wurden zudem allgemein gültige Handlungsoptionen für Wasserversorger abgeleitet, die auf eine Minimierung des Eintrages von Metaboliten aus Pflanzenschutzmitteln in das zur Trinkwassergewinnung genutzte Grundwasser abzielen und die Handlungsmöglichkeiten beim Auftreten von Befunden im Grundwasser aufzeigen sowie Hinweise für die Ausgestaltung eines gebietsspezifischen und zielgerichteten Monitorings der Grundwasserressourcen auf die Metaboliten geben. Die Handlungsempfehlung zur standortbezogenen Minimierungsstrategie für den Metaboliten-Eintrag ins Grundwasser findet sich in dem als Anlage beigefügten Dokument.