



Internationale Kommission zum Schutz des Rheins
Commission Internationale pour la Protection du Rhin
Internationale Commissie ter Bescherming van de Rijn

Synthesebericht zu Isoproturon und Chlortoluron

Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Einleitung

Im Zeitraum 2001-2002 haben die niederländischen Wasserwerke mehrfach die Entnahme von Rheinwasser zur Trinkwassergewinnung aufgrund zu hoher Konzentrationen der Herbizide Isoproturon und Chlortoluron unterbrochen. Die generische Norm für Pflanzenschutzmittel (0,1 µg/l), die in Trinkwasserrichtlinien angewandt wird, wurde mehrmals überschritten. Erhöhte Mengen wurden im Entnahmewasser bei Nieuwegein, Niederlande und an beiden Ufern des Rheins bei Lobith und bei Bimmen gemessen. Die Messungen erhöhter Konzentrationen erfolgten im Frühjahr 2001 und 2002 sowie von Spätherbst 2001 bis Januar 2002. Die höchsten Konzentrationen wurden von Isoproturon gemessen. Zwischen dem Auftreten der Substanzen und den Abflussschwankungen ist ein gewisser Zusammenhang erkennbar. Dies weist auf abfluss- (bzw. regenwasser-)abhängige Vorgänge hin, wie Auswaschung und Abspülung. Die Ursache muss in diffusen Verunreinigungen aus der Landwirtschaft gesucht werden.

Im Jahr 2001/2002 sah die Situation nicht wesentlich anders als in den Jahren davor aus. Allerdings wurden etwas höhere Höchstwerte als im vorhergehenden Zeitraum gemessen.

Anwendung und Zulassung

Isoproturon und Chlortoluron sind Harnstoffherbizide, die als Unkrautvertilgungsmittel unter anderem für Winterweizen eingesetzt werden. Sie werden bei der Saat (Spätherbst) und nach der Ernte im Frühjahr angewendet.

Isoproturon ist derzeit in fast allen europäischen Ländern, wie in allen Mitgliedstaaten der IKSR zugelassen. An dieser Situation wird sich im nächsten Jahr wahrscheinlich nichts ändern.

In den Niederlanden endete die Zulassung für Chlortoluron zum 1. Mai 2000. Seit dem 1. Mai 2002 gilt ein Anwendungsverbot für diese Substanz. In Deutschland, Frankreich, Belgien, Luxemburg und der Schweiz ist diese Substanz zugelassen.

Vorkommen in Oberflächengewässern

Die Substanzen wurden regelmäßig in niederländischen Gewässern nachgewiesen, zwischen Lobith und Nieuwegein weisen der Rhein (bzw. seine Nebenflüsse) jedoch nur sehr geringe Spuren auf. Die bei Nieuwegein gemessenen Konzentrationen und Frachten stammen daher nahezu gänzlich aus dem Ausland.

Im gleichen Zeitraum wurden Chlortoluron und vor allem Isoproturon in den deutschen Nebenflüssen Lippe und Erft, in beiden Fällen stromaufwärts relativ nahe bei Lobith vor der Mündung in den Rhein, nachgewiesen.

Anormal hohe Konzentrationen wurden im Mosel- und Saareinzugsgebiet gemessen, im französischen Oberrhein waren geringere Vorkommen zu verzeichnen.

Die Belastung des Rheins bei Basel ist sehr gering.

Fazit

Die erhöhten Isoproturon- und Chlortoluronkonzentrationen in Frühjahr und Spätherbst werden an verschiedenen Stellen im Rhein und in seinen Nebenflüssen gemessen. Das Mosel/Saargebiet scheint einen bedeutenden Anteil zu liefern.

Weitere Aktivitäten

Infolge der erhöhten Konzentrationen von Isoproturon und Chlortoluron im Zeitraum 2001 – 2002 wurde in Deutschland ein Sondermessprogramm durchgeführt. Auch die IKSR hat im Rahmen des internationalen Messprogramms 2003 die Messfrequenz für diese 2 Stoffe erhöht. Des weiteren sollen beide Stoffe in die zurzeit im Rahmen der WRRL erstellte Liste der für den Rhein relevanten Stoffe berücksichtigt werden.

1. Veranlassung

Wie die niederländische Delegation in der Sitzung der Koordinationsgruppe der IKSR am 4. Juni 2002 in Koblenz berichtet hat, ist die Entnahme von Rheinwasser zur Trinkwasseraufbereitung in den Niederlande im Zeitraum 2001-2002 mehrfach wegen zu hoher Konzentrationen der Herbizide Isoproturon und Chlortoluron im Rheinwasser eingestellt worden.

Die Herbizide Isoproturon und Chlortoluron sind zwei Beispiele einer Gruppe von polaren Pestiziden, die die Trinkwassergewinnung gefährden. Die Sicherung der Nutzung von Rheinwasser zur Trinkwassergewinnung ist eine der in Artikel 3 des neuen Übereinkommens zum Schutz des Rheins formulierten Zielsetzungen und wird im „Rhein 2020, Programm zur nachhaltigen Entwicklung des Rheins“ näher ausgearbeitet. In Kapitel 2.3 dieses Programms wird erwähnt, dass die Wasserqualität so beschaffen sein soll, dass die Trinkwassergewinnung mit einfachen, naturnahen Aufbereitungsverfahren möglich ist.

Der niederländische Bericht konnte keinen Aufschluss über die Situation in allen IKSR-Mitgliedstaaten entlang des Rheins geben. In der ersten Sitzung der IKSR-Arbeitsgruppe S am 11. Oktober 2002 in Koblenz wurde vereinbart, dass alle Delegationen einen Bericht zu dieser Problematik einreichen sollen und, dass diese Berichte in einen Synthesebericht integriert werden sollten.

Dieser Synthesebericht liegt jetzt vor. Die zugrunde liegenden nationalen Berichte sind S 04-02NL, S 04-02CH, S 04-02F und S 04-02D.

2. Einleitung

Im Zeitraum 2000-2002 ist die Rheinwasserentnahme zur Trinkwasseraufbereitung in den Niederlanden mehrfach wegen zu hoher Konzentrationen der Herbizide Isoproturon und Chlortoluron eingestellt worden. In der EU-Richtlinie zu Trinkwasser (98/83/EG) wird 0.1 µg/l als eine generische Norm für Pflanzenschutzmittel angewandt. Diese Norm wurde mehrmals überschritten. Die IKSR-Zielvorgabe für Isoproturon liegt ebenfalls bei 0.1 µg/l (90-Perzentil), für Chlortoluron ist keine IKSR-Zielvorgabe festgelegt worden.

Die erhöhten Isoproturon-Konzentrationen wurden bei der Entnahmestelle Nieuwegein, Niederlande im Frühjahr 2001 sowie im Spätherbst 2000 und 2001 gemessen (Diagramm 1); die erhöhten Chlortoluron-Konzentrationen wurden in Spätherbst 2000 und 2001 gemessen. Unter Berücksichtigung der Laufzeit des Rheinwassers entsprechen diese Erhöhungen den Messungen bei Lobith und Bimmen (Diagramm 2).

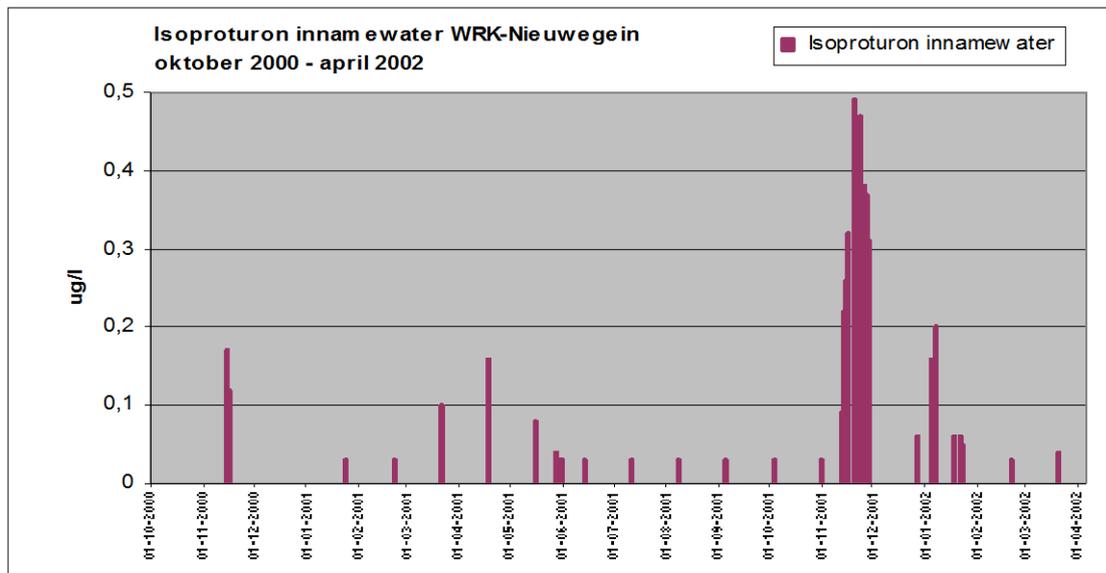


Diagramm 1: Isoproturon- Konzentration an der Entnahmestelle Nieuwegein/NL von Oktober 2000 bis April 2002

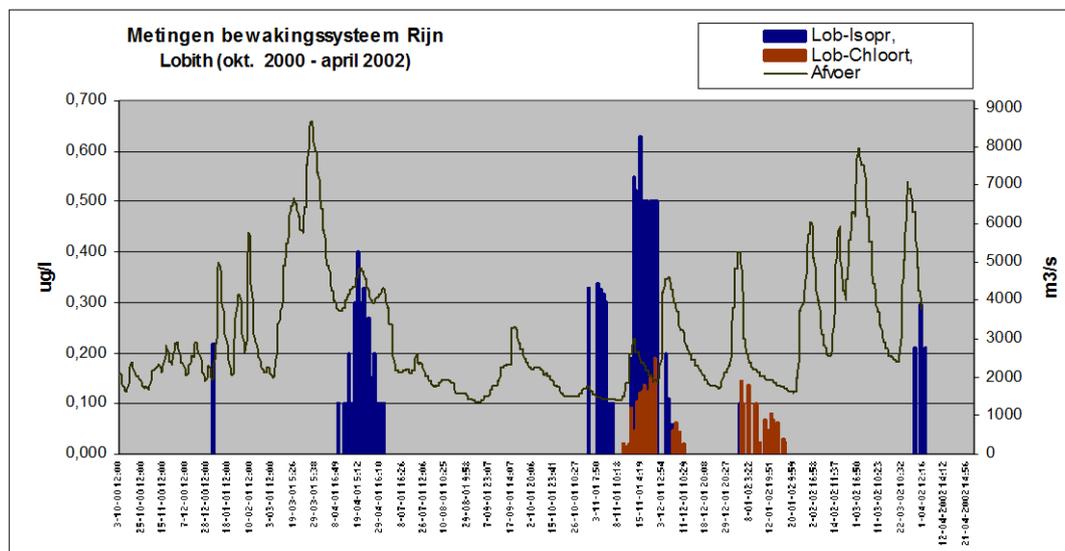


Diagramm 2: Isoproturon- und Chlortoluron- Konzentration im Rhein bei Lobith

Zwischen dem Auftreten der Substanzen und den Abflussschwankungen ist ein gewisser Zusammenhang erkennbar. Dies weist auf abfluss- (bzw. regenwasser-) abhängige Vorgänge, wie Auswaschung und Abspülung, hin. Im Jahr 2001/2002 sah die Situation nicht wesentlich anders aus, als in den Jahren davor. Allerdings wurden etwas höhere Höchstwerte als im vorhergehenden Zeitraum gemessen.

Aus einer Herkunftsanalyse folgt, dass die Ursache der erhöhten Konzentrationen in diffusen Verunreinigungen aus der Landwirtschaft gesucht werden muss. Punktuelle Einleitungen durch Produzenten bzw. Formulierer spielen vermutlich keine Rolle.

3. Anwendung und Zulassung

Die Pestizide Isoproturon und Chlortoluron sind Harnstoffherbizide, die als Unkrautvernichtungsmittel im Getreideanbau, unter anderem für Winterweizen und Wintergerste eingesetzt werden. Sie werden bei der Saat (Spätherbst) und nach der Ernte in Frühjahr angewendet.

Isoproturon ist derzeit in etwa allen europäischen Ländern, wie in allen Mitgliedstaaten der IKSR zugelassen. Diese Situation wird sich im nächsten Jahre wahrscheinlich nicht ändern. Isoproturon steht auf der Liste prioritärer Stoffe der EU-Wasserrahmenrichtlinie (Richtlinie 2000/60/EG), wurde jedoch auch in Anhang I der EU-Pestizidrichtlinie (Richtlinie 91/414/EWG) aufgenommen. Dieser Anhang enthält Substanzen, die auf den europäischen Markt gebracht werden dürfen.

Seit 1. Juli 2001 ist die Anwendung von Chlortoluron in Deutschland verboten. In den Niederlanden endete die Zulassung am 1. Mai 2000; seit dem 1. Mai 2002 gilt auch ein Anwendungsverbot für diese Substanz. In Belgien, Frankreich, Luxemburg und der Schweiz ist Chlortoluron zugelassen.

4. Vorkommen in Oberflächengewässern

Seit mehreren Jahren werden Isoproturon und Chlortoluron in den Oberflächengewässern untersucht:

4.1 Isoproturon

Isoproturon wird regelmäßig in niederländischen Gewässern nachgewiesen. Zwischen Lobith und Nieuwegein werden jedoch nur sehr geringe Spuren im Rhein, bzw. in seinen Nebenflüssen nachgewiesen. Die bei Nieuwegein gemessenen Konzentrationen und Frachten stammen daher nahezu gänzlich aus dem Ausland.

Im gleichen Zeitraum wurde Isoproturon in den deutschen Nebenflüssen Lippe und Erft nachgewiesen, in beiden Fällen stromaufwärts relativ nahe bei Lobith vor der Mündung in den Rhein. Dabei waren jahreszeitlich bedingte Konzentrationsschwankungen zu beobachten: die Konzentrationen nahmen im Spätherbst und Winter (Oktober-Januar) sowie in Frühjahr (März-Mai) zu.

Die Isoproturon-Mittelwerte in Erft und Lippe liegen bei 0.103 µg/l (2000) und 0.162 µg/l (2001) bzw. 0.043 µg/l (2000) und 0.109 µg/l (2001). Am 18. April wurde der Maximalwert in der Erft gemessen: 0.48 µg/l.

Aus dem Sondermessprogramm (1. Oktober 2002 bis zunächst 21. April 2003), das Deutschland beschlossen hat und dem sich auch die ARW und Luxemburg angeschlossen haben, wobei insgesamt 21 Messstationen/Messstellen am Rhein und den Nebengewässern beteiligt sind, geht hervor, dass im Zeitraum 01.10.2002 bis 06.01.2003 die Isoproturonwerte im Verlauf des Rheins kontinuierlich ansteigen, wobei der Maximalwert über den Rheinquerschnitt mit 0.17 µg/l über dem generischen Wert liegt (Tabelle 1).

Deutlich höher liegen die Konzentrationswerte in den Nebengewässern und erreichen in der Obermosel und in der Saar die absoluten Spitzenwerte. Der Eintrag aus der Mosel zeigt sich auch an der Messstelle Rolandseck linksrheinisch, rd. 48 km unterhalb der Moselmündung (Tabelle 1).

Im Mosel-Saar-Einzugsgebiet (Frankreich) sind im Zeitraum Januar 1996 bis Dezember 2001 sowohl in der Mosel als auch in der Saar jeweils im Frühjahr und Herbst zwei be-

deutende Spitzenwerte aufgetreten, die dem jeweiligen Anwendungszeitraum entsprechen. Im übrigen Jahr liegen die Werte unterhalb der Nachweisgrenze (Abb. 3).

Die gleichen Beobachtungen gelten für gewisse Teileinzugsgebiete des französischen Oberrheins (Seltzbach, Moder, Souffel), wobei dahingehend differenziert werden muss, dass diese Phänomene zwischen Mitte 1996 und Mitte 2000 keinen Einfluss auf den Rhein bei Lauterbourg gehabt haben und, dass, wenn Isoproturon nachgewiesen wird, die Messwerte unter 0.08 µg/l liegen (Abb. 4).

In den Schweiz werden vor allem in kleinen und mittelgroßen Fließgewässern in den Monaten April und Mai erhöhte Konzentrationen im Bereich von 1 – 4 µg/l gemessen. Nach Ende Mai liegen die Konzentrationen unter der Bestimmungsgrenze (< 0.025 µg/l).

An der Messstelle Weil bei Basel wurden in der Zeit von Januar 2001 bis Oktober 2002 in 68 von 74 Proben (24-Stunden-Sammelproben) Konzentrationen < 0.025 µg/l gemessen. In 5 Proben lagen die Konzentrationen zwischen 0.03 und 0.07 µg/l. Der Höchstwert lag bei 0.123 µg/l. Alle 6 Werte über der Bestimmungsgrenze wurden jeweils im Monat April gemessen.

Tabelle 1: Maximalwerte für Isoproturon und Chlortoluron von Karlsruhe bis Bimmen im Zeitraum 01.10.2002 bis 06.01.2003

| Sondermessprogramm Isoproturon / Chlortoluron | | | | | | |
|------------------------------------------------------|---------------------------|-------------|--------------------|------|---------------------|------|
| Maximalwerte 01.10.2002 bis 06.01.2003 | | | | | | |
| | | | Isoproturon (µg/l) | | Chlortoluron (µg/l) | |
| Ifd.Nr | Messstation/Messstelle | Gewässertyp | RS | NG | RS | NG |
| | | | | | | |
| 1 | Karlsruhe Rdk (AWBR) EP | RS | 0,00 | | 0,06 | |
| 2 | Mannheim/Rhein | RS | 0,08 | | 0,00 | |
| 3 | Mannheim/Neckar | NG | | 0,14 | | 0,00 |
| 4a | Worms/Rhein L1 | RS | 0,00 | | 0,00 | |
| 4b | Worms/Rhein L1-L4 | RS | 0,08 | | 0,00 | |
| 5 | Mainz/Rhein | RS | 0,08 | | 0,00 | |
| 6 | Bischofsheim/Main | NG | | 0,18 | | 0,00 |
| 7 | Grolsheim/Nahe | NG | | 0,17 | | 0,00 |
| 8 | Lahnstein/Lahn | NG | | 0,11 | | 0,00 |
| 9 | Koblenz/Rhein | RS | 0,09 | | 0,00 | |
| 10 | Palzem/Mosel | NG | | 0,85 | | 0,48 |
| 11 | Rosport/Sauer, LU | NG | | 0,10 | | 0,00 |
| 12 | Wiltz/Nebengew. Sauer, LU | NG | | 0,08 | | 0,00 |
| 13 | Kanzem/Saar | NG | | 0,78 | | 0,49 |
| 14 | Fankel/Mosel | NG | | 0,34 | | 0,16 |
| 15 | Koblenz/Mosel | NG | | 0,31 | | 0,24 |
| 16 | Honnef/Rhein EP rechts | RS | 0,10 | | 0,04 | |
| 17 | Rolandseck EP links | RS | 0,22 | | 0,11 | |
| 18a | Köln/Rhein, GEW,EP | RS | 0,17 | | 0,08 | |

| | | | | |
|-----|--------------------|----|------|------|
| 18b | Köln/Rhein, GEW,MP | RS | 0,13 | 0,06 |
| 19 | Düsseldorf/ Rhein | RS | 0,14 | 0,07 |
| 20 | Bimmen/Rhein EP | RS | 0,14 | 0,06 |
| 21 | Bimmen/Rhein MP | RS | 0,17 | 0,05 |

EP = Einzelproben

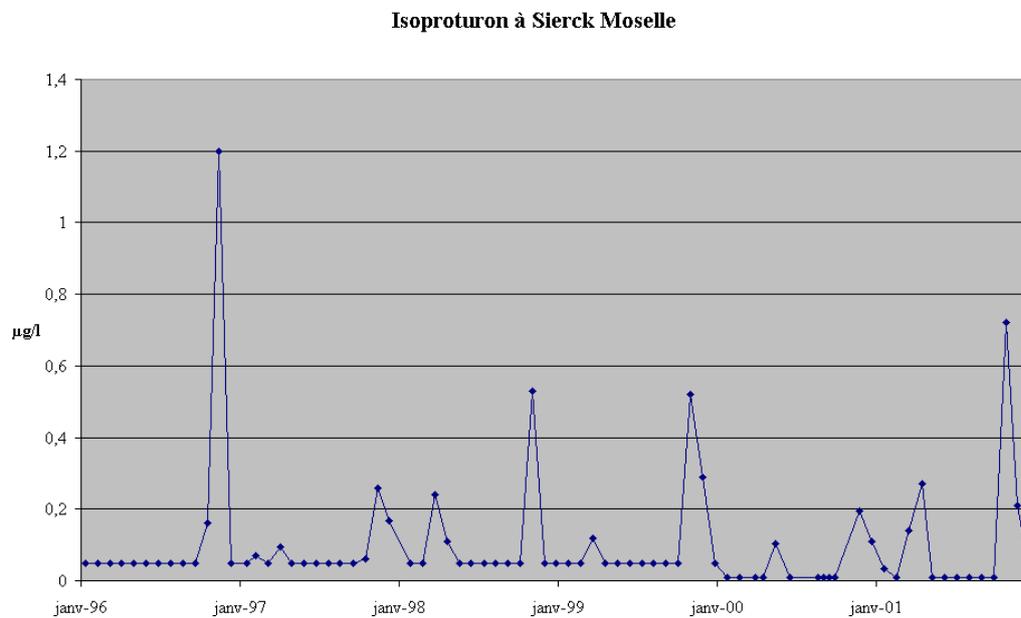
MP = 14-Tagesmischproben

RS = Rheinschlauch

NG = Nebengewässer

Wert = 0.00 entspricht Wert kleiner Bestimmungsgrenze von 0.05 oder 0.025 µg/l

Diagramm 3: Isoproturon-Konzentration bei Sierck/Mosel von Januar 1996 bis Dezember 2001



Isoproturon Lauterbourg

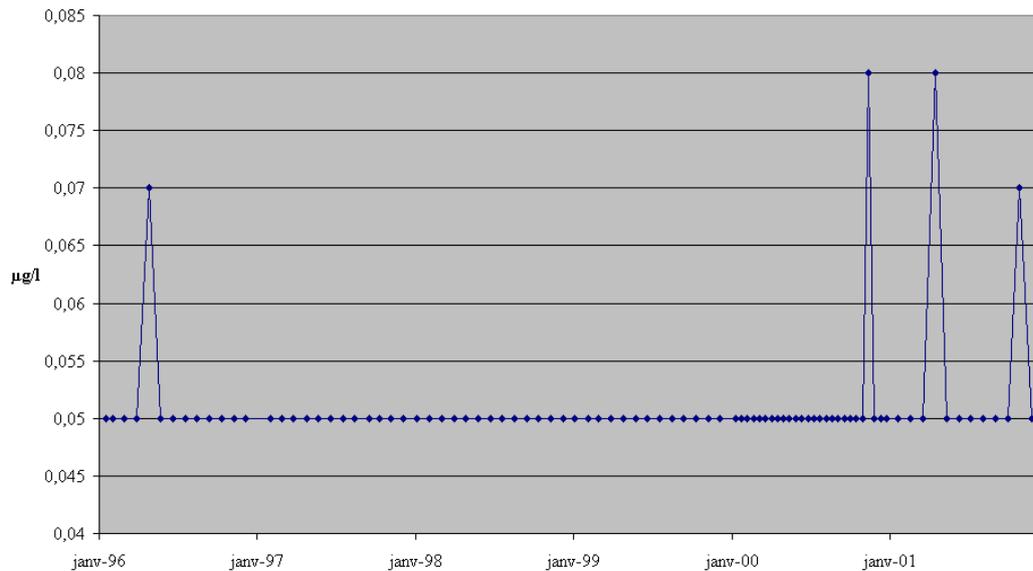


Diagramm 4: Isoproturon-Konzentration bei Lauterbourg von Januar 1996 bis Dezember 2001

4.2 Chlortoluron

Die Schwankungen der Chlortoluron-Konzentrationen bei Lobith treten vor allem im Spätherbst auf (Diagramm 2). Wie bei Isoproturon stammen die Chlortoluron-Konzentration und -Frachten im Großen und Ganzen aus dem Bereich stromaufwärts von Lobith.

Im Gegensatz zu Isoproturon ist für Chlortoluron in 2001 im nordrhein-westfälischen Rheineinzugsgebiet keine Messstelle bekannt, an der im Mittel eine Überschreitung von 0.1 µg/l gegeben war. In der Vergangenheit war dies für die Lippe (1988/1989) der Fall. Im Rhein liegt die mittlere Chlortoluron-Konzentration seit Anfang der 90er Jahre bis auf eine Ausnahme (Bad Honnef, 1998) unterhalb der halben Zielvorgabe.

Die Messungen im Rahmen des Sonderprogramms vom 01.10.2002 bis 06.01.2003 zeigen, dass entsprechend den Anwendungsverböten für Chlortoluron in Deutschland erst unterhalb der Moselmündung messbare Konzentrationswerte im Rhein auftreten. Die Maximalwerte liegen jedoch sämtlich unter 0.1 µg/l. In Mosel und Saar werden Maxima bis rd 0.5 µg/l gemessen (Tabelle 1).

Im Beobachtungszeitraum Januar 1996 bis Dezember 2001 sind im Mosel-Saar-Einzugsgebiet (Frankreich) jeweils am Ende jedes Jahres hohe Konzentrationen festgestellt worden, die dem Nutzungszeitraum dieser Substanz entsprechen (Diagramm 5).

Chlortoluron Moselle

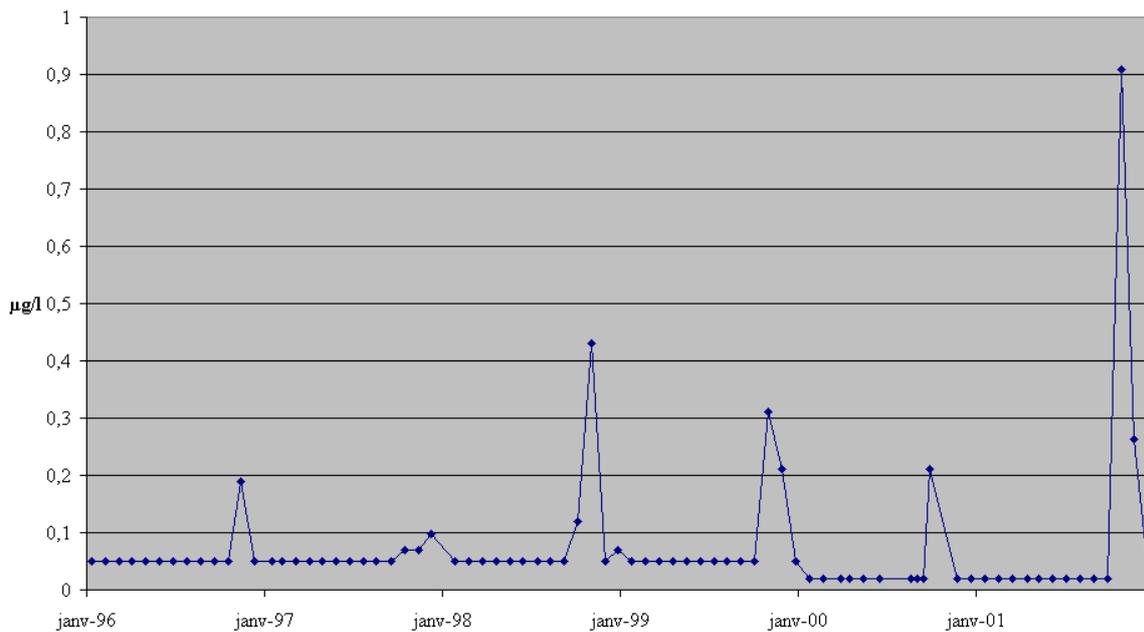


Diagramm 5: Chlortoluron-Konzentration bei Sierck/Mosel von Januar 1996 bis Dezember 2001

Wie für Isoproturon gelten für Chlortoluron die gleichen Beobachtungen für gewisse Teil-einzugsgebiete des französischen Oberrheins. Auch in diesem Fall haben diese Phänomene keinen Einfluss auf den Rhein bei Lauterbourg (keine Messung oberhalb der Nachweisgrenze (0.05 µg/l)).

Bis heute sind keine umfassenden Untersuchungen über das Vorkommen von Chlortoluron in Oberflächengewässern in der Schweiz durchgeführt worden. Chlortoluron wird in der Messstation Weil alle 14 Tage in 24-Stunden-Sammelproben gemessen. In 74 Proben in der Zeit von Januar 2001 bis Oktober 2002 wurden in keiner Probe Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze von 0.025 µg/l gemessen.

5. Fazit

Die erhöhten Isoproturon- und Chlortoluron-Konzentrationen im Frühjahr und Spätherbst treten an verschiedenen Stellen im Rhein und in seinen Nebenflüssen auf.

Die ersten, aber plausiblen und belastbaren Ergebnisse des von Deutschland durchgeführten Sondermessprogramms lassen bereits gewisse Schlüsse auf die Haupteintragspfade zu. So scheint das Mosel/Saargebiet einen bedeutenden Anteil zu liefern.

Dies wird durch Messungen im Mosel- und Saareinzugsgebiet in den vergangenen Jahren bestätigt, wobei Isoproturon in gewissen Zeiträumen, die den Anwendungszeiträumen entsprechen, in anormal hohen Konzentrationen nachgewiesen worden ist. Im Bereich des französischen Oberrheins ist das Auftreten weniger markant als im Mosel- und Saareinzugsgebiet. Die Auswirkungen auf den Rhein in Höhe Lauterbourg sind gering. Die gleichen Bemerkungen gelten für Chlortoluron, das jedoch in wesentlich geringerem Ausmaß im französischen Oberrhein vorkommt, so dass bei Lauterbourg keine Probleme zu verzeichnen sind.

Die Belastung des Rheins bei Basel durch Isoproturon und Chlortoluron ist sehr gering. Während des zeitlich beschränkten Einsatzes von Isoproturon im Frühjahr wurden im Rhein im Monat April vereinzelt Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze im Bereich zwischen 0.03 und 0.1 µg/l festgestellt. Die Chlortoluron-Konzentrationen lagen während des ganzen Jahres nie über der Bestimmungsgrenze von 0.025 µg/l.

6. Weitere Aktivitäten

Anlässlich der vorhergehenden Analyse sind untenstehende Aktivitäten formuliert worden.

Sonderprogramm Deutschlands

Das Sondermessprogramm von Deutschland soll vorerst bis zum 21.04.2003 festgelegt werden. Geplant ist, sofort nach Abschluss der Probenahmen und Analytik eine differenzierte Frachtberechnung und Bilanzierung vorzunehmen.

Messprogramm 2003

Wegen der erhöhten Konzentrationen in den vergangenen Jahren sind in der 2. Sitzung der IKSR-Arbeitsgruppe S am 8. Januar 2003 intensivere Isoproturon- und Chlortoluron-Messungen in 2003 beschlossen worden.

Rhein-relevante Stoffe

Im Rahmen der Wasserrahmenrichtlinie wird zurzeit eine Liste Rhein-relevanter Stoffe aufgestellt. Isoproturon steht auf der Liste prioritärer Stoffe der EU-Wasserrahmenrichtlinie (Richtlinie 2000/60/EG) und ist somit in die zu erstellende Liste Rhein-relevanter Stoffe aufzunehmen. Isoproturon wird bezüglich seiner Identifizierung als möglicher ‚prioritärer gefährlicher Stoff‘ überprüft. Maßnahmen zur Reduzierung der Isoproturon-Einträge können im Rahmen der Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie ergriffen werden.

Da Chlortoluron nicht auf der Liste prioritärer Stoffe der Richtlinie 2000/60/EG vorkommt, wird es bei der im Rahmen der Wasserrahmenrichtlinie zu erstellenden Liste der für die Flussgebietseinheit Rhein relevanten Stoffe Chlortoluron berücksichtigt werden.

Trinkwasserkriterium

Isoproturon wurde auch in Anhang I der EU-Pestizidrichtlinie (Richtlinie 91/414/EWG) aufgenommen. Dieser Anhang enthält Substanzen, die auf den europäischen Markt gebracht werden dürfen. Bis Mitte 2003 soll deutlich werden, ob Chlortoluron in den Anhang I der EU-Richtlinie 91/414/EWG aufgenommen wird.

Im Zusammenhang mit der Trinkwassergewinnung aus Oberflächenwasser enthält die EU-Pestizidrichtlinie ein Kriterium für das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln.