

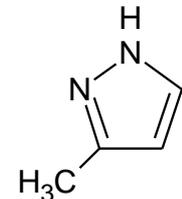
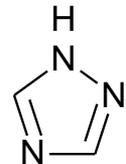


# **Untersuchung der Belastung niedersächsischer Oberflächengewässer mit Nitrifikations- und Ureaseinhibitoren**

Rebekka Schmid  
Dr. Mario Schaffer

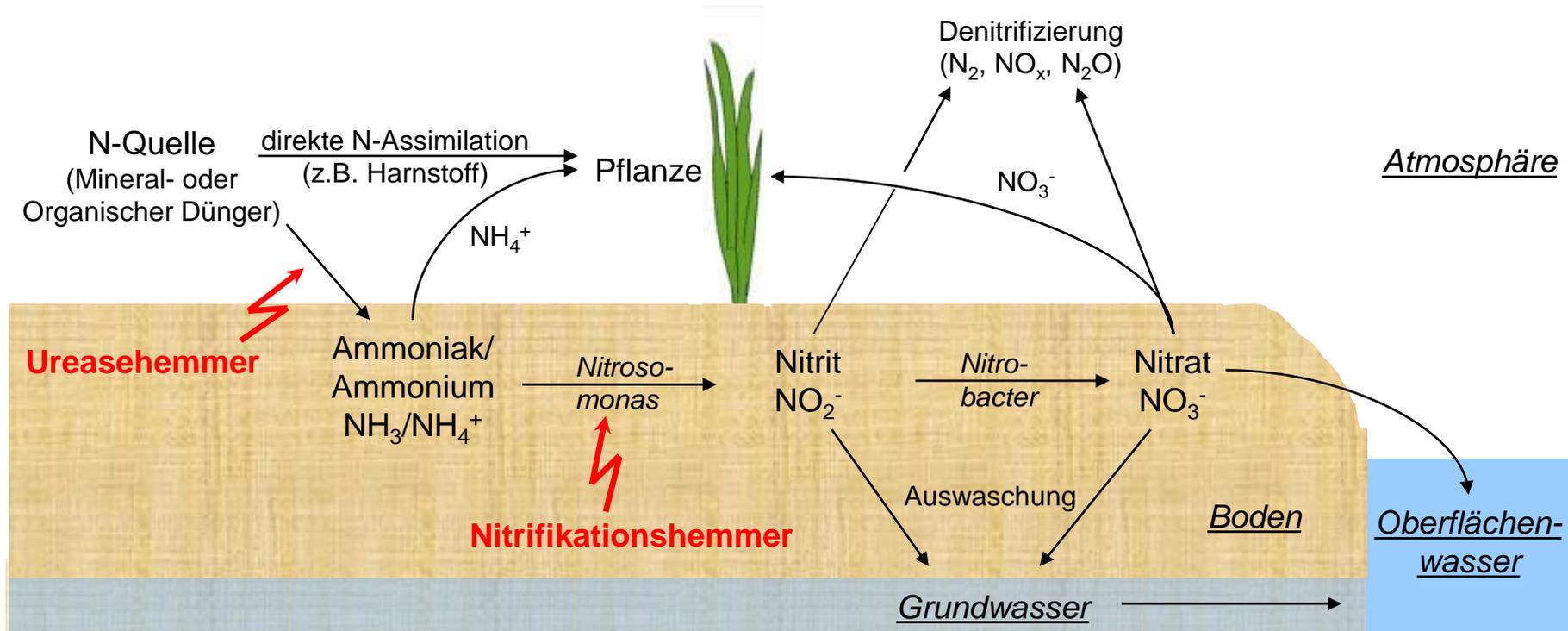
## Motivation / Veranlassung

- Zunehmender Einsatz von Urease- und Nitrifikationshemmern als Stickstoffstabilisatoren in Düngemitteln und Wirtschaftsdünger („Gülleveredler“)
  - Bestätigung durch WRRL-Beratung zur Nitratreduktion in Grund- und Oberflächengewässern (Berichte zur Verwendung einiger Produkte)
- Einige Wirkstoffe konnten bereits in deutschen Oberflächengewässern nachgewiesen werden (Scheurer et al., 2016)
  - Stoffeigenschaften: hohe Wasserlöslichkeit/Mobilität, geringe Molekülgröße, schlechte Abbaubarkeit
- In Niedersachsen (OW) bisher noch keine Monitoringergebnisse



# Wirkungsprinzip

- Erhöhung der Stickstoffeffizienz durch **Hemmung** der Enzymaktivität der Bodenbakterien (Ammonifikation bzw. Nitrifikation)



[verändert nach Scheurer et al., 2017]

# Vor- und Nachteile der landwirtschaftlichen Anwendung

- **Vorteile** einer erhöhten „Stickstoffeffizienz“:
  - Nitrifikationshemmer: verbesserte (längere) Pflanzenverfügbarkeit des Ammoniums, einhergehend mit verringerten Nitratauswaschungen (und Lachgasemissionen)
  - Ureasehemmer: verringerte Ammoniakbildung und -emissionen über Luftpfad (seit 2020 bei Harnstoffdüngung Pflicht!)
    - Positive ökologische und ökonomische Effekte (?)
- Potentielle **Nachteile**:
  - Flächendeckender Eintrag organisch-chemischer Stoffe in Gewässer mit derzeit noch unzureichend untersuchten (öko)toxikologischen Auswirkungen (Vorsorge-Prinzip!)
  - Wirkung teilweise in Frage gestellt (Misselbrook et al., 2014)
  - Einige Verbindungen sehr stabil und mobil im Wasserkreislauf
    - Unbekanntes Gefahrenpotential (potentiell trinkwassergängig) (?)

# Zielstellung

- Schaffung eines landesweiten Überblicks der Gewässerbelastung mit Nitrifikations- und Ureasehemmstoffen (aus der Landwirtschaft)
- Größte erwartete Einsatzmengen für Stoffe
  - Dicyandiamid, 3-Methylpyrazol, 1,2,4-Triazol

Tabelle 2

[DüMV, 2017]

## Nitrifikations- und Ureasehemmstoffe

Stoff	Mindestanteil in %, bezogen auf den Gesamtgehalt an Ammonium-, Carbamid- und Cyanamidstickstoff	Sonstige Bestimmungen
1	2	3
<b>2.1 Nitrifikationshemmstoffe</b>		
2.1.1 Dicyandiamid	10,0	
2.1.2 Gemisch aus Dicyandiamid und Ammoniumthiosulfat	Dicyandiamid: 7,7 Ammoniumthiosulfat: 4,8	
2.1.3 Gemisch aus Dicyandiamid und 3-Methylpyrazol	2,0	Gemisch im Verhältnis 15:1. Der Gehalt an Methylpyrazol im Dünger darf 0,5 % nicht übersteigen.
2.1.4 Gemisch aus Dicyandiamid und 1-H-1,2,4-Triazol	2,0	Gemisch im Verhältnis 10:1.
2.1.5 3,4-Dimethylpyrazolphosphat	0,8	
2.1.6 Gemisch aus 1-H-1,2,4-Triazol und 3-Methylpyrazol	0,2	Gemisch im Verhältnis 2:1.
2.1.7 N-((3(5)-Methyl-1H-pyrazol-1-yl)methyl)acetamid	0,05	Maximal 0,4 % bezogen auf den Gesamtgehalt an Ammonium- und Carbamidstickstoff.
Stoff	Mindestanteil in %, bezogen auf den Gesamtgehalt an Ammonium-, Carbamid- und Cyanamidstickstoff	Sonstige Bestimmungen
1	2	3
<b>2.2 Ureasehemmstoffe</b>		
2.2.1 N-(2-Nitrophenyl)phosphorsäuretriimid (2-NPT)	Anteil, bezogen auf den Carbamidstickstoff: 0,04 % bis 0,15 %	
2.2.2 Gemisch aus N-Butyl-thiophosphortriamid und N-Propylthiophosphortriamid	Anteil, bezogen auf den Carbamidstickstoff: 0,02 % bis 0,2 %	Gemisch aus N-Butylthiophosphortriamid und N-Propylthiophosphortriamid im Verhältnis 3:1. Toleranz auf den Anteil an NPPT: 20 %
2.1.8 Nitrapyrin [2-chloro-6-(trichloromethyl)pyridin]		Die zugegebene Anwendungsmenge darf 500 g je ha und Jahr nicht überschreiten

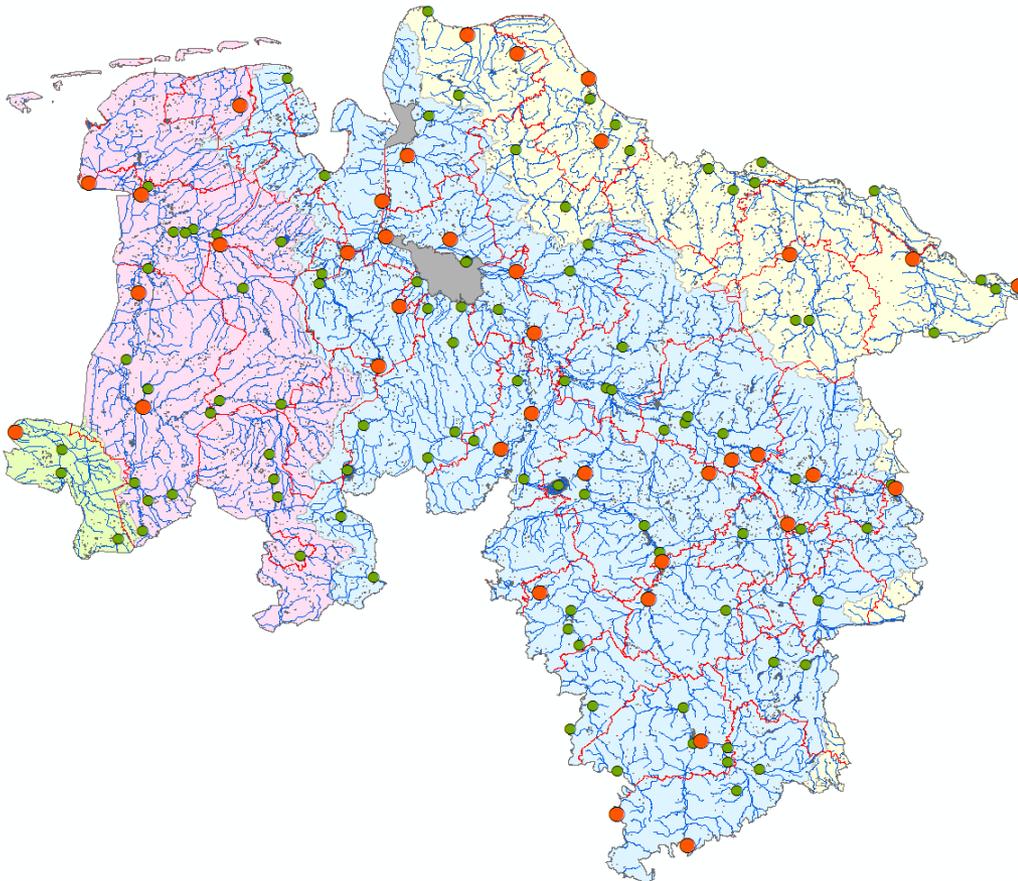
## Chemische Analytik

- Ausschreibung der Analytik ► auf möglichst viele der gemäß DüMV (Anlage 2) zugelassenen Nitrifikations- und Ureasehemmstoffe (nur 2 Angebote)
- Analytik nur bei max. 6 von 10 Stoffen möglich
  - 4 Nitrifikations- und 2 Ureasehemmer
  - Analyse im Auftragslabor mittels LC-MS/MS

Stoffname	BG [ $\mu\text{g/L}$ ] (Mai / Nov)
<i>Nitrifikationshemmstoffe</i>	
<b>Dicyandiamid (DCD)</b>	0,02 / 0,01
<b>3-Methylpyrazol (3-MP)</b>	0,1
<b>1H-1,2,4-Triazol</b>	0,02 / 0,01
<b>3,4-Dimethylpyrazol (3,4-DMPP)</b>	0,25
<i>Ureasehemmstoffe</i>	
<b>N-(2-Nitrophenyl)phosphorsäuretriamid (2-NPT)</b>	0,05
<b>N-Butyl-thiophosphortriamid (NBPT)</b>	0,03



# WRRL-Überwachungsmessnetz



## Wasser

- 141 Messstellen
- Min. einmal in 6 Jahren
- 12x bzw. 4x pro Jahr

## Sediment

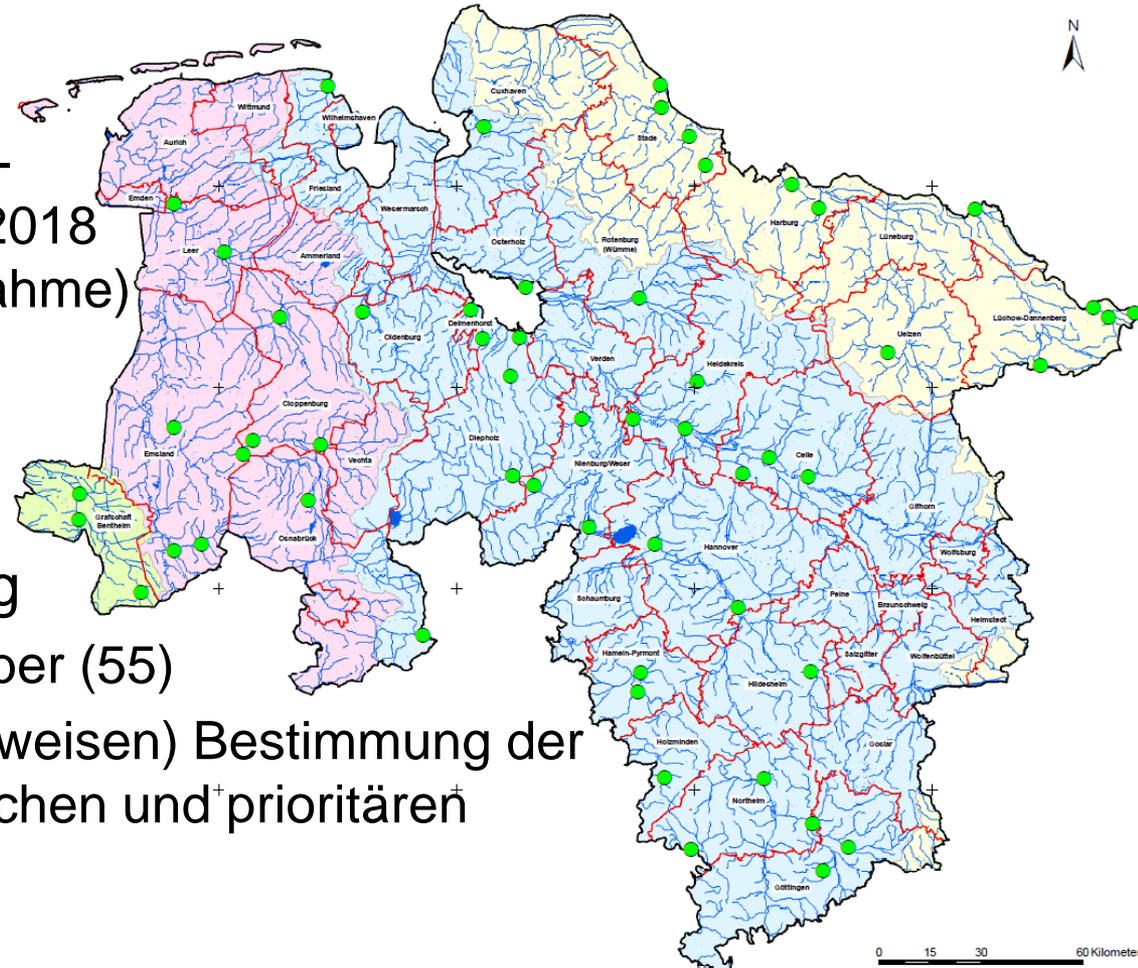
- 39 Überblicksmessstellen
- Jährlich
- 1x pro Jahr

## Biota

- 39 Überblicksmessstellen
- Min. einmal in 6 Jahren
- 1x pro Jahr
- (5 Messstellen alle 2 Jahre)

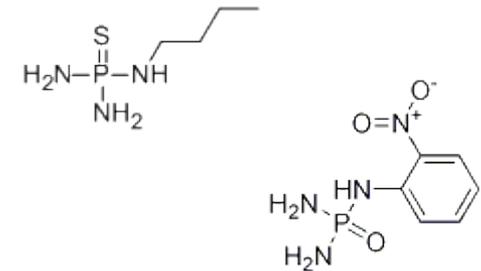
# Monitoringkonzept

- 56 Messstellen
  - Gekoppelt an WRRL-Bestandsaufnahme 2018 (Synergie b. Probenahme)
  - Tendenziell kleinere Gewässer
  
- Zweimalige Beprobung
  - Mai (49) und November (55)
  - Parallel zur (quartalsweisen) Bestimmung der flussgebietsspezifischen und<sup>+</sup>prioritären<sup>+</sup> Stoffe (viele PSM)

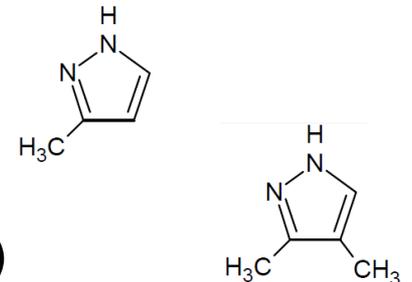


## Unauffällige Stoffe

- Ureasehemmer (**2-NPT** und **NBPT**):
  - keine Befunde, alle Werte <BG
    - 2-NPT < 50ng/L, NBPT < 30 ng/L)
  - 2-NPT und NBPT rascher Abbau im Boden



- Nitrifikationshemmer (**3-MP**, **3,4-DMPP**):
  - 3-MP, nur ein Befund
  - 3,4-DMPP, keine Befunde
  - Geringe Mobilität im Boden (3,4-DMPP < 3-MP)
  - vermutlich relativ schlecht abbaubar
  - (Im Vergleich zu anderen untersuchten Stoffen relativ hohe BG)
    - 3-MP < 100ng/L, 3,4-DMPP < 250 ng/L



## Positivbefunde

- Nur Nitrifikationshemmer:

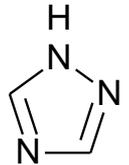
- **1H-1,2,4-Triazol** an mehr als 80% der MST >BG (20 ng/L)!

- Mai: Median = 0,068 µg/L (Max = 0,48 µg/L)

- Nov: Median = 0,069 µg/L (Max = 0,99 µg/L)

- Einziger **3-MP**-Befund im Mai bei gleichzeitig höchster Konzentration an 1,2,4-Triazol

- Keine jahreszeitliche Abhängigkeit nachweisbar

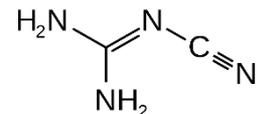


- **Dicyandiamid** an mehr als 50% der MST >BG (20 ng/L)!

- Mai: Median = 0,036 µg/L (Max = 0,62 µg/L)

- Nov: Median = 0,050 µg/L (Max = 2 µg/L)

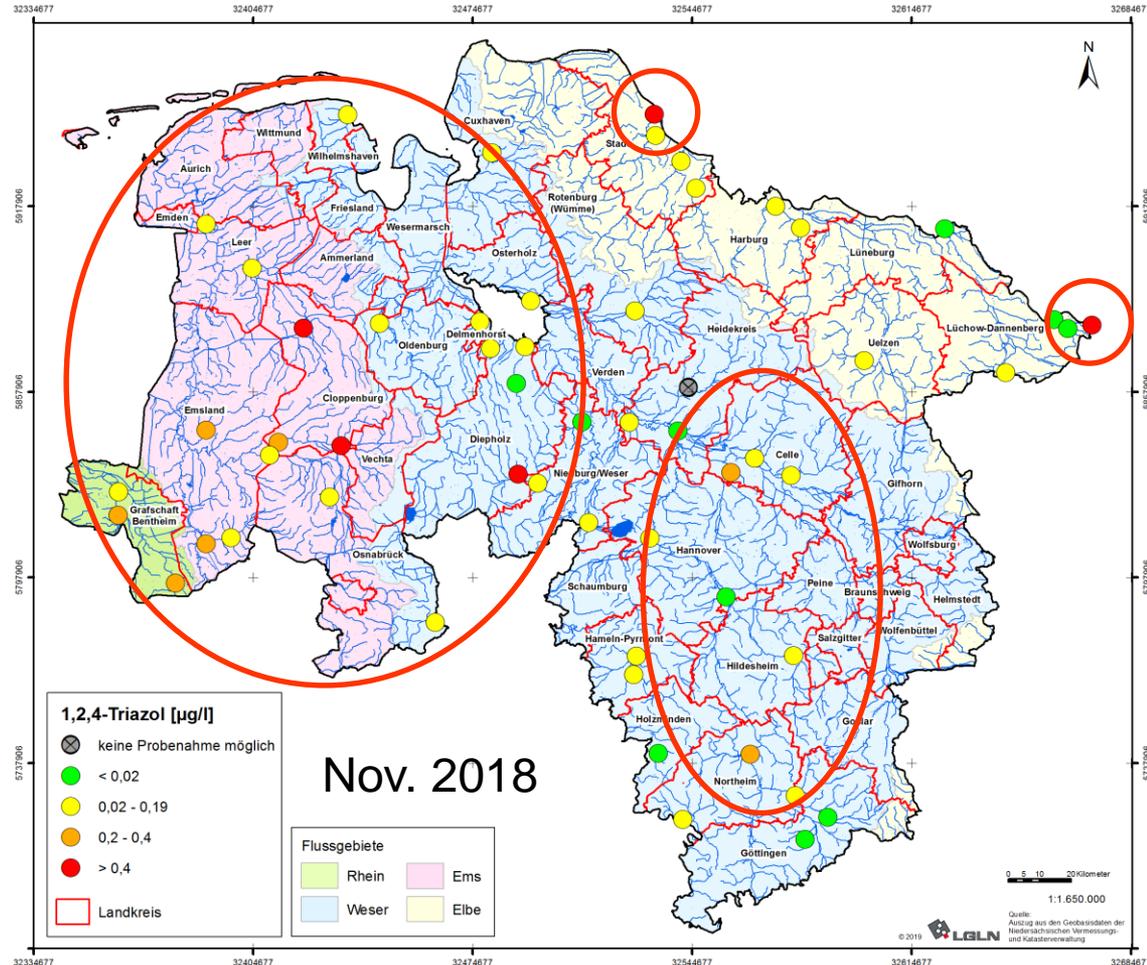
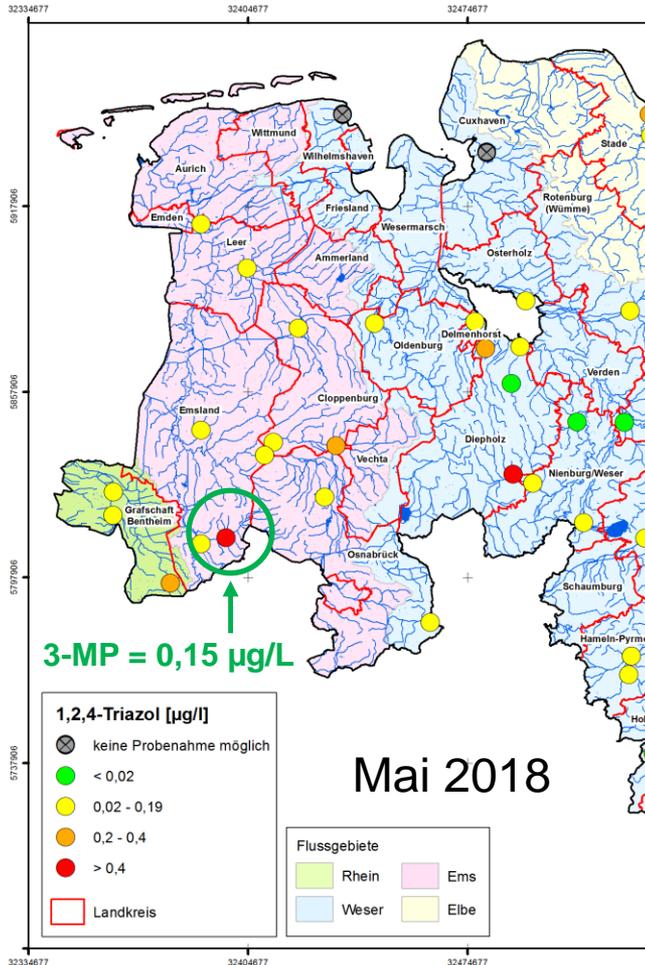
- Keine jahreszeitliche Abhängigkeit nachweisbar



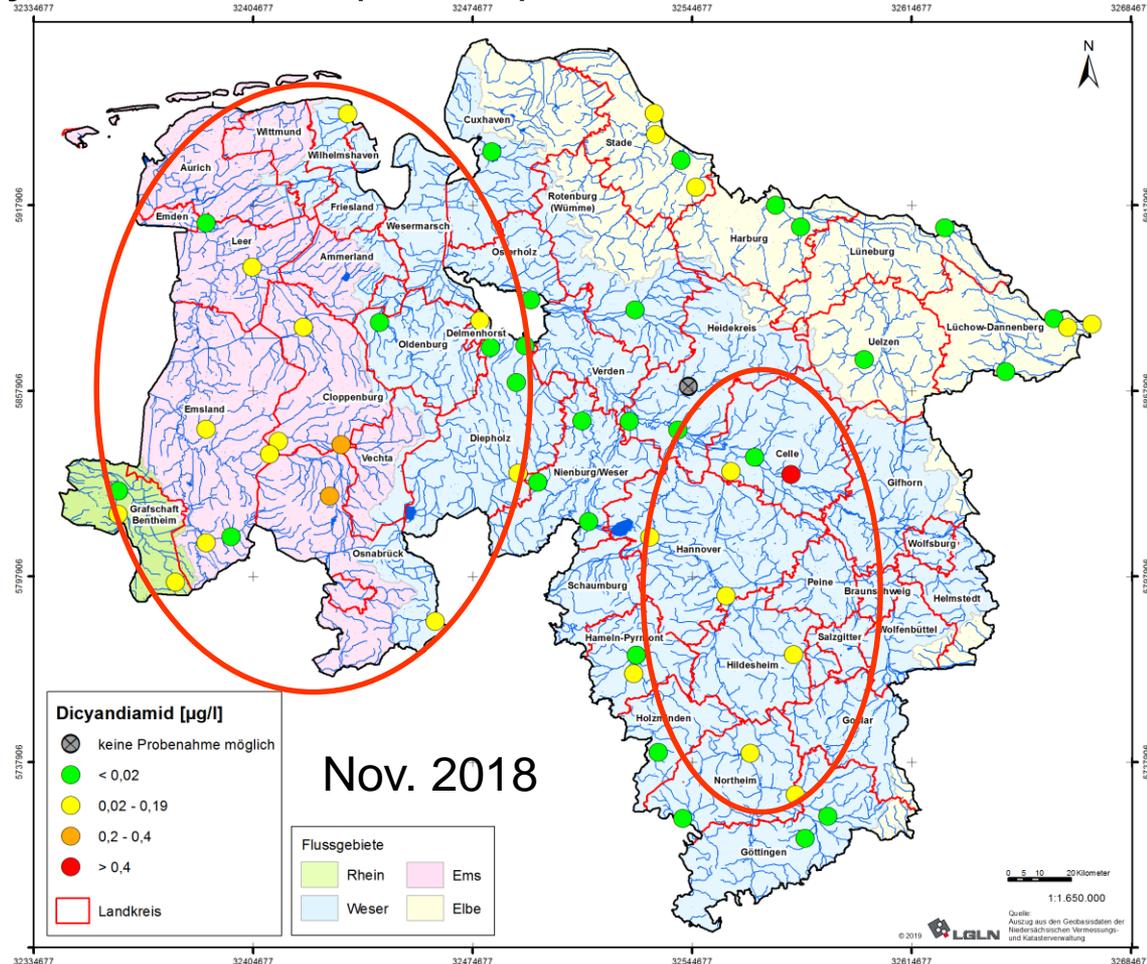
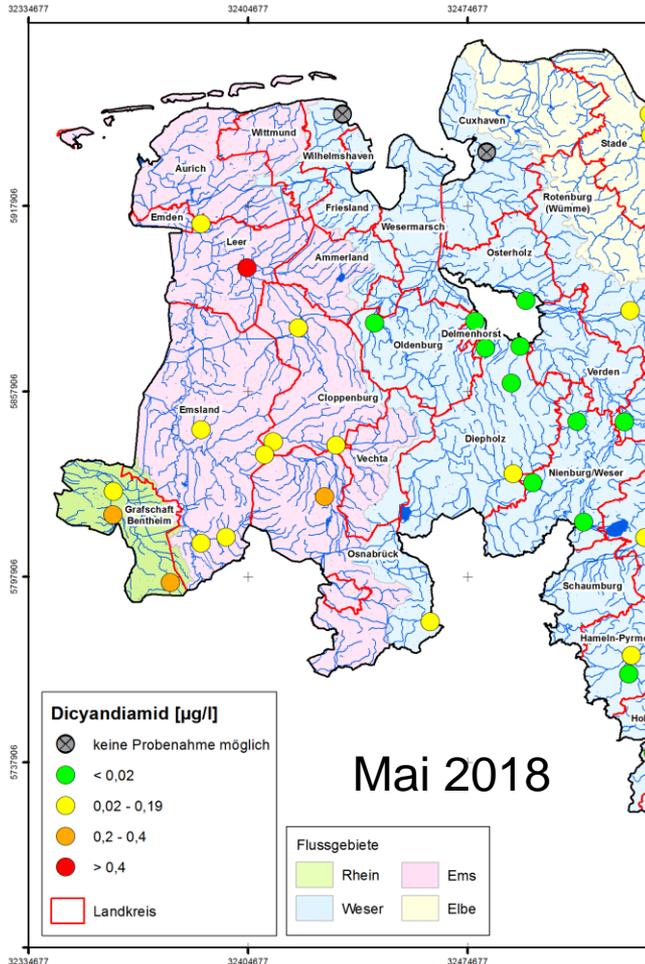
- Im Verhältnis zur Gewässergröße rel. hohe Konzentrationen in Elbe

- 1,2,4-Triazol bis 0,6 µg/L und DCD bis 0,18 µg/L

# 1,2,4-Triazol



# Dicyandiamid (DCD)



## Weitere Quellen

- Landwirtschaft:
  - Kalkstickstoffdünger: Abbau von Carbamidstickstoff ► DCD
  - Pflanzenschutzmittel: potentieller Metabolit von Fungiziden ► Triazol(e)
- Industrie (Ausgangsstoff/Zwischenprodukt):
  - DCD: Herstellung von Kunststoffen, Epoxidharzen und Pharmaka (REACH 10.000-100.000 t/a)
  - 1,2,4-Triazol: Herstellung von Pflanzenschutzmitteln, Industriechemikalien und Pharmaka (REACH: 1.000-10.000 t/a)
  - 3-Methylpyrazol: (?) (REACH: 100-1.000 t/a)

## Erste ökotoxikologische Einschätzung (UBA-Anfrage)

- 1H-1,2,4-Triazol
  - Laut ECHA [...] leitet der/die Registrant/en eine **PNEC = 0.07 mg/L** ab. Seitens des Pflanzenschutzes gab es Forschungsarbeiten, die Einträge in die Umwelt von max. **0,1 µg/L** empfehlen, [...]
- Dicyandiamid (DCD)
  - Laut REACH Registrierungs-dossier ergibt sich eine **PNEC = 2.5 mg/L**.
- 3-Methylpyrazol (3-MP)
  - Dieser Stoff steht im Verdacht reproduktionstoxisch und potentiell endokrin zu sein [...] Im Registrierungs-dossier [als PSM] wurde eine **PNEC = 0.1 mg/L** abgeleitet.

## Fazit & Ausblick

- 1,2,4-Triazol und DCD weitverbreitet
  - Übereinstimmung mit Literatur (Scheurer et al., 2016)
  - andere Stoffe für Oberflächengewässer (und auch Grundwasser) nicht bzw. deutlich weniger relevant
- Einträge in beprobten Gewässern Niedersachsens vmtl. eher aus der Landwirtschaft
  - Ausnahme Elbe (industrielle Einleiter) ?
  - Weitere Abgrenzung der potentiellen Eintragsquellen, durch Beprobung von Kläranlagenabläufen scheint sinnvoll
- Weitere Beobachtung der Konzentrationsentwicklung sinnvoll
  - Potentiell trinkwasserrelevante Stoffe (kleine, mobile und stabile Stoffe mit schlechter Entfernbarkeit bei Wasseraufbereitung)



Vielen Dank für die Aufmerksamkeit!