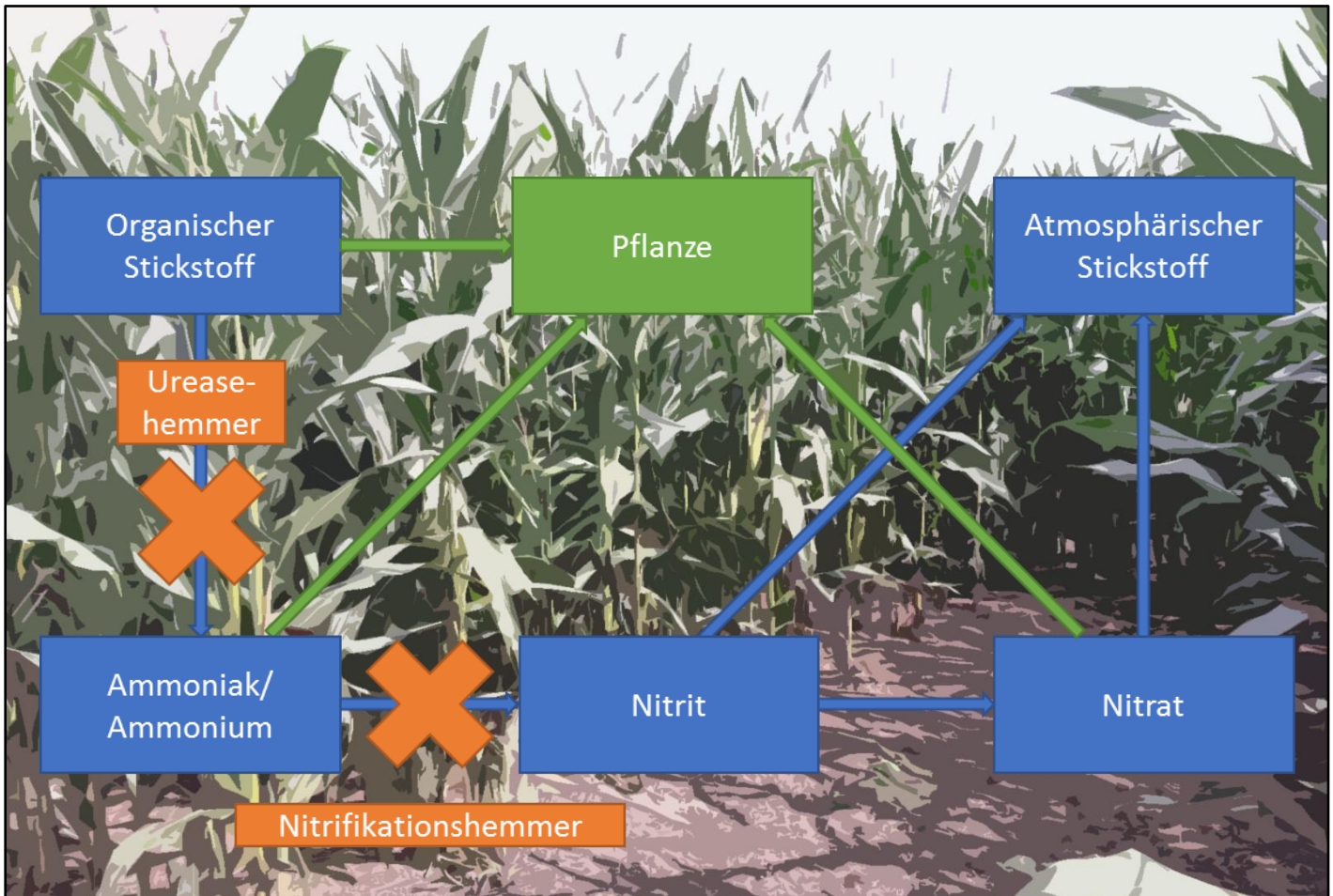




Untersuchungen zum Vorkommen von Nitrifikations- und Urease- inhibitoren in niedersächsischen Oberflächengewässern

Landesweiter Überblick und Identifikation von
Belastungsschwerpunkten

2019



Niedersachsen

Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft,
Küsten- und Naturschutz
Betriebsstelle Hannover-Hildesheim
An der Scharlake 39
31135 Hildesheim

Autoren:

Dr. Mario Schaffer, NLWKN Hannover-Hildesheim
Rebekka Schmid, NLWKN Hannover-Hildesheim

September 2019

Titelbild: Maisfeld im Landkreis Hildesheim (B. Heuermann, 2019)

Inhaltsverzeichnis

1. Motivation und Zielstellung	1
2. Herstellungsmengen und weitere potentielle Eintragsquellen.....	2
3. Monitoringkonzept und Analysenverfahren	2
3.1 Messstellen.....	2
3.2 Analytik	3
4. Ergebnisse	3
4.1 Nitrifikationsinhibitoren	3
4.2 Ureaseinhibitoren.....	6
4.3 Belastungsschwerpunkte.....	6
5. Fazit und Ausblick	7
Literatur	7
Anlagen	9

1. Motivation und Zielstellung

Zur Reduktion von Stickstoffverlusten und auch vor dem Hintergrund der aktuellen Nitratproblematik im Grundwasser werden auf landwirtschaftlich genutzten Flächen zunehmend Nitrifikations- und Ureasehemmstoffe als Düngemittelstabilisatoren eingesetzt. Der Wirkmechanismus dieser chemischen Substanzen basiert auf der Hemmung von nitrifizierenden Bodenbakterien (*Nitrosomonas*) bzw. der Reduzierung der mikrobiellen Enzymaktivität bei der Ammonifikation (Abb. 1). Durch die resultierende Verbesserung der Pflanzenverfügbarkeit des Ammoniumstickstoffs (einhergehend mit verringerten Nitratauswaschungen) bzw. durch die Reduktion von Ammoniakemissionen-

über den Luftpfad erhöht sich die Stickstoffeffizienz der eingesetzten Düngemittel. Die entsprechenden Wirkstoffe werden in flüssigen oder granulierten Mineraldüngerformulierungen eingesetzt oder mit organischen Wirtschaftsdüngern (z. B. Gülle, Gärresten) vermischt. Ein weiterer Anstieg der Einsatzmengen ist auch zukünftig zu erwarten. Genaue Angaben zu Absatzmengen und deren Entwicklung sind derzeit nicht verfügbar. Nitrifikationshemmstoffen wird jedoch ein „starkes Marktentwicklungspotenzial“ bescheinigt (WD 2017). Hinzu kommt, dass der Einsatz von Ureasehemmstoffen bei der Harnstoffdüngung ab 2020 verpflichtend wird, sofern der Dünger nicht innerhalb von vier Stunden in den Boden eingearbeitet wird (DÜV 2017).

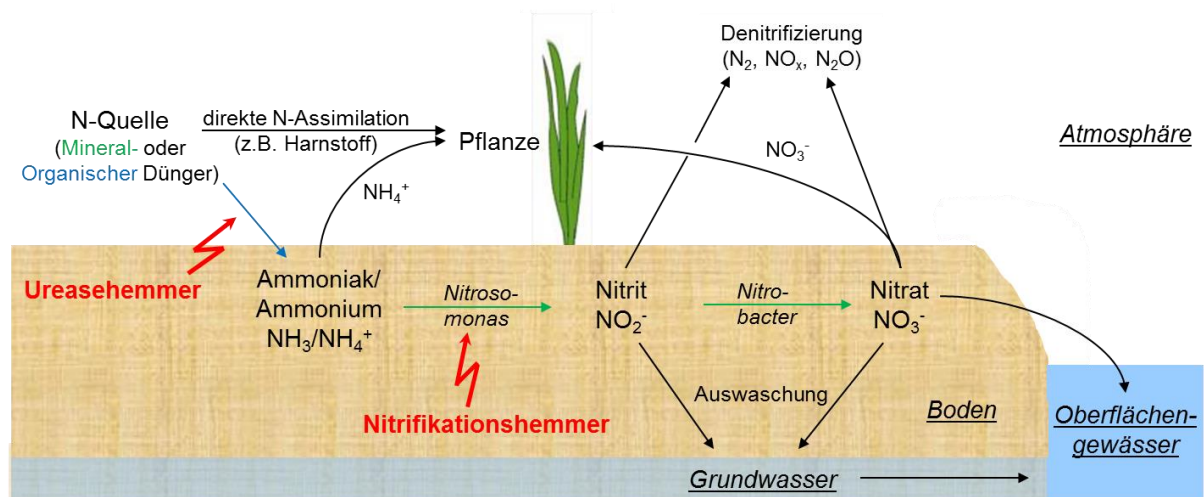


Abb. 1: Schematische Darstellung des Stickstoffkreislaufes (verändert nach SCHEURER ET AL. 2014).

Einerseits ergeben sich aus dem Einsatz von Nitrifikations- und Ureaseinhibitoren - somit geringerem Düngemittelverbrauch - ökonomische und möglicherweise auch ökologische Vorteile, andererseits führt der Einsatz dieser Stoffe potentiell zu einem flächendeckenden Eintrag neuer organisch-chemischer Verbindungen in Grund- und Oberflächengewässer mit derzeit noch unzureichend untersuchten (öko)toxikologischen Auswirkungen. Insbesondere die polaren Vertreter der Stoffgruppe der Nitrifikationshemmer weisen aufgrund ihrer Molekülstruktur und -größe eine sehr hohe Stabilität und Mobilität im Wasserkreislauf auf, woraus eine potentielle Trinkwassergängigkeit abgeleitet werden kann. Einige dieser Stoffe konnten bereits in deutschen Oberflächengewässern nachgewiesen werden (SCHEURER ET AL.

2016), obgleich nicht-landwirtschaftliche (industrielle) Punktquellen in dieser Studie die höchste Relevanz aufwiesen. In Niedersachsen wurden bisher noch keine systematischen Messungen in den Oberflächengewässern durchgeführt.

Ziel der Untersuchungen war es daher das Vorkommen möglichst vieler nach Düngemittelverordnung (DÜMV 2017) zugelassenen Nitrifikations- und Ureasehemmstoffe in niedersächsischen Gewässern überblicksweise zu erfassen (Tab. 1), um eine erste Einschätzung der Relevanz dieser chemischen Verbindungen im Oberflächenwasser vornehmen zu können.

Tab. 1: Liste der zugelassenen Nitrifikations- und Ureasehemmstoffe gem. Düngemittelverordnung (DüMV 2017). Die von dieser Studie erfassten Analyten sind in fett hervorgehoben.

Stoffname	CAS-Nr.
<i>Nitrifikationshemmstoffe</i>	
Dicyandiamid (DCD)	461-58-5
3-Methylpyrazol (3-MP)	1453-58-3
1H-1,2,4-Triazol (1,2,4-Triazol)	288-88-0
3,4-Dimethylpyrazol (3,4-DMPP)	2820-37-3
<i>N-((3-Methyl-1H-pyrazol-1-yl)methyl)acetamid (MPA)</i>	-
<i>N-((5-Methyl-1H-pyrazol-1-yl)methyl)acetamid (MPA)</i>	-
Nitrapyrin [2-chloro-6-(trichloromethyl)pyridin]	1929-82-4
<i>Ureasehemmstoffe</i>	
N-(2-Nitrophenyl)phosphorsäuretriamid (2-NPT)	874819-71-3
N-Butyl-thiophosphortriamid (NBPT)	94317-64-3
N-Propylthiophosphortriamid (NPPT)	916809-14-8

2. Herstellungsmengen und weitere potentielle Eintragsquellen

In Deutschland werden vor allem DCD, 1,2,4-Triazol, 3,4-DMPP und 3-MP (fett hervorgehoben in Tab. 1) als Nitrifikationshemmstoffe eingesetzt (SCHEURER ET AL. 2014). DCD wird zudem teilweise aus Kalkstickstoffdünger (Cyanamid) abiotisch gebildet (Dimerisierung). Insbesondere für 1,2,4-Triazol und DCD sind weitere industrielle Anwendungen bekannt und kommen somit als zusätzliche Eintragsquellen (z. B. über Abwasserreinleitungen) in Betracht. Auf Basis der registrierten Stoffe gemäß der EU-Chemikalienverordnung REACH werden in der EU 10.000-100.000 t/a DCD hergestellt bzw. importiert und es findet u. a. Verwendung in der Kunststoff-, Pharma-, Papier-, Textil- und Galvanikindustrie. Die tatsächliche, aktuelle Produktionsmenge liegt jedoch vermutlich noch deutlich höher (>1 Mt) (ALZCHEM 2019). Die Produktionsmenge von 1,2,4-Triazol in der EU beträgt nach REACH 1.000-10.000 t/a. Als wichtige Industriechemikalie wird diese Verbindung u. a. zur Herstellung von pharmazeutischen Wirkstoffen und Pflanzenschutzmitteln genutzt. Des Weiteren ist 1,2,4-Triazol ein bekanntes Abbauprodukt („relevanter Metabolit“) von Azolfungiziden (BANNING ET AL. 2019, TEUNER ET AL. 2019) und kann daher auch durch den Einsatz entsprechender Pflanzenschutzmittel in der Landwirtschaft in die Gewässer gelangen.

Durch die Anwendung als Biozid (z. B. Propiconazol) stellen kommunale Kläranlagen einen weiteren relevanten Eintragspfad dar (UBA 2017). Eine natürliche Bildung von 1,2,4-Triazol in Waldböden ist ebenfalls beschrieben (TEUNER ET AL. 2019).

Die Herstellungsmengen der verbleibenden Nitrifikationshemmstoffe 3-MP, 3,4-DMPP, MPA und Nitrapyrin sind deutlich geringer und betragen laut REACH 100-1.000 t/a. Weitere Anwendungsgebiete für diese vier letztgenannten Stoffe neben dem Einsatz als Nitrifikationshemmer in der Landwirtschaft sind den Autoren nicht bekannt.

Unter den Ureasehemmstoffen scheinen deutschlandweit vor allem 2-NPT und NBPT von Relevanz zu sein (SCHEURER ET AL 2014). Laut REACH werden für NBPT 100-1.000 t/a sowie für NPPT und 2-NPT jeweils 10-100 t/a als Produktionsmenge angegeben. Auch für diese beiden Stoffe sind den Autoren keine weiteren Anwendungen bekannt.

3. Monitoringkonzept und Analysenverfahren

3.1 Messstellen

Um einen ersten landesweiten Überblick über die Belastung der Oberflächengewässer mit Nitrifikations- und Ureaseinhibitoren zu erhalten und Synergien zu nutzen, wurden die hier vorgestellten Untersuchungen an die, in 2018 ohnehin durchzuführenden, Probenahmen und Untersuchungen im Rahmen der aktuellen EU-Wasserrahmenrichtli-

nie (WRRL)-Bestandsaufnahme zur zweiten Aktualisierung des Bewirtschaftungsplans gekoppelt. An insgesamt 56 Messstellen, welche sich zum Teil auch an kleineren Gewässern im landwirtschaftlich geprägtem Raum befinden (v. a. operative Messstellen 1. Ordnung), wurden zusätzlich je eine Messung im Frühjahr (Mai) und Herbst (November), parallel zur quartalsweisen Bestimmung der flussgebietsspezifischen (und prioritären) Schadstoffe, durchgeführt. Dieses Vorgehen hatte den Vorteil, dass die Ergebnisse in den Kontext der generellen Belastungssituation nach WRRL eingeordnet werden konnten: 1,2,4-Triazol ist beispielsweise auch als relevanter Metabolit (Grenzwert nach Trinkwasserverordnung = 0,1 µg/L) der Fungizide Epoxiconazol und Propiconazol bekannt, welche in Anlage 6 der Oberflächengewässerverordnung (OGewV 2016) als flussgebietsspezifische Schadstoffe geregelt sind und parallel untersucht wurden.

3.2 Analytik

Die Proben wurden von den jeweiligen NLWKN-Betriebsstellen entnommen und zur weiteren Analyse an ein externes Auftragslabor übergeben. Die Analyse erfolgte nach Probenvorbereitung durch Direktinjektion mittels Hochleistungsflüssigchromatographie gekoppelt mit der Tandem-Massenspektroskopie (HPLC-MS/MS).

Nicht alle der in Tabelle 1 aufgeführten Stoffe sind derzeit analytisch mit vertretbarem Aufwand und Kosten zu erfassen. Die erfassten Analyten und die erreichten Bestimmungsgrenzen (BG) sind in Tabelle 2 aufgeführt und konnten teilweise im Laufe des Jahres verbessert werden.

Tab. 2: Bestimmungsgrenzen (BG) der untersuchten Nitrifikations- und Ureaseinhibitoren.

Stoffname	BG [µg/L] (Mai / Nov)
<i>Nitrifikationshemmstoffe</i>	
DCD	0,02 / 0,01
3-MP	0,1
1,2,4-Triazol	0,02 / 0,01
3,4-DMPP	0,25
<i>Ureasehemmstoffe</i>	
2-NPT	0,05
NBPT	0,03

Die Grundzüge sowie weitere Details zur Analyse-methode können SCHEURER ET AL. (2016) entnommen werden. Um für die beiden Leitparameter DCD und 1,2,4-Triazol vergleichbare BG zu erreichen, wurden die Proben für die Mai-Kampagne mit einem Rotationsvakuumkonzentrator angereichert. Zwischen der Mai- und November-Probenahme erfolgte zudem eine methodische Weiterentwicklung, so dass die angegebenen BG im November ohne zusätzliche Anreicherungsschritte erzielt werden konnten.

4. Ergebnisse

Die ausführlichen Ergebnisse des durchgeführten Monitorings auf Nitrifikations- und Ureasehemmstoffe der Einzelstichproben sind im Anhang in Tabelle A1 und in den Abbildungen 2 bis 5 dargestellt. Im Folgenden werden die Ergebnisse zusammengefasst und diskutiert.

4.1 Nitrifikationsinhibitoren

In der Mai-Probenahme (Abb. 2) konnte in 41 der 49 Proben (84%) 1,2,4-Triazol mit Konzentrationen zwischen 0,02 µg/L bis 0,48 µg/L und einem Median von 0,068 µg/L bestimmt werden (BG = 0,02 µg/L). Im November (Abb. 3) wurde in 49 von 55 Proben (89%) 1,2,4-Triazol mit Konzentrationen zwischen 0,011 µg/L bis 0,99 µg/L und einem Median von 0,063 µg/L bestimmt (BG = 0,01 µg/L). Der etwas höhere Anteil an Positivbefunden und geringere Median kann – zumindest zum Teil - mit der im Vergleich zum Mai niedrigeren BG erklärt werden. Ohne die verbesserte BG lägen 82% der Proben oberhalb der BG und der Median bei 0,069 µg/L. Jahreszeitliche Schwankungen können somit nicht festgestellt werden. Die höchste November-Konzentration wurde in der Sule (Messstelle Barenburg II) gefunden, welche bereits im Mai mit 0,44 µg/L die zweithöchste Konzentration aufwies. Ein Zusammenhang zu den Fungiziden Epoxiconazol und Propiconazol, welche im Rahmen der WRRL-Untersuchungen analysiert wurden, konnte nicht festgestellt werden, da alle Messwerte des Jahres unterhalb der BG von 0,05 µg/L bzw. 0,3 µg/L lagen.

DCD konnte im Mai in 69% (34 von 49) und im November in 67% (37 von 55) der Proben bestimmt werden (Abb. 4 und Abb. 5). Die gemessenen Konzentrationen schwankten dabei zwischen 0,02 µg/L und 0,62 µg/L im Mai (BG = 0,02 µg/L) und zwischen 0,011 und 2 µg/L im November

(BG = 0,01 µg/L). Die Mediane waren mit 0,036 µg/L (Mai) und 0,030 µg/L (November) vergleichbar. Würde die schlechtere Mai-BG für die November-Proben angesetzt werden, so wären nur 49% der Proben größer als die BG und der Median läge bei 0,050 µg/L. Eine eindeutige jahreszeitliche Abhängigkeit kann somit auch nicht für DCD nachgewiesen werden. Die höchste Konzentration wurde mit 2 µg/L im November an der Lachte (Messstelle Lachtehausen) festgestellt und durch eine Nachmessung im Labor bestätigt. Dieser Wert ist durchaus bemerkenswert, da er zum einen fünfmal höher als der zweithöchste November-Wert ist und zum anderen aufzeigt, dass die gemessenen Konzentrationen lediglich eine Momentaufnahme darstellen und die mögliche Schwankungsbreite maßgeblich von Eintragsereignissen (z. B. Oberflächenabfluss nach Starkniederschlägen) abhängt. Im Mai lag die DCD-Konzentration an dieser Messstelle noch etwa um Faktor 90 niedriger (0,022 µg/L).

3-MP wurde nur in einer Probe aus dem Mai an der Großen Aa (Messstelle Beesten) mit einer Konzentration von 0,15 µg/L nachgewiesen. 3-MP wird ausschließlich als Gemisch mit 1,2,4-Triazol (1:2) oder DCD (1:10) eingesetzt. Daher ist es plausibel, dass an dieser Messstelle ebenfalls sowohl DCD (0,075 µg/L) als auch die höchste Mai-Konzentration für 1,2,4-Triazol (0,48 µg/L) bestimmt werden konnten. Eine weitere Erklärung für die deutlich geringere Anzahl an Positivbefunden könnte die, im Vergleich zum 1,2,4-Triazol und DCD, relativ hohe BG (0,1 µg/L) liefern.

Der Nitrifikationshemmstoff 3,4-DMPP konnte in keiner der Proben bestimmt werden. Der Nicht-Nachweis könnte ebenso mit der, im Verhältnis zu den anderen Nitrifikationshemmern, relativ hohen BG (0,25 µg/L) und zum anderen mit einem „geringen Verlagerungspotential“ (Sorption) in Kombination mit einer gewissen Abbaubarkeit im Boden begründet sein (SCHEURER ET AL. 2014).

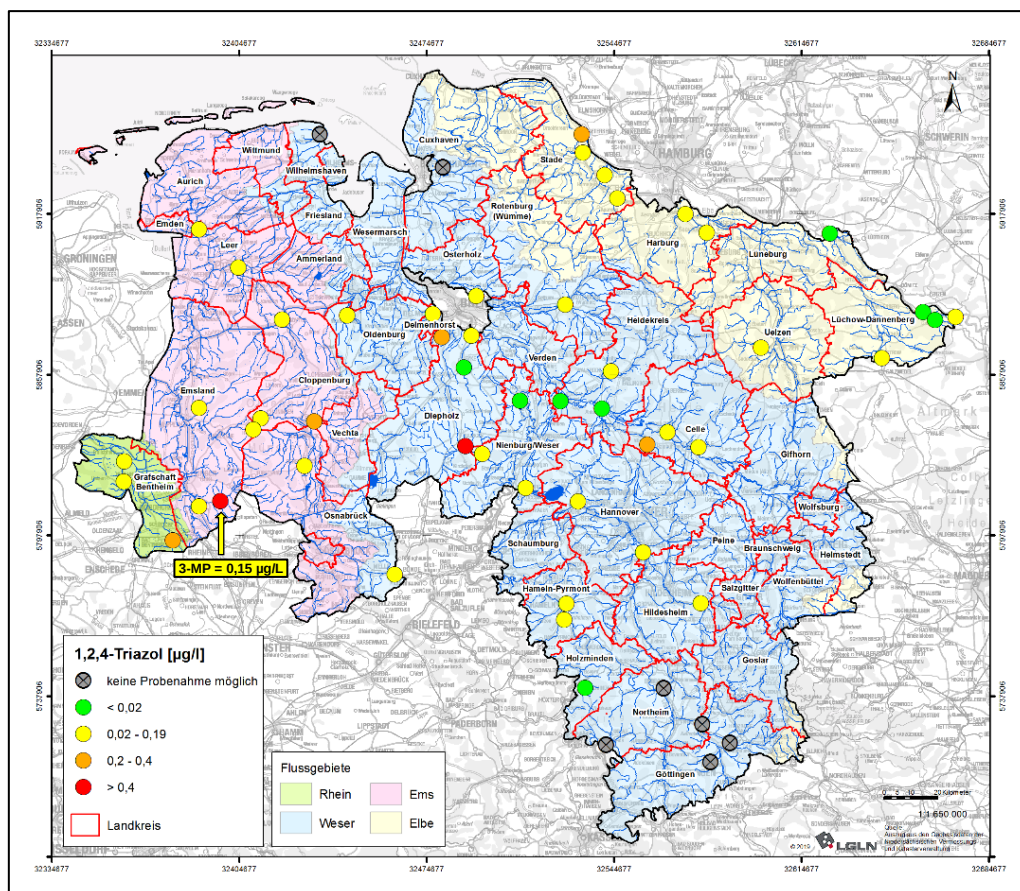


Abb. 2: Belastungssituation der niedersächsischen Messstellen mit 1,2,4-Triazol (und 3-MP) im Mai 2018.

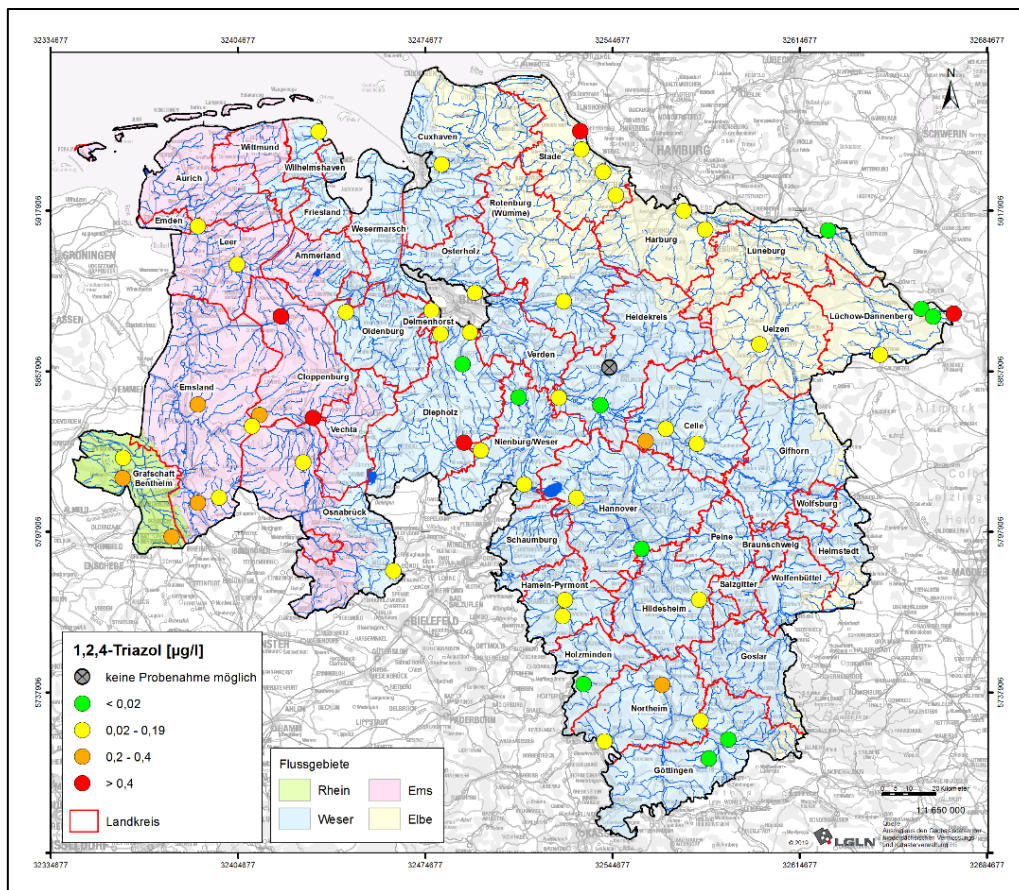


Abb. 3: Belastungssituation der niedersächsischen Messstellen mit 1,2,4-Triazol im November 2018.

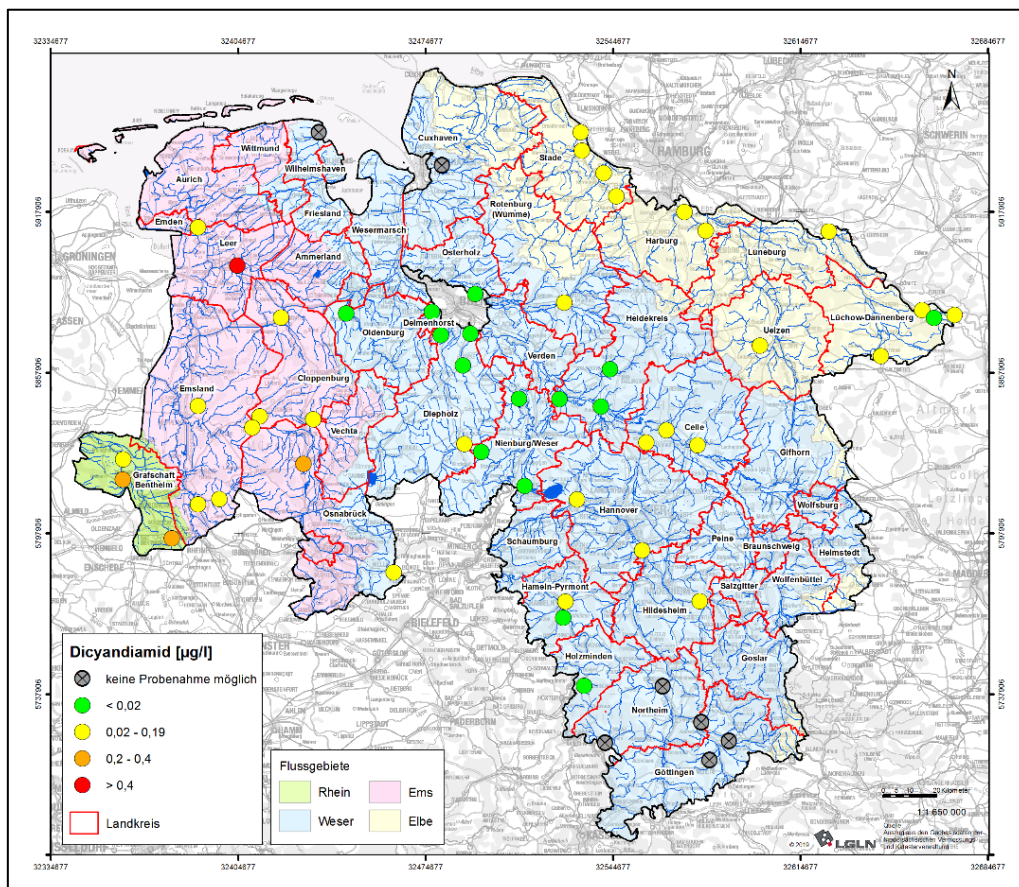


Abb. 4: Belastungssituation der niedersächsischen Messstellen mit DCD im Mai 2018

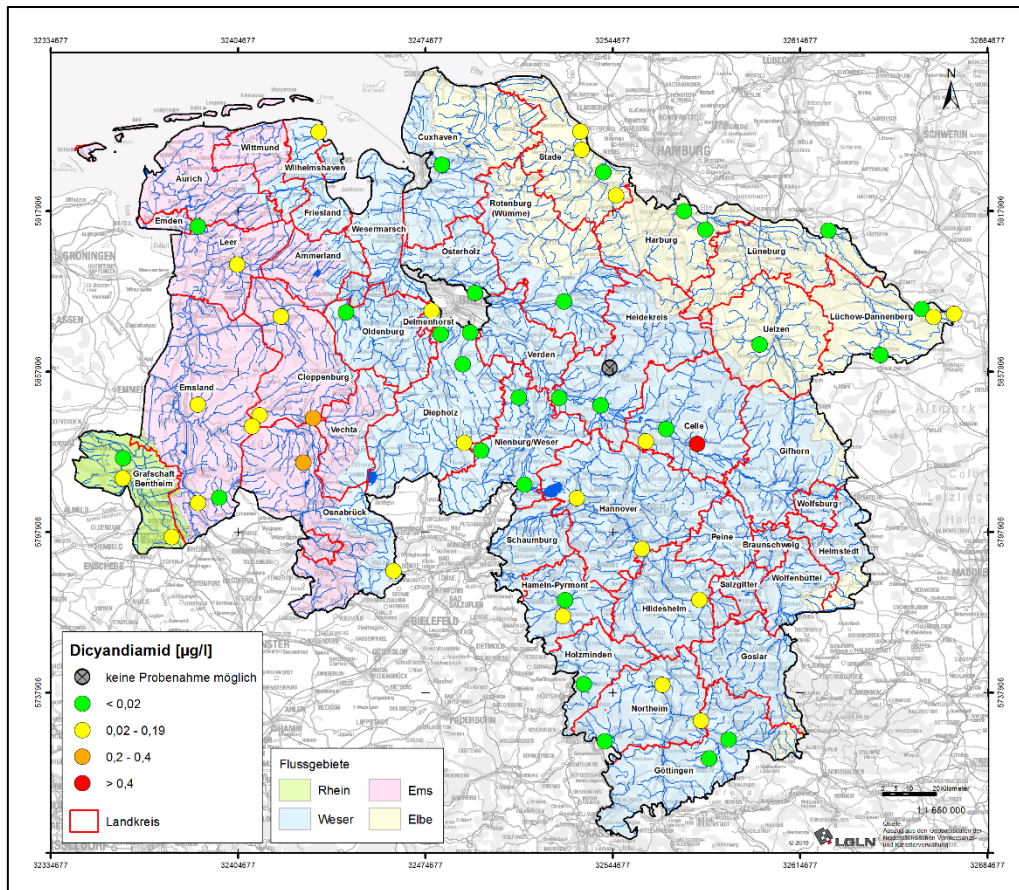


Abb. 5: Belastungssituation der niedersächsischen Messstellen mit DCD im November 2018.

4.2 Ureaseinhibitoren

Die betrachteten Ureasehemmstoffe NBPT und 2-NPT konnten in keiner der Proben bestimmt werden ($n = 104$).

Ursächlich für die Negativbefunde könnten, neben den generell geringeren Anwendungsmengen, die gute Abbaubarkeit von NBPT (zu NBPTO und NBA) im Boden (SCHEURER ET AL. 2014; ENGEL ET AL. 2015) und auch erneut die etwas höhere BG für 2-NPT sein. Informationen zum Umweltverhalten von 2-NPT liegen nicht vor. Aufgrund der Molekülstruktur und Polarität könnte jedoch über eine hohe Mobilität und gute Abbaubarkeit (in Analogie zum Abbau von NBPTO, ENGEL ET AL. 2015) von 2-NPT gemutmaßt werden. Im REACH-Dossier für diesen Stoff wird der rasche Abbau im Boden bestätigt (Halbwertszeit = 8,6 d) und sogar eine moderate Sorption beschrieben (ECHA 2019).

4.3 Belastungsschwerpunkte

West- und Mittelniedersachsen (sowie der Elbestrom, s. u.) konnten als allgemeine Belastungsschwerpunkte für die Nitrifikationshemmer

identifiziert werden. Insbesondere das westliche Niedersachsen zeichnet sich durch eine starke landwirtschaftliche Aktivität aus.

Die höchsten Mittelwerte aus beiden Messungen (Mai/November) an einer Messstelle für 1,2,4-Triazol wurden an der Sule (Barenburg II, Landkreis Diepholz) mit $0,72 \mu\text{g/L}$ und der Lager Hase (Uptloh, Landkreis Cloppenburg) mit $0,50 \mu\text{g/L}$ gefunden. Darüber hinaus wurden an insgesamt 16 weiteren Messstellen, v. a. in den Räumen Meppen, Cloppenburg, Sulingen (und in der Elbe) mittlere Konzentrationen oberhalb des Trink- bzw. Grundwassergrenzwertes von $0,1 \mu\text{g/L}$ festgestellt (für Oberflächengewässer existieren bisher keine Grenzwerte bzw. Qualitätsnormen für diese Stoffe).

Für DCD wurden die höchsten Mittelwerte aus beiden Messungen an einer Messstelle an der Lachte (Lachtehausen, Stadt/Landkreis Celle) mit $1,01 \mu\text{g/L}$, der Hase (Bersenbrück, Landkreis Osnabrück) mit $0,38 \mu\text{g/L}$ und der Jümme (Nortmoor, Landkreis Leer) mit $0,33 \mu\text{g/L}$ gefunden. Darüber hinaus wurden an insgesamt acht weiteren Mess-

stellen, v. a. in den Räumen Meppen und Cloppenburg, mittlere Konzentrationen oberhalb des (entliehenen) Grundwasserschwellenwertes von 0,1 µg/L festgestellt.

Im Verhältnis zur Gewässergröße wurden in der Elbe recht hohe Konzentrationen von bis zu 0,6 µg/L 1,2,4-Triazol bzw. 0,18 µg/L DCD im November gefunden. Die Mittelwerte der 1,2,4-Triazol-Konzentrationen an den Messstellen Schnackenburg und Grauerort waren die dritt- bzw. viert-höchsten der gesamten Messkampagne. Dies kann möglicherweise auf die geringere Verdünnung während der extremen Niedrigwasserperiode in der zweiten Jahreshälfte 2018 zurückgeführt werden oder auf zusätzliche (industrielle) Einleitungen hinweisen.

Eine eindeutige Quellenzuordnung ist auf Grundlage der vorliegenden Ergebnisse nicht möglich. Die flächenhaften Befunde in fast allen untersuchten Gewässern legen jedoch den Verdacht nahe, dass die nachgewiesenen Wirkstoffe in der Regel vor allem aus landwirtschaftlichen Quellen stammen und Industrie- bzw. Kommunalabwassereinleitungen eher Einzelfälle darstellen sollten.

5. Fazit und Ausblick

Die Ergebnisse des hier vorgestellten Überblicksmonitorings zeigen die bereits großflächig vorhandene Verbreitung einiger Nitrifikationshemmstoffe in niedersächsischen Oberflächengewässern auf.

Insbesondere die Stoffe 1,2,4-Triazol und DCD konnten in mehr als der Hälfte aller Proben nachgewiesen werden, oftmals sogar in Konzentrationen oberhalb des im Grundwasser geltenden und hier hilfsweise genutzten Schwellenwertes von 0,1 µg/L. Als Belastungsschwerpunkte konnten insbesondere Regionen mit einer starken landwirtschaftlichen Ausrichtung sowie der Elbestrom identifiziert werden. Aufgrund der vielfältigen potentiellen Eintragspfade (z. B. aus Düngemitteln, Pflanzenschutzmitteln, Bioziden, Industrieanwendungen) ist eine abgesicherte Ermittlung und Wichtung einzelner Quellen auf Basis der vorliegenden Messdaten nicht möglich, hierfür bedarf es kleinräumigeren Untersuchungen. Insbesondere für größere Gewässer ist eine Überlagerung mehrerer Eintragspfade wahrscheinlich. Gleichwohl deutet das flächenhafte Auftreten der Stoffe - auch in kleineren Gewässern - darauf hin, dass

vor allem landwirtschaftliche Quellen einen wesentlichen Beitrag zur Gewässerbelastung mit diesen Stoffen liefern.

Die verhältnismäßig hohen Konzentrationen in der Elbe resultieren vermutlich, neben der extremen Niedrigwassersituation, aus einer komplexen Gemengelage verschiedener Eintragsquellen innerhalb des sehr großen Einzugsgebietes. Potentielle Punkteinleitungen könnten möglicherweise mithilfe einer Längsbeprobung des Elbestroms und seiner Zuflüsse identifiziert werden.

Da eine Vielzahl der Messwerte oberhalb der im Grundwasser zulässigen Konzentration von 0,1 µg/L lag und 1,2,4-Triazol zusätzlich als relevanter Metabolit in der Trinkwasserverordnung mit dem gleichen Wert geregelt ist, ist anzuraten nicht nur das zukünftige Monitoring der Oberflächengewässer zu verfeinern, sondern die Untersuchungen insbesondere auch auf Grund- und Rohwasser auszuweiten (TEUNER ET AL. 2019, BANNING ET AL. 2019). Vor diesem Hintergrund plant der NLWKN die Nitrifikationshemmer ab 2020 in das landesweite Grundwassermonitoringprogramm aufzunehmen.

Aufgrund des flächendeckenden Eintrags dieser relativ neuen organisch-chemischen Verbindungen in die Umwelt mit derzeit noch unzureichend untersuchten Auswirkungen wäre zudem die Schaffung einer ökotoxikologisch begründeten Bewertungsgrundlage, insbesondere für Oberflächengewässer, wünschenswert.

Literatur

- ALZCHEM, 2019. Internetseite mit Herstellerinformationen zu Dicyandiamid.
(Internet: <https://bit.ly/2z5mrMI>, letzter Zugriff: 14.08.2019)
- BANNING, H., BIALEK, K., CZUB, G., MÜLLER, A., PICKL, C., SCHEITHAUER, M., STRAUS, G., TÜTING, W., 2019. Empfehlungsliste für das Monitoring von Pflanzenschutzmittel-Metaboliten in deutschen Grundwässern. *Bericht 04/2019*
(Internet: <https://bit.ly/2YNCQnN>)
- DÜMV, 2017. Düngemittelverordnung vom 5. Dezember 2012 (BGBl. I S. 2482), die zuletzt durch Artikel 3 der Verordnung vom 26. Mai 2017 (BGBl. I S. 1305) geändert worden ist.
(Internet: <https://bit.ly/33uysZA>)

DÜV, 2017. Düngeverordnung vom 26. Mai 2017 (BGBl. I S. 1305).
(Internet: <https://bit.ly/31BO8IM>)

ECHA, 2019. REACH-Dossier für N-(2-Nitrophenyl)phosphorsäuretriamid.
(Internet: <https://bit.ly/33LeDgA>, letzter Zugriff: 19.08.2019)

ENGEL, R. E., TOWEY, B. D., GRAVENS, E., 2015. Degradation of the urease inhibitor NBPT as affected by soil pH. *Soil Science Society of America Journal* 79(6), 1674-1683.

OGEWV, 2016. Oberflächengewässerverordnung vom 20. Juni 2016 (BGBl. I S. 1373).
(Internet: <https://bit.ly/2TLjI6p>)

SCHEURER, M., SACHER, F., BRAUCH, H.-J., 2014. Studie zur Bedeutung von Nitrifikations- und Ureaseinhibitoren für die Roh- und Trinkwasserbeschaffenheit in Deutschland. *Abschlussbericht 05/2014*.
(Internet: <https://bit.ly/2P3vJDk>)

SCHEURER, M., BRAUCH, H.-J., SCHMIDT, C. K., SACHER, F., 2016. Occurrence and fate of nitrification and urease inhibitors in the aquatic environment. *Environmental Science: Processes & Impacts* 18(8), 999-1010.

TEUNER, C., SMITH, B., TÜTING, W., GATHMANN, A., 2019. Eine Herausforderung für die Zulassungsbehörde von Pflanzenschutzmitteln: Das Auftreten des Metaboliten 1,2,4-Triazol im Grundwasser. *Mitteilungen der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie* 19(2), 39-41.

UBA (UMWELTBUNDESAMT), 2017. Sind Biozideinträge in die Umwelt von besorgniserregendem Ausmaß? Empfehlungen des Umweltbundesamtes für eine Vorgehensweise zur Untersuchung der Umweltbelastung durch Biozide. *Texte* 15/2017.
(Internet: <https://bit.ly/2H7CaPd>)

WD (WISSENSCHAFTLICHE DIENSTE DES DEUTSCHEN BUNDESTAGES), 2017. Zulassung von Düngemitteln mit Nitrifikations- und Ureaseinhibitoren. *Ausarbeitung* WD 5 – 3000 - 116/16.
(Internet: <https://bit.ly/33s7H8d>)

Anlagen

Tabelle A1: Gemessene Konzentrationen der Nitrifikationshemmer (in µg/L) in den Einzelproben des Jahres 2018; Angabe der Median-Konzentration von 3-MP aufgrund nur eines Positivbefunds nicht sinnvoll.

			1H-1,2,4-Triazol (1,2,4-Triazol)		Dicyandiamid (DCD)		3-Methyl- pyrazol (3-MP)	
NLWKN- Betriebsstelle	Gewässer	Messstelle	Mai	Nov.	Mai	Nov.	Mai	Nov.
Aurich	Fehntjer Tief	Oldersum	0,1	0,076	0,035	0,015	<0,1	<0,1
	Jümme	Nortmoor	0,1	0,18	0,62	0,045	<0,1	<0,1
Brake-Oldenburg	Delme	Hasbergen	0,025	0,027	<0,02	0,023	<0,1	<0,1
	Hohens Tief	Schöpfwerk Wangerland	-*	0,045	-*	0,027	-*	<0,1
	Lethe	Oberlethe	0,047	0,025	<0,02	<0,01	<0,1	<0,1
Cloppenburg	Else	Bruchmühlen	0,068	0,18	0,15	0,15	<0,1	<0,1
	Große Hase	Werwe	0,1	0,23	0,18	0,12	<0,1	<0,1
	Hahnenmoorkanal	Aselage	0,083	0,098	0,14	0,14	<0,1	<0,1
	Hase	Bersenbrück	0,11	0,063	0,36	0,4	<0,1	<0,1
	Lager Hase	Uptloh	0,36	0,64	0,088	0,21	<0,1	<0,1
	Soeste	Schwaneburg	0,13	0,44	0,051	0,043	<0,1	<0,1
Hannover- Hildesheim	Emmer	Emmern	0,022	0,047	<0,02	0,02	<0,1	<0,1
	Fluthamel	Afferde II	0,029	0,094	0,028	0,013	<0,1	<0,1
	Hasselbach	Holzminden	<0,02	<0,01	<0,02	<0,01	<0,1	<0,1
	Nette	Derneburg	0,04	0,068	0,035	0,03	<0,1	<0,1
	Westaue	Liethe	0,061	0,18	0,046	0,055	<0,1	<0,1
Hann.-Hildesheim (Sulingen)	Koldinger Kiessee	Koldinger Kiessee	0,065	<0,01	0,067	0,028	<0,1	<0,1
Lüneburg	Elbe	Schnackenburg	0,11	0,6	0,096	0,1	<0,1	<0,1
	Gerdau	Hansen	0,02	0,029	0,032	<0,01	<0,1	<0,1
	Jeetzel	Teplingen	0,029	0,044	0,024	<0,01	<0,1	<0,1
	Krainke	Besitz	<0,02	0,016	0,030	<0,01	<0,1	<0,1
	Luhe	Roydorf	0,028	0,025	0,031	0,012	<0,1	<0,1
	Seege	Meetschow	<0,02	<0,01	0,024	0,011	<0,1	<0,1
	Seeve	Hörsten	0,027	0,08	0,036	0,011	<0,1	<0,1
Lüneburg (Sulingen)	Gartower See	Gartower See	<0,02	<0,01	<0,02	0,028	<0,1	<0,1
Meppen	Dinkel	Neuenhaus	0,14	0,21	0,26	0,08	<0,1	<0,1
	Große Aa	Beesten	0,48	0,075	0,022	0,011	0,15	<0,1
	Lee	Scheerhorn	0,077	0,045	0,067	<0,01	<0,1	<0,1
	Nordradde	Pegel Apeldorn	0,14	0,38	0,020	0,03	<0,1	<0,1
	Speller Aa	Hesselte	0,11	0,23	0,074	0,072	<0,1	<0,1
	Vechte	Samern	0,2	0,3	0,28	0,092	<0,1	<0,1
Stade	Elbe	Grauerort	0,24	0,6	0,11	0,18	<0,1	<0,1
	Este	Buxtehude	0,034	0,039	0,031	0,021	<0,1	<0,1
	Geeste	Bramel	-*	0,033	-*	<0,01	-*	<0,1
	Lühe	Mittelnkirchen	0,076	0,055	0,029	0,019	<0,1	<0,1
	Schwinge	Symphonie	0,089	0,094	0,036	0,03	<0,1	<0,1
Süd	Ilme	Einbeck	-*	0,24	-*	0,031	-*	<0,1
	Oder	Auekrug	-*	<0,01	-*	<0,01	-*	<0,1
	Schwülme	Vernawahlshausen	-*	0,034	-*	<0,01	-*	<0,1
	Söse	Berka	-*	0,028	-*	0,02	-*	<0,1
Süd (Sulingen)	Seeburger See	Seeburger See	-*	<0,01	-*	0,015	-*	<0,1

			1H-1,2,4-Triazol (1,2,4-Triazol)		Dicyandiamid (DCD)		3-Methyl- pyrazol (3-MP)	
NLWKN- Betriebsstelle	Gewässer	Messstelle	Mai	Nov.	Mai	Nov.	Mai	Nov.
Sulingen	Bückener Mühlbach	Bücken	<0,02	0,018	<0,02	<0,01	<0,1	<0,1
	Hache	Steimke	<0,02	0,011	<0,02	<0,01	<0,1	<0,1
	Klosterbach	Groß Mackenstedt	0,26	0,056	<0,02	<0,01	<0,1	<0,1
	Ochtum	Dreye	0,03	0,069	<0,02	<0,01	<0,1	<0,1
	Siede	Voigtei	0,026	0,029	<0,02	<0,01	<0,1	<0,1
	Steinhuder Meerbach	Hütten	0,054	0,15	<0,02	<0,01	<0,1	<0,1
	Sule	Barenburg II	0,44	0,99	0,027	0,044	<0,1	<0,1
Verden	Böhme	Uetzingen	0,055	-*	<0,02	-*	<0,1	-*
	Lachte	Lachtehausen	0,042	0,041	0,022	2	<0,1	<0,1
	Meiße	Hodenhagen	<0,02	0,017	<0,02	<0,01	<0,1	<0,1
	Örtze	Stedden	0,027	0,031	0,02	0,011	<0,1	<0,1
	Wiedau	Rotenburg	0,045	0,039	0,022	0,015	<0,1	<0,1
	Wietze	Wieckenberg	0,29	0,38	0,068	0,051	<0,1	<0,1
	Wölpe	Rethem	<0,02	0,022	<0,02	<0,01	<0,1	<0,1
	Wörpe	Mündung Wörpe	0,035	0,054	<0,02	<0,01	<0,1	<0,1
Minimum			<0,02	<0,01	<0,02	<0,01	<0,1	<0,1
Maximum			0,48	0,99	0,62	2,00	0,15	<0,1
Median			0,068	0,063	0,036	0,030	-	-
*keine Probe								